

- [21] B. Scrosati, *J. Electrochem. Soc.* 118, 899 (1971).
- [22] K. Funke and A. Jost, *Ber. Bunsen-Ges. phys. Chem.* 75, 436 (1971).
- [23] K. Funke and R. Hackenberg, *Ber. Bunsen-Ges. phys. Chem.* 76, 885 (1972).
- [24] C. Clemen, *Messung der komplexen Dielektrizitätsfunktion von β -Kupfer(I)-Bromid im Mikrowellengebiet - Dissertation, Göttingen (1975).*

(Received 16 January 1985

In revised form 25 October 1985)

CINÉTICA DE DISSOLUÇÃO DE UM AÇO INOXIDÁVEL EM SOLUÇÕES CONCENTRADAS DE CLORETO

Mário Barbosa

Departamento de Engenharia Metalúrgica
Faculdade de Engenharia
Universidade do Porto
4099 PORTO CODEX
PORTUGAL

This paper describes results obtained with an AISI 304 stainless steel in 1 M HCl and 1 M KCl solutions, with the aim of contributing to the understanding of the processes occurring within growing pits. The kinetics of dissolution were studied at constant potential by the scratch method. In 1 M HCl a salt film formed below the passivation peak and its rate of formation increased as the applied potential was made more noble. In 1 M KCl the rate of film formation was not affected by potential. In this solution a passivating film developed even before the current maximum in the anodic polarization curve. Since the solutions found within growing pits usually have low pH and high chloride concentrations it is concluded that, as pits develop, their surface should become covered by salts layers of increasing thickness.

Key Words: dissolution kinetics, pitting, stainless steel

INTRODUÇÃO

É bem conhecido o facto de existirem altas concentrações de cloretos e de hidrogeniões nas picadas que se formam em vários metais, nomeadamente nos aços inoxidáveis. Estas concentrações são responsáveis pela elevada ve-

locidade de corrosão que se verificam naquelas cavidades. Vários autores têm tentado simular as condições electroquímicas existentes no interior das picadas, através do emprego de soluções de baixo pH e elevado teor em cloretos⁽¹⁻³⁾.

Em geral, estes estudos levaram à conclusão de que os aços inoxidáveis exibem um comportamento pseudo-passivo, caracterizado por elevadas velocidades de corrosão. De facto, verificou-se que a velocidade de dissolução no interior de picadas formadas em aço inoxidável era independente do potencial⁽⁴⁾, mostrando que o comportamento electroquímico era idêntico ao de um material passivo. Isto revela a existência de um tipo qualquer de filme no interior da picada, o qual, naturalmente, não assegura uma protecção adequada. Segundo Strehblow⁽⁵⁾ este filme consistiria numa camada de um sal, compacta no interior e porosa no exterior.

Atendendo a que a área das picadas aumenta continuamente com o tempo, este filme deve estender-se às novas superfícies que vão sendo atacadas, afectando, de algum modo, a sua velocidade de dissolução e, consequentemente, a velocidade de propagação das picadas. À medida que estas se desenvolvem, o filme salino deve sofrer roturas sucessivas, às quais, em princípio, se seguirão etapas de reconstituição. A extensão da dissolução que ocorre entre

os processos de rotura e reconstituição do filme, num determinado local, depende da velocidade a que este último processo se dá, podendo afectar, de um modo significativo, a composição do electrólito no interior das picadas. Isto é particularmente verdadeiro quando a hidrólise dos cations metálicos é muito acentuada, já que daí resulta um abaixamento significativo do pH. Não é apenas o processo de reconstituição do filme que contribui para a dissolução do metal, já que há que tomar em conta a migração dos cations metálicos através do filme, a qual depende da condutibilidade iónica deste, e a dissolução do próprio filme. Todos estes processos produzem iões metálicos susceptíveis de se hidrolizarem e, por isso, de manterem o pH a valores relativamente baixos.

O presente trabalho teve como objectivo averiguar o comportamento do aço inoxidável em soluções concentradas de cloreto com pH próximo de zero e ligeiramente ácido (pH ~6). Para isso utilizaram-se soluções de HCl e KCl, com uma concentração de 1 mol. dm^{-3} sem qualquer correcção de pH. As experiências consistiram em remover os filmes que se formavam em electrodos de aço inoxidável polarizado potenciostaticamente nestas soluções, seguindo a reconstituição dos filmes através dos transientes de corrente. Estes ensaios foram acompanhados por observações em microscopia electrónica de varrimento.

MÉTODO EXPERIMENTAL

O aço inoxidável utilizado neste trabalho tinha a seguinte composição (% em peso): C-0,07; Si-0,43; Mn-1,59; S-0,019; P-0,038; Ni-9,62; Cr-18,02; Cu-0,24; Fe balanço. As amostras foram montadas numa resina epoxídica e desbastadas a húmido numa série de lixas de granulometrias 180, 240 e 600 "mesh". A superfície exposta media 18 x 9mm.

As soluções foram preparadas com água destilada ($\rho = 0,7 \times 10^6 \Omega \text{ cm}$) e reagentes pró-análise, tendo sido desoxigenadas com azoto previamente purificado através da passagem por uma coluna contendo pellets de cobre aquecidas.

A célula e o dispositivo usado para remover os filmes foram descritos anteriormente⁽⁶⁾.

As curvas de polarização anódica foram traçadas a uma velocidade de varrimento do potencial de 10 mV/min. Os potenciais foram medidos em relação ao eléctrodo saturado de calomelanos (ESC). Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente, que em geral era igual a 20°C. Os desvios da temperatura em relação a este valor eram inferiores a 2°C nos outros ensaios.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figs. 1 e 2 fornecem as curvas de polarização anódica em 1 M HCl e 1 M KCl, respectivamente. Apesar de existir um pico de passivação nas duas curvas, apenas na segunda solução se estabeleceu um estado verdadeiramente passivo, já que em 1 M HCl as velocidades de dissolução são sempre muito elevadas, mesmo após o pico.

Na última solução o ataque foi do tipo generalizado, com dissolução preferencial das juntas de grão e de maclas, como se observa na Fig. 3.

Esta figura refere-se a uma amostra mantida a - 200 mV (ESC), mas o aspecto a outros potenciais activos era idêntico. Mais próximo do pico de passivação o ataque ainda era generalizado, mas algumas regiões foram mais atacadas do que outras, como se pode ver na parte superior da Fig. 4. À vista desarmada estas regiões tinham a aparência de picadas largas e pouco profundas. A potenciais mais elevados a profundidade das picadas aumentava e a superfície à sua volta não mostrava quaisquer sinais de dissolução generalizada. Este facto pode ser observado na Fig. 5, que representa uma picada formada num risco produzido antes de mergulhar a amostra na solução. O risco e a superfície no canto superior esquerdo da fotografia não sofreram praticamente nenhum ataque. Esta amostra foi imersa no electrólito a um potencial de 200 mV. Esta experiência mostra que a superfície à volta da picada está rodea-

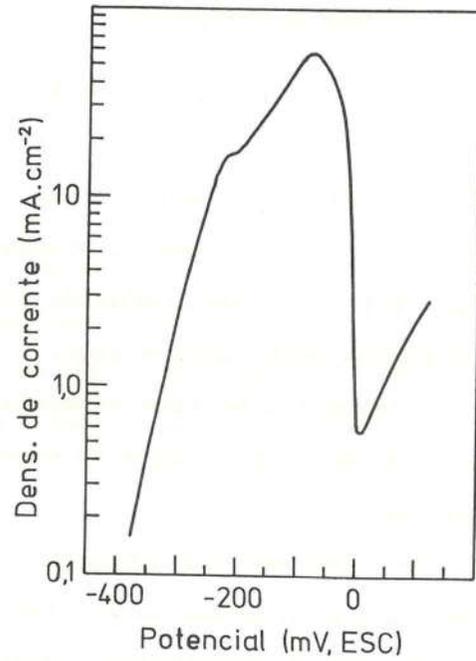


Fig. 1 - Curva de polarização anódica em 1 M HCl

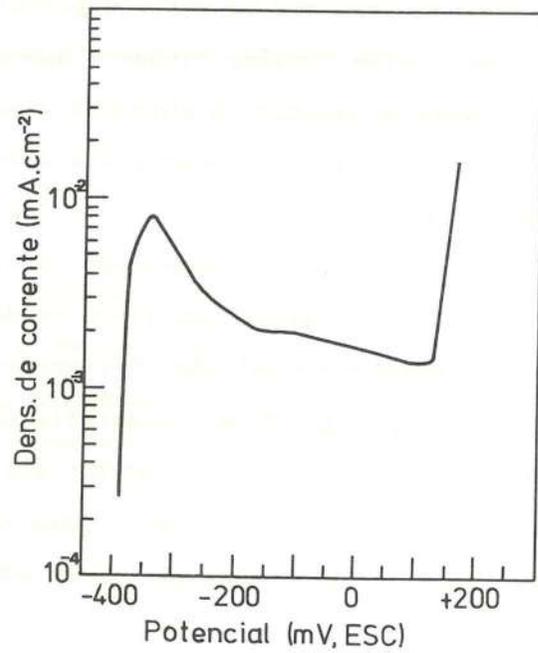


Fig. 2 - Curva de polarização anódica em 1 M KCl



Fig. 3 - Ataque generalizado de uma amostra mantida a -200 mV (ESC) em 1 M HCl. Ataque mais intenso das juntas de grão e de maclas.



Fig. 4 - Ataque generalizado de uma amostra mantida a -70 mV (ESC) em 1 M HCl. O ataque é mais profundo na zona superior da fotografia, produzindo uma cavidade que à vista desarmada tinha o aspecto de uma picada larga e pouco profunda.

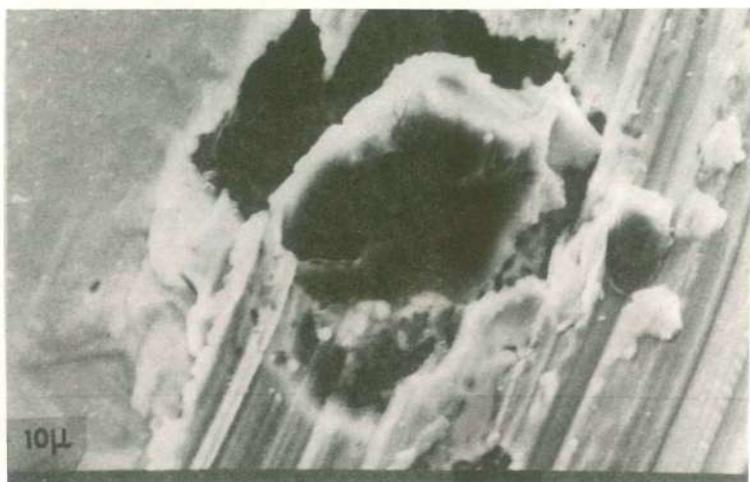


Fig. 5 - Picada formada junto de um risco efectuado numa amostra que foi polarizada a 200 mV (ESC) em 1 M HCl. Notar a ausência de corrosão à volta da picada.

da por uma película protectora que evita a ocorrência de corrosão generalizada.

Em 1 M KCl não ocorre qualquer dissolução significativa abaixo do potencial de picada, mesmo na região activa. O potencial de picada é igual a 120 mV, com se observa na Fig. 2.

Num trabalho anterior⁽⁶⁾ mostrou-se que a velocidade a que a corrente diminui, após remoção, a potencial constante, do filme protector, pode ser usada para avaliar

a cinética de reconstituição deste. Mostrou-se também que para o aço inoxidável AISI 304 em contacto com soluções de cloreto com pH2, a queda da corrente obedecia a uma lei do tipo $\log i - \log t$ e que o valor absoluto do declive das rectas obtidas podia ser usado para medir a velocidade de repassivação. No presente trabalho este tipo de relação só foi verificado para os transientes de corrente obtidos na solução 1 M KCl. A variação, com o potencial, da velocidade de repassivação, b , nesta solução, é dada na Fig. 6.

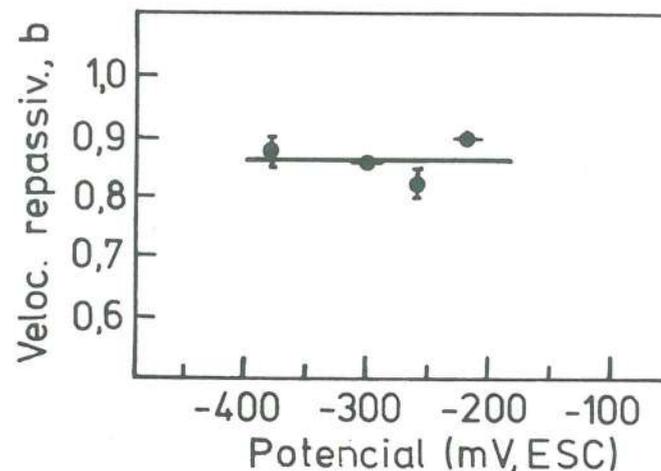


Fig. 6 - Velocidade de formação do filme, em função do potencial, em 1 M KCl. Cada ponto está afectado de um intervalo de confiança a 95% (6 determinações a cada potencial).

Dentro dos limites do erro experimental pode-se dizer que b não varia com o potencial, sendo o seu valor médio de 0,86. De notar que abaixo do potencial de passivação, b já é igual a 0,86 (cf. Figs. 2 e 6), o que indica que a formação do filme passivo começa na região activa. Este resultado confirma a ideia de que o pico de passivação reflecte a existência de um equilíbrio crítico entre a dissolução do metal e a formação do filme⁽⁷⁾. Abaixo do potencial de passivação o primeiro processo predominaria, enquanto que acima dele a a formação do filme seria a reacção principal.

Em 1 M HCl não existe nenhuma lei geral entre a corrente o tempo. Alguns transientes obtidos nesta solução estão representados na Fig. 7 numa escala log-log. O patamar que se observa na curva para $E = -300$ mV (ESC) é característico da formação de filmes de sais. Quando o produto de solubilidade é atingido dá-se a precipitação do sal, a qual é indicada pela queda brusca da corrente. A partir deste momento, a corrosão do metal dá-se por migração dos iões através do filme, e em consequência da própria dissolução deste.

A mesma figura mostra que o processo de formação do filme é acelerado pelo aumento do potencial, reflectindo a influência da corrente inicial sobre o tempo necessário para a precipitação. Noutros sistemas⁽⁸⁾ a densidade de corrente e o tempo, τ , ao fim do qual a precipitação ocorre, es-

tão relacionados pela expressão

$$i \sqrt{\tau} = \text{const.} \quad (1)$$

a qual resulta da equação de Sand⁽⁹⁾

$$c = c_0 - \frac{2 i n_a}{n F} \sqrt{\frac{t}{\pi D}} \quad (2)$$

em que:

c = concentração dos iões metálicos junto da superfície do eléctrodo

c_0 = concentração dos iões metálicos no seio da solução

n_a = nº de transporte do anião

n = estado de oxidação

D = coeficiente de difusão

Quando $t = \tau$ atinge-se a saturação e forma-se um filme de sal. A Eq. (1) não pôde ser confirmada neste trabalho, devido a dificuldades de cálculo da densidade de corrente, motivadas pela topografia irregular dos riscos.

O facto de a película de sal se formar mais rapidamente à medida que o potencial sobe, não significa que a protecção por ela assegurada aumente, antes pelo contrário. De facto, a densidade de corrente dada pela curva de polarização anódica aumenta com o potencial (Fig. 2). Isto po-

de ser explicado se se admitir que a espessura da camada se torna menor à medida que o potencial aumenta. A barreira que os iões metálicos teriam que atravessar sob a influência do campo eléctrico seria, por isso, cada vez menor. Dois factos sustentam esta hipótese. Em primeiro lugar, era nítida a existência de um filme escuro que recobria a superfície das amostras a potenciais inferiores a - 200 mV (ESC). Acima deste potencial não se detectava, à vista desarmada, qualquer filme. Em segundo lugar, se admitirmos que toda a carga Q , que passa no circuito até $t = \tau$, é convertida em filme, então a espessura deste, δ , é proporcional a Q , isto é,

$$\delta \propto i \tau$$

ou, sob outra forma,

$$\delta \propto (i \sqrt{\tau}) \sqrt{\tau}$$

Como o produto $i \sqrt{\tau}$ é constante, e τ diminui à medida que o potencial aumenta, então δ deve diminuir.

A queda da densidade de corrente observada na curva de polarização anódica da Fig. 1, acima de - 70 mV (ESC), deve resultar da formação de um outro tipo de filme. A ausência de ataque generalizado à volta da picada da Fig. 5 resultaria da protecção assegurada por este filme. As experiências destinadas a averiguar a velocidade de reconstituição deste filme produziram curvas semelhantes às

que se representam na Fig. 8.

A - 50 mV (ESC) a velocidade de queda da corrente é muito baixa, enquanto que a - 30 mV(ESC), após uma descida rápida, há um aumento gradual da corrente que reflecte a existência de um ataque progressivo do metal. A - 50 mV (ESC) este ataque não é detectado com base nas curvas corrente-tempo, já que a mesma decresce continuamente. A análise dos troços iniciais das curvas da Fig. 8 mostra que o filme assegura maior protecção a - 30 mV do que a - 50 mV, visto que, para que a corrente atinja metade do valor máximo, é necessário apenas 1s a -30 mV, enquanto que a -50 mV são necessários 7s. Isto prova que na curva de polarização a queda da densidade de corrente observada acima de -70 mV é devida à aceleração do processo da formação do filme, o que confirma resultados obtidos noutros sistemas ⁽¹⁰⁾. Esta aceleração, contudo, não evita a ocorrência da corrosão por picadas, a qual é tanto mais fácil quanto mais nobre for o potencial.

Na medida em que o ataque acima de -70 mV (ESC) começa a assumir características localizadas, com a formação de picadas a potenciais suficientemente elevados, não é legítimo aplicar os resultados obtidos, acima daquele potencial, ao processo de propagação das picadas, já que no interior destas ocorre uma dissolução generalizada.

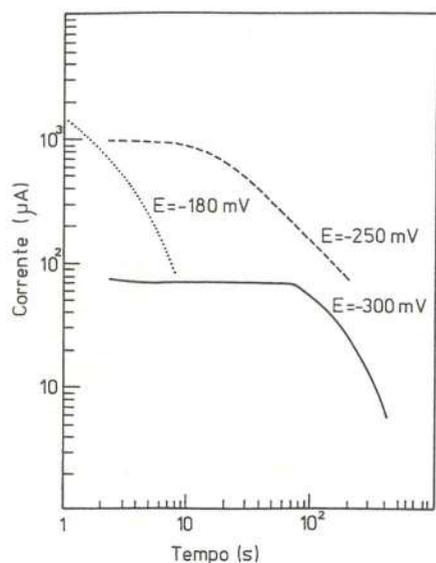
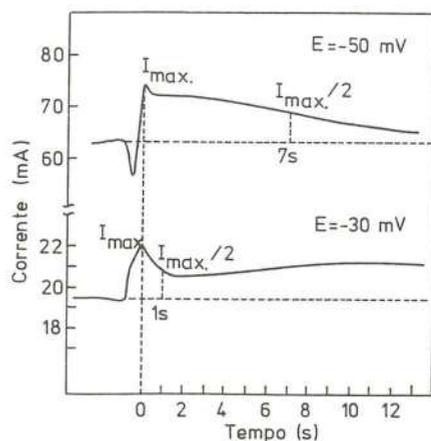


Fig. 7 - Transientes de corrente obtidos em 1M HCl após riscagem das amostras a potenciais inferiores a -70 mV. A queda da corrente é tanto mais rápida quanto maior é o potencial. A curva de polarização anódica apresenta, nesta zona, um declive positivo.

Fig. 8 - Transientes de corrente obtidos em 1M HCl após riscagem das amostras acima de -70 mV (ESC). A -30 mV a queda da corrente é mais rápida do que a -50 mV. Nesta zona o declive da curva de polarização anódica é negativo.



CONCLUSÃO

A comparação dos resultados anteriormente descritos para as soluções 1 M KCl e 1 M HCl leva à conclusão de que tanto as superfícies passivas do aço inoxidável como as que sofrem corrosão generalizada estão recobertas por uma película, cuja natureza depende da acidez da solução. Enquanto que para pH ~ 6 a película deverá ser um filme de óxido ou hidróxido, para pH ~ 0 é provável que seja um filme de cloretos.

A primeira é suficientemente protectora para evitar o ataque do metal, enquanto que a segunda produz um grau de protecção muito reduzido. Além do mais, em relação a esta última película, a protecção diminui à medida que o potencial aumenta, apesar da sua velocidade de formação aumentar. O filme de óxido, porém, apresenta uma velocidade de formação aproximadamente constante. Neste caso as variações da densidade de corrente junto do potencial de passivação explicam-se, não pela cinética de formação do óxido, mas pelo aumento progressivo do grau de recobrimento da superfície pelo próprio filme.

Se atendermos a que o potencial no interior das picadas vai diminuindo, por um efeito de queda ohmica, à medida que as mesmas vão progredindo, seria de esperar, em face dos resultados obtidos, que a espessura da película salina aumentasse. Ora acontece que na literatura não se encontram indicações sobre a existência de filmes visí-

veis^(5, 11) durante os estados iniciais da corrosão por picadas, sendo porém bem conhecida a sua existência em estados adiantados de propagação. A primeira observação não é contraditória com a hipótese acima avançada, já que as picadas poderiam, nas fases iniciais, estar cobertas por um filme de sal muito fino.

Existem casos em que a película de sal pode ser suficientemente espessa para, praticamente, parar o ataque do material. Este fenômeno ocorreria tanto mais facilmente quanto mais demorado fosse o processo de precipitação da película de sal, ou seja, quanto mais baixo fosse o potencial. Esta hipótese é confirmada pela existência de pequenas formações de cloreto, tipicamente com um diâmetro inferior a 10 μm , em amostras de aço inoxidável mantidas durante várias horas a potenciais próximos do potencial de picada⁽¹⁰⁾. A sua existência está associada a picadas que, após um curto período de crescimento, ficaram cobertas pelo sal precipitado.

REFERÊNCIAS

1. N.D. Tomashov, G. P. Chernova e O. N. Marnova
Zasch. Metal., 7, 104 (1971)
2. T. J. Lennox, Jr. e M. H. Peterson, "Localized Corrosion", p. 173, NACE (1974)
3. L. Sathler, J. Van Muylder, R. Winand e M. Pourbaix,
"7º Congresso Internacional de Corrosão Metálica",
Rio de Janeiro (1978)
4. I. L. Rosenfeld, I. S. Danilov e R. N. Oranskaya,
J. Electrochem. Soc., 125, 1729 (1978)
5. H. -H. Strehblow, "9º Congresso Internacional de
Corrosão Metálica", p. 99, Toronto (1984)
6. M. Barbosa e J. C. Scully, Corros. Sci., 22,
1025 (1982)
7. S. - O. Bernhardsson e R. Mellström, "Electrochemical
Corrosion Testing, ASTM STP 727", p. 352. ASTM (1981)
8. H. -H Strehblow e J. Weners, Electrochim. Acta, 22,
421 (1977)
9. H. J. S. Sand, Phil. Mag., 1, 45 (1906)
10. M. Barbosa, tese de Ph.D., Universidade de Leeds (1980)
11. H. -H. Strehblow e J. Weners, Z. Physikal. Chem.,
N.F., 98, 199 (1985)

(Received 31 May 1985

In revised form 23 November 1985)