

Copyright 2010, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2010, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2010.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

ESTUDO DAS OSCILAÇÕES DO AÇO UNS S30400 COM SOLUÇÕES ÁCIDAS ATRAVÉS DE ENSAIOS DL-EPR E CRONOAMPEROMETRIA

¹Marcos Paulo Moura de Carvalho, ²Ivan Napoleão Bastos, ³Thiago José Mesquita,
⁴Ricardo Pereira Nogueira

Abstract

Potentiokinetic reactivation curves are widely used for the electrochemical evaluation of stainless steel sensitization degree. However, little attention has been paid on the analysis of the reactivation curves themselves. An interesting finding is the occurrence of current oscillations, rarely described in the literature. Thus, this paper presents the reactivation curves with focus on these oscillation characterizations. Samples of the austenitic stainless steel UNS S30400, sensitized at 650 °C during four hours were used in Double-Loop Electrochemical Potentiokinetic Reactivation tests (DL-EPR) performed in sulphuric acid solutions in order to study different metal-solution interaction phenomena. Intense current oscillations were found in potentials near -200 mV_{SCE} using the chronoamperometry technique. The oscillations are related to the presence of thiocyanate ions and may be associated with changes in the hydrodynamic conditions of the metal-electrolyte interface. Preliminary results show that the electrolyte, besides the detection of steel sensitization, exhibits current oscillations whose temporal patterns are presented in this paper.

Resumo

As curvas de reativação potenciocinética são amplamente usadas para caracterizar eletroquimicamente a ocorrência de sensitização em aços inoxidáveis. Entretanto, pouca atenção é dada à caracterização das próprias curvas de reativação. Neste trabalho apresentam-se curvas de reativação levantadas sob diversas condições experimentais. Assim, corpos-de-prova do aço austenítico (UNS S30400), sensitizado a 650 °C por 4 horas, foram submetidos a ensaios de reativação potenciocinética eletroquímica por duplo *loop* (DL-EPR) em variadas soluções ácidas com o fim de investigar diferentes fenômenos de interação entre a liga metálica e os íons das soluções. Com a técnica de cronoamperometria foi encontrada uma região de potencial próximo de -200 mV_{ECS} na qual surgem oscilações de corrente muito intensas e que duram um longo tempo. Estas oscilações são muito pouco relatadas na literatura e podem estar associadas a mudanças nas condições hidrodinâmicas nas vizinhanças da interface metal-eletrólito. Os resultados preliminares mostram que este eletrólito, além de permitir a detecção do grau de sensitização, possui oscilações de corrente cujos padrões temporais são apresentados neste trabalho.

Palavras-chave: aço UNS S30400, oscilação de corrente, reativação potenciocinética, sensitização, cronoamperometria.

¹Professor - Escola Técnica Estadual Henrique Lage, Instituto Politécnico do Estado do Rio de Janeiro

²Dr-Professor Adjunto - Instituto Politécnico do Estado do Rio de Janeiro

³Engenheiro de pesquisas UGITECH e Doutorando - Institut National Polytechnique de Grenoble - França

⁴Dr - Professor Titular - Institut National Polytechnique de Grenoble - França

Introdução

A caracterização das oscilações de corrente que ocorrem na faixa de potencial de transição entre a densidade de corrente de ativação (i_a) e a densidade de corrente de passivação do aço UNS S30400 durante os ensaios de reativação potenciocinética eletroquímica por duplo *loop* (DL-EPR) realizados em soluções de 0,5 mol/L de H₂SO₄ e 0,01 mol/L de KSCN constitui o objetivo central deste trabalho. Tais oscilações foram observadas nos ensaios DL-EPR cujo intuito inicial era investigar o efeito da sensitização na microestrutura do aço e suas possíveis conseqüências nas interações entre liga metálica e eletrólito. A constatação experimental de que as flutuações de corrente estão fortemente vinculadas à presença dos íons SCN⁻ levou à investigação dos padrões temporais das oscilações por meio de ensaios de cronoamperometria de longa duração nos supracitados potenciais de transição. As possíveis correlações entre os padrões temporais de oscilação com os fenômenos eletroquímicos na região vizinha à interface metal-solução também são apresentadas.

Justificativa do estudo

Um dos aços inoxidáveis austeníticos mais largamente difundidos no meio industrial é o UNS S30400 (AISI 304), usado para fabricação de permutadores de calor, válvulas, tubulações, tanques e outros equipamentos para as indústrias química, naval, farmacêutica, têxtil, papel e celulose, petroquímica e de alimentos, além de utensílios domésticos em geral. Tal amplitude de aplicação é decorrente da combinação entre resistência mecânica, resistência à corrosão em diversos meios e custo relativamente baixo.

Entretanto, a exposição contínua a regimes de aquecimento operacional que situem a temperatura do aço na faixa entre 450 e 850°C, incluindo tratamentos térmicos, soldagem e resfriamento lento, provoca a formação de carbonetos de cromo (Cr₂₃C₆) ao longo das regiões de contorno de grão. A conseqüente redução da concentração de cromo nas vizinhanças dos contornos de grão torna a estrutura mais suscetível à ocorrência de corrosão intergranular em determinados meios corrosivos. Este fenômeno de empobrecimento, conhecido como *sensitização*, é amplamente investigado por seu inequívoco interesse econômico, uma vez que aços sensitizados tendem a sofrer corrosão mais rapidamente e a tornarem-se mais frágeis. O grau de sensitização da estrutura do aço depende de seu teor de carbono e da combinação entre temperatura e tempo dos regimes de aquecimento a que o aço fica exposto. Portanto, conhecer a suscetibilidade deste aço inoxidável à sensitização é fundamental para conhecer suas limitações de aplicação e, com isso, determinar procedimentos de prevenção, inspeção e recuperação de estruturas sensitizadas.

A investigação da suscetibilidade do aço à sensitização pode ser feita por meio de métodos metalográficos e eletroquímicos. Os métodos eletroquímicos apresentam rapidez de execução, repetibilidade, caráter não-destrutivo e há possibilidade de execução em campo. Dentre estes métodos, destaca-se a reativação potenciocinética eletroquímica por duplo *loop* (DL-EPR), na qual o corpo-de-prova é submetido a uma polarização anódica até um determinado potencial em sua região passiva, de onde começa a varredura de potencial no sentido inverso com o fim de obter dois picos de corrente bem característicos: o da densidade de corrente de ativação (i_a) na polarização anódica e o da densidade de corrente de reativação (i_r) na varredura inversa. A razão entre ambas densidades de correntes (i_r/i_a) corresponde ao grau de sensitização do aço em questão. O método DL-EPR é uma modificação do SL-EPR (*single loop* ou *loop* único), no qual se realiza apenas a varredura de potencial da faixa de passividade até o potencial de circuito aberto, obtendo-se um pico

de corrente de reativação. A vantagem do duplo *loop*, além do cálculo mais simples, consiste no polimento eletroquímico realizado durante a polarização anódica, fato que simplifica o procedimento de preparação do corpo-de-prova, bastando, para tal, um lixamento com lixas de grana até 600 (1).

Existe uma grande quantidade de trabalhos na literatura que usam a reativação potencioestática, entretanto, quase nunca relatam a ocorrência de oscilações após o potencial de Flade nas soluções de ácido sulfúrico e tiocianato. Acredita-se que isto se deva ao fato de tais flutuações não constituírem interesse dos pesquisadores que visam prioritariamente a caracterização microestrutural, ou mesmo o desconhecimento destas oscilações e por isto a retiram dos gráficos por considerarem ser apenas um artefato experimental.

A caracterização experimental das flutuações eletroquímicas do aço austenítico UNS S30400 por meio do ensaio DL-EPR, coadjuvado por outras técnicas como a cronoamperometria (CA) constituiu, portanto, no objetivo inicial deste trabalho.

Procedimento experimental

O procedimento experimental adotado neste trabalho baseou-se nas prescrições da norma ASTM G 108, com discretas modificações (2). Os corpos-de-prova foram preparados a partir de barras redondas de aço UNS S30400 com 4,70 mm de diâmetro, embutidas sob pressão em anéis de poli(tetrafluoretileno) de forma a expor apenas a face inferior ao eletrólito, determinando uma superfície de exposição de 17,35 mm². Uma das barras redondas do aço foi submetida a aquecimento em temperatura de 650 °C por 4 horas para que o material sofresse sensitização. A figura 1 mostra a metalografia do material submetido ao tratamento térmico supracitado, onde a precipitação descontínua dos carbonetos de cromo nos contornos de grão (*ditch*) pode ser facilmente observada, comprovando a sensitização do aço. Os eletrólitos foram soluções aquosas de 0,5 mol/L de H₂SO₄ e 0,01 mol/L de KSCN, mantidas a uma temperatura de (30 ± 0,1) °C por banho termostatizado e desaeradas por 30 minutos com N₂ anidro antes de cada ensaio. O sistema de três eletrodos foi formado com um eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência, fio espiralado de platina como contra-eletrodo e com os corpos-de-prova do aço em análise como eletrodos de trabalho. Soluções e eletrodos foram mantidos estacionários durante todos os ensaios. O equipamento utilizado foi um Potenciostato/Galvanostato VersaSTAT 3, da fabricante norte-americana *Princeton Applied Research* (PAR). A taxa de varredura de potencial inicialmente adotada foi a prescrita pela norma (6 V/h ou 1,67 mV/s), sendo reduzida para 1,0 mV/s após constatação experimental de que esta pequena redução não afeta os resultados do ensaio. A taxa de amostragem durante a varredura e a cronoamperometria foi de um ponto por segundo.

Oscilações de corrente

As curvas DL-EPR obtidas apresentaram formato típico descrito amplamente em literatura e boa repetibilidade na determinação do grau de sensitização. Além dessas características, todas as curvas (aço sensitizado e não-sensitizado) apresentaram uma bem determinada oscilação de corrente na faixa de potencial de transição entre o pico da corrente de ativação e a faixa de passivação. Os gráficos representativos de cada grupo de curvas podem ser visualizados nas figuras 2 e 3. A presença destas oscilações de corrente em uma faixa estreita e bem definida de potencial nas curvas do UNS S30400 constituiu-se em

comportamento não esperado pelos autores deste trabalho, sobretudo pela rara ocorrência na literatura para este sistema metal-eletrólito, dando ensejo a uma nova investigação.

O estudo das oscilações de corrente na faixa de transição entre o pico de corrente de ativação e a corrente de passivação iniciou pela eliminação de possíveis interferências de natureza eletrônica devidas ao potenciostato. Os ensaios DL-EPR foram repetidos em três equipamentos, de dois fabricantes diferentes (PAR e Omnimetra). Os resultados obtidos foram os mesmos, afastando a hipótese de flutuações oriundas da interação impedância eletroquímica-aparato eletrônico de medida. Além disto, a retirada do tiocianato elimina as flutuações, conforme mostrado na figura 4, o que reforça a suposição de ser, de fato, um evento eminentemente eletroquímico.

Outro possível interferente no ensaio foi investigado: as bolhas do gás nitrogênio, usado para a desaeração da solução. O procedimento experimental adotado, neste caso, foi a realização de curvas DL-EPR em duas condições: uma mantendo o borbulhamento do gás durante o ensaio e outra, interrompendo-se o fluxo de nitrogênio ao início da coleta de dados (em ambas situações, as soluções foram previamente desaeradas por 30 minutos com fluxo constante de nitrogênio gasoso anidro). Novamente, os resultados foram iguais, descartando qualquer influência do gás nitrogênio como agente capaz de criar alterações da resistência do eletrólito e então motivar as flutuações de corrente.

O parâmetro investigado que se apresentou extremamente relevante para o fenômeno das oscilações de corrente e para a própria técnica de reativação potenciocinética eletroquímica foi a presença dos íons tiocianato (SCN^-) em solução. Os ensaios DL-EPR realizados com soluções contendo apenas 0,5 mol/L de H_2SO_4 (portanto, sem adição do KSCN) produziram curvas de formato típico, com densidades de corrente da ordem de 2,5 % em relação das densidades registradas na presença do tiocianato e sem oscilação de corrente na região de transição, ou seja, a corrente decresce sem qualquer pico (comparar as figuras 3 e 4).

O papel dos íons tiocianato em fenômenos de oscilação de corrente foi objeto de investigação em outros trabalhos. Tsai e Wu (3) demonstram que, em ligas de alto níquel, a influência dos íons tiocianato é complexa, favorecendo crescentemente a reativação da superfície e a corrosão intergranular em concentrações até 0,05 mol/L. A partir desse ponto, o aumento da concentração favorece a passivação do aço sensibilizado, eliminando as flutuações.

Caracterização das oscilações de corrente

A constatação de que as oscilações de corrente ocorrem em uma faixa estreita de potencial (transição entre o pico de corrente de ativação e a faixa de passividade do material) nos corpos-de-prova do aço UNS S30400, sensibilizado ou não, quando o KSCN está presente no eletrólito, iniciou uma outra etapa deste trabalho. Nota-se a ocorrência de eventos nas curvas potencial-corrente das figuras 2 e 3. Para estudar estes eventos, o mesmo aparato experimental (corpos-de-prova, eletrólitos, eletrodos, temperatura) foi adotado para a realização de ensaios de cronoamperometria nos potenciais correspondentes à faixa de transição com o fim de analisar o comportamento temporal das oscilações de corrente. Nestes casos, varreu-se o potencial até o potencial onde estas flutuações surgiam e a partir daí aplicou-se o método cronoamperométrico. O aspecto geral das oscilações pode ser visto nas figuras 5 e 6.

Neste trabalho, a caracterização dos resultados obtidos pelos ensaios de cronoamperometria dar-se-á em três aspectos: a duração das oscilações, a presença de mais

de um padrão de oscilação e a modificação dos padrões oscilatórios quando o aço está sensitizado.

As oscilações de corrente, estando o potencial fixo em valor correspondente à faixa de transição ativa-passiva, não são um fenômeno de curta duração. O tempo médio de duração das oscilações foi de 15 h, a partir do qual não se observam mais flutuações. Durante este tempo, as oscilações demonstram padrões temporais bem nítidos e reprodutíveis. A duração e os padrões periódicos das oscilações indicam que o comportamento da corrente está diretamente associado a fenômenos eletroquímicos que ocorrem precisamente entre as regiões da curva de polarização onde há a transição entre os potenciais de ativação e de passivação do aço. A sensitização, portanto, não é a causa determinante do surgimento das oscilações.

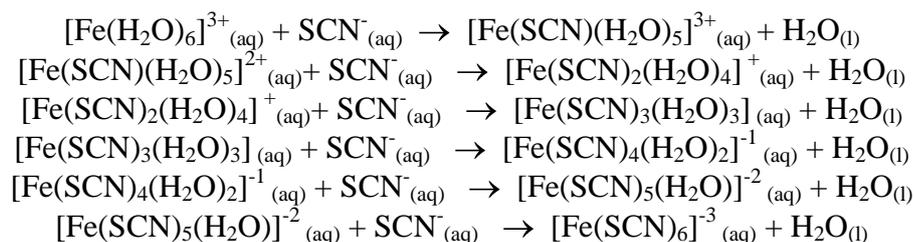
Dentro do tempo de existência das oscilações, as flutuações apresentam-se em duas grandes componentes: uma de alta intensidade (valor de pico 120 mA/cm^2 e tempo de recorrência de superior a 50 s) e, entre aquelas, flutuações rápidas (valor de pico 60 mA/cm^2 e período de 7 s).

Inicialmente, os tempos de recorrência dos picos de alta intensidade aumentam linearmente com o tempo de ensaio (figura 7). A amplitude também tende a aumentar até 10 % do tempo total de ocorrência das flutuações. Depois desta fase, a amplitude reduz-se lentamente até que em aproximadamente 15 h, desaparece completamente. O máximo dos valores dos picos é 120 mA/cm^2 e, após isto, há uma queda suave até 85 mA/cm^2 quando, subitamente, as oscilações cessam. Registre-se que as máximas densidades de corrente dos picos de alta intensidade superam as próprias densidades relativas às correntes de ativação, conforme figura 8. De fato, os valores máximos das flutuações superam o valor da densidade de corrente estacionária ($i_{\text{pico estacionário}} = 75 \text{ mA/cm}^2$ e $i_{\text{pico oscilação}} = 120 \text{ mA/cm}^2$).

Para as oscilações de baixa amplitude, foi realizada a análise no espaço de Fourier (figura 9) que indicou a existência de uma frequência fundamental de 2,8 mHz e de seus harmônicos principais, 5,6 mHz e 8,4 mHz respectivamente. Além disso, a frequência fundamental reduz-se ao longo do tempo, o que indica que os processos tornam-se mais lentos, conforme figura 10. Entretanto, a extinção das flutuações não ocorre suavemente como decorrência deste amortecimento, mas bruscamente, próximo de 15 horas do início da cronoamperometria.

Para o aço não-sensitizado, praticamente só existem oscilações de grande amplitude como visto na figura 6. Isto mostra que as flutuações de baixa amplitude estão associadas à sensitização. Independe do estudo microestrutural, o tempo total de oscilações é o mesmo, da ordem de 15 horas, a partir do qual cessam as oscilações.

Interações entre metal e solução que expliquem a existência e o comportamento temporal das oscilações de corrente poderiam ser devidas a reações de complexação entre os íons de ferro e os íons tiocianato. Entretanto, a literatura (4-6) relata que tais reações de complexação só existem com o íon férrico (Fe^{3+}), resultando na formação de vários complexos de intensa coloração vermelha formados a partir da substituição das moléculas de água por íons tiocianato como complexantes do íon férrico:



Entretanto, para as condições de pH e de potencial onde as oscilações são observadas, apenas o íon ferroso (Fe^{2+}) está presente na solução na forma de seu aquo-íon. O cátion hexaquoferro II é estável em pH baixos, não sofre hidrólise e só é passível de oxidação em soluções de pH mais elevado e/ou na presença de oxigênio atmosférico (5). Como as soluções empregadas neste trabalho são fortemente ácidas, desaeradas e a potencial fixo (cronoamperometrias), o estado de oxidação do Fe^{2+} fica preservado. Estes fatos, aliados ainda à ausência de interação entre os íons de cromo (Cr^{3+}) e os de tiocianato, excluem a formação de complexos como explicação para as flutuações de corrente.

Desta forma, as possíveis origens das oscilações podem estar vinculadas ao surgimento de uma dispersão coloidal na região próxima à superfície do metal (7). A interação entre os íons sulfato e os íons $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ pode formar um colóide constituído pelo sulfato ferroso hidratado. Como decorrência desta dispersão coloidal, espera-se que mudanças nas condições hidrodinâmicas da solução (alteração local de viscosidade), variações da resistência do eletrólito e da concentração de tiocianato sejam as variáveis que expliquem o comportamento oscilatório da corrente quando o potencial está na faixa de transição ativa-passiva.

Pode-se conjecturar que o fato de o íon tiocianato apresentar ressonância pela deslocalização da carga negativa entre os átomos de enxofre e nitrogênio confere-lhe comportamento de ligante ambidentado em vários compostos. Portanto, a interação ácido-base pode ocorrer tanto pelo enxofre quanto pelo nitrogênio. O estudo dos complexos formados pelo íon tiocianato revela que ácidos duros (metais com alta densidade de carga) ligam-se ao tiocianato através do nitrogênio (átomo menor, portanto, menos polarizável) e que ácidos macios (metais com menor densidade de carga) interagem preferencialmente através do enxofre. Portanto, na presença do colóide de sulfato ferroso, o impacto do colóide na viscosidade e no transporte iônico e na ação do tiocianato no sistema são questões que estão ainda em aberto, mas que devem ser investigadas futuramente. Para aprofundar o estudo destas flutuações, medidas de ruído eletroquímico da resistência do eletrólito e do efeito das condições hidrodinâmicas são imprescindíveis, mas ainda não foram implementadas para este sistema. Da mesma forma, o emprego de modelos matemáticos que emulam o comportamento oscilatório são necessários para melhor compreender estes eventos.

Conclusões

O sistema eletroquímico aço inoxidável austenítico sensibilizado foi estudado em solução de ácido sulfúrico e tiocianato de potássio, no modo típico daquele usado para caracterização microestrutural de sensibilização. Entretanto, o trabalho foi dedicado ao estudo das flutuações de corrente raramente descritas na literatura para este sistema. Nos potenciais de transição ativo-passivo surgem oscilações eletroquímicas que não são específicas da microestrutura sensibilizada, ocorrendo também na não-sensibilizada. Entretanto, na condição sensibilizada as oscilações são essencialmente compostas por duas flutuações distintas: picos de alta densidade de corrente (120 mA/cm^2 e constante de tempo de 50 segundos) e, entre estas, oscilações com 50 mA/cm^2 e frequência fundamental de 2,8 mHz. No aço não submetido ao tratamento de sensibilização, as oscilações de menor amplitude não ocorrem. Quando se retira o íon tiocianato da solução, as oscilações desaparecem, mostrando haver um significativo efeito daquele no mecanismo que dá origem às oscilações investigadas neste trabalho.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPERJ (Projeto Desenvolvimento Regional E-26/111.997/2008), ao CNPq e ao Acordo INPG-UERJ o apoio no desenvolvimento deste trabalho.

Figuras

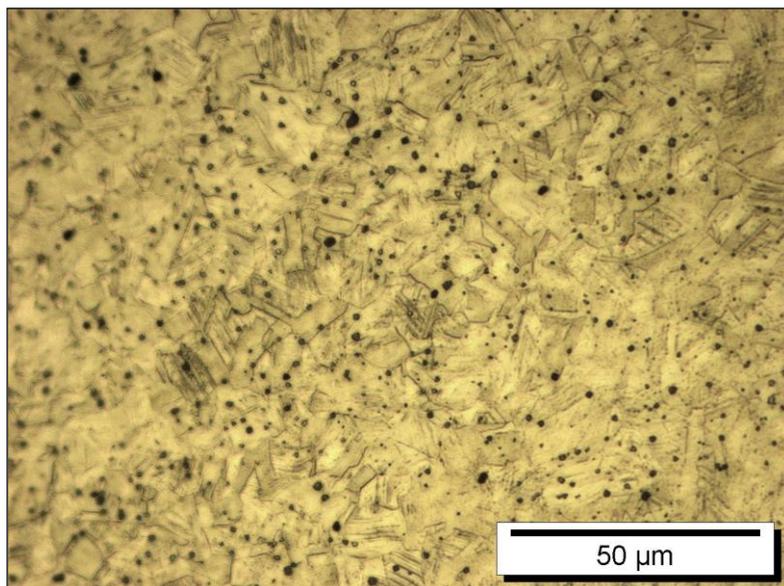


Figura 1 – Metalografia do aço UNS S30400 sensibilizado a 650 °C por 4 h.

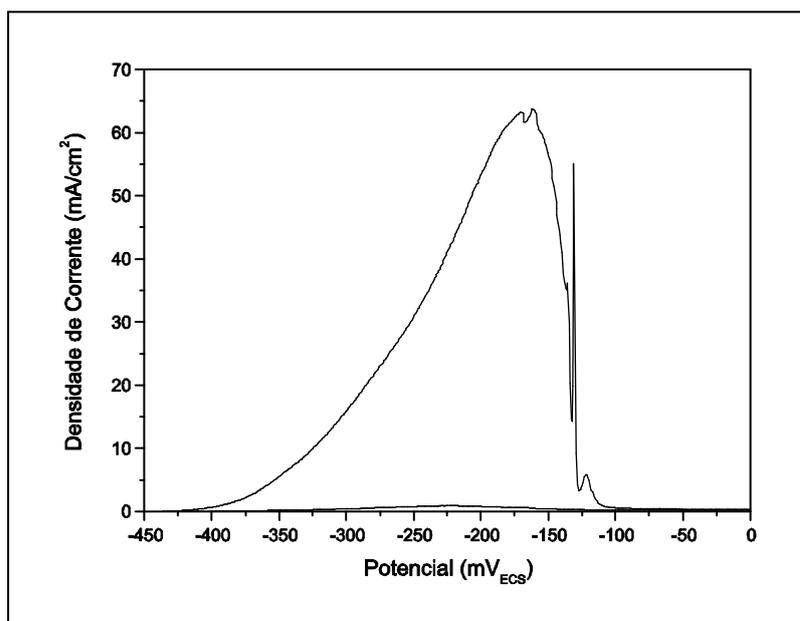


Figura 2 - Curva EPR do aço UNS S30400 não-sensibilizado

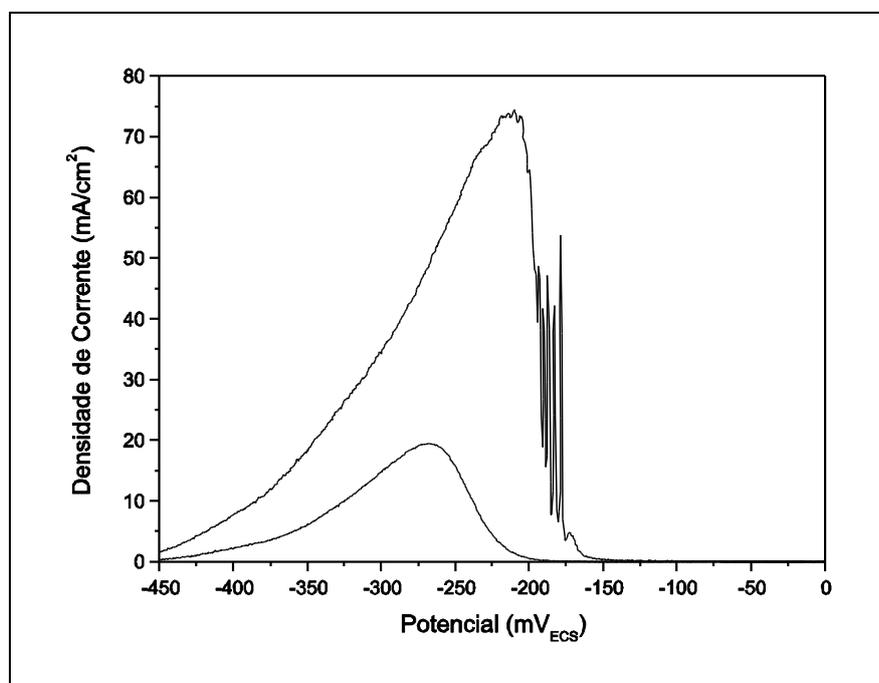


Figura 3 – Curva EPR aço UNS S30400 sensibilizado a 650 °C por 4 h

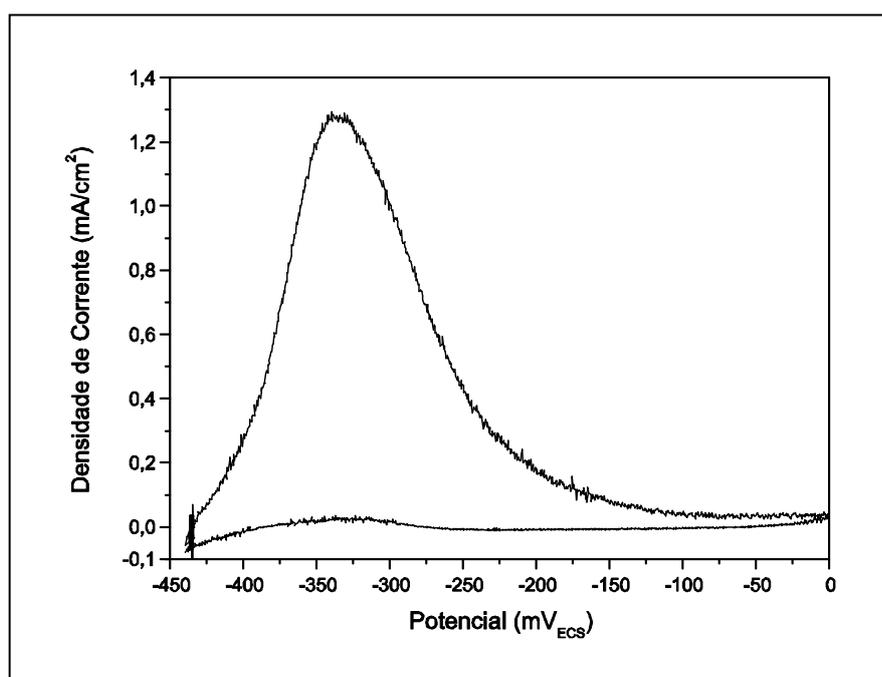
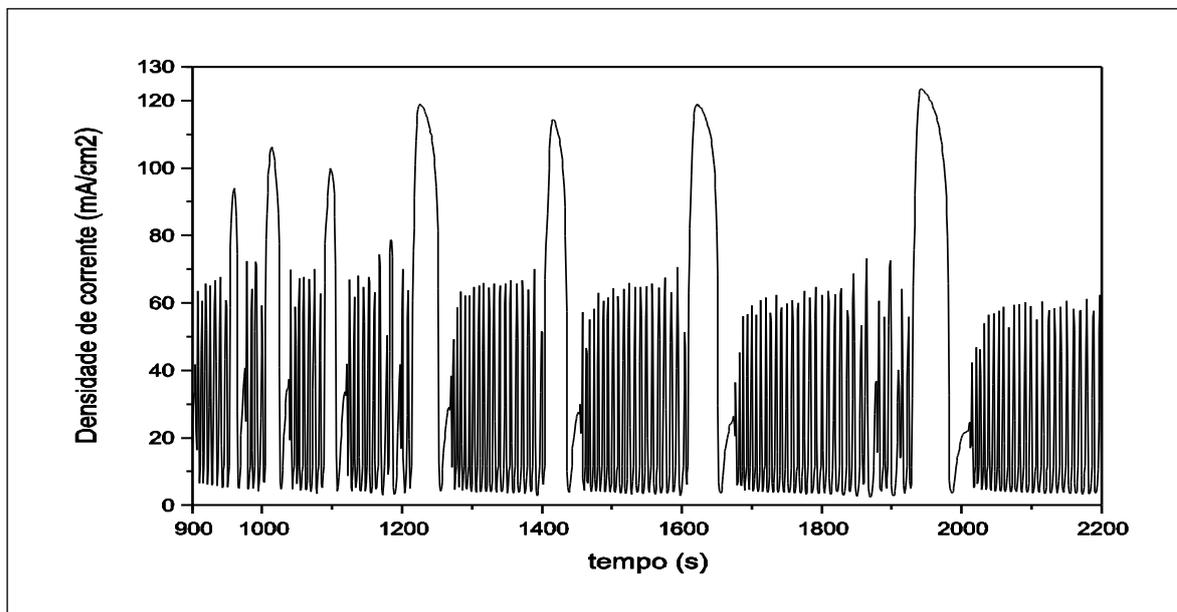
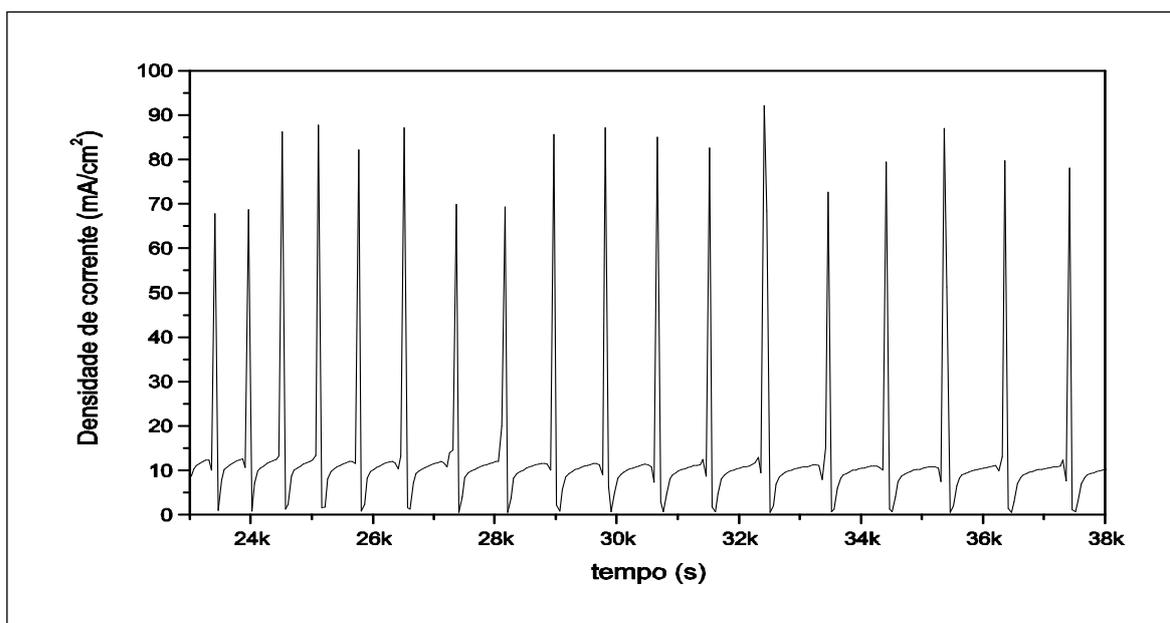


Figura 4– Curva EPR UNS S30400 em solução 0,5 mol/L de H₂SO₄ sem KSCN

Figura 5 – Cronoamperometria em -190 mV_{ECS} aço UNS S30400 sensitizadoFigura 6 – Cronoamperometria em -145 mV_{ECS} aço UNS S30400 não-sensitizado

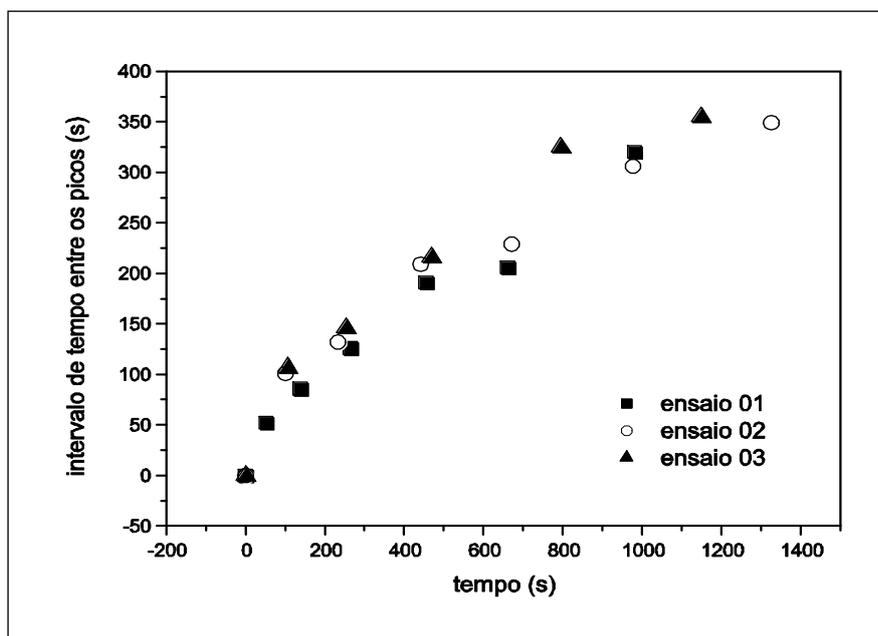


Figura 7 – Espaçamento linear dos intervalos de tempo entre os picos de alta intensidade

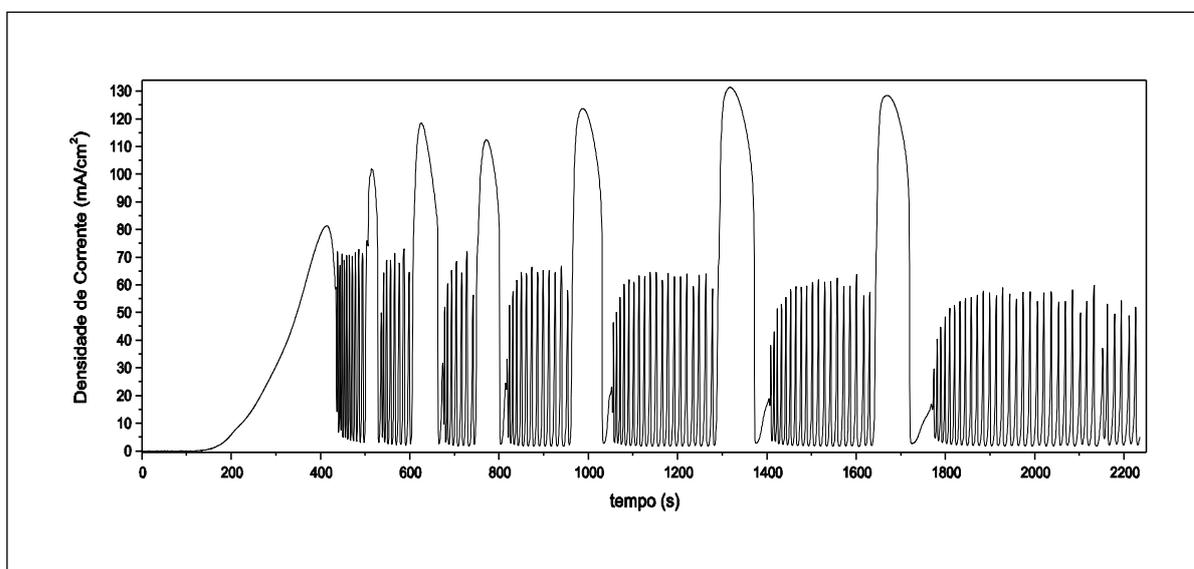


Figura 8 – Cronoamperometria aço UNS S30400 sensibilizado ($E = -190 \text{ mV}_{\text{ECS}}$),

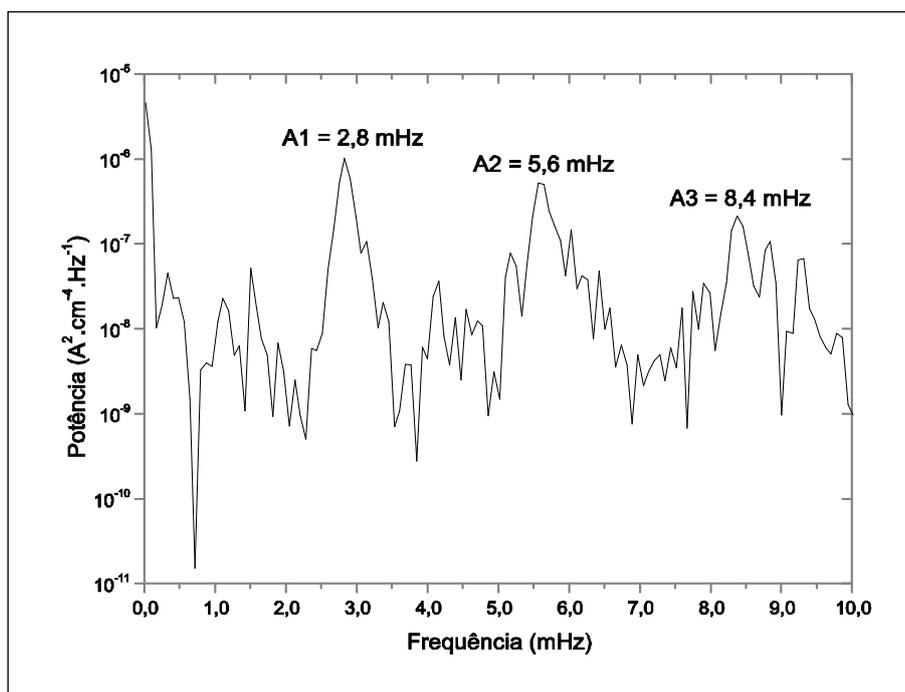


Figura 9 – Análise de espaço de Fourier das oscilações de baixa amplitude (aço sensitizado, E = -190 mV_{ECS})

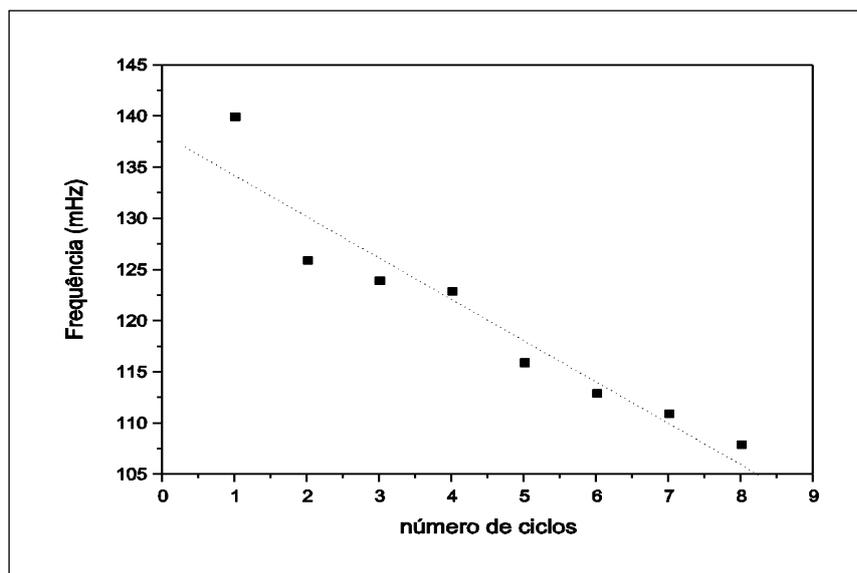


Figura 10 – Redução da frequência fundamental do primeiro pico de baixa intensidade para cada intervalo de oscilação (aço sensitizado, E = -190 mV_{ECS})

Referências bibliográficas

- (1) WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. São Paulo: EDUSP, 2003.
 - (2) ASTM G 108 -94. Standard Test Method for Electrochemical Reactivation (EPR) for Detecting Sensitization of AISI Type 304 and 304L Stainless Steels. In: **Annual Book of ASTM Standards**. Vol 03.02: Wear and Erosion; Metal Corrosion. Philadelphia: American Society for Testing and Materials. 1993.
 - (3) TSAI, W.-T.; WU, T.-F. Effect of KSCN and its concentration on the reactivation behavior of sensitized Alloy 600 in sulfuric acid solution. **Corrosion Science**. Oxford, v. 45, p. 267-280. 2003.
 - (4) VOGEL, A. **Química Analítica Qualitativa**. São Paulo: Mestre Jou, 1981.
 - (5) GREENWOOD, N.N.; EARNSHAW, A. **Chemistry of the Elements**. Cambridge: Pergamon Press, 1984.
 - (6) HUHEEY, J.; KEITER, E.; KEITER, R. **Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity**. New York: Harper Collins, 1993.
 - (7) GERALDO, A.; BARCIA, O.E.; MATTOS, O.R.; HUET, F.; TRIBOLLET, B. New results concerning the oscillations observed for the system iron-sulfuric acid. **Electrochimica Acta**. V. 44, p.455-465, 1998.
-