

AVALIAÇÃO DO EFEITO DA TEXTURA SUPERFICIAL NA CORROSÃO POR PITES DO AÇO AISI 316 EMPREGANDO-SE TÉCNICA ELETROQUÍMICA E PERFILOMETRIA ¹

Mônica Maria. A. M. Schwartzman²

Cristina Godoy³

Ana Letícia B. C. Costa⁴

Rafael. D. Mancosu⁵

Thiago O. Ornelas⁶

Resumo

A suscetibilidade à corrosão por pites depende, dentre outros, de fatores como o potencial eletroquímico, temperatura e rugosidade superficial. Neste trabalho foram realizados estudos sobre a influência da rugosidade superficial na corrosão por pites através da aplicação de técnicas eletroquímicas e de perfilometria tridimensional. Ensaios de polarização potenciodinâmica anódica foram empregados no aço inoxidável AISI 316 com acabamentos superficiais de 600 mesh, 1200 mesh e 1 μm em solução aquosa de NaCl 3,5% p/v à temperatura de 30°C. Após estes ensaios de corrosão, imagens topográficas das texturas superficiais do material foram obtidas e a densidade e profundidade dos pites determinados. As imagens topográficas das texturas superficiais do material mostraram a presença de vales e picos de diferentes amplitudes, evidenciando que superfícies mais rugosas apresentaram pites mais profundos no meio estudado.

Palavras-chave: Aço AISI 316; Corrosão por pite; Eletroquímica; Perfilometria.

EVALUATION OF THE EFFECT OF THE SURFACE ROUGHNESS IN THE PITTING CORROSION OF THE STAINLESS STEEL 316 USING ELECTROCHEMISTRY TECHNIQUES AND TRIDIMENSIONAL PERFILOMETRY

Abstract

The pitting corrosion susceptibility depends on factors such as electrochemistry potential, temperature and superficial rugosity. In this work, studies about the surface roughness influence in the pitting corrosion were been performed using electrochemistry techniques and tridimensional perfilometry. Anodic potenciodynamic polarization was applied in stainless steel AISI 316 with superficial finishing of 600 mesh, 1200 mesh and 1 μm in NaCl 3,5% wt/v aqueous solution at temperature of 30°C. After these experiments, topographic images of superficial textures were obtained and the area, volume and depth of the pits were determined. The perfilometry analysis indicated that rougher surfaces of the same metal exhibit higher depth of pites.

Key-words: Stainless steel 316; Pitting corrosion; Electrochemistry; Perfilometry.

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

² Dra, Pesquisadora, Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear – CDTN

³ Dra, professora; Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais; UFMG

⁴ Bolsista de iniciação científica CDTN/CNPq, Departamento de Engenharia Química da UFMG

⁵ Bolsista de pós-doutorado FAPEMIG; Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais; UFMG

⁶ Bolsista de iniciação científica Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais; UFMG

1 INTRODUÇÃO

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 como também pela composição e acabamento superficial do material.

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, ocorrendo em determinados pontos (sítios) da superfície sendo que o restante do material pode permanecer praticamente sem ser atacada. Desta forma áreas ativas e passivas coexistem na mesma superfície do material.

O mecanismo de formação de pites em aços inoxidáveis pode ser dividido em três etapas consecutivas: iniciação, propagação metaestável e propagação estável de pites. A etapa de iniciação está relacionada principalmente com a quebra local do filme de óxido da camada passiva na presença de anions agressivos do meio. A taxa de corrosão é aumentada quando ambientes mais agressivos são produzidos pela própria reação de corrosão, neste caso, ocorre a formação do FeCl_2 , que ao reagir com a água forma o HCl , provocando a redução de pH do meio para até 2. Nos estágios iniciais de propagação dos pites eles podem ser repassivados espontaneamente. Esta etapa é frequentemente referida como crescimento metaestável de pite. A etapa de propagação estável é alcançada quando a repassivação espontânea não é mais possível.⁽¹⁾

O processo de corrosão por pite é influenciado pela composição química e microestrutural do material, estado da superfície, composição química do eletrólito, temperatura etc. O acabamento superficial é um dos fatores importantes neste tipo de corrosão em materiais metálicos.⁽³⁻⁶⁾ Segundo Burstein e Pistorius⁽³⁾ uma superfície rugosa do mesmo metal terá menor potencial de pite do que aquelas com acabamento superficial mais refinado. A rugosidade da superfície afeta o número de sítios disponíveis para o aparecimento de pites metaestáveis e para a transformação destes em pites estáveis. A um dado potencial eletroquímico, o número de sítios disponíveis para a criação de pites metaestáveis se eleva quando o acabamento superficial é mais rugoso.^(4,5)

A ocorrência da corrosão por pite é observada apenas em potenciais acima do potencial de pite o qual pode ser utilizado para a comparação de diferentes sistemas metal/meio. O potencial de pite pode ser determinado eletroquimicamente utilizando-se técnicas potenciodinâmicas ou potencioestáticas. No método potenciodinâmico uma curva de polarização anódica é obtida utilizando-se uma taxa de varredura de potencial constante. O valor do potencial corresponde ao aumento súbito da corrente

Este trabalho teve como objetivo ampliar o conhecimento sobre a influência da rugosidade superficial na corrosão por pites através das técnicas de polarização anódica potenciodinâmica e perfilometria tridimensional. O material estudado foi o aço AISI 316 com acabamentos superficiais de 600 mesh, 1.200 mesh e 1 μm em solução aquosa de NaCl 3,5% p/v à temperatura de 30°C.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Amostras do aço inoxidável AISI 316 foram cortadas de uma chapa de 5 mm de espessura. As topografias iniciais das superfícies foram obtidas pelo lixamento com carbetto de silício e polimento até pasta de diamante. Os acabamentos superficiais estudados foram 600 mesh, 1.200 mesh e 1 μm . Foram utilizadas 5 (cinco) amostras para cada acabamento final. O eletrólito escolhido para o estudo consistiu de uma solução desaerada de NaCl 3,5% p/v preparada com água destilada e NaCl com grau analítico.

As curvas de polarização anódica potenciodinâmica foram levantadas utilizando-se um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT20 acoplado a um microcomputador. Os ensaios foram realizados em célula eletroquímica convencional com eletrodo de referência de Ag/AgCl 1,0 mol./L e contra-eletrodo de Platina. A área de exposição nominal das amostras foi em torno de 0,8 cm^2 . Antes da realização dos ensaios, foi realizado o borbulhamento de nitrogênio na solução durante 30 minutos. Todas as varreduras anódicas foram realizadas a uma taxa de 1,67 mV/s. O potencial inicialmente aplicado foi de -0,20 V em relação ao potencial de corrosão, estabelecido após 50 minutos de imersão. A temperatura utilizada nos ensaios foi de 30°C. A varredura de potencial foi realizada até que a densidade de corrente se aproximasse de 30 mA, proporcionando o crescimento de um número adequado de pites estáveis no material. A mesma metodologia foi utilizada por Pequet, Malki e Baroux,⁽⁷⁾ que também fixaram o valor da densidade de corrente final para estudar a corrosão por pites em material com diferentes acabamentos superficiais. Todos os ensaios foram realizados em triplicatas para se garantir a reprodutibilidade dos resultados.

A morfologia das superfícies das amostras foi examinada antes e após os ensaios eletroquímicos utilizando-se microscópio ótico.

Após os ensaios eletroquímicos, as amostras foram submetidas à análise perfilométrica empregando-se o perfilômetro Hommel Tester T4000, com o software Turbo Roughness para aquisição de dados e o software MountainsMap Expert 3.0 para tratamento destes dados. Utilizou-se o apalpador móvel TS2 600 2/60, o qual possui um raio da ponta de 2 μm e uma inclinação de 60°. A área de varredura escolhida foi de 36 mm^2 (6 mm x 6 mm) com distâncias entre cada perfil de 50 μm e velocidade de 0,5 mm/s. Foram obtidas imagens tridimensionais invertidas em relação ao eixo z, correspondentes à área varrida, para melhor visualização dos pites de corrosão. Utilizando-se o recurso de extração de perfis, foram estimadas as profundidades dos dez pites mais profundos, em relação ao plano médio do perfil para cada acabamento superficial estudado.

3 RESULTADOS e DISCUSSÃO

3.1 Análises Eletroquímica e Microscopia Ótica

O espectrômetro Shimadzu de fluorescência de Energia Dispersiva, modelo EDX-720, foi utilizado para identificação da composição química do aço inoxidável AISI 316 e os valores em peso encontrados foram: 18,03% de Cr, 11,64% de Ni, 2,16% de Mo, 1,45% de Mn e o balanço em ferro. Carbono e enxofre não foram analisados.

A Figura 1 apresenta as curvas de polarização anódica potenciodinâmicas obtidas para as amostras do aço AISI 316 em solução de NaCl 3,5% (p/v) a 30°C,

com acabamentos superficiais produzidos por lixamentos até 600 mesh e 1.200 mesh e polimento até 1 μm , respectivamente. Observa-se a tendência de elevação tanto dos potenciais de corrosão como dos potenciais de pite com a diminuição da rugosidade dos materiais.

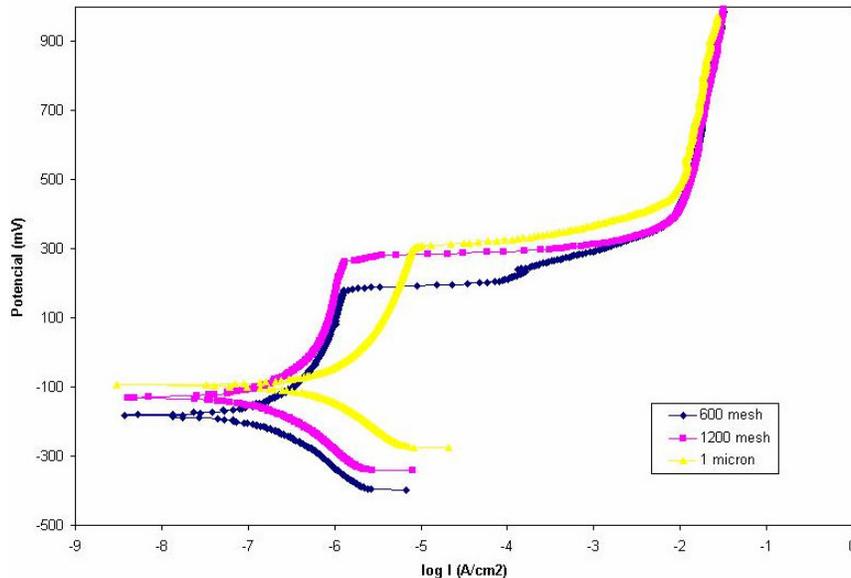


Figura 1. Ensaio potenciodinâmico do aço AISI 316 em NaCl 3,5% a 30°C, com acabamentos superficiais de 600 mesh, 1.200 mesh e 1 μm .

A Tabela 1 apresenta os valores médios dos potenciais de pite obtidos para os diferentes acabamentos estudados. Observa-se que o potencial de pite é menor para superfícies mais rugosas e os acabamentos de 1200 mesh e 1 μm apresentaram valores de potenciais próximos. Este resultado está de acordo com trabalho de Sasaki e Burstein⁽⁵⁾ que mostrou que à medida que se caminha para superfícies polidas, os potenciais de pite tornam-se mais próximos.

Tabela 1. Valores dos potenciais de corrosão e de pite obtidos para os diferentes acabamentos superficiais

| Acabamentos | E_{pite} (mV) | Desvio padrão (mV) |
|-----------------|------------------------|--------------------|
| 600 mesh | 193 | 29 |
| 1.200 mesh | 261 | 38 |
| 1 μm | 299 | 49 |

A Figura 2 apresenta as micrografias das amostras com os diferentes lixamentos e polimento estudados, após a realização da polarização anódica das amostras de aço inoxidável AISI 316 em NaCl 3,5% p/v a 30°C. Observou-se que o diâmetro dos pites formados nas superfícies das amostras lixadas em 600 mesh e 1.200 mesh eram em média pouco maiores do que aqueles existentes nas amostras polidas, mas somente as amostras polidas apresentaram pites de pequenas dimensões (diâmetros menores de 50 μm) distribuídos em sua superfície.

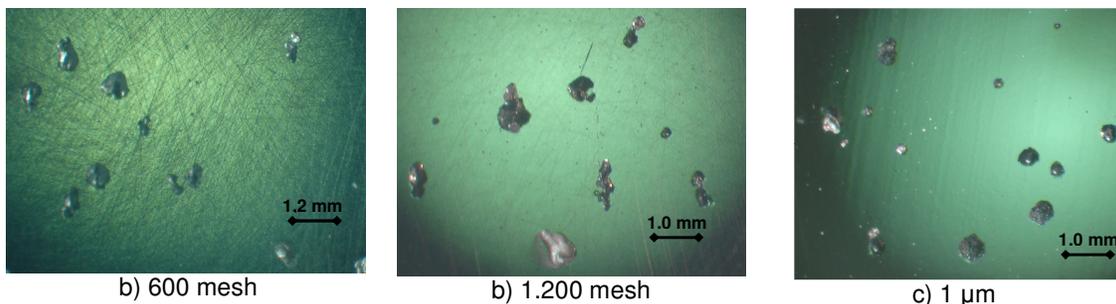


Figura 2. Micrografias das superfícies das amostras do aço AISI 316 após ensaios de polarização anódica potenciodinâmica em NaCl 3,5% a 30°C .

A avaliação da profundidade dos pites foi realizada em um microscópio Leica DM 4500P, utilizando-se o software Leica Application Suite V3.0. O procedimento utilizado foi a focalização da superfície e do fundo do pite utilizando-se o recurso mais sensível do microscópio ótico. A diferença entre as leituras obtidas foi considerada como o valor da profundidade dos pites. A tabela 2 apresenta a média e a razão de aspecto (profundidade/diâmetro) dos dez pites mais profundos para cada acabamento superficial estudado.

Tabela 2. Profundidade média e razão de aspecto (profundidade/diâmetro) dos dez pites mais profundos obtidos por microscopia ótica para os diferentes acabamentos superficiais de 600 mesh, 1.200 mesh e 1 µm do aço AISI 316 em NaCl 3,5%.

| Acabamentos | Profundidade média (µm) | Desvio Padrão (µm) | Razão de Aspecto |
|-------------|-------------------------|--------------------|------------------|
| 600 mesh | 199 | 25 | 0,40 |
| 1.200 mesh | 126 | 31 | 0,23 |
| 1 µm | 62 | 14 | 0,13 |

Os valores obtidos de profundidade média dos pites é corroborado pelos trabalhos de Burstein e Pistorius⁽³⁾ que concluíram que em superfícies mais rugosas os sítios que propiciam a formação de pites são em média mais fechados nos primeiros estágios do crescimento dos pites metaestáveis. E que pites metaestáveis menos abertos restringem a difusão dos cátions metálicos durante a propagação, permitindo que a transição de pite metaestável para estável seja feita a um menor potencial. Os valores das razões de aspecto mostram que todos os acabamentos superficiais apresentaram pites com diâmetros maiores do que as profundidades.

3.2 Análises Perfilométricas

As superfícies invertidas em relação ao eixo z, com acabamentos superficiais de 600 mesh, 1.200 mesh e 1 µm obtidos pela técnica de perfilometria são mostrados na Figura 3. Observa-se que a presença de imperfeições nas superfícies ocasionadas por lixamento e polimento não homogêneos permitiu a formação de pites com maiores diâmetros e/ou de vários pites “aglomerados”. Verifica-se que as superfícies obtidas diferenciaram-se em relação à amplitude total, o que pode ser observado na escala de cada figura, e que as superfícies mais rugosas, ou seja com maiores amplitudes, apresentaram ataques localizados com maior profundidade (pites mais profundos).

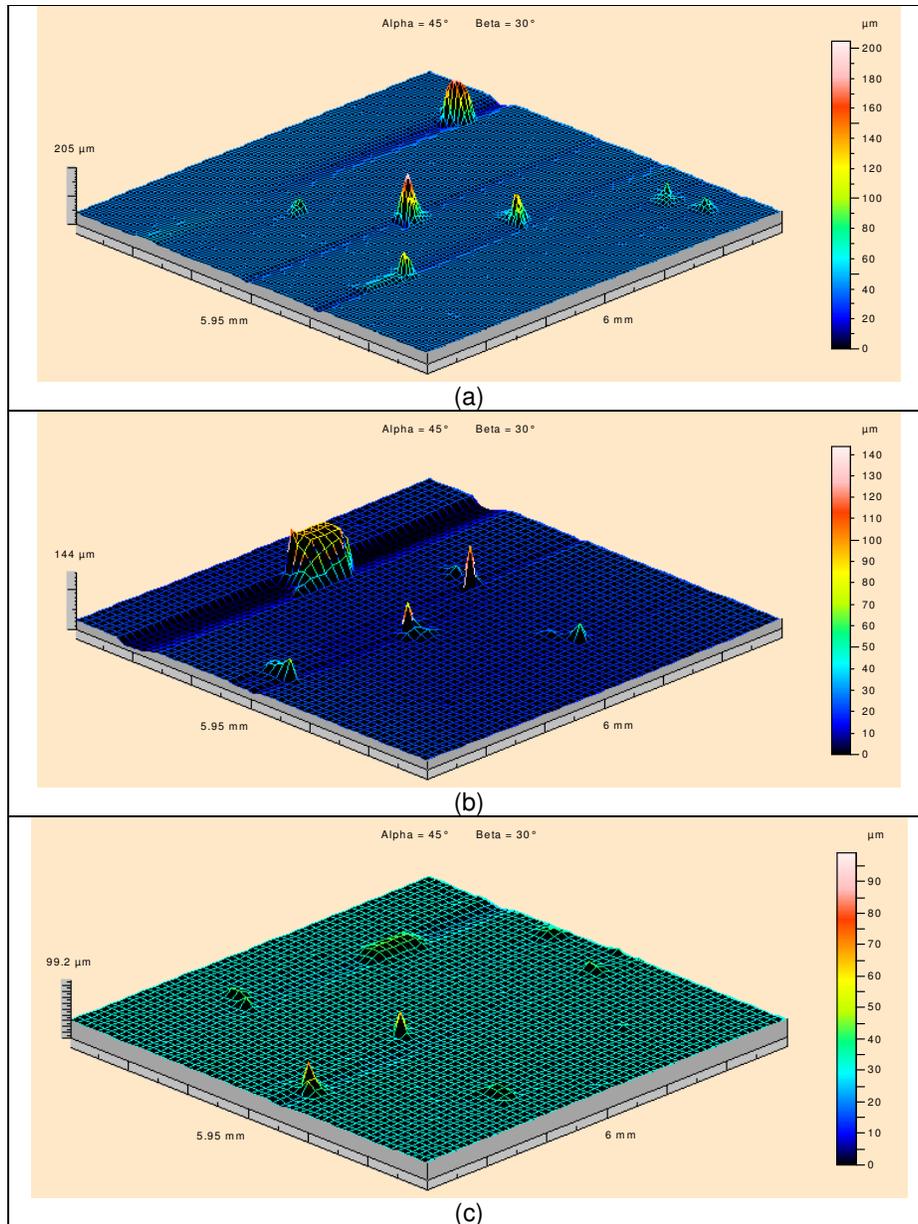


Figura 3. Superfícies invertidas indicando a existência dos pites existentes no aço inoxidável AISI 316 após ensaio de polarização anódica potenciodinâmica em NaCl 3,5%. a) Lixamento até 600 mesh; b) Lixamento até 1.200 mesh; c) Polimento até 1 μm .

A Figura 4 mostra os perfis bidimensionais das regiões que contêm o pite mais profundo encontrado em cada acabamento superficial estudado. Estes confirmam que as superfícies mais rugosas apresentaram vales (pites) com maior profundidade, isto é, 168 μm e 136 μm para as superfícies lixadas até 600 mesh e 1.200 mesh respectivamente e 62,9 μm para as superfícies polidas até 1 μm .

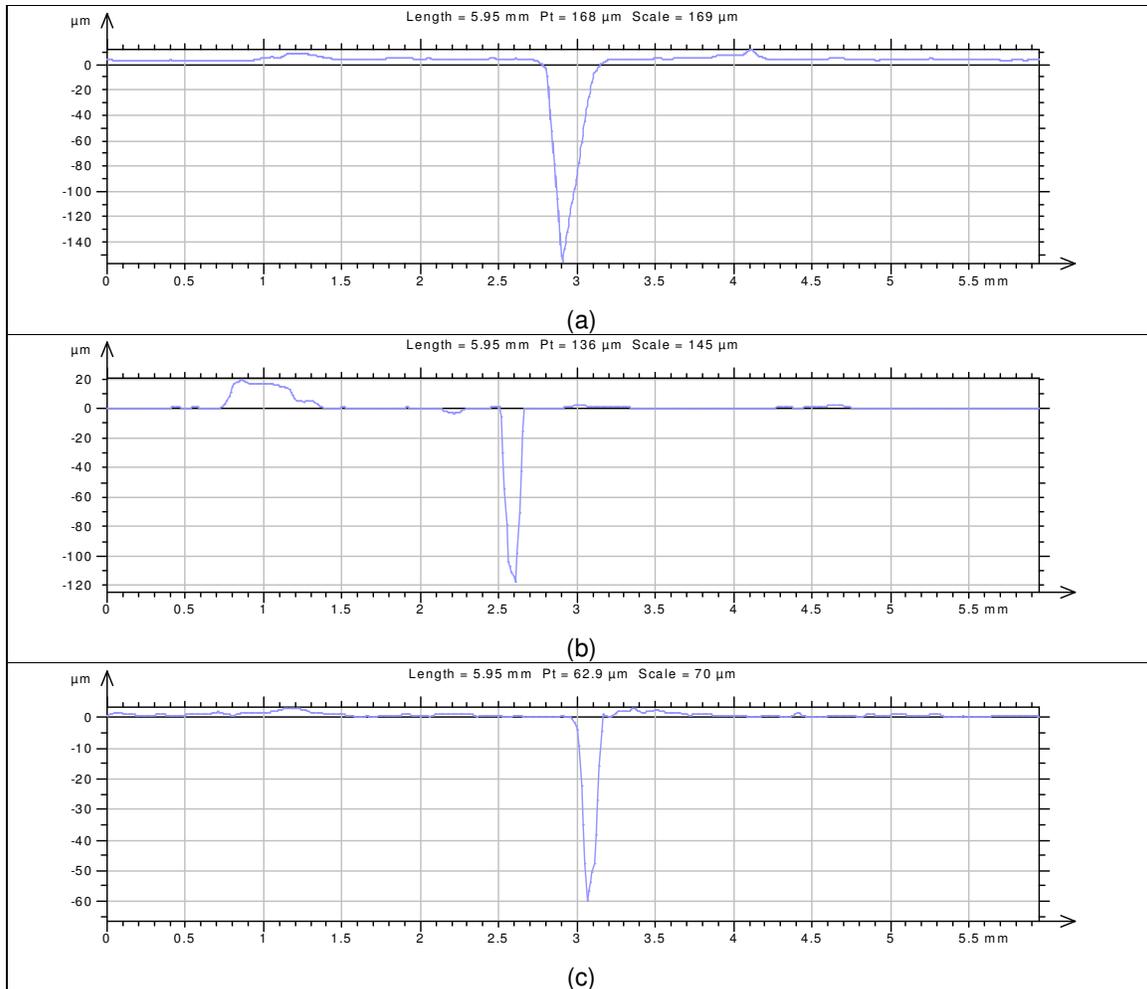


Figura 4. Perfil bidimensional da região que contém o pite mais profundo de amostras de aço inoxidável AISI 316 após ensaio de polarização anódica potenciodinâmica em NaCl 3,5%. a) Lixamento até 600 mesh; b) Lixamento até 1.200 mesh; c) Polimento até 1 μ m.

A Tabela 3 mostra a profundidade média dos pites mais profundos, obtidos por perfilometria 3D, para os diferentes acabamentos superficiais. Embora os valores das profundidades dos pites obtidos pela técnica de microscopia ótica foram diferentes no valor (Tabela 2) dos obtidos por perfilometria (Tabela 3), a mesma tendência foi observada de aumento da profundidade do pite relativo a uma maior rugosidade.

Tabela 3. Profundidade média e razão de aspecto dos dez pites mais profundos obtidos por perfilometria para os acabamentos superficiais de 600 mesh, 1.200 mesh e 1 μ m do aço AISI 316 em NaCl 3,5%.

| Acabamento | Profundidade Máxima Média (μ m) | Desvio Padrão (μ m) |
|------------|--------------------------------------|--------------------------|
| 600 mesh | 144 | 20 |
| 1.200 mesh | 102 | 29 |
| 1 μ m | 47 | 12 |

4 CONCLUSÕES

- A rugosidade é um parâmetro crítico na determinação do potencial de pite dos aços AISI 316 em meios contendo cloretos. Foi observado que superfícies com acabamentos superficiais mais grosseiros apresentam menor potencial de pite.
- A avaliação da profundidade média dos pites formados no aço inoxidável AISI 316 em NaCl 3,5%, realizada por microscopia ótica, mostrou que superfícies com acabamento superficial de 600 mesh apresentaram pites cerca de três vezes mais profundos que as amostras polidas até 1 μm .
- As superfícies obtidas por perfilometria tridimensional, quando invertidas em relação ao eixo z, permitiram a visualização do diâmetro e da profundidade dos pites indicando correlação com os acabamentos superficiais diferenciados.
- Os resultados obtidos pela técnica de perfilometria 3D para avaliação da profundidade dos pites estão em acordo com os obtidos por microscopia ótica. O emprego de análise perfilométrica tridimensional pode representar uma valiosa contribuição no estudo de corrosão por pites.

Agradecimentos

Os autores agradem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais - FAPEMIG, e ao Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento - CNPq, pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- 1 PARDO, A. ; MERINO, M. C.; COY, A.E.; ARRABAL, R.; MATYKINA, E. Pitting corrosion behaviour of austenitic stainless steels – combining effects of Mn and Mo additions. *Corrosion Science* v. 50, p. 1796-1806, 2008.
- 2 FRANKEL, G. S. Vol. 13A, ASM Handbook. In: *Pitting Corrosion, Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection*. ASM International, p 236-241; 2003.
- 3 BURSTEIN, G. T.; PISTORIUS, P. C. Surface roughness and the metastable pitting of stainless steel in chloride solutions. *Corrosion Science* v. 51, n. 5, p. 380-385, 1995.
- 4 HONG, T.; NAGUMO, M. Effect of surface roughness on early stages of pitting corrosion of type 301 stainless steel. *Corrosion Science* v. 39, n. 9, p. 1665-1672, 1997.
- 5 SASAKI, K.; BURSTEIN, G. T. The generation of surface roughness during slurry erosion-corrosion and its effect on the pitting potential. *Corrosion science* v. 38, n. 12, p. 2111-2120, 1996.
- 6 LI, W.; LI, D. Y. Influence of surface morphology on corrosion and electronic behavior. *Acta Materialia* v. 54, p. 445-452, 2006.
- 7 PEGUET, L.; MALKI, B., BAROUX, B. Influence of cold working on the pitting corrosion resistance of stainless steels. *Corrosion Science* v. 49, p. 1933-1948, 2007.