

ANÁLISE DA TAXA DE CORROSÃO DOS AÇOS ESTRUTURAIS DE ALTA RESISTÊNCIA HARDOX® 450 E HARDOX® 500 EM MEIOS ÁCIDO, BÁSICO E NEUTRO

Angélica Polacchine Leite
angelica_polacchine@hotmail.com
Universidade Tecnológica Federal
do Paraná, Ponta Grossa, Paraná,
Brasil

Oscar Régis Júnior
oregisjunior@gmail.com
Universidade Tecnológica Federal
do Paraná, Ponta Grossa, Paraná,
Brasil

RESUMO

OBJETIVO: O presente estudo buscou investigar a resistência à corrosão dos aços Hardox® 450 e Hardox® 500 em meios ácido, básico e neutro. **MÉTODOS:** Os parâmetros de corrosão foram determinados através de método eletroquímico de acordo com a norma ASTM G 59-97. As medidas foram realizadas utilizando-se um potenciostato, um eletrodo auxiliar de platina de 6,25 cm² e um eletrodo de calomelano saturado (ECS) como referência. Como eletrólitos foram utilizadas as soluções de C₆H₈O₇ (ácido cítrico), 0,1 mol/L; NaOH (hidróxido de sódio), 0,1 mol/L e 0,1 mol/L de Na₂SO₄ (sulfato de sódio) em temperaturas de 16°C, 24°C, 35°C e 45°C. **RESULTADOS:** Foram encontrados valores de taxa de corrosão entre 0,143 mm/ano e 0,298 mm/ano para o aço Hardox® 450 em meio de sulfato de sódio. Para aço Hardox® 500 no mesmo meio esse valor variou entre 0,240 e 0,322 mm/ano. Em meio de ácido cítrico, as taxas de corrosão para os aços Hardox® 450 e Hardox® 500, a 24°C, foram de 4,749 mm/ano e 3,697 mm/ano, respectivamente. Utilizando NaOH as taxas de corrosão apresentaram valores baixos para ambos os aços. **CONCLUSÕES:** As análises realizadas indicaram que ambos os aços apresentam altas taxas de corrosão em solução de ácido cítrico, baixas taxas de corrosão para a solução de NaOH e corrosão moderada em meio neutro de Na₂SO₄, sendo que as taxas de corrosão aumentam com o acréscimo da temperatura.

PALAVRAS-CHAVE: Aço; Corrosão; Eletroquímica.

INTRODUÇÃO

Os aços Hardox® são aços inseridos na categoria de aços de alta resistência e baixa liga (ARBL) e apresentam uma combinação consistente entre elevada resistência mecânica, alta dureza e boa resistência ao desgaste, características que impactam diretamente na vida útil dos equipamentos e estruturas em que os aços são utilizados (SSAB, 2017). Esses materiais apresentam praticamente os mesmos microligantes presentes nos aços inoxidáveis, sendo os principais o cromo e o níquel, que possuem a função de minimizar a taxa de corrosão; porém, nos aços Hardox®, estes elementos estão em quantidades consideravelmente menores (DINIZ, MONNERAT e GUEDES, 2016).

Apesar das diversas vantagens dos aços Hardox®, como boa ductilidade, soldabilidade e bom desempenho em situações de impacto, esse tipo de aço possui baixa resistência à corrosão, o que limita sua aplicação em ambientes com agressivos (KAPCINSKA-POPOWSKA, D. et al, 2014).

METODOLOGIA

Amostras dos aços Hardox® 450 e 500 foram obtidas pela técnica de eletroerosão por penetração, na forma de cilindros, com diâmetro de 5 mm e com aproximadamente 10 mm de comprimento. Na área oposta às das faces expostas das amostras aos eletrólitos foi soldado um fio de cobre, com solda à base de chumbo-estanho para o contato elétrico destes eletrodos. Logo após, estes corpos cilíndricos foram embutidos em resina acrílica para envolver a amostra, a solda e o cabo elétrico, evitando o contato destes componentes com as soluções de trabalho.

Após polimento as amostras foram ensaiadas em meio de ácido cítrico, pH próximo de 2,1; em sulfato de sódio, com pH entre 6,0 a 6,5 e em hidróxido de sódio com pH superior a 13,0. Todas as soluções com concentração de 0,1 mol/L.

Os ensaios de medição das taxas de corrosão foram realizados em um potenciostato AUTOLAB, modelo PGSTAT 30, utilizando-se uma célula eletroquímica de três eletrodos composta de um eletrodo de referência (E.R) de calomelano saturado (ECS) imerso no interior de um capilar de Luggin; um contra eletrodo (C.E) de platina com área geométrica de 6,28 cm² e um eletrodo de trabalho (E.T) constituído pelo material a ser analisado.

As medidas elétricas foram determinadas para temperaturas de 16°C, 24°C, 35°C e 45°C, sendo utilizada uma célula eletroquímica com câmara para termostatização. As temperaturas foram medidas através de um termômetro convencional imerso na solução, e as mudanças nos valores das temperaturas foram obtidas pela passagem de um fluxo de água pela célula, através de um termostato da marca Brookfield, modelo TC-501.

Os ensaios para medidas das taxas de corrosão foram realizados em conformidade com a norma da ASTM G59-97 (ASTM, 2009).

O eletrodo de referência e o contra eletrodo foram imersos nos eletrólitos utilizados neste trabalho. Com todas as ligações elétricas conectadas e temperatura equilibrada dos componentes da célula, foi introduzido o E.T polido com lixa 600 mesh e iniciou-se a leitura e o acompanhamento do potencial de corrosão com o tempo. Este período de acompanhamento foi de 55 minutos, ao fim do qual o valor obtido foi considerado como o potencial de corrosão.

Após a determinação do potencial de corrosão (E_{corr}), iniciou-se a polarização linear (ou micropolarização), sem retirar os eletrodos da solução e mantendo a solução no estado estacionário, partindo de 20 mV mais catódico do que o potencial de corrosão e no sentido anódico, até 20 mV (mais positivo) que o potencial de corrosão e a uma velocidade de varredura de 1 mV/s. Esse ensaio permitiu determinar a resistência de polarização (R_p) para as amostras ensaiadas.

Posteriormente ao ensaio de polarização linear, iniciaram-se as macropolarizações partindo do potencial de 150 mV mais catódico que o potencial de corrosão, em direção a 150 mV mais anódico que o E_{corr} a uma velocidade de 1 mV/s. O resultado deste ensaio permitiu determinar os valores das constantes de Tafel anódica (β_a) e a catódica (β_c). As correntes de corrosão (i_{corr}) foram calculadas pela equação (1), segundo Stern e Geary (1957), e as taxas de corrosão (em mm/ano) foram calculadas segundo a equação (2):

$$i_{corr} = \frac{1}{2,3 \times R} \quad (1)$$

sendo que: 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) e R_p = resistência de polarização (Ω).

A taxa de corrosão é dada pela equação (2) em mm/ano (3):

$$Tx_{corr} = \frac{P.A. \times i_{corr}}{n \times F} \times 10 \quad (2)$$

sendo que, a i_{corr} em ampères; o peso equivalente (P.A./n) corresponde à média ponderada dos pesos atômicos dos principais elementos da liga; o tempo (t) corresponde ao total de segundos em um ano. A densidade (d) é do material utilizado em g/cm³; a área geométrica (A) em cm² do eletrodo de trabalho e a constante de Faraday (F) de 86.487 C/cm².

Foram executado 32 ensaios, para as duas amostras metálicas, em quatro temperaturas e quatro meios; sendo que 20% do total do ensaios foram reproduzidos aleatoriamente e os valores dos parâmetros eletroquímicos apresentaram variações nos seus valores entre +/- 2% a +/- 4%.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Tabelas 1, 2 e 3 apresentam os parâmetros eletroquímicos dos aços Hardox® 450 e 500 em solução de sulfato de sódio, ácido cítrico e hidróxido de sódio respectivamente.

Tabela 1 - Parâmetros eletroquímicos para o aço Hardox® 450 e Hardox® 500 em 0,1 mol/L de Na₂SO₄, aerada e a diferentes temperaturas

Temp. (°C)	E _{corr} Hardox® 450 (V)	R _p Hardox® 450 (KΩ/cm ²)	I _{corr} /A Hardox® 450 (A/cm ²)	Tx corr Hardox® 450 (mm/ano)	E _{corr} Hardox® 500 (V)	R _p Hardox® 500 (KΩ/cm ²)	I _{corr} /A Hardox® 500 (A/cm ²)	Tx corr Hardox® 500 (mm/ano)
16	-0,526	39,330	1,23E-05	0,143	-0,563	25,300	2,07E-05	0,240
24	-0,587	40,400	1,02E-05	0,119	-0,582	25,250	1,98E-05	0,230
35	-0,585	28,190	1,55E-05	0,180	-0,623	17,040	2,91E-05	0,340
45	-0,602	17,310	2,06E-05	0,298	-0,644	11,360	2,78E-05	0,322

oria própria (2017).

Tabela 2 - Parâmetros eletroquímicos para o aço Hardox® 450 e Hardox® 500 em 0,1 mol/L de C₆H₈O₇, aerada e a diferentes temperaturas

Temp. (°C)	E _{corr} Hardox® 450 (V)	R _p Hardox® 450 (KΩ/cm ²)	I _{corr} /A Hardox® 450 (A/cm ²)	Tx corr Hardox® 450 (mm/ano)	E _{corr} Hardox® 500 (V)	R _p Hardox® 500 (KΩ/cm ²)	I _{corr} /A Hardox® 500 (A/cm ²)	Tx corr Hardox® 500 (mm/ano)
16	-0,472	4,210	2,02E-04	2,563	-0,474	4,367	2,21E-04	2,342
24	-0,475	2,330	3,19E-04	4,749	-0,476	3,179	4,09E-04	3,697
35	-0,475	1,910	4,87E-04	6,315	-0,477	2,026	5,44E-04	5,646
45	-0,479	1,160	5,55E-04	9,414	-0,481	1,847	8,11E-04	6,439

Fonte: Autoria própria (2017).

Tabela 3 - Parâmetros eletroquímicos para o aço Hardox® 450 e Hardox® 500 em 0,1 mol/L de NaOH, aerada e a diferentes temperaturas

Temp. (°C)	E _{corr} Hardox® 450 (V)	R _p Hardox® 450 (KΩ/cm ²)	I _{corr} /A Hardox® 450 (A/cm ²)	Tx corr Hardox® 450 (mm/ano)	E _{corr} Hardox® 500 (V)	R _p Hardox® 500 (KΩ/cm ²)	I _{corr} /A Hardox® 500 (A/cm ²)	Tx corr Hardox® 500 (mm/ano)
16	-0,340	811,220	5,52E-07	0,006	-0,329	992,850	7,75E-07	0,009
24	-0,388	346,630	1,55E-06	0,018	-0,351	523,980	1,12E-06	0,013
35	-0,458	175,400	4,04E-06	0,046	-0,442	245,250	2,66E-06	0,031
45	-0,440	162,750	4,13E-06	0,048	-0,457	179,790	3,82E-06	0,044

oria própria (2017).

Observa-se nas Tabelas 1, 2 e 3 que os potenciais de corrosão apresentam um deslocamento para valores mais catódicos com o acréscimo da temperatura; assim como, a diminuição das resistências de polarização para o Hardox® 450 e 500 em todos os meios ensaiados. A diminuição da R_p com o aumento da temperatura indica que o processo de transferência de carga na interface metal/solução é facilitado, e como consequência, um acréscimo nas taxas de corrosão.

Em meio de ácido cítrico, ambos os aços apresentaram elevadas taxas de corrosão como pode ser observado da Tabela 2, cujo valor é de 4,75 mm/ano para o Hardox® 450 e 3,70 mm/ano para o aço Hardox® 500, a 24°C. Esses resultados indicam que esses aços são considerados não recomendados para este meio. As taxas de corrosão dos aços em sulfato de sódio são menores que em

meio ácido, apresentando valor de 0,12 mm/ano para o Hardox® 450 e 0,23 mm/ano a 24°C. Quando compara-se os valores das Rp dos aços 450 e 500 em NaOH com as soluções de sulfato de sódio e ácido cítrico a 24°C, observa-se que as Rp são muito maiores, aproximadamente 148 vezes maior que em meio ácido a 24°C. Este fato pode ser explicado pela presença de um filme passivo sobre a superfície dos aços Hardox®, do tipo FeO, Fe₂O₃, FeOOH (PERINI, N., et.al., 2013), visto que estes aços apresentam baixas quantidades de cromo (Cr) e níquel (Ni) (1,2% Cr para Hardox® 450 e 1,5% Cr para o 500). A presença desse filme passivo sobre o material dificulta os processos de transferência de carga da interface metal/solução devido à existência destes filmes entre a superfície do eletrodo e a solução. A presença deste filme é responsável pelas baixas taxas de corrosão dos aços Hardox® 450 e 500 em meio alcalino.

Os valores das taxas de corrosão dos aços 450 e 500 em meio de sulfato de sódio em que o pH é próximo de neutro apresentam valores satisfatórios. Além disso, os aços Hardox® 450 e 500 podem ser utilizados em pH fortemente alcalinos, uma vez que neste meio, os aços encontram-se passivados e protegidos contra corrosão.

CONCLUSÃO

Os aços Hardox® 450 e 500 apresentam taxas de corrosão baixas em solução aerada 0,1 mol/L de NaOH no intervalo de temperatura entre 16°C a 45°C. Nesta condição, os aços encontram-se passivados por um filme protetor sobre as superfícies metálicas das ligas.

As taxas de corrosão destes aços apresentam valores entre 0,12 a 0,23 mm/ano em sulfato de sódio, a 24°C, podendo ser utilizado com restrições.

Em meio de ácido cítrico com concentração de 0,1 mol/L, os aços Hardox® 450 e 500 apresentam elevadas taxas de corrosão na ordem de 4,7 a 3,6 mm/ano respectivamente, a 24°C. A maior taxa de corrosão para o Hardox 450 está associado a menor quantidades de cromo na sua composição e menor percentagem de níquel (Ni), 0,25% de Ni em Hardox® 450 e 1,5% de Ni para o Hardox® 500. Portanto, a utilização das ligas Hardox® 450 e 500 em pH baixos não é recomendável.

ANALYSIS OF CORROSION RATE OF HARDOX® 450 AND HARDOX® 500 HIGH STRENGTH STRUCTURAL STEELS IN ACID, BASIC AND NEUTRAL MEDIA

ABSTRACT

OBJECTIVE: The present study has sought to investigate the corrosion resistance of Hardox® 450 e Hardox® 500 steels in acidic, basic and neutral media. **METHODS:** Corrosion parameters were determined by electrochemical method according to ASTM G 59-97. The measurements were carried out using a potentiostat / galvanostat AUTOLAB, model PGSTAT30, using a 6.25 cm² auxiliary platinum electrode and a saturated calomel electrode (ECS) as reference. As electrolytes were applied the solutions of citric acid (C₆H₈O₇), 0.1 mol/L; NaOH (sodium hydroxide), 0.1 mol/L and 0.1 mol/L de Na₂SO₄ (sodium sulfate) at temperatures of 16°C, 24°C, 35°C e 45°C. **RESULTS:** Corrosion rate values were found between 0.143 mm / year and 0.298 mm / year for Hardox® 450 steel in sodium sulfate medium. For Hardox® 500 steel in the same medium, this value varied between 0.240 and 0.322 mm / year. In citric acid medium, the corrosion rates for Hardox® 450 and Hardox® 500 steels at 24 ° C were 4.749 mm / year and 3.697 mm / year, respectively. Using NaOH, the corrosion rates presented low values for both steels. **CONCLUSIONS :** The analyzes indicated that both steels have high corrosion rates in citric acid solution, low corrosion rates for sodium hydroxide solution and moderate corrosion in neutral medium of sodium sulfate, and corrosion rates increase with increasing temperature.

KEYWORDS: Steel; Corrosion; Eletrochemical.

AGRADECIMENTOS

À Ferro Extra pelas amostras dos aços Hardox® 450 e 500; à Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Câmpus Ponta Grossa e ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

REFERÊNCIAS

ASTM "Designation: G59-97, standard practice for conducting potentiodynamic polarization resistance measurements", 2009.

DINIZ, Á.; MONNERAT, C. S.; GUEDES, F. N. de J. Estudo do efeito corrosivo dos aços inox AISI 304 e microligado Hardox 600 em meios salino e ácido. Revista Eletrônica Engenharia de Interesse Social, João Monlevade, v. 1, n. 1, mar. 2016, pág.1-9.

KAPCINSKA-POPOWSKA, D. et al. Influence of diffusion boriding and laser boriding on corrosion resistance Hardox 450 steel. 2014. Disponível em: <http://www.pimr.poznan.pl/biul/2014_2_KPB.pdf>. Acesso em: 10 fev. 2017, pág 1-6.

PERINI, N., et.al. Characterization of AISI 1005 corrosion films grown under cyclic voltammetry of low sulfide ion concentrations, Corrosion science, 2013, pág. 214-222.

SSAB. 40 years of wear and still loving it. Disponível em: <<http://www.ssab.com.br/products/brands/hardox/products/hardox-450#!accordion=downloads>>. Acesso em: 15 fev. 2017.

STERN, M., GEARY, A.L. Eletrochemical polarization - theoretical analysis of the shape of polarization curves, Journal Eletrochemical Society, vol. 104, n.1, p. 56-63, 1957.

Recebido: 31 ago. 2017.

Aprovado: 02 out. 2017.

Como citar:

LEITE, A.P. et al. Análise da taxa de corrosão dos aços estruturais de alta resistência HARDOX® 450 e HARDOX® 500 em meios ácido, básico e neutro . In: SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA DA UTFPR, 22, 2017, Londrina. **Anais eletrônicos...** Londrina: UTFPR, 2017. Disponível em: <<https://eventos.utfpr.edu.br/sicite/sicite2017/index>>. Acesso em: XXX.

Correspondência:

Angélica Polacchine Leite

Rua Tenente Hinon Silva, número 448, Bairro Centro, Ponta Grossa, Paraná, Brasil.

Direito autoral:

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

