

ESTUDO DA EFICIÊNCIA DE REPASSIVAÇÃO DE UM AÇO INOXIDÁVEL FERRÍTICO EM DIFERENTES MEIOS OXIDANTES¹

Juan Alberto Giosa (*In Memoriam*)²
Edwin Auza Villegas³

Resumo

O presente trabalho envolve um estudo comparativo da eficiência de re-formação de camadas passivantes na superfície de um aço inoxidável usando diferentes agentes promotores da passivação. Para isto, amostras do aço inoxidável ferrítico AISI-430, com acabamento 2B, foram polidas com lixa #600 com a finalidade de remover a película passivante. Logo após, as superfícies limpas foram repassivadas usando quatro meios oxidantes diferentes com a finalidade de induzir a formação de uma nova película protetora. Estas novas camadas foram estudadas usando a técnica de Impedância Eletroquímica (EIS) com o objetivo de determinar a eficiência de formação da película em termos de sua espessura e relativa estabilidade. Os resultados mostraram que três das quatro soluções repassivantes promovem restauração completa da película passivante. Porém, a estabilidade da película inicial mostrou ser bem mais eficiente do que a das novas, com tempos de dissolução 3,5 e 2,5 vezes maior do que para soluções de ácido nítrico e ácido nítrico + cromato de potássio, respectivamente. Este fato indica que a estabilidade da camada repassivante e não a espessura deve ser o fator determinante da eficiência de repassivação.

Palavras-chave: Aços inoxidáveis; Corrosão; Passivação.

STUDY OF THE REPASSIVATION EFFICIENCY OF A FERRITIC STAINLESS STEEL IN DIFFERENT OXIDIZING MEDIA

Abstract

The present work deals with the reforming efficiency of passive layers on stainless steel surfaces using different passivating agents. Samples of ferritic stainless steel AISI grade 430 in 2B condition were polished with # 600 emery paper to remove the passive layers. After this, the samples were submitted to repassivation treatments in four different oxidizing media to induce formation of a new passive film. The new passive layers were studied using the Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) technique in order to determine the efficiency of formation in terms of layer thickness and relative stability. The results show that three of the four passivating solutions tested promote complete film restoration in terms of layer thickness. However, the original passivating layer showed to be more stable, with dissolution times 3,5 and 2,5 times better than nitric acid solutions. This fact advices that layer stability should be a better index to qualify repassivation efficiency.

Key-words: Stainless steels; Corrosion; Passivation .

¹ *Contribuição técnica ao 62º Congresso Anual da ABM – Internacional, 23 a 27 de julho de 2007, Vitória – ES, Brasil.*

² *Doutor em Engenharia Metalúrgica, DEMET/UFMG – In Memoriam*

³ *Ph.D., Professor Associado da UFMG*

1 INTRODUÇÃO

Dentre os diversos materiais que possuem resistência à corrosão os aços inoxidáveis exibem a propriedade chamada *passividade*. Este fenômeno de superfície é devido à formação de um filme protetor originado por uma progressiva reação eletroquímica entre os átomos do metal e o meio corrosivo. Neste contexto, os aços inoxidáveis são protegidos por esse fino filme de oxi-hidróxidos chamado de “*camada passiva*”.

Os mecanismos de formação da camada passiva, a sua estabilidade, regeneração espontânea e outros aspectos foi um mistério por muito tempo. Só recentemente a ciência da corrosão começou a pesquisar neste campo. Assim, hoje é sabido que metais com fortes tendências de se oxidar, como o cromo contido no aço inox, por exemplo, reagem com as moléculas da água para formar as camadas passivas.⁽¹⁾ Existem também probabilidades de regeneração da camada passiva, em presença de meios corrosivos, em casos de danos acidentais dela.⁽²⁾ Hoje, a tecnologia moderna em indústrias que lidam com proteção das superfícies metálicas, envolve técnicas para induzir a formação de camadas passivas através da exposição das superfícies à ação de soluções oxidantes. Na indústria do aço é prática comum o uso de soluções de ácido nítrico.

Ocasionalmente, durante a expedição ou transporte de peças, chapas, lâminas, etc. de aços inox, pode acontecer a ruptura acidental das camadas passivas ficando as superfícies expostas à ação da intempérie. Embora existam evidências da reformação espontânea do filme protetor, não se sabe, com certeza, como acontece este processo visto que não existem ainda muitos estudos a respeito. O objetivo do presente estudo envolve a determinação da eficiência de reformação da camada passiva num aço ferrítico usando-se diversos agentes oxidantes.

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para os testes foram usadas amostras de um aço inox ferrítico tipo AISI 430 com acabamento industrial classificado como 2B (material laminado a frio, recozido e decapado) industrialmente passivados e com composição química em acordo com a norma ASTM A240. As amostras para teste foram polidas com lixa # 600 com a finalidade de remover a camada passiva. Logo, seguindo normas industriais, a repassivação foi realizada por 15 minutos em diferentes meios oxidantes e temperaturas segundo a seguinte tabela:

Tabela 1 – Meios Passivantes e as respectivas temperaturas

Meio Passivante	Temperatura [°C]
H ₂ O	25
H ₂ O ₂ 30% Vol.	25
HNO ₃ 15% Vol.	60
(15% HNO ₃ + 2% K ₂ Cr ₂ O ₇) Vol.	60

Os dados de corrosão foram obtidos usando-se dois métodos: Evolução do potencial de corrosão Vs. Tempo e diagramas de Impedância Eletroquímica. Os princípios gerais destas duas técnicas estão descritos na literatura.^(3,4) A Impedância Eletroquímica é uma técnica que representa um processo de corrosão de um

sistema metálico usando um circuito eletrônico análogo (circuito equivalente) que consiste de um arranjo de resistores e capacitores. A determinação da formação de um filme protetor, num diagrama de impedância, é realizada a partir de um parâmetro chamado a “capacitância da camada dupla”, C_{dl} , na interface eletrodo/solução.⁽⁵⁾

Com a finalidade de calcular o parâmetro C_{dl} , os testes de corrosão foram realizados usando as próprias soluções passivantes como eletrólitos. Os valores permitiram a determinação das espessuras das camadas passivas reformadas. Para este objetivo foi usado um sistema de medidas de corrosão da EG & G – Princeton Applied Research⁽⁶⁾ com os correspondentes softwares.

A estabilidade relativa das camadas passivas reformadas foi determinada através da medição do “tempo crítico de depassivação química” numa solução 1N de ácido sulfúrico à temperatura ambiente. Para isto foi registrado o tempo transcorrido até o início da evolução de hidrogênio na interface, indicando isto, que o filme passivo foi destruído.

3 RESULTADOS E DISCUSÃO

Os resultados apresentados a seguir foram extraídos do trabalho experimental realizado por Giosa⁽⁷⁾ em sua tese de doutorado no Departamento de Engenharia Metalúrgica da UFMG.

A Tabela 2 mostra os resultados do potencial médio de corrosão, E_{corr} , obtidos em cinco testes para cada condição experimental. Estes valores foram extraídos das curvas potencial/tempo obtidas usando as soluções passivantes. Os mesmos valores foram usados como base para o estabelecimento das curvas de Impedância Eletroquímica.

Tabela 2. Valores médios de E_{corr} nos diferentes meios passivantes

Teste	Solução Passivante	E_{corr} [mV]
1	H ₂ O	64
2	H ₂ O ₂	566
3	HNO ₃	541
4	HNO ₃ + K ₂ Cr ₂ O ₇	829

A Figura 1 mostra um diagrama típico de Impedância Eletroquímica obtido neste trabalho para a determinação da capacitância da camada dupla, C_{dl} , a partir das medições do módulo de impedância, $|Z|$, usando a relação $1/C_{dl}$ para determinar a espessura do filme, X_f .

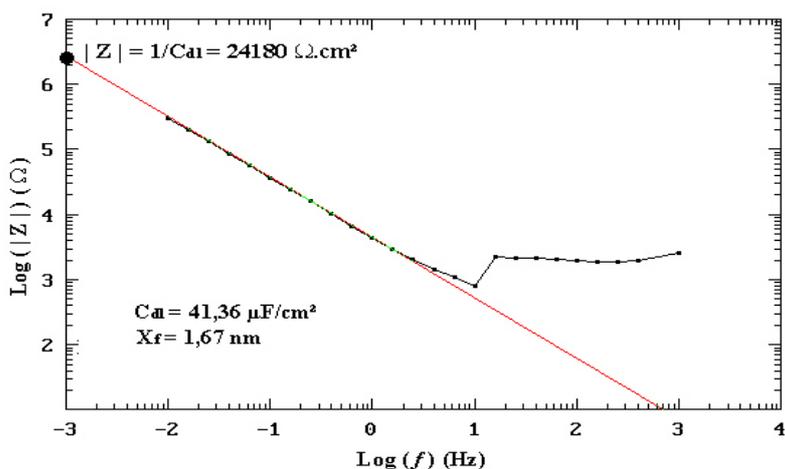


Figura 1. Diagrama Típico de Impedância Eletroquímica usado para a obtenção da Capacitância da camada dupla e a espessura do filme de repassivação

A Tabela 3 mostra os dados de Impedância Eletroquímica obtidos nos testes realizados com os quatro meios passivantes. Os dados representam valores médios de cinco testes para cada condição.

Tabela 3. Parâmetros médios de Impedância Eletroquímica

Teste	Meio passivante	$ Z $ [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	C_{dl} [$\mu\text{F}/\text{cm}^2$]	X_f [nm]
1	H ₂ O	24.180,00	41,36	1,67
2	H ₂ O ₂	39.880,00	25,08	2,75
3	HNO ₃	16.550,00	60,42	1,14
4	HNO ₃ + K ₂ Cr ₂ O ₇	23.370,00	42,79	1,61

Pode ser observado na Tabela 3 que em todas as condições experimentais ocorre a restauração do filme passivante sendo que a oxidação em peróxido de oxigênio promove a formação de um filme com maior espessura do que os formados nas outras soluções de ataque. Para efeitos comparativos foi registrado que a espessura da camada original da amostra padrão era de 1,28 nm, o que indica que em três das quatro condições a camada original foi restaurada completamente.

Os tempos críticos de depassivação, para as amostras consideradas, foram computados através da imersão dos corpos de prova numa solução 1N de ácido sulfúrico. Os resultados são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4. Tempos de depassivação em solução 1N de ácido sulfúrico

Teste	Meio passivante	Tempo de depassivação [min]
1	H ₂ O	1,50
2	H ₂ O ₂	4,00
3	HNO ₃	8,25
4	HNO ₃ + K ₂ Cr ₂ O ₇	10,37

Observe que o índice *tempo de repassivação* fornece uma idéia acerca da estabilidade relativa das camadas de repassivação. Segundo o observado na Tabela 4, a camada formada em solução de HNO₃ + K₂Cr₂O₇ é a que acusa maior estabilidade, isto é, será necessário maior tempo para sua dissolução.

Para efeitos comparativos determinou-se também o tempo de depassivação química de uma amostra padrão com acabamento 2B original na qual não foi efetuada a remoção do filme protetor. Este tempo foi de 27 minutos, o que nos leva a definir que todas as camadas formadas são menos estáveis do que o filme protetor original. Este fato é mais fácil de visualizar no diagrama comparativo dos resultados desta pesquisa mostrado na Figura 2.

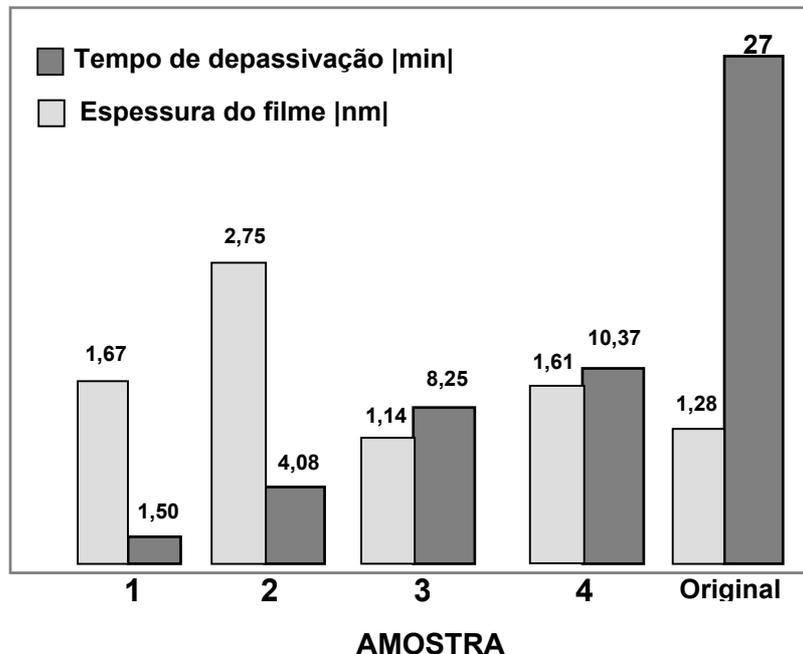


Figura 2. Diagrama Comparativo dos Resultados desta Pesquisa. 1. Passivação em H_2O , 2. em H_2O_2 , 3. em HNO_3 , 4. em $HNO_3 + K_2Cr_2O_7$

Observe, no diagrama da Figura 2, que a estabilidade da película inicial mostrou ser bem mais eficiente do que a das novas, com tempos aproximados de dissolução 3,5 e 2,5 vezes maiores do que para soluções de ácido nítrico e ácido nítrico + cromato de potássio, respectivamente.

4 CONCLUSÕES

Os resultados da presente pesquisa nos permitem estabelecer as seguintes conclusões:

1. A restauração da camada passiva destruída, em superfícies do aço ferrítico 430 estudado, com acabamento original 2B, é possível usando água, peróxido de oxigênio e soluções de ácido nítrico,
2. Em todos os casos, com exceção do uso de uma solução com 15% de ácido nítrico, a espessura da camada original foi completamente restaurada,
3. O uso de peróxido de oxigênio como repassivante, proporcionou uma maior espessura de filme do que os outros oxidantes, inclusive do que a camada original,
4. A estabilidade das camadas formadas com água e peróxido de oxigênio é menor do que as das camadas formadas com soluções de ácido nítrico,
5. A estabilidade das camadas repassivadas em todas as condições desta pesquisa foi consideravelmente menor do que a da camada original. Isto pode indicar que

a estrutura das camadas repassivantes pode ser de uma natureza físico-química diferente da original,

6. O ponto anterior nos leva a concluir que, definitivamente, a qualidade e estabilidade das camadas restauradas, e não a espessura, devem constituir as metas principais dos processos de proteção superficial na indústria dos aços inoxidáveis ferríticos.

REFERÊNCIAS

- 1 MANTEL, M., WIGHTMAL, J. P., Influence of the Surface Chemistry on the Wettability of Stainless Steel, *Surface Interface Analysis*, 21, 595-605 (1994).
- 2 BAROUX, B. Fifth Seminar on Stainless Steels. Aix-Les-Bains (2000).
- 3 BABOIAN, R. *Electrochemical Techniques for Corrosion Engineering*. Houston: NACE (National Association of Corrosion Engineers) (1988).
- 4 EG&G- "Application Note AC-1: Basics of AC Impedance Measurements", EG&G Princeton Applied Research (1984).
- 5 MANSFELD F., KENDIG M.W. and TSAI S., Evaluation of Corrosion Behavior of Coated Metals with AC Impedance Measurements, *Corrosion* 38, 9 (1982).
- 6 EG & G Princeton Applied Research. Model 342 C: Softcorr corrosion Measurement Software: Preliminary Operating Manual and Model 398: Software for Electrochemical Impedance Measurements, New Jersey: Princeton (1986).
- 7 GIOSA J.A. , Influência de Diferentes Meios Oxidantes na Repassivação de um Aço Inoxidável Ferrítico Tipo AISI 430, Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais / UFMG, (2003)