

Artigo

Influência dos Cátions na Corrosão do Aço UNS S32750 em Meios Cloretados

Rodrigues, V. O.; Carvalho, M. P. M.; Andrade, M. C.; Bastos, I. N.*

Rev. Virtual Quim., 2013, 5 (4), 678-690. Data de publicação na Web: 12 de agosto de 2013

<http://www.uff.br/rvq>

Influence of Cations on the Corrosion of UNS S32750 Stainless Steel in Media with Chloride

Abstract: Duplex and superduplex stainless steels are increasingly used because of their combination of good characteristics of resistance to localized corrosion and mechanical strength. In this paper, superduplex steel UNS S32750 samples were treated for 15 min at 800 °C, cooled and tested in various chloride solutions. To determine the conditions of the test, the metal cations (Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , and Cu^{2+}) salts were characterized taking into account their binding and hardness in solutions containing 1.0 mol/L of chloride. The tests were conducted in the potentiodynamic polarization temperatures of 20, 30, 40, 50, 60, 70 and 80 °C for the four solutions (1.0 mol/L NaCl; 0.5 mol/L MgCl_2 ; 0.5 mol/L CaCl_2 ; 0.5 mol/L CuCl_2). The results are presented as a function of pH of solutions and hardness values of binding cations used. It was observed that the used metal cations influence the corrosion of steel. However, this fact is related to pH and high dissolution, being higher effects to harder cations. Hard cations produced acid electrolytes due to the hydrolyses.

Keywords: Superduplex stainless steel; metallic cations; polarization curve.

Resumo

Os aços inoxidáveis duplex e superduplex são cada vez mais utilizados por causa de sua combinação de boas características de resistência à corrosão localizada e de resistência mecânica. Neste trabalho, amostras de aço superduplex UNS S32750 foram tratadas termicamente por 15 min a 800 °C, resfriadas ao ar e ensaiadas em diversas soluções de cloreto. Para determinar as condições de ensaio, os cátions metálicos (Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} e Cu^{2+}) dos sais empregados foram caracterizados quanto à sua dureza de ligação e utilizados nas soluções contendo um molar de cloreto. Os ensaios de polarização potenciodinâmica foram realizados nas temperaturas de 20, 30, 40, 50, 60, 70 e 80 °C para as quatro soluções (1,0 mol/L NaCl; 0,5 mol/L MgCl_2 ; 0,5 mol/L CaCl_2 e 0,5 mol/L de CuCl_2). Os resultados foram apresentados em função do pH das soluções e dos valores de dureza de ligação dos cátions utilizados. Observou-se que os cátions metálicos utilizados influenciaram na corrosão do aço. Entretanto, este fato está mais associado ao pH das soluções e seu efeito no aumento da dissolução, sendo maior para os cátions de maior dureza. Os cátions mais duros produziram soluções mais ácidas devido à hidrólise que acidifica o eletrólito.

Palavras-chave: Aço inoxidável superduplex; cátions metálicos; curva de polarização.

* Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto Politécnico, Departamento de Materiais, Rua Bonfim, 25, Bloco II, sala 102, LabCor, Vila Amélia, CEP 28625-570, Nova Friburgo-RJ. Brasil.

✉ inbastos@iprj.uerj.br

DOI: [10.5935/1984-6835.20130048](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20130048)

Influência dos Cátions na Corrosão do Aço UNS S32750 em Meios Cloretados

Vinícius de O. Rodrigues, Marcos Paulo M. de Carvalho, Mônica C. de Andrade, Ivan N. Bastos*

Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto Politécnico, Departamento de Materiais, Rua Bonfim, 25, Bloco II, sala 102, LabCor, Vila Amélia, CEP 28625-570, Nova Friburgo-RJ, Brasil.

* inbastos@iprj.uerj.br

Recebido em 22 de novembro de 2013. Aceito para publicação em 2 de agosto de 2013

1. Introdução
2. Materiais e Métodos
3. Resultados e Discussão
4. Conclusões

1. Introdução

A corrosão puntiforme ou por pites constitui grave problema em estruturas metálicas que apresentam camadas passivas em suas superfícies. As características dimensionais dos pites, com profundidades muito superiores a seus diâmetros, podem gerar falhas catastróficas em estruturas, por isso, a corrosão por pites em aços inoxidáveis é objeto de investigação de extensa literatura.¹⁻⁴

A necessidade de aprimoramento das propriedades químicas e mecânicas dos aços inoxidáveis objetivando aplicações em ambientes muito agressivos, como os verificados na exploração *offshore* de petróleo e gás, levou ao desenvolvimento de ligas de elevada resistência à corrosão localizada: os aços duplex, superduplex e hiperduplex. Os aços inoxidáveis duplex

apresentam duas microestruturas, ferrita e austenita, fato que tem bastante influência no comportamento corrosivo do material.⁴ Os aços inoxidáveis superduplex, além da microestrutura austeno-ferrítica, possuem maior proporção de elementos de liga em sua composição química que aumentam sua resistência à corrosão localizada. O índice PREN (*Pitting Resistance Equivalent Number*) permite a classificação dos aços inoxidáveis nas supracitadas categorias. Este índice pode ser calculado usando a expressão $PREN = \%Cr + 3,3\%Mo + 16\%N$.⁵ A liga utilizada neste trabalho, UNS S32750, possui um PREN médio igual a 40,3, sendo, por isso, classificado como superduplex.

A elevada resistência à corrosão localizada dos aços superduplex, entretanto, pode ser comprometida por alterações microestruturais provocadas por tratamentos térmicos a que os aços são submetidos a fim de ajustar suas propriedades mecânicas,

aliviar tensões estruturais ou as que são decorrentes de procedimentos de soldagem, por exemplo. Nestes casos, surgem precipitações de outras fases que, apresentando composições químicas diferentes das fases ferrita e austenita, aumentam significativamente a suscetibilidade à corrosão, fenômeno amplamente investigado em literatura.⁴⁻⁹

A corrosão dos aços inoxidáveis, tratados ou não, ocorre quando sua camada passiva sofre ruptura e o metal fica exposto ao meio. Os meios salinos possuem ânions que podem atacar a camada passiva dos aços, diminuindo sua resistência à corrosão, o que tem sido foco de diversos trabalhos.^{6,9-13} O pequeno número de trabalhos relacionando o efeito dos cátions metálicos de soluções cloretadas motivou o presente trabalho que avalia sua influência na corrosão localizada do aço UNS S32750 em meios cloretados, posto que o Cl⁻ é o ânion usualmente em maior concentração nas soluções comuns no ambiente industrial, além de ser um dos principais responsáveis pela ruptura localizada das camadas passivas dos aços.

O comportamento dos cátions em meio aquoso pode ser estudado a partir da química dos complexos formados pelas interações ácido-base entre as moléculas da água e/ou ânions com os cátions. Uma das teorias ácido-base desenvolvidas para modelar o comportamento dessas espécies é o modelo HSAB (*Hard and Soft Acids and Bases*), proposto por Pearson.¹⁴ Nesta teoria, os conceitos “duro” e “macio” são decorrentes do caráter polarizante dos cátions e da polarizabilidade dos ânions. Os cátions “duros” são os que apresentam alta densidade de carga (estado de oxidação elevado, raio iônico pequeno), portanto, alto caráter polarizante, ou seja, produzem um campo elétrico forte o suficiente para distorcer os orbitais eletrônicos dos ânions. Os cátions “macios” são os que possuem baixo caráter polarizante, causando pequenas perturbações na eletrosfera dos ânions. Os ânions “duros” são os de baixa

polarizabilidade, caracterizada por nuvens eletrônicas pequenas. Os ânions “macios” são os que apresentam grande raio iônico, portanto, têm suas nuvens eletrônicas facilmente distorcidas pelos cátions. Esta teoria é utilizada em contextos onde uma descrição qualitativa ajuda a entender os fatores predominantes que controlam uma reação química. Basicamente, a teoria HSAB diz que ácidos duros interagem preferencialmente com bases duras, enquanto ácidos macios formam complexos mais estáveis com bases macias.

A dissolução de um sal é resultado da competição energética entre a estabilidade do retículo cristalino do sólido e a dos complexos formados pelas moléculas do solvente e pelos íons. Quando o solvente é a água, tais complexos são denominados *aquoíons*. Ácidos duros, como Fe³⁺ ou Al³⁺, têm mais afinidade por complexantes mais duros, portanto, parte das moléculas de água na camada de complexação tem parte de suas ligações covalentes rompidas, dando lugar aos íons hidróxido (OH⁻) na estrutura do complexo e liberando íons hidrônio (H₃O⁺) para o meio. Portanto, o grau de hidrólise de alguns aquoíons pode alterar significativamente o pH do meio.

Zhang *et al.* mostraram em seu trabalho que a adição de cátions metálicos com maior dureza na solução tende a inibir o processo de corrosão sob tensão do aço inoxidável 304 sensibilizado.⁹ Este fato foi associado à melhora da camada passivadora causada pelos cátions duros. O presente trabalho objetiva analisar o efeito dos cátions nas curvas de polarização do aço inoxidável superduplex.

2. Materiais e Métodos

O presente trabalho investigou o efeito de alguns cátions metálicos na corrosão do aço inoxidável superduplex UNS S32750 em meios contendo 1,0 mol/L de cloreto nas temperaturas de 20, 30, 40, 50, 60, 70 e 80

°C. A escolha dos sais baseou-se nos valores de dureza de cátions metálicos de forma a ter uma faixa ampla de valores. Conforme Zhang *et al.*, os cátions metálicos podem ser caracterizados pela dureza que se baseia na teoria HSAB (*Hards and Softs Acids and Bases*) de Pearson, na qual o autor acrescenta os conceitos de dureza e de maciez aos de ácidos e bases da teoria de Lewis, ou seja, cátions atuam como ácidos pela capacidade de receber pares eletrônicos e os ânions como bases pela capacidade de disponibilizar pares eletrônicos. Além disso, cada um dos ácidos e bases é classificado em duros e macios. Durezas (X) de ambos os cátions e ânions podem ser quantitativamente definidas utilizando a equação.^{9,15}

$$X = \frac{[X_M^0 + (\sum I_n)^{1/2}]^2}{10} \quad (1)$$

Onde X é a dureza de ligação dos cátions, X_M^0 é a eletronegatividade do átomo de metal e I_n é o potencial de ionização do átomo neutro do metal até um dado estado de oxidação "n", ou seja, a valência.

Todas as soluções salinas utilizadas possuem o íon cloreto como ânion e um cátion metálico especificado. Foram utilizadas quatro diferentes soluções com a mesma concentração de cloreto e diferindo entre si somente pela natureza e disponibilidade dos cátions. Os valores de dureza, eletronegatividade e potencial de ionização foram obtidos do *Handbook of Chemistry and Physics* e as durezas X foram calculadas para os quatro cátions metálicos resultando em valores aproximados de 1 a 5.¹⁶ A Tabela 1 mostra os sais escolhidos e os valores de eletronegatividade, potenciais de ionização e dureza de ligação calculada para os respectivos cátions.

Tabela 1. Dureza de ligação dos cátions utilizados (Handbook of Chemistry and Physics 1944, com modificações)

Sal	Cátion	X_M^0	I_n			X
			I	II	III	
NaCl	Na ⁺	0,93	5,12	47,06	70,72	1,02
CaCl ₂	Ca ²⁺	1,00	6,09	11,82	50,96	2,74
MgCl ₂	Mg ²⁺	1,31	7,61	14,96	79,72	3,67
CuCl ₂	Cu ²⁺	1,90	7,68	20,34	29,50	5,17

Todas as soluções contiveram um molar de cloreto e diferiram somente no aspecto do cátion presente. Os eletrólitos foram, 1,0 mol/L de NaCl e 0,50 mol/L de CaCl₂, MgCl₂ e CuCl₂ nas temperaturas de 20, 30, 40, 50, 60, 70 e 80 °C. As temperaturas foram controladas e variaram menos de 0,5 °C durante os ensaios e as soluções não foram desaeradas. Os valores de pH das soluções foram obtidos a 25,0 °C e resultaram nos valores: NaCl 7,0; CaCl₂ 6,4; MgCl₂ 5,5 e CuCl₂ 2,9.

Devido à alta resistência à corrosão que o aço inoxidável superduplex apresenta em meios aquosos na condição solubilizada, com valores de temperatura crítica de pite superior a 80 °C em meio a 1,0 mol/L NaCl quando obtido com uma taxa de aquecimento de 0,3 °C/min, optou-se por aplicar um tratamento térmico de precipitação de fases para reduzir a resistência à corrosão no estado como recebido. O tratamento térmico consistiu em expor o aço UNS S32750, inicialmente no

estado como recebido, à temperatura de 800 °C por 900 s em mufla. Em tratamentos térmicos semelhantes, as fases deletérias encontradas têm sido reportadas são as σ , χ , austenita secundária e, eventualmente,

carbeto e nitreto de cromo. Tais fases tendem a reduzir a resistência à corrosão localizada do aço inoxidável em meios cloretados.¹⁷

Tabela 2. Composição química do aço UNS S32750 em %m/m

Cr	Ni	Mo	Mn	Si	N	Cu	C	P	S
24,57	6,68	3,75	0,83	0,34	0,28	0,25	0,02	0,026	0,000

Como corpos-de-prova foram utilizadas barras redondas do aço tratado embutidas em Teflon® deixando somente a superfície circular inferior em contato com a solução, lixadas antes de cada ensaio com papéis de 80 a 600 grãos/pol². O sistema eletroquímico de medição de três eletrodos onde o contra-eletrodo utilizado foi um fio de platina e o eletrodo de referência foi o de calomelano saturado, doravante indicado pelo subscrito ecs. Dois ensaios de corrosão foram realizados em cada condição nas temperaturas de 20, 30, 40, 50, 60, 70 e 80 °C para as quatro soluções.

O potencial de corrosão (E_{corr}) foi monitorado durante a primeira hora após a imersão do eletrodo de trabalho nas soluções adotadas, com a taxa de amostragem de 1 ponto por segundo. A polarização potenciodinâmica foi realizada a partir de 100 mV abaixo do valor de E_{corr} sob uma taxa de 1,0 mV/s até $1,3V_{ecs}$ ou quando a densidade de corrente atingiu 10 mA/cm².

3. Resultados e Discussão

As amostras foram imersas em solução por uma hora em circuito aberto antes do início da polarização, conforme mostra a Figura 1. Os potenciais de corrosão (E_{corr}) do aço UNS S32750 foram obtidos após uma hora de exposição para todas as soluções nas temperaturas de 20, 30, 40, 50, 60, 70 e 80 °C

e estão mostrados na Figura 2. Como as soluções utilizadas nos ensaios somente diferiram entre si pela natureza dos cátions metálicos presentes, o comportamento dos potenciais de corrosão variou de acordo com a influência dos cátions na formação da camada passivadora da liga.

Os potenciais de corrosão das soluções de sais NaCl, MgCl₂, CaCl₂ tendem a apresentar potenciais numa faixa que praticamente independe da temperatura, com pequena tendência à elevação do potencial, indicando um enobrecimento da superfície. Os potenciais obtidos da solução de CuCl₂ se reduzem com o aumento de temperatura na faixa de 20 a 80 °C, revelando uma tendência à redução do filme formado inicialmente ao ar, cuja maior queda ocorre nos primeiros 600 s. Entretanto, após uma hora os potenciais de formação dos filmes para a solução de CuCl₂ se estabilizaram em valores elevados indicando filmes mais estáveis. A pequena elevação observada nas demais soluções se deve ao envelhecimento do filme e possivelmente ao aumento do coeficiente de difusão do oxigênio gasoso, que até cerca de 80 °C é mais relevante que a redução da sua solubilidade em meios aquosos. Para a solução de CaCl₂ a 20 °C, os altos valores de potencial de circuito aberto observados, muito provavelmente, devem-se ao envelhecimento do filme formado ao ar que demora mais tempo para atingir os valores semelhantes para as demais temperaturas.

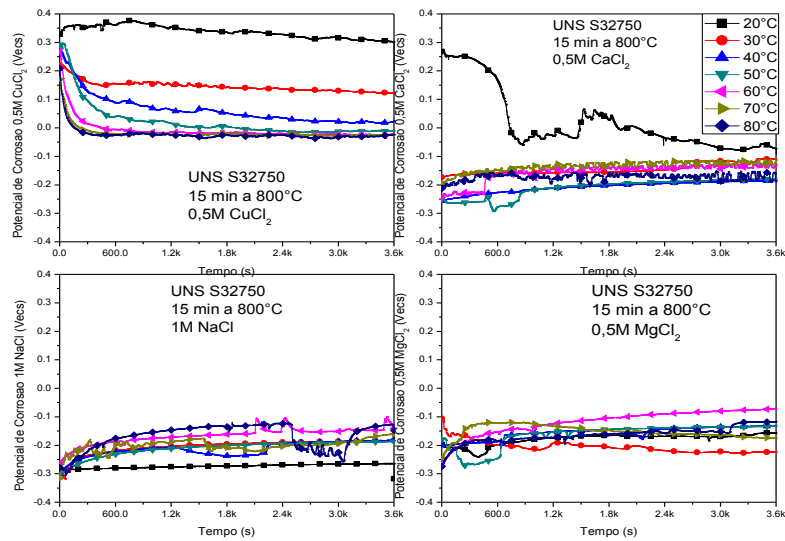


Figura 1. Evolução do potencial de circuito aberto até uma hora de exposição

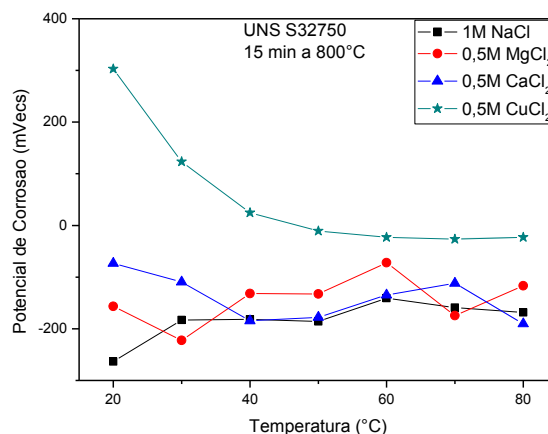


Figura 2. Potencial de corrosão para as diferentes soluções e temperaturas

Os potenciais de formação de pite (E_{pite}) foram identificados nos potenciais onde a densidade de corrente excede $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ após um súbito aumento da corrente. Este critério foi utilizado por Zhang *et al.* para definir a ocorrência de pite uma vez que este é um valor considerado elevado para a densidade de corrente de uma superfície passiva.⁸ As Figuras 3-6 mostram os resultados das curvas de polarização para as soluções de NaCl, MgCl_2 , CaCl_2 e CuCl_2 ,

respectivamente. Para caracterizar a corrosão localizada, uma reta de referência foi traçada correspondendo à densidade de corrente adotada.

Na Figura 3, a solução de NaCl mostrou-se pouco corrosiva em baixa temperatura, pois os potenciais de formação de pite obtidos para temperaturas próximas à ambiente foram elevados, e não ocorreu um aumento súbito que revelaria a ocorrência de pites. Seus valores são coerentes com os

encontrados em Bastos *et al.* para este material.⁴ Porém, para temperaturas superiores a 40 °C, há um aumento súbito da corrente associada a pites. Entretanto, como o aumento de temperatura dentro desta faixa de 20 a 80 °C favorece o processo corrosivo, houve aumento da dissolução nos

ensaios realizados nas mais elevadas temperaturas. Assim, observam-se menores potenciais de formação de pite e comportamento mais instável (reconhecido pelos espalhamentos nos valores da corrente), como é mostrado com os valores de densidade de corrente.

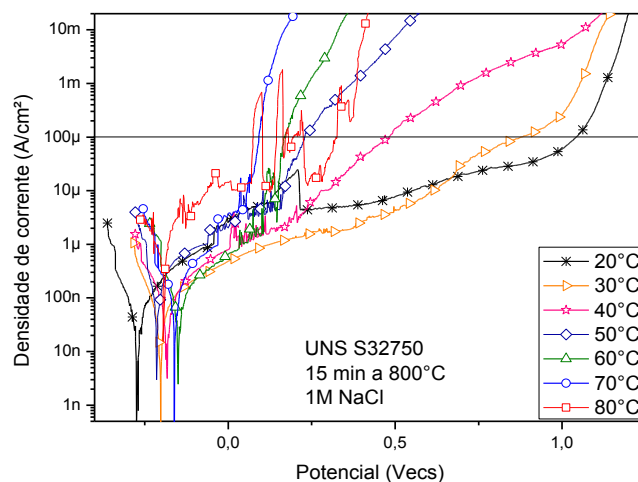


Figura 3. Curvas de polarização potenciodinâmica em 1,0 mol/L de NaCl

Pode-se observar na Figura 4 que o comportamento do aço nos ensaios realizados com a solução de $MgCl_2$ foi semelhante aos realizados com a solução de NaCl em função da temperatura, porém com

potenciais de formação de pite menores que os apresentados no NaCl. Isso mostra que o material apresentou menor resistência neste ambiente e foi, portanto, influenciado pela ação do cátion metálico Mg^{2+} .

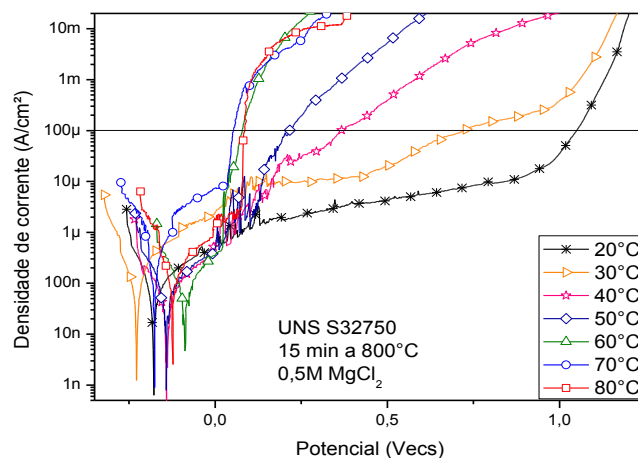


Figura 4. Curvas de polarização potenciodinâmica em 0,5 mol/L de $MgCl_2$

Os resultados mostrados na Figura 5 referem-se às curvas de polarização realizadas com a solução de CaCl_2 . Os resultados apresentaram evidentes formações de pites com picos de corrente, entretanto, o efeito da temperatura sobre a densidade de corrente não foi monotônica, fato este que só ocorreu com esta solução.

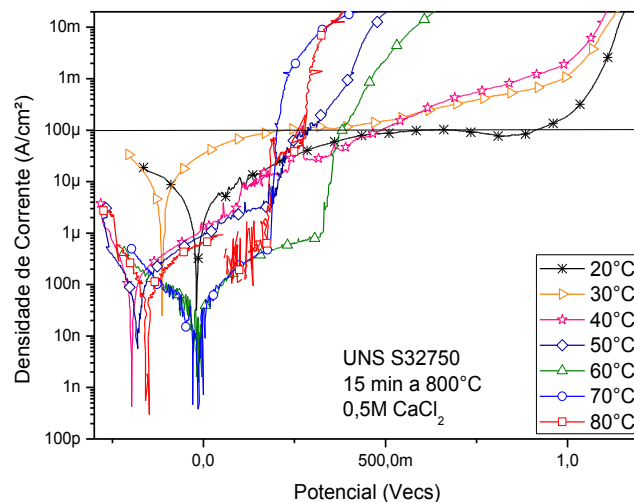


Figura 5. Curvas de polarização potenciodinâmica em 0,5 mol/L de CaCl_2

Os resultados obtidos com os experimentos em meio de 0,5 mol/L de CuCl_2 são mostrados na Figura 6. Comparando estes resultados com o critério utilizado por Zhang *et al.* e com as densidades de corrente obtidas nas outras soluções, fica evidente que esta solução foi muito agressiva ao metal utilizado pelos seus elevados níveis de densidade de corrente.⁸ Esta solução provoca

uma dissolução muito intensa mesmo para temperaturas pouco acima da ambiente. Há ainda uma tendência à redução do potencial de corrosão com o aumento da temperatura, o que significa uma piora das condições de passivação. A ausência de aumentos abruptos de corrente devido ao surgimento de ruptura do filme indica que houve mais dissolução uniforme que ocorrência de pites.

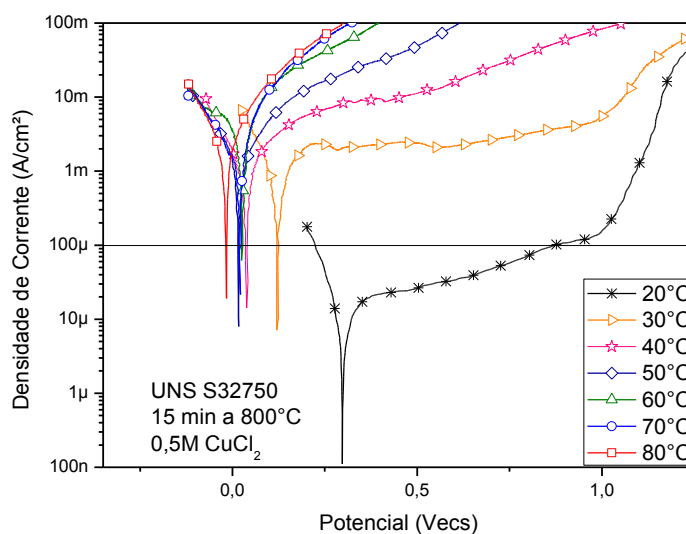


Figura 6. Curvas de polarização potenciodinâmica em 0,5 mol/L de CuCl₂

Pelo observado anteriormente, os valores de potencial onde a densidade de corrente atinge um valor arbitrário de 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, associado ou não à formação de pite, variou muito em função da temperatura e da natureza dos cátions. Uma maneira mais clara de evidenciar este comportamento é mostrar estes valores em função da temperatura (Figura 7). Nesta análise,

quanto menor o potencial, pior a resistência à corrosão por pites. Nota-se pelos resultados das Figuras 3-6 que os potenciais acima do qual há ocorrência de pite, avaliado pelo aumento súbito da densidade de corrente ocorreu a 50 °C para o NaCl, 50 °C para o CaCl₂; 50 °C para MgCl₂; 30 °C para CuCl₂.

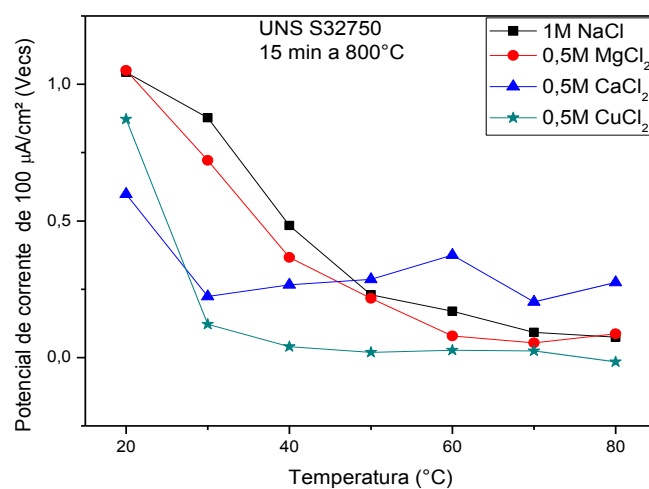


Figura 7. Potencial para densidade de corrente de 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, em função da temperatura

Uma forma de comparar o efeito dos cátions no decorrer do ensaio de polarização é mostrada na Figura 8, tendo sido escolhida a temperatura de 30 °C. Percebe-se claramente que há um aumento da

dissolução, em ordem crescente, dos cátions metálicos Na, Mg, Ca e Cu, ainda que nesta temperatura não seja notada a presença de pites.

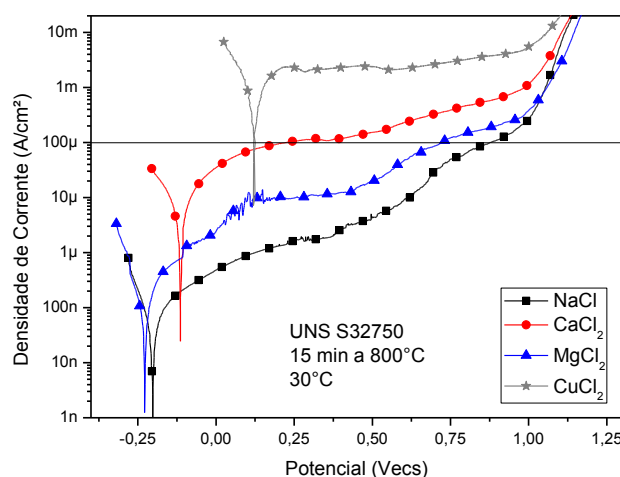


Figura 8. Curvas de polarização a 30 °C

A Figura 8 revela a influência dos diferentes cátions metálicos utilizados. O Na⁺, que possui a menor dureza de ligação, foi o que apresentou menores densidades de corrente e, como esperado pela sua alta dureza de ligação, os ensaios com Cu²⁺ resultaram em maiores valores de densidade de corrente como mostrado na Figura 8. Os cátions bivalentes Ca²⁺ e Mg²⁺ não obedeceram a esta proporcionalidade, porém isto não descarta o fato de a dureza de ligação influenciar na corrosão já que estes dois cátions possuem valores bem próximos de dureza de ligação e do pH resultante.

Os valores de pH das soluções utilizadas estão listados a seguir. Com estes valores foi possível estimar o potencial onde ocorre a reação de oxidação da água em oxigênio, ($4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$), dada por $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,223 - 0,0591 \cdot \text{pH}$ a 25 °C e 1 atm. Este potencial indica que sempre que o potencial aplicado pelo potenciostato estiver acima do valor de equilíbrio, é possível ocorrer uma reação anódica associada à geração de

oxigênio gasoso. Os pares pH-potencial de equilíbrio em V_{ecs} para as diversas soluções são NaCl (7,0; +0,8093), MgCl₂ (6,4; +0,8448), CaCl₂ (5,5; +0,8980) e CuCl₂ (2,9; +1,0516). Assim, a corrente medida pelo potenciostato acima destes potenciais se deve aos processos de corrosão e também ao de oxidação da água.

A Figura 9 mostra como os potenciais para densidade de corrente de 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e expressos em função do pH das soluções. Nota-se que quanto mais alta a temperatura, menor é o potencial na qual a corrente anódica atinge o valor escolhido para comparação. O NaCl não possui íon que se hidrolisa, assim o pH é neutro. Já os sais de cálcio e magnésio se hidrolisam, o que produz um pH ácido (Figura 9). O MgCl₂ e o CaCl₂ são sais usados nas operações de degelo de estradas e em viadutos de países frios e o uso de aços inoxidável tem tido uso cada vez maior nessas aplicações. Para os estudos de corrosão do aço carbono citados em literatura, o efeito mais importante foi

creditado ao abaixamento do pH em exposição em corrosão atmosférica.¹⁹
condições de ensaios próximos ao de

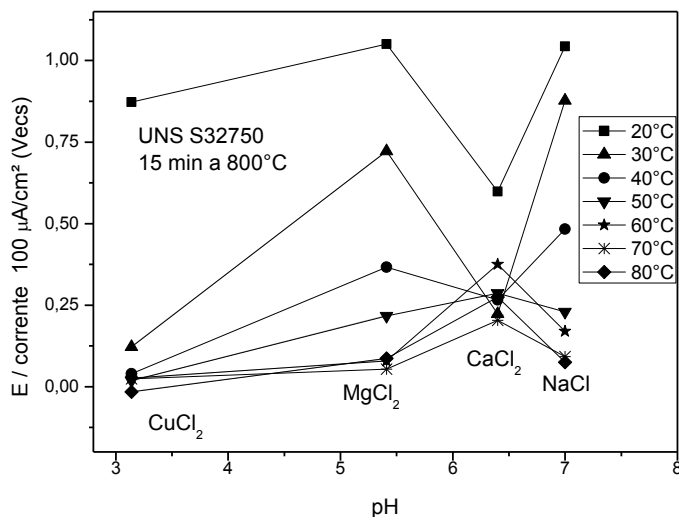


Figura 9. Potencial para densidade de 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ em função do pH

Assim como Shibata *et al.* e Zhang *et al.* fizeram em seus trabalhos para o estudo da corrosão sob tensão, os dados obtidos nos experimentos foram apresentados em função da dureza de ligação dos cátions, porém, tratando-se aqui da corrosão por pites. Essa caracterização dos cátions em função de sua dureza de ligação foi feita justamente para facilitar a análise dos resultados que são

mostradas nas Figuras 10 e 11.^{9,13}

A Figura 10 mostra que os potenciais de corrosão variaram sob a influência dos cátions. Nesta figura nota-se que quanto maior o valor da dureza, maiores foram os valores do potencial de corrosão, no entanto este comportamento pode estar associado ao pH das soluções que gerou uma correlação oposta aos resultados da Figura 9.

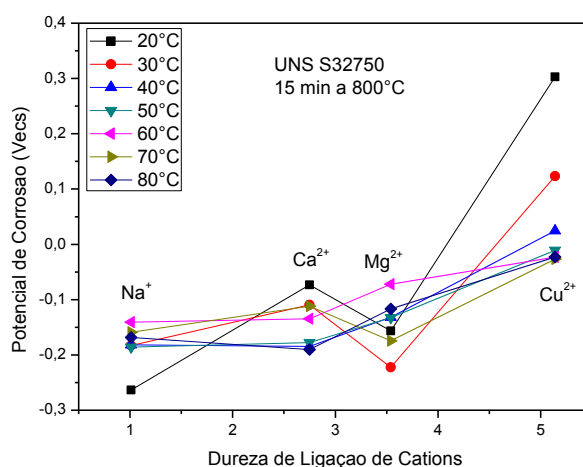


Figura 10. Influência dos cátions nos potenciais de corrosão obtidos

A Figura 11 foi utilizada para o estudo da influência das durezas sobre o potencial de onde a corrente atinge 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. É possível notar que, assim como na Figura 10,

a temperatura teve maior influência nos valores de potencial de pite que são cada vez menores conforme a temperatura aumenta.

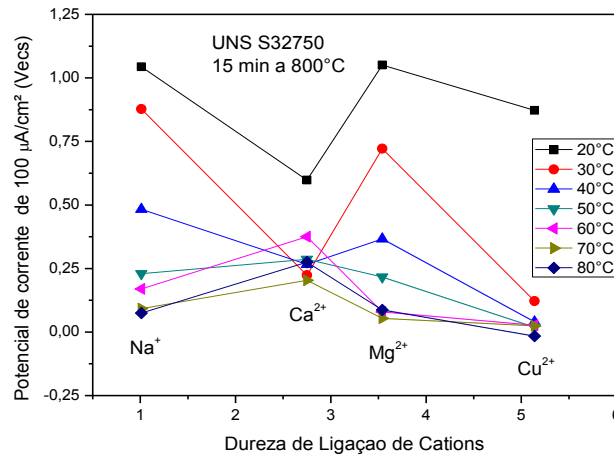


Figura 11. Influência da dureza dos cátions no potencial de pite

Zhang *et al.* empregaram soluções de sulfato de sódio, cálcio, manganês e zinco com teor fixo de sulfato de 10^{-2} mol/m³ em ensaios de corrosão sob tensão sobre aço inoxidável 304. Foi encontrado que quanto maior a dureza do cátion, mais resistente à corrosão sob tensão. Isso foi atribuído à melhoria das características do filme passivo. Esta melhoria das propriedades do filme com

a dureza do cátion não foi observada no presente trabalho, provavelmente devido à hidrólise dos cátions que diminuem bastante o pH de cada solução conforme mostra a Figura 12. Assim, aparentemente, a piora na resistência à corrosão do aço UNS S32750 obtidos da curva de polarização está mais de acordo com a literatura que atribuiu a maior corrosão à redução do pH.^{9,19}

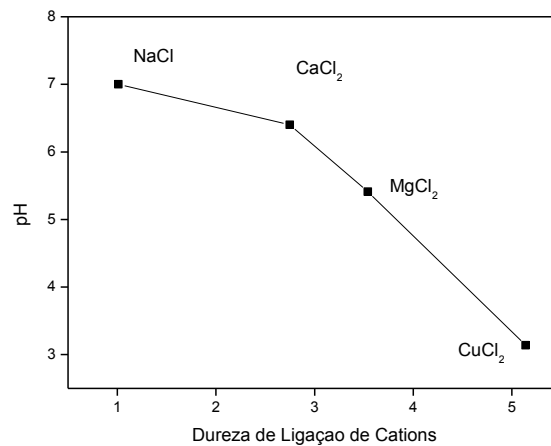


Figura 12. Variação do pH em função da natureza do sal com um molar de cloreto

4. Conclusões

O aço UNS S32750 tratado termicamente a 800 °C por 15 min foi ensaiado em soluções de cloreto contendo um molar, para os cátions metálicos de Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ e Cu²⁺. Foram levantadas as curvas de polarização em meio aerado à taxa de 1,0 mV/s, na faixa de temperatura entre 20 a 80 °C. As soluções produziram pH iguais a 7,0 para NaCl; 6,4 para CaCl₂; 5,5 para MgCl₂ e 2,9 para CuCl₂.

Quanto maior a temperatura, maior a dissolução, com exceção da solução de cloreto de cálcio que não apresentou uma dependência monotônica com a temperatura.

A ocorrência de pite, avaliada pelo aumento súbito da densidade de corrente ocorreu a 50 °C para o NaCl, 50 °C para o CaCl₂; 40 °C para MgCl₂.

A solução de CuCl₂ produziu bastante dissolução uniforme, mas não pites, provavelmente por efeito do baixo pH. No entanto, os potenciais de formação do filme passivo para esta solução foram elevados mostrando um filme bem estável que pode ter protegido o metal ao ataque por pites.

O aumento da dissolução foi maior para os cátions de maior dureza, provavelmente devido à hidrólise que acidificou o eletrólito.

As soluções de CaCl₂ e CuCl₂ foram as que produziram maiores danos ao metal utilizado, porém com formas diferentes de ataque. O CaCl₂ mostrou-se mais catastrófico com a formação de pites e o CuCl₂ com um ataque gerando dissolução uniforme.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro da FAPERJ e CNPq.

Referências Bibliográficas

- ¹ Deng, B.; Wang, Z.; Jiang, Y.; Wang, H.; Gao, J.; Li, J. *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 2790. [[CrossRef](#)]
- ² Gao, J.; Jiang, Y.; Deng, B.; Ge, Z.; Li, J. *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 4837. [[CrossRef](#)]
- ³ Kim, S.; Jeon, S.; Lee, I.; Park, Y. *Corros. Sci.* **2010**, *52*, 1897. [[CrossRef](#)]
- ⁴ Bastos, I. N.; Tavares, S. S. M.; Dalard, F.; Nogueira, R. P. *Scripta Mater.* **2007**, *57*, 913. [[CrossRef](#)]
- ⁵ Gunn, R. N.; *Duplex stainless steels – Microstructure, properties and applications*, Cambridge: Abington Publishing, 1997. [[CrossRef](#)]
- ⁶ Deng, B.; Jiang, Y.; Gong, J.; Zhing, C.; Gao, J.; Li, J. *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 5220. [[CrossRef](#)]
- ⁷ Tan, H.; Jiang, Y.; Deng, B.; Sun, T.; Xu, J.; Li, J. *Mater. Charac.* **2009**, *60*, 1049. [[CrossRef](#)]
- ⁸ Zhang, L.; Jiang, Y.; Deng, B.; Zhang, W.; Xu, J.; Li, J. *Mater. Charac.* **2009**, *60*, 1522. [[CrossRef](#)]
- ⁹ Zhang, S.; Shibata, T.; Haruna, T. *Corros. Sci.* **2005**, *47*, 1049. [[CrossRef](#)]
- ¹⁰ Moayed, M. H.; Newman, R. C. *Corros. Sci.* **2006**, *48*, 3513. [[CrossRef](#)]
- ¹¹ Kaneko, M.; Isaacs, H. S. *Corros. Sci.* **2000**, *42*, 67. [[CrossRef](#)]
- ¹² Maier, J. A.; Pérez, E. L.; Galvele, J. R. *Corros. Sci.* **1982**, *22*, 537. [[CrossRef](#)]
- ¹³ Shibata, T. *Corros. Sci.* **2007**, *49*, 20. [[CrossRef](#)]
- ¹⁴ Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533. [[CrossRef](#)]
- ¹⁵ Misono, M.; Ochiai, E.; Saito, Y.; Yoneda, Y. *J. Inorg. Nuc. Chem.* **1967**, *29*, 2685. [[CrossRef](#)]
- ¹⁶ Handbook of Chemistry and Physics. 28 ed. 1944.
- ¹⁷ Pardal, J. M., Tavares, S. S. M., Cindra Fonseca, M., Souza, J. A., Côrte, R. R. A. e Abreu, H. F. G. *Mater. Charact.* **2009**, *60*, 165. [[CrossRef](#)]
- ¹⁸ Chang, R.; *Química*, 5ª ed., Lisboa: McGrawHill, 1994.
- ¹⁹ Prosek, T.; Thierry, D.; Taxén, C.; Maixner, J. *Corros. Sci.* **2007**, *49*, 2676. [[CrossRef](#)]