

CORRELAÇÃO ENTRE A PRESENÇA DE INCLUSÕES E A RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE
AÇOS COM E SEM REVESTIMENTO ORGÂNICO (1)

IPEN-DOC-
5311

- Isolda Costa (2)
- Salah Eddin Faidi (3)
- James David Scantlebury (4)

RESUMO

Aços doce e aços patináveis, com e sem revestimento orgânico, foram estudados sob condições de imersão em uma solução 3,5% em peso de NaCl. Uma correlação direta foi observada entre o comportamento de resistência à corrosão dos aços e suas características microestruturais. O comportamento de corrosão foi associado ao teor de inclusões presentes nos aços estudados. Os aços cujos teores de inclusões foram os mais baixos apresentaram resistência à corrosão superior à dos aços com teores mais elevados de inclusões. Esta tendência no comportamento de corrosão foi também observada para os aços com revestimento. Os sistemas aço-revestimento correspondentes aos aços com maiores teores de inclusões foram os que produziram as mais rápidas falhas da proteção conferida pelo revestimento ao substrato.

ABSTRACT

Mild steels and weathering steels, bare and organic coated, were studied under immersed conditions in a 3.5% wt NaCl solution. A direct correlation was found between the corrosion resistance of the steels and its microstructural characteristics. The corrosion behaviour was associated to the content of inclusions in the studied steels. The steels which had the lowest inclusions content showed corrosion resistance superior to the steels with the largest inclusions content. This was also found for the coated steels. The coated systems corresponding to the steels with the largest inclusions content were the ones whose coating protective properties failed in the shortest period.

PALAVRAS-CHAVE

AÇOS DOCE, AÇOS PATINÁVEIS, REVESTIMENTOS ORGÂNICOS, INCLUSÕES, CORRELAÇÃO MICROESTRUTURA-CORROSÃO.

-
- (1) Contribuição técnica a ser apresentada no 17º Congresso Brasileiro de Corrosão, Rio de Janeiro, RJ, 3-7 de setembro de 1993
 - (2) Ph.D, IPEN-CNEN/SP, Caixa Postal 11049, CEP 05422 - 970, S. Paulo
 - (3) Ph.D, UMIST-Corrosion and Protection Centre, P.O.Box 88, Manchester, U.K.
 - (4) Ph.D, UMIST-Corrosion and Protection Centre, P.O.Box 88, Manchester, U.K. Professor responsável pela área de revestimentos orgânicos

INTRODUÇÃO

Os aços de baixa liga do tipo patináveis são reconhecidamente superiores aos aços carbono comuns quanto a resistência à corrosão em condições de exposição às intempéries climáticas^(1,2,3). Isto se deve à formação de uma película aderente e protetora sobre os aços patináveis nestas condições de exposição, a qual é favorecida pelos baixos teores de elementos de liga adicionados a estes aços (Cu, Cr, F, Si, Ni)⁽⁴⁾. Esta película protetora a qual dificulta a propagação da corrosão não é formada sobre os aços ao carbono comuns.

A melhoria na resistência à corrosão dos aços patináveis em relação aos aços carbono comuns tem sido observada se refletir como um efeito benéfico na durabilidade dos sistemas revestidos com tintas^(1,5-13). Isto significa que o desempenho dos sistemas revestidos é influenciado pelo metal substrato. Em alguns casos estes efeitos foram apenas observados em determinados meios^(1,13). Atribuiu-se esta melhoria no comportamento de corrosão à formação de produtos de corrosão mais aderentes e de menor volume, nas regiões defeituosas do revestimento ou seja, mais protetores do que sobre os aços comuns, resultando em menor dano para o revestimento. Sob condições de imersão contínua, todavia, as opiniões sobre o comportamento comparativo de resistência à corrosão dos dois aços, doce e patináveis não são conclusivos^(4,14), e trabalhos adicionais são necessários no sentido de se esclarecer esta questão.

Este trabalho teve como objetivo comparar o comportamento de corrosão de aços de baixa liga do tipo patinável e aços doce comuns, os quais foram fornecidos por dois fabricantes diferentes.

EXPERIMENTAL

Amostras de dois aços doces, (AD 1 e AD 2) e dois aços de baixa liga tipo patinável (AP 1 e AP 2) foram estudadas. Os aços AD 1 e AP 1 foram fornecidos por um fabricante A, e os aços AD 2 e AP 2, foram produzidos por uma fabricante B. A composição destes aços é mostrada na tabela 1.

TABELA 1 - Composição elementar dos aços utilizados.

Aço	AD 1	AP 1	AD 2	AP 2
C	0.058	0.076	0.20	0.11
Si	0.012	0.36	0.04	0.47
Mn	0.24	0.36	0.67	0.78
S	0.012	0.009	0.028	0.010
P	0.011	0.093	0.011	0.013
Cr	n.d.	0.88	n.d.	0.50
Ni	0.02	0.013	0.016	0.02
Cu	0.03	0.28	0.01	0.32
Fe	balanço	balanço	balanço	balanço

Preparação das amostras

A superfície dos aços foi preparada por polimento mecânico com papel de carbeto de silício até grana 1200. Os eletrodos das amostras para teste sem revestimento orgânico foram imediatamente imersos na solução de ensaio e submetidas aos testes eletroquímicos, os quais consistiram de medidas de potencial de corrosão e medidas de impedância eletroquímica. As amostras destinadas a serem revestidas foram então desengraxadas em uma cuba ultrasônica com tricloroetileno, secas com ar quente, e imediatamente guardadas em um dessecador com sílica gel onde ficaram por pelo menos 3 dias antes da aplicação do revestimento. Uma resina alquídica sem pigmentos foi então aplicada sobre a superfície dos aços por "flood spinning". As amostras foram então mantidas por 12 horas em um dessecador antes de sofrerem um processo de cura a 40° C por 4 horas. A espessura do revestimento seco foi medida e observada estar na faixa de 20 a 30 µm. O revestimento resultante era transparente o que possibilitou a observação do desenvolvimento de corrosão sobre a superfície das amostras, tais como delaminação, formação dos produtos de corrosão e formação de bolhas. As regiões das amostras não destinadas a exposição ao meio corrosivo foram recobertas com uma mistura de resina "colophony" e cêra de abelha, deixando-se apenas uma área correspondente a 10 cm² para exposição ao meio.

As amostras revestidas foram subsequentemente imersas em uma solução 3,5% em peso de cloreto de sódio e seus comportamentos de corrosão foram acompanhados por medidas do potencial de corrosão e medidas de impedância eletroquímica, ao mesmo tempo que observações visuais das superfícies eram realizadas. As amostras foram mantidas no meio corrosivo até completa falha das características protetoras do revestimento, porém o teste foi interrompido após 500 dias de imersão para as amostras cujos revestimentos ainda conferiam proteção ao substrato.

Procedimento experimental

As medidas do potencial de corrosão foram realizadas com o auxílio de um voltímetro de alta impedância, e para as medidas de impedância eletroquímica utilizou-se um analisador de frequência, na faixa de frequência de 10 kHz a 20 MHz, para as amostras sem revestimento, e de 65 kHz a 20 MHz, para as amostras revestidas.

Utilizou-se um arranjo experimental de três eletrodos, os quais consistiram do eletrodo de trabalho, um eletrodo de referência de calomelano saturado e um eletrodo auxiliar de grafite com área de

aproximadamente 160 cm². A reprodutibilidade dos ensaios foi estabelecida utilizando-se pelo menos 3 amostras para cada uma das condições estudadas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Amostras sem revestimento

Os resultados dos ensaios eletroquímicos com a amostras sem revestimento, e realizados em potenciais próximos ao potencial de corrosão, indicaram um comportamento diferenciado para os aços fornecidos pelos dois fabricantes, A e B. Essas diferenças foram detectadas através dos resultados dos ensaios de impedância eletroquímica. Não se observou, todavia, uma diferença significativa entre o comportamento dos aços doce e os de baixa liga fornecidos por um mesmo fabricante⁽¹⁵⁾.

As figuras 1 e 2 apresentam os resultados dos ensaios de impedância para os aços estudados, e a tabela 2 mostra as capacitâncias da dupla camada elétrica obtidos destes ensaios.

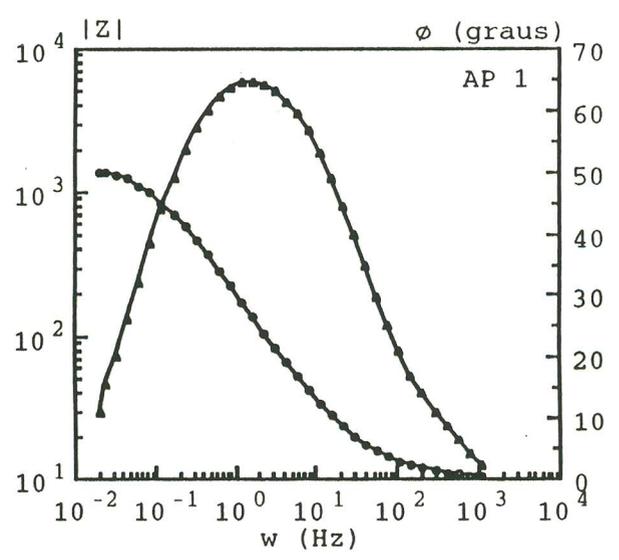
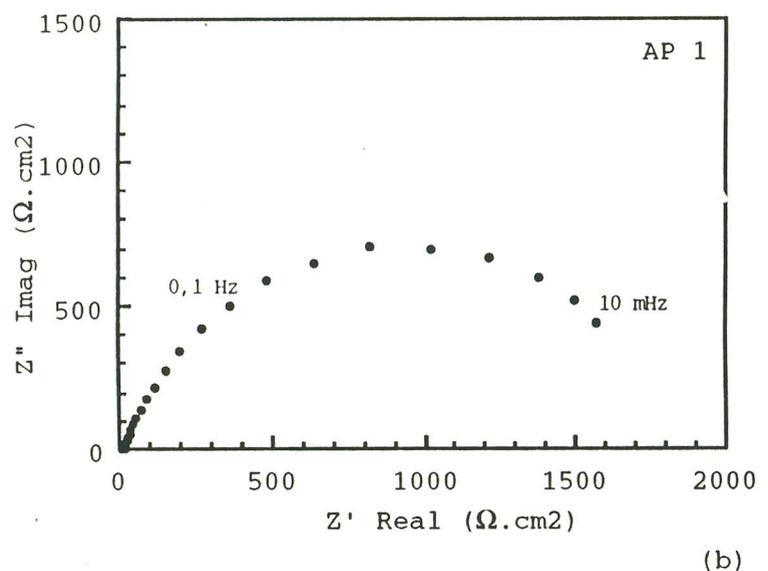
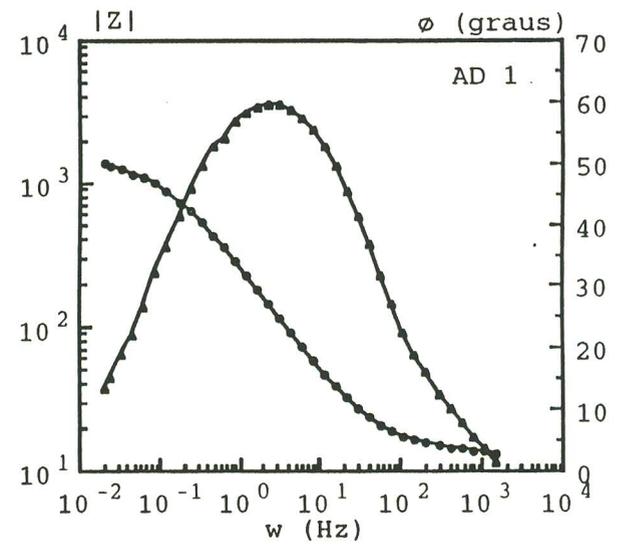
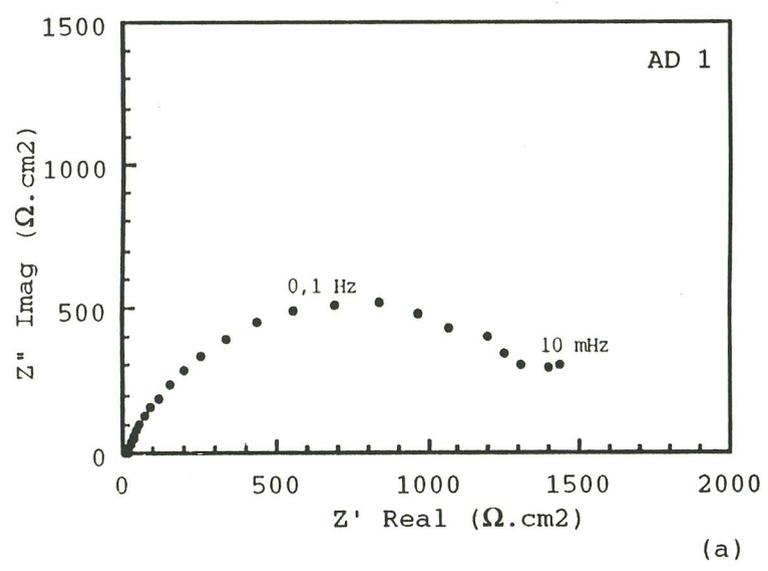


Figura 1 - Diagramas de Nyquist para aços (a) AD 1 e (b) AP 1 em solução 3,5% NaCl.

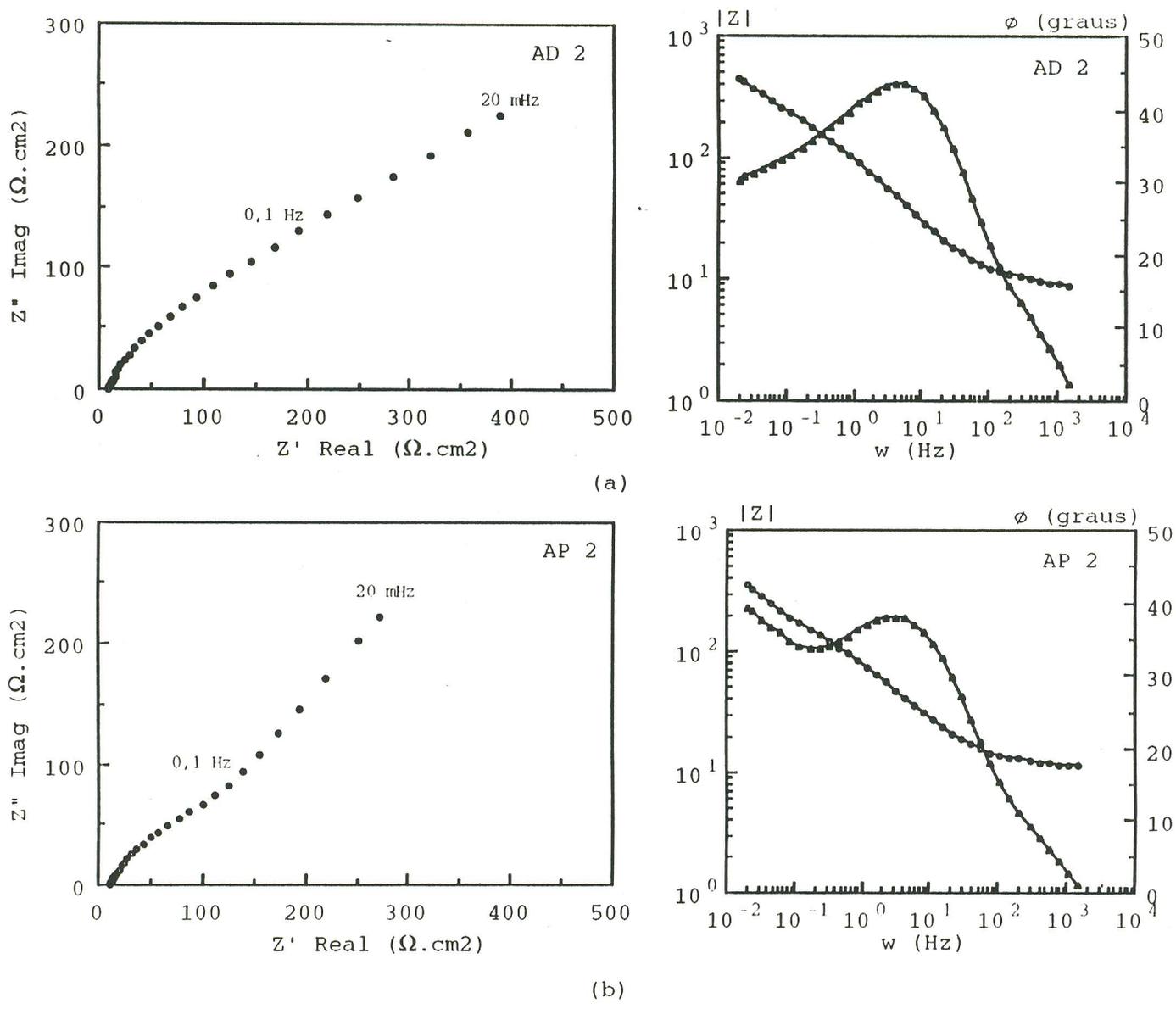


Figura 2 - Diagramas de Nyquist para aços (a) AD 2 e (b) AP 2 em solução 3,5% NaCl.

Tabela 2 - Dados obtidos dos ensaios de impedância eletroquímica

Aço	C _{d1} (mF/cm ²)	C _{d1} (médio) (mF/cm ²)
AD 1	1,5	(1,4±0,5)
	0,8	
	1,9	
AP 1	1,8	(1,5±0,3)
	1,2	
	1,6	
AD 2	2,1	(2,7±0,6)
	3,2	
	2,7	
AP 2	3,3	(3,0±1,1)
	1,7	
	3,9	

Da tabela 2 pode-se observar que a capacitância da dupla camada correspondente aos aços AD 2 e AP 2 foram cerca de duas vezes superior à

dos outros aços e apresentaram boa reprodutibilidade. Das figuras 1 e 2 pode-se observar que dois tipos de respostas foram geralmente obtidos. Os aços AD 1 e AP 1 produziram um tipo de resposta, no diagrama de Nyquist, característica de difusão, ou seja, uma reta com aproximadamente 45° de inclinação na região de altas frequências e que inclinava-se em direção ao eixo real na região de baixas frequências. As respostas correspondentes aos aços AD 2 e AP 2 apresentaram um semi-círculo incompleto na região de altas frequências e uma reta devido a difusão na região de mais baixas frequências. O aço AP 1 produziu semi-círculos no diagrama de Nyquist com menores depressões que os outros aços, o que indicaria a interação de um menor número de constante de tempo e, também, menos corrosão sobre a sua superfície.

Dos resultados de impedância eletroquímica para os aços sem revestimento pode-se dizer que os aços AD 1 e AP 1 produziram respostas similares, as quais foram diferenciadas das respostas dos outros dois aços estudados, AD 2 e AP 2. Estes últimos por sua vez apresentaram respostas aproximadas. Como mencionado, os aços AD 1 e AP 1 foram fornecidos por um mesmo fabricante e os outros dois aços, por um outro produtor, devendo-se ressaltar que cada um dos fabricantes forneceu um aço de cada tipo. Nas condições estudadas, portanto, as diferenças observadas não se deveram às diferenças no tipo de aço. As características responsáveis pelas diferenças observadas devem portanto ser encontradas nas diferenças entre os dois grupos de aços produzidos pelos dois fabricantes. Em termos composicionais as principais diferenças entre os dois grupos de aços, consiste nos teores de C e Mn, vide tabela 1. Sabe-se que carbono e manganês em quantidades consideráveis têm um efeito prejudicial na resistência à corrosão dos aços⁽¹⁶⁾. Manganês em teores significativos pode resultar na formação de inclusões, principalmente de MnS, se o aço contiver enxôfre. Inclusões de sulfeto "ativas" funcionam como pontos de nucleação de pites. Inclusões de óxido também afetam as propriedades de corrosão dos aços, atuando como regiões de descontinuidade sobre a superfície da película de óxido que se forma durante exposição ao ar⁽¹⁷⁾. Com o objetivo de se identificar as características de cada um dos aços estudados, realizou-se uma análise da microestrutura dos vários aços.

Características da microestrutura dos aços

As características da microestrutura da superfície dos aços, principalmente o teor e tipo de inclusões, foram analisadas por metalografia ótica e microscopia eletrônica de varredura. A superfície

analisada foi a paralela à direção de laminação. A superfície das amostras foi preparada inicialmente por polimento com lixa de carbeto de silício e então com pasta de diamante até $1/4 \mu\text{m}$. A área inteira da superfície preparada foi observada, e seis locais representativos foram escolhidos para a determinação do teor de inclusões. A avaliação do teor de inclusões foi realizada por microscopia ótica. A composição dos tipos de inclusões mais comuns foi analisada por espectroscopia de energia dispersiva. As características das inclusões dos vários aços utilizados são apresentadas na tabela 3. O tamanho das inclusões não foi considerado nas medidas, e uma vez que metalografia ótica foi utilizada na contagem das inclusões, inclusões muito pequenas não eram visíveis.

TABELA 3 - Características das inclusões mais comuns nos aços estudados.

Aço	Número médio de inclusões/cm ²	Tipos mais comuns	Forma
AD 1	(2020±380)	maioria MnS Al ₂ O ₃	lentes arredondadas
AP 1	(1440±100)	SiO ₂ Al ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ /MnS	arredondadas arredondadas lentes
AD 2	(6040±560)	maioria MnS Al ₂ O ₃ /SiO ₂ /MnO	alongadas arredondadas
AP 2	(3020±1600)	maioria SiO ₂ Al ₂ O ₃ /MnS/Cu ₂ O TiO ₂	arredondadas arredondadas arredondadas

É evidente da tabela 3 que os aços AD 2 e AP 2, fornecidos pelo fabricante B, apresentaram um número bem superior de inclusões, aproximadamente 2 a 4 vezes, aos dos aços AD 1 e AP 1, produzidos pelo fabricante A. Uma grande variação no número de inclusões dependendo da área analisada foi também observada no caso do aço AP 2. Inclusões de sulfeto de manganês predominaram nos casos dos aços doce, entretanto inclusões do tipo óxido ou mistas (sulfeto + óxido) foram os principais tipos de inclusões observadas para os aços patináveis. Os aços com menores teores de inclusões, "mais limpos", produziram resultados superiores quanto a resistência à corrosão. Acredita-se que a presença de um grande número de inclusões na superfície é prejudicial uma vez que estas correspondem a heterogeneidades que podem atuar como regiões de nucleação de corrosão.

Amostras revestidas

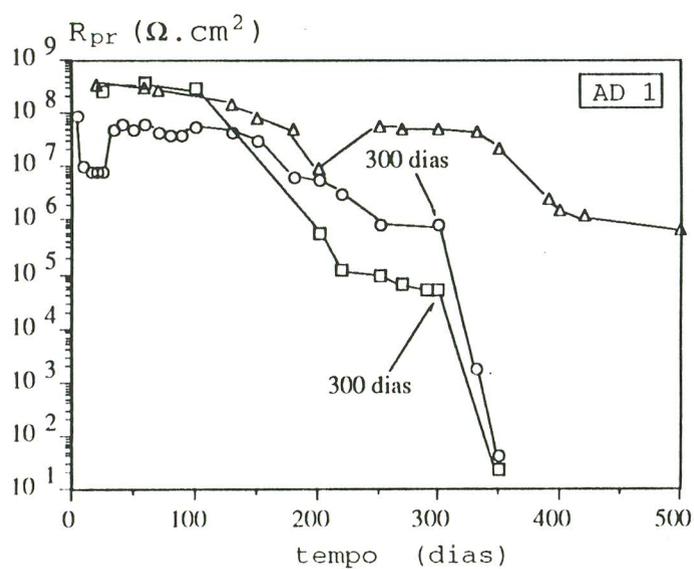
As amostras com revestimento orgânico foram testadas com o objetivo de se averiguar se a tendência observada no comportamento de corrosão dos aços sem revestimento se reproduzia quando estes eram protegidos por uma

barreira física com o meio. O comportamento de corrosão dos aços revestidos foi acompanhado por medidas de impedância eletroquímica, dos quais obteve-se dados da resistência do revestimento, R_{pr} , em função do tempo de exposição. A figura 3 (a) a (d) mostra as variações na resistência dos revestimentos correspondentes aos seguintes substratos, AD 1, AP 1, AD 2, e AP 2, respectivamente. Da figura 3 (a) a (d) pode-se dizer que o substrato parece ter exercido um efeito no comportamento do sistema revestido. Todas as amostras com revestimento apresentaram um comportamento altamente capacitivo nos períodos iniciais de imersão, representado por um arco de raio quase infinito em um diagrama de Nyquist. Isto indicou que o revestimento sobre as amostras não apresentava defeitos grosseiros e que não havia transporte iônico significativo através do revestimento nos estágios iniciais de exposição. Enquanto que o revestimento sobre o aço AP 1 permaneceu altamente protetor a maioria do período de imersão, uma deterioração relativamente rápida das propriedades protetoras do revestimento ocorreu para a maioria das amostras correspondentes ao aço AD 2. Estes foram respectivamente os aços com o menor e maior teor de inclusões entre os estudados. O desempenho do sistema revestimento-substrato, quanto a resistência à corrosão, poderia ser classificado na seguinte ordem, AP 1 > AP 2 ~ AD 1 > AD 2. Um dos critérios adotados para a comparação do desempenho dos sistemas revestidos foi o tempo para a perda total das características protetoras do revestimento e o tempo para que o valor da resistência do revestimento, R_{pr} , caísse para valores inferiores a $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Estes valores são indicados na tabela 4. Nota-se desta tabela que embora a resistência dos revestimentos sobre duas amostras correspondentes ao aço AP 1 assumiram valores inferiores a $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ após 200 e 300 dias de imersão, o que indica alguma deterioração de suas características protetoras, os valores de R_{pr} para estas amostras ainda eram da ordem de $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ quando o teste foi interrompido após 500 dias de imersão. Isto indica que a maior resistência do substrato AP 1 deve ter retardado a falha completa do revestimento.

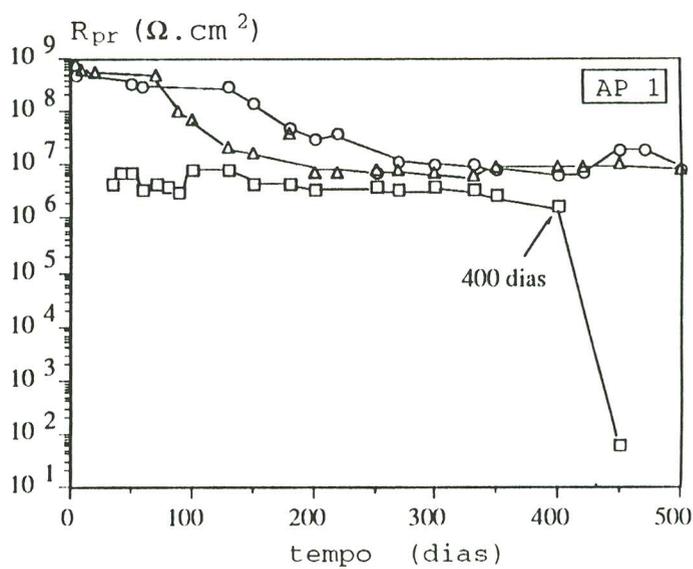
Acredita-se que as inclusões nos aços estudados tenham um efeito importante nos estágios iniciais de corrosão. As inclusões de sulfeto são catódicas em relação à matriz de ferrita, causando a criação de células microgalvânicas na presença de um eletrólito. Estas inclusões atuam como pontos de nucleação de corrosão, a qual pode ou não se desenvolver dependendo das características do revestimento. Inclusões de óxido também afetam as propriedades dos aços revestidos diminuindo a aderência dos revestimentos protetores⁽¹⁷⁾. Áreas associadas com inclusões de óxido são

regiões onde água pode acumular mais facilmente levando a iniciação da corrosão.

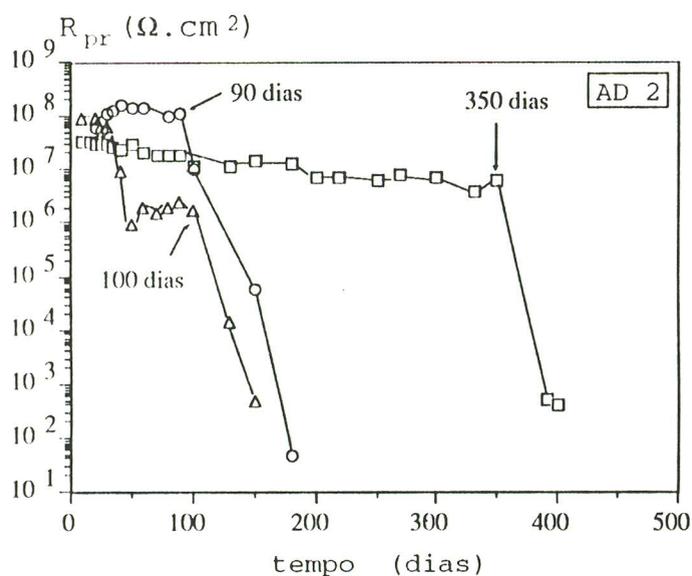
O que ocorre após corrosão ter se iniciado depende também das características do revestimento. Todavia, uma vez que revestimentos perfeitos são inexistentes, as propriedades de resistência à corrosão do substrato afetariam o comportamento do sistema revestimento-substrato como um todo. Substratos com maiores resistências resultariam em períodos mais prolongadas de proteção, e vice-versa, substratos menos resistentes conduziram a falhas mais rápidas do sistema revestido.



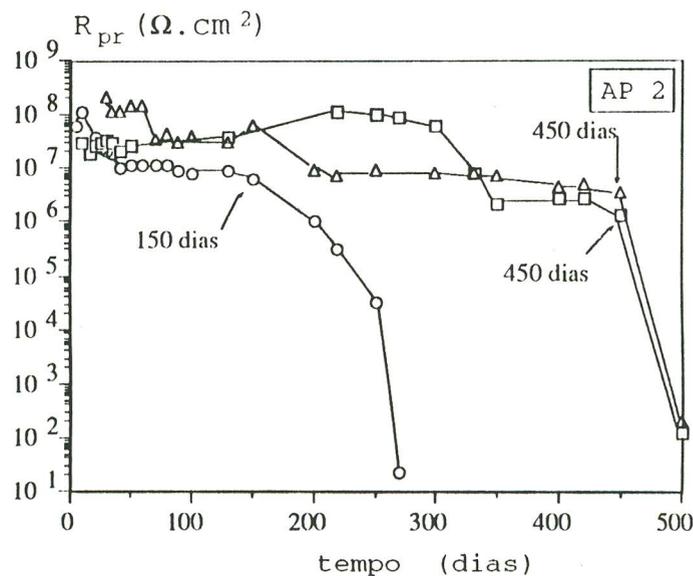
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 3 - Variação de R_{pr} com o tempo de imersão (a)AD 1, (b)AP 1, (c)AD 2, e (d)AP 2.

Tabela 4 - Tempo para falha e decaimento das propriedades protetoras do revestimento.

Substrato	Tempo para $R_{pr} \leq 10^6 \Omega.cm^2$ (dias)	Tempo para falha (dias)
AD 1 (1)	200	350
AD 1 (2)	390	$\geq 10^6 \Omega.cm^2$
AD 1 (3)	180	350
AP 1 (1)	35	450
AP 1 (2)	200	$\geq 10^6 \Omega.cm^2$
AP 1 (3)	300	$\geq 10^6 \Omega.cm^2$
AD 2 (1)	40	150
AD 2 (2)	100	180
AD 2 (3)	200	390
AP 2 (1)	90	250
AP 2 (2)	330	500
AP 2 (3)	200	500

CONCLUSÕES

Observou-se uma correlação entre as características microestruturais, particularmente os teores de inclusões dos aços estudados, e suas propriedades de resistência à corrosão, seja na condição sem revestimento ou quando revestidos. O aço com o teor mais elevado de inclusões foi o que apresentou a menor resistência à corrosão entre os aços estudados. A resistência à corrosão do substrato afetou o comportamento do sistema aço-revestimento. As amostras revestidas correspondentes aos aços com menores teores de inclusões foram aquelas que resistiram por períodos mais longos a falha da proteção conferida pelo revestimento ao substrato.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e IPEN/CNEN-SP pelo suporte financeiro sem o qual este trabalho não poderia ter sido realizado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) LECKIE, H.P.; Process Industries Corrosion, NACE, 1975, p.90.
- (2) WIESTER, H.J., e TERNES, H.; Stahl und Eisen, 87, 746, 1967.
- (3) LARRABEE, C.P., e COBURN, S.K.; 1st Int. Cong. on Metallic Corr., London, 276, 1961.
- (4) LARRABEE, C.P., Corrosion, 9, 259, 1953.
- (5) COPSON, H.R., e LARRABEE, C.P.; ASTM Bulletin, N°. 242, 68, 1959.
- (6) HUDSON, J.C.; J. Iron and Steel Inst., 135 (1):137, 1937.
- (7) HUMBLE, H.A.; Corrosion, 5, 292, 1949.
- (8) SPELLER, F.N.; Corrosion Causes and Prevention, McGraw-Hill Book Co., New York, 1951, p.322.
- (9) EVANS, U.R.; An Introduction to Metallic Corrosion, Edwards Arnold & Co., New York, 3rd edn, 1981.
- (10) LAQUE, F.L., e BOYLAN, J.A.; Corrosion, 9, 237, 1953.

- (11) THE AMERICAN SOCIETY FOR METALS, Metal Progress, 88, 141, 1965.
- (12) SCHMITT, R.J., e MATHAY, W.L.; Mat. Protection, 6 (9): 37, 1967.
- (13) FANCUTT, F., e HUDSON, J.C.; Corrosion, 8, 366, 1952.
- (14) SOUZA, J.G.; MSc. Thesis, UMIST, 1980.
- (15) COSTA, I, e SCANTLEBURY, J.D., 47º Congresso anual da ABM, Belo Horizonte, Agosto 1992,
- (16) CLEARY, H.J., e GREENE, N.D.; Corr. Science, 7, 821, 1967.
- (17) WRANGLÉN, G.; Corr. Sci., 14, 331, 1974.