

Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Trabalho de Formatura de 1996

Análise da Curva de Polarização Anódica do Aço Inoxidável Duplex 3RE60 por Método Potenciodinâmico e Potencioscópico

Alexandre Hakim

Orientadora: Profª Dra. Neusa Alonso Falleiros

INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis duplex vem se consagrando a cada dia como um dos mais importantes materiais usados na indústria, graças a sua ótima relação custo benefício comparativamente a outros materiais, usados para aplicações que exijam boa resistência à corrosão aliada a boas propriedades mecânicas. Entretanto esse material ainda apresenta problemas de corrosão típicos de aços inoxidáveis comuns, em particular a susceptibilidade a corrosão por pite tornando-se importante qualquer estudo que forneça informações e parâmetros que venham a delimitar esse problema, possibilitando uma aplicação mais segura do material e o conhecimento dos mecanismos de corrosão atuantes.

Os parâmetros mais importantes relativos a corrosão por pite são o potencial de nucleação de pite (E_{np}) e o potencial de proteção (E_{pp}). Esses potenciais podem ser obtidos pelo levantamento de curvas anódicas via ensaio potenciodinâmico ou potenciestático.

O ensaio potenciodinâmico permite uma avaliação mais rápida do E_{np} do material uma vez que o potencial aplicado à amostra varia com o tempo a uma velocidade constante obtendo-se numa mesma curva a densidade de corrente para diversos potenciais aplicados, entretanto a determinação de E_{np} fica sujeita a imprecisões relativas a variáveis experimentais como velocidade de varriamento do potencial, impossibilitando em alguns casos a determinação precisa desse parâmetro dado o formato da curva anódica que pode, em alguns casos apresentar oscilações ou então um aumento gradativo da densidade de corrente na região onde deveria se definir o potencial de pite.

Por outro lado o ensaio potenciestático apesar de ser um ensaio mais longo nos fornece a variação da densidade de corrente ao longo do tempo em

um potencial fixo permitindo a compreensão dos mecanismos envolvidos na nucleação e crescimento dos pites já que obtemos parâmetros importantes como o tempo de incubação de pite e outros potenciais críticos de pite⁽⁷⁾, além do próprio formato da curva permitir a determinação do Enp para casos em que o ensaio potenciodinâmico não é suficiente⁽¹⁰⁾.

OBJETIVO E JUSTIFICATIVA

A determinação do potencial de pite do aço inoxidável duplex 3RE60 pelo método potenciodinâmico apresenta dificuldades devido a forma da curva anódica que é obtida neste ensaio (Kobayashi⁽¹⁾): a região passiva apresenta-se com leves oscilações de densidade de corrente e com um aumento gradativo de seu valor, de modo que não ocorre a definição do potencial de pite através do aumento brusco da densidade de corrente⁽⁶⁾. Desse modo o objetivo do presente trabalho é estudar a determinação do potencial de pite deste aço através do método potencistático. Além disso, é estudado também o comportamento do aço UR50 para efeito de comparação e esclarecimento do valor de seu potencial de pite já que este aço, apresenta uma curva anódica potenciodinâmica com um claro aumento da densidade de corrente para uma faixa estreita de potenciais permitindo a definição de um possível potencial de pite.

1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Aços inoxidáveis duplex

Os aços inoxidáveis duplex são aços inoxidáveis que na condição recozida geralmente apresentam em sua estrutura 50% de ferrita e 50% de austenita⁽¹³⁾ entretanto, o termo duplex é indicado para qualquer aço inoxidável para o qual uma dessas fases não seja inferior a 30%⁽¹⁴⁾.

Como já mencionado estes aços possuem melhores propriedades mecânicas e de resistência à corrosão que os inoxidáveis comuns além de um custo mais baixo que se deve principalmente a um menor teor de Ni.

A melhoria nas propriedades de corrosão deve-se basicamente a dois elementos essenciais o Cr e o Mo. Entretanto, adições elevadas desses elementos levam a formação de uma microestrutura ferrítica que compromete as propriedades mecânicas. Além desses dois elementos o N também contribui para o aumento da resistência à corrosão por pite. Estes três elementos fazem parte de equações empíricas que tentam prever a resistência à corrosão por pite como a equação seguinte⁽¹³⁾:

$$PRE = \% \text{Cr} + 3.3(\% \text{Mo}) + 16(\% \text{N})$$

onde:

%Cr = porcentagem em peso de Cr na liga

%Mo = porcentagem em peso de Mo na liga

%N = porcentagem em peso de N na liga

PRE é o índice de resistência ao pite sendo que, quanto maior o valor de PRE maior será a resistência dessa liga à corrosão por pite.

Em relação as melhores propriedades mecânicas estas se devem justamente a uma microestrutura mista de ferrita e austenita portanto deve haver uma coompensação pela adição de elementos ferritizantes (Cr e Mo), sendo feita a adição de Ni (elemento caro), que é um elemento austenitzante.

Em resumo os aços inoxidáveis duplex são resultado de um compromisso entre a microestrutura e a composição química de modo a tentar se obter as melhores propriedades mecânicas e de corrosão.

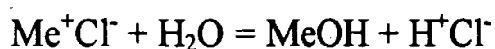
1.2 Corrosão por pite

A corrosão por pite ocorre em metais que se passivam⁽⁴⁾ e divide-se em duas etapas nucleação e crescimento de pite. Ocorre na presença de íons haleto⁽¹¹⁾ (principalmente o íon cloreto), ocasionando perfurações, falhas e problemas estéticos que impedem o uso do material.

Mecanismo de corrosão por pite

Quando um metal que se passiva entra em contato com o íon cloreto pode ocorrer quebra localizada da película passiva, desse metal. Essa quebra ocorre quando é atingido um potencial de nucleação de pite. A nucleação de pites está relacionada a heterogeneidades estruturais que dão origem a sítios mais propensos à sua nucleação como inclusões não metálicas e contornos de grão⁽⁴⁻⁵⁾. Também existem estudos sobre a formação de pites em películas passivas livres de defeitos. Quebrada a película passiva o metal entra em contato com a solução que contém íons Cl⁻ ocorrendo a dissolução do metal na área em que a película foi quebrada (reação anódica), enquanto que a reação catódica ocorre no restante do metal exposto ao meio, podendo ser esta, a redução do íon Fe³⁺ ou do oxigênio⁽¹¹⁾ como mostra a Figura 1.1.

Com a dissolução do metal dentro do pite formado, há um acúmulo de íons Me^{+z} que atraem os íons Cl^- presentes na solução. Como resultado haverá uma alta concentração do cloreto do metal no interior do pite. Esse sal (MeCl), é hidrolisado⁽¹²⁾ gerando H^+ (reação abaixo).



Os íons H^+ e Cl^- resultantes estimulam a dissolução de mais íons Me^{+z} do metal. A formação do HCl provoca ainda o abaixamento do pH, impedindo a repassivação do metal o que determina que a corrosão por pite seja um processo autocatalítico.

Em alguns metais de acordo com a resistência mecânica da película pode ocorrer o rompimento desta pelo aumento de pressão dentro da região corroída devido a formação de produtos de corrosão. Com o rompimento da película o eletrólito entra em contato com a solução externa ocasionando aumento de pH o que permite que o metal se repassive. O pite então pára de crescer. Este tipo de pite é conhecido como pite instável⁽²⁾.

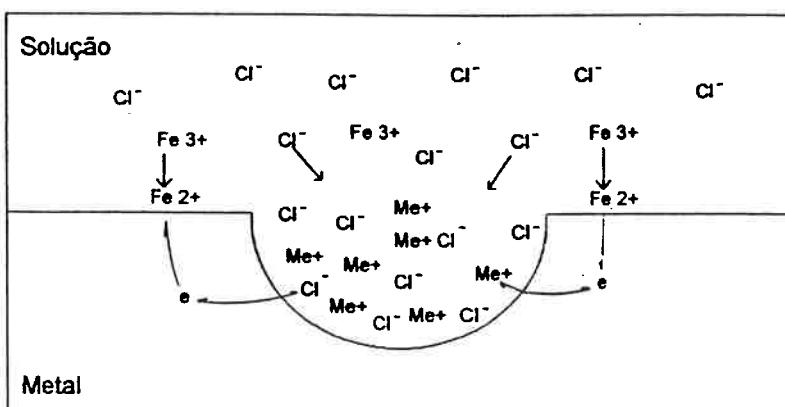


Figura 1.1 - Ilustração esquemática do crescimento de um pite⁽⁵⁾

Tempo de indução

O aparecimento do primeiro pite na superfície do metal passivo exposto a uma solução contendo ânions agressivos ocorre após um período de tempo. Este tempo é conhecido como tempo de indução (τ) e sua medida permite o estudo da cinética da nucleação de pites.

Normalmente esse tempo de indução é determinado em ensaios potencios estáticos (registro da densidade de corrente em função do tempo a um potencial fixo), sendo definido como o intervalo entre o tempo para que ocorra um aumento brusco de corrente devido a formação do pite e o tempo de início da aplicação do potencial.

Segundo Ives e colaboradores *appud in Pulino* O tempo de indução é o tempo necessário para que ocorra a adsorção de íons cloreto até uma concentração crítica na película passiva ocorrendo então a quebra desta ($t=\tau$), seguido pelo aparecimento do pite, que irá se propagar para $t > \tau$.

2 - MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Neste trabalho utilizou-se os métodos potencios tático e potenciodinâmico na tentativa de se determinar os valores dos potenciais de nucleação de pite de dois tipos de aços duplex (3RE60 e UR50), bem como os mecanismos envolvidos na formação destes. Foram utilizadas amostras solubilizadas das quais se levantaram curvas de polarização cíclica sendo que para aço 3RE60 as curvas obtidas apresentaram oscilações que impediram que o Enp fosse determinado com precisão através desse método. Em seguida as amostras foram ensaiadas pelo método potencios tático. Em todos os ensaios as amostras foram submetidas a cuidadoso exame em microscópio óptico.

2.1 Materiais

As amostras estavam disponíveis na forma de chapas laminadas, com espessura variando de 3 a 6mm.

A composição química dos materiais, fornecida pelo fabricante, está apresentada na Tab. 2.1. A base dos mesmos é uma liga Fe-Cr-Ni, no qual foram variados os teores de Cr,Ni e Cu.

As duas amostras foram solubilizadas a 1050°C durante 30 minutos, com posterior resfriamento em água.

Tabela 2.1 - Composição química das ligas estudadas.

Elemento de liga (% em peso)										
Liga	Cr	Ni	Mo	N	Cu	Mn	Si	C	P	S
3RE60	18,40	5,01	2,78	0,086	0,08	1,56	1,60	0,03	0,027	0,010
UR50	22,35	6,10	2,78	0,083	1,06	1,33	0,61	0,025	0,030	0,08

2.2 Métodos Experimentais

2.2.1 Preparação dos corpos-de-prova

Após o tratamento térmico os corpos de prova foram lixados em todas as suas faces até lixa de grana 600 e a seguir submetidos a um tratamento de passivação para evitar corrosão em fresta durante os ensaios eletroquímicos. O tratamento de passivação⁽³⁾ consistiu em manter os corpos de prova em

uma solução de HNO_3 , 20% em volume, a uma temperatura de $(35 \pm 5)^\circ\text{C}$, durante o período de 1 hora.

Após o tratamento de passivação os corpos de prova foram embutidos em baquelita, de tal modo que ficasse exposta a superfície transversal à direção de laminação. As áreas expostas variaram de $0,55$ a $1,30 \text{ cm}^2$.

Acabamento superficial da face exposta

Todos os corpos de prova foram ensaiados com acabamento superficial de lixa com grana 600. O lixamento era feito imediatamente antes da imersão garantindo que o tempo para a formação de película passiva fosse aproximadamente igual para todas as amostras ensaiadas.

2.2.2. Eletrólito

Todos os ensaios foram realizados numa solução de NaCl 3,5% em peso, preparada com água destilada e deionizada. O cloreto de sódio utilizado foi de pureza P.A com marca registrada INDEX.

2.2.3 Condições de ensaio

Após o lixamento as amostras foram imersas na solução até que a superfície exposta do metal fosse totalmente coberta pela solução. O tempo de imersão no eletrólito foi de 5 minutos para os dois tipos de ensaios eletroquímicos. Para os ensaios potenciodinâmicos a velocidade de varrimento adotada foi de 1 mV/s .

Para os ensaios potenciotáticos os potenciais adotados variaram de 0 até $1200 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ e o tempo de ensaio de 1 hora ou menos.

2.2 Equipamentos

O principal equipamento utilizado foi o potenciómetro, além de equipamentos usuais para tratamento térmico, preparação de corpos de prova e análise metalográfica. O potenciómetro utilizado foi o PAR 273 da Princeton Applied Research, acoplado a um microcomputador com o software “Corrosion Measurement Software (M342)” da PAR por onde eram controlados os parâmetros e obtidos os resultados.

O eletrodo de referência utilizado foi o de calomelano saturado (ECS), e o contra eletrodo um fio de platina.

O eletrodo de trabalho era a própria amostra embutida em baquelita sendo feito um furo rosqueado da borda da baquelita até o corpo de prova por onde era rosqueada uma haste de aço inoxidável que fazia o contato elétrico entre o corpo de prova e o potenciómetro. Este conjunto era montado em um suporte de vidro sendo encaixado, juntamente com o contra eletrodo e o eletrodo de referência na célula eletroquímica, que era preenchida com aproximadamente 700 ml de solução ou o suficiente para cobrir a superfície metálica do corpo de prova. As Figuras 2.1 e 2.2 mostram o aspecto do potenciómetro utilizado e da célula eletroquímica respectivamente.

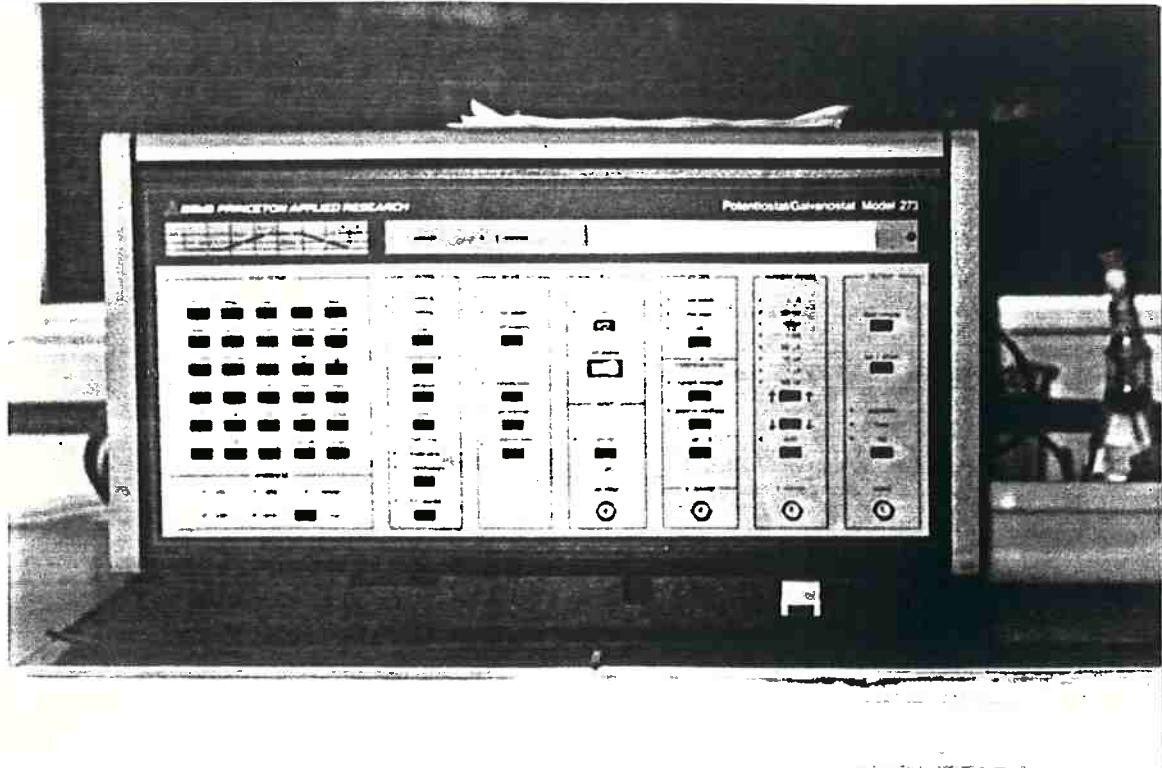


Figura 2.1 - Aspecto do potenciómetro PAR 273

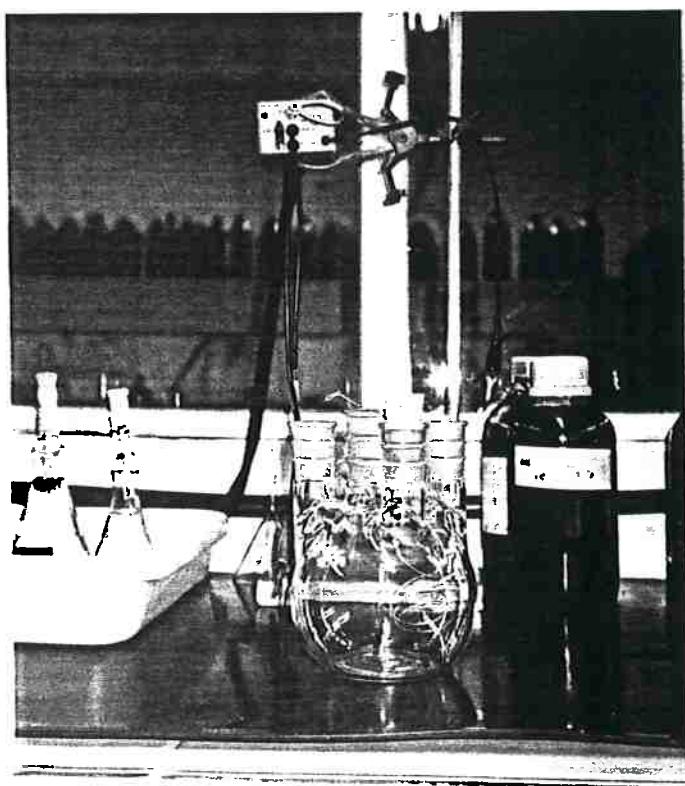


Figura 2.2 - Aspecto da célula eletroquímica

Após cada ensaio eletroquímico, o corpo de prova era retirado da célula eletroquímica, lavado com água destilada e secado em seguida era feito o exame em microscópio óptico (50 a 500X), para verificar a existência de pites e o estado da interface metal/baquelita.

3 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

3.1 Ensaios potenciodinâmicos

3.1.1 Exame em microscópio óptico

As amostras ensaiadas pelo método potenciodinâmico foram analisadas em microscópio óptico seguindo procedimento explicado anteriormente.

Em ambas as ligas foram observados pites após os ensaios de polarização cíclica, enquanto que a interface metal-baquelita não apresentou sinais de corrosão em fresta.

3.1.2 Curvas de polarização potenciodinâmicas

A seguir tem-se os resultados dos ensaios potenciodinâmicos representados pelas suas curvas de polarização anódica. O formato das curvas para um mesmo tipo de aço praticamente não variou.

Nota-se que o aço do tipo 3RE60 não definiu com clareza um potencial em que ocorre disparo da corrente (Figuras 3.1 e 3.2) apresentando oscilações que dificultam e tornam imprecisas qualquer tentativa de se determinar um potencial de pite através das curvas potenciodinâmicas. Como mencionado anteriormente este fato foi um dos motivadores deste trabalho já que em experimentos realizados por Kobayashi⁽¹⁾ também não se obteve curvas

potenciodinâmicas bem definidas para este aço o que dificultou a determinação do potencial de pite.

As curvas representativas do aço UR50 (Figuras 3.3 e 3.4) apresentam um trecho passivo com comportamento estável e definem bem um potencial para o qual ocorre um disparo de corrente.

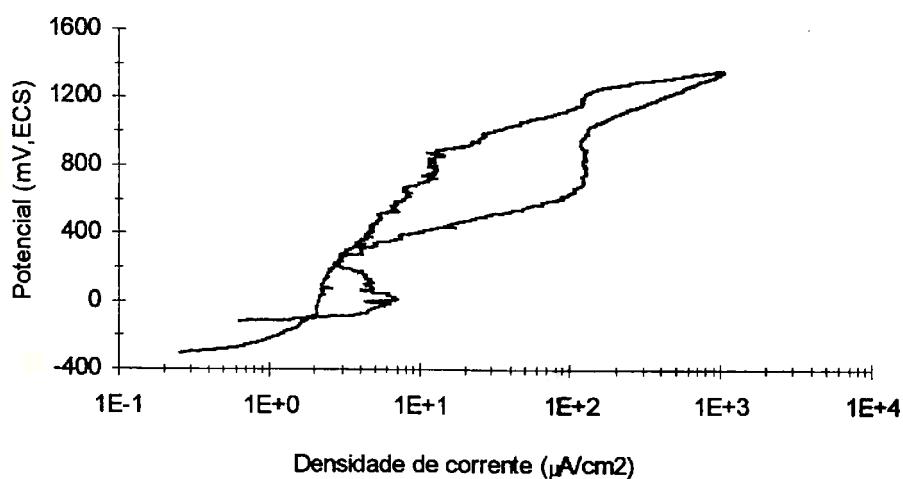


Figura 3.1 - Curva potenciodinâmica para a liga 3RE60

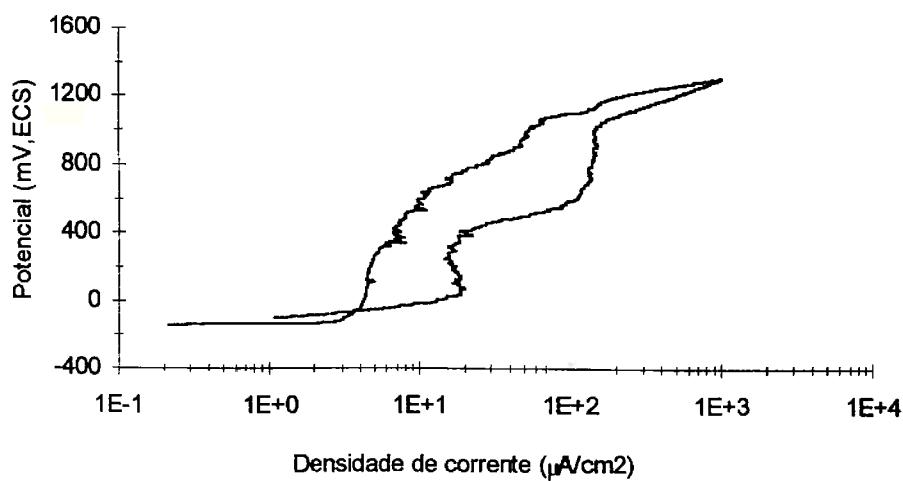


Figura 3.2 - Curva potenciodinâmica para a liga 3RE60

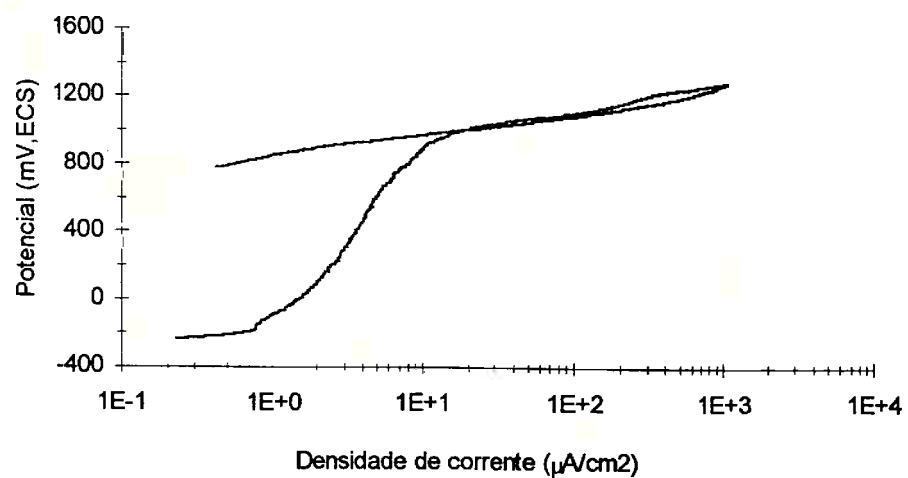


Figura 3.3 - Curva potenciodinâmica para a liga UR50

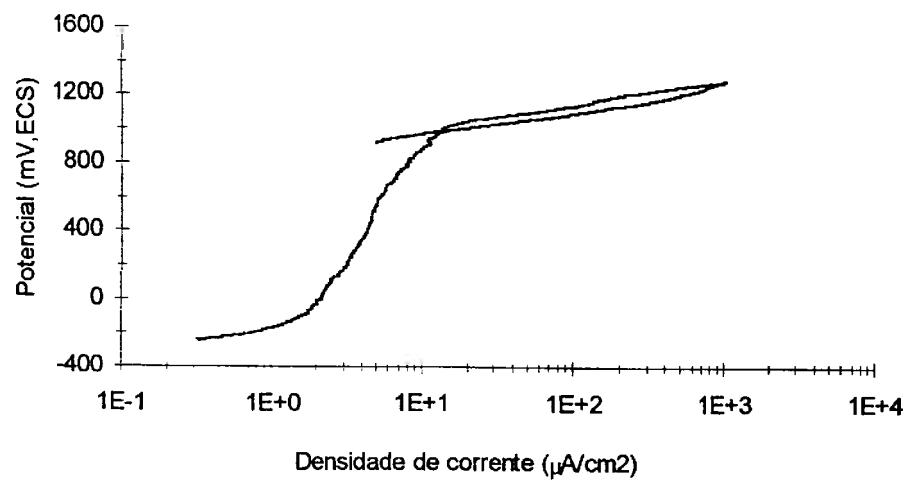


Figura 3.4 - Curva potenciodinâmica para a liga UR50

3.1.3 Potencial de Pite

Para a liga UR50 foi determinado o potencial de pite diretamente da curva potenciodinâmica uma vez que, como já descrito, as curvas para esse tipo de aço apresentaram o aumento brusco de densidade de corrente bem definido, não apresentando oscilações e definindo um potencial de pite. Os valores de E_{np} obtidos para três curvas representativas desse aço são mostrados na Tabela 3.1.

UR50	
Curva	$E_{np}(mV_{ECS})$
1	1054
2	900
3	990
média	981 ± 77

Tabela 3.1 - Potenciais de nucleação de pite obtidos para o aço UR50 segundo curvas potenciodinâmicas.

Devido a forma apresentada pelas curvas potenciodinâmicas para o aço 3RE60, não foi possível a obtenção direta do valor de E_{np} para este aço. No trabalho de Kobayashi⁽¹⁾, foi realizado um tratamento, onde o potencial de pite era tomado como sendo aquele onde a densidade de corrente e não o logarítmico desta apresentava um aumento significativo. Com este procedimento, Kobayashi⁽¹⁾, obteve um valor de $E_{np} = 532 \pm 127$.

3.2 Ensaios potencioscáticos

3.2.1 Curvas de polarização potencioscática

As Figuras seguintes ilustram os resultados dos ensaios potencioscáticos que são apresentados inicialmente para a liga 3RE60.

Foram realizados ensaios a partir de 0 mV_{ECS} e notou-se que as curvas obtidas para os potenciais 0, 300, 500, 550, 575, 590 e 610 mV_{ECS} eram praticamente iguais as obtidas para 650 mV_{ECS} sendo que a densidade de corrente permaneceu constante, praticamente nula e sem oscilações. Para 700 mV_{ECS} a curva já apresenta um crescimento de densidade de corrente mas numa faixa em que esses valores ainda são muito pequenos. Para 750 mV_{ECS} foram obtidos dois tipos de curva uma em que a corrente não apresenta um crescimento acentuado e outra em que temos um disparo de corrente típico do fenômeno de corrosão por pite. A partir de 800 mV_{ECS} todas as curvas apresentam um disparo de corrente caracterizando a nucleação e crescimento de pites.

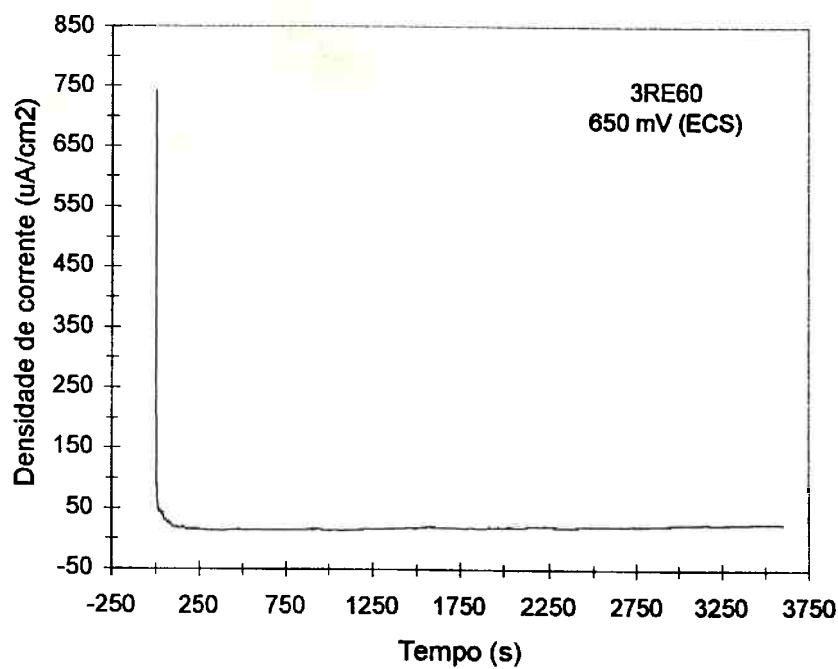


Figura 3.4 - Curva potencioscótica para $650 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ para a liga 3RE60

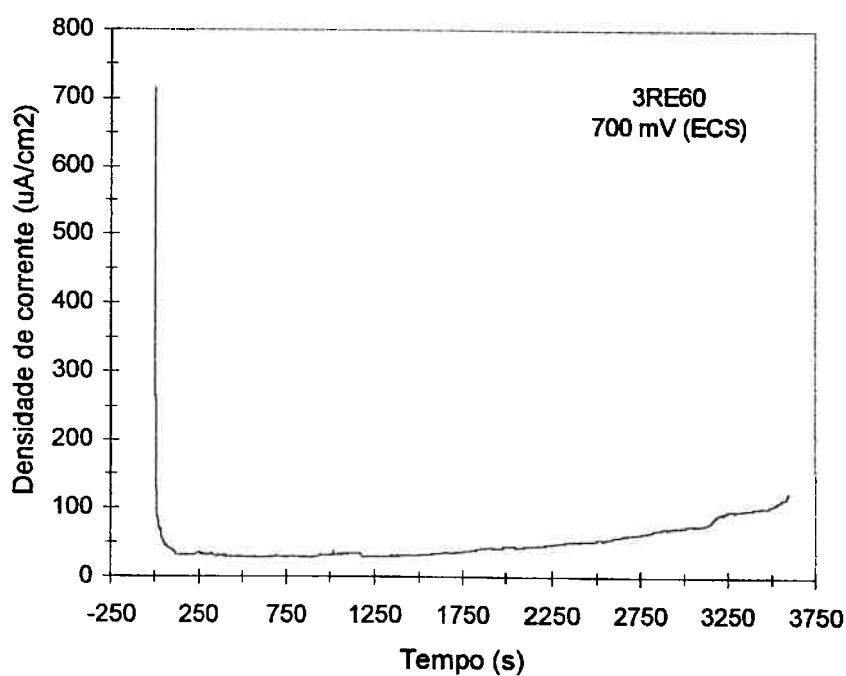


Figura 3.5 - Curva potencioscótica para $700 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ para a liga 3RE60

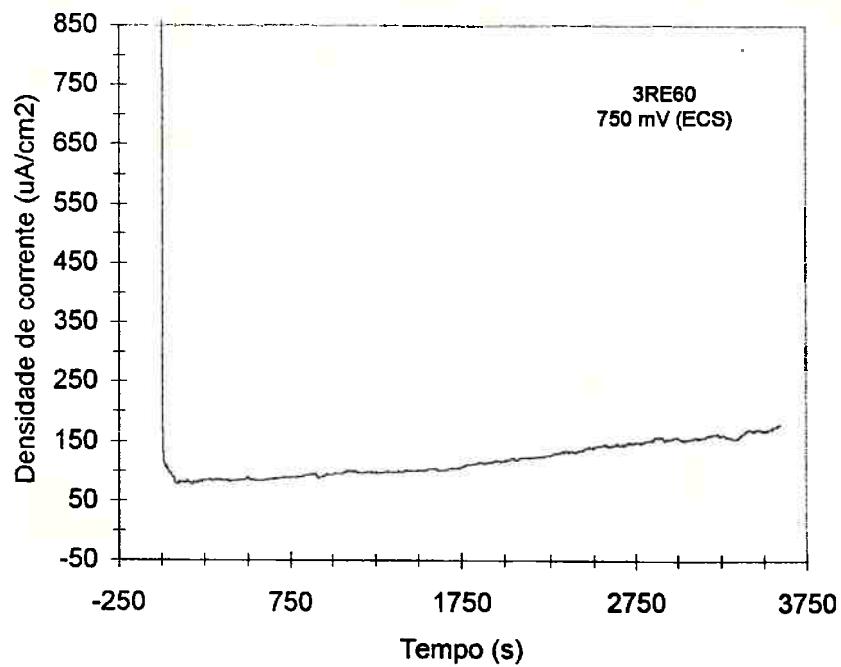


Figura 3.6 - Curva potencioscótica para 750 mV_{ECS} para a liga 3RE60

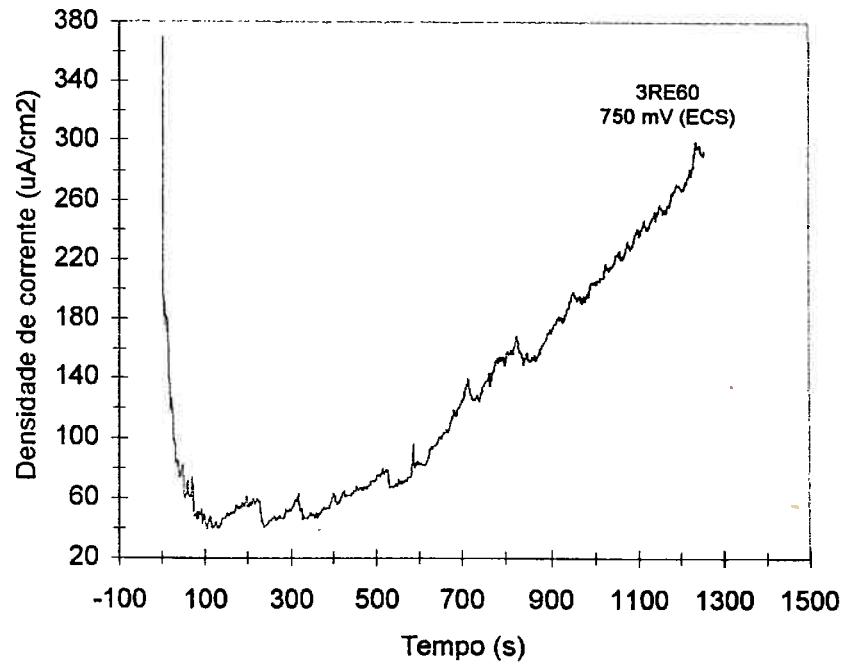


Figura 3.7 - Curva potencioscótica para 750 mV_{ECS} para a liga 3RE60

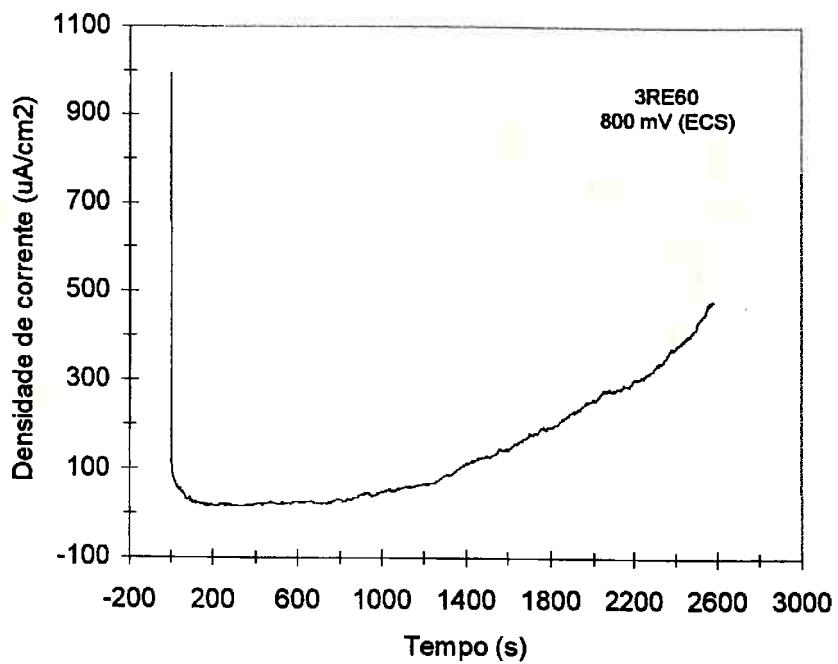


Figura 3.8 - Curva potencioscótica para 800 mV_{ECS} para a liga 3RE60

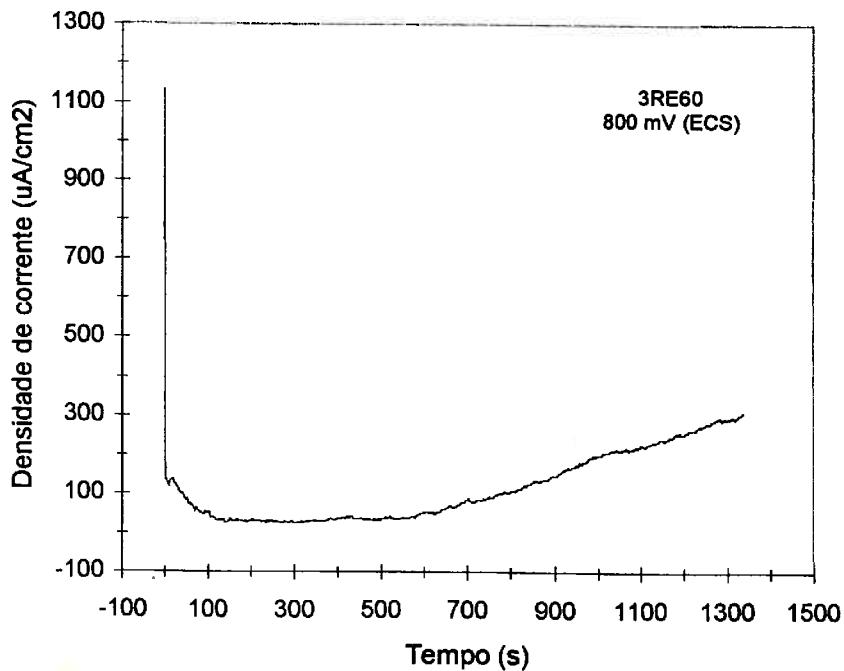


Figura 3.9 - Curva potencioscótica para 800 mV_{ECS} para a liga 3RE60

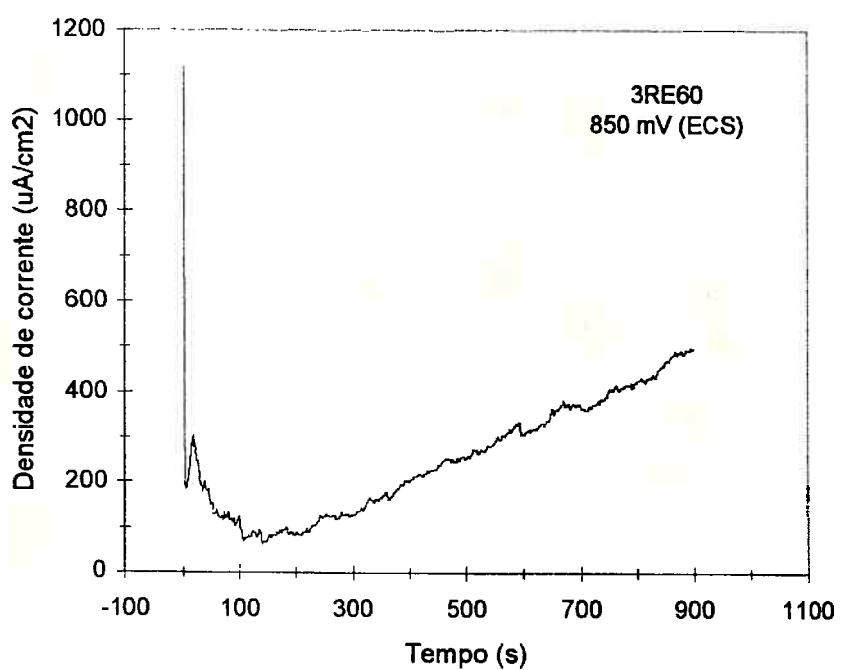


Figura 3.10 - Curva potenciostática para 850 mV_{ECS} para a liga 3RE60

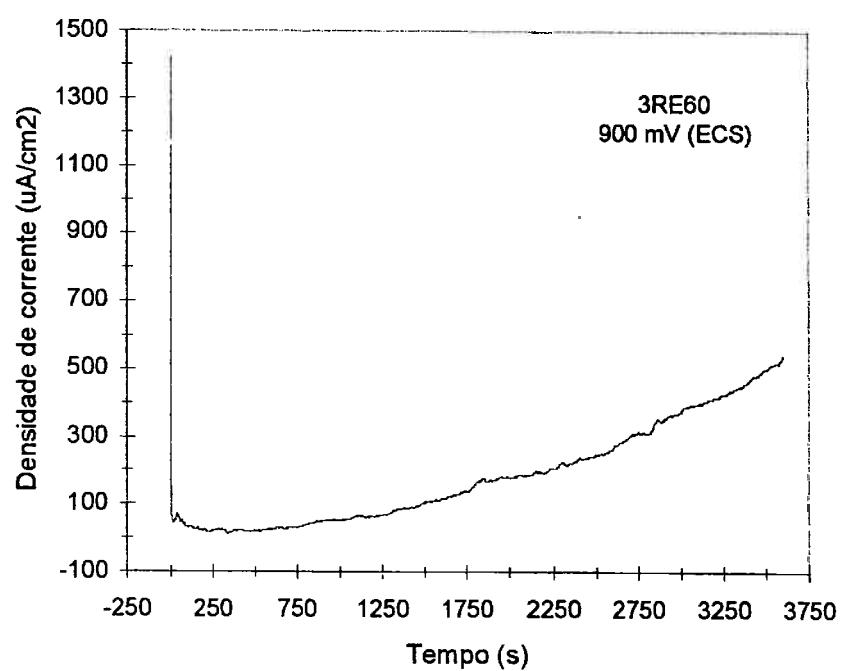


Figura 3.11 - Curva potenciostática para 900 mV_{ECS} para a liga 3RE60

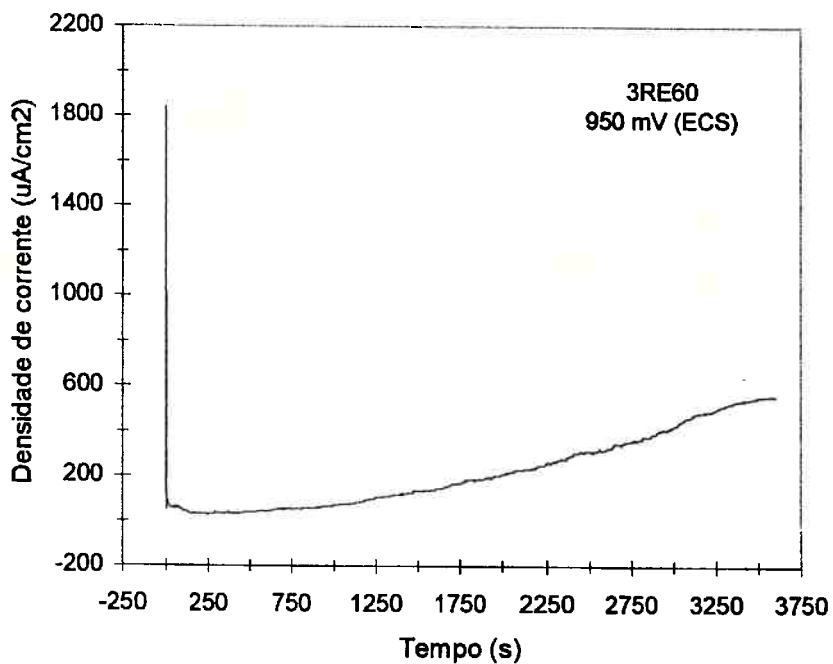


Figura 3.12 - Curva potenciosônica para 950 mV_{ECS} para a liga 3RE60

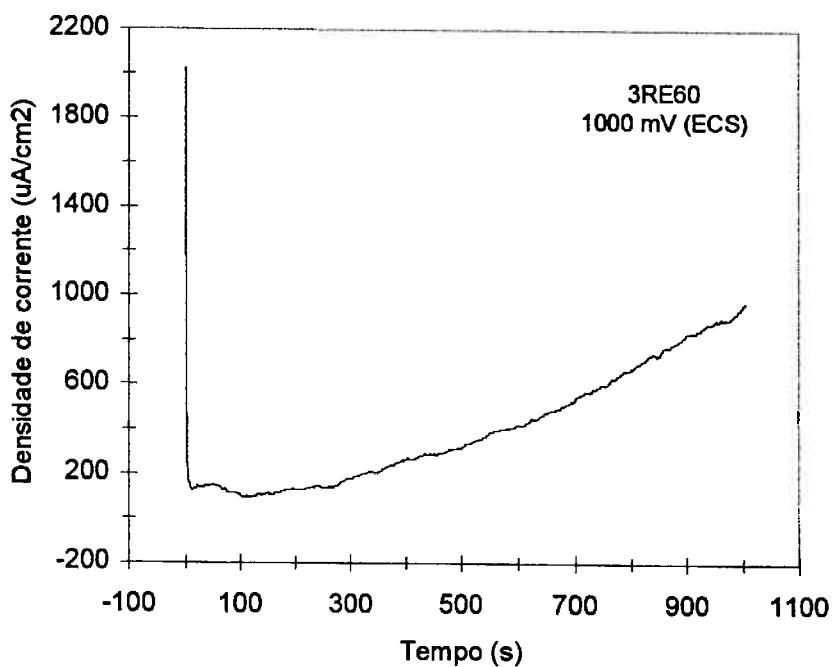


Figura 3.13 - Curva potenciosônica para 1000 mV_{ECS} para a liga 3RE60

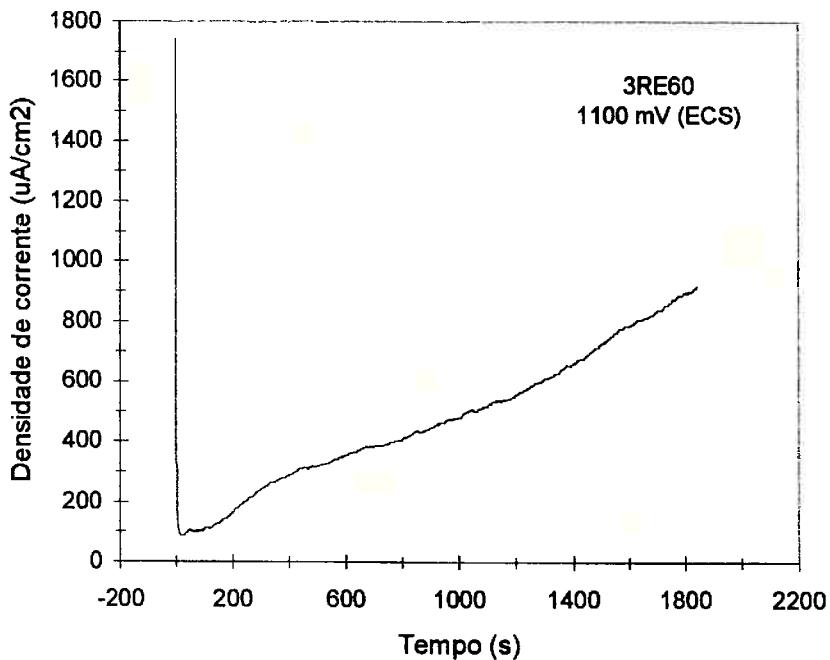


Figura 3.14 - Curva potencioscópica para 1100 mV_{ECS} para a liga 3RE60

As curvas seguintes mostram os resultados dos ensaios potencioscóticos para a liga UR50.

Foram realizados ensaios a partir de 900 mV_{ECS}. Para 900 e 1000 mV_{ECS} o formato das curvas foi o mesmo sendo que a densidade de corrente permaneceu constante e em valores próximos de 0. Para 1050 mV_{ECS} a curva já esboça um pequeno aumento no valor da densidade de corrente e a partir de 1100 mV_{ECS} esse aumento já é característico da presença de pites.

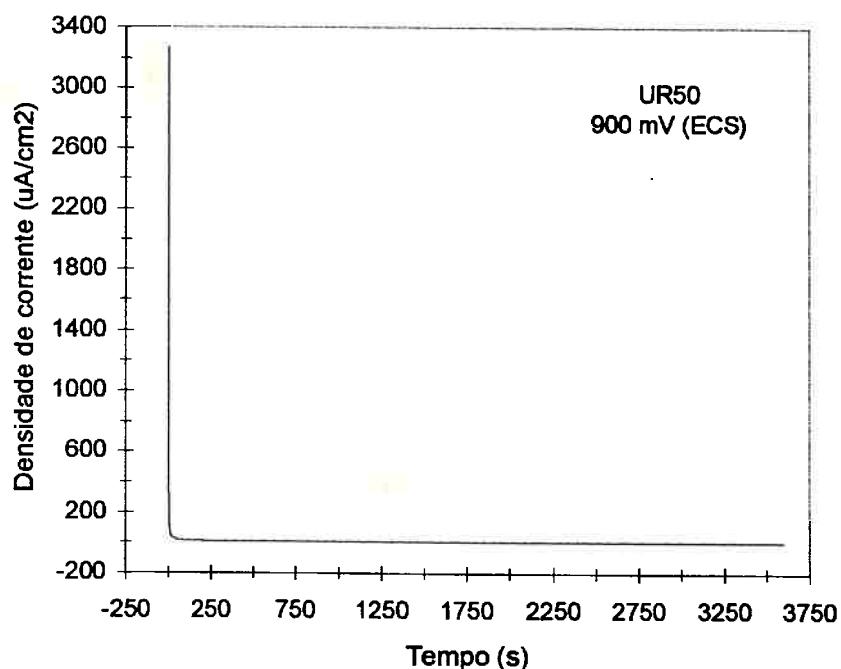


Figura 3.15 - Curva potenciosônica para 900 mV_{ECS} para a liga UR50

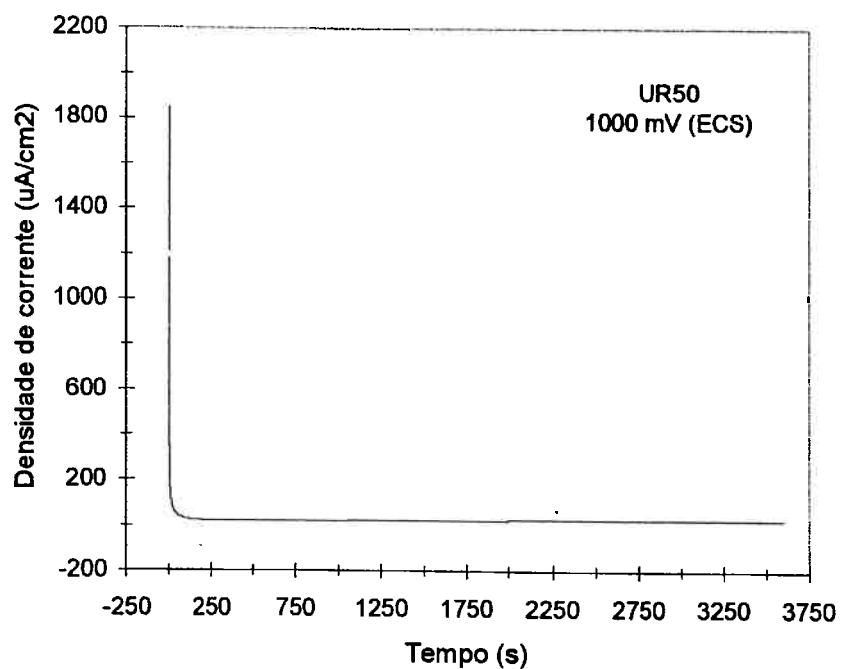


Figura 3.16 - Curva potenciosônica para 950 mV_{ECS} para a liga UR50

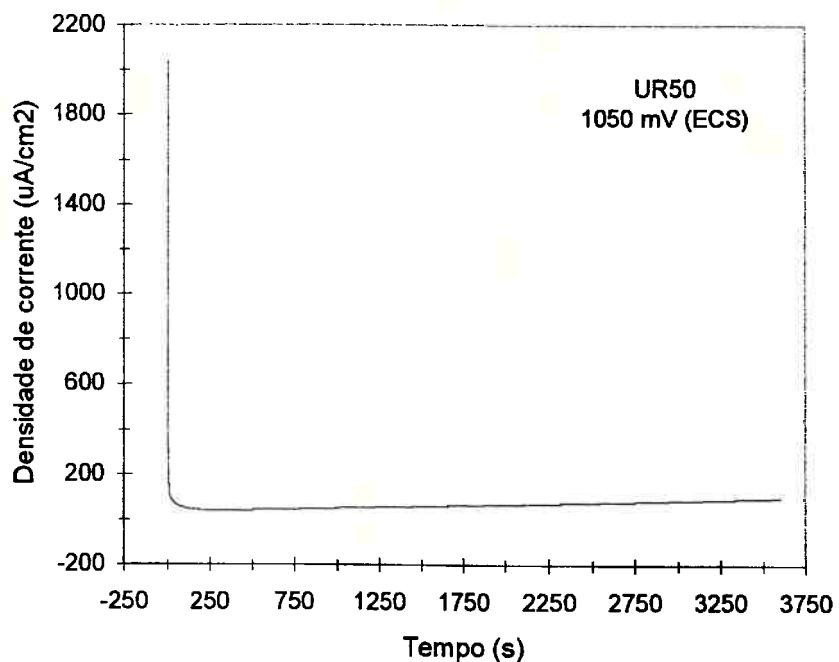


Figura 3.17 - Curva potencioscótica para 1050 mV_{ECS} para a liga UR50

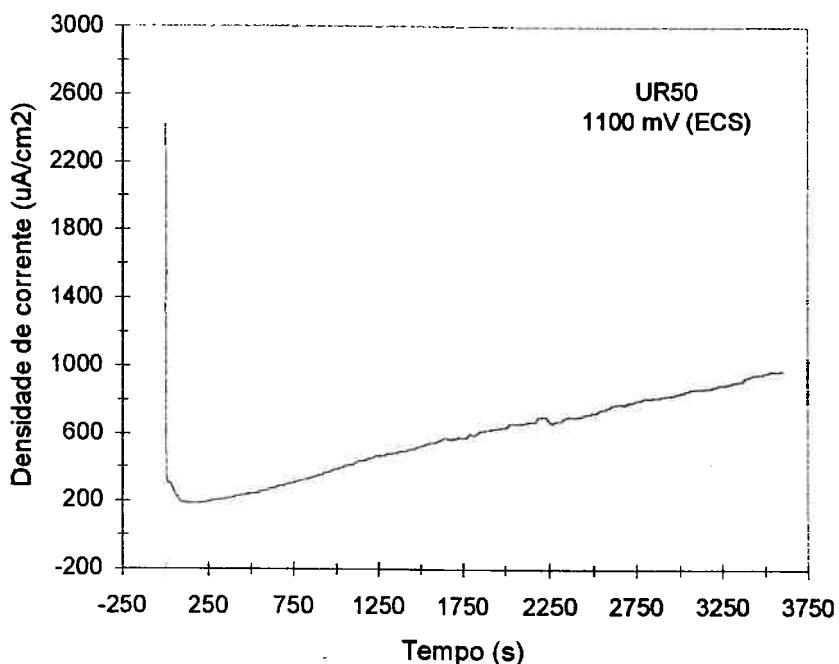


Figura 3.18 - Curva potencioscótica para 1100 mV_{ECS} para a liga UR50

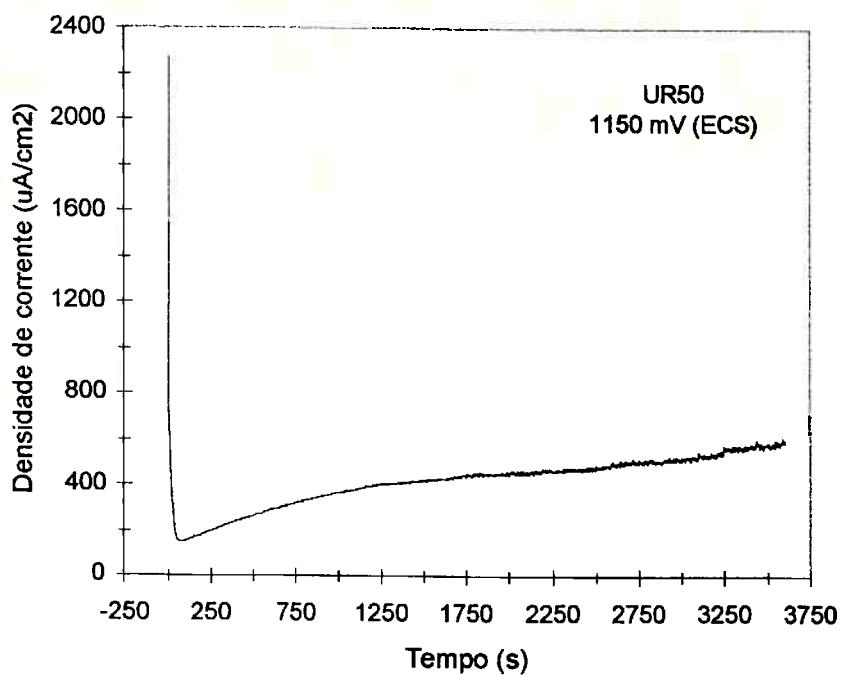


Figura 3.19 - Curva potenciosônica para 1150 mV_{ECS} para a liga UR50

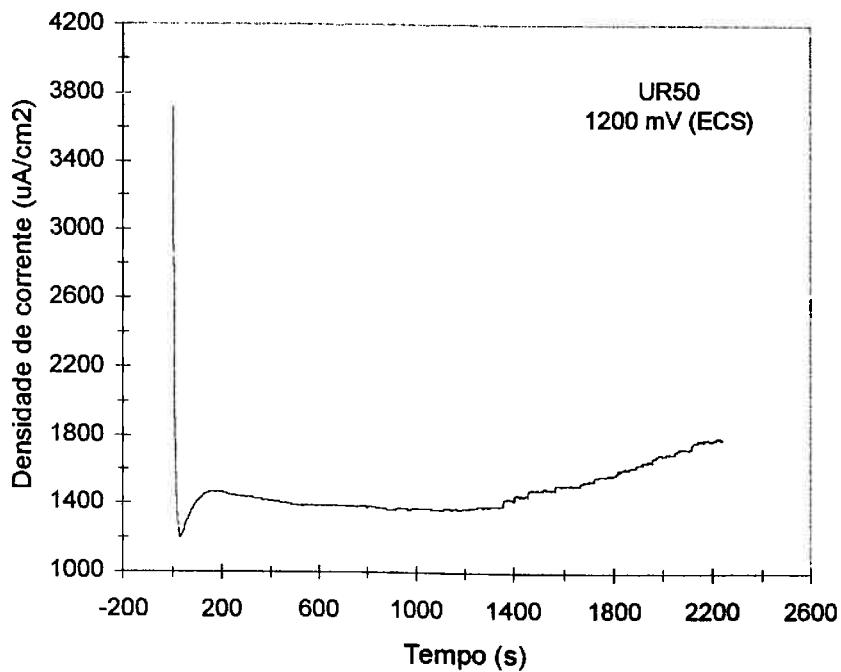


Figura 3.20 - Curva potenciosônica para 1200 mV_{ECS} para a liga UR50

3.2.2 Exame em microscópio óptico

Na Tabela 3.2 são apresentados os resultados das análises das amostras em microscópio óptico após os ensaios potenciológicos em função do potencial aplicado, bem como a indicação do tipo de curva obtida para cada caso.

Eapl. (mV _{ECS})	UR50			3RE60		
	pites	fresta	curva tipo	pites	fresta	curva tipo
< 650	não	não	0	não	não	0
700	não	não	0	não	não	1
750	não	não	0	não	**	2,3
800	não	não	0	sim	não	3
850	não	não	0	sim	não	3
900	não	não	0	sim	não	3
950	não	não	0	sim	não	3
1000	não	não	0	sim	não	3
1050	não	não	1	sim	não	3
1100	sim	não	3	sim	não	3
1200	sim	sim	3	ensaio não realizado		

- Curvas tipo (0) - Densidade de corrente constante até 1h de ensaio e menor que 50 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
- Curvas tipo (1) - Densidade de corrente permanece praticamente constante e com valores abaixo de 200 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
- Curvas tipo (2) - Densidade de corrente apresenta ligeiro crescimento em valores abaixo de 400($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
- Curvas tipo (3) - Densidade de corrente dispara até valores acima de 400($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
- ** Ocorrência de corrosão em fresta para ensaios com duração acima de 1 hora.

Tabela 3.2 - Resultado dos exames em microscópio óptico após ensaios de polarização potenciológica para os dois aços estudados.

A seguir temos os aspectos dos pites encontrados para os aços estudados (Figuras 3.21 a 3.25) e também um exemplo da corrosão em fresta observada (Figura 3.26).

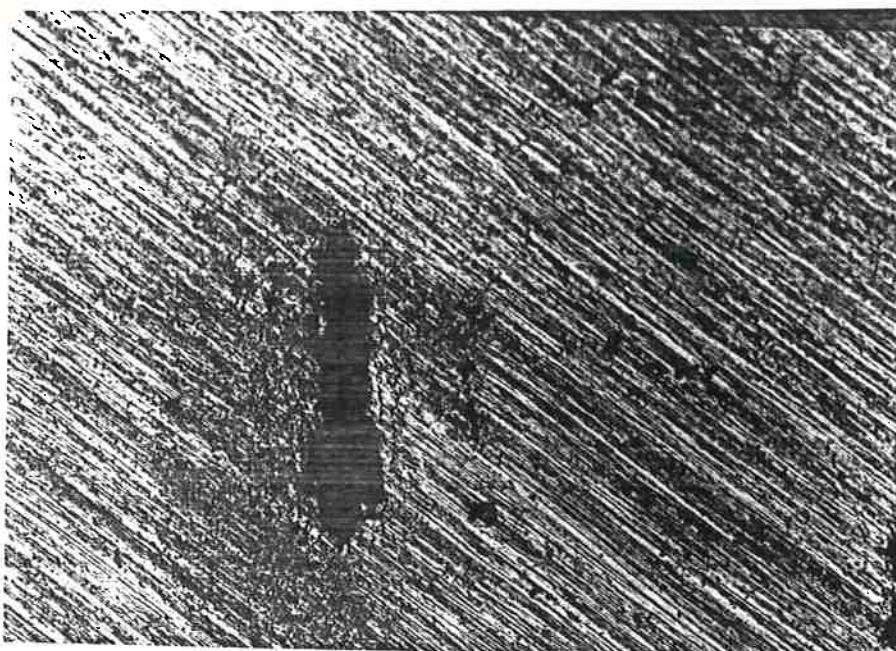


Figura 3.21 - Aspecto de um pite nucleado na liga 3RE60 após ensaio potencios estático a $1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$
Aumento 100 X.

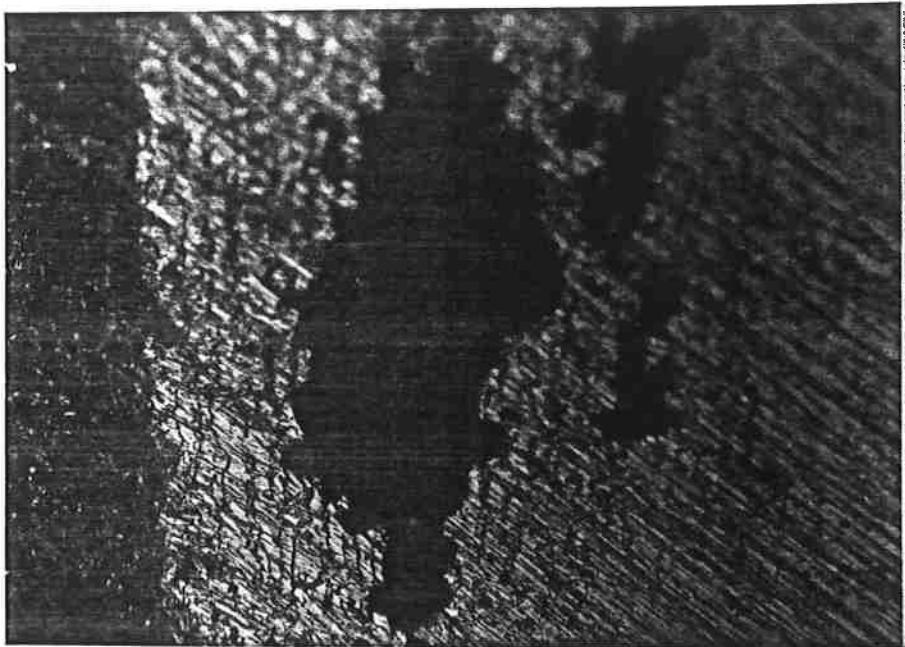


Figura 3.22 - Aspecto de um pite nucleado na liga 3RE60 após ensaio potenciostático a 1100 mV_{ECS}
Aumento 250 X.



Figura 3.23 - Aspecto de um pite nucleado na liga 3RE60 após ensaio potenciostático a 1100 mV_{ECS}
Aumento 100 X.

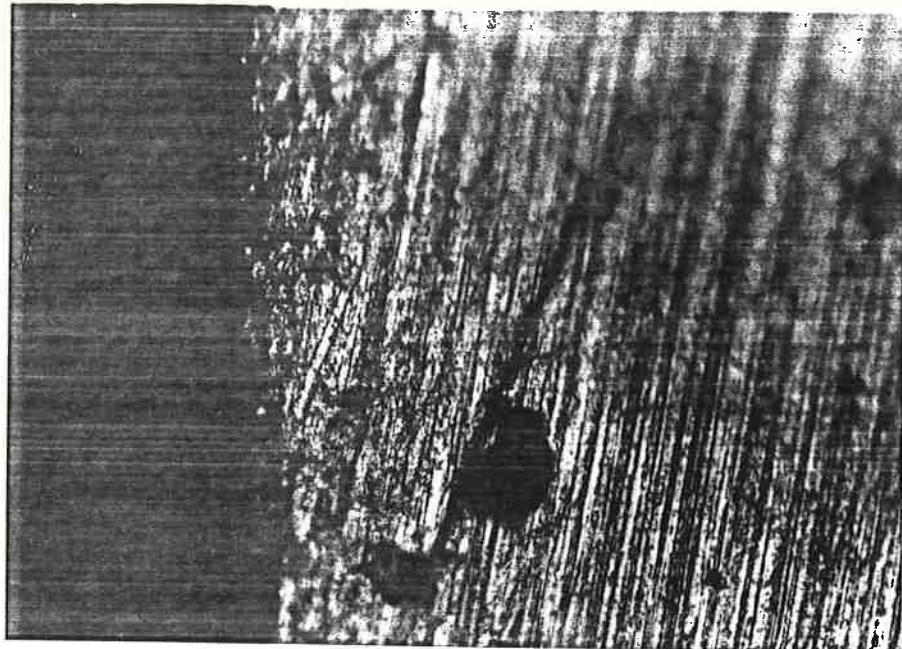


Figura 3.24 - Aspecto de um pite nucleado na liga UR50 após ensaio potencioscótico a 1200 mV_{ECS}
Aumento 100 X.

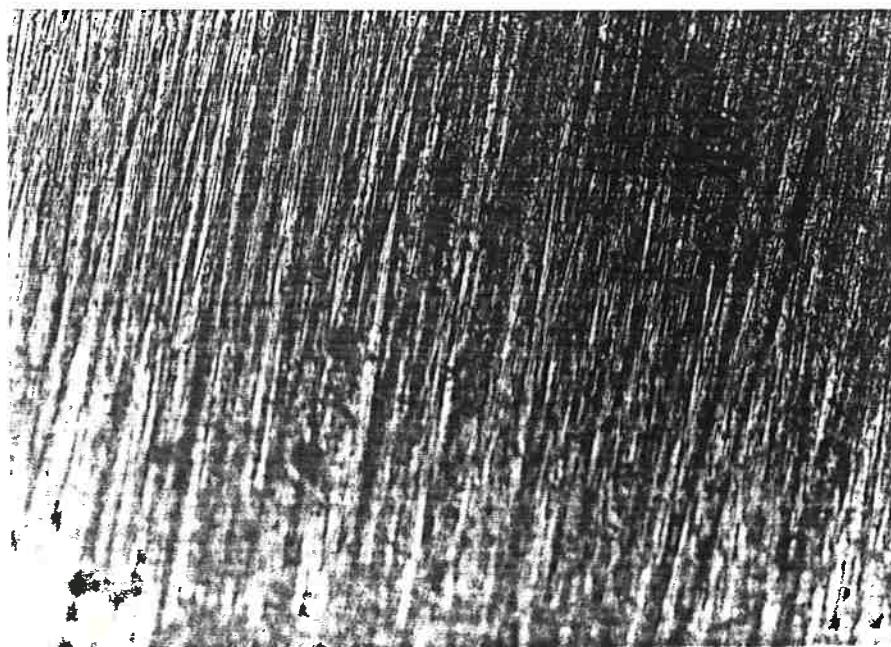


Figura 3.25 - Aspecto de um pite nucleado na liga UR50 após ensaio potencioscótico a 1200 mV_{ECS}
Aumento 100 X.

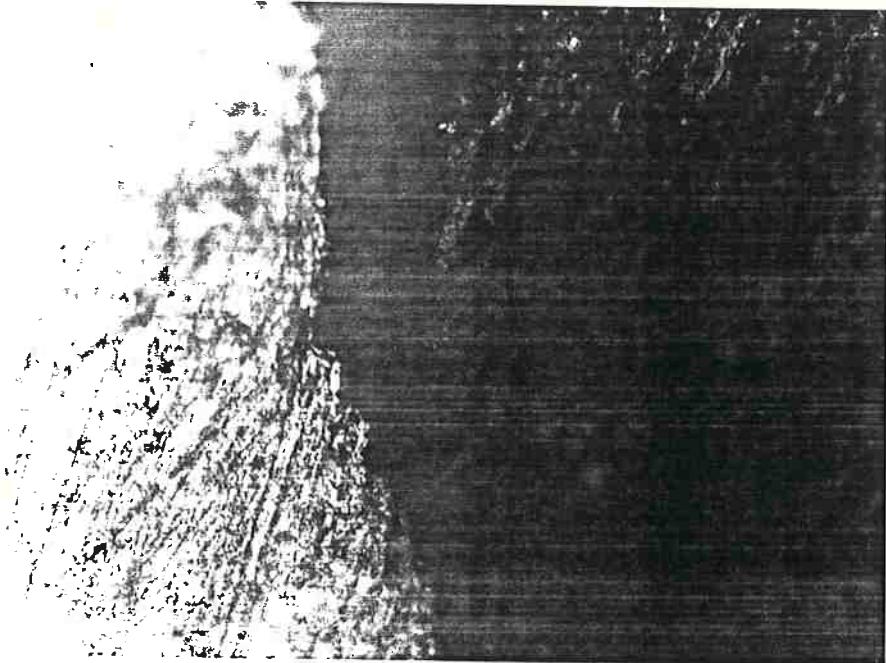


Figura 3.26 - Aspecto de corrosão em fresta na interface metal-baquelita na liga UR50 após ensaio potencioscópico a 1200 mV_{ECS}
Aumento 50 X.

Nota-se que os pites nucleados no aço 3RE60 (Figuras 3.20, 3.21 e 3.22), são maiores e mais profundos em relação aos pites nucleados no aço UR50 que são pequenos e superficiais como pode ser visto nas Figuras 3.24 a 3.25.

3.2.3 Determinação de Enp:

De posse das curvas potencioscóticas partiu-se para a determinação do potencial de pite primeiramente através da análise direta do formato das curvas de polarização anódica. Optou -se pelo formato da curva e não pela observação de pite ou não em microscópio óptico, por considerar-se que um registro de densidade de corrente crescente é um critério mais sensível do que o exame dos pites ao microscópio. De fato, a observação destes pites foi

muitas vezes difícil, devido ao seu pequeno tamanho e baixa densidade (por unidade de área).

Aço	Intervalo
3RE60	650<Eap<700
UR50	1000<Eap<1100

Tabela 3.3 - Potenciais de nucleação de pite segundo análise do formato das curvas de polarização potenciosstática para os dois aços estudados.

Nota-se que segundo a Tabela 3.2 só foram observados pites para a liga 3RE60, a partir de 800mV_{ECS} essa diferença pode ser explicada pelo tempo de ensaio que pode não ter sido suficientemente grande para que os pites crescessem^(8,9), em potenciais entre 650 e 700 mV_{ECS}, a um tamanho a partir do qual pudesse ser observados em microscópio óptico. Por sua vez, a realização de ensaios mais longos não teve sucesso devido a susceptibilidade desse aço a corrosão em fresta na interface metal-baquelita assunto que será melhor abordado na discussão dos resultados.

Em resumo, as faixas de potenciais apresentados na Tabela 3.3 tem como limites: o potencial da última curva sem alteração da densidade de corrente em função do tempo e o potencial da primeira curva que apresentou aumento significativo da densidade de corrente em função do tempo.

Obtenção de Enp através do tempo de incubação(τ):

Obtido um intervalo para Enp através da análise do formato das curvas potenciosstáticas partiu-se para um segundo método onde obtidos os tempos de incubação de pite plotou-se o potencial aplicado em função do inverso do

tempo de incubação. Em seguida aproximou-se a curva obtida a uma reta e extrapolou-se essa reta até o ponto 0 (tempo de incubação infinito).

O tempo de incubação foi definido como o tempo necessário para ocorrer um aumento contínuo e acentuado da densidade de corrente.

Seus valores foram obtidos alterando-se a escala do tempo das curvas potencióstáticas de linear para logarítmica. Com isso conseguiu-se uma compressão dos dados da abscissa que permitiu uma visualização mais realista do tempo para o qual ocorre um disparo de corrente, pois, minimizou-se o efeito de oscilações que dificultavam a determinação do mesmo. Nota-se ainda, que o eixo da corrente permaneceu linear o que garante que não serão perdidos pontos do gráfico original. A Figura 3.27 apresenta um exemplo deste procedimento.

Os tempos de incubação obtidos por esse método foram muito próximos dos tempos obtidos pela leitura aproximada diretamente no gráfico linear (método usual em que se extrapola o trecho linear para o qual ocorreu crescimento de corrente até que este encontre o trecho linear em que a corrente é constante encontrando-se na intersecção destas duas retas o ponto que determina o tempo de incubação), o que aumenta a confiabilidade do método empregado.

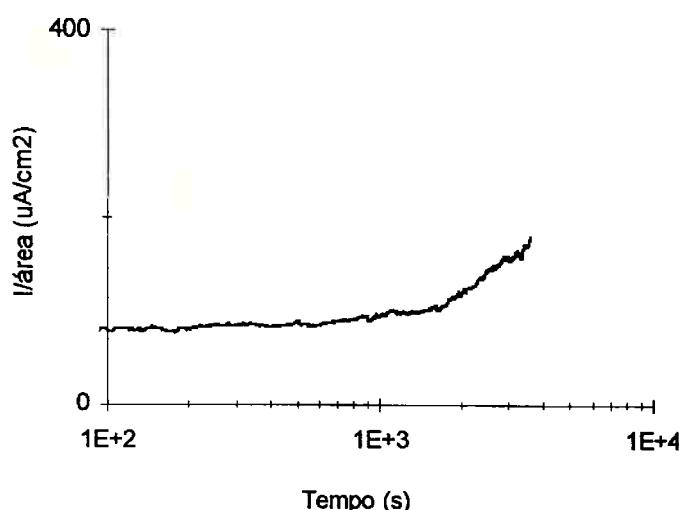


Figura 3.27 - Curva obtida por mudança de escala da curva de polarização potenciostática da liga 3RE60 em 750 mV_{ECS} para leitura direta do tempo de incubação.

Na Tabela 3.4 temos os tempos de incubação obtidos em função do potencial aplicado para as duas ligas e em seguida os dados plotados em gráficos Eapl X (1/τ) Figura 3.28 e Figura 3.29.

3RE60		UR50	
Eapl (mV _{ECS})	τ(s)	Eapl (mV _{ECS})	τ(s)
700	2000	1050	900
750	1640	1100	250
900	800	1150	100
950	750	—	—
1000	250	—	—
1100	130	—	—

Tabela 3.4 - Tempos de incubação de pite em segundos para cada aço em função do potencial aplicado-em mV_{ECS}.

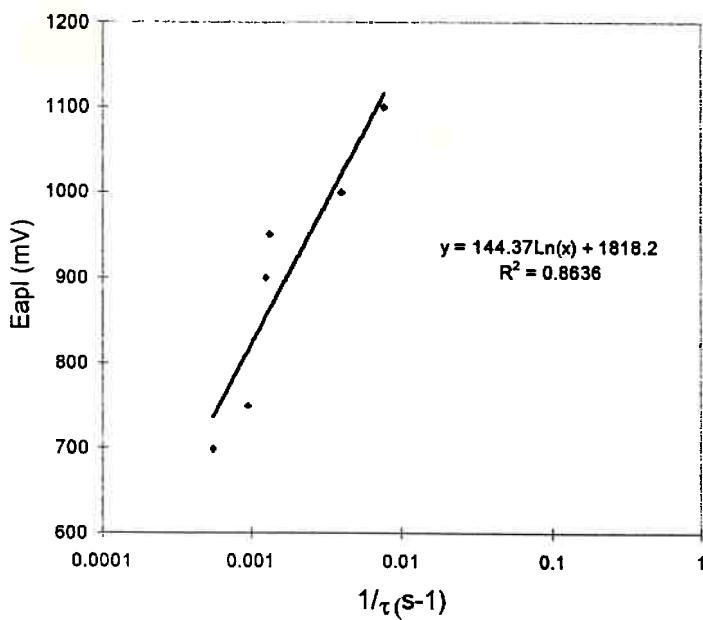


Figura 3.28 - Potencial aplicado em função do inverso do tempo de incubação e ajuste de reta do tipo logarítmico para a liga 3RE60

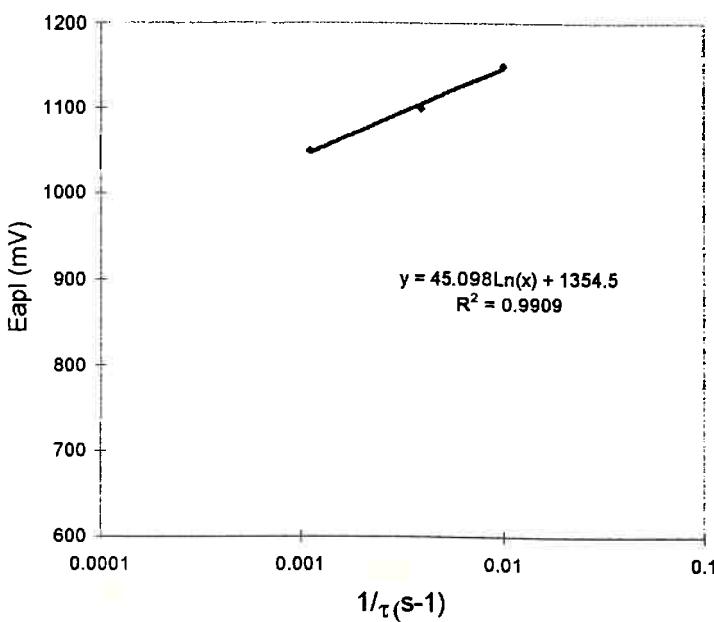


Figura 3.29 - Potencial aplicado em função do inverso do tempo de incubação e ajuste de reta do tipo logarítmico para a liga UR50.

Para o ajuste de reta foi utilizado o método dos mínimos quadrados sendo feito dois tipos de ajuste de reta um linear e um logarítmico. Observou-se que para ambos os aços, o ajuste logarítmico foi o que melhor representou a curva potencial aplicado em função do tempo de incubação. O valor de R^2 representa a confiabilidade do ajuste e em ambos os casos foi maior para o ajuste logarítmico. Apesar do ajuste logarítmico representar melhor o potencial aplicado em função do tempo de incubação, o ajuste linear se torna valioso a medida que podemos extrapolar a reta obtida até $1/\tau=0$ obtendo-se assim o valor de Enp.

Para os valores de tempo de incubação obtidos e para a extração através da aproximação linear obtivemos os seguintes valores de Enp:

$$Enp_{3RE60} = 733 \text{ mV}_{ECS}$$

$$Enp_{UR50} = 1045 \text{ mV}_{ECS}$$

Os valores encontrados para o aço UR50 são coerentes com os valores obtidos tanto na análise das curvas potenciodinâmicas, quanto pelo formato das curvas anódicas potenciostáticas reforçando ainda mais a confiabilidade desse resultado (ver Tabelas 3.1 e 3.3).

Para o aço 3RE60 o valor obtido está um pouco acima do obtido por outros métodos, entretanto, esse resultado foi prejudicado pela baixa reproducibilidade dos ensaios em potenciais entre 700 e 900 mV_{ECS} que forneceu diferentes tempos de incubação em ensaios distintos diminuindo a confiabilidade destes valores.

4 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1 Aço 3RE60

Mecanismos de corrosão por pite

O objetivo inicial do trabalho como mencionado anteriormente era a determinação do potencial de pite para o aço 3RE60, através de ensaio potencioscópico e a comparação dos resultados com os obtidos para o aço UR50. Vale mencionar que dado o formato da curva potenciodinâmica obtida por Kobayashi⁽¹⁾, acreditava-se que as instabilidades obtidas poderiam ser resultado da formação de pites instáveis do tipo obtido no trabalho de Pulino⁽²⁾ (em que a película passiva se rompe e o pite pára de crescer devido a diluição do eletrólito que entra em contato com a solução), e que as curvas potencioscópicas para este aço revelariam tal fato. Assim obteriam-se curvas potencioscópicas onde a densidade de corrente oscilaria entre valores passivos (próximos a $100\mu\text{A}/\text{cm}^2$) e valores ativos (superiores a $400\mu\text{A}/\text{cm}^2$). Entretanto, o formato das curvas potencioscópicas obtidas não foi o formato típico da formação de pites instáveis. Este fato, aliado as observações da morfologia dos pites obtidos nos permite concluir que para o aço 3RE60 não há ocorrência de pites instáveis do tipo encontrado no trabalho de Pulino⁽²⁾.

Assim reforça-se a hipótese levantada por Kobayashi⁽¹⁾ de que o formato instável da curva potenciodinâmica, na região onde se define o potencial de nucleação de pite, se deve a formação de pites que se iniciam apenas em uma determinada região microestrutural, no caso da amostra solubilizada, a austenita, e que pararia de crescer (sem ficar inativo) ao

encontrar uma região mais resistente e contínua desse aço que na condição solubilizado é a ferrita.

4.2 Aço UR50

Mecanismos de corrosão por pite

De posse dos valores de Enp obtidos deve-se ressaltar, conforme já mencionado no trabalho de Kobayashi⁽¹⁾, que esses valores estão acima do valor para o qual ocorre o cruzamento da curva anódica do metal com a curva anódica do oxigênio, podendo ocorrer para valores próximos de Enp a evolução do gás O₂, que promoveria a formação de pites instáveis. Entretanto esses pites instáveis não seriam do tipo obtido no trabalho de Pulino⁽²⁾ até porque, o formato das curvas potenciológicas obtidas, sem oscilações entre os trechos passivo e ativo, elimina essa possibilidade. Esses pites seriam provenientes da evolução de O₂ que se depositaria na forma de bolhas sobre a superfície do metal criando uma interface metal-bolha que agiria como uma fresta, sendo esta região mais suscetível a corrosão por pite. Uma vez nucleados, esses pites começariam a crescer causando uma instabilidade na região metal-bolha, de modo que a bolha se desprenderia e o pite se apassivararia sendo interrompido seu crescimento.

O exame da morfologia dos pites em microscópio óptico (Figuras 3.24 e 3.25), reafirma o resultado obtido em microscópio eletrônico de varredura pelo trabalho de Kobayashi⁽¹⁾ e ambos parecem confirmar a possibilidade de ocorrência de pites instáveis uma vez que os pites observados são pequenos e rasos.

Em resumo os valores de Enp obtidos tanto por ensaio potenciodinâmico como pelo método potenciológico seriam resultado da

influência da curva anódica do oxigênio sobre as curvas de polarização anódica do aço. Assim o Enp verdadeiro seria um valor acima dos valores de Enp obtidos.

A ocorrência de corrosão em fresta, em potenciais acima de 1150 mV_{ECS} impediu que se tentasse determinar o Enp verdadeiro, o que poderia ser feito através de ensaios potencios estáticos em potenciais acima de 1200 mV_{ECS}.

4.3 Comparação entre os valores de Enp obtidos e entre os aços estudados

Comparação dos valores de Enp (mV _{ECS}) obtidos				
Tipo de aço	Método potenciodinâmico		Método potencios estático	
	Este trabalho	Kobayashi ⁽¹⁾	Forma da curva	1/τ → 0
3RE60	-----	532 ± 127	650 < E _{ap} < 700	733
UR50	981 ± 77	1045 ± 29	1000 < E _{ap} < 1100	1045

Tabela 3.5 - Comparação dos valores de Enp obtidos pelos diversos métodos neste trabalho e no trabalho de Kobayashi⁽¹⁾

A tabela 3.5 fornece os valores de Enp obtidos para os diferentes métodos eletroquímicos e de análise de dados. Nota-se que o valor de Enp para o UR50, obtido por este trabalho via ensaio potenciodinâmico é coerente com o valor obtido por Kobayashi⁽¹⁾ dentro dos respectivos erros.

Uma comparação entre os métodos potencios estático e potenciodinâmico para o UR50 revela que existe coência para os valores obtidos entre os dois tipos de ensaio. Entretanto, o valor obtido pela análise das curvas potenciodinâmicas é menor, o que aumenta a margem de segurança na utilização desse valor.

Para o 3RE60 o valor obtido por Kobayashi⁽¹⁾ pelo método potenciodinâmico possui uma margem de erro muito grande, aumentando a incerteza desse resultado e dificultando sua utilização.

Os valores obtidos através dos ensaios potenciosstáticos pela extrapolação do tempo de incubação e pela análise do formato das curvas são coerentes entre si. Entretanto, as curvas potenciosstáticas foram obtidas para 1 hora de ensaio o que aumenta a incerteza do resultado obtido pela análise do formato das curvas, pois o tempo de incubação de pite no Enp, para esse aço pode ser superior a 1 hora. Em relação ao método de análise pelo tempo de incubação, este foi prejudicado pela baixa reproduzibilidade dos ensaios. Portanto um valor mais confiável de Enp para o 3RE60 está entre 600 e 650mV_{ECS}.

Uma comparação entre os resultados obtidos para os dois aços revela que o UR50 é mais resistente à corrosão por pite apresentando ainda maior reproduzibilidade de resultados. A maior resistência do UR50 à corrosão por pite em relação ao 3RE60 é confirmada e explicada pela análise da composição química (Tabela 2.1) para ambos os aços. Nota-se que o 3RE60 possui baixo Cr que é o principal responsável junto com o Mo pela melhoria da resistência à corrosão por pite. Além disso, teores de cobre acima de 1%, como no UR50, melhoram a resistência à corrosão por pite em soluções 3% NaCl⁽¹³⁾.

4.4 Corrosão em fresta

Os ensaios potenciosstáticos revelaram que ambos os aços são susceptíveis à corrosão em fresta quando submetidos a potenciais elevados por longo tempo. Assim, não foi observada corrosão em fresta para ensaios potenciodinâmicos. É importante notar que os corpos de prova ensaiados em

potenciais elevados (próximos de Enp), apresentavam mais facilmente corrosão em fresta quando ensaiados mais que uma vez, o que sugere que a resistência da película resultante do processo de passivação ia se desgastando ao longo dos ensaios. Apesar disso mesmo para amostras ensaiadas pela primeira vez ocorreu corrosão em fresta para ensaios potenciolásticos acima de 1150 mV_{ECS}, no caso do UR50, e para os ensaios potenciolásticos com duração superior a 1 hora realizados com o 3RE60.

5. CONCLUSÕES

1. Os ensaios potenciolásticos mostraram-se importantes na compreensão dos mecanismos de corrosão por pite dos dois aços estudados.
2. Os ensaios potenciolásticos permitiram que se definisse um intervalo de Enp para o aço 3RE60 e reafirmaram a coêrcencia dos valores obtidos, para o UR50, através do método potenciodinâmico.
3. Os ensaios potenciolásticos revelaram que os aços estudados são susceptíveis à corrosão em fresta quando submetidos a potenciais elevados por tempos longos, típicos deste tipo de ensaio o que dificulta a determinação exata dos mecanismos de corrosão atuantes nos dois aços e dos valores de Enp.
4. O aço UR50 é mais resistente a corrosão por pite que o 3RE60 além de apresentar um comportamento mais estável.

5. Adotou-se um valor de Enp para o UR50 sendo que o valor escolhido foi obtido pela análise do formato da curva potenciodinâmica (981 ± 77 mV_{ECS}).

6. Para o aço 3RE60 adotou-se um intervalo para Enp que varia entre 600 e 650 mV_{ECS}.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. KOBAYASHI, Y. D. Efeito da fase sigma na resistência à corrosão por pite (Tese de doutorado em engenharia - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo).
2. PULINO, D. Estudo da resistência à corrosão por pite de aços inoxidáveis austeníticos por método potenciométrico. São Paulo, 1993. (Tese de mestrado em engenharia - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo)
3. SHIBATA, T. & TAKEYAMA, T. STOCHASTIC THEORY OF PITTING CORROSION.
Corrosion, 33(7): 51-243, July 1977.
4. SZLARSKA-SMIALOWSKA, Z. The pitting of iron-chromium-nickel alloys. IN: CONFERENCE ON LOCALIZED CORROSION, Williamsburg, Dec. 6-10, 1971. Houston, NACE, 1974. (Internacional Corrosion Conference series, 3). p.41-312.
5. SZLARSKA-SMIALOWSKA, Z. Review of literature on pitting corrosion published since 1960. Corrosion 27(6): 33-223, June, 1971.
6. ALONSO, N. Análise do método potenciodinâmico de determinação do potencial de pite. São Paulo, 1992. (Tese de doutorado em engenharia - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo).
7. DAYAL, R.K.; PARVATHAVARTHINI, N.; GNANAMOORTY, J.V. A study of various critical pitting potentials for type 316 stainless steel in sulfuric acid containing chloride ions. Corrosion, London, v. 36, n.8, Aug. 1980.
8. SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. Pitting corrosion of metals. Houston: NACE, 1986 cap. 5, p.103-112.
9. BAOMING, W.; LING, H. A theoretical approach to the mechanism of pitting initiation - II. The kinetics of pitting initiation. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON METALLIC CORROSION,

- Madras, 1987. Proceedings. New Delhi : Oxford & IBH, 1987, v.IV,
p. 3053-3056.
10. SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. Pitting corrosion of metals. Houston:
NACE, 1986 cap. 3, p.39-67.
11. GREENE, N.D. & FONTANA, M.G. A critical analysis of pitting
corrosion. Corrosion, 15(1): 25t-44t, Jan 1959.
12. FONTANA, M.G. & GREENE. N.D. Corrosion Engineering. New
York, McGraw-Hill Book Company, 1967. p. 48-58.
13. SEDRIKS, J.A. Corrosion of stainless steels, second edition, Wiley
interscience, 1995. p.103-125
14. DAVISON, R.M. & REDMOND, J.D. Pratical guide to using duplex
stainless steels. Materials Selection & design p.57-62, Jan. 1990.