



## . EFEITO DA TEMPERATURA NA PASSIVAÇÃO DO AÇO AISI 439 COM SOLUÇÃO DE ÁCIDO NÍTRICO

M. DI G. BEZERRA<sup>1</sup>, L. F. VIEZZER<sup>1</sup>, M. M. P. SILVA \*

<sup>1</sup> Faculdade de São Bernardo do Campo, Departamento de Engenharia Química

\*E-mail para contato: mauricio.marques@fasb.com.br

O presente trabalho estuda o comportamento de processos de passivação em amostras de aço ferrítico AISI 439: placas deste aço foram submetidas a soluções de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$  40% (v/v)) em temperatura ambiente e a 40°C. A eficiência da passivação foi avaliada através de medidas de potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) em meios de concentrações de ácido clorídrico, a partir de valores de potencial de circuito aberto ( $E_{\text{ca}}$ ), com auxílio de eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS). Para tanto, as placas de aço foram a princípio decapadas manualmente com lixas de 320, 400 e 600 *mesh*, seguidas da decapagem química com solução de nital. Posteriormente, foram enxaguadas com água destilada e secas sob ar quente. Para cada estudo com ataque ácido em solução de ácido clorídrico, as medições foram feitas em duplicatas (com duas placas de aço), para maior precisão nos resultados. Para placas passivadas com ácido nítrico a 40°C, verificou-se uma maior eficiência em ampla faixa de concentrações de ácido clorídrico na proteção ao aço, quando comparado à temperatura ambiente.

### 1. INTRODUÇÃO

De acordo com Frauches-Santos (2014), a corrosão está presente nos materiais metálicos em geral e, em especial, envolvidos nas diversas atividades industriais. A deterioração destes é causada pela interação físico-química entre o material e o meio corrosivo, levando a grandes problemas nas mais variadas atividades. Segundo Gentil (2011), a corrosão pode ser definida como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente, aliada ou não a esforços mecânicos. De acordo com a Associação Brasileira de Corrosão (ABRACO, 2019), os processos de corrosão eletroquímica são os mais frequentes na natureza: os metais reagem com substâncias não metálicas presentes no meio, como por exemplo  $\text{O}_2$ , S,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$  entre outros, produzindo compostos semelhantes aos encontrados na natureza, dos quais foram extraídos. Segundo Frauches-Santos (2014), a grande maioria dos metais, como o aço, possuem a tendência em liberar elétrons para se estabilizarem eletronicamente, por isso combinam-se facilmente com espécies oxidantes, como o oxigênio.

Ligas de ferro-cromo apresentam a importante e desejada propriedade de elevada resistência à oxidação e corrosão: tal resistência é resultado do fenômeno conhecido como passivação (CALLISTER, 2002) que, conforme Schmuki (2002), é definida como uma proteção formada na superfície do aço, insolúvel, estável e muito fina. Segundo a norma ASTM A967-05, apesar dessa camada passiva ser formada espontaneamente em aços



inoxidáveis, sua formação pode ser acelerada e potencializada através de tratamentos químicos.

Para melhor eficiência da passivação é necessário submeter a superfície do metal a um pré-tratamento de decapagem química (SANTOS, 2002), visando deixá-la uniforme e livre de impurezas.

Segundo Fraga (2014) no momento de imersão do aço na solução é estabelecida uma interface aço/solução, caracterizada por uma distribuição não homogênea de cargas. Em consequência, surge uma diferença de potencial entre o metal e a solução, conhecida como potencial de eletrodo que, medido em relação a um eletrodo de referência, é denominado de potencial de circuito aberto (Eca).

### 1.1. Influência da temperatura em reações

É conhecido que o estado físico e a concentração dos reagentes, presença de catalisador e temperatura em que a reação se processa são fatores que afetam a cinética química de reações. Quando se aumenta a temperatura de uma reação, há um aumento da energia cinética das moléculas, ou seja, da velocidade das moléculas, aumentando o número de choques efetivos entre as moléculas.

Em relação a reações de corrosão, além dos fatores metalúrgicos, o ambiente no qual o material está exposto influencia na intensidade das reações de corrosão e fatores como pH e temperatura devem ser investigados durante a avaliação de processos corrosivos (GENTIL, 2011 *apud* OLIVEIRA, 2009). Estes fatores atuam na termodinâmica das reações corrosivas, indicando a tendência das reações eletroquímicas de corrosão (KELLY *et al.*, 2003 *apud* OLIVEIRA, 2017).

## 2. OBJETIVO

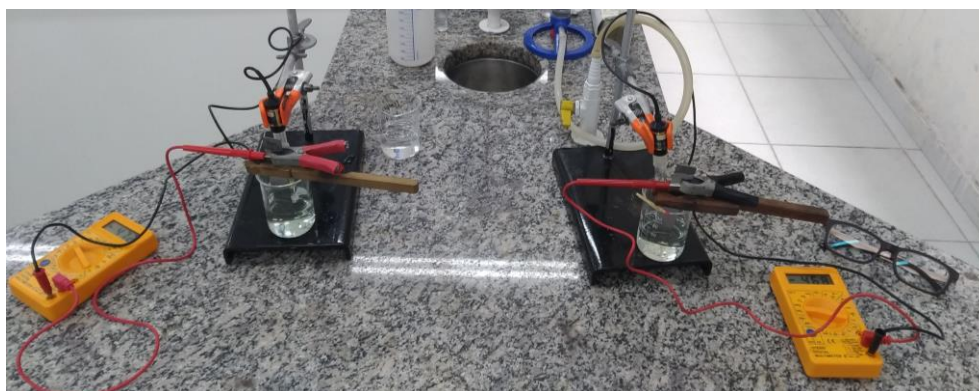
O objetivo do estudo foi comparar, através de valores de potencial de corrosão medidos por potencial de circuito aberto (Eca), a ação de passivações realizadas em solução de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$  40%) (v/v) em temperatura ambiente, 25°C, e em temperatura de 40°C. O limite de resistência à corrosão foi determinado, utilizando-se ácido clorídrico (HCl) como meio corrosivo em diferentes concentrações à temperatura ambiente.

## 3. METODOLOGIA

Primeiramente, lixaram-se as placas de aço AISI 439 com lixas 320, 400 e 600 *mesh*. Posteriormente, as placas foram submetidas à decapagem química com solução nital (90% etanol P.A + 10% ácido nítrico 40% (v/v)) durante um minuto de imersão. As placas, então, foram lavadas com água destilada para retirada de nital excedente e seca com fluxo de ar quente. As amostras de aço foram então colocadas na solução passivante de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), sendo que o processo transcorreu com esta solução em temperatura ambiente e em temperatura de 40°C, separadamente e durante 30 minutos. Logo após o ataque da solução passivante, as mesmas foram lavadas e secas também com fluxo de ar quente.

O ataque ácido para verificação da eficiência das passivações se processou com diferentes concentrações de ácido clorídrico para, desta forma, encontrar-se o limite de resistência à corrosão que a camada passiva suporta. Assim, as placas foram imersas nas soluções de ácido clorídrico durante 60 minutos e, com auxílio de um multímetro ligado a um eletrodo de referência, foi possível medir a diferença de potencial existente entre a placa e a solução (potencial de circuito aberto - Eca). O esquema experimental utilizado pode ser visto na Figura 1 a seguir.

Figura 1 – Foto do aparato experimental do ataque ácido nas placas.



## 4. RESULTADOS

Os resultados obtidos de potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) em 40°C podem ser observados no Quadro 1 a seguir.

Quadro 1 – Valores de potencial de corrosão ( $E_{corr}$ , mV/ECS)

		BRANCO LIXADO	40°C
			HNO <sub>3</sub> 40% (v/v)
HCl (mol. L <sup>-1</sup> )	0,10	-520 ± 5 <sup>2</sup>	+ 212 ± 24 <sup>1</sup>
	0,30	-503 ± 2 <sup>2</sup>	+ 45 ± 23
	0,50	- 484 ± 1 <sup>2</sup>	+19 ± 2 <sup>1</sup>
	0,70	- 475 ± 1 <sup>2</sup>	+23 ± 10
	0,90	- 475 ± 1 <sup>2</sup>	+18 ± 3
	1,00	- 471 ± 2 <sup>2</sup>	+39 ± 5 <sup>1</sup>
	1,10	-	-
	1,20	-	+42 ± 4
	1,40	-	- 467 ± 4

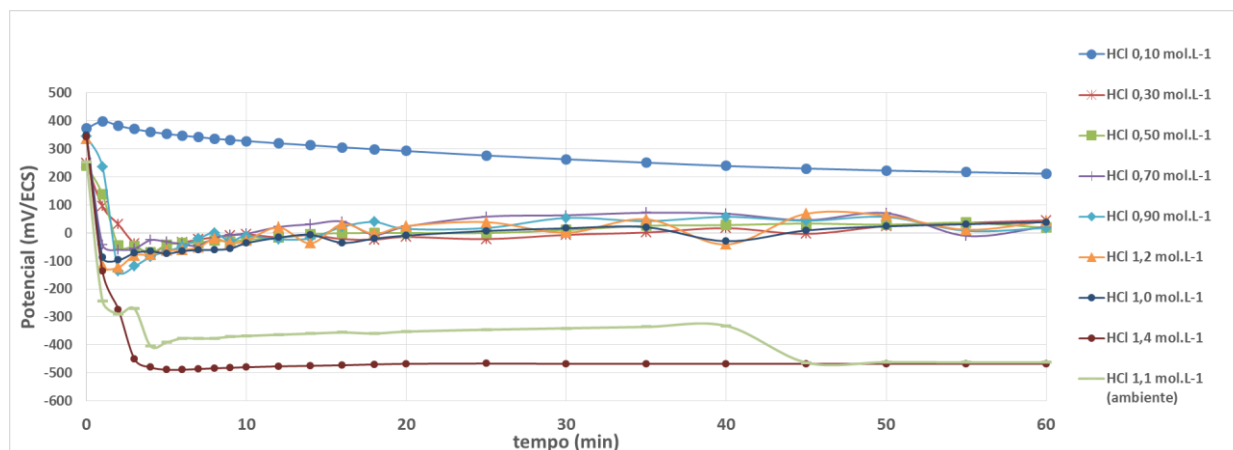
<sup>1</sup>VIEZZER, L.F., *et al.* <sup>2</sup>MARQUES, M. M., *et al*

A partir das observações dos dados do Quadro 1, nota-se que o aço condicionado em temperatura de 40°C teve seu limite de resistência encontrado em 1,40 mol.L<sup>-1</sup> de ácido clorídrico, complementando os resultados apresentados por Viezzer (2018).

Os resultados obtidos com passivação do aço AISI 439 em temperatura ambiente e os dados sem passivação lixado, são apresentados de acordo com Marques *et.al* (2013), encontrando-se um limite de resistência de HCl 1,10 mol.L<sup>-1</sup>, sendo assim notou-se que, quando condicionada a passivação em temperatura de 40°C, o aço mostrou-se mais resistente ao meio agressivo de ácido clorídrico, visto que seu limite de resistência foi encontrado em 1,40 mol.L<sup>-1</sup>.

Após o acompanhamento dos potenciais de circuito aberto, foi possível traçar o perfil de estabilização da curva, como pode ser visto na Figura 2.

Figura 2 – Potenciais de circuito aberto (Eca, mV/ECS)



Pode-se observar que os dados obtidos e expressos na Figura 2 são referentes somente aos dados de continuidade dos trabalhos anteriormente referenciados; sendo assim, todos foram feitos em temperatura de 40°C, com exceção do limite de resistência em temperatura ambiente (HCl 1,1 mol.L<sup>-1</sup>) que foi determinado neste estudo e traçado no mesmo gráfico para que fosse observado em comparação as demais curvas.

Notou-se que, em média, os dados estão agrupados em regiões muito próximas de potenciais de corrosão com exceção do ataque submetido em 0,10 mol.L<sup>-1</sup> HCl: este apresentou-se com um potencial mais positivo que os demais, mostrando-se que, sob essas condições, é extremamente eficiente a proteção ao aço.

Após a estabilização das curvas, anotaram-se os valores médios e calculou-se o desvio das amostras feitas em duplicatas para que fossem comparados os dois métodos em função de concentração de HCl.

Notou-se que em concentração de 0,90 mol.L<sup>-1</sup> de HCl a passivação em temperatura ambiente (+40,5 ± 0,5 mV/ECS) mostrou-se mais eficiente que a realizada com temperatura de 40°C (+18 ± 3 mV/ECS).

Considerando-se os desvios, o limite superior na concentração de  $0,70 \text{ mol.L}^{-1}$  de HCl também se mostrou mais eficiente em temperatura ambiente ( $+11 \pm 31 \text{ mV/ECS}$ ) quando comparada com a temperatura ( $+23 \pm 10 \text{ mV/ECS}$ ); fatores de erro como preparo da superfície podem ter acarretado diferenças e flutuações nos valores.

## 5. CONCLUSÕES

Foi possível concluir que, em uma ampla faixa de concentrações de ácido clorídrico, o uso da temperatura foi mais eficiente quanto a proteção à corrosão, tendo em vista que os valores de potencial de corrosão obtidos foram mais positivos quando comparados aos valores em temperatura ambiente.

Notou-se que, em concentração de  $0,90 \text{ mol.L}^{-1}$  HCl, o uso de temperatura foi menos eficiente que a passivação realizada em temperatura ambiente; no entanto, a passivação com temperatura se mostrou em média no seu potencial de corrosão estabilizado mais eficiente quando empregado temperatura.

No limite superior em concentração de  $0,70 \text{ mol.L}^{-1}$  HCl, o banho em temperatura ambiente mostrou-se mais eficiente; entretanto, verifica-se que, no valor médio obtido do seu potencial de corrosão, a passivação a  $40^\circ\text{C}$  se mostrou mais eficiente. Sendo assim, fatores de erro como preparo da superfície podem ter gerado uma camada passiva não uniforme gerando oscilações nos dados obtidos.

Ambas passivações se mostraram eficientes na proteção do aço AISI 439 até seus respectivos limites de resistência nas condições estudadas.

## 6. REFERÊNCIAS

ABRACO, Associação Brasileira de Corrosão. Disponível em: <[http:// www.abraco.org.br](http://www.abraco.org.br)>.

Acesso em 10 de março de 2019.

ASTM A967-05, Standard Specification for Chemical Passivation Treatments for Stainless

Steel Parts, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2005.

CALLISTER, W. D., Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução. John Wiley & Sons, Inc., 2002.

FRAGA, E. D., Investigação do processo de corrosão do aço API 5L\_X65 em meio de

bicarbonato e cloreto utilizando serie temporal de imagens. Tese (Mestrado em Química) – Universidade Federal de São Carlos. São Carlos – SP, p. 49. 2014.



FRAUCHES-SANTOS C.; ALBUQUERQUE, M. A.; OLIVEIRA, M. C. C.; ECHEVARRIA, A. A corrosão e os agentes anticorrosivos. Revista virtual de química, 2014, pg. 293-309. Disponível em: <<http://rvq.s bq.org.br/imagebank/pdf/v6n2a09.pdf>>. Acesso em 19 de março de 2019.

GENTIL, V. Corrosão. – 6ª Edição – Rio de Janeiro: LTC, 2011.

MARQUES, M. M.; TODELO, L. T.; DA SILVA, B. V. C.; SOARES, T. C. Estudo da passivação dos aços inoxidáveis AISI 430 e AISI 439. In: 13º CONGRESSO NACIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 2013.

OLIVEIRA, L. A. S. C. Efeito do pH e da temperatura na resistência a corrosão de juntas soldadas de aços inoxidáveis superduplex. Universidade federal de Pernambuco, 2017. Disponível em: <[https://www.ufpe.br/documents/997436/1116799/TCC\\_Larissa+Santa+Cruz.pdf/1bae80c8-9518-40f6-a275-5341db79dae5](https://www.ufpe.br/documents/997436/1116799/TCC_Larissa+Santa+Cruz.pdf/1bae80c8-9518-40f6-a275-5341db79dae5)>. Acesso em: 15 de março de 2019.

SANTOS, L. Estudo da decapagem da superfície do aço através da imersão ácida. Revista Científica Semana Acadêmica. Fortaleza, n.85, 2002.

SCHMUKI, P. From Bacon to barriers: a review on the passivity of metals and alloys. Journal of Solid State Electrochemistry. v.6, p. 145-164, 2002. 4 ASTM 967 – 05.

VIEZZER, L. F.; Da SILVA, L. F. O efeito da temperatura na passivação com ácido nítrico no aço AISI 439. In 18º CONGRESSO NACIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA. 2018.