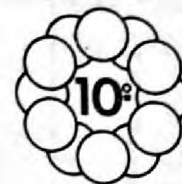




COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE AÇOS DOCE E AÇOS DE BAIXA LIGA EM ELEVADOS POTENCIAIS DE POLARIZAÇÃO

Isolda Costa
IPEN-CNEN/SP
Caixa Postal 11049, CEP 05422-970, São Paulo



cbecimat

As características electroquímicas de aços doce e aços de baixa liga em altos potenciais de polarização foram estudadas utilizando-se medidas de polarização potenciostática. Em elevados potenciais anódicos os aços doce e aços de baixa liga utilizados apresentaram comportamento distinto. As características de passivação produzidas pelos dois tipos de aço também foram diferenciadas. As diferenças observadas foram atribuídas ao tipo de inclusões presentes nos dois tipos de aços estudados que foram identificadas por Espectroscopia de Energia Dispersiva.

INTRODUÇÃO

O comportamento de corrosão de aços doces e aços de baixa liga sob condições de imersão em soluções aeradas aproximadamente neutras tem sido considerado como similar por alguns autores^(1,2). Isto tem sido atribuído ao fato que sob as condições estabelecidas acima a difusão do oxigênio para a superfície é quem provavelmente controla a reação de corrosão, e portanto a composição do aço não teria um efeito significativo sobre a corrosão⁽³⁾. Entretanto pequenas diferenças foram observadas no comportamento de corrosão dos aços produzidos por fabricantes diferentes quando estes foram testados em soluções aproximadamente neutras e em baixos potenciais de polarização⁽⁴⁾. A principal diferença entre os aços produzidos por fabricantes diferentes foi o teor de inclusões no aço. O controle da reação de corrosão variou de uma reação controlada por difusão para o grupo de aços produzidos por um mesmo fabricante e com menores teores de inclusões, para uma reação de controle misto, difusão e transferência de carga, correspondente aos aços com maiores teores de inclusões. Propôs-se que as características da microestrutura dos aços estudados, particularmente seus teores de inclusões, foram responsáveis pela diferenças observadas no comportamento de corrosão⁽⁴⁾.

O comportamento electroquímico dos aços estudados em altos potenciais de polarização também é de interesse. O estudo das características electroquímicas dos metais em potenciais distantes do potencial de corrosão, E_{corr} , geralmente é realizado através do uso de curvas de polarização. O registro das curvas de polarização possibilita a observação dos tipos de corrosão que ocorrem para um dado sistema tais como passividade, transpassividade e fenômenos de corrosão localizada. Além disso os efeitos dos elementos de liga podem ser reconhecidos nas variações das curvas de polarização. Neste trabalho medidas de polarização potenciostáticas foram realizadas para estudar-se as características de passivação dos aços utilizados.

EXPERIMENTAL

Dois aços doce de composição distinta (MS e A-36) e três aços de baixa liga (LAS I, LAS II and USI) foram utilizados neste trabalho. Os aços MS, LAS I e LAS II foram produzidos por um mesmo fabricante enquanto que os outros dois aços, A-36 e USI foram produzidos por um outro fabricante. A composição química dos aços (porcentagem em peso) utilizados foi obtida por espectroscopia de emissão e é apresentada na tabela 1.

Tabela 1 - Composição química dos aços utilizados.

Aço	MS	LAS I	LAS II	A-36	USI
C	0,058	0,092	0,076	0,20	0,11
Si	0,012	0,062	0,36	0,04	0,47
Mn	0,24	0,49	0,36	0,67	0,78
S	0,012	0,009	0,009	0,028	0,010
P	0,011	0,004	0,093	0,011	0,013
Cr	n.d.	1,56	0,88	n.d.	0,50
Ni	0,02	0,001	0,013	0,016	0,02
Cu	0,03	0,11	0,28	0,01	0,32
Fe	bal	bal	bal	bal	bal

A superfície dos aços estudados foi preparada por polimento mecânico com papel de carvão de silício até grana 1200. Subsequentemente a superfície foi enxaguada com água deionizada e seca com ar quente. As amostras foram então imersas em uma solução 0,5 M Na_2SO_4 . A polarização das amostras foi realizada potenciostaticamente na faixa de potenciais entre -1,0 V e 1,5 V (SCE). A taxa de varredura de potenciais utilizada foi de 20 mV/minuto.

Um arranjo de três eletrodos foi utilizado. A corrente resultante entre eletrodo de trabalho e contra eletrodo foi medida em um registrador como a diferença de potencial através de uma resistência apropriada. O volume da solução de ensaio utilizado foi de 700 ml para cada célula e os testes foram realizados à temperatura ambiente (22 ± 2) °C. Três ensaios foram conduzidos em cada uma das condições testadas com o objetivo de se verificar a reprodutibilidade dos resultados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As curvas de polarização potenciostática dos vários aços estudados são apresentadas nas figuras 1 a 5.

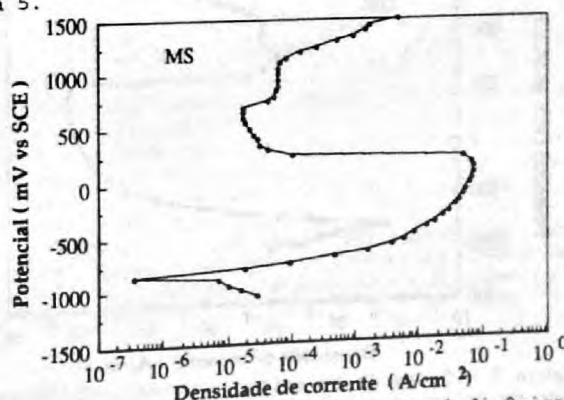


Figura 1 - Curva de polarização potenciostática do aço doce MS em solução 0,5 M de Na_2SO_4 .

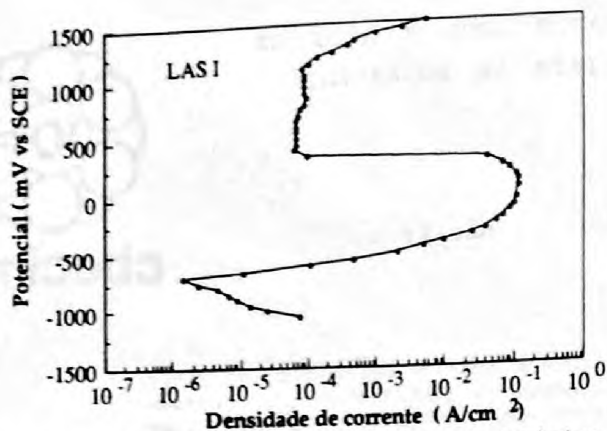


Figura 2 - Curva de polarização potenciodinâmica do aço de baixa liga LAS I em solução 0,5 M de Na_2SO_4 .

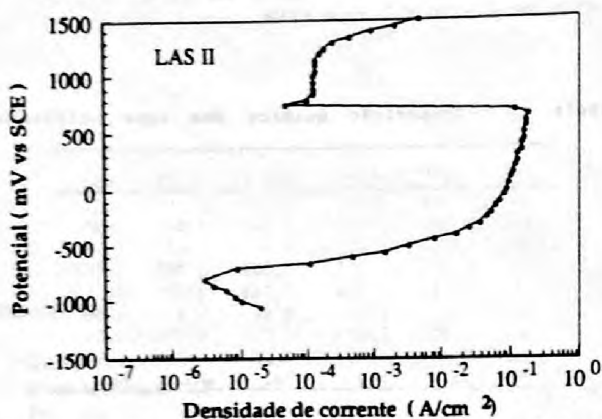


Figura 3 - Curva de polarização potenciodinâmica do aço de baixa liga LAS II em solução 0,5 M de Na_2SO_4 .

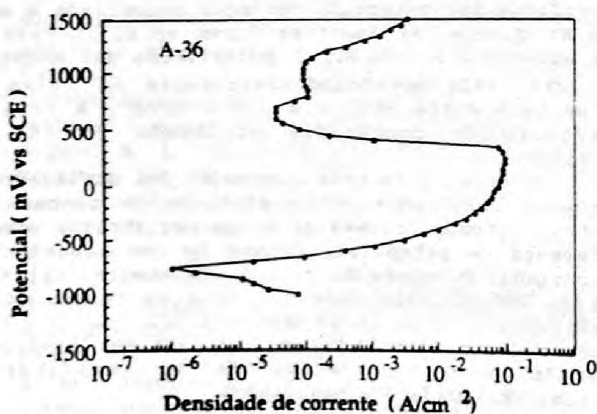


Figura 4 - Curva de polarização potenciodinâmica do aço doce A-36 em solução 0,5 M de Na_2SO_4 .

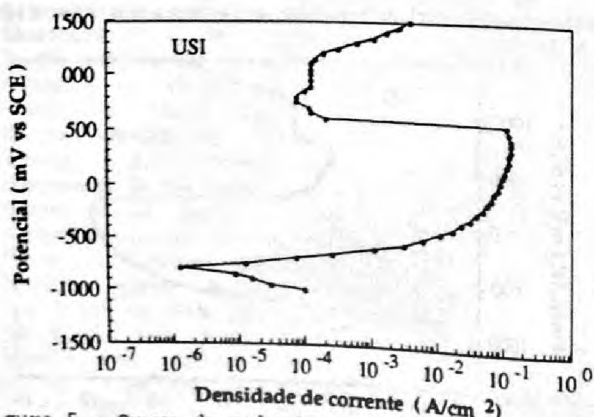


Figura 5 - Curva de polarização potenciodinâmica do aço de baixa liga USI em solução 0,5 M de Na_2SO_4 .

Todos os aços ensaiados apresentaram um região ativa seguida por uma transição ativa-passiva. Os potenciais para passivação, E_{pass} , e as densidades de corrente críticas para passivação, i_{cod} , foram diferentes para cada aço. Valores médios de E_{pass} , i_{cod} , e a densidade de corrente na região passiva, i_{pass} , foram obtidos dos três ensaios realizados e são apresentados na tabela 2. pode-se observar das figuras 1 a 5 que a densidade de corrente na região passiva, i_{pass} , que a primeiro assumiu um valor mínimo, imediatamente após passivação, e então aumentou para um valor relativamente estável. Os valores médios de i_{pass} , utilizados para efeito comparativo na tabela 2, são os valores obtidos da segunda região de passivação, onde estes se mantiveram praticamente estáveis até a evolução de oxigênio ter início em potenciais de aproximadamente 1100 mV (SCE).

Tabela 2 - Valores de i_{cod} , E_{pass} , e i_{pass} , obtidos das curvas de polarização.

Aço	i_{cod} ($\times 10^{-2} \text{A/cm}^2$)	i_{cod} ($\times 10^{-2} \text{A/cm}^2$)	E_{pass}	i_{pass} ($\times 10^{-5} \text{A/cm}^2$)	i_{pass} ($\times 10^{-5} \text{A/cm}^2$)
MS	8,0	(7,6 \pm 0,5)	250	6,3	(6,1 \pm 0,2)
	7,8		150	6,0	
	7,0		150	6,0	
LAS I	10,0	(10,7 \pm 1,2)	410	7,0	(7,7 \pm 1,2)
	10,0		350	6,9	
	12,0		200	9,1	
LAS II	17,0	(17,3 \pm 0,6)	650	15,0	(11,0 \pm 6,9)
	17,0		660	3,1	
	18,0		800	15,0	
A-36	9,5	(8,8 \pm 0,8)	300	9,3	(7,4 \pm 1,8)
	8,0		300	5,8	
	9,0		150	7,0	
USI	12,0	(12,7 \pm 0,8)	550	13,0	(15,0 \pm 2,0)
	13,0		590	15,0	
	13,0		400	17,0	

Nota-se facilmente dos dados obtidos das curvas de polarização que os dois aços doce testados passivaram em potenciais de polarização inferiores e para menores densidades de corrente que os aços de baixa liga. Isto é bem evidente quando se compara os valores médios de E_{pass} e i_{cod} . De fato a passividade no caso dos aços de baixa liga só foi conseguida para valores muito elevados de potencial e densidade de corrente. Isto indica que a adição de elementos de liga aos aços de baixa liga deslocou o potencial de transição da condição ativa para a passiva na direção positiva. Uma tentativa foi feita no sentido de se tentar correlacionar a composição dos vários aços utilizados com a facilidade de se atingir a passivação. Entretanto não se obteve nenhuma relação direta entre os teores de elementos de liga e as características de passivação. Portanto nestes casos foi impossível relacionar-se o efeito da composição dos aços com suas características de passividade.

A densidade de corrente passiva i_{pass} entretanto apresentou uma relação direta com o teor de cobre na liga como ilustra a figura 6. É possível que o cobre presente mesmo em pequenas quantidades tenha sido incorporado na película passiva. Se isto ocorre, um aumento na condutividade eletrônica da película passiva é esperado. Consequentemente a densidade de corrente no "estado passivo" aumentaria. Deve-se entretanto notar que as densidades de corrente na "região passiva" apresentaram valores relativamente elevados, (60 a 150) $\mu\text{A/cm}^2$. O aparecimento da região "passiva" é devido provavelmente à precipitação de um sal sobre a superfície. Isto ocorre pela saturação da solução próxima à superfície metálica com íons Fe^{2+} , os quais combinam-se com o sulfato da solução para formar uma camada passiva consistindo principalmente de sulfato de ferro. Uma vez que a precipitação de sulfato tenha ocorrido, a concentração de Fe^{2+} na superfície diminui e a dissolução do ferro tem início novamente.

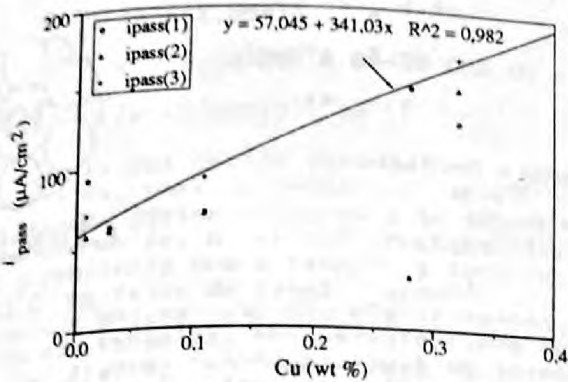


Figura 6 - i_{pass} vs Cu content of steels used.

Dos resultados obtidos pode-se dizer que os aços doce apresentaram comportamento diferenciado dos aços de baixa liga estudados em altos potenciais anódicos. A diferença, entretanto, não pôde ser atribuída a um elemento de liga em particular ou mesmo a uma combinação destes. As características das inclusões dos vários aços utilizados foram analisadas por Espectroscopia de Energia Dispersiva. Estas são apresentadas na Tabela 3. Esta tabela indica uma provável correlação entre a presença de certos tipos de inclusão e as características de passividade do aço. No caso dos aços doce, as inclusões analisadas consistiram principalmente de MnS e muito poucas inclusões do tipo óxido foram detectadas nestes aços. Por outro lado, inclusões de MnS não foram detectadas sozinhas nos aços de baixa liga. Estas estiveram sempre associadas com inclusões de óxido no caso deste último tipo de aço. É provável que a predominância das inclusões do tipo óxido ou duplex tenham sido as responsáveis pelos altos potenciais de passivação observados para aqueles aços.

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

Aço	Nº médio de inclusões/cm ²	Tipos mais comuns
MS	(2020±380)	maioria MnS Al ₂ O ₃
LAS I	(1500±140)	Al ₂ O ₃ /MnS MnS/TiO ₂ Al ₂ O ₃ /TiO ₂ /MnS
LAS II	(1440±100)	SiO ₂ Al ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ /MnS
A-36	(6040±560)	maioria MnS Al ₂ O ₃ /SiO ₂ /MnO
USI	(3020±1600)	maioria SiO ₂ Al ₂ O ₃ /MnS/Cu ₂ O TiO ₂

Tem sido observado que em aços carbono contendo inclusões ativas de sulfeto, pites são nucleados por um efeito microgalvânico porém quando estes atingem uma profundidade de 100 µm - 200 µm estes param de crescer⁽⁶⁾. Inclusões de sulfeto são facilmente dissolvidas em soluções ácidas e a solução interna a um pite em formação é acidificada pela hidrólise de íons de Fe²⁺ e Fe³⁺ gerados pelas reações de dissolução⁽⁶⁾. Portanto as condições para dissolução das inclusões do tipo MnS existiriam. Após a dissolução destas inclusões a matriz é exposta e as condições para a continuação do pite desapareceriam.

Mesmo embora toda a superfície da amostra exposta dissolva muito rapidamente nos altos potenciais de polarização aplicados, acredita-se que a dissolução das inclusões de óxido é mais difícil que a da matriz. Conseqüentemente ter-se-ia um acúmulo de inclusões de óxido uma vez que estas são mais nobres que a matriz de ferrita. O ataque rápido do metal em torno das inclusões do tipo óxido ou duplex seria portanto ainda mais acelerado. As condições para um ataque localizado

de corrosão portanto existiria e perduraria por períodos mais longos do que para inclusões do tipo sulfeto.

A dissolução da matriz em torno das inclusões de óxido ocasionalmente levaria a seus destacamentos e exposição da matriz. As áreas circunvizinhas às pequenas inclusões de óxido podem portanto causar um intenso ataque localizado desde que estas dificultem o acesso da solução externa, e subsequente passivação. Isto poderia explicar os potenciais relativamente mais elevados para o aço LAS II, que apresentou os menores teores de inclusões detectáveis por microscopia óptica.

Situações têm sido apresentadas na literatura onde apenas inclusões duplex sulfeto-óxido deram origem a intenso ataque localizado. As inclusões de sulfeto por sua vez somente dissolveram até uma certa profundidade mas sem afetar a matriz⁽⁷⁾. Um ataque que produziu um formato de grade foi mencionado, e este foi relacionado com inclusões de óxido no fundo do pite. Este tipo de ataque apenas foi observado quando o aço foi polarizado. Sob condições de corrosão no potencial de repouso, a duração do ataque foi considerada muito pequena para o desenvolvimento de grades.

CONCLUSÕES

Os aços doce e os aços de baixa liga apresentaram comportamento diferenciado nas condições de altos potenciais de polarização aplicados. Os aços de baixa liga "passivaram" em potenciais bem mais elevados e a densidades de corrente crítica, i_{cc} , bem maiores que os aços doce. A presença de inclusões principalmente do tipo óxido ou misto na superfície dos aços de baixa liga, e do tipo sulfeto nos aços doce são provavelmente responsáveis pelos resultados produzidos nos elevados potenciais de polarização aplicados. Inclusões de óxido são mais nobres que a matriz e não são facilmente dissolvidas podendo levar à corrosão localizada enquanto as inclusões de sulfeto, de fácil dissolução, permitem a exposição da matriz e conseqüentemente o estabelecimento da "passividade".

REFERÊNCIAS

- (1) LARRABEE, C.P., Corrosion, **9**, 259, (1953).
- (2) FANCUTT, F., e HUDSON, J.C; Corr., **5**, 366, (1952).
- (3) LECKIE, H.P.; "Process Industries Corrosion", NACE, **90**, (1975).
- (4) COSTA, I., PhD thesis, UMIST, 1991.
- (5) WRANGLÉN, G.; "Localized Corrosion"; (eds. STAEBLE, R.W., BROWN, B.F., KRUGER, J., e AGRAWAL, A.), NACE-3, (1971), 462.
- (6) WRANGLÉN, G.; Corr. Sci., **14**, (1974), 331.
- (7) EKLUND, G.; Idem **5**, 477.

SUMMARY

The electrochemical characteristics of mild steels and low alloy steels at high polarization potentials was studied using potentiodynamic polarization measurements. At high anodic potentials the mild steels and the low alloy steels behaved distinctly. The passivation characteristics of the two steel types also showed distinct behaviour. The differences found were attributed to the type of inclusions present in the two steel types.