

INIS - *conf* 1019

CARACTERÍSTICAS ELETROQUÍMICAS E COMPOR-
TAMENTO À CORROSÃO EM MEIO ÁCIDO DE AL -
GUNS AÇOS DE BAIXA LIGA DE FABRICAÇÃO CO
MERCIAL.

U. Quaranta Cabral

Lucio Sathler

Junho 1972

nº 3.72



INIS-mf-1019
CARACTERÍSTICAS ELETROQUÍMICAS E COMPOR-
TAMENTO À CORROSÃO EM MEIO ÁCIDO DE AL -
GUNS AÇOS DE BAIXA LIGA DE FABRICAÇÃO CO
MERCIAL.

U. Quaranta Cabral

Lucio Sathler

Junho 1972

nº 3.72



**. CARACTERISTICAS ELETROQUÍMICAS E COMPORTAMENTO À CORROSÃO
EM MEIO ACIDO DE ALGUNS AÇOS DE BAIXA LIGA DE FABRICAÇÃO
COMERCIAL.**

AUTORES: U. QUARANTA CABRAL *
LUCIO SATHLER **

*** Professor Titular COPPE-UFRJ**

**** Professor Assistente COPPE-UFRJ**

CARACTERÍSTICAS ELETROQUÍMICAS E COMPORTAMENTO À CORROSÃO EM MEIO ÁCIDO DE ALGUNS AÇOS DE BAIXA LIGA DE FABRICAÇÃO COMERCIAL.

RESUMO

Foi determinado o comportamento anódico e catódico em três aços de baixa liga, SAE-8620-8640 e 4340 com estrutura de têmpera, por medidas potenciodinâmica de polarização em solução de ácido sulfúrico diluído.

Medidas de polarização anódica, mostraram valores de densidade de corrente de passivação menores para o aço SAE-8640 relativamente ao aço SAE-4340 e, finalmente, ao aço SAE-8620.

Correntes de corrosão calculadas a partir dos parâmetros de Tafel, foram menores para o aço SAE-4340 e consideravelmente iguais para os aços SAE-8620 e 8640.

São discutidos os processos anódicos e catódicos com o fim de tentar compreender como suas características podem ser influenciadas de modo independente pelas diferenças de composição dos aços estudados (teor em C e relação Cr/Ni).

1. INTRODUÇÃO:

Os aços de baixa liga têm sido reconhecidos como de propriedades mecânicas superiores àqueles de baixo e médio carbono. Do ponto de vista da corrosão, pode-se verificar que estes aços, quando expostos livremente à atmosfera industrial, oxidam-se a taxas várias vezes menores do que os aços de baixo e médio carbono não ligados (1). Entretanto, raros são os artigos publicados a respeito das características eletroquímicas de aços de baixa liga em meio aquoso.

Trabalho recente de Agabio (1) em três aços de baixa liga em meio sulfato e bicarbonato, mostra a influência de certos elementos de liga quando se determina algumas características anódicas desses materiais sob diversas condições iniciais de superfície. Assim, foi observado que estes aços apresentam densidade de corrente de passivação menor a medida que se tornam mais ligados. Nakajima e colaboradores (2) estudaram o efeito de elemento de liga na corrosão de aços em água do mar artificial por imersão total e parcial e verificaram que o carbono era prejudicial enquanto que o cromo e fósforo e, em alguns casos, o cobre e silício eram benéficos.

Por outro lado, os efeitos de elementos de liga e impurezas na corrosão do ferro de alta pureza têm sido estudados por diversos pesquisadores. Cleary e Greene (3) verificaram, ao estudarem diversos aços-carbono em ácido sulfúrico diluído, que as constantes de Tafel e densidades de corrente de troca possuem valores mínimos a teores intermediários de carbono e são marcadamente influenciados pelos produtos de corrosão acumulados na superfície do material corroendo. Stern (4) adicionou ao ferro puro elementos de liga comumente encontrados nos aços para determinar seus efeitos na sobreten

são de hidrogênio e taxa de corrosão em diversos meios ácidos. Assim, constatou que estes elementos de liga atuam de maneira complexa sobre os parâmetros da sobretensão catódica.

A fim de se determinar o comportamento à corrosão de materiais, o potenciostato eletrônico situa-se entre os aparelhos que maior uso e desenvolvimento vem recebendo. Através dele é possível obter curvas de polarização e características eletroquímicas dos materiais nos mais diversos meios e com reprodutibilidade satisfatória. Além disso, métodos de análise foram desenvolvidos que permitem prever, a partir de características eletroquímicas, a taxa de corrosão dos diferentes materiais no meio considerado.

O objeto do presente trabalho foi determinar as características eletroquímicas de três aços comerciais de baixa liga, tendo sofrido tempera a fim de apresentarem uma estrutura essencialmente martensítica. Em particular, pretendeu-se verificar e/ou estabelecer para tais aços quando imersos em ácido sulfúrico diluído: A) As características anódicas e a ocorrência de passivação. B) As características catódicas da equação de Tafel bem como a determinação das correntes de corrosão respectivas.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2. 1. Materiais

Foram escolhidos três aços de fabricação comercial de baixa liga, cujas análises se encontram na tabela I.

Tabela I : Análise química dos materiais.

Material	% C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	Al
SAE-8620	0,22	0,31	0,76	0,027	0,010	0,50	0,48	0,18	0,09	0,021
SAE-8640	0,40	0,31	0,80	0,020	0,007	0,47	0,48	0,18	0,09	0,025
SAE-4340	0,39	0,26	0,62	0,032	0,009	0,74	1,81	0,23	0,08	0,015

Como podemos notar, tais aços se diferenciam essencialmente pelo teor em carbono e da relação Cr/Ni, possibilitando assim uma eventual análise do efeito destes elementos nos fenômenos a serem estudados.

Estes materiais foram recebidos na forma de barras de 19,05 mm (3/4") no estado normalizado, que foram usinados para um diâmetro de 16,1 mm e cortados em comprimento de 86 mm para fins de tratamento térmico.

O aço SAE-8620 foi austenitizado a 930°C durante 30 minutos e temperado em solução aquosa 10% NaOH agitada e à temperatura ambiente (5). Os aços SAE-8640 e 4340 foram austenitizados a 850°C durante 30 minutos e temperados em óleo agitado e à temperatura ambiente (6).

As figuras 1, 2 e 3 mostram a micrografia da estrutura martensítica de tempera destes aços.

2. 2. Método Potenciostático

Princípio do Método

Os ensaios de polarização foram realizados com um potenciostato eletrônico Wenking modelo 66 TS 10. Este aparelho mantém o potencial da amostra (em relação a um eletrodo de referência) em um bem determinado valor, comandando uma corrente entre a amostra e um contra eletrodo inerte. Este ins

trumento pode ainda ser programado para automaticamente percorrer uma faixa de potencial a uma velocidade determinada. Para isso foram acoplados ao potenciostato uma fonte de potencial de controle programado Wenking modelo SMP 66, um voltímetro de precisão e alta impedância Wenking modelo PPT 67 e um registrador X-Y Moseley 7005 B. A figura 4 nos mostra um esquema do sistema utilizado.

Célula de Polarização e Eletrólito

A célula usada tem as dimensões internas 90 x 90 x 80mm (figura 5). Um furo de 29mm na parte lateral permite encaixar a amostra (eletrodo de trabalho). Pela tampa são introduzidos o contra eletrodo de platina e a ponte salina, que se liga à célula que contém o eletrodo de referência (eletrodo de calomelano saturado). O eletrólito utilizado foi uma solução 1,0 M de ácido sulfúrico a 96% (densidade 1,84), de pH= 0,4 e preparada com água destilada de resistividade igual a $2,0 \times 10^5$ ohm-cm.

Preparação do Estado de Superfície

Amostras cilíndricas de 35 mm de comprimento e uma área exposta de 2 cm^2 na seção reta, foram montadas em um tubo de PVC de 3/4 de pol., envolvidas por uma resina polimerizável a frio, inatacada pela solução utilizada e isolante (epikote 828 e agente de cura V 40). Antes de cada ensaio, as amostras foram polidas mecânicamente em papel abrasivo e alumina. Em seguida foram lavadas em água corrente, álcool etílico (95% P.A.) e secadas com ar

quente. As amostras foram mantidas em dessecadores até o momento de serem utilizadas.

Operação

Foram usados 400 ml de solução para cada ensaio. O eletrólito foi mantido em repouso e a temperatura para os diversos ensaios variou de 22 a 29°C. A solução foi desaerada num recipiente com H_2 de pureza comercial durante 40 minutos antes de iniciar cada ensaio.

Após fixação da amostra na célula, o eletrólito foi cuidadosamente despejado e no fim de 10 minutos foi registrado o potencial da amostra a circuito aberto (E_{corr}). Em seguida iniciou-se o ensaio de polarização propriamente dito.

As curvas de polarização anódica foram obtidas variando o potencial da amostra de -0,55 a 1,70 Volts, a uma velocidade de 20 mV/min e registrando no X-Y com deslocamento de 90 mV/cm. As curvas de polarização catódicas foram iniciadas no potencial de corrosão (E_{corr}) e indo até -0,30 Volt de sobretensão catódica. Adotou-se uma velocidade de 10 mV/min e registro no X-Y de 10 mV/cm.

Notação Adotada Para Características de Polarização Anódica

No caso em que o material apresenta no meio em estudo fenômenos de passivação, a curva de polarização apresenta uma série de pontos notáveis, cuja notação e terminologia adotada serão as seguintes - Figura 6.

3. RESULTADOS

3. 1. Efeito da Composição do Aço nas Curvas de Polarização Anódica.

As curvas de polarização anódica dos três aços estudados estão representadas na figura 7. Nelas, cada ponto figurado é a média de 10 ensaios. Observa-se que os aços estudados apresentam transição ativo-passivo na solução utilizada e que o seu comportamento anódico é bastante semelhante.

Do ponto de vista quantitativo, a tabela II nos mostra os valores dos diversos pontos notáveis obtidos das curvas de polarização anódica para os três aços na solução considerada. Assim, podemos verificar que, de um modo geral, as densidades de corrente críticas apresentam valores mais baixos para os aços SAE-8640 e 4340. Por outro lado, os valores de i_{cr} são sensivelmente mais baixos para o aço SAE-8640 em relação aos dois outros.

TABELA II

Dados Experimentais das Curvas Anódicas

Solução 1,0 N H₂ SO₄ (pH=0,4)

ACQ SAE	8620	8640	4340
E _{corr} Volts	-0,510	-0,510	-0,475
E _{cn} Volts	0,100	0,020	0,050
I _{cn} μA/cm ²	190000-220000	175000-210000	160000-195000
E _{mp} Volts	0,600	0,700	0,700
I _{mp} μA/cm ²	52-88	35-58	45-64
E _{cs} Volts	1,300	1,150	1,350
I _{cs} μA/cm ²	220-600	86-143	125-250
E _{ms} Volts	1,500	1,460	1,500
I _{ms} μA/cm ²	180-390	63-92	115-200

3. 2. Efeito da Composição do Aço nas Curvas de Polarização Catódica.

A figura 8 mostra a curva de polarização catódica para os três aços estudados, com cada ponto representando a média de 3 a 4 ensaios. Nota-se que as curvas são essencialmente horizontais a baixas densidades de corrente e satisfazem a relação de Tafel somente a valores mais altos de corrente catódica. O trecho linear da curva no qual se aplica a relação de Tafel se estende de 45 a 50 mV e inicia-se a valores de sobretensão catódica compreendidos entre -39 a -45mV.

A tabela III contém os valores dos potenciais de corrosão (E_{corr}) e das características de polarização catódica obtidas a partir da reta de Tafel (i_0 -densidade de corrente de troca e β -inclinação do trecho retilíneo). A última coluna fornece os valores de i_{corr} , que podem ser determinados graficamente (interseção da reta de Tafel com o E_{corr} correspondente) ou através da equação referida e discutida em trabalhos de Stern (8) (9) :

$$\log i_{corr} = \log i_0 - \frac{E_{corr}}{\beta}$$

Tabela III. DADOS EXPERIMENTAIS DAS CURVAS CATÓDICAS

Solução 1,0 N H_2SO_4 (pH=0,4)

Aço SAE	E_{corr} (Volt) Escala de μ^*	i_0 $\mu A/cm^2$	β (incl. Tafel) Volt/Década	i_{corr} $\mu A/cm^2$
8620	-0,244	0,69	0,084	550
8640	-0,244	1,35	0,093	560
4340	-0,209	1,07	0,082	380

* Diferença de potencial entre o aço e o eletrodo de hidrogênio na mesma solução.

4. DISCUSSÃO

Processos Anódicos

Como vimos na figura 7, o comportamento anódico dos três aços é bastante semelhante, em particular na região ativa. Nessa região observamos a formação de uma camada escura à superfície do eletrodo e o seu desprendimento parcial quando o aço se tornava passivo. Tal camada, não aderente à superfície, foi assinalada por Flis (11) para ligas Fe-C em solução 5% NH_4NO_3 e por Cleary e Greene (3) para aços carbono, em ácido sulfúrico diluído e seria constituída de Fe_3O_4 .

Na região de passivação primária, sabe-se que os produtos de corrosão estão em um estado da valência mais alto (7) (13). Assim, para o ferro puro em solução 0,15N H_3BO_3 + 0,15N $Na_2B_4O_7$ (pH= 8,4) foi estimado que o fil

me de passivação era constituído de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0,39\text{H}_2\text{O}$ (12). Em nossos ensaios observamos que a corrente de passivação era bem menor para o aço SAE-8640 do que para o aço SAE-8620. Isso indica que o teor mais baixo em C para o aço SAE-8620 acarreta menor resistência ôhmica ao filme de passivação tornando-o menos estável.

Quanto à comparação entre os aços SAE-8640 e 4340, as fracas diferenças entre os i_{mp} não permitem afirmar que a diferença de composição entre eles (essencialmente na relação Cr/Ni) provoque filmes de passivação com características distintas. Sabendo-se porém que o Cr possui maior aptidão à passivação do que o Ni e que a densidade de átomos de Cr por unidade de superfície é maior no aço SAE-8640 (relação Cr/Ni = 0,98) do que no aço SAE-4340 (relação Cr/Ni = 0,41), pensamos que é possível associar tais argumentos à densidade de corrente de passivação linearmente menor observada para o aço SAE-8640 em nossos ensaios.

É interessante de salientar que os três aços estudados apresentam o fenômeno de passivação secundária. Tal fenômeno tem sido atribuído à forte adsorção de oxigênio na interface filme-solução ou à redução de um óxido de valência mais alta (10) (14). Vemos que as diferenças entre as correntes de passivação secundárias (i_{cs}) são aqui mais notáveis, permanecendo porém o aço SAE-8640 como aquele de maior aptidão à passivação, seguido respectivamente dos aços SAE-4340 e 8620.

Processos Catódicos

Como podemos verificar na figura 8, as curvas de polarização catódica para o aço SAE-4340 se situam a potenciais mais nobres do que aquelas para os outros dois aços. Isto vem confirmar a influência benéfica da adição de elemento de liga mais nobre do que o metal de base, tornando-o mais resistente à corrosão. Por outro lado, nota-se que para os três aços a região de Tafel para obtenção de β e i_0 está a valores de densidade de corrente consideravelmente altos. Isto foi previsto por Stern⁴ ao referir-se a materiais que apresentam altas taxas de corrosão, como é o nosso caso. Em consequência disso, a definição da região de Tafel para tais aços é dificultada devido à importância dos efeitos de polarização de concentração e resistência.

Uma outra observação interessante é que os valores de i_{corr} para os aços SAE-8620 e 8640 são praticamente os mesmos, enquanto que o aço SAE-4340 apresenta i_{corr} menor. Isto sugere que, nas condições de nossos ensaios, a diferença no teor em carbono entre os aços SAE-8620 e 8640 não é um fator importante para o valor da corrente de corrosão final calculado a partir de características de polarização catódica.

5. CONCLUSÕES.

1. Através de determinações feitas com o auxílio de um potenciostato eletrônico, é possível mostrar que os aços SAE- 8620 - 8640 e 4340, com estrutura de tempera, apresentam comportamento ativo- passivo em solução 1,0 N de H_2SO_4 .

2. As diferenças nas composições dos três aços têm pouco efeito na região ativa de polarização anódica. Entretanto, as densidades de corrente de passivação (primária e secundária) são menores para o aço SAE-8640 relativamente ao aço SAE-4340 e, finalmente, ao aço SAE-8620.

3. As correntes de corrosão calculadas a partir dos parâmetros de Tafel (i_0 e β) são consideravelmente iguais para os aços SAE-8620 e 8640, sendo menores para o aço SAE-4340.

4. O teor em carbono mais elevado do aço SAE-8640 relativamente ao aço SAE-8620 confere ao filme de passivação daquele uma maior resistência ôhmica (i_{rp} e i_{ms} menores), mas não modifica de maneira apreciável o comportamento catódico, de modo que o i_{corr} permanece praticamente o mesmo para esses dois aços. Por outro lado, a relação Cr/Ni mais elevada no aço SAE-8640 justificaria o menor valor de sua corrente de passivação relativamente a do aço SAE-4340.

Fig. 1 -
Micrografia do aço SAE-
3620 temperado. Ataque
nital 1%. x 550.

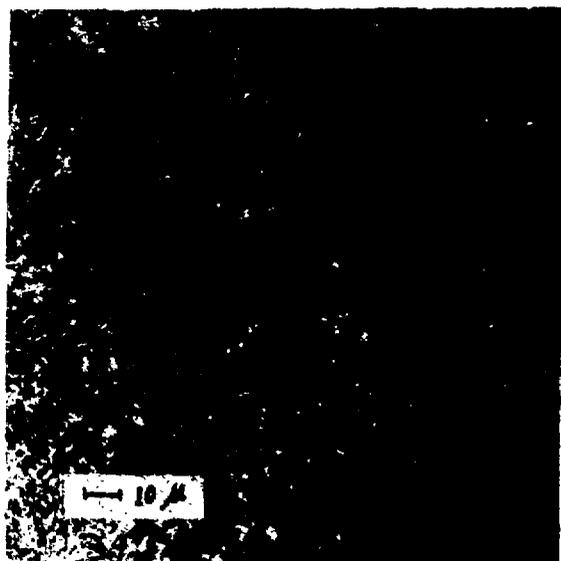
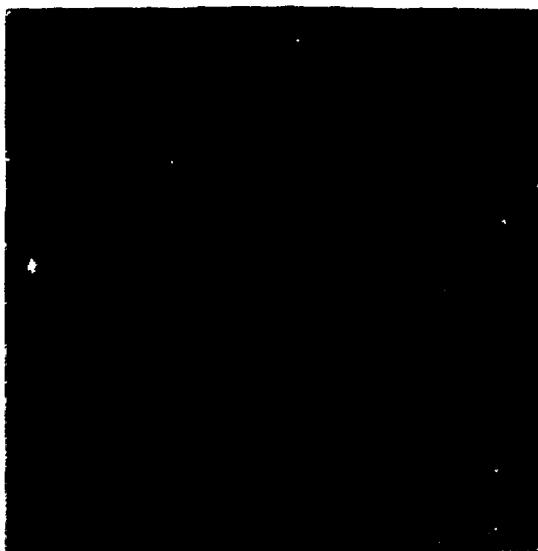


Fig. 2 -
Micrografia do aço SAE-
8640 temperado. Ataque
nital 1%. x 550.

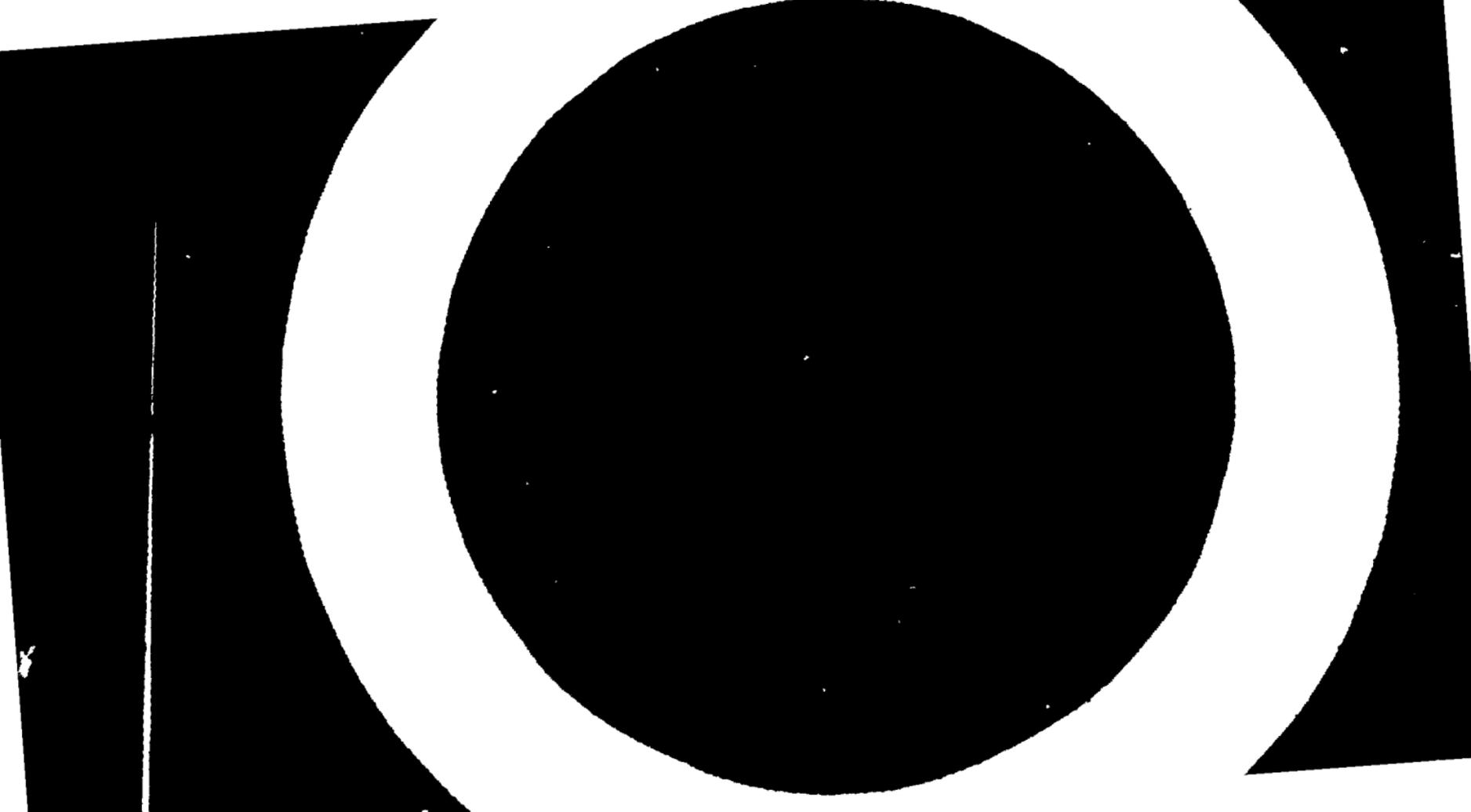
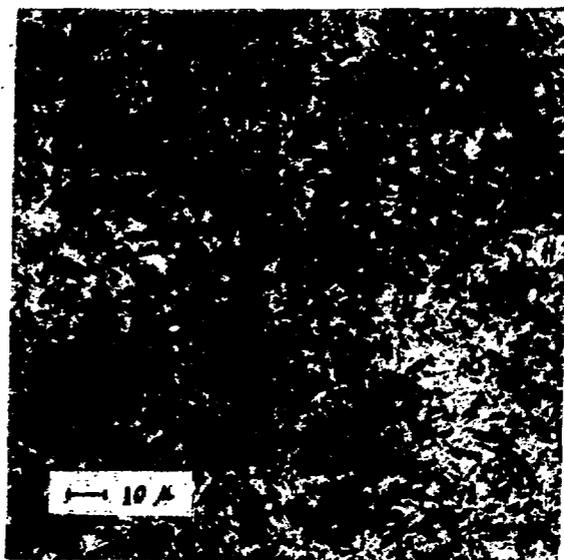
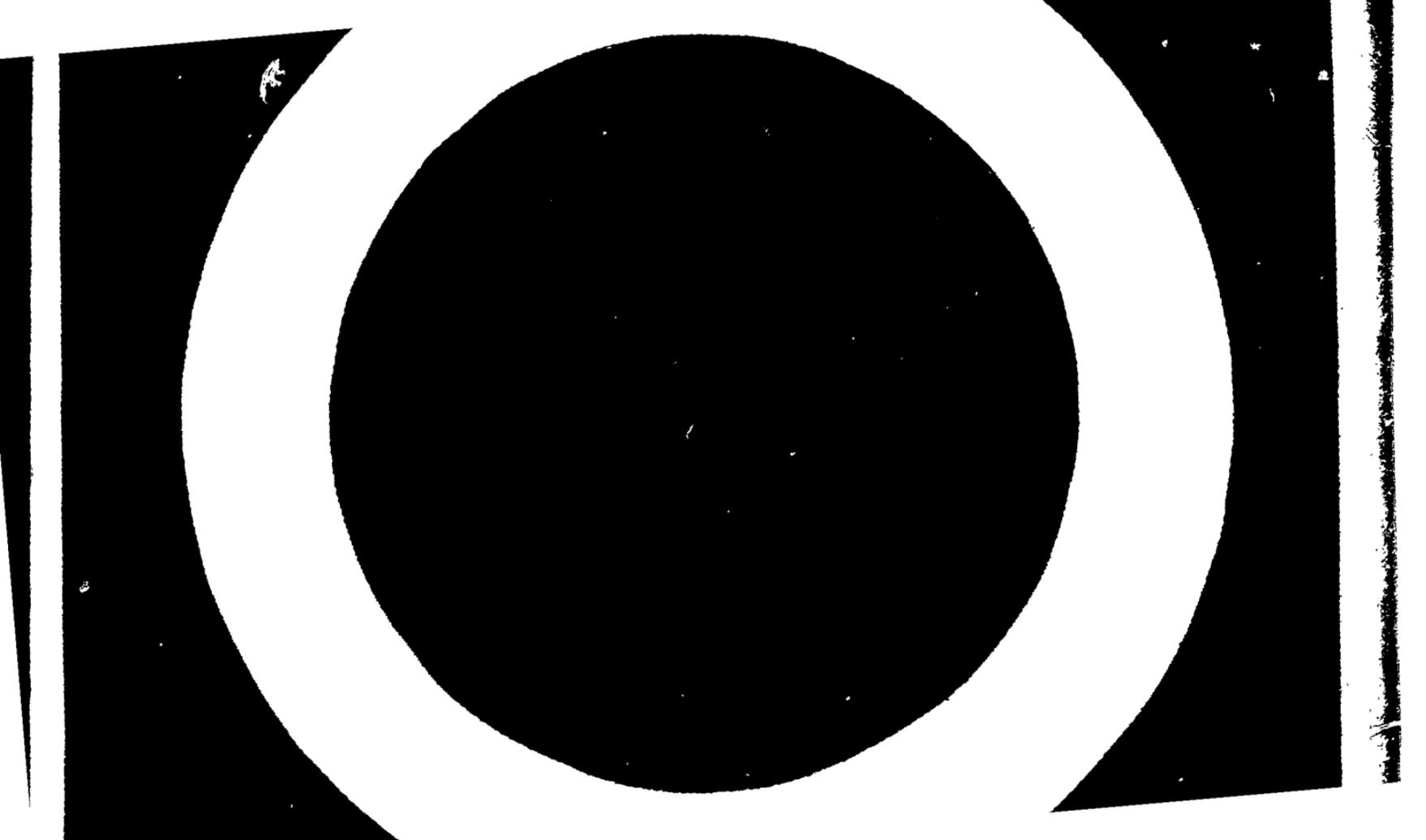


Fig. 3 -
Micrografia do aço SAE-
4340 temperado. Ataque
nital 1%. x 550.





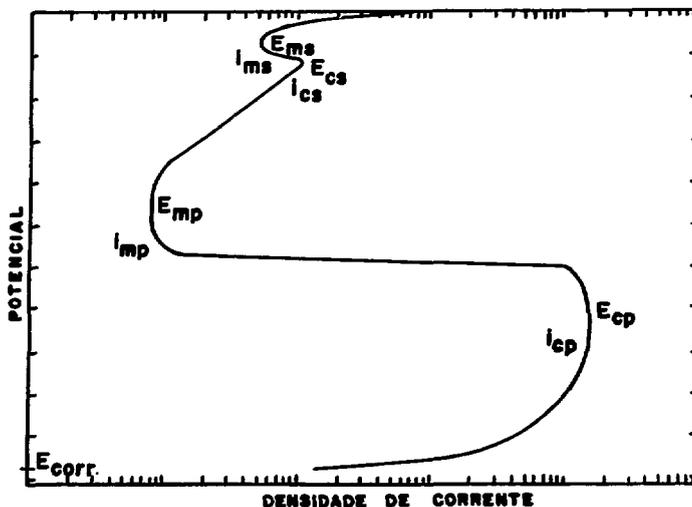


FIGURA 6 CURVA DE POLARIZAÇÃO ANÓDICA . IDENTIFICAÇÃO DE PONTOS NOTÁVEIS.

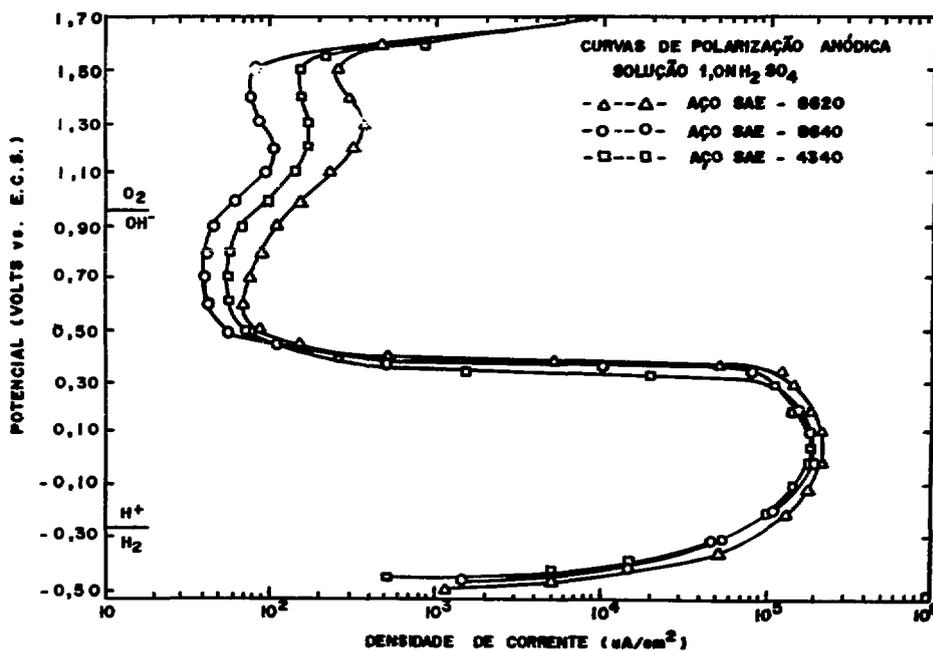


Figure 7

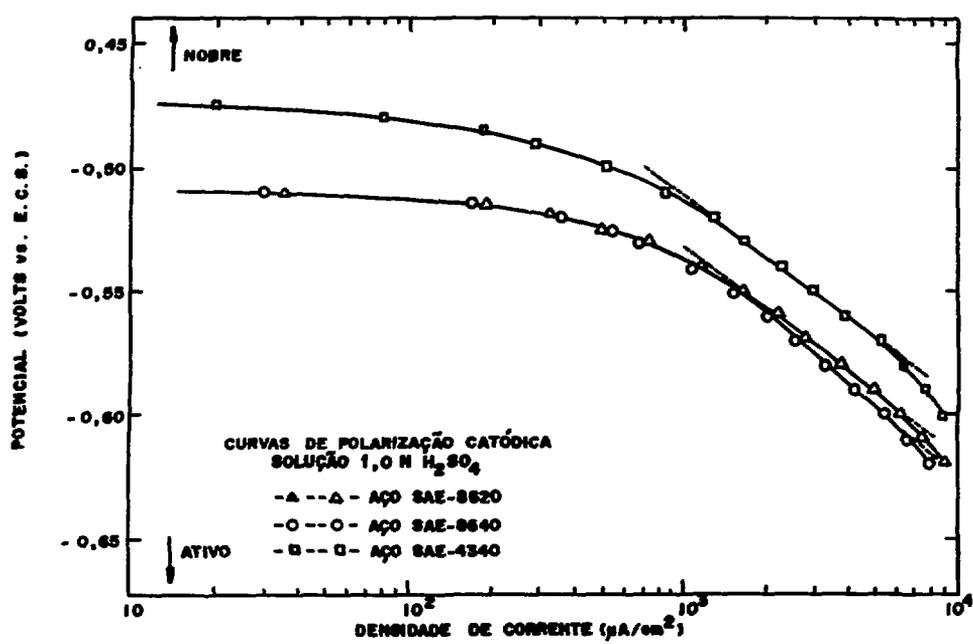
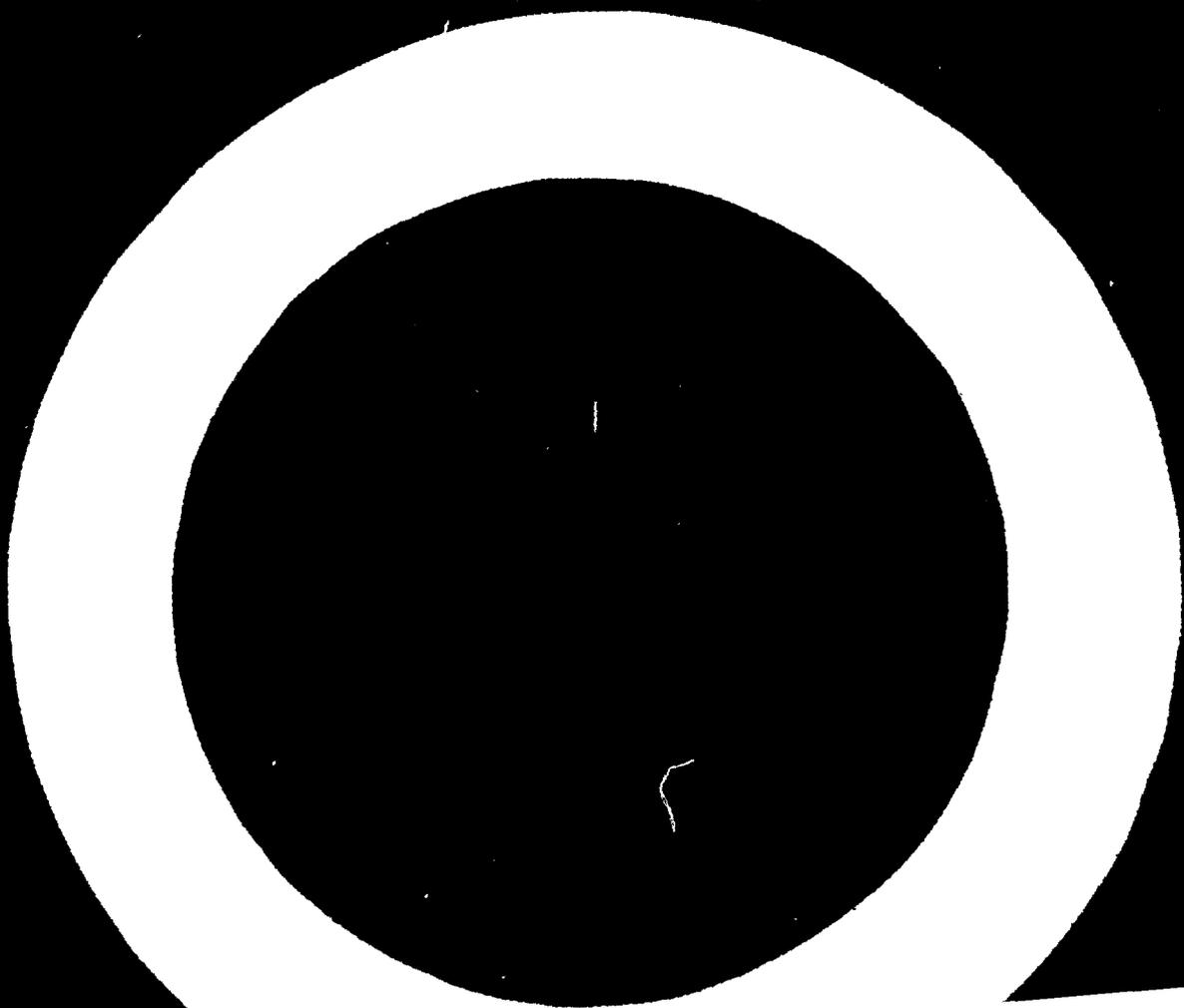


Figura 8.



BIBLIOGRAFIA

1. G. Bombara e G. Agabio
An Investigation on the Anodic Behavior of Low Alloy Steels. Corrosion, vol. 27, nº 1 (1971), 26-30.
2. Jiro Satake, Taishi Moroishi e Takashi Nakajima
The Effect of Alloying Elem, on Sea Water. Corrosion of Steel. Boshokn Gifutsu, Aug. 1969, 1969, 18, 19-24.
Extraido de Metals Abstract, maio, 1970.
3. H. J. Cleary e N.D. Greene
Electrochemical Properties of Fe and Steel.
Corrosion Science, 1969, vol. 9, 3-13.
4. M. Stern
The effect of Alloying Elements in Iron on Hydrogen Overvoltage and Corrosion Rate in Acid Environments.
J. of Electr. Soc., dez. 1959, 663-668.
5. Vicente Chiaverini
Aços Carbono e Aços Liga, pag. 82
6. Metals Handbook, vol. 1 - 1961
7. M. Stern
The Mechanism of Passivating Type Inhibitors
J. of Electr. Soc., nov. 1958, 638-647.

8. J. O'M Dockris e N. Pentland
Trans. Faraday Soc. 48, 833 (1952). Citado na referência 9.
9. M. Stern
The Electrochemical Behavior, including Hydrogen Overvoltage, of Iron in Acid Environments. J. of Electr. Soc., nov. 1959, 609-616.
10. J. M. West
Electrodeposition and Corrosion Processes.
11. J. Flis
Effect of C on the Corrosion of Fe 1 M NH_4NO_3 Solution within a wide Potential Range. Corrosion Science, 1970, vol. 10, 745-759.
12. A. Akiyama, P.F. Patterson and Ken Nobe
Electrochemical Characteristics of Iron during Corrosion: Effect of Heat Treatment and Purity. Corrosion, vol. 26, 2, 1970, 51-57.
13. Morio Sato, Kiyokatsu Kudo e Tetsuji Noda
Single Layer of the Passive Film on Fe.
Corrosion Science, 1970, vol. 10, 785-794.
14. Milan Prazak
Evaluation of Corrosion. Resistant Steels using Potentiostatic Polarization Curves. Corrosion, 19, nº 3, 1963.

