



Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco – Departamento de Engenharia Mecânica
rodrmag@fei.edu.br - Centro Universitário da FEI – <http://www.fei.edu.br>
Av. Humberto de Alencar Castelo Branco, 3972 – Bairro Assunção
São Bernardo do Campo – SP – Brasil – 09850-901
tel: +55 11 43532900 ext. 2173 - fax: +55 11 41095994

PROJETO DE PESQUISA

INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE DE VARREDURA NOS PARÂMETROS DE RESISTÊNCIA A CORROSÃO POR PITE DO AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO UNS S31600

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco[#]

Candidata: Nathália Leibel

n° FEI 11.106.147-9

nathibl@uol.com.br

Início: novembro de 2007
Provável conclusão: outubro de 2008

Centro de Desenvolvimento de Materiais Metálicos - CDMatM
Departamento de Engenharia Mecânica
Centro Universitário da FEI
Fundação Educacional Inaciana Pe. Sabóia de Medeiros

[#] Engenheiro metalurgista – EPUSP – 1993.
Mestre em engenharia – EPUSP – 1996.
Doutor em engenharia – EPUSP – 2001.
Professor do Departamento de Engenharia Mecânica da FEI, rodrmag@fei.edu.br



RESUMO DO PROJETO

A caracterização do fenômeno de corrosão por pite através de ensaios de polarização cíclica depende basicamente da determinação de três parâmetros: potencial de pite, potenciais de proteção, e potência de repassivação. Contudo, tais parâmetros podem sofrer influência da velocidade de varredura, uma vez que a forma da curva de polarização potenciodinâmica é dependente da velocidade utilizada na sua obtenção. Assim, busca-se neste projeto o estudo da influência da velocidade de varredura na forma das curvas de polarização potenciodinâmica cíclicas, caracterizando a influência desta nos parâmetros de caracterização da resistência a corrosão por pite do aço inoxidável austenítico UNS S31600.

Palavras-chave:

1. Aço inoxidável austenítico.
2. Corrosão por pite.
3. Polarização cíclica.
4. Técnicas eletroquímicas.
5. Velocidade de varredura.

I. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

As reações eletroquímicas que podem ocorrer na interface de um corpo-de-prova dependem do potencial de eletrodo a que a superfície está submetida, e o estudo destas reações pode ser feito através da relação entre o potencial aplicado e a corrente gerada nas reações eletroquímicas (anódicas e catódicas) que se desenvolvem. Assim, a varredura contínua de potencial e o correspondente registro da corrente gerada permitem o estudo do comportamento eletroquímico de um material, gerando a sua curva de polarização^[1,2].

A polarização potenciodinâmica é a técnica para a obtenção de curvas de polarização, e prevê a varredura contínua do potencial, iniciando-se ou no potencial de corrosão (aquele que se estabelece quando da imersão do material na solução, também chamado de potencial de circuito aberto) ou em potenciais onde predominam reações catódicas (aqueles menores que o potencial de corrosão), elevando-se o potencial a velocidade de varredura constante. A velocidade de varredura, a composição da solução, o tempo de imersão anterior a varredura de potencial e a temperatura de ensaio podem influenciar a forma das curvas de polarização^[1,2]. A corrente, nas curvas de polarização, é mostrada em valores absolutos, e é dividida pela área de material exposta às reações, criando o conceito de densidade de corrente.

Na Figura 1 tem-se um esquema típico de uma curva de polarização de aço inoxidável em meio ácido, onde podem ser observadas regiões denominadas catódica e anódica, esta última subdividida em regiões ativa, passiva e transpassiva. Na porção catódica, ou nos potenciais abaixo do potencial de corrosão (E^*), a taxa de dissolução de metal é baixa, devido a predominância de reações catódicas, como a de evolução de hidrogênio ($2 H^+ + 2 e \rightarrow H_2$). Com o aumento do potencial há reversão de corrente no potencial de corrosão, e a partir daí tem início o trecho anódico da curva de polarização.

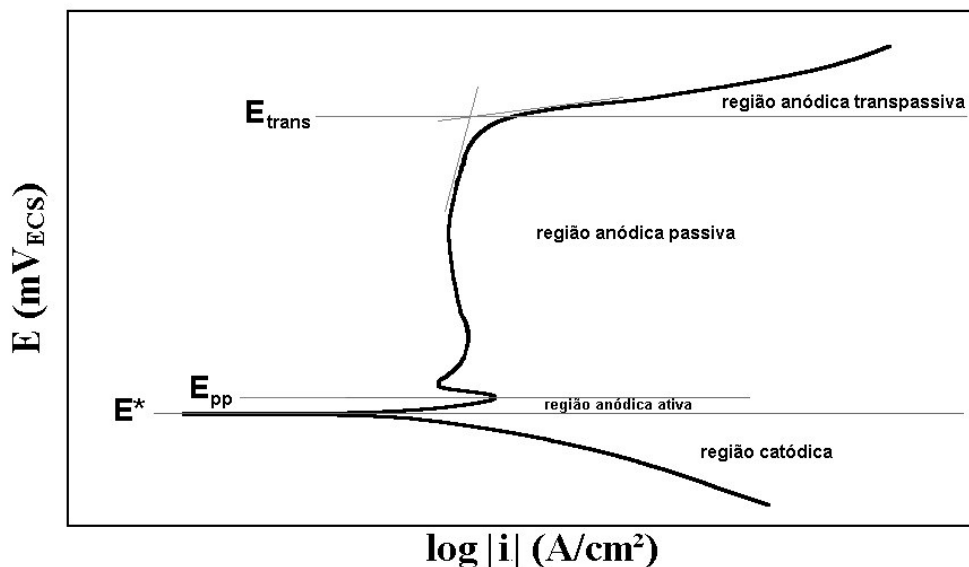
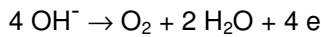


Figura 1. Esquema de curva de polarização típica de aços inoxidáveis em meio ácido. E^* : potencial de corrosão. E_{pp} : potencial de início da passivação. E_{trans} : potencial de início da região anódica transpassiva^[3].

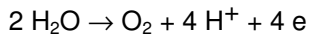
Todo o trecho anódico da curva de polarização representa a faixa de potencial na qual pode ocorrer a dissolução anódica (corrosão) do metal ou reações de interface metal / solução, podendo haver redução ou oxidação de compostos da solução utilizada. Na região anódica ativa a densidade de corrente cresce com o aumento de potencial, caracterizando a dissolução anódica (corrosão) do metal. Em alguns materiais, como os aços inoxidáveis, atingindo-se um valor máximo de corrente há, devido a formação de películas aderentes ou a estabilização de um determinado equilíbrio (metal/ion, metal/óxido ou metal/hidróxido) redução da densidade de corrente: tem início então a região anódica passiva, caracterizada nos aços inoxidáveis por baixa densidade de corrente, e portanto baixa, ou praticamente nenhuma, taxa de corrosão.

A ocorrência da região passiva nos aços inoxidáveis, iniciada no potencial indicado na Figura 1 por E_{pp} , se deve a formação de película passiva, caracterizada por excelente aderência à superfície, ausência de condutividade elétrica, pequena espessura e alta capacidade de auto-regeneração^[4]. Segundo SEDRIKS^[1], um modelo de película passiva é o apresentado na Figura 2: há a formação de um filme de óxidos hidratados, de estrutura próxima a de um gel, protegendo o metal do contato com a solução corrosiva. Na eventualidade de quebra desta película, expondo o metal base à solução, haverá a formação de íons metálicos, principalmente de cromo, que tendem a formar compostos intermediários do tipo MOH^+ ; este tipo de composto é “capturado” por moléculas de água e se liga ao filme em forma de gel, havendo liberação de íons H^+ , e isto marca a regeneração da película passiva.

O contínuo aumento do potencial leva ao início da região anódica transpassiva, marcada pelo aumento da densidade de corrente causado pela desestabilização das películas ou dos equilíbrios formados na região passiva, indicado na Figura 1 por E_{trans} . Nos aços inoxidáveis, por exemplo, as películas formadas predominantemente por Cr_2O_3 podem se dissolver na forma de íons cromato, CrO_4^{2-} . Pode ainda ocorrer a reação de evolução de oxigênio, de acordo com as reações^[4]:



para meios básicos (eq. 1) e



em meios ácidos ou neutros (eq. 2).

Apesar das excelentes propriedades protetivas das películas passivas dos aços inoxidáveis, pode ocorrer localmente a quebra da passividade, levando a fenômenos de corrosão localizada como a corrosão por pite. Segundo SEDRIKS^[1], uma das causas de quebra da película passiva é a presença de íons cloreto, os quais podem substituir as moléculas de água nas regiões não recobertas pela película (as pontes $H_2O-M-OH_2$ mostradas na Figura 2), criando complexos cloreto/metalo como os mostrados na Figura 3. Estes complexos são solúveis, e são facilmente removidos da película, expondo mais uma vez o metal base ao meio corrosivo, liberando os íons cloreto: tem início um processo autocatalítico e localizado de corrosão que origina, por exemplo, os pites.

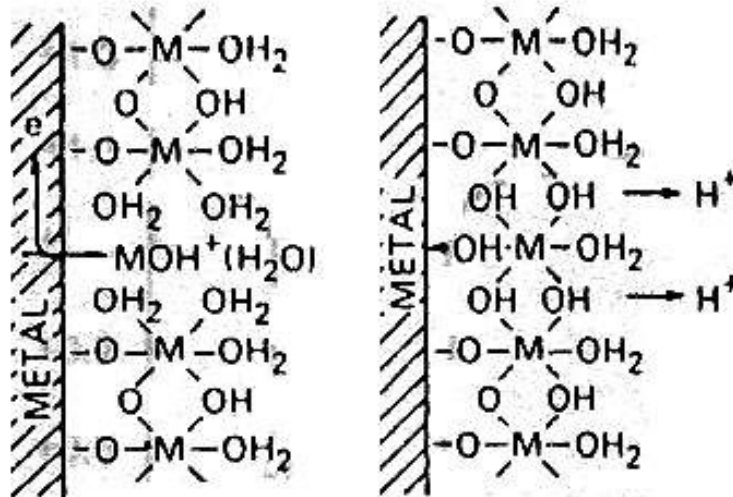


Figura 2. Modelo de película passiva e repassivação^[1].

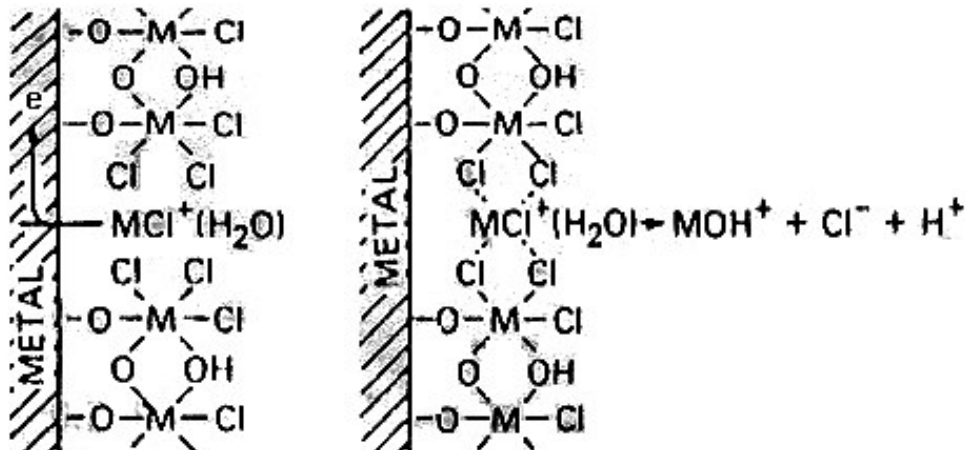


Figura 3. Quebra da película passiva pela ação de íons cloreto ^[1].

Assim, a região anódica passiva pode ser prematuramente danificada, levando à ocorrência de corrosão por pite. Numa curva de polarização, a ocorrência de pite gera um grande aumento de densidade de corrente, e o potencial eletroquímico onde este ocorre é chamado potencial de pite (E_{pite}). Quanto mais elevado for este potencial, maior a resistência do material à formação de pites de corrosão ^[1].

Para o estudo de corrosão localizada em aços inoxidáveis, e particularmente em estudos de corrosão por pite, utilizam-se curvas de polarização cíclicas em soluções contendo íons cloreto, onde a varredura de potencial inicia-se via de regra no potencial de corrosão, elevando-se o potencial até que uma dada densidade de corrente é atingida; a partir deste ponto a varredura de potencial é realizada no sentido inverso, na mesma velocidade de varredura de potencial. Uma curva típica de polarização cíclica é a representada na Figura 4.

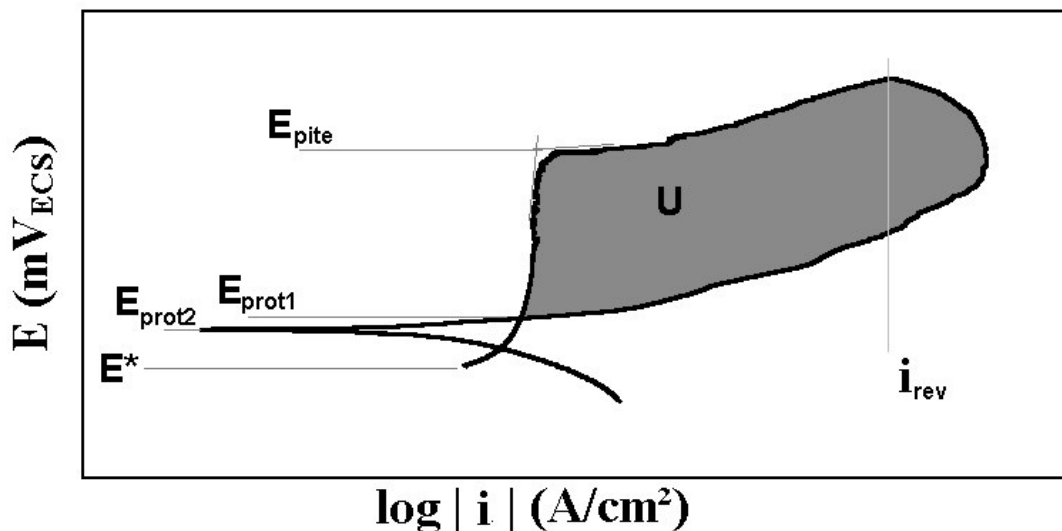


Figura 4. Esquema de curva de polarização cíclica de um aço inoxidável em solução contendo íons cloreto. E^* : potencial de corrosão. E_{prot1} e E_{prot2} : potencial de proteção. E_{pite} : potencial de pite. i_{rev} : densidade de corrente de reversão ^[3].

O potencial de pite, indicado na Figura 4 por E_{pite} , representa a resistência do material ao início da formação de pites; quando estes se iniciam e começam a crescer, a densidade de corrente aumenta rapidamente. Atingida a densidade de corrente de reversão i_{rev} (que, quanto maior, leva a maior penetração ou alargamento do pite, ou ainda um maior número de pites formados)

a varredura de potencial é revertida, caminhando para potenciais catódicos. No momento em que a curva descendente cruza a curva original tem-se o chamado potencial de proteção (E_{prot1}), que recebe este nome pois abaixo de E_{prot1} não existe possibilidade de quebra da película passiva ou de sua não regeneração, sendo o material imune a ocorrência de pites. Alguns autores^[5] descrevem ainda como potencial de proteção o potencial abaixo de E_{prot1} onde ocorre a reversão de corrente para valores catódicos, chamado de E_{prot2} , onde por também não existir possibilidade de quebra da película passiva ou de sua não regeneração, o material é imune a ocorrência de pites.

Entre a reversão de varredura de potencial e E_{prot1} ocorre a repassivação dos pites formados; e assim a área destacada na Figura 4 (representada pela letra “U”), ou o laço de histerese da curva de polarização cíclica, corresponderia à dificuldade em repassar os pites formados, o que impediria seu crescimento; citando POTGIETER^[6]: “... It is well know that the area of the hysteresis loop gives an indication of the pitting corrosion resistance of an alloy. The larger the area of the loop, the smaller the resistance to pitting.”. Realizando a análise dimensional que segue:

$$\text{Sendo } [E] = V = \frac{J}{C} \text{ e } [i] = \frac{A}{\text{cm}^2} = \frac{C}{\text{s.cm}^2}, \text{ tem-se que}$$
$$[E \cdot i] = \frac{J}{C} \cdot \frac{A}{\text{cm}^2} = \frac{J}{C} \cdot \frac{C}{\text{s.cm}^2} = \frac{J}{\text{s.cm}^2} = \frac{W}{\text{cm}^2}$$

pode-se concluir que a área do laço de histerese representa a potência elétrica por unidade de área do eletrodo para repassivação dos pites formados.

Nesta revisão, nota-se que a caracterização do fenômeno de corrosão por pite através de ensaios de polarização cíclica depende basicamente da determinação de três parâmetros: potencial de pite, potenciais de proteção, e potência de repassivação. Contudo, tais parâmetros podem sofrer influência da velocidade de varredura, uma vez que a forma da curva de polarização potenciodinâmica é dependente da velocidade utilizada na sua obtenção^[7]. A norma ASTM G 61-86R03^[8] indica que a velocidade de varredura deve ser de 0,6 V/h (aproximadamente 0,17 mV/s), mas usualmente são encontradas na literatura valores entre 0,2 mV/s^[9] e 1 mV/s^[10].

Assim, justifica-se o estudo da influência da velocidade de varredura na forma das curvas de polarização potenciodinâmica cíclicas, caracterizando a influência desta nos parâmetros de caracterização da resistência a corrosão por pite de aços inoxidáveis.

II. PROJETO DE PESQUISA

II.1. Objetivos

O presente trabalho procurará determinar os parâmetros de resistência a corrosão por pite (potências de pite, de proteção e potência de repassivação) 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, avaliando a influência desta variável nos parâmetros medidos.

II.2. Materiais e métodos

II.2.1. Recursos humanos e materiais

Além da dedicação do professor-proponente como orientador (que trabalha em regime de tempo integral nesta Instituição), será necessária uma bolsa de iniciação científica, pelo período de um ano, para aluna pré-selecionada.

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

Tabela II.1: composição química (% 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	Balanco

II.2.2. Métodos

O procedimento experimental para atingir os objetivos propostos constará de 3 etapas, descritas a seguir:

Tratamento térmico e preparação das amostras. A fim de garantir homogeneidade estrutural, o material será recozido a 1100°C por 5 minutos, sob vácuo, e resfriado em água, seguindo parâmetros usuais descritos na literatura^[1]. A seguir, todas as superfícies serão lixadas até o acabamento superficial conferido por lixa de granulometria 600 *mesh* para eliminar qualquer vestígio de oxidação das amostras e permitir boa aderência da resina de embutimento, necessária para a preparação dos corpos-de-prova na etapa seguinte.

Preparação dos corpos-de-prova e caracterização microestrutural. Amostras da chapa recozida serão embutidas em resina termofixa de cura a quente (baquelite), gerando corpos-de-prova para análise metalográfica e ensaios de polarização cíclica onde a superfície de observação corresponderá à seção transversal ao cordão de solda. Os corpos-de-prova metalográficos sofrerão lixamento até 500 *mesh*, para em seguida serem polidos utilizando pasta de diamante de diâmetros 6 µm, 3 µm e 1µm, sempre utilizando como lubrificante das etapas de polimento álcool etílico absoluto. Para a revelação da microestrutura se utilizará o ataque eletrolítico com solução 10% de ácido oxálico, a 6 Vcc por tempo de 15 s a 1 min, e a superfície de observação será seca através da evaporação de álcool etílico absoluto com o auxílio de jato de ar quente. Todas as amostras preparadas metalograficamente serão observadas no microscópio LEICA DMLM do CDMatM-FEI, identificando a microestrutura.

Ensaio de polarização cíclica. Os ensaios de polarização cíclica serão conduzidos em solução 0,6M (3,5% em massa) de cloreto de sódio (NaCl), preparada com reagente padrão analítico e água destilada e deionizada, e utilizada na condição naturalmente aerada. Após no máximo cinco ensaios a solução será descartada, para evitar contaminações. Com o auxílio do potenciostato AUTOLAB20 do Centro de Laboratórios Químicos da FEI (CLQ-FEI), será realizada a polarização cíclica das amostras na solução 0,6 M NaCl, naturalmente aerada. Será utilizado o eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência e como contra-eletrodo uma barra de platina com área exposta de pelo menos 3 vezes à do eletrodo de trabalho, que será constituído pelas amostras polidas até a obtenção acabamento propiciado

por diamante de granulometria 1 μm . Após o polimento, as amostras serão lavadas com água destilada e deionizada e secas com álcool etílico absoluto e jato de ar quente; em seguida, serão imersas na solução 0,6 M 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 atingir 10^{-3} A/cm²; o ensaio será encerrado quando se atingir o potencial de circuito aberto inicialmente medido. Serão estudadas cinco 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 serão 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 serão repetidos cinco vezes por velocidade de varredura, e a temperatura de ensaio será mantida em $(22\pm 2)^{\circ}\text{C}$. Serão determinados os potenciais de pite e proteção, a densidade de corrente no trecho passivo e a área do laço de histerese das curvas de polarização, para avaliação da resistência a corrosão por pite, comparando-se os resultados obtidos em diferentes velocidades de varredura. A morfologia de pites será avaliada por microscopia óptica, para relação entre a microestrutura e a iniciação e propagação de pites.

II.3. Plano de trabalho e cronograma

Para cumprir as metas anteriormente propostas, o trabalho será dividido conforme descreve o cronograma mostrado na Tabela II.2.

Tabela II.2: cronograma global de atividades do projeto.

Atividade	meses											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Revisão bibliográfica	■	■	■		■			■				
Tratamento térmico e preparação das amostras	■	■										
Preparação de corpos-de-prova e caracterização microestrutural		■	■									
Ensaio de polarização cíclica			■	■	■	■	■	■	■	■		
Análise dos resultados		■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	
Elaboração de relatório parcial					■	■						
Elaboração do relatório final											■	■

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. A. J. SEDRIKS, *Effects of alloy composition and microstructure on the passivity of stainless steels*. Corrosion, n. 7, v. 42, jul. 1986, p. 376-89.
2. E. E. STANSBURY, *Potentiostatic etching*. IN: METALS Handbook, 9. ed., Metals Park:ASM, 1985, v. 9: Metallography and microstructures, p.143-7.
3. R. MAGNABOSCO, “Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF 2205)”, Tese (Doutorado em Engenharia), Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo, 1995, 181 p.
4. J. M. WEST, *Electrodeposition and corrosion processes*. London:VRN, 2. ed., 1970, p. 86-105.
5. R. G. KELLY, *Pitting*. In: R. BABOIAN (ed), “*Corrosion tests and standards*”. ASTM:Philadelphia, 1995, p. 166-74.
6. J. H. POTGIETER, *Influence of σ phase on general and pitting corrosion resistance of SAF 2205 duplex stainless steels*. British corrosion journal, v. 27, n. 3, 1992, p. 219-23.
7. S. Wolyneć, *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*. EDUSP, 2003, p. 87-88.
8. ASTM G 61 – 86 R03, *Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys*. ASTM Committee G01, 2003, 5 p.
9. A. S. M. PARONI, R. MAGNABOSCO, N. ALONSO-FALLEIROS. *Sensitization and Pitting Corrosion Resistance of Ferritic Stainless Steel Aged at 800°C*. Corrosion, v. 62, n. 11, November 2006, p. 1039-1046.
10. R. MAGNABOSCO, N. ALONSO-FALLEIROS, *Pit Morphology and its Relation to Microstructure of 850 °C Aged UNS S31803 Duplex Stainless Steel*. Corrosion, v. 61, n. 2, February 2005.
11. METALS HANDBOOK, Metals Park:OH, 9. ed, v. 4, 1981, p. 624.