

# UTILIZAÇÃO DE DIFERENTES TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS PARA DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL DE PITE DO AÇO AISI 316 EM SOLUÇÃO SALINA<sup>1</sup>

Pedro Henrique Barbosa de Oliveira Nogueira<sup>2</sup>  
Mônica Maria de Abreu Mendonça Schwartzman<sup>3</sup>  
Fábio Abud Mansur<sup>4</sup>  
Hanna Lauar<sup>5</sup>

## Resumo

A elevada resistência de aços inoxidáveis austeníticos à corrosão quando expostos a soluções aquosas é atribuída à formação de um filme protetor de óxido de ferro e cromo em sua superfície. Entretanto, a resistência deste filme é determinada pelas condições do ambiente no qual aço é exposto. É conhecido que os aços inoxidáveis podem se tornar suscetíveis à corrosão por pites quando expostos a soluções que contenham íons agressivos como os íons cloreto devido à quebra local da passividade. A corrosão por pite é uma forma de corrosão localizada que consiste na formação de cavidades (pites) de pequena extensão e razoável profundidade. O presente trabalho mostra os resultados de ensaios eletroquímicos conduzidos com o objetivo de obter o potencial de pite do aço inoxidável austenítico AISI 316. Foram realizados ensaios potenciostáticos e potenciodinâmicos em solução salina NaCl 3,5% à temperatura ambiente. Os resultados mostraram que a determinação do potencial de pite pela técnica potenciostática foi mais precisa.

**Palavras-chave:** Corrosão; Aço inoxidável; Aço inoxidável austenítico; Cloreto de sódio

## USING DIFFERENT ELECTROCHEMICAL TECHNIQUES FOR DETERMINING THE PITE POTENTIAL OF AISI 316 STEEL IN SALINE SOLUTION

### Abstract

A high resistance of austenitic stainless steel to corrosion when exposed to aqueous solutions is attributed to the formation of a protective film of oxide of iron and chromium on the surface. However, the resistance of this film is determined by the environmental conditions in which steel is exposed. It is known that stainless steels may become susceptible to pitting corrosion when exposed to solutions containing aggressive ions such as chloride ions due to the breakdown of passivity site. The pitting corrosion is a localized form of corrosion which consists in forming cavities (pits) of small size and reasonable depth. The present work shows the results of electrochemical tests conducted for the purpose of obtaining the pitting potential of AISI 316 austenitic stainless steel. Assays were performed potentiostatic and potentiodynamic saline in 3.5% NaCl at room temperature. The results showed that the determination of the pitting potential by potentiostatic tecnic was more precise.

**Key words:** Corrosion; Stainless steel; Pitting corrosion; Austenitic stainless steel.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 68<sup>o</sup> Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil.

<sup>2</sup> Estudante de Química Tecnológica. UFMG. Bolsista de Iniciação Científica. Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear. Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.

<sup>3</sup> Engenheira Química, Dra. Engenheira Química. Tecnologista. Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear. Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.

<sup>4</sup> Engenheiro Metalurgista. Mestrando Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear. Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.

<sup>5</sup> Estudante de Engenharia Química – PUC-MG. Bolsista de Iniciação Científica. Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear. Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

Aço inoxidável é o nome dado à família de aços resistentes à corrosão e ao calor contendo no mínimo 10,5% de cromo. Enquanto há uma variedade de aços carbono estrutural e de engenharia atendendo a diferentes requisitos de resistência mecânica, soldabilidade e tenacidade, há também uma grande variedade de aços inoxidáveis com níveis progressivamente maiores de resistência à corrosão e resistência mecânica. Isso é resultado da adição controlada de elementos de liga, cada um deles originando atributos específicos com relação à resistência mecânica e possibilidade de resistir a diferentes meios ambientes. Os tipos de aço inoxidável podem ser classificados em cinco famílias básicas: ferrítico, martensítico, austenítico, dúplex e endurecível por precipitação.<sup>(1)</sup>

O aço inoxidável AISI 316L se classifica como aço cromo-níquel molibdênio, austenítico, não-temperável, não-magnético. Possui resistência à oxidação até a temperatura de 875 °C, porém a resistência à corrosão intercrystalina é garantida até a temperatura de 300 °C. A presença de molibdênio na composição química deste aço eleva sua resistência mecânica, além de aumentar a resistência ao ataque corrosivo em meios clorados e não oxidantes.<sup>(2)</sup>

Esse aço é destinado a fabricação de peças que exigem alta resistência à corrosão, tais como válvulas, tubos, recipientes, equipamentos hospitalares e farmacêuticos, peças para a indústria química, petrolífera, têxtil, de laticínios, frigorífica, de tintas, etc. É indicado para a utilização em ambientes onde exista o ataque de substâncias corrosivas, tais como ácidos sulfúricos, ácidos sulfurosos, banhos clorados, soluções alcalinas, soluções salinas etc.<sup>(2)</sup>

A resistência à corrosão do aço 316L se deve principalmente à formação de um filme passivo protetor, que se caracteriza por uma fina camada de óxido formada na superfície do metal que o separa do eletrólito, diminuindo assim a taxa de corrosão do material.

Metais que se passivam são susceptíveis a processos de corrosão localizada quando ocorre a perda da integridade do filme de óxido formado em sua superfície. Essa instabilidade do filme poderá resultar na ruptura localizada do mesmo promovendo a corrosão por pites. A corrosão por pites é um ataque localizado de uma superfície passiva devido à presença de íons agressivos no eletrólito. Manifesta-se em certos pontos da superfície passiva pela formação de pequenas cavidades (pites)<sup>(4)</sup> que aceleram o processo de degradação do material gerando rupturas e falhas do metal.

Neste trabalho foram investigados três métodos distintos na determinação do potencial de pite do aço AISI 316L. Foram utilizados dois ensaios potenciostáticos baseados na variação da densidade de corrente com o tempo quando se aplica um determinado potencial de eletrodo e o ensaio de polarização anódica potenciodinâmica.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

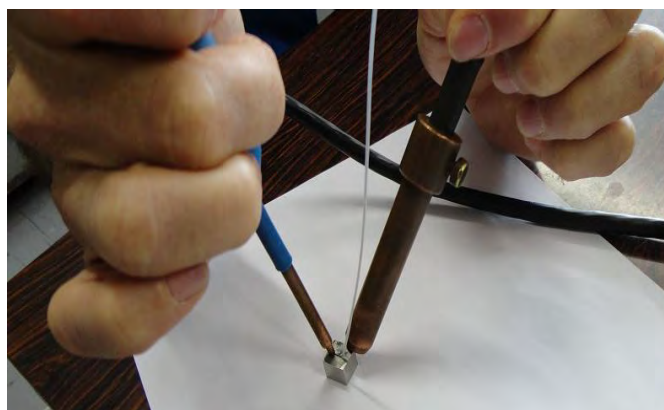
### 2.1 Material Empregado

Para a realização deste estudo, foram utilizadas amostras com dimensões aproximadas de 10 x 10 x 10 mm de aço inoxidável 316L com sua composição nominal descrita na Tabela 1.

**Tabela 1:** Composição nominal do aço inoxidável 316L<sup>(3)</sup>

Aço	Cr(%)	Ni(%)	C(%)	Si(%)	Mn(%)	P(%)	S(%)	Mo(%)
316L	16-18	10-14	0.03	1.0	2.0	0.45	0.03	2.0-3.0

As faces laterais das amostras foram lixadas manualmente com lixa de carbetto de silício em granulometria de 600# e medidas com um paquímetro. Após o lixamento, foi soldado um fio de níquel encapado com teflon por meio da técnica de solda ponto, para o estabelecimento de contato elétrico (Figura 1)



**Figura 1** – Detalhe do procedimento de soldagem de um fio de níquel na amostra do aço 316L para realização do contato elétrico.

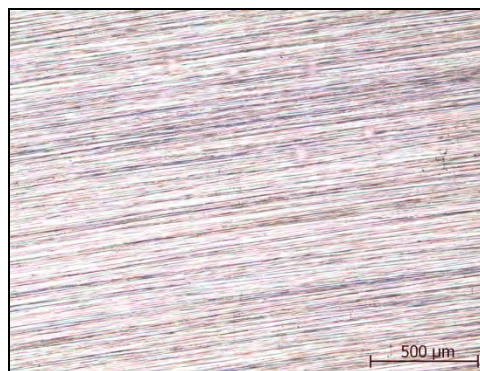
Após a soldagem, as amostras foram embutidas a frio empregando resina epóxi e deixadas em repouso por 12 horas. Na Figura 2 são apresentadas as amostras preparadas para serem lixadas e posteriormente utilizadas nos ensaios eletroquímicos de corrosão.



**Figura 2** – Amostras de aço inoxidável 316L após o embutimento a frio.

Antes de cada ensaio, as amostras foram lixadas utilizando uma poltriz automática, obedecendo a sequência de granulometria de 220#, 400# e 600#. Foram utilizadas lixas de carbetto de silício. Após o lixamento, cada amostra foi limpa com álcool etílico, lavada com água destilada e secada.

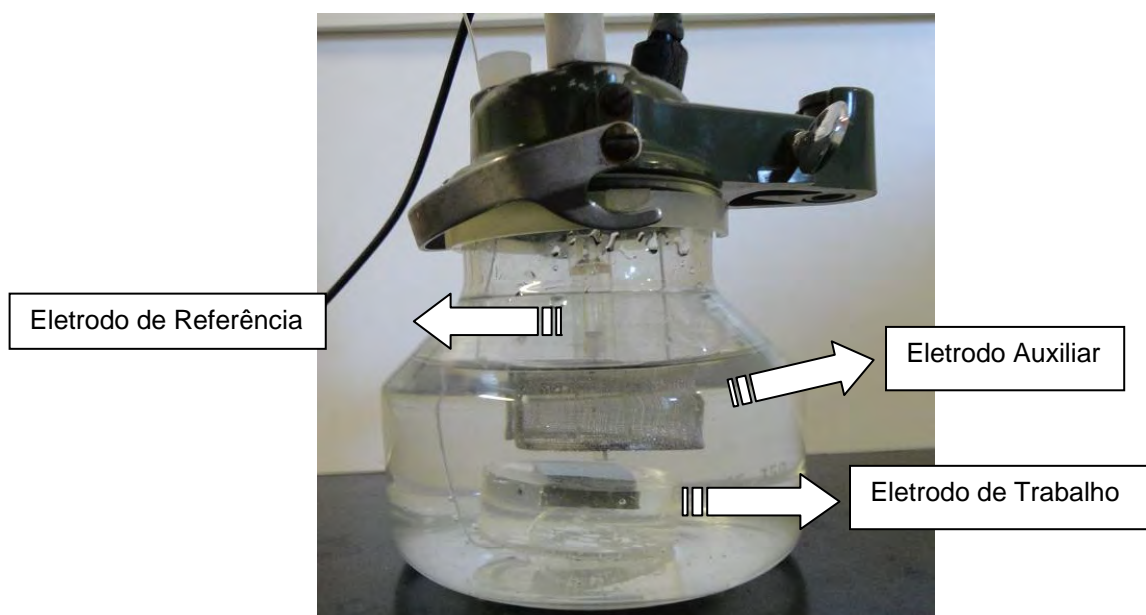
Em seguida foi realizada a observação das superfícies em microscópio ótico para verificar a presença de riscos ou defeitos (Figura 3). Posteriormente, as amostras foram submetidas aos ensaios eletroquímicos.



**Figura 3** - Figura representativa do aspecto de uma amostra utilizada nos ensaios eletroquímicos de corrosão. Aumento 50x.

## 2.2 Ensaios Eletroquímicos

O eletrólito empregado nos ensaios eletroquímicos consistiu de uma solução naturalmente aerada de NaCl 3,5 %, à temperatura de  $23 \pm 2$  °C e pH de  $6.8 \pm 0,2$ . Esses foram conduzidos em célula eletroquímica com montagem de três eletrodos, utilizando-se como eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl 3 mol/L) e um eletrodo auxiliar de platina (Pt) (Figura 4).



**Figura 4** - Célula eletroquímica utilizada nos ensaios de corrosão.

Os ensaios eletroquímicos foram realizados empregando-se o potenciostato/galvanostato Autolab® PGSTAT 12 e os *software* General Purpose Electrochemical System (GPES) e NOVA AutoLab para os ensaios potenciodinâmicos e potenciostáticos respectivamente.

### 2.2.1 Polarização anódica potenciodinâmica

Os ensaios de polarização anódica potenciodinâmica foram realizados de acordo com a Norma ASTM G5-94.<sup>(5)</sup> A amostra foi imersa na solução de ensaio durante 10 minutos, iniciando-se a polarização a partir de 20mV abaixo do potencial de circuito aberto. A varredura contínua e ascendente do potencial foi realizada com uma velocidade de 0,5 mV/s até uma densidade de corrente de  $10^{-3}$  A/cm<sup>2</sup> fosse atingida.

O potencial próximo ao de pite foi considerado como aquele onde ocorresse um acentuado aumento da densidade de corrente. O ensaio foi realizado em uma única amostra e repetido por 3 (três) vezes.

### **2.2.2 Técnica Potenciostática**

Na técnica potenciostática, aplicou-se às amostras potenciais anódicos crescentes discretos e, em cada potencial, registrou-se o decaimento da corrente com o tempo. Para potenciais inferiores ao potencial de pite a corrente decaiu continuamente com o tempo, enquanto no potencial de pite e em potenciais superiores, após o decaimento inicial, a corrente passou a aumentar com o tempo.<sup>(6)</sup>

Neste ensaio, a amostra foi imersa na solução durante 5 minutos e, foram aplicados potenciais na faixa de 100 mV a 300 mV. Para cada valor de potencial aplicado registrou-se a densidade de corrente em função do tempo durante 5000 s.

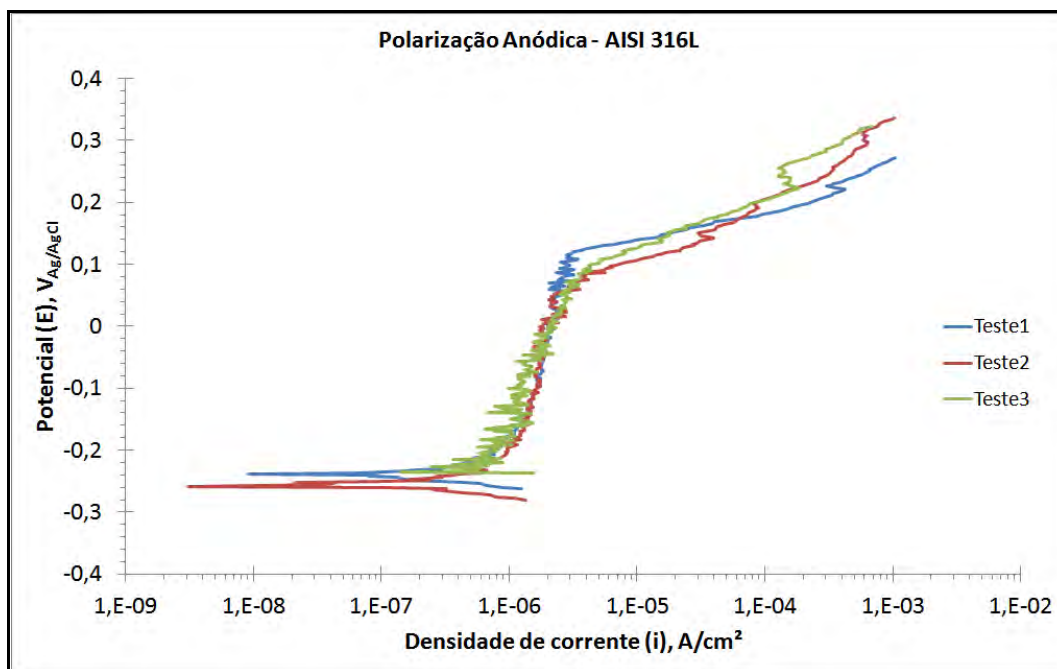
### **2.2.3 Ensaio *Stair-step***

Outra forma de se avaliar o potencial de pite empregando-se técnica potenciostática é denominada *stair-step*. Nesta técnica, pequenos incrementos de potencial de eletrodo são impostos à amostra a partir do potencial de circuito aberto e a densidade de corrente é registrada durante um determinado tempo. O processo é repetido até que a densidade de corrente aumente bruscamente. Para potenciais menores que o potencial de pite ( $E_{\text{pite}}$ ) a densidade de corrente se mantém em baixos valores (valores similares ao da densidade de corrente de passivação) mas quando o potencial atinge ou ultrapassa o  $E_{\text{pite}}$  ocorre um aumento brusco da densidade de corrente com o tempo.<sup>(7)</sup>

Nesse ensaio, a amostra foi inicialmente imersa na solução durante 2 h. Logo após, o potencial foi elevado em 50 mV, a cada 1 h, a partir do potencial de corrosão, sendo registradas as variações da densidade de corrente em função do tempo até ocorrer o aumento brusco na densidade de corrente.

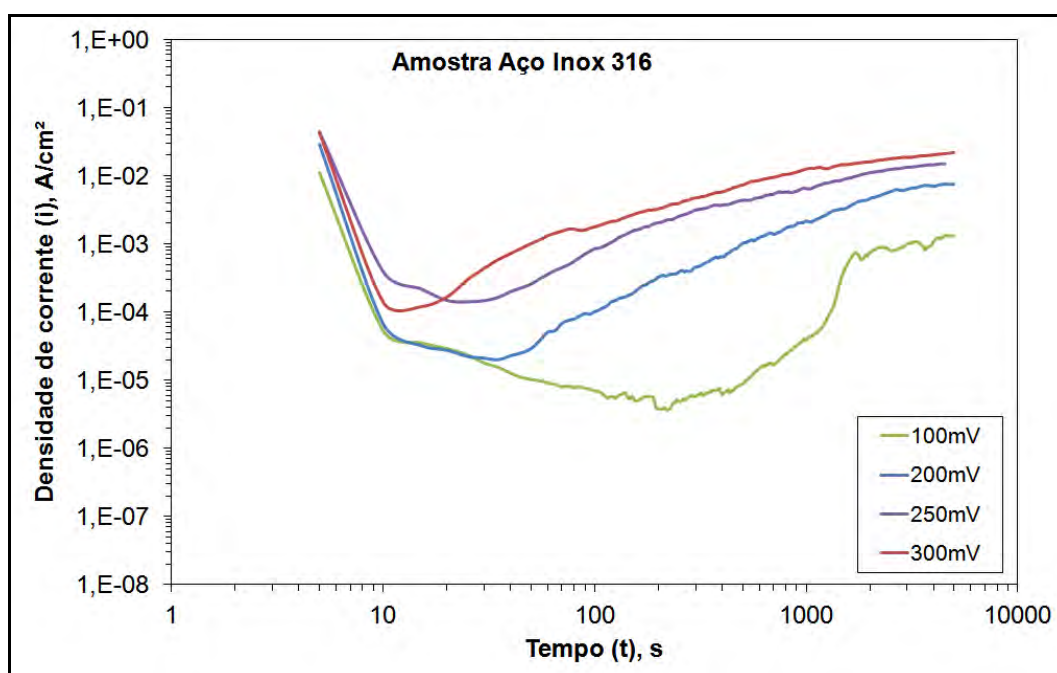
## **3 RESULTADOS**

Na Figura 5 são mostradas as curvas de polarização anódica potenciodinâmica da amostra de aço AISI 316L em solução contendo cloreto de sódio 3,5% naturalmente aerada à 25°C.



**Figura 5** - Curvas de polarização anódica potenciodinâmica do aço inox 316L à 25°C em meio de NaCl 3,5%.

Na Figura 6 estão dispostas as curvas obtidas nos ensaios de polarização potencioestática nos potenciais de 100mV, 200mV, 250mV e 300mV.



**Figura 6** – Resultados obtidos em ensaios potencioestáticos para o aço inoxidável 316L em meio de NaCl 3,5% a 25°C.

Na Figura 7 são mostradas as curvas obtidas no ensaio potencioestático “stair-step” realizado com a amostra de aço 316L, em solução naturalmente aerada de NaCl 3,5%, à temperatura ambiente.

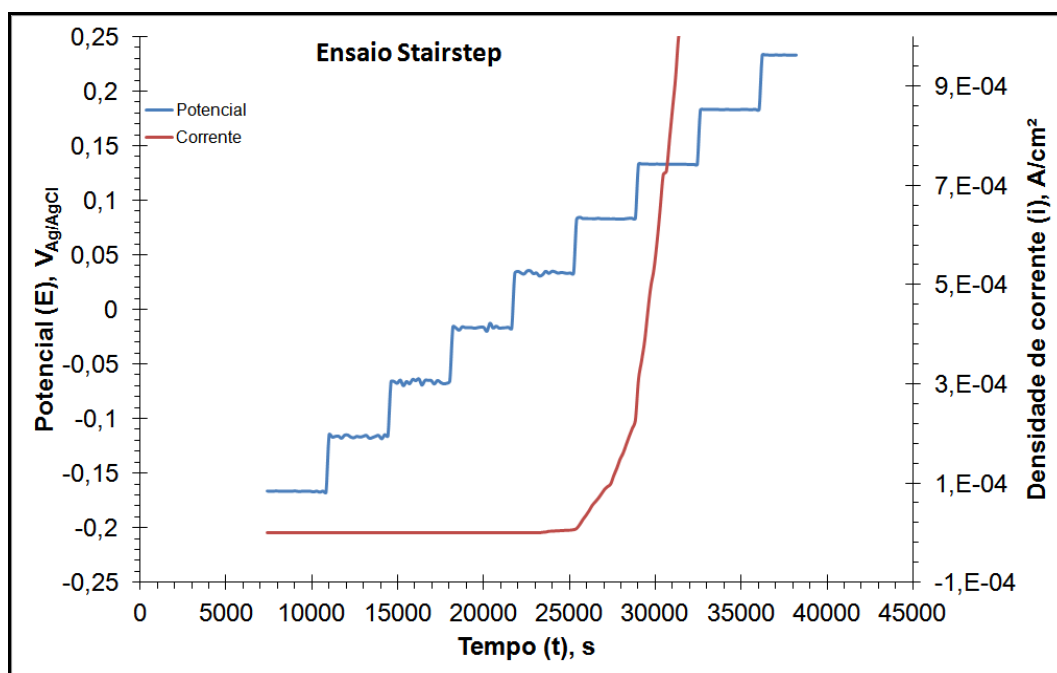


Figura 7 - Resultado obtido no ensaio potencioestático “stair-step” do aço AISI 316L em meio de 3,5% de NaCl naturalmente aerada à 25°C.

## 4 DISCUSSÃO

### 4.1 Polarização Anódica Potenciodinâmica

Avaliando as curvas de polarização obtidas, verificou-se que as amostras apresentaram valores de potencial de corrosão similares. Todas as amostras passivaram no meio de estudo sendo evidenciado pelo valor da densidade de corrente da ordem de  $10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>, tal região é chamada de “região passiva”, ou seja, o material encontra-se protegido de ataques do meio.

Em potenciais próximos a 100 mV houve um aumento brusco na densidade de corrente indicando a desestabilização da camada e iniciação do processo de nucleação de pite. Na tabela 2 estão dispostos os parâmetros obtidos nas diferentes regiões das curvas, onde  $E_{corr}$  é o potencial de corrosão e  $E_{pite}$  é o potencial onde ocorreu o aumento brusco da densidade de corrente e a formação de pites no material.

Tabela 2 : Potenciais de corrosão e pite obtidos na polarização anódica potenciodinâmica

Teste	$E_{corr}(mV)$	$E_{pite}(mV)$
1	-230	120
2	-256	94
3	-234	106
Média	$-242 \pm 17$	$107 \pm 18$

### 4.2 Polarização Anódica Potenciostática

Na avaliação do potencial de pite pelo método potenciostático observou-se o tempo no qual ocorreu um aumento da densidade de corrente (chamado de *tempo de indução* -  $\tau$ ). A relação entre o potencial de eletrodo e o inverso do tempo de indução ( $1/\tau$ ) é normalmente linear, podendo-se determinar o

potencial de pite através da extrapolação da reta para  $1/\tau = 0$ ; o que representa que o tempo de nucleação de pite é infinito.

Os dados obtidos foram dispostos em um gráfico (Figura 8) Potencial (E) versus  $1/\tau$  onde “ $\tau$ ” é o tempo de indução, ou seja, tempo onde a corrente aumenta bruscamente.

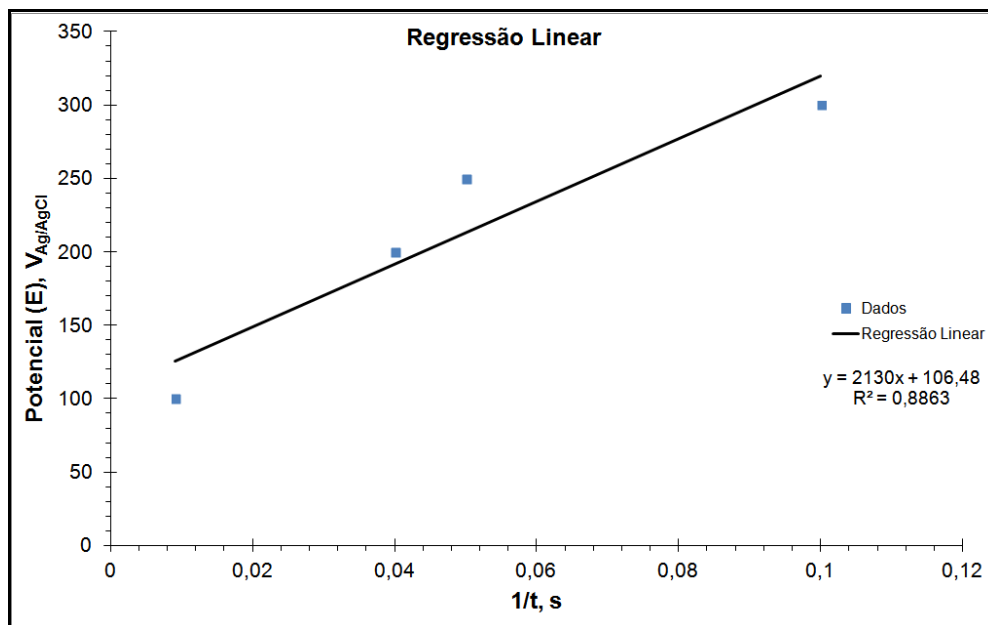


Figura 8 – Regressão linear com os dados obtidos nas curvas de polarização potencioestática

O valor do Potencial de pite obtido pela extrapolação da reta até o eixo das coordenadas foi de aproximadamente  $106 \text{ mV}_{Ag/AgCl}$ .

### 4.3 Polarização Potencioestática Stair-step

A nucleação de pites é um fenômeno estocástico, que ocorre com maior probabilidade quanto mais perto do potencial de quebra da camada passiva o material se encontra. Utilizando a técnica *Stair-step* com incrementos de  $50 \text{ mV}_{Ag/AgCl}$  a cada 3600 s, o potencial foi mantido por um tempo maior do que na técnica potenciodinâmica, o que aumentou a probabilidade de nucleação de pites. Pela técnica *stair-step*, verificou-se que o valor do potencial de pite para o aço AISI 316L em solução naturalmente aerada de NaCl 3,5%, à temperatura ambiente foi de  $130 \text{ mV}_{Ag/AgCl}$ .

Na Tabela 3 apresenta-se os valores dos potenciais de pite do aço inoxidável austenítico 316L obtidos em solução naturalmente aerada de NaCl 3,5%, à temperatura ambiente. Observa-se que os valores dos potenciais de pite obtidos pelas técnicas de polarização anódica potenciodinâmica e potencioestática foram muito similares. A técnica potencioestática *Stairstep*.

Tabela 3 – Comparação dos potenciais de pite do aço 316L em solução naturalmente aerada de NaCl 3,5% empregando-se diferentes técnicas eletroquímicas

Técnica utilizada	Potencial de pite (mV)
Polarização Anódica Potenciodinâmica	$107 \pm 18$
Polarização Anódica Potencioestática	106
Potencioestática <i>Stairstep</i>	130



## 5 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi investigado, através de técnicas eletroquímicas, o efeito dos íons cloreto presente em uma solução de cloreto de sódio 3,5% na quebra de passividade e corrosão localizada do aço inoxidável austenítico AISI 316L à em solução naturalmente aerada de NaCl 3,5%, à temperatura ambiente. Observou-se que o valor do potencial de pite obtido no método potenciostático foi menor do que aqueles obtidos por outros métodos, uma vez que o mesmo corresponde a uma situação em que o tempo para a ocorrência da nucleação do pite é infinito. Nos demais métodos existe a componente cinética do processo, que faz com que a nucleação do pite somente seja detectada após ter sido ultrapassado o potencial de pite.

### Agradecimentos

O autor agradece a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo suporte financeiro.

### Referências:

- 1 Tipos de aços inoxidáveis. Disponível em <http://www.abinox.org.br/upfiles/arquivos/biblioteca/tipos-de-acos-inoxidaveis.pdf>. Acesso em: 30 fev. 2013
- 2 Aço inoxidáveis. Disponível em <http://www.favorit.com.br/produtos/categoria/acos-inoxidaveis/aco-aisi-316-aisi-316-l>. Acesso em 30 fev. 2013
- 3 R. A. Lula. *Stainless Steel*. Natrona Heights: Carnes, 1986.
- 4 Gemelli, E. Corrosão de materiais metálicos e sua caracterização. Rio de Janeiro: LTC, 2001. p. 57.
- 5 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements (ASTM G5-94). In: Annual Book of ASTM Standards, West Conshohocken, U.S.A.: ASTM, Reapproved 2011.
- 6 Wolyneç, Stephan. Técnicas eletroquímicas em corrosão. São Paulo: Edusp, 2002.. p. 149.
- 7 Marques. A. R. Estudo de materiais alternativos para aplicação em sistemas de próteses odontológicas com conexões magnéticas. 2009. 96p. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear-Materiais) – Universidade de São Paulo, 2009.