

INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE DE VARREDURA NOS PARÂMETROS DE RESISTÊNCIA A CORROSÃO POR PITE DO AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO UNS S31600¹

Nathália Leibel²
Rodrigo Magnabosco³

Resumo

O objetivo deste trabalho é determinar os parâmetros de resistência à corrosão por pite em solução 0,6M de cloreto de sódio (NaCl) do aço UNS S31600 solubilizado, sob diferentes velocidades de varredura de potencial durante a polarização cíclica, verificando a influência desta nos parâmetros medidos. Nesta pesquisa percebeu-se que diferentes velocidades de varredura na realização dos ensaios não alteram os parâmetros ligados à corrosão por pite, tais como: potencial de pite (E_{pite}), potencial de proteção 1 (E_{prot1}), potencial de proteção 2 (E_{prot2}), densidade de corrente no potencial de pite (i_{pite}) e a área do laço de histerese das curvas de polarização (U). Quando avaliado o potencial de circuito aberto (E_{ca}) nota-se grandes desvios, causa essa que pode ser explicada devido o pouco tempo de imersão das amostras (5 minutos), que não permitiu o equilíbrio entre superfície e solução. Percebeu-se também que a morfologia dos pites é arredondada e larga, podendo também apresentar-se na forma rendilhada. Com o aumento da velocidade de varredura o tamanho dos pites vai diminuindo devido ao pouco tempo para sua formação.

Palavras-chave: Corrosão por pite; Polarização cíclica; Velocidade de varredura; Aço inoxidável austenítico.

INFLUENCE OF POTENTIAL SCANNING RATE IN PITTING CORROSION RESISTENCE OF THE UNS S 31600 STAINLESS STEEL

Abstract

This work studies the influence of potential scanning rate in pitting corrosion resistance of the UNS S31600 stainless steel through cyclic polarization tests in 0,6M sodium chloride (NaCl) aqueous solution. It was concluded that different scanning rates do not change pitting corrosion resistance parameters: pitting potential (E_{pite}), protection potential 1 (E_{prot1}), protection potential 2 (E_{prot2}), current density at pitting potential (i_{pite}) and area of the hysteresis loop (U). The open circuit potential (E_{ca}), however, showed large deviations, which can be explained by the short time of immersion before measurement (5 minutes). It was also detected that the pit morphology is round and large, and sometimes presented a lacy pattern. The size of the pits decreased with the increase of scanning rates due to reduction in polarization period to pit formation.

Key words: Pitting corrosion; Cyclic polarization; Potential scanning rate; Austenitic stainless steel.

¹ Contribuição técnica ao 64º Congresso Anual da ABM, 13 a 17 de julho de 2009, Belo Horizonte, MG, Brasil.

² Aluna de graduação do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais do Centro Universitário da FEI, nathibl@uol.com.br

³ Prof. Dr. do Departamento de Engenharia Mecânica do Centro Universitário da FEI, rodrmag@fei.edu.br

1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis são ligas ferrosas com teores de cromo livre na matriz superiores a 11%, e por isso têm a capacidade de formar película superficial aderente, não porosa e auto-regenerativa, chamada de película passiva; tal película protege o aço da ação de agentes corrosivos, conferindo grande resistência à corrosão. Já os aços inoxidáveis austeníticos recebem esta denominação por apresentarem a fase austenita (a estrutura CFC do ferro) estável inclusive em temperaturas inferiores à ambiente.⁽¹⁾

Também chamada de puntiforme, a corrosão por pite se processa em pontos ou pequenas áreas localizadas na superfície metálica produzindo pites, que são cavidades que apresentam o fundo em forma angulosa e profundidade geralmente maior do que seu diâmetro.⁽²⁾

A presença de pites pode não só provocar vazamentos em tanques, tubulações e recipientes, como também levar a outras causas de falha como corrosão sob tensão, fragilização por hidrogênio, ou fadiga associada à corrosão.⁽³⁾

A corrosão por pite é avaliada por ensaios de polarização cíclica, normalmente conduzidos sob velocidade de varredura de potencial próxima de 1 mV/s como sugerem as normas mais utilizadas para realização de ensaios de polarização^(4,5) onde também se encontra um tempo mínimo de imersão das amostras de 5 minutos a 55 minutos. Deste modo, o estudo da forma das curvas de polarização por pite em função da velocidade de varredura se faz necessário, verificando a influência deste parâmetro de ensaio na determinação do comportamento a corrosão por pite de aços inoxidáveis.

2 MATERIAL E MÉTODOS

O material foi adquirido como chapa de 2 mm de espessura, e sua composição pode ser constatada na Tabela 1.

Tabela 1. Composição química (% em massa) do aço em estudo

Cr	Ni	Mo	Mn	C	Si	Cu	P	S	Fe
16,0	9,65	1,94	1,18	0,038	0,35	0,11	0,027	0,003	balanço

Amostras de chapa como recebida, após laminação a frio, foram cortadas e embutidas em resina termofixa de cura quente (baquelite), gerando corpos-de-prova com área exposta variando de 0,4 cm² a 0,5 cm² que foram usados para análise metalográfica e ensaios de polarização cíclica.

Os corpos-de-prova sofreram lixamento até 500 *mesh* e para isso foi utilizada a máquina ABRAMIN do Centro de Desenvolvimento de Materiais Metálicos da FEI (CDMatM-FEI). Em seguida os corpos-de-prova foram polidos utilizando pasta de diamante de granulometrias 6µm, 3µm e 1µm sempre utilizando como lubrificante das etapas de polimento álcool etílico, também na máquina ABRAMIN.

Para a revelação microestrutural, foi feito ataque eletrolítico com solução de 10% de ácido oxálico, a 6 Vcc de diferença de potencial por aproximadamente 30 segundos. Após o ataque, as amostras foram lavadas com água corrente e, em seguida, a superfície a ser observada foi seca através de evaporação com álcool etílico absoluto e jato de ar quente. A análise metalográfica foi feita com o auxílio de microscópio óptico LEICA.

Os ensaios de polarização cíclica foram conduzidos em solução 0,6M (3,5 % em massa) de cloreto de sódio (NaCl), naturalmente aerada. Cada solução foi usada para 6 ensaios e depois descartada, evitando assim contaminações. Com o auxílio do potenciostato AUTOLAB20 do Centro de Laboratórios Químicos da FEI (CLQ-FEI), foi realizada a polarização cíclica das amostras. Foi utilizado o eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência e como contra-eletrodo uma barra de platina de 1,75 cm² de área. O eletrodo de trabalho foi constituído pelas amostras polidas até obtenção do acabamento anteriormente descrito.

Após o polimento, as amostras foram lavadas com água destilada e deionizadas e secas com álcool etílico e jato de ar quente; em seguida foram imersas na solução 0,6 M de NaCl, naturalmente aerada, iniciando a polarização após 5 minutos de imersão, partindo do potencial de circuito aberto gerado e realizando varredura contínua e ascendente do potencial, revertendo o sentido de varredura quando a densidade de corrente anódica atingiu 10⁻³ A/cm²; o ensaio foi encerrado quando se atingiu o potencial de circuito aberto inicialmente medido. Foram estudadas 5 velocidades de varredura: 0,01 mV/s, 0,1 mV/s, 1 mV/s, 10 mV/s e 30 mV/s.

Ao final da polarização, os corpos-de-prova foram lavados com água destilada e deionizada, sendo então secos com álcool etílico absoluto e jato de ar quente para posterior observação por microscopia óptica.

Os ensaios foram repetidos seis vezes por velocidade de varredura, e a partir deles foram determinados os potenciais de pite (E_{pite}), de proteção (E_{prot1} e E_{prot2}) e de circuito aberto (E_{ca}), a densidade de corrente no início da formação dos pites (i_{pite}) e a área do laço de histerese das curvas de polarização (U), comparando-se os resultados obtidos em diferentes velocidades de varredura. A morfologia de pites foi avaliada por microscopia óptica.

3 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

A fim de se ter um registro da microestrutura do material polarizado foi realizado um ataque químico em uma amostra com ácido oxálico. A Figura 1 mostra linhas de deformação devido ao encruamento do material anterior à recristalização do mesmo, e também seus contornos de grão. Nota-se que a microestrutura é homogênea e típica do aço AISI 316 encruado, sem locais preferenciais para o início da corrosão por pite que pudessem prejudicar as análises eletroquímicas posteriores.

Devido ao grande tempo de ensaio na velocidade de 0,01 mV/s foram feitos apenas três ensaios de polarização cíclica nesta velocidade. A Figura 2 mostra resultados característicos obtidos a partir dos ensaios. Em (a) tem-se a curva obtida, onde é possível identificar alguns parâmetros como potencial de pite, potencial de circuito aberto, potenciais de proteção 1 e 2. No entanto não foi possível obter potenciais de proteção 1 e 2 para todas as curvas, uma vez que nem todas completaram o ciclo esperado. Em (b) as amostras foram fotografadas macroscopicamente para melhor visualização da corrosão ocorrida em sua superfície.

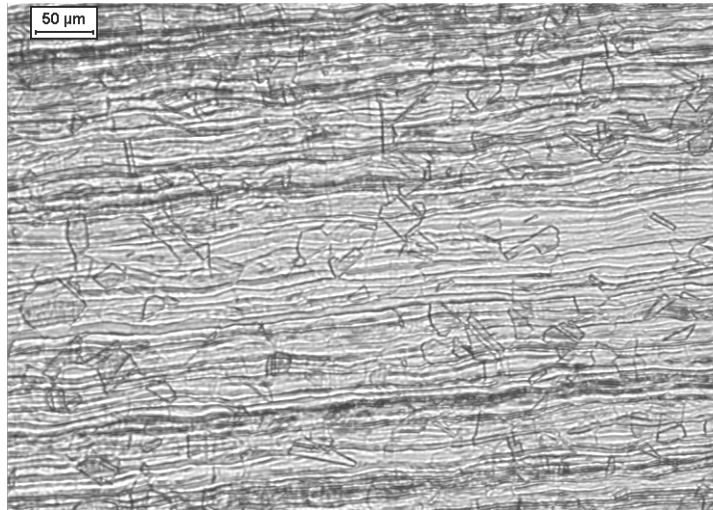
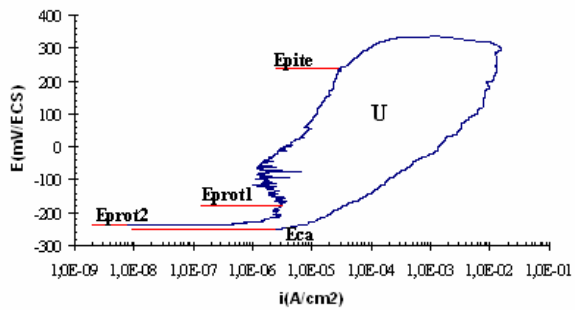


Figura 1. Microestrutura do AISI 316 após ataque eletroquímico com ácido oxálico.



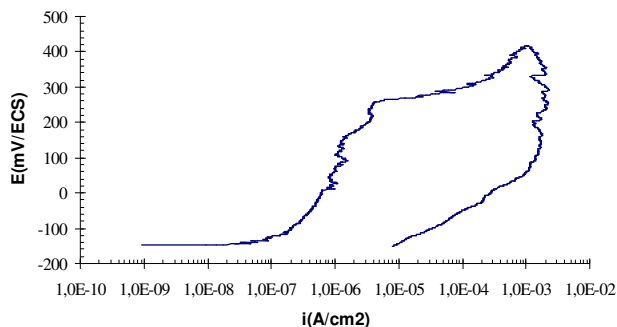
(a)



(b)

Figura 2. (a) Curva obtida pelo ensaio de polarização cíclica da amostra 1 em 0,01mV/s. (b) Foto representativa da corrosão ocorrida na amostra.

A Figura 3 (a) mostra as curvas geralmente obtidas a partir de ensaios feitos a 0,1 mV/s. Analisando a forma dos pites encontrados (b) observa-se formas arredondadas e largas. Já as Figuras 4 (a) e (b) mostram resultados obtidos a partir de ensaios feitos a 1 mV/s. Mais uma vez pode-se observar parâmetros ligados a corrosão por pite, assim como a forma dos pites encontrados (neste caso, arredondada, apresentando também em alguns casos forma rendilhada).

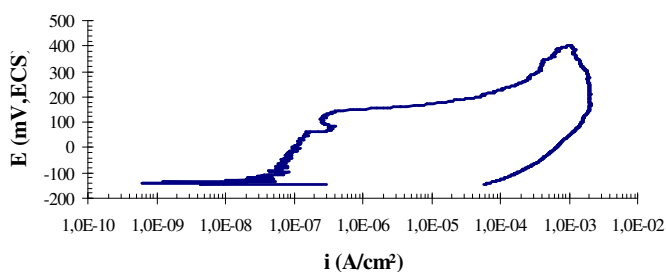


(a)

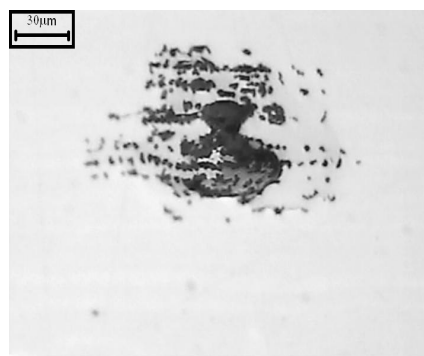


(b)

Figura 3. (a) Curva obtida pelo ensaio de polarização cíclica da amostra 1 em 0,1 mV/s. (b) Foto representativa do pite encontrado na amostra.



(a)



(b)

Figura 4. (a) Curva obtida pelo ensaio de polarização cíclica da amostra 1 em 1mV/s. (b) Foto representativa do pite encontrado na amostra.

As Figuras 5 (a) e (b) mostram resultados obtidos a partir de ensaios feitos a 10 mV/s. Os tipos de pite encontrados nas amostras, em sua maioria, são de forma arredondada, apresentando também formas rendilhadas. Observou-se que o tamanho dos pites decresce, devido ao menor tempo que os mesmos têm para se desenvolver já que a velocidade de varredura de potencial aumenta. As Figuras 6 (a) e (b) mostram resultados obtidos a partir de ensaios feitos a 30 mV/s, onde observações semelhantes podem ser realizadas.

Os resultados obtidos de potenciais de pite, de proteção 1 e 2 e de circuito aberto, além de tendência à repassivação e densidade de corrente no potencial de pite podem ser observados na Tabela 2.

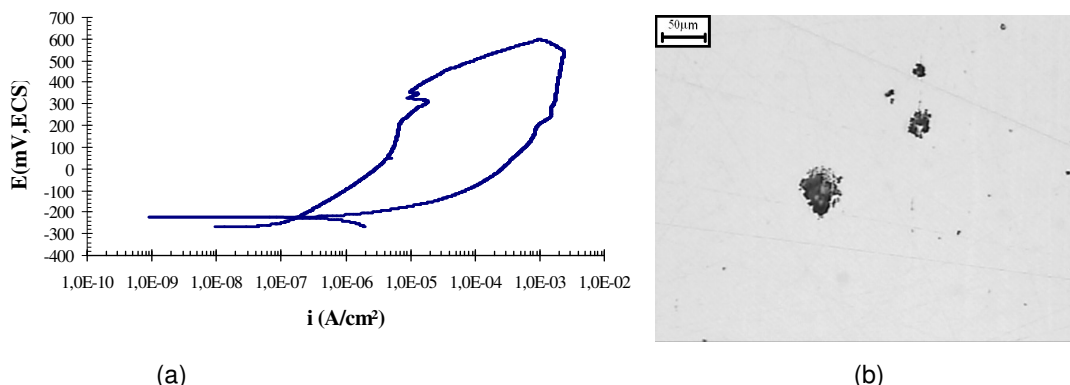


Figura 5. (a) Curva obtida pelo ensaio de polarização cíclica da amostra 1 em 30 mV/s. (b) Foto representativa do pite encontrado na amostra.

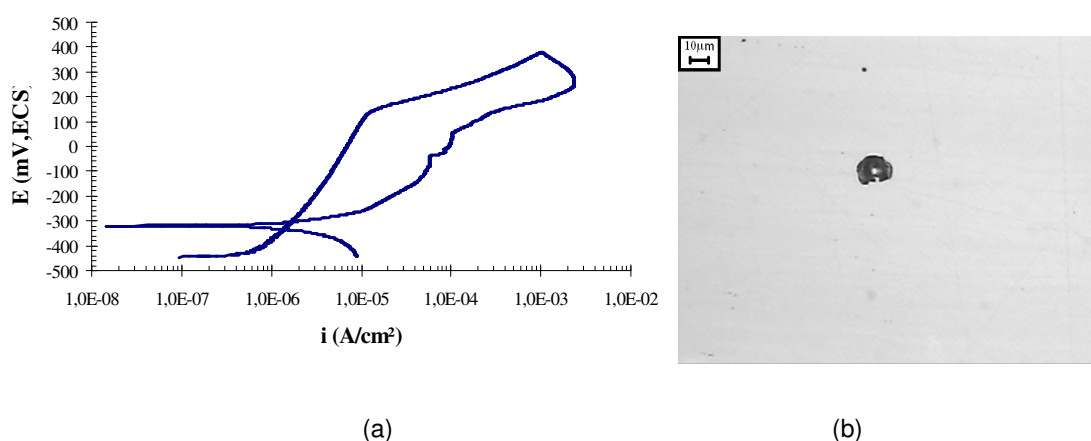


Figura 6. (a) Curva obtida pelo ensaio de polarização cíclica da amostra 3 em 30 mV/s. (b) Foto representativa do pite encontrado na amostra.

Tabela 2. Valores médios dos parâmetros obtidos das curvas de polarização

Velocidade (mV/s)	0,01	0,1	1	10	30
E_{pite} (mV/ECS)	241,6±117	283,3±70,5	189±120	379±55	252±101
i_{pite} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	5,7±7,6	18,6±15,8	23±48	1±4	1±8
E_{prot1} (mV/ECS)	-105±65	-105±65	-107±68	-181±21	-135±89
E_{prot2} (mV/ECS)	-198,3±38	-206±50	-178±72	-216±30	-190±82
U (W/cm^2)	0,043±0,066	0,012±0,014	0,323±0,097	1,12±0,22	0,308±0,23

4 DISCUSSÃO

A partir dos dados da Tabela 2, é possível a criação dos gráficos das Figuras 7 a 11 que mostram a variação destes parâmetros com a velocidade de varredura imposta.

Na Figura 7 tem-se o comportamento de E_{pite} com a variação da velocidade de varredura. Os valores encontrados se apresentam de forma irregular. Em 1 tem-se o valor médio de E_{pite} e em 2 e 3 respectivamente os valores dos desvios padrão médios. Fazendo uma análise através dessas informações, os valores obtidos se encontram dentro do intervalo de erro obtido, podendo ser considerados regulares, o que permite concluir que valores de E_{pite} não dependem da velocidade de varredura empregada.

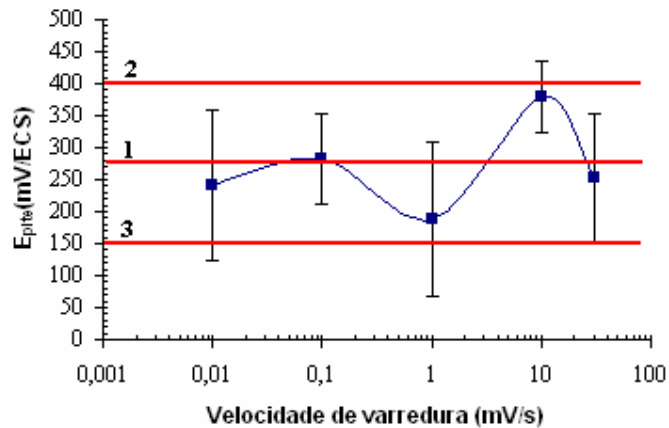


Figura 7. Gráfico do potencial de pite em função da velocidade de varredura.

Na Figura 8 tem-se i_{pite} de acordo com a velocidade de varredura imposta. De todos os parâmetros analisados, este é o que se comporta de forma mais regular, apesar do maior desvio na velocidade de 1 mV/s, provavelmente associado a pequenas oscilações de temperatura e umidade do ar no instante do polimento das amostras, o que poderia alterar a característica da película passiva formada sobre as amostras antes da imersão; tal ocorrência deverá ser avaliada em trabalhos futuros, que repetição de ensaios nestas condições. Tem-se na figura o valor médio de i_{pite} , e seus desvios, dados esses representados pelas retas 1, 2 e 3 respectivamente.

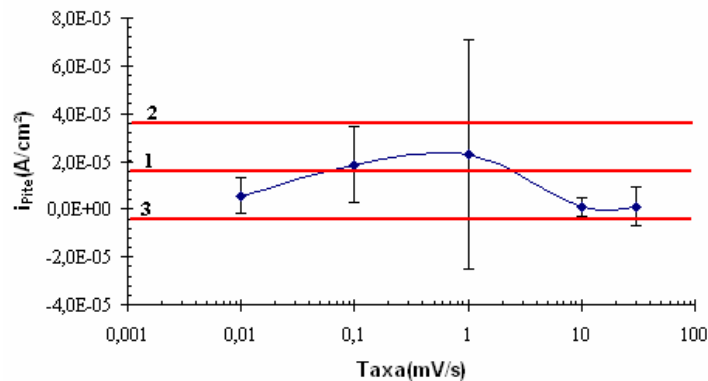


Figura 8. Gráfico da densidade de corrente em função da velocidade de varredura.

Já na Figura 9, o parâmetro analisado de acordo com a velocidade de varredura é E_{prot1} . Seguindo a tendência da maior parte dos parâmetros já descritos, o potencial de proteção 1 apresenta-se de forma irregular, o que não pode levar a conclusão de haver aumento ou queda brusca nos valores encontrados, se novamente for considerado o intervalo de erro dos desvios encontrados. Novamente o menor desvio pode ser observado em 10mV/s. Na Figura, tem-se em 2 o valor médio de E_{prot1} , e em 1 e 3 os desvios do valor médio desse parâmetro, de onde conclui-se que não há influência monotônica da velocidade de varredura na variação de E_{prot1} .

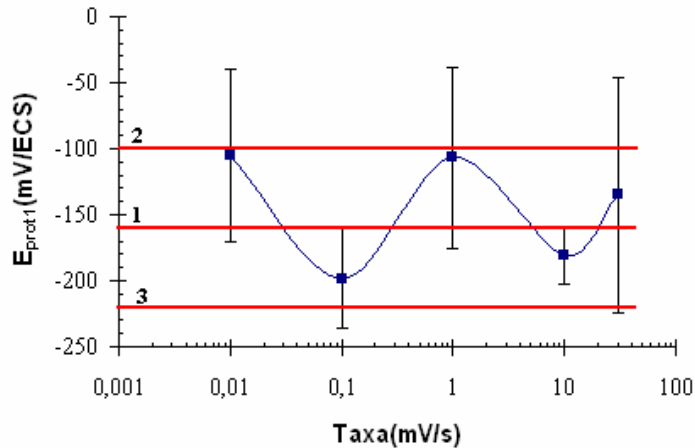


Figura 9. Gráfico do potencial de proteção 1 em função da velocidade de varredura.

Já na Figura 10, o parâmetro analisado de acordo com a velocidade imposta é E_{prot2} . A irregularidade dos valores encontrados é menor do que os encontrados em E_{prot1} , se desconsiderados os resultados obtidos na velocidade de 0,01 mV/s. Tem-se na figura o valor médio de E_{prot2} , e seus desvios representados pelas retas 2, 1 e 3 respectivamente. Mais uma vez conclui-se que os a maioria dos valores médios encontrados estão dentro da faixa considerada pelas retas, portanto pode-se dizer que pode ser obtido um valor médio do parâmetro independentemente da velocidade de varredura analisada. Dessa forma, considerando sua regularidade e valores médios, os valores encontrados em qualquer uma das velocidades serão aproximadamente os mesmos. Contudo, considerando os resultados, poder-se-ia observar uma tendência à diminuição do potencial de proteção com o aumento da taxa de varredura, embora esta não seja contínua, com clara evidência de maiores potenciais de proteção para a taxa mais lenta testada.

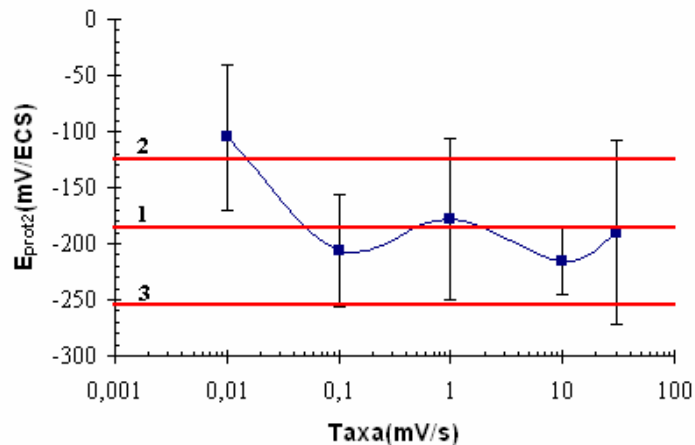


Figura 10. Gráfico do potencial de proteção 2 em função da velocidade de varredura.

Por fim, na Figura 11 tem-se a área do laço de histerese (ou tendência à repassivação) variando de acordo com a velocidade de varredura. Diferentemente da maioria dos gráficos, neste parâmetro encontra-se regularidade. Os valores médios e de desvio padrão podem ser contemplados nas retas 1, 2 e 3 respectivamente. Mais uma vez os dados obtidos encontram-se dentro do intervalo

considerado. Sendo assim, devido sua regularidade e valores médios, os números obtidos em qualquer uma das velocidades será aproximadamente o mesmo. Os dados sugerem um aumento do desvio com a taxa de varredura, o que pode ser explicado pela maior variabilidade associada a estas taxas. Esta tendência é evidente na Figura 11 bem como uma diminuição na tendência à repassivação com a taxa de varredura entre 0,01 e 1 mV/s.

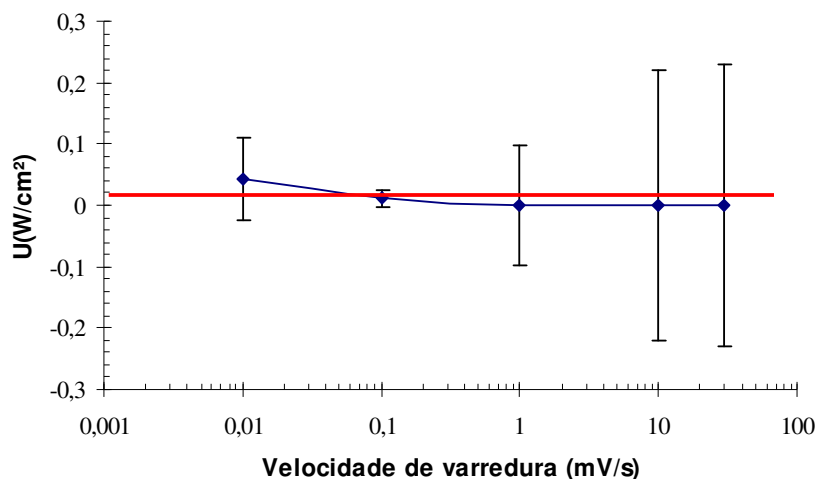


Figura 11. Gráfico da tendência à repassivação em função da velocidade de varredura.

5 CONCLUSÕES

Do presente trabalho pode-se concluir que a diferença na velocidade de varredura aparentemente não é um fator que leva a alteração de valor de parâmetros ligados à corrosão por pite. Contudo, há grande variação nos valores de cada parâmetro, comparando-se as diferentes velocidades de varredura empregadas para obtenção dos mesmos, que podem ter sido gerados pelo tempo insuficiente de imersão anterior à polarização, indicando a necessidade de novos estudos sobre a influência do tempo de imersão anterior à polarização nas formas das curvas de polarização cíclica. Conclui-se ainda que a morfologia dos pites se apresenta de forma arredondada e em alguns casos rendilhada, diminuindo seu tamanho conforme o aumento da velocidade empregada, devido ao menor tempo para sua formação.

Agradecimentos

À Deus em primeiro lugar por sempre me permitir chegar a lugares mais distantes.
Aos meus pais e meu irmão pela torcida, incentivo, paciência e compreensão.
Ao professor Dr. Rodrigo Magnabosco pela amizade, oportunidade, empenho e conhecimento transmitido.
A Daniella Calusco, pela amizade, risadas e troca de experiências.
Aos técnicos do CDMatM-FEI (Centro de Desenvolvimento de Materiais Metálicos do Centro Universitário da FEI) pelo imenso carinho, e ajuda incondicional.
Aos técnicos do CLQ-FEI (Centro de Laboratórios Químicos do Centro Universitário da FEI) pela disposição e atenção ao longo do projeto.
Ao Centro Universitário da FEI e ao PBIC (Programa de Bolsas de Iniciação Científica) pelo incentivo à pesquisa.

REFERÊNCIAS

- 1 SEDRIKS, A. J. Corrosion of stainless steels. 2. ed. New York : John Wiley, 1996, cap.1,4.
- 2 GENTIL, V. CORROSÃO. Rio de Janeiro: LTC, 1996, p. 39.
- 3 MAGNABOSCO, R. Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF 2205). 2001. Tese. (Doutorado em Engenharia) - Escola Politécnica de São Paulo, Universidade de São Paulo, São Paulo. 181p.
- 4 ASTM G45-94, "Standard Reference Test Method for Making Potenciostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements", ASTM – American Society for Testing and Materials, Philadelphia, USA, 1999, pp.1-12.
- 5 ASTM G61-86, "Standard Reference Test Method for Conducting Cyclic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys", ASTM – American Society for Testing and Materials, Philadelphia, USA, 2003, pp.1-5.