

INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO DE
SUPERFÍCIE SOBRE A RESISTÊNCIA
À CORROSÃO POR PICADAS DE AÇOS INOXIDÁVEIS

Mário Barbosa

Departamento de Engenharia Metalúrgica da Faculdade de Engenharia
da Universidade do Porto

Introdução

A corrosão por picadas é uma forma de corrosão localizada que se caracteriza pelo aparecimento de cavidades na superfície do metal. Esta forma de corrosão pode aparecer em vários metais, mas é particularmente grave nos aços inoxidáveis. Nestes materiais a boa resistência à corrosão é devida à presença de um filme muito fino (3 a 5 nm) na sua superfície. Este filme - o filme passivo - consiste num óxi-hidróxido de cromo hidratado^(1,2). Num meio contendo cloretos o filme passivo pode ser destruído nalguns pontos. Do subsequente ataque do metal resultam as picadas.

A resistência à corrosão por picadas pode ser estudada através de ensaios de imersão em circuito aberto (medição da perda de peso e do número e tamanho das picadas), ou por meio de ensaios electroquímicos, medindo, por exemplo, o potencial de picada, E_p . Numa curva de polarização anódica potencioestática, determinada num meio com cloretos (Fig. 1), o potencial de picada corresponde à subida brusca da corrente.

É convicção generalizada que a rugosidade e a composição química de uma superfície metálica condicionam a sua resistência à corrosão por picadas. Verifica-se que a um aumento da rugosidade da superfície corresponde, geralmente, uma diminuição da resistência à corrosão por picadas, ou seja, uma diminuição de E_p .^(3,4) A justificação deste resultado residiria no maior número de defeitos presente numa superfície rugosa. Por outro lado, no que se refere à composição química, é sabido que a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis melhora sensivelmente quando os teores de Cr e Ni na liga aumentam. Em princípio, é de esperar, portanto, que a um enriquecimento superficial em Cr e Ni, que pode ocorrer em amostras de aço inoxidável du-

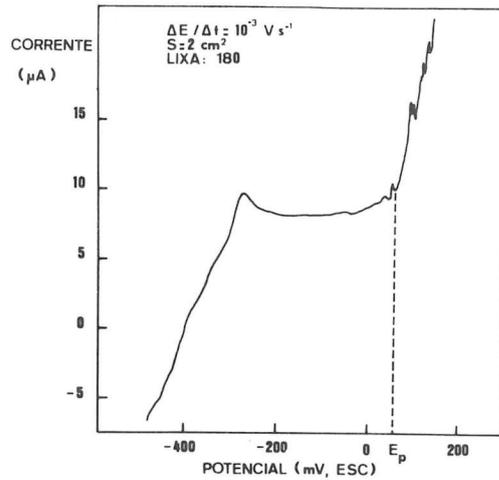


Fig. 1 - Curva de polarização anódica do aço inoxidável AISI 316 em água do mar desoxigenada. E_p é o potencial de picada.

rante a sua corrosão em circuito aberto⁽⁵⁾, corresponda um aumento de E_p . Este enriquecimento superficial de Cr e Ni resulta da dissolução preferencial do Fe aos potenciais a que ocorre a corrosão do aço inoxidável ($E_{corr} \approx -500$ mV (ESC)).

Com o objectivo de verificar a validade destas asserções foram determinados os potenciais de picada dos aços inoxidáveis AISI 316 e AISI 304 nas condições a seguir descritas.

Técnica Experimental

a) Materiais - As amostras do aço AISI 316 (17 Cr - 12 Ni - 2,5 Mo) eram cilíndricas com $\varnothing = 16$ mm. As amostras do aço AISI 304 (19 Cr - 10 Ni) eram paralelepípedicas com as dimensões 18 X 9 mm na superfície em contacto com a solução. Todas as amostras foram montadas em resina, adoptando cuidados especiais para evitar a formação de interstícios, que posteriormente poderiam dar origem a corrosão intersticial. As amostras sofreram uma passivação em HNO_3 e procedeu-se à degasificação da resina sob vácuo.

As amostras do aço AISI 316 foram polidas em lixas de CSi com as granulometrias 180, 320 e 600 "mesh", tendo sido ensaiadas com estes

três acabamentos. As amostras do aço AISI 304 foram ensaiadas com o acabamento dado pela última destas lixas.

b) Soluções - As amostras do aço AISI 316 foram ensaiadas em água do mar, enquanto que as amostras do aço AISI 304 foram ensaiadas em soluções de KCl (10^{-2} , 5×10^{-2} , 3×10^{-1} M) aciduladas a $pH 2,00 \pm 0,02$ adicionando H_2SO_4 . Ambas as soluções foram desoxigenadas através do borbulhamento de azoto puro. Todos os ensaios foram realizados à temperatura ambiente ($20 \pm 2^\circ C$).

c) Ensaios

(i) Sistema aço AISI 316/água do mar - imediatamente após o polimento, as amostras foram mergulhadas na solução a um potencial de -700 mV(ESC), aplicado durante 1 minuto. Seguidamente, procedeu-se à polarização anódica, sendo a velocidade de varrimento igual a $10^{-3} V.s^{-1}$. A polarização anódica foi interrompida após a d.c. de polarização ter atingido $10^{-3} A.cm^{-2}$. Verificou-se, em ensaios prévios, que esta d.c. era adequada à posterior observação das picadas num microscópio óptico.

(ii) Sistema aço AISI 304/soluções de KCl, pH 2 - imediatamente após o polimento, as amostras foram mergulhadas na solução, sendo aplicados dois tratamentos pré-anódicos diferentes: a) corrosão em circuito aberto durante 60 minutos e b) polarização catódica a -900 mV durante 10 minutos. O primeiro tratamento origina uma dissolução preferencial do ferro (ver introdução), enquanto que o segundo a evita. A aplicação deste tratamento resulta da necessidade de reduzir o filme de óxido que existia na superfície do aço inoxidável, em consequência da sua anterior exposição ao ar. No primeiro tratamento as correntes de corrosão são suficientes para provocar a redução desse filme. Após qualquer um dos tratamentos, o potencial de corrosão das amostras situava-se na zona activa da curva de polarização do sistema. As curvas de polarização foram obtidas à velocidade de varrimento de $1,7 \times 10^{-4} V.s^{-1}$. A polarização anódica foi interrompida após se terem atingido d.c. de 3 a $5 mA.cm^{-2}$.

Resultados e discussão

Os resultados obtidos são dados nas tabelas I (aço AISI 316) e II (aço AISI 304). Verifica-se que, dentro dos limites do erro experimental, E_p não varia nem com a rugosidade da superfície (tabela I) nem com o tratamento pré-anódico (tabela II). Apesar da corrosão em circuito aberto do aço AISI 304 em soluções de KCl com pH 2 dar origem a um enriquecimento superficial em Cr e Ni⁽⁵⁾, verifica-se que esse enriquecimento não influi na resistência do aço à corrosão por picadas, já que o mesmo potencial de pica-

da foi também obtido para amostras em que esse enriquecimento não ocorreu (polarização catódica a -900 mV).

TABELA I - Influência do grau de acabamento superficial sobre o potencial de picada de aço inoxidável AISI 316 em água do mar.

GRAU DE ACABAMENTO	E_p (mV, ESC)
Lixa de Si C (180 "mesh")	+133 $\bar{7}$ 40
" " " (320 " ")	+133 $\bar{7}$ 11
" " " (600 " ")	+123 $\bar{7}$ 12

TABELA II - Influência do tratamento pré-anódico sobre o potencial de picada (mV, ESC) do aço inoxidável AISI 304 em soluções ácidas (H_2SO_4 , pH 2) contendo várias concentrações de KCl.

CONCENTRAÇÃO DE KCl	CORROSÃO EM CIRCUITO ABERTO DURANTE 60 MIN.	POLARIZAÇÃO CATÓDICA A -900 mV(ESC) DURANTE 10 MIN.
0,01 M	+565 $\bar{7}$ 20	+540 $\bar{7}$ 20
0,05 M	+40 $\bar{7}$ 30	+20 $\bar{7}$ 20
0,3 M	-170 $\bar{7}$ 30	-140 $\bar{7}$ 20

A explicação para estes resultados reside no facto de, em ambos os sistemas, se ter verificado que as picadas se formam em inclusões não metálicas, como se vê na Fig. 2, que mostra uma inclusão de sulfureto de Mn no interior de uma picada formada no aço AISI 316. Picadas com inclusões semelhantes foram também observadas no aço AISI 304. Parece natural, portanto, que a forma como o ataque se inicia à volta destas inclusões não dependa nem da rugosidade do resto da superfície metálica nem da sua composição. A resistência de um aço inoxidável à formação de picadas deve depender apenas das características do material que constitui as inclusões e, eventualmente, daquele que está na sua imediata vizinhança. Segundo o mecanismo proposto por EKLUND⁽⁶⁾, as inclusões de MnS, que são termodinamicamente instáveis aos potenciais a que os aços inoxidáveis se encontram no estado passivo, dissolver-se-iam com formação de iões sulfureto e H_3O^+ , os

quais seriam responsáveis pela rápida dissolução do metal vizinho.

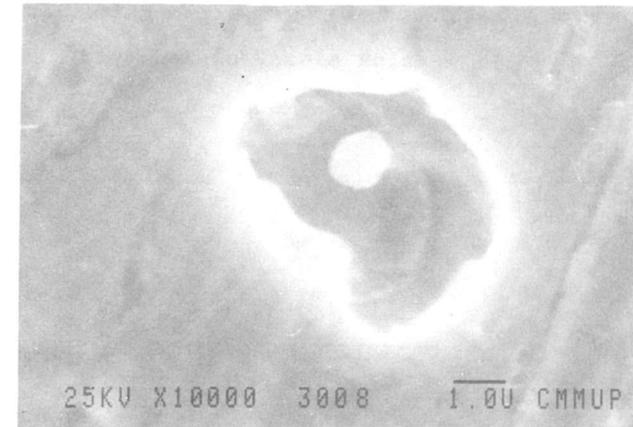


Fig. 2 - Picada no aço inoxidável AISI 316 com inclusão de sulfureto de manganês no interior.

AGRADECIMENTOS:

O autor agradece a colaboração prestada pela Eng.^a Ana Maria Pinto na realização de alguns dos ensaios.

REFERÊNCIAS

- 1 - ASAMI, K., HASHIMOTO, K & SHIMODAIRA, S., Corros. Sci., 18, 151 (1978)
- 2 - HASHIMOTO, K., ASAMI, K. & TEREMOTO, K., Corros. Sci., 19, 3 (1979)
- 3 - MORRIS, P.E., "Galvanic and Pitting Corrosion - Field and Laboratory Studies"; ASTM STP 576, p.261. ASTM, Philadelphia (1976)
- 4 - ERICSSON, R., Avesta Stainless Bulletin, 1, 2 (1977)
- 5 - BARBOSA, M., Tese de Ph. D., Leeds (1980)
- 6 - EKLUND, G.S., J. Electrochem.Soc., 121, 467 (1979)