

R. 7.6.

BR7801497

IMS-mf-4274

EFEITO DO pH NOS POTENCIAIS DE PITE
E DE PROTEÇÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS TI
PO AISI 304 310 e 316 EM SOLUÇÃO
DE NaCl.

EFEITO DO pH NOS POTENCIAIS DE PITE E DE
PROTEÇÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS TIPO AISI 304
310 e 316 EM SOLUÇÃO DE NaCl

*U. Quaranta Cabral*¹ *Lúcio Sathler*²

*Francisco Mariano Neto*³

Junho 1973

nº 13.73

1. Eng. Minas, Metalurgista e Civil e Docteur d'Université, Professor Titular e Coordenador da Pós-graduação em Eng. Metalúrgica e de Materiais, COPPE, Professor Associado da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro.
2. Eng. Metalurgista e M.Sc., Professor Assistente, COPPE - Universidade Federal do Rio de Janeiro.
3. Engenheiro da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

EFEITO DO pH NOS POTENCIAIS DE PITE E DE PROTEÇÃO DE AÇOS
INOXIDÁVEIS TIPO AISI 304, 310 e 316 EM SOLUÇÃO DE NaCl.

por

Ubirajara Quaranta Cabral

Lúcio Sathler

F. Mariano Neto

(Comunicação apresentada ao XXVIII Congresso Anual da A.B.M.
Salvador - Bahia - 24 / 30 junho de 1973)

Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
COPPE - UFRJ

RESUMO

Foi determinado o efeito do pH sobre os valores do potencial de rutura, potencial de proteção e do potencial de corrosão em tres aços inoxidáveis austeníticos, AISI - 304 - 310 e 316, em solução 0,5N NaCl.

Os potenciais de pite, determinados pelo método dito "cronogalvanométrico", independem praticamente do pH na faixa ácida, variando de maneira grosseiramente linear na faixa básica e passando por um máximo para o valor correspondente ao pH 8.6.

Os potenciais de proteção, determinados pelo método dito de "histerese eletroquímica", são praticamente independentes do pH para o aço AISI 316, variando pouco com o pH na faixa básica para os aços AISI 304 e 310 e tornando-se ligeiramente mais ativos para ambos a medida que cresce o pH na faixa ácida.

Foi ainda observado que os potenciais de corrosão tornam-se mais ativos à medida que cresce o pH na faixa básica.

ABSTRACT

For three Austenitic Stainless Steels, AISI 304, 310 and 316, the pH influence on the rupture, protection and corrosion potentials was studied in a 0,5N NaCl solution.

The pit potentials determined by the chronogalvanometric method, are pH independent within the acid range. They showed a rough linear variation within the basic range having a maximum corresponding to the pH value of 8.8.

The electrochemical hysteresis method, employed for determining the protection potential presented a total pH independence for the AISI 316. The other steels showed a small dependence within the basic range but with a tendency for the protection potential to become slightly more active with increasing pH, within the acid range.

It was also noted for the three steels studied that the corrosion potential became more active with increasing pH within the basic range.

1. INTRODUÇÃO

Apesar de sua resistência à corrosão ser, em geral, superior à dos aços-carbono e de baixa liga, os aços inoxidáveis são sensíveis em certos meios e em maior ou menor grau à corrosão localizada e à corrosão sob tensão. Entre as formas de corrosão localizada, a corrosão por pite em meios contendo clóretos é bastante conhecida e as condições em que ele pode ocorrer constituem objeto de interesse prático pelas aplicações que têm tais aços.

Em trabalhos de revisão da literatura publicada em 1971 (1) foi observado que o efeito do pH do meio sobre a tendência à corrosão por pite não parecia claramente estabelecida. Assim o potencial de pite ou de rutura (E_p) variava com o pH em soluções básicas mas era controvertido se o seu valor seria variável ou constante para uma larga faixa de valores de pH ácido.

Estudo recente (2) mostrou que para o aço AISI-304 os potenciais de pite ou de rutura (E_p), determinados pelo traçado de curvas de polarização anódica através do método potenciocinético, eram praticamente constantes para os valores de pH 4,2 e 6,6 ($E_p = -80$ mV e $E_p = -72$ mV x ECS) mas fortemente diferentes nas soluções de pH 10,9 e 12,6 ($E_p = -20$ mV e $E_p = +172$ mV x ECS).

O objetivo do presente trabalho foi de examinar para diferentes aços inoxidáveis austeníticos de uso corrente :

- a) a influência do pH sobre os valores dos potenciais de pite determinados pelo método dito "cronogalvanométrico" ou de "relaxação a potencial constante" (3) (4).

b) a influência do pH sobre os valores dos potenciais de proteção (E_p) determinados pelo método dito de "histerese eletroquímica" devido a M. Poubaix (5) e levando em conta detalhes da técnica criticados por Wilde (6).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A determinação das composições químicas dos aços utilizados forneceu os seguintes resultados :

TABELA I - Análise Química dos Aços

AISI	% C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Cu	Mo	Co
304	0,06	1,55	0,027	0,029	0,55	18,82	9,37	0,12	0,21	0,10
310	0,069	1,84	0,024	0,022	0,55	24,85	20,0	0,16	0,24	-
316	0,08	0,72	0,08	0,025	0,66	17,98	11,39	-	2,52	-

Os aços foram recebidos na forma de barras cilíndricas que foram usinadas para um diâmetro de 11,3 mm e cortados em seções de 35 mm. Tais amostras foram normalizadas a 1050°C durante 1 hora e posteriormente montados em resina polimerizável a frio (Epikote 828 e agente de cura V 40). Antes de cada ensaio de polarização, as amostras foram polidas mecanicamente, em papel abrasivo e α alumina, limpas com ultrassom em água destilada, lavadas em álcool etílico e secadas com ar quente.

A figura (1) mostra o esquema da célula eletrolítica utilizada para os ensaios de polarização anódica.

O eletrólito utilizado foi uma solução 0,5 N de cloreto de sódio preparado com água bidestilada e desaerado com nitrogênio purificado (antes e durante o ensaio) (7), sendo que o controle de pH foi possível através de adições das seguintes soluções tampão (8).

<u>pH</u>	<u>TAMPÃO</u>
4,25	0,0160 M NaOH + 0,0740 M $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$
5,5	0,0380 M NaOH + 0,0520 M $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$
7,0	0,0455 M NaOH + 0,0455 M $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$
8,8	0,1000 M NaHCO_3
10,7	0,0215 M NaOH + 0,0100 M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
12,7	0,100 M NaOH

Para o traçado das curvas de polarização anódica pelo método potenciocinético, utilizou-se um potenciostato eletrônico Wenking modelo 70HC3 e adotou-se a técnica de iniciar a polarização a partir do valor do potencial de corrosão que era atingido entre 1 a 2 horas de imersão para os diferentes pH estudados. O potencial da amostra era então aumentado (valores mais nobres) até que provocasse pites correspondendo a uma densidade de corrente de $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Nesse momento iniciava-se o retorno, abaixando o potencial da amostra até o valor em que a densidade de corrente se anulasse. O potencial assim determinado é denominado *Potencial de Proteção* (E_p).

Uma vez determinada a curva de polarização anódica, era possível delimitar a faixa de potenciais na qual o potencial de pite estava situado. A seguir diferentes amostras foram subme-

tidas a potenciais constantes (valores selecionados na faixa referida) e media-se para cada uma delas a variação de densidade de corrente com o tempo (método cronogalvanométrico) em ensaios de duração igual a 2 horas. Dessa maneira era possível estabelecer uma faixa mais estreita de potencial na qual se situa o potencial de pite (E_p) de cada um dos aços nos diferentes pH's estudados, assim definida: limite superior-potencial para o qual a densidade de corrente cresce rapidamente com o tempo por efeito de pite e limite inferior-potencial para o qual a densidade de corrente permanece estacionária.

3. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

A realização sistemática dos ensaios eletroquímicos indicados permitiu obter valores de potenciais de pite (E_p), de proteção (E_p) e de corrosão (E_{corr}) em função do pH cuja variação é a seguir descrita para cada um dos materiais estudados.

a) Aço AISI-304

Na tabela II são relacionados os valores obtidos e na figura 2 pode-se observar o comportamento encontrado.

Nota-se que os valores do potencial de pite na faixa ácida independem praticamente do pH, mas que na faixa básica crescem com o pH, apresentando um máximo para o pH = 8,8.

Relativamente aos potenciais de proteção, vê-se que a sua variação com o pH na faixa básica é pouco acentuada e linear. Entretanto, na faixa ácida, observa-se que há uma queda sensível

no valor do potencial de proteção desde o pH = 4,25 ($E_p = -254\text{mV}$) até o pH = 7 ($E_p = -435\text{ mV}$).

b) Aço AISI-310

A tabela II e a figura 3 traduzem as características de tal material, mais rico em elementos de liga.

Os potenciais de pite são em geral mais elevados que os do aço AISI-304. Na faixa ácida, E_p independe praticamente do pH e na faixa básica, constata-se que os potenciais crescem com o pH e novamente para o pH=8,8 ocorre um valor particularmente elevado.

Paralelamente, os potenciais de proteção são em geral mais elevados que os do Aço AISI-304. Na faixa básica, E_p tende a diminuir para os pH mais elevados ao passo que na faixa ácida, como já ocorreu com o aço AISI-304, E_p diminui com o pH.

c) Aço AISI-316

A tabela II e a figura 4 fornecem os valores e o comportamento desse material.

Os potenciais de pite são em geral menos nobres que os do aço AISI-310. Na faixa ácida, a variação de E_p com o pH é praticamente desprezível embora se note que o potencial de pite para o pH=5,5 é cerca de 50 mV mais elevado que aquele para o pH=4,25. Na faixa básica, volta a ser encontrado que embora a tendência do potencial de pite seja a crescer com o pH, o seu valor é sensivelmente elevado para o pH=8,8.

Por outro lado, os potenciais de proteção são mais baixos que os do aço AISI-310 e apresentam valores praticamente

constantes ao longo das faixas ácidas e básicas de pH estudadas.

4. DISCUSSÃO

Potenciais de corrosão (E_{corr})

De um modo geral, os valores menos ativos de E_{corr} obtidos para o aço AISI 310 em relação aos aços AISI 304 e 316, tanto em soluções ácidas como básicas (fig.5), refletem a sua composição química em particular o seu maior teor em níquel, elemento mais nobre na série eletroquímica que o ferro. Consequentemente, em soluções desaeradas, onde a reação catódica é a redução de hidrogênio, o aço AISI 310 será sempre mais resistente à corrosão que os outros dois aços. Já as diferenças entre os E_{corr} dos aços AISI 304 e 316 não parecem significativas, traduzindo aliás as poucas diferenças na composição dos mesmos.

Por outro lado, o abaixamento do E_{corr} em soluções básicas estaria associado à presença cada vez maior de íons OH^- e à natureza das reações ocorrentes na interface metal-eletrólito acarretando um excesso de elétrons na massa metálica.

Potenciais de Proteção (E_p)

Na faixa básica, notamos que o potencial de proteção é praticamente independente do pH para o aço 316 (ou seja $-365 < E_p < -327$ mV com amplitude de variação igual a 38 mV) e varia apenas ligeiramente com o pH para os aços AISI 304 e 310 (amplitude de variação 77 e 100 mV, com dE/dpH positivo e negativo, respecti

vamente).

Na faixa ácida, com exceção do aço AISI 316, cujo valor de E_p é praticamente constante com o pH, a influência desse parâmetro é algo mais sensível, em particular, no aço AISI-304 cujo E_p torna-se 181 mV mais ativo quando o pH passa de 4,25 a 7,0. É possível que o abaixamento de E_p com o pH, na faixa ácida para aços AISI 304 e 310, seja devido à natureza dos pites formados nesses aços e às reações locais, nas soluções de pH 5,5 e 7,0, que requerem potenciais menos nobres para evitar o desenvolvimento dos pites.

Os nossos resultados obtidos para E_p são coerentes com trabalho anterior em ligas Fe-Cr em cloretos (8) e confirmariam a relativa estabilidade dos valores de E_p em soluções ácidas ou básicas.

Potencial de Pite (E_p)

Na faixa ácida, como vimos, os potenciais de pite são praticamente constantes ou variam apenas ligeiramente com o pH, o que confirma trabalhos anteriores (1), (2) e (3).

Na faixa básica, entretanto, os potenciais de pite, eliminando-se o valor correspondente ao pH 8,8, variam de maneira grosseiramente linear, tornando-se mais nobre à medida que o pH cresce. Em termos da teoria de Kolotyrkin e Uhlig (1) isto equivale a dizer que a adsorção de íons cloro, competitiva com a de oxigênio, se tornaria menos importante para valores elevados de pH.

O fato que os tres aços apresentam sempre um potencial de pite particularmente elevado para o pH 8,8, pode ser devido

ã formação de um filme de hidróxido de cromo ($\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$) termodinamicamente possível na faixa de pH 8-9, conforme mostrado por Pourbaix em seu Atlas de Equilíbrio Eletroquímico (elemento Cr)(9).

Vale a pena assinalar que Leckie e Uhlig (3) se referem também à ocorrência de um máximo no potencial de pite para o aço 304 em solução de cloreto na faixa de pH 10-11 o que não pode ser confirmado nem negado com os presentes resultados.

Do exposto, vê-se que na faixa básica - onde os processos eletroquímicos parecem ser mais complexos - os valores de E_p , determinados pelo método cronogalvanométrico, são mais sensíveis que os E_p à variação de pH. Por sua vez, porém, os valores de E_p sendo praticamente constantes e sempre ativos do que os de E_r , seriam um critério mais recomendado de proteção de estruturas metálicas contra a corrosão em caso de corrosão localizada (por pite).

CONCLUSÃO

Em soluções 0,5 N de cloreto de sódio desaerada e para valores de pH iguais a : 4,25 - 5,50 - 7,00 - 8,80 - 10,70 - 12,70, o comportamento relativo dos aços AISI 304, 310 e 316 apresenta as seguintes características :

1. Os potenciais de proteção (E_p) são em todas as condições testadas, mais ativos que os correspondentes potenciais de pite (E_r).

2. O potencial de corrosão (E_{corr}) do aço AISI 310 é mais nobre do que os dos aços AISI 304 e 316.

3. O potencial de pite (E_p) do aço AISI 310 é geralmente mais nobre do que os dos aços AISI 304 e 316.

4. Os valores dos potenciais de corrosão (E_{corr}) são geralmente mais ativos do que os dos correspondentes potenciais de pite (E_p).

5. O potencial de proteção (E_p) do aço AISI 316 é de maneira singular praticamente independente do pH para toda faixa de valores de pH examinada.

6. Os potenciais de proteção dos aços AISI 304 e 310 variam pouco com o pH na faixa básica mas tornam-se ligeiramente mais ativos para ambos a medida que cresce o pH na faixa ácida.

7. Os potenciais de pite (E_p) independem praticamente do pH na faixa ácida e varia, na faixa básica, de maneira ligeiramente linear se se eliminar o valor correspondente ao pH 8,8, onde o potencial de pite (E_p) passa por um máximo atingindo valores particularmente nobres.

B I B L I O G R A F I A

1. Z.Szklarska - Smialowska - Corrosion, Vol. 27, nº 6, pg.223 a 233, 1971.
2. U.Q.Cabral, L.Sathler e F.Mariano Neto - Comunicação ao 1º Encontro Nacional de Corrosão, Nov. 1972, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, GB.
3. H.P.Leckie e H.H.Uhlig - J.Electrochem. Soc., 113, 1966.
4. Z.Szklarska - Smialowska, M.Lanik-Czachor - Corros. Sci., 11, 901, 1971.
5. M.Poubaix - Corrosion, vol. 26, nº 10, 1970.
6. B.E.Wilde - Corrosion, vol. 28, nº 8, pg. 283-291, 1972.
7. D.Gilroy e J.E.Mayne - J.Appl.Chem., 12, agosto 1962.
8. E.D.Verink - Report to the Advanced Research Projects Agency ARPA, Contract nº N00014-68-A-0173-0003, junho 1970.
9. M.Poubaix - Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions - Pergammon Press, 1966.

TABELA II - Resultados Experimentais

pH	AISI - 304			AISI - 310			AISI - 316		
	E _{corr}	E _p	E _r	E _{corr}	E _p	E _r	E _{corr}	E _p	E _r
	ECS mV	ECS mV	ECS mV	ECS mV	ECS mV	ECS mV	ECS mV	ECS mV	ECS mV
4,25	-275	-252		-180	-210		-390	-327	
4,25	-310	-255	-240	-260	-187	-100	-400	-282	-160
4,25	-300	-255	a	-225	-150	a	-440	-312	a
4,25			-230	-265	-210	-90	-410	-336	-140
4,25				-220	-191		-420	-336	
5,5	-490	-402		-265	-300		-475	-291	
5,5	-490	-384	-240	-270	-270	-90	-425	-318	-110
5,5	-485	-372	a	-280	-270	a	-420	-330	a
5,5	-490	-477	-230	-265	-270	-70	-495	-303	-90
5,5	-490	-351							
7,0	-405	-438	-260	-250	-195	-90	-350	-330	-150
7,0	-440	-429	a	-265	-238	a	-475	-342	a
7,0	-452	-438	-240	-230	-225	-80	-400	-321	-130
7,0				-280	-228		-375	-318	
8,8	-410	-402		-265	-282		-393	-357	+ 5
8,8	-458	-414	-90	-252	-282	+10	-420	-366	a
8,8	-335	-415	a	-230	-237	a	-400	-372	+15
8,8	-223	-424	-50	-205	-282	+30			
10,7	-385	-366	-220	-315	-324	-80	-430	-342	-200
10,7	-345	-378	a	-380	-354	a	-465	-345	a
10,7	-425	-393	-180	-260	-324	-50	-450	-336	-150
10,7	-355	-393		-378	-234		-420	-345	
10,7		-405		-375	-390				
12,7	-620	-350		-410	-315		-605	-325	
12,7	-580	-365	-160	-465	-295	+20	-600	-340	-20
12,7	-500	-360	a	-575	-290	a	-572	-340	a
12,7			-130	-620	-270	+70	-563	-404	0

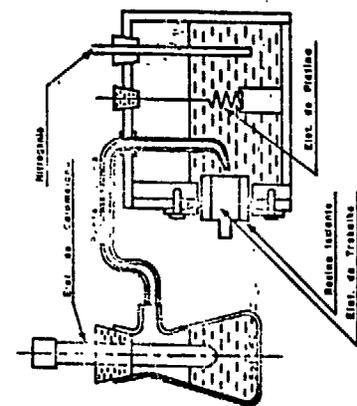


Figura 1 - Esquema do equipamento de medição.

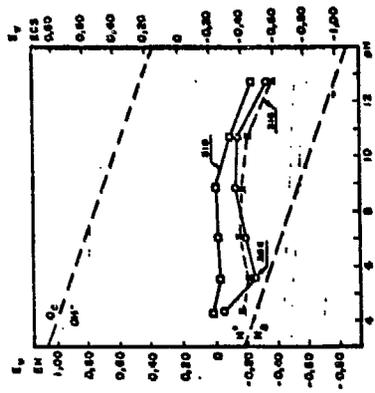


Fig. 3 - Influência do pH sobre os potenciais de redução e de oxidação para a reação Zn + Cu²⁺ = Zn²⁺ + Cu. Solução 0,3 M ZnCl₂.

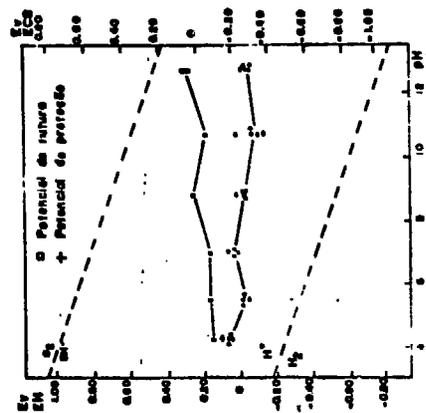


Fig. 3 - Influência do pH sobre os potenciais de redução e de oxidação para a reação Zn + Fe²⁺ = Zn²⁺ + Fe. Solução 0,3 M FeCl₂.

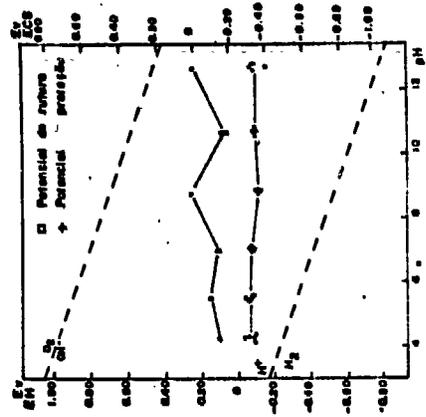


Fig. 4 - Influência do pH sobre os potenciais de redução e de oxidação para a reação Zn + Fe³⁺ = Zn²⁺ + Fe²⁺. Solução 0,3 M FeCl₃.

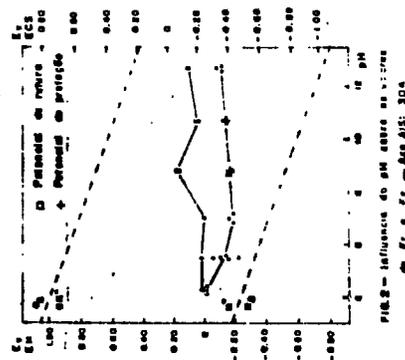


Fig. 5 - Influência do pH sobre os potenciais de redução e de oxidação para a reação Zn + Ag⁺ = Zn²⁺ + Ag. Solução 0,3 M AgNO₃.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi possível graças à bolsa concedida a um dos autores pela COPPE-UFRJ/BNDE (F.M.N.).

