

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 DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE LIGAS INOXIDÁVEIS COM EFEITO DE MEMÓRIA DE FORMA

Carlos Alberto Della Rovere¹, José Henrique Alano², Jorge Otubo³, Sebastião Elias Kuri⁴

Abstract

Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) shape memory stainless alloys are suitable for constrained recovery applications, such as pipe joints and rail couplings. The aim of this work was to study the corrosion behavior of three Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) stainless shape memory alloys at 25 °C in 0,5 M H₂SO₄ solution using potentiodynamic polarization and linear polarization experiments. The Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) stainless shape memory alloys showed passivity in 0,5 M H₂SO₄ solution. However, the corrosion behavior of the alloys was noticeably different in terms of the passive region and active dissolution. The passive current density of all shape memory stainless alloys was nearly equal to that of SS 304. Although, the critical current required for passivation was higher and the passivation range was lower. The best corrosion resistance in H₂SO₄ solution was showed by shape memory stainless alloy with higher amount of Cr and Co.

Resumo

As ligas inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) com efeito de memória de forma (EMF) são candidatas em potencial para aplicação no acoplamento de tubulações sem solda em diversos segmentos da indústria. O objetivo do presente trabalho foi estudar a resistência à corrosão de três ligas inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) com EMF em solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄) 0,5 M a 25 °C. Foram realizados ensaios de polarização anódica e polarização linear para estudo do comportamento anódico e determinação da resistência de polarização da ligas. As ligas inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) com EMF apresentaram passividade em H₂SO₄ 0,5 M. Entretanto, o comportamento anódico das ligas foi notavelmente diferente, tanto na região passiva como na dissolução ativa. Os valores de densidade de corrente passiva das ligas foram próximos ao de um aço inoxidável AISI 304, no entanto a densidade de corrente crítica necessária para o início da passivação foi maior e a região passiva menor. A liga inoxidável com EMF contendo maior teor de cromo e cobalto apresentou a melhor resistência à corrosão em solução de H₂SO₄ 0,5M.

Palavras-chave: efeito de memória de forma (EMF), ligas inoxidáveis com EMF, polarização anódica, resistência à corrosão.

¹ Mestre, Bacharel em Química – PPG-CEM/UFSCar

² Mestre, Engenheiro de Materiais – PPG-CEM/UFSCar

³ Doutor, Professor Adjunto da DEM/ITA

⁴ Doutor, Professor Associado do DEMa/UFSCar

Introdução

Desde a descoberta por Sato e colaboradores (1) em 1982 da ocorrência do efeito de memória de forma (EMF) em ligas Fe-Mn-Si, esses novos materiais têm atraído o interesse de pesquisadores do mundo inteiro devido à facilidade de fabricação e ao baixo custo de produção em relação às ligas com memória de forma à base de níquel-titânio (Ni-Ti). No desenvolvimento dessa nova classe de materiais, muito esforço tem sido realizado na tentativa de melhorar o EMF como também no desenvolvimento tecnológico de ligas com melhor resistência à corrosão. Nesse sentido, ligas Fe-Mn-Si com adições de cromo (Cr), níquel (Ni), cobalto (Co) e outros elementos têm sido desenvolvidas (2-5). Esses materiais são chamados de ligas inoxidáveis com EMF e são candidatos em potencial para aplicação no acoplamento de tubulações sem solda em diversos segmentos da indústria, como na indústria química, petroquímica e de construção civil (6). Para tais aplicações, essas ligas devem possuir boas propriedades mecânicas e resistência à corrosão. O objetivo do presente trabalho foi estudar a resistência à corrosão de três ligas inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) com EMF em solução de H_2SO_4 0,5 M a 25 °C por meio de polarização anódica e medidas de resistência de polarização (R_p) por polarização linear.

Materiais e Métodos

Foram estudadas três composições de ligas inoxidáveis com EMF na forma de barras. A composição química das ligas é apresentada na Tabela 1.

Foram extraídas amostras cilíndricas com 8,0 mm de altura e 11,3 mm de diâmetro sendo, em seguida, submetidas à austenitização a 1050°C por 1 hora e têmpera em água.

Na realização dos ensaios eletroquímicos foi utilizada uma cela eletroquímica convencional de três eletrodos, com eletrodo auxiliar de platina e eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS). Os eletrodos de trabalho foram construídos com as amostras citadas acima. Também foram realizados ensaios eletroquímicos com amostras de aço inoxidável AISI 304 para comparação da resistência à corrosão das ligas estudadas com a de uma liga resistente à corrosão padrão.

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em soluções de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0,5 M naturalmente aeradas a 25°C. Foram feitas três medidas para cada eletrodo de trabalho e todas as medidas foram programadas para iniciarem ou após 30 minutos de estabilização no potencial de circuito aberto, ou então se não fosse registrado uma variação de 1 mV em 180 s. Este potencial de início das medidas foi definido como potencial de corrosão, E_{corr} .

As curvas de polarização anódica potenciodinâmica foram feitas com velocidades de varredura de 1 mV/s, partindo-se de um potencial 200 mV abaixo do E_{corr} até 1600 mV_{ECS}.

As medidas de resistência de polarização (R_p) foram feitas por meio de polarização linear, com varredura de potencial de 20 mV em torno do E_{corr} , da região catódica para a anódica, a 0,1667 mV/s. O valor da R_p foi obtido por uma ajuste linear da curva de potencial em função da corrente na região de ± 10 mV em torno do potencial de corrosão. A densidade de corrente de corrosão i_{corr} foi obtida pela equação 1 considerando $\beta_a = |\beta_c| = 0,120$ V.

Equação 1

em que R_p é a resistência de polarização em $\Omega \cdot \text{cm}^2$.

Resultados e Discussões

Polarização Anódica

A Figura 1 apresenta as curvas de polarização das ligas inoxidáveis com EMF e do aço inoxidável AISI 304. Observa-se que os E_{corr} das ligas inoxidáveis com EMF são mais ativos do que o do aço inoxidável AISI 304 e que todas as ligas apresentaram curvas com regiões de transição ativo-passivo como o aço inoxidável AISI 304. No entanto, o comportamento anódico das ligas foi notavelmente diferente, tanto em termos da densidade de corrente crítica para passivação (i_{crit}), do potencial de passivação primário (E_{pp}), da densidade de corrente passiva (i_{pass}) como da faixa de passivação.

A Tabela 2 apresenta os valores de E_{corr} , E_{pp} , i_{crit} e i_{pass} em função das ligas estudadas. Os dados de i_{crit} e i_{pass} da Tabela 2 são apresentados na Figura 2.

Pode-se notar, pela Figura 2, que as ligas inoxidáveis com EMF apresentam maiores valores de i_{crit} que o aço inoxidável AISI 304. Portanto, observa-se que as ligas inoxidáveis com EMF apresentam maior dificuldade de formação de filme passivo quando comparadas ao aço inoxidável AISI 304. Este fato pode ser explicado pelo menor teor de cromo nas ligas com EMF. Entretanto, cabe ressaltar que, apesar da faixa de passivação das ligas inoxidáveis com EMF ser menor, os valores mínimos de i_{pass} das ligas com EMF são próximos ao do aço inoxidável AISI 304, indicando que a qualidade do filme formado é semelhante ao do aço inoxidável AISI 304.

A variação da i_{crit} e i_{pass} em função das ligas inoxidáveis com EMF segue uma mesma tendência, com uma diminuição inicial, seguida de um aumento dos valores de corrente, com a liga 7010 apresentando os menores valores. Isso pode ser atribuído ao maior teor de cromo e cobalto na liga 7010 (7-9).

Pela Figura 1, também observa-se que o potencial de transpassivação primária para as ligas inoxidáveis com EMF e para o aço inoxidável AISI 304 é próximo de 1200 mV_{ECS}. O aumento de corrente nessa região é devido à oxidação do cromo e à oxidação da água com evolução de O₂. Pode-se notar que a passivação secundária depende da composição da liga, com menores valores de potencial e de corrente de pico na liga 7012. A região de passivação secundária está relacionada com alterações do filme de óxido sobre o eletrodo.

Polarização Linear

A Tabela 3 apresenta os valores da resistência de polarização (R_p) e da densidade de corrente de corrosão (I_{corr}), obtidos pelo método da polarização linear, em função das ligas estudadas. Os resultados de I_{corr} da Tabela 3 são apresentados na Figura 3. Observa-se que as variações da R_p e I_{corr} seguem a mesma tendência das mudanças de corrente nas regiões ativa e passiva das curvas de polarização, com o aço inoxidável AISI 304 apresentando os menores valores.

Pela Figura 3, observa-se que a I_{corr} diminui da liga 7008 para 7010 e aumenta da liga 7010 para 7012, indicando que a liga 7010 possui melhor resistência à corrosão generalizada em solução de H₂SO₄ 0,5 M. O menor valor da I_{corr} da liga 7010 pode ser atribuído ao maior teor de cromo e cobalto em relação às ligas 7008 e 7012.

Conclusões

Para as ligas inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) com EMF podemos concluir que:

- As três ligas inoxidáveis com EMF apresentaram passividade em solução de H₂SO₄ 0,5 M. Entretanto, o comportamento anódico das ligas foi notavelmente diferentemente, tanto em termos do E_{corr}, E_{pp}, i_{crit} como da i_{pass}. A liga com maior teor de cromo e cobalto apresentou os menores valores de i_{crit} e i_{pass};
- As ligas inoxidáveis com EMF apresentam maior dificuldade de formação de filme passivo quando comparadas ao aço inoxidável AISI 304;
- Os valores de i_{pass} das ligas com EMF são próximos ao do aço inoxidável AISI 304, no entanto a faixa de passivação é menor;
- Os valores de R_p e I_{corr} seguem a mesma tendência das mudanças de corrente nas regiões ativa e passiva das curvas de polarização. A liga inoxidável com EMF com maior teor de cromo e cobalto apresentou o menor valor de I_{corr}.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e à CAPES pelo suporte financeiro imprescindível para realização desse trabalho.

Referências bibliográficas

- (1) SATO, A. et al. Shape memory effect in $\gamma \leftrightarrow \epsilon$ transformation in Fe-30Mn-1Si alloy single crystals. **Acta Metallurgica**, v. 30, p. 1177-1183, 1982.
- (2) OTSUKA, H. et al. Effects of alloying additions on Fe-Mn-Si shape memory alloys. **ISIJ International**, v. 30, n. 8, p. 674-679, 1990.
- (3) OTUBO, J. **Desenvolvimento de ligas inoxidáveis com efeito de memória de forma: elaboração e caracterização**. 1996. Tese (Doutorado em Engenharia de Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1996.
- (4) HUNAG, X. et al. Corrosion behavior of Fe₂₅Mn₆Si₅Cr shape memory alloys modified with rare earth in a NaCl solution. **Journal of Materials Science**, v. 39, p. 6857-6859, 2004.
- (5) PENG, H. B. et al. Influence of ageing after pre-deformation on shape memory effect in a FeMnSiCrNiC alloy with 13wt.% Cr content. **Materials Science & Engineering A**, v. 504, p. 36-39, 2009.
- (6) LI, J. C.; LU, X. X.; JIANG, Q. Shape memory effects in a Fe₁₄Mn₆Si₉Cr₅Ni alloy for joining pipe. **ISIJ International**, v. 40, p. 1124-1126, 2000.
- (7) OSOZAWA, K.; ENGELL, H.J. The anodic polarization curves of iron-nickel-chromium alloys. **Corrosion Science**, v.6, p.389-393, 1966.
- (8) LIN, H.C. et al. The corrosion behaviour of Fe-based shape memory alloys. **Corrosion Science**, v.44, p.2013-2026, 2002.
- (9) MAJI, B.C. et al. The corrosion behaviour of Fe-15Mn-7Si-9Cr-5Ni shape memory alloy. **Corrosion Science**, v.48, p.937-949, 2006.

* * *

$$I_{\text{corr}} = \frac{\left[\frac{\beta_a \beta_c}{2,3(a + \beta_c)} \right]}{R_p}$$

Equação 1

Material	Fe	Mn	Si	Cr	Ni	Co	C
7008	Balanço	10,34	5,30	9,92	4,87	-	0,006
7010	Balanço	8,26	5,25	12,8	5,81	11,84	0,009
7012	Balanço	14,2	5,30	8,8	4,65	-	0,008

Tabela 1 – Composição química (% em massa) das ligas inoxidáveis com EMF.

Liga	Ensaio	E_{corr} (mV _{ECS})	E_{pp} (mV _{ECS})	i_{crit} (10^{-4} A/cm ²)	i_{pass} (10^{-6} A/cm ²)
7008	1	-205,44	-18,95	264,70	9,62
	2	-206,31	-23,62	243,41	9,16
	3	-205,93	-28,89	213,61	8,47
	Média	-205,89	-23,82	240,57	9,20
7010	1	-173,98	-55,14	98,38	7,08
	2	-174,90	-54,89	101,13	6,97
	3	-171,71	-53,97	96,82	7,64
	Média	-173,53	-54,67	98,78	7,23
7012	1	-224,39	58,00	591,93	11,53
	2	-220,59	62,11	689,76	13,72
	3	-221,32	33,23	466,05	13,12
	Média	-222,10	51,11	582,58	12,79
AISI 304	1	-117,26	-27,36	3,70	3,72
	2	-114,25	-23,74	3,20	2,81
	3	-114,93	-22,81	3,47	3,05
	Média	-115,48	-24,64	3,46	3,19

Tabela 2 – Potencial de corrosão (E_{corr}), potencial de passivação primário (E_{pp}), densidade de corrente crítica (i_{crit}) e passiva (i_{pass}) das ligas inoxidáveis com EMF e aço inoxidável AISI 304.

Liga	Ensaio	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	I_{corr} (10^{-5}A/cm^2)
7008	1	10,16	255,88
	2	10,27	253,15
	3	10,49	247,94
	Média	10,31	252,32
7010	1	85,34	30,47
	2	99,34	26,17
	3	98,42	26,42
	Média	94,37	27,69
7012	1	6,95	374,27
	2	7,17	362,79
	3	6,83	380,53
	Média	6,98	372,53
AISI 304	1	700,96	3,71
	2	897,05	2,90
	3	724,56	3,59
	Média	774,19	3,40

Tabela 3 - Resistência de polarização (R_p) e densidade de corrente de corrosão (I_{corr}) das ligas inoxidáveis com EMF e aço inoxidável AISI 304.

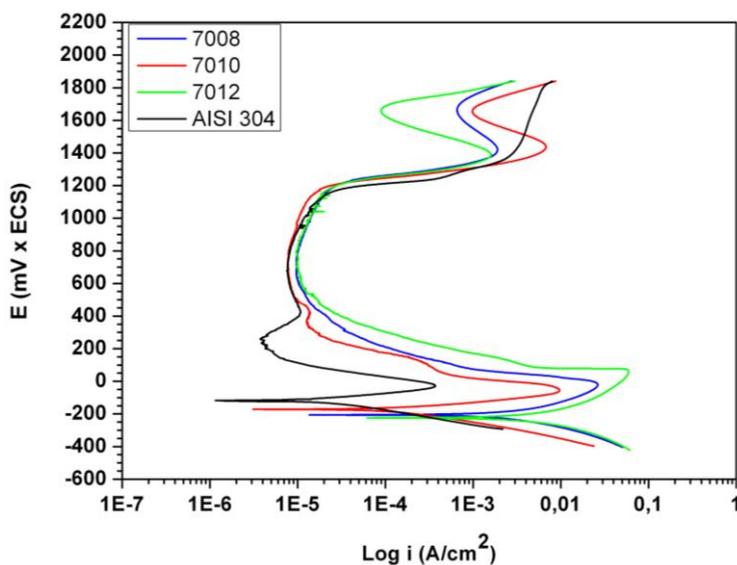


Figura 1 – Curvas de polarização potenciodinâmica em solução de H_2SO_4 0,5 M para as três ligas inoxidáveis com EMF e aço inoxidável AISI 304.

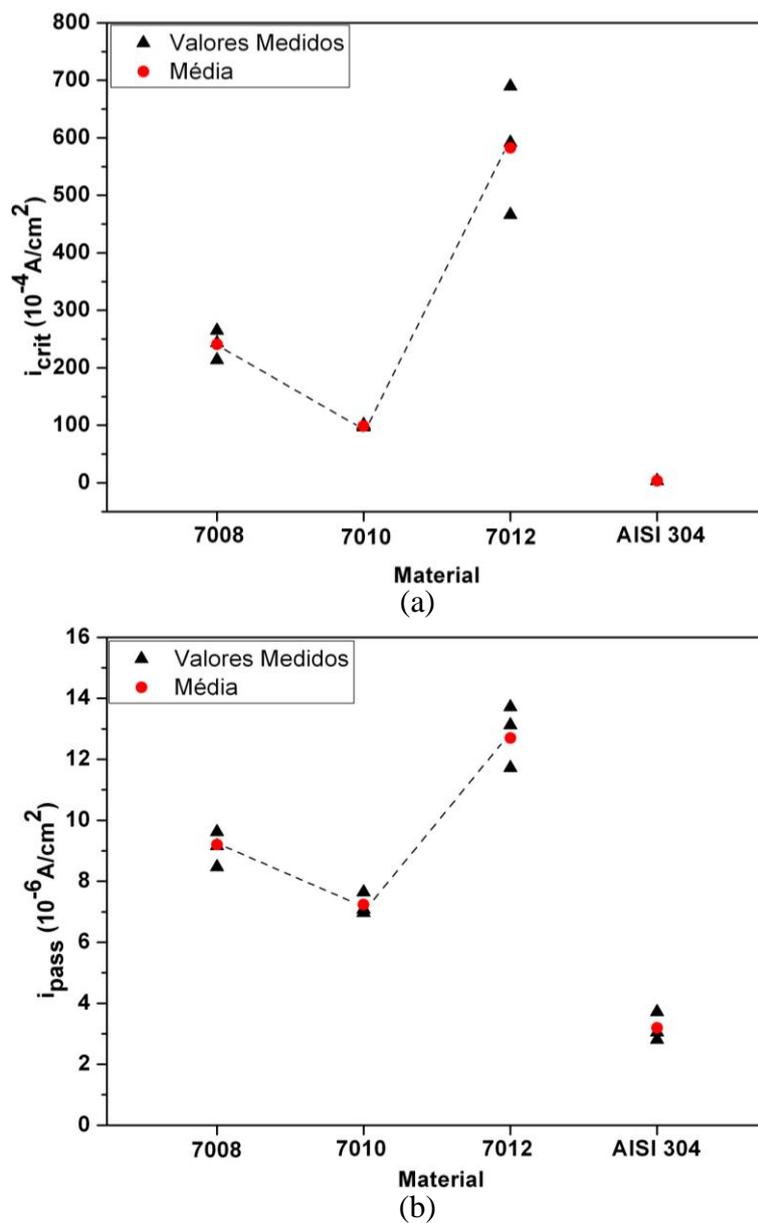


Figura 2 – Densidades de corrente crítica (i_{crit}) e passiva (i_{pass}) em solução de H₂SO₄ 0,5M das ligas inoxidáveis com EMF e do aço inoxidável AISI 304.

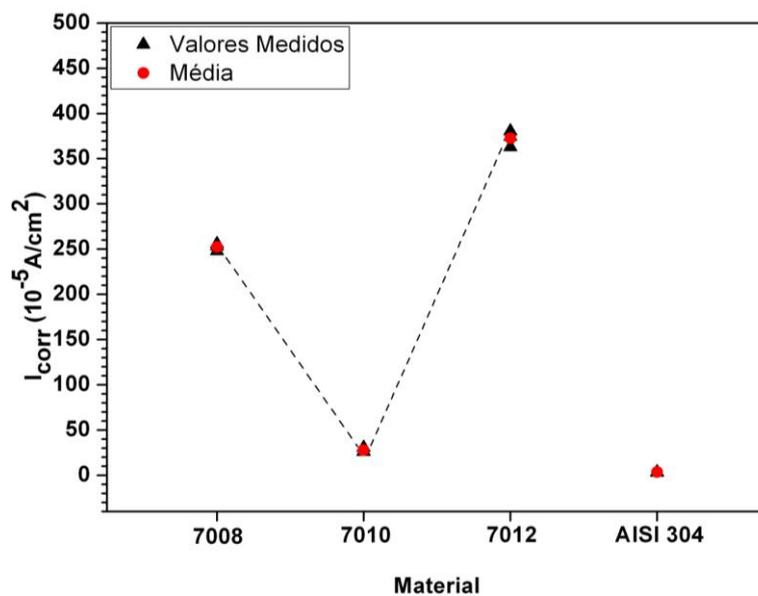


Figura 3 – Densidades de corrente de corrosão (I_{corr}) em solução de H_2SO_4 0,5M das ligas inoxidáveis com EMF e do aço inoxidável AISI 304.

* * *