

INVESTIGAÇÃO SOBRE O EFEITO DA TAXA DE VARREDURA DO ENSAIO DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA E DA CONCENTRAÇÃO DE ÍONS CLORETO SOBRE O COMPORTAMENTO DE CORROSÃO DO AÇO INOXIDÁVEL AISI 304

Mara Cristina Lopes de Oliveira¹, Camila Ansorge Lambert², Renato Altobelli Antunes²

¹ Electrocell Ind. Com. de Equipamentos Elétricos LTDA – CIETEC – Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária – São Paulo – SP – 05508-000 – mara.oliveira@usp.br

²Universidade Federal do ABC (UFABC), Centro de Engenharia Modelagem e Ciências Sociais Aplicadas (CECS) -Santo André – SP

RESUMO

Este estudo teve como objetivo investigar o efeito da taxa de varredura e da concentração de íons cloreto sobre o comportamento de corrosão do aço inoxidável AISI 304. Ensaio eletroquímico de potencial versus tempo de imersão e polarização potenciodinâmica foram utilizados para se obter os parâmetros de corrosão. O eletrólito utilizado foi solução de cloreto de sódio a 0,05M, 0,1M e 0,5M e as taxas de varredura empregadas nos ensaios de polarização potenciodinâmica foram 0,167 mV/s, 1 mV/s e 5 mV/s. Verificou-se uma dependência da susceptibilidade à corrosão localizada com concentração de íons cloreto. Os menores valores de faixa de passivação e de potencial de pite foram os das amostras ensaiadas em solução 0,5M NaCl. Nas concentrações mais diluídas do eletrólito observou-se um valor mais elevado para a faixa de passivação e potencial de pite nos ensaios realizados a 0,167mV/s. Com o aumento da taxa de varredura houve uma diminuição do tamanho do pite.

Palavras-chave: AISI 304, polarização potenciodinâmica, velocidade de varredura, concentração de íons cloreto, corrosão por pite.

INTRODUÇÃO

As reações eletroquímicas que podem ocorrer na interface de um material dependem do potencial de eletrodo a que a superfície está submetida, e estas reações podem ser estudadas através da relação entre o potencial aplicado e a corrente gerada nas reações eletroquímicas (anódicas e catódicas) que se desenvolvem. A varredura contínua de potencial e o correspondente registro da corrente gerada permitem o estudo do comportamento eletroquímico de um material, gerando a curva de polarização do mesmo^(1,2).

A polarização potenciodinâmica é a técnica para a obtenção de curvas de polarização e prevê a varredura contínua do potencial, iniciando-se no potencial de corrosão (que é estabelecido quando da imersão do material na solução, também chamado de potencial de circuito aberto) ou em potencial onde predominam reações catódicas (menores que o potencial de corrosão), elevando-se o potencial a taxa de varredura constante. A velocidade da varredura, a composição da solução, o tempo de imersão anterior à varredura de potencial e a temperatura de ensaio podem influenciar a forma das curvas de polarização^(1,2).

O objetivo desse trabalho foi investigar o efeito da taxa de varredura utilizada em ensaios de polarização potenciodinâmica sobre o comportamento de corrosão do aço inoxidável AISI 304, avaliar o efeito da concentração de íons cloreto sobre a resistência à corrosão desse material em soluções à base de NaCl e também observar a morfologia da superfície corroída segundo as diferentes condições de ensaios eletroquímicos.

MATERIAIS E MÉTODOS

As chapas de aço AISI 304 que foram utilizadas como eletrodo de trabalho em todos os experimentos tinham dimensões aproximadas de 2,5 cm x 2,5 cm e espessura de 2 mm. As amostras foram lixadas em lixadeiras elétricas com lixas de granulometria #400, #800 e #1200. Em seguida, os eletrodos foram lavados com água destilada e álcool etílico, e secos em fluxo de ar quente. As soluções utilizadas como eletrólito foram preparadas com água deionizada e cloreto de sódio nas concentrações 0,05 M, 0,1 M e 0,5 M. O equipamento utilizado para os ensaios eletroquímicos foi um

potenciostato/galvanostato Ivium n-Stat com quatro canais. Foi utilizada uma montagem experimental com célula convencional de três eletrodos, sendo o eletrodo de referência de Ag/AgCl, o contra-eletrodo de platina e a amostra do aço AISI 304 como eletrodo de trabalho. Inicialmente, o potencial de circuito aberto foi monitorado durante 60 minutos de imersão no eletrólito. Em seguida as curvas de polarização potenciodinâmica foram obtidas utilizando-se diferentes velocidades de varredura, a fim de investigar o efeito deste parâmetro sobre os resultados. As velocidades de varredura utilizadas foram de $0,167 \text{ mV.s}^{-1}$, 1 mV.s^{-1} e 5 mV.s^{-1} . As duas primeiras velocidades são comumente empregadas para realização deste tipo de medida eletroquímica. A taxa de 5 mV.s^{-1} foi selecionada como uma opção de ensaio muito mais rápido que o convencional, a fim de avaliar seu efeito sobre os resultados obtidos. A faixa de potenciais para obtenção das curvas de polarização foi de -300 mV em relação ao potencial de circuito aberto até $1,2 \text{ V}$. O aspecto visual das superfícies corroídas foi avaliado macroscopicamente e também por meio de um microscópio confocal de varredura a laser LEXT OLS4100 da marca Olympus, a fim de determinar o número, tamanho e volume dos pites após os ensaios de polarização nas diferentes condições descritas na seção anterior.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ensaio eletroquímico

Na Fig. 1 são mostradas curvas de polarização potenciodinâmica representativas do aço AISI 304 obtidas nas soluções de NaCl com $0,05 \text{ M}$, $0,1 \text{ M}$ e $0,5 \text{ M}$ de concentração e diferentes velocidades de varredura. Os valores de potencial de corrosão (E_{corr}), faixa de passividade (ΔE_{pass}), potencial de pite (E_{pite}) e densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) obtidos a partir das curvas de polarização são mostrados na Tab. 1. O potencial de pite (E_{pite}) é o valor atingido onde há quebra da película passiva (indicado pelo aumento acentuado de densidade de corrente ao final da região passiva), a faixa de passividade (ΔE_{pass}) tem início no potencial de corrosão (E_{corr}) e se estende até o potencial de pite. A densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) foi determinada pelo método da extrapolação de Tafel, considerando apenas o ramo catódico das curvas de polarização.

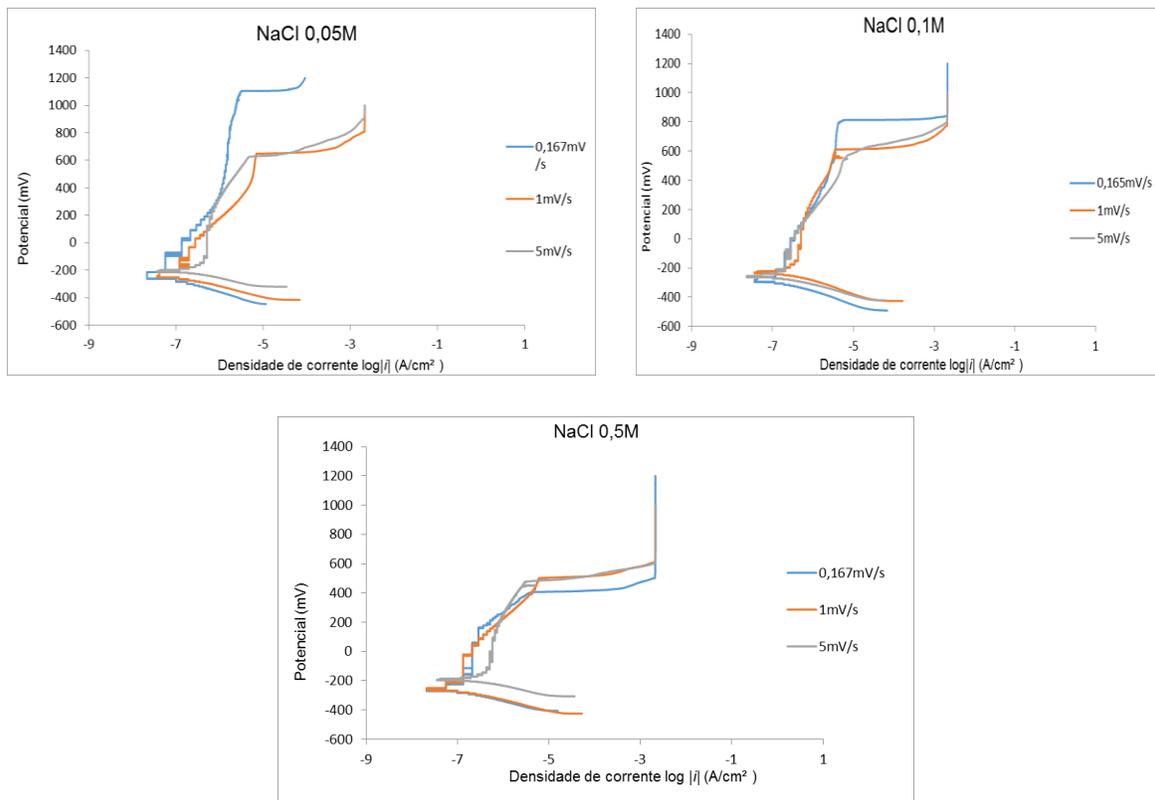


Figura 1. Curvas de polarização potenciodinâmica representativas do aço AISI 304 obtidas nas soluções de NaCl com 0,05 M, 0,1 M e 0,5 M de concentração e diferentes velocidades de varredura.

A taxa de varredura influencia as informações obtidas. Como mencionado no trabalho de Zhang et al.⁽³⁾, taxas de varredura mais elevadas não permitem tempo suficiente para que o sistema se estabilize em cada potencial. Como consequência há uma um deslocamento dos valores de parâmetros como potencial de corrosão, potencial de passivação e potencial de pite. Analisando os resultados obtidos observa-se que para as concentrações mais diluídas do eletrólito (0,05M e 0,1M) há uma diferença significativa da faixa de passivação e do potencial de pite para a taxa de varredura mais lenta em relação às taxas de 1 mV/s e 5 mV/s. Malik e Fozan (4) citam em um de seus trabalhos que o curto período permitido para o desenvolvimento do filme passivo quando são utilizadas taxas de varredura intermediárias e rápidas faz com que o potencial de pite diminua para valores mais ativos. Esse deslocamento do

potencial de pite enfatiza que a cinética de formação do filme passivo não é suficientemente rápida para evitar a quebra prematura do filme. Observa-se também que para as soluções mais concentradas com íons cloreto os potenciais de pite para todas as taxas de varredura empregadas possuem o menor valor e também uma menor faixa de passivação. Portanto, na concentração de 0,5 M o aço 304 é mais susceptível à corrosão por pite. Os valores de E_{pite} encontrados na literatura para a taxa de varredura de 1,6 mV/s e 0,6 M NaCl⁽⁵⁾ é 325 mV e para a taxa de 1 mV/s e solução 0,6 M NaCl⁽⁶⁾ é 330 mV. Os resultados obtidos nesse estudo são condizentes com os dados da literatura considerando que nos experimentos realizados foram utilizadas menores concentrações de NaCl.

Tabela 1. Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das curvas de polarização potenciodinâmica.

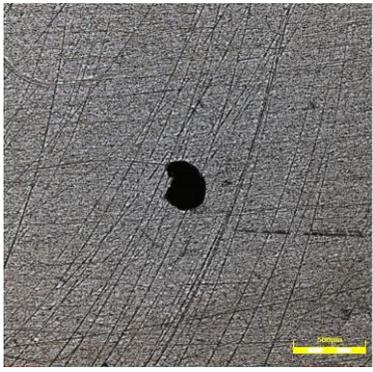
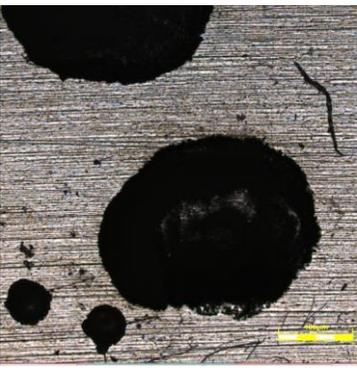
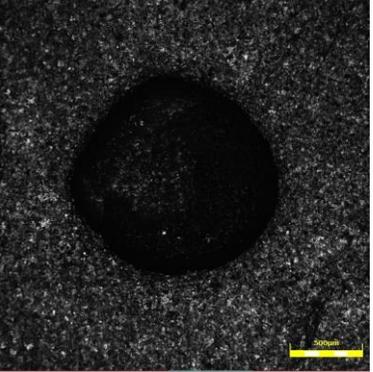
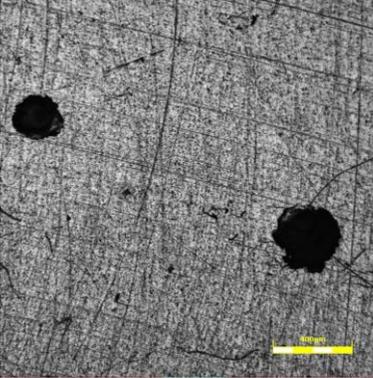
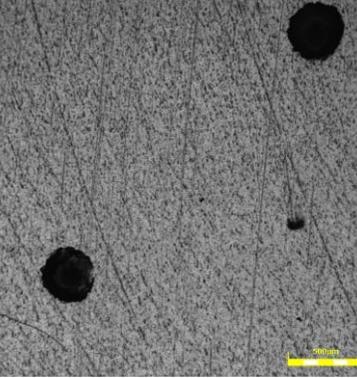
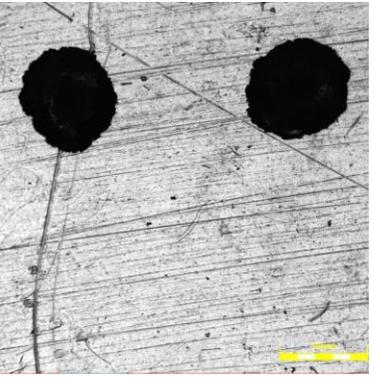
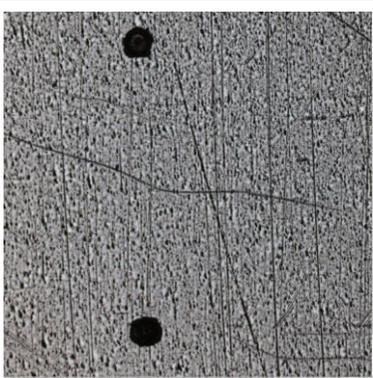
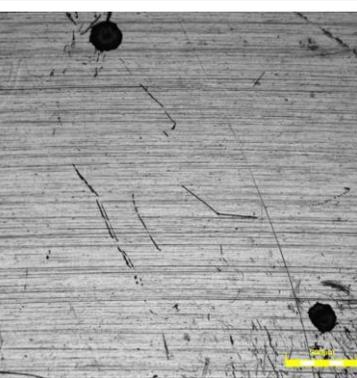
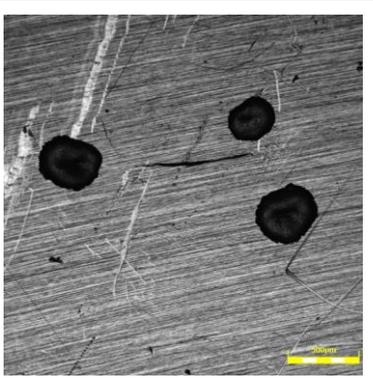
Velocidade de varredura	0,05 M			
	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	ΔE_{pass} (mV)	E_{pite} (mV)
0,167mV/s	-213 ± 44	0,02 ± 0,04	1316 ± 186	1103 ± 152
1mV/s	-241 ± 27	0,12 ± 0,08	887 ± 58	646 ± 22
5mV/s	-206 ± 23	0,08 ± 0,19	816 ± 41	610 ± 45
	0,1 M			
	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	ΔE_{pass} (mV)	E_{pite} (mV)
0,167mV/s	-280 ± 64	0,12 ± 0,05	1093 ± 35	813 ± 54
1mV/s	-230 ± 8	0,27 ± 0,12	838 ± 45	608 ± 50
5mV/s	-255 ± 23	0,20 ± 0,09	852 ± 47	597 ± 23
	0,5 M			
	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	ΔE_{pass} (mV)	E_{pite} (mV)
0,167mV/s	-257 ± 35,8	0,09 ± 0,06	658 ± 91	401 ± 29
1mV/s	-250 ± 16,3	0,08 ± 0,09	747 ± 122	497 ± 66
5mV/s	-192 ± 7,1	0,15 ± 0,06	663 ± 72	471 ± 71

Morfologia dos pites

Na Tab. 2 são mostradas imagens em 2D da superfície das amostras do aço AISI 304 após polarização potenciodinâmica realizada em solução de NaCl de diferentes

concentrações e com taxas de varredura distintas. As imagens foram obtidas em microscópio confocal de varredura a laser.

Tabela 2. Imagens 2D dos pites formados sobre o aço AISI 304 a após polarização potenciodinâmica realizada em solução de NaCl de diferentes concentrações e com taxas de varredura distintas.

	0,05 M	0,1 M	0,5 M
0,167 mV/s			
1 mV/s			
5 mV/s			

Utilizando as ferramentas de análise do microscópio confocal foram obtidas informações sobre as dimensões dos pites formados em cada condição de ensaio. Na Tab. 3 são mostrados os valores de diâmetro máximo, profundidade máxima e volume dos pites.

Tabela 3. Diâmetro máximo, profundidade máxima e volume dos pites formados após polarização potenciodinâmica do aço AISI 304 obtidas em soluções de NaCl com diferentes concentrações e com velocidades de varredura.

Velocidade de varredura	0,05 M		
	Diâmetro máximo (μm)	Profundidade máxima (μm)	Volume (μm^3)
0,167mV/s	224	54	1075223
1mV/s	222	68	1891895
5mV/s	140	32	381487
	0,1 M		
	Diâmetro máximo (μm)	Profundidade máxima (μm)	Volume (μm^3)
0,167mV/s	1131	171	103300000
1mV/s	319	45	1427050
5mV/s	225	27	773779
	0,5 M		
	Diâmetro máximo (μm)	Profundidade máxima (μm)	Volume (μm^3)
0,167mV/s	1388	332	161100000
1mV/s	588	71	8722694
5mV/s	439	34	3160224

Analisando os dados obtidos com o microscópio confocal, observa-se que a taxa de varredura influencia o tamanho dos pites. O tamanho do pite diminui conforme a taxa empregada aumenta e isso acontece, provavelmente, porque há menor tempo para a sua formação e propagação. Analisando as diferentes soluções eletrolíticas utilizadas nos ensaios verifica-se que com o aumento da concentração da solução há também um aumento dos pites formados na superfície do material. Portanto, os maiores pites se

formaram na condição de 0,5M NaCl quando a taxa de varredura utilizada foi de 0,167mV/s.

CONCLUSÕES

Foi observado que, com o aumento da concentração de NaCl na solução eletrolítica, houve uma diminuição do potencial de pite (E_{pite}) e da faixa de passivação (ΔE_{pass}), tornando o material mais susceptível à corrosão por pite.

Para as soluções mais diluídas houve um aumento nos valores de faixa de passivação e potencial de pite quando se empregaram taxas de varredura mais lentas (0,167mV/s). Isso ocorre porque em taxas intermediárias e altas a cinética de formação do filme passivo não é suficientemente rápida para evitar a quebra prematura do filme, fazendo com que o pite ocorra em potenciais mais ativos.

A taxa de varredura utilizada nos ensaios de polarização potenciodinâmica influencia a formação e crescimento do pite. Quanto maior a taxa empregada no experimento, menores serão os pites formados, pois o tempo para a sua nucleação e crescimento é mais curto. O tamanho dos pites também é influenciado pela concentração do eletrólito. Os maiores pites se formaram na solução 0,5M NaCl com taxa de varredura 0,167mV/s.

REFERÊNCIAS

- (1) STANSBURY, E. E. Potentiostatic etching. IN: METALS Handbook 9. ed. Metals Park : ASM, ***Metallography and microstructures***, v. 9 p.143-147, 1985.
- (2) SEDRIKS, A. J. Effects of alloy composition and microstructure on the pasivity of stainless steels. ***Corrosion***, v. 42, p. 376-389, 1986.
- (3) ZHANG X.L.; JIANG Z.H.; YAO Z.P.; SONG Y.; WU Z.D. Effects of scan rate on the potentiodynamic polarization curve obtained to determine the Tafel slopes and corrosion current density. ***Corrosion Science***, v. 51, p. 581-587, 2009.
- (4) MALIK, U.; SALEH, A.-F. Localized corrosion of AISI 316L S.S in Arabian Gulf seawater. ***Desalination***, v. 97, p. 199-212, 1994.

(5) PEGUET, L.; MALKI, B.; BAROUX, B. Influence of cold working on pitting corrosion resistance of stainless steels. *Corrosion Science v.49, p. 1933-1948, 2007.*

(6) GONTIJO, L.C., MACHADO, R.; CASTELETTI, L.C.; KURI, S.E.; NASCENTE, P.A.P. Comparação entre os comportamentos dos aços inoxidáveis AISI 304L e AISI 316L nitretados a plasma. *Revista brasileira de aplicações de vácuo v.26, p. 145-150, 2007.*

ABSTRACT

The aim of the present study was to investigate the effect of the scan rate and chloride concentration on the corrosion behavior of the AISI 304 stainless steel. Electrochemical tests consisted of monitoring the potential versus immersion time and potentiodynamic polarization. The electrolyte was a sodium chloride solution with concentrations of 0.05 M, 0.1 M and 0.5 M. The scan rates for the potentiodynamic polarization tests were 0.167 mV/s, 1 mV/s and 5 mV/s. A dependence of the localized corrosion susceptibility on the chloride concentration was verified. The lowest values of the passive range and pitting potential were found for the samples tested in the 0.5 M NaCl solution. Higher values for these parameters were obtained for the samples immersed in the more diluted solutions at a scan rate of 0.167 mV/s. Pit size decreased as the scan rate increased.

Keywords: AISI 304, potentiodynamic polarization, scan rate, chloride concentration, pitting corrosion