

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

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

Avaliação da susceptibilidade à corrosão em frestas de ligas de alta resistência à corrosão por meio de ensaios eletroquímicos

Zehbour Panossian^a, Cristiane Vargas Pecequilo^b, Renata Angelon Brunelli^c, Gutemberg de Souza Pimenta^d

Abstract

The use of high corrosion resistance alloys, such as duplex stainless steels, has grown due to more aggressive conditions of new oil and gas fields, such as the pre-salt. Thus, evaluation of properties of these materials related to localized corrosion became a factor of utmost importance. Many laboratory tests for the selection of traditionally used alloys such as austenitic stainless steels are very reliable and accepted, because there are available data of the field performance of these materials. Such tests have also been used for the evaluation of the susceptibility to pitting and crevice corrosion for high corrosion resistant alloys, such as the ASTM G 61 test method. However, studies showed that there is no agreement between the results obtained in long term field tests with those obtained in electrochemical tests for high corrosion resistance alloys. This paper presents an explanation for the discrepancy observed for the superduplex ZAF 2507 stainless steel. For this objective, the pH of the electrolyte near the working electrode was monitored during the potentiodynamic polarization of this alloy in de-aerated 3.56 % NaCl solution. Such electrochemical tests were based on ASTM G 61, but with a modification. The latter was necessary as, in preliminary tests; crevice corrosion was detected in the alloy/holder interface, even when extreme care was taken to avoid formation of crevices in that region. Thus, it was decided to use a creviced working electrode, whose formation is achieved by means of a sealing ring (Viton ®) placed between the glass cylinder of the cell and the working electrode.

Keywords: crevice corrosion, superduplex stainless steel, electrochemical test

Resumo

O uso de ligas de alta resistência à corrosão, como os aços inoxidáveis dúplex, vem crescendo decorrente das condições mais agressivas dos novos campos de petróleo e gás, como os de pré-sal. Assim sendo, a avaliação das propriedades destes materiais no que se refere aos vários tipos de corrosão localizada passa a ser um fator de extrema importância. Muitos ensaios de laboratório para a seleção de ligas tradicionalmente usadas, como os aços inoxidáveis austeníticos, são bastante confiáveis e aceitos, pois já se tem acumulado dados

^a Doutora em Ciências, Responsável pelo Laboratório de Corrosão e Proteção do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – IPT e Professora convidada da EPUSP – Dep. Metalurgia e Materiais.

^b Mestre em Engenharia Metalúrgica, Pesquisadora Assistente do Laboratório de Corrosão e Proteção do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – IPT.

^c Técnica Química do Laboratório de Corrosão e Proteção do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – IPT.

^d Mestre, Engenheiro Mecânico – CENPES/PETROBRAS

sobre o desempenho em campo destes materiais por longos tempos. Tais ensaios também têm sido utilizados para a avaliação das ligas de alta resistência à corrosão, citando-se o ensaio eletroquímico de verificação da susceptibilidade à corrosão por pite e em frestas da norma ASTM G 61. No entanto, estudos mostram que não há concordância entre os resultados obtidos em ensaios de longa duração em campo com os obtidos em ensaios eletroquímicos realizados segundo tal norma para as ligas de alta resistência à corrosão. O presente trabalho apresenta uma explicação desta discordância para o aço inoxidável superdúplex ZAF 2507. Para isto, foi realizado o monitoramento do pH da interface liga/eletrólito durante o levantamento de curvas de polarização potenciodinâmicas em NaCl 3,56 % desaerado. Vale destacar que, tais ensaios eletroquímicos basearam-se na norma ASTM G 61, mas com uma modificação. A modificação foi necessária, pois foi verificado em ensaios preliminares, que frestas aleatórias eram formadas na região de contato do corpo de prova com o seu suporte, mesmo quando cuidados extremos eram tomados para evitar a formação de frestas na referida região. Assim, decidiu-se utilizar uma célula com uma fresta proposital, cuja formação foi conseguida por meio de um anel de vedação (de Viton®) colocado entre o cilindro de vidro da célula e o eletrodo de trabalho.

Palavras-chave: corrosão em frestas; aço inoxidável superdúplex; ensaios eletroquímicos.

Introdução

O uso de ligas de alta resistência à corrosão, como os aços inoxidáveis dúplex, vem crescendo decorrente das condições mais agressivas dos novos campos de petróleo e gás, como os de pré-sal. Assim sendo, a avaliação das propriedades destes materiais no que se refere aos vários tipos de corrosão localizada passa a ser um fator de extrema importância. Neste sentido, muitos trabalhos têm sido publicados (1-6), objetivando a avaliação da resistência à corrosão localizada (pite e em frestas) destes aços por meio de técnicas eletroquímicas, especialmente curvas de polarização anódicas potenciodinâmicas. Inclusive já existem metodologias normalizadas para esta finalidade, citando-se a norma ASTM G 61 (7) que trata da susceptibilidade à corrosão localizada (por pite e em frestas) de ligas de ferro, níquel e cobalto, por meio de curvas de polarização anódicas potenciodinâmicas cíclicas, norma esta muito utilizada para a avaliação dos aços inoxidáveis austeníticos, como o AISI 304 e o AISI 316.

A aplicabilidade das referidas técnicas para os aços inoxidáveis austeníticos é bastante confiável e aceita, pois já se tem acumulado dados sobre o desempenho em campo destes materiais por longos tempos. No entanto, um estudo desenvolvido pelos autores (8-10) mostrou que para aços de alta resistência, os resultados obtidos nos ensaios eletroquímicos ainda merecem ser tratados com mais cuidado. Neste estudo, um aço de alta resistência à corrosão, o superdúplex SAF 2507, quando submetido a ensaio eletroquímico segundo a norma ASTM G 61 (11), não mostrou susceptibilidade à corrosão por pite e em frestas. Este mesmo aço apresentou corrosão em frestas em ensaios de imersão de corrosão em frestas realizados em campo no Flutuante Isabel¹. Corpos de prova desta liga, com acabamento

¹ O Flutuante Isabel é uma estação de corrosão instalada no canal da cidade de São Sebastião, SP. Foi construído com recursos da FINEP e da Petrobras, com o objetivo de ensaiar materiais metálicos expostos a ambiente offshore.

superficial jateado e lixado até grana 600, com dispositivos formadores de fresta (confeccionados, com base na norma ASTM G 78 (12), foram expostos nas águas rasas do canal da cidade de São Sebastião, litoral de São Paulo. Após 150 dias de exposição, foi verificada corrosão nas frestas dos corpos de prova com acabamento jateado, conforme pode ser verificado na Figura 1.

O presente trabalho apresenta uma explicação para a discordância observada entre o ensaio eletroquímico e o ensaio de campo. Para isto, curvas de polarização do aço SAF 2507 em meio cloretado foram levantadas em diferentes condições e o pH, junto à interface liga/eletrólito, foi monitorado durante o levantamento das curvas. Os ensaios foram conduzidos tendo como base a norma ASTM G 61 (11).

Metodologia

O estudo da susceptibilidade à corrosão em frestas foi feito por meio do levantamento de curvas de polarização tendo como base a norma ASTM G 61 (11), mas com modificação. A modificação foi necessária, pois foi verificado em ensaios preliminares, que frestas aleatórias eram formadas na região de contato do corpo de prova com o seu suporte, mesmo quando cuidados extremos eram tomados para evitar a formação de frestas na referida região. Este tipo de ocorrência é citado por Oilfield and Sutton (13). Estes autores prepararam vários corpos de prova para o levantamento de curvas polarização e consideraram, no seu estudo, apenas os resultados obtidos para os corpos de prova que não apresentaram frestas após os ensaios eletroquímicos.

Assim, decidiu-se utilizar uma célula com uma fresta proposital. Para isto, foi desenvolvida uma célula de ensaio similar à célula eletroquímica de Tait, com área exposta aproximada de 12 cm². A formação de uma fresta proposital foi conseguida por meio de um anel de vedação (de Viton[®]) colocado entre o cilindro de vidro da célula e os eletrodos de trabalho conforme mostram as Figuras 2 e 3. As curvas de polarização foram feitas com o monitoramento do pH do eletrólito junto à interface metal/solução.

As seguintes condições foram utilizadas para o levantamento das curvas de polarização:

- eletrólito: solução de NaCl a 3,56 %, pH inicial igual a 7,55;
- eletrodo de trabalho: corpos de prova (100 mm x 70 mm x 4 mm) de aço inoxidável superdúplex SAF 2507, de composição química apresentada na Tabela 1, lixados a seco com lixas grana 120, 360, 400 e 600, seguido de lavagem com água e detergente, desengraxe com acetona e secagem;
- eletrodo de referência: calomelano saturado (ECS);
- capilar de Luggin: foi utilizada a mesma solução dos ensaios, ou seja, NaCl a 3,56 % no capilar, de acordo com o indicado na norma ASTM G 61 (1);
- eletrodo auxiliar: platina, no formato de um cesto cilíndrico com área aproximada de 54 cm²;
- desaeração do eletrólito: com borbulhamento de N₂ por 60 min;
- velocidade de varredura: 0,167 mV/s, de acordo com o indicado na ASTM G 61 (1);
- corrente de inversão: 5 mA/cm², de acordo com o indicado na ASTM G 61 (1). Assim, para o eletrodo de trabalho utilizado, a corrente de inversão foi 62,8 mA. Além deste

valor, outros valores menores de densidade de corrente de inversão foram adotados, a saber: 0,002 mA/cm² (24 μA para 12,56 cm²); 0,003 mA/cm² (40,8 μA para 12,56 cm²); 0,006 mA/cm² (78,5 μA para 12,56 cm²); 0,2 mA/cm² (2,52 mA para 12,56 cm²).

Antes da polarização, os eletrodos de trabalho foram expostos por 24 h a uma atmosfera controlada (23 °C ± 2 °C e 60 % de umidade relativa) com o objetivo de se obter um grau similar de passivação das superfícies de todos os eletrodos de trabalho ensaiados. Para o levantamento das curvas, foi utilizado o potenciostato marca PAR, modelo 273 A. O monitoramento do pH nas vizinhanças da interface liga/eletrólito durante o levantamento das curvas de polarização potenciodinâmicas foi realizado por meio do pHmetro marca Metrohm, modelo 780.

Após cada ensaio, as superfícies dos eletrodos de trabalho foram examinadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV) do tipo FEG – *Field Emission Gun*, marca FEI, modelo Quanta 400.

Resultados e discussão

A curva de polarização cíclica obtida com o aço superdúplex SAF 2507 com corrente de reversão igual a 62,8 mA (5 mA/cm²), juntamente com os valores de pH medidos em diferentes potenciais está apresentada na **Figura 4**. Nesta Figura, são apresentadas também imagens detalhadas, obtidas por MEV/FEG, da superfície do eletrodo de trabalho, após o levantamento das curvas de polarização.

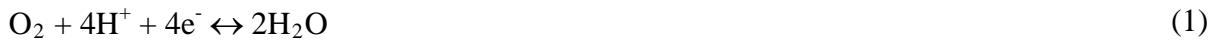
Analisando a curva de polarização da **Figura 4a**, observam-se os seguintes eventos:

- **região I** - na faixa compreendida entre o potencial de circuito aberto e o potencial correspondente ao aumento brusco de corrente (~0,95 V vs ECS), região de passivação, verifica-se ligeira diminuição do pH;
- **ponto P₁ seguido da região II** - no ponto **P₁** observa-se mudança brusca da inclinação da curva a partir da qual se inicia a **região II**, região esta em que se observa um aumento significativo de corrente com o aumento do potencial. Nesta região, observa-se uma diminuição acentuada do pH da solução junto ao eletrodo de trabalho;
- **ponto P₂ e região III** - no **ponto P₂** ocorre a inversão imposta pelo potenciostato. Nas proximidades deste ponto, o pH cai significativamente assumindo valores negativos; em seguida há pequeno aumento do pH;
- **ponto P₃** – neste ponto é observada nitidamente transição da corrente anódica para catódica;
- **região IV** – nesta região, a corrente aumenta significativamente com a diminuição de potencial, observando-se pouca influência no valor do pH;
- **região V** – observa-se nitidamente a ocorrência de polarização por concentração.

As **Figuras 4e** e **4f** mostram as imagens obtidas no MEV/FEG da região de fresta proposital sob o anel de Viton[®] e da região central do eletrodo de trabalho, respectivamente. Pode-se verificar que ocorreu ataque da liga em ambas as regiões (fora e dentro da fresta). Cabe mencionar que em nenhum caso, foi observada corrosão localizada tipo pite. Quando a corrosão se manifestava, ocorria de maneira generalizada dentro e fora da fresta. Uma observação mais detalhada da morfologia da corrosão mostrou que estava ocorrendo corrosão

preferencial da fase ferrítica. As Figuras 5 e 6 mostram a microestrutura da liga após ataque metalográfico e o aspecto da superfície do eletrodo de trabalho após o levantamento da curva, respectivamente, evidenciando a corrosão preferencial da fase ferrítica.

Para poder interpretar a curva de polarização da **Figura 4a**, é necessário primeiramente verificar se a mudança brusca de inclinação ocorreu antes ou depois do potencial de equilíbrio da reação de oxirredução de oxigênio:



Para o eletrólito usado, NaCl a 3,56 %, pH inicial igual a 7,55, porém na condição **aerada naturalmente** (pressão parcial de oxigênio igual a 0,2 atm), este potencial pode ser obtido usando a equação de Nernst, a saber :

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,228 + 0,0147 p_{\text{O}_2} - 0,0591 \text{pH} \quad (2)$$

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,228 + 0,0147 \cdot 0,2 - 0,0591 \times 7,55 \quad (3)$$

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 0,785 \text{ V (EH)} = 0,544 \text{ V (ECS)} \quad (4)$$

Para uma condição desaerada, adotada para o levantamento da curva de polarização da **Figura 4a**, o potencial de equilíbrio do oxigênio ($E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}$) é menor ainda. Considerando, para a condição desaerada, o valor da pressão parcial do oxigênio igual a 10^{-6} atm, o potencial de equilíbrio estimado seria de 0,541 V (ECS).

O valor do potencial para o qual se observou o aumento brusco (ponto **P₁**) é da ordem de -0,95 V (ECS), potencial este muito maior do que o potencial de equilíbrio $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}$ estimado. Isto mostra que quando a curva de polarização atinge o valor do potencial igual a 0,541 V (ECS) começa a ocorrer a reação (1) no sentido da oxidação, ou seja, ocorre a decomposição da água com formação de gás oxigênio:



Logo que se atinge este potencial, a velocidade desta reação é muito baixa e aumenta com o aumento da polarização anódica. No entanto, neste caso, a corrente continua baixa por cerca de 400 mV acima do potencial de equilíbrio do oxigênio decorrente da alta resistência à corrosão do aço superdúplex: a camada passiva formada sobre a liga polariza a reação da decomposição da água. A ocorrência da reação de redução do oxigênio pode ser percebida pela diminuição gradativa do pH do eletrólito nas proximidades do eletrodo de trabalho.

No **ponto P₁** da curva de polarização, o aumento brusco da corrente pode estar associado a dois fatos:

- valor suficiente de potencial capaz de vencer a camada passiva, ou seja, a reação de decomposição da água pode estar ocorrendo através da camada passiva (condução eletrônica através da camada de óxidos);
- quebra da camada passiva, decorrente aos altos valores de potencial.

A ocorrência de uma ou outra hipótese apontada será discutida mais adiante.

Após o **ponto P₁**, na **região II**, observa-se um rápido aumento da corrente acompanhada por uma diminuição expressiva do pH, o que corrobora a hipótese apontada da ocorrência da reação de decomposição da água. A histerese depois da reversão do potencial indica que além da reação de decomposição da água, está ocorrendo a dissolução do eletrodo de trabalho, fato claramente constatado pela observação da superfície do eletrodo de trabalho após o término da polarização cíclica.

Um fato importante a ser verificado é o cruzamento da curva ascendente com a curva descendente: este cruzamento ocorre a um valor de potencial muito alto (cerca de 0,8 V (ECS)), indicando que a liga se repassivou rapidamente.

Depois do cruzamento, tem-se o **ponto P₃** que indica transição da corrente anódica para catódica. Observando os valores de pH nas vizinhanças do **ponto P₃**, verifica-se que este ponto se encontra entre os valores 2,9 e 3,1, sendo razoável considerar que no referido ponto, pH seja muito próximo de 3,0. O potencial de equilíbrio calculado a partir da equação 3, para pH 3,0 e pressão parcial de oxigênio igual a 1 atm (notar que está sendo gerado gás oxigênio que está escapando para a atmosfera) é de 0,795 V (ECS), valor este muito próximo do valor do potencial correspondente ao **ponto P₃**. Isto mostra que a transição corrente anódica para catódica refere-se ao ponto de equilíbrio da reação 1.

Agora é fácil concluir que a curva descendente depois do **ponto P₃** representa a curva catódica da reação de redução do oxigênio ($O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$), sendo a curva na **região V** a curva de polarização por concentração do oxigênio com uma corrente limite um pouco superior a 10^{-4} A/cm². Cita-se que num eletrólito em contato com ar atmosférico, a corrente limite do oxigênio é da ordem de 10^{-5} A/cm² (14). Como neste caso, a curva catódica do oxigênio foi obtida logo após a produção de gás oxigênio (curva anódica, **regiões II e III**), portanto na condição de saturação com oxigênio, era de se esperar que a corrente limite do oxigênio assumisse valores maiores do que 10^{-5} A/cm², uma vez que a corrente limite é proporcional à pressão parcial de oxigênio que é maior na condição saturada do que na condição de simples contato do eletrólito com ar atmosférico.

Resta analisar as hipóteses levantadas para o aumento brusco da corrente no **ponto P₁**, se decorrente da ocorrência da decomposição da água através da camada de óxidos ou se decorrente da quebra da própria camada de óxidos. Para tentar apontar a hipótese mais provável foram levantadas mais duas curvas de polarização semelhantes ao da curva da Figura 4, a saber:

- varrendo o potencial até um ponto logo após o **ponto P₁** (0,002 mA/cm² que correspondeu a 988 mV (ECS)), suspendendo a varredura e examinando a superfície do eletrodo de trabalho no MEV/FEG (Figura 7);
- varrendo o potencial até um ponto logo após o **ponto P₁** (portanto igual ao anterior, ou seja 988 mV (ECS)), porém mantendo o eletrodo de trabalho neste potencial por 30 min com registro tanto da corrente como do pH em função do tempo (Figura 8).

Observando a imagem do eletrodo de trabalho após a polarização (Figura 7a), verifica-se que nenhuma alteração foi observada no aspecto do eletrodo de trabalho, não se notando a região

circular delimitada pelo anel de Viton[®], o que leva a supor que não ocorreu ataque da liga. De fato, as imagens do MEV/FEG obtidas na região não ensaiada (Figura 7c); na região de fresta proposital sob o anel de Viton[®] (Figura 7e) e na região central do eletrodo de trabalho (Figura 7f) mostram que não houve ataque da liga. No entanto, poder-se-ia levantar a seguinte questão: o tempo foi muito curto para se notar um ataque significativo. Por esta razão, levantou-se a segunda curva de polarização mostrada na Figura 8.

Observando a Figura 8, verifica-se que, conservando o eletrodo de trabalho polarizado a um potencial imediatamente após o **ponto P₁** da Figura 4a, ocorreu apenas um leve manchamento circunferencial (Figura 8c), mas que o exame no MEV/FEG não revelou sinais de ataque da liga (Figuras 8f e 8g). Isto leva a concluir que o aumento da corrente após o **ponto P₁** decorre da decomposição da água que se dá através da camada de óxidos que continua protegendo a liga.

É importante observar a Figura 8b em que se verifica que, durante os 30 min de polarização a um potencial próximo ao **ponto P₁**, a corrente apresentou um forte ruído e o pH do eletrólito nas vizinhanças do eletrodo de trabalho manteve-se acima de 5,5. A não diminuição do pH para valores muito baixos se deve à difusão dos íons hidrogênio gerados pela reação de decomposição da água (reação 5) para o seio da solução e ao baixo valor de corrente de decomposição da água. Nas vizinhas do **ponto P₂** da Figura 4a, o pH atingiu valores extremamente baixos porque as correntes envolvidas eram muito elevadas, sendo muito mais significativas do que a velocidade de difusão.

Como após o levantamento da curva de polarização da Figura 4a, o eletrodo de trabalho apresentava-se corroído, pode-se supor que a acidificação excessiva do eletrólito junto ao eletrodo de trabalho, associada ao aumento do potencial, tenham determinado a quebra da camada passiva formada sobre a liga. Para confirmar esta hipótese, resolveu-se repetir as curvas mostradas nas Figuras 7a e 8a, porém para valores de densidade de corrente mais afastados do **ponto P₁**: escolheram-se arbitrariamente os valores 0,003 mA/cm²; 0,006 mA/cm² e 0,2 mA/cm² (já mencionados no item metodologia).

Com a densidade de corrente de 0,003 mA/cm² corrente, em que o potencial era de 1,04 V (ECS), observou-se corrosão do eletrodo de trabalho, somente dentro da fresta na condição em que o eletrodo de trabalho foi mantido polarizado por 30 min. As Figuras 9 e 10 mostram as curvas obtidas e as várias imagens do eletrodo de trabalho logo após a polarização e após 30 min de manutenção no potencial de 1,04 V (ECS), respectivamente. Pela Figura 10b, pode-se verificar que durante a aplicação do potencial, o pH da solução junto ao eletrodo de trabalho atingiu valores da ordem de 3,0. Muito provavelmente, no interior da fresta proposital, valores menores de pH foram atingidos.

Estes resultados mostram que o aumento brusco da densidade de corrente observado nas curvas de polarização do aço inoxidável superdúplex SAF 2507 em meio NaCl 3,5 %, pH 7,55, mostrado na Figura 4a, é devido à reação da decomposição da água e a corrosão generalizada observada em toda a superfície da liga após o levantamento das curvas (Figuras 4e e 4f) decorre da acidificação do meio nas imediações do eletrodo de trabalho.

Resta discutir a interpretação da curva de polarização da Figura 4a no que se refere à susceptibilidade à corrosão por pite e em frestas. Nos meios naturais, valores de potenciais de

circuito aberto tão altos quanto 0,95 V (ECS), potencial correspondente ao aumento brusco de corrente, não podem ser alcançados, visto que a reação de maior potencial de equilíbrio é a da oxirredução do oxigênio (reação 1): o potencial de circuito aberto de um metal imerso num meio assume necessariamente um valor entre o seu potencial de equilíbrio e o potencial de equilíbrio mais positivo dentre as possíveis reações que ocorrem na interface metal/meio (veja Figura 12).

Isto indicaria que este material não é susceptível à corrosão localizada do tipo pite, por exemplo em água do mar, porque, antes da iniciação do pite, o pH na superfície livre de uma estrutura ou equipamento confeccionado com aço SAF 2507 manter-se-ia igual ao pH da água do mar (quase neutra).

No entanto, não se poderia afirmar que a liga estudada não é susceptível à corrosão em frestas. Isto porque somente a existência de uma fresta pode determinar a acidificação do eletrólito nele confinado, especialmente no caso de ligas ricas em cromo, como é o caso da liga do presente estudo. Alguns autores inclusive afirmam que as técnicas de verificação da susceptibilidade à corrosão por pite, como os ensaios em cloreto férrico e os ensaios eletroquímicos, não são adequados para prever o desempenho de ligas em campo (15).

Quando um aço inoxidável contendo frestas é imerso em meios cloretados, como a água do mar, e se mantém passivo, as velocidades de corrosão são muito baixas e iguais à corrente de passivação: a liga é oxidada e o oxigênio reduzido. No início da imersão, as velocidades de corrosão são iguais dentro e fora da fresta. No entanto, mesmo para valores muito baixos de velocidade de corrosão, passado algum tempo, o oxigênio junto à superfície metálica é consumido, sendo repostado por difusão, fora da fresta, não ocorrendo o mesmo dentro desta. Passado algum tempo, a concentração do oxigênio dentro da fresta chega a níveis muito baixos, podendo inclusive ser nula (na fresta ocorre desaeração).

Como resultado da diminuição da concentração de oxigênio dentro das frestas, a redução do mesmo limita-se a ocorrer, em grande escala, fora das frestas. Ao mesmo tempo, dentro das frestas, ocorre a dissolução anódica dos constituintes destas ligas, segundo a seguinte reação:



onde M = Fe, Cr, Ni, Mo. Em seguida, estes cátions podem sofrer hidrólise, ocorrendo a produção simultânea de íons hidrogênio (hidrônio), segundo a reação:



Esta reação determina a acidificação do eletrólito dentro da fresta. Além disto, ocorre enriquecimento de íons cloreto dentro da fresta: para manter a eletroneutralidade, os íons cloreto se dirigem do seio da solução para dentro da fresta e, no sentido oposto, outros cátions não envolvidos nas reações de hidrólise (como, por exemplo, o Na^+) saem das frestas para o seio da solução. Assim, um eletrólito muito agressivo (mais rico em cloreto e mais ácido) se forma dentro da fresta.

Dentro os metais constituintes dos aços inoxidáveis, o teor de cromo exerce um papel muito importante no mecanismo descrito, pois a constante de hidrólise dos íons de cromo é muito maior do que a dos íons de ferro e de outros metais presentes na fresta (16), conforme mostra a Tabela 2. Portanto, a acidez dentro da fresta aumenta principalmente devido à hidrólise dos íons de cromo, de acordo com a seguinte reação:



Segundo a literatura (17), valores de pH na faixa de 0 (zero) a 2 já foram encontrados em frestas de aços inoxidáveis.

Diante do exposto, pode-se entender a discordância observada entre o ensaio eletroquímico e o ensaio de campo do estudo realizado pelos autores. Muito provavelmente, no ensaio de campo de longa duração (150 dias), o tempo foi suficiente para que o eletrólito dentro das frestas se modificasse assumindo valores de pH suficientemente baixos para quebrar a camada passiva dentro da fresta expondo a liga a um eletrólito mais agressivo, tanto em termos de pH como em termos de concentração de cloretos.

Assim sendo, acredita-se que o ensaio da norma ASTM G 61 (7) não é adequado para classificar a susceptibilidade à corrosão em frestas das ligas mais resistentes à corrosão como o do presente estudo (aço inoxidável superdúplex), devendo este ensaio ser substituído por outro em que se considere a acidificação do meio. Os autores estão conduzindo ensaios com levantamento de curvas de polarização com a mesma solução sugerida pela ASTM G 61 (7), porém com valores de pH mais baixos e já verificaram que quando se abaixa o pH da solução de cloreto de sódio 3,56 %, o aumento brusco de corrente ocorre em potenciais abaixo do potencial da oxirredução de oxigênio (reação 1). Espera-se que estes ensaios permitam o estabelecimento de uma metodologia mais segura para avaliar a susceptibilidade de corrosão em frestas dos aços do tipo estudado neste trabalho.

Cabe mencionar que, no passado, ensaios eletroquímicos foram propostos em que os meios cloretados eram acidificados, citando-se o método descrito no trabalho de Oilfield (18). Nesta técnica, a classificação das ligas quanto à susceptibilidade à corrosão em frestas é feita por meio da determinação do “pH de despassivação”, isto é, o pH em que a camada passiva não consegue mais proteger a liga. Este valor é obtido por meio do levantamento de curvas de polarização em uma solução a 2 mol/L de cloreto de sódio desaerado com vários valores de pH. Nestas curvas, obtém-se o valor da corrente de pico (densidade de corrente crítica) para cada valor de pH. Em seguida, constrói-se a curva das densidades de corrente de pico em função do pH. O “pH de despassivação” é então definido, como sendo o pH em que a corrente de pico é igual a 0,1 A/m² (0,01 mA/cm²).

Conclusões

O levantamento de curvas de polarização do aço inoxidável superdúplex em NaCl a 3,56 %, com monitoração do pH do eletrólito nas vizinhanças do eletrodo de trabalho, permitiu a interpretação das curvas de polarização.

Verificou-se que no sistema estudado, o aumento brusco da corrente, que ocorre depois do potencial de equilíbrio da reação de oxirredução do oxigênio, é devido à decomposição da

água que determina a diminuição do pH do eletrólito a níveis muito baixos capazes de determinar, juntamente com os altos valores de potencial, a quebra da camada passiva do aço superdúplex e, conseqüentemente, a corrosão generalizada da liga.

Este estudo mostrou também que a norma ASTM G 61 não é adequada para classificar a resistência à corrosão em frestas da liga estudada, sendo necessário um estabelecimento de uma metodologia de ensaio que simule melhor as condições observadas em campo.

Referências bibliográficas

1. WOLYNEC, S. Técnicas eletroquímicas em corrosão. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2003. cap. 7. 166 p.
2. SRIDHAR, N.; DUNN, D. S.; BROSSIA, C. S.; CRAGNOLINO, G. A.; KEARNS, J. R. Crevice Corrosion. In: **Corrosion Tests and Standards Manual**. Philadelphia: ASTM, 2005. p. 221-232.
3. SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. **Pitting and crevice corrosion**. Houston: NACE International, 2005. cap. 18. 590 p.
4. PEREIRA, E.A. Avaliação da resistência à corrosão por pites de aço inoxidáveis autênticos e austeno-ferríticos em água do mar sintética com diferentes concentrações de íons cloreto, presença de CO e temperaturas de 25 e 80°C. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Metalurgia de Materiais) - Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro. PEREIRA, E. GOMES, J.A.C.P. Influência do gás carbônico na resistência à corrosão por pites de aços inoxidáveis austeníticos e austeno-ferríticos em água do mar sintética com Elevada concentração de íons cloreto. In: In: 11ª CONFERÊNCIA SOBRE TECNOLOGIA DE EQUIPAMENTOS, 11, 2011, Porto de Galinhas. **Anais...**Porto de Galinhas: Associação Brasileira de Ensaio Não Destrutivos e Inspeção, 2011. 1 CD 11º Coteq.
5. CARVALHO, M.P.M.; BASTOS, I.N Estudo da corrosão por crevice de aços inoxidáveis. In: 10ª CONFERÊNCIA SOBRE TECNOLOGIA DE EQUIPAMENTOS, 10, 2009, Salvador. **Anais...**Salvador: Associação Brasileira de Ensaio Não Destrutivos e Inspeção, 2009. Pen Drive 10º Coteq.
6. FERNANDES, F.A.P.; PICON, C.A.; TREMILIOSE-FILHO, G.; HECK, S.C. Comparação do desempenho sob corrosão de aços inoxidáveis supermartensíticos em água do mar natural e sintética. In: 10ª CONFERÊNCIA SOBRE TECNOLOGIA DE EQUIPAMENTOS, 10, 2009, Salvador. **Anais...**Salvador: Associação Brasileira de Ensaio Não Destrutivos e Inspeção, 2009. Pen Drive 10º Coteq.
7. ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. 1986 (Reapproved 2009). G 61: Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys. Pennsylvania. 5 p.

8. PANOSSIAN, Z.; PECEQUILO, Cristiane V. Estudo do mecanismo de deposição do cobre a partir do HEDP por meio da técnica de voltametria cíclica. In: 10ª CONFERÊNCIA SOBRE TECNOLOGIA DE EQUIPAMENTOS, 10, 2009, Salvador. **Anais...**Salvador: Associação Brasileira de Ensaio Não Destrutivos e Inspeção, 2009. Pen Drive 10º Coteq.
9. PANOSSIAN, Z.; PECEQUILO, Cristiane.V.; ALMEIDA, N. L.; MATOS,R.B ; PIMENTA, G. S. Avaliação por meio de ensaios de imersão da resistência à corrosão em frestas dos aços AISI 316L e AISI F53. *Corrosão e proteção*, v. 8, p. 28-32, 2011.
10. PANOSSIAN, Z.; PECEQUILO, C. V.; ALMEIDA, N. L.; PIMENTA, G. S. Performance evaluation of AISI 316L and super duplex AISI F53 stainless steels regarding crevice corrosion. In: 18th International Corrosion Congress, 2011, Perth. 18th International Corrosion Congress, 2011
11. ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. 1986 (Reapproved 2009). G 61: Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys. Pennsylvania. 5 p.
12. ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. 2001 (Reapproved 2007). G 78: Standard Guide for Crevice Corrosion Testing of Iron-Base and Nickel-Base Stainless Alloys in Seawater and Other Chloride-Containing Aqueous Environments. Pennsylvania. 8 p.
13. OLDFIELD, J. W.; SUTTON, W. H. Crevice corrosion of stainless steels: II. Experimental studies. **British Corrosion Journal**, v. 13, n. 3, p. 104-111, 1978.
14. OHBA, M. **Corrosão por aeração diferencial**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1997. 210 p. Apêndice II-6.
15. CARPENTER, M.D.; FRANCIS, R.; PHILLIPS, I.M.; OILFIELD, J.W. Electrochemical tests to assess resistance to crevice corrosion in sea water of some duplex stainless steels. **British Corrosion Journal**, v. 21, n. 1, p. 45-48, 1986.
16. OLDFIELD, J. W.; SUTTON, W. H. Crevice corrosion of stainless steels: I. Mathematical Model. **British Corrosion Journal**, v. 13, n. 1, p. 13-22, 1978.
17. BETTS, A. J.; BOULTON, L. H. Crevice corrosion: review of mechanisms, modelling and mitigation. **British Corrosion Journal**, v. 28, n. 4, p. 279-295, 1993.
18. OLDFIELD, J. W. Test techniques for pitting and crevice corrosion resistance of stainless steels and nickel-base alloys in chloride-containing environments. **International Materials Reviews**, v. 32, n. 3, p. 153-170, 1987



Figura 1 – Detalhe da região dos corpos de prova do aço inoxidável superdúplex SAF 2507 onde os dispositivos formadores de frestas estiveram instalados. Condição de ensaio: imersão total nas águas rasas do canal de São Sebastião, litoral de São Paulo, após 150 dias (10).

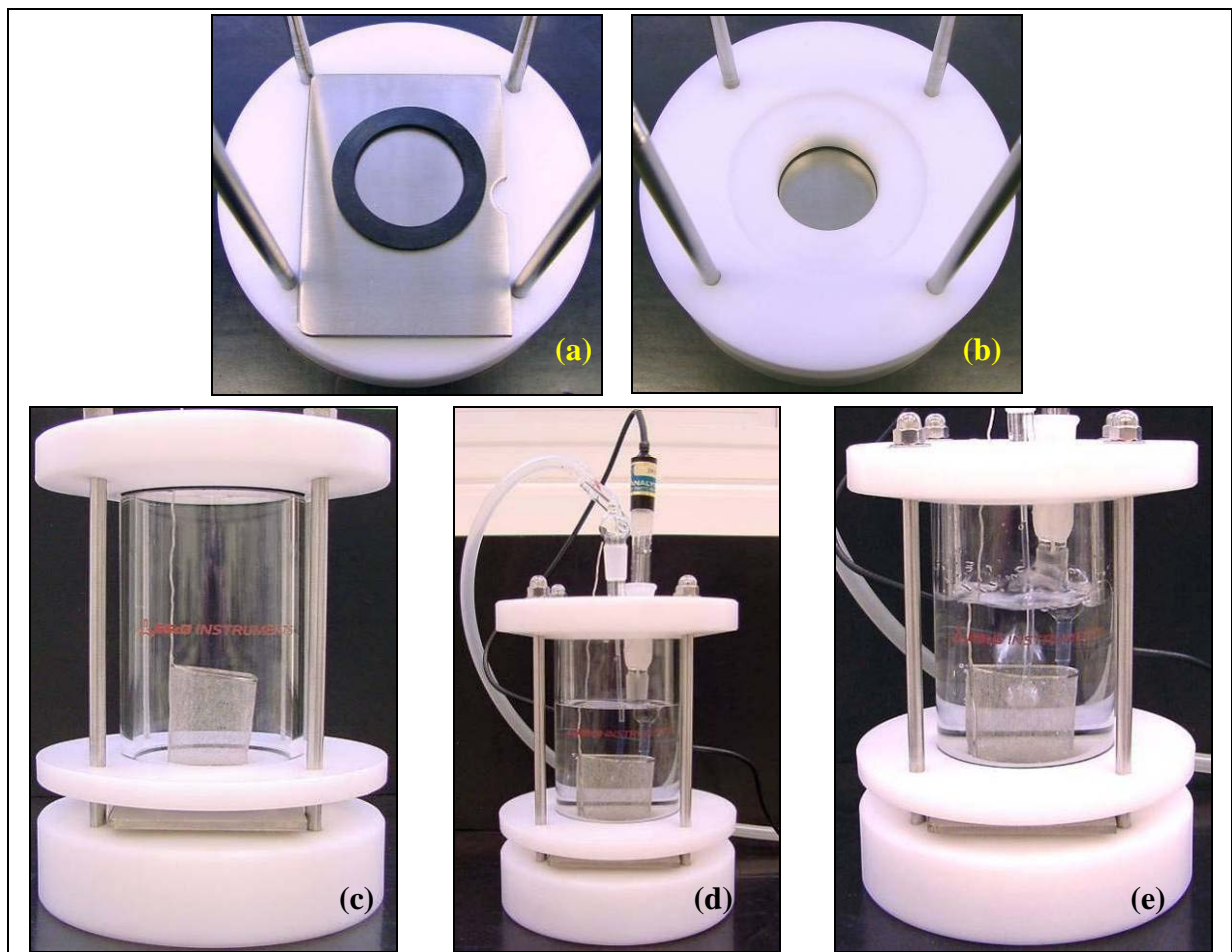


Figura 2 – Imagens da célula desenvolvida no laboratório semelhante à célula de Tait. (a) Anel de borracha sobre um dos corpos de prova. (b) Área exposta aproximada do eletrodo de trabalho: 12 cm². (c) Célula montada, mostrando o posicionamento do contraeletrodo de platina. (d) Célula montada com a solução de ensaio (NaCl a 3,56 %), mostrando o posicionamento do capilar de Luggin com o eletrodo de referência de calomelano saturado. (e) Desaeração da solução por meio do borbulhamento de gás nitrogênio.

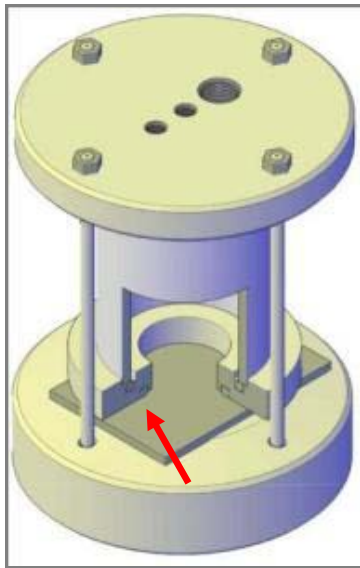


Figura 3 - Representação esquemática da célula desenvolvida. A seta em vermelho mostra a fresta circunferencial formada.

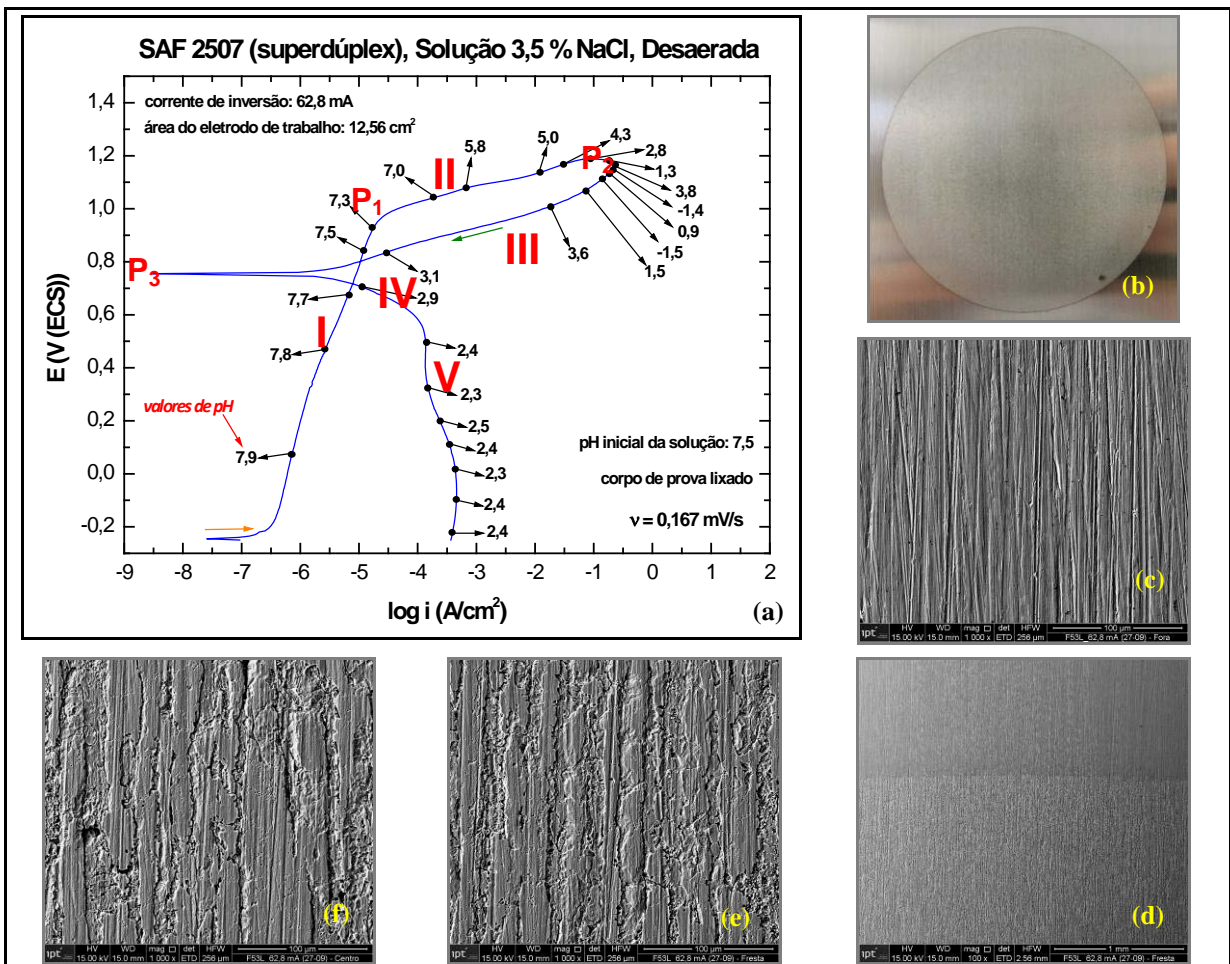


Figura 4 - (a) Curva de polarização potenciodinâmica cíclica do aço inoxidável superdúplex SAF 2507, com o monitoramento de pH e densidade de corrente de inversão igual a 5 mA/cm² (62,8 mA para a área de 12,56 cm²). (b) Eletrodo de trabalho após ensaio. Imagens MEV/FEG: (c) região não ensaiada; (d) interface região não ensaiada / região ensaiada; (e) dentro da fresta circunferencial; (f) região ensaiada - centro.



Figura 5 – Micrografia do aço inoxidável superdúplex SAF 2507 solubilizado. Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10 %, 10 V, 60 s. Microestrutura formada por grãos de ferrita (cor escura) e de austenita (cor clara).

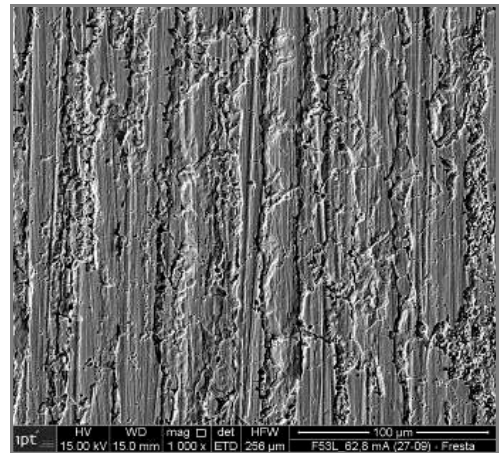


Figura 6 - Imagem MEV/FEG do aço inoxidável superdúplex após o levantamento da curva de polarização mostrada na Figura 4a (mesma imagem da Figura 4e). Nota-se ataque seletivo da fase ferrítica.

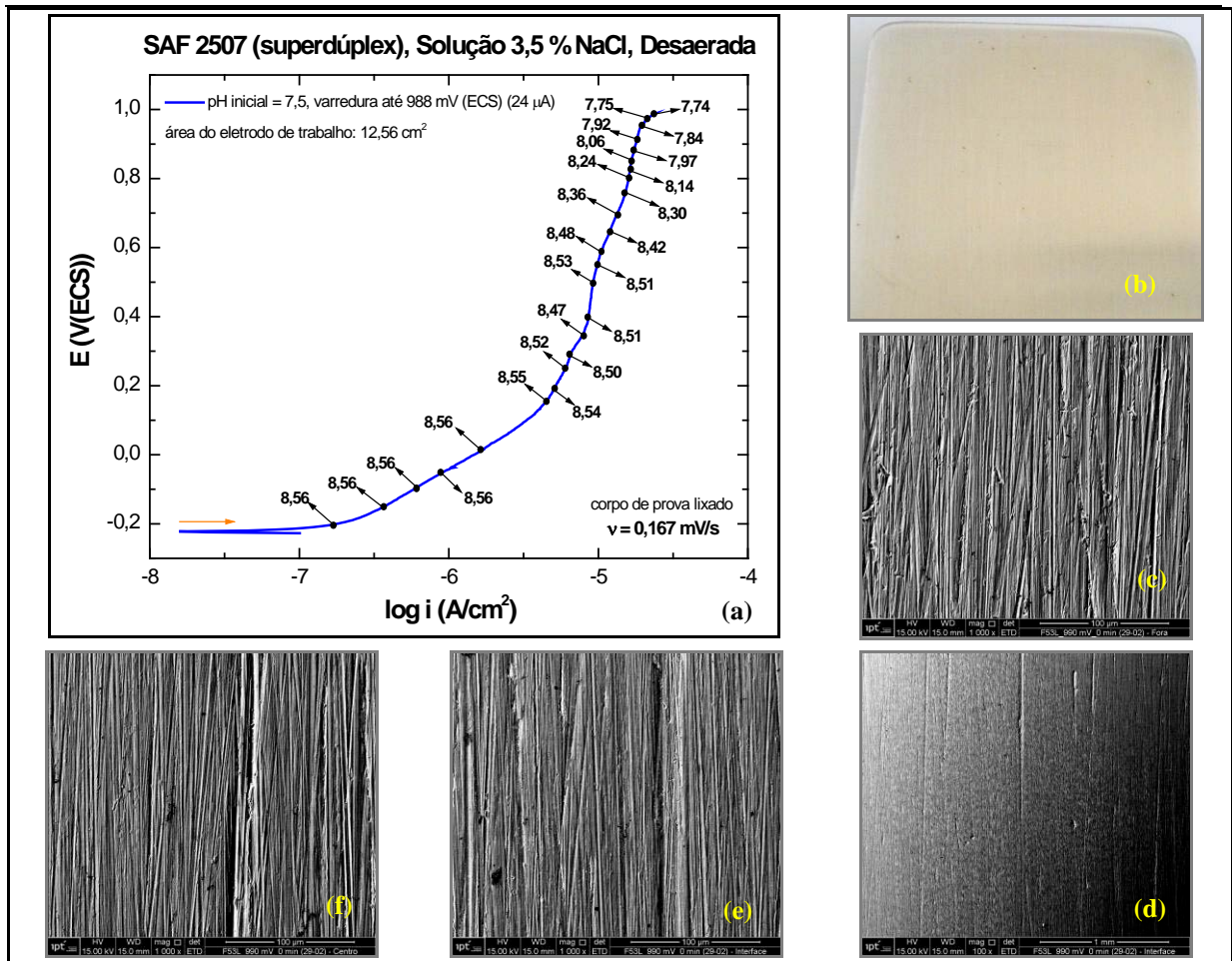


Figura 7 – (a) Curva de polarização potenciodinâmica cíclica do aço inoxidável superdúplex SAF 2507, com o monitoramento de pH e varredura até a densidade de corrente de $0,002 \text{ mA/cm}^2$ ($24 \mu\text{A}$ para a área de $12,56 \text{ cm}^2$). **(b)** Eletrodo de trabalho após ensaio. Imagens MEV/FEG: **(c)** região não ensaiada; **(d)** interface região não ensaiada / região ensaiada; **(e)** dentro da fresta circunferencial; **(f)** região ensaiada - centro.

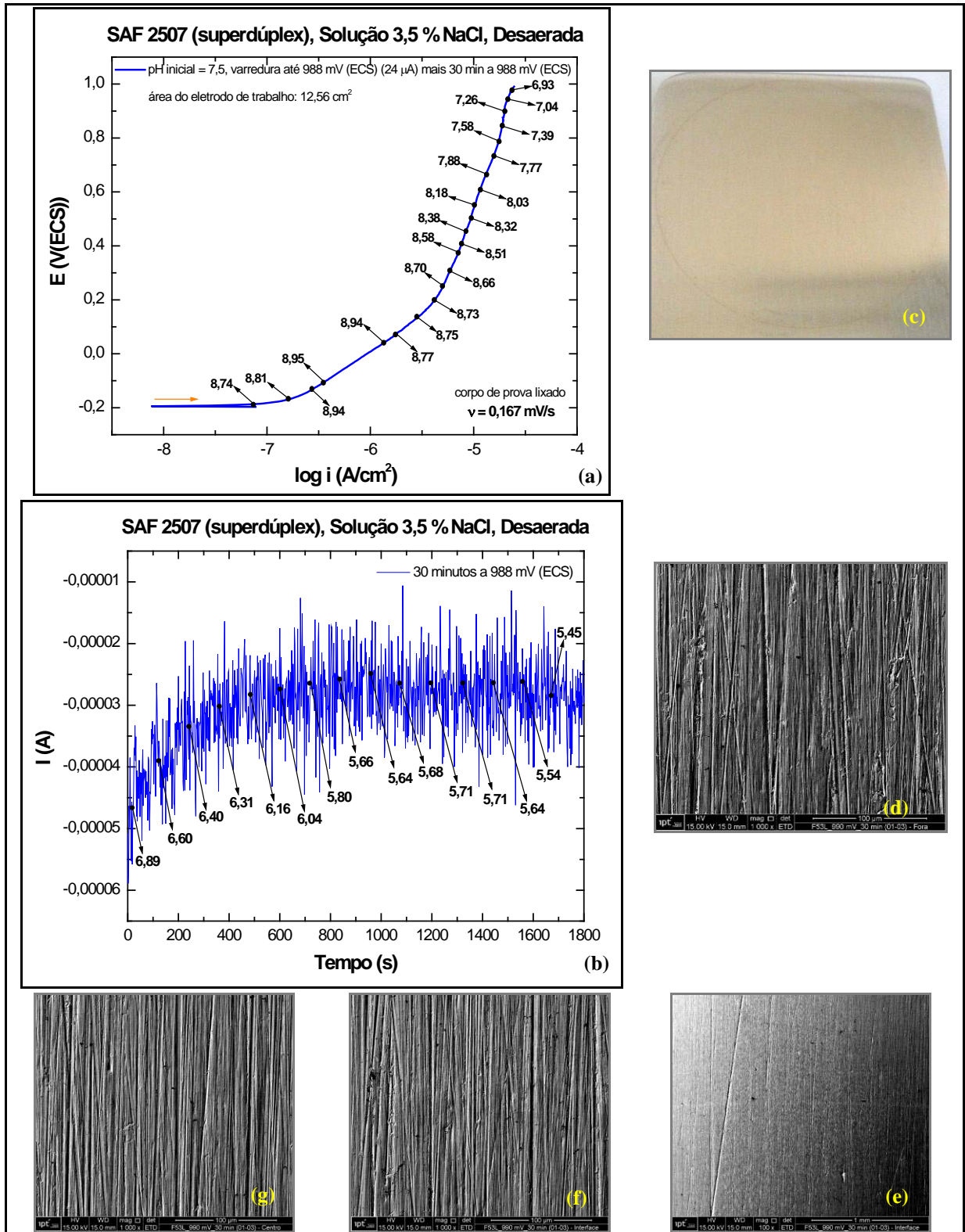


Figura 8 – (a) Curva de polarização potenciodinâmica cíclica do aço inoxidável superdúplex SAF 2507, com o monitoramento de pH e varredura até a densidade de corrente de $0,002 \text{ mA/cm}^2$ ($24 \mu\text{A}$ para a área de $12,56 \text{ cm}^2$), mais 30 min a 988 mV (ECS) . (b) Cronoamperometria a 988 mV (ECS) por 30 min. (c) Eletrodo de trabalho após ensaio. Imagens MEV/FEG: (d) região não ensaiada; (e) interface região não ensaiada / região ensaiada; (f) dentro da fresta circunferencial e (g) região ensaiada – centro.

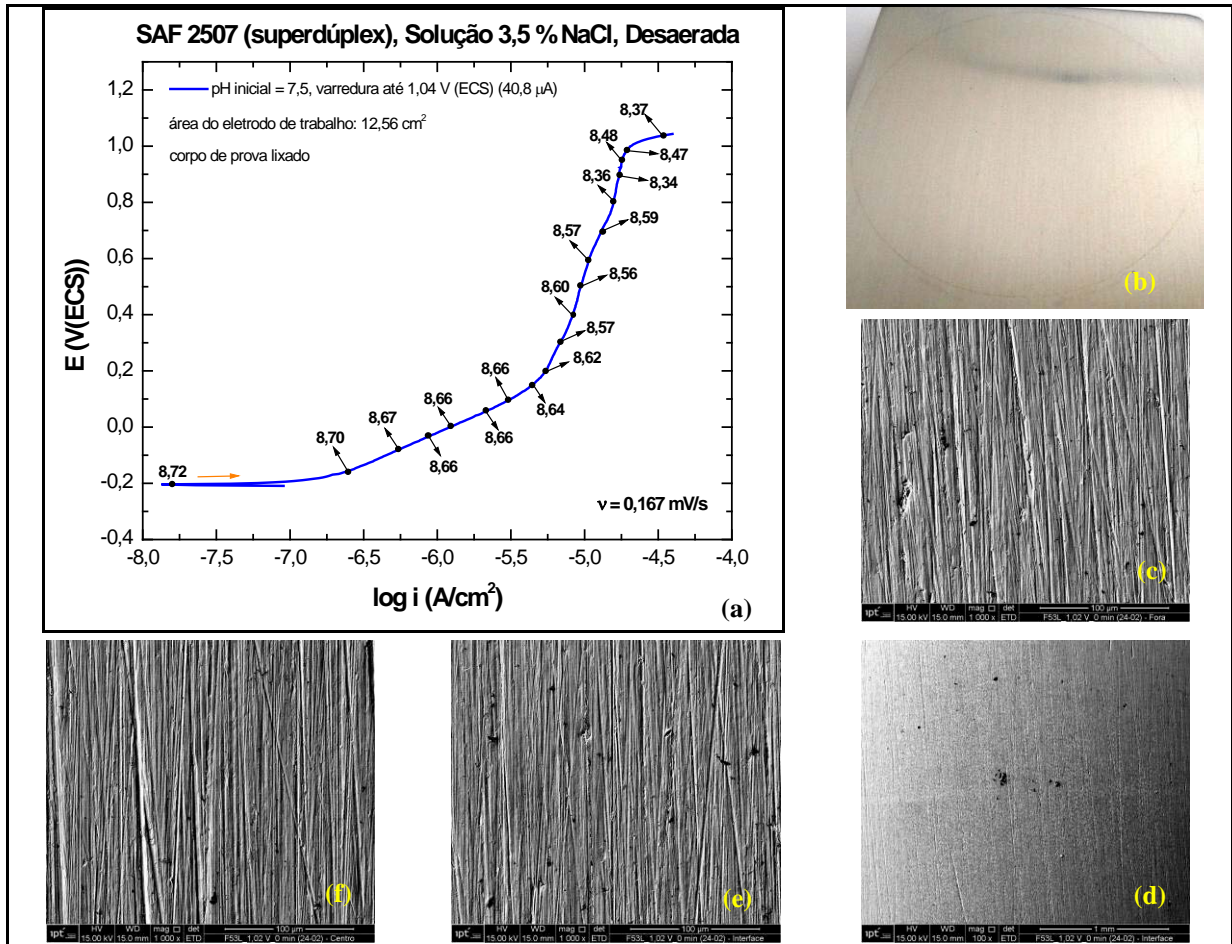
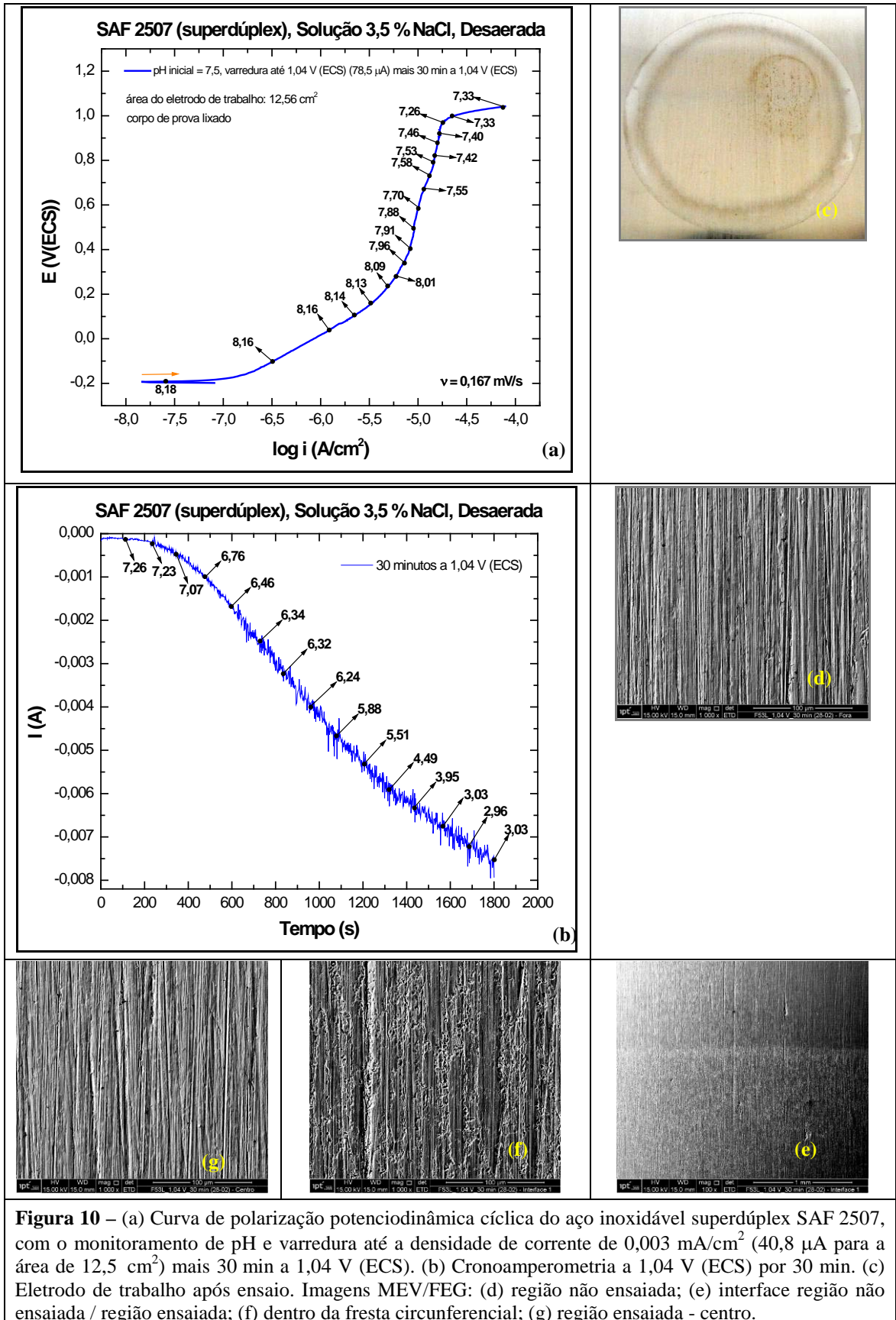


Figura 9 – (a) Curva de polarização potenciodinâmica cíclica do aço inoxidável superdúplex SAF 2507, com o monitoramento de pH e varredura até a densidade de corrente de $0,003 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ($40,8 \mu\text{A}$ para a área de $12,5 \text{ cm}^2$). (b) Eletrodo de trabalho após ensaio. Imagens MEV/FEG: (a) região não-ensaiada; (d) interface região não ensaiada / região ensaiada; (e) dentro da fresta circunferencial; (f) região ensaiada - centro.



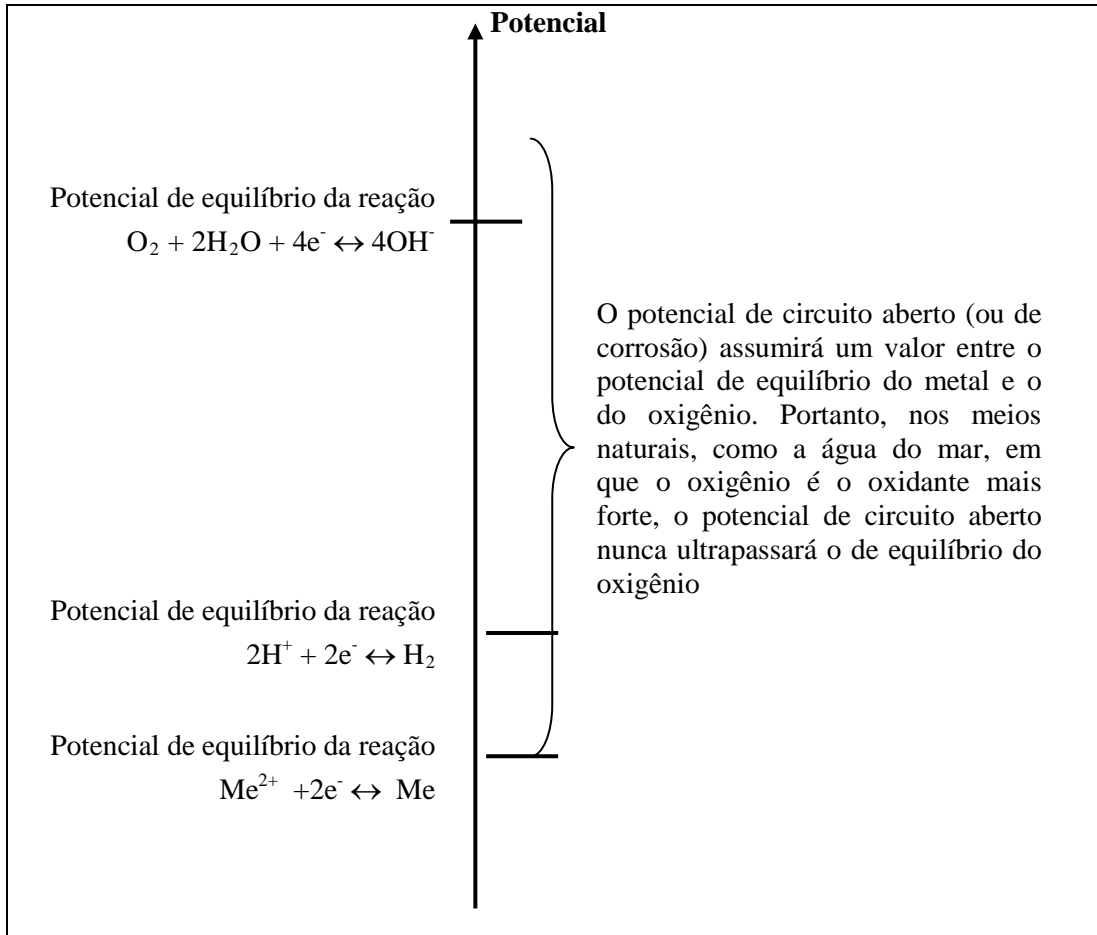


Figura 11 – Ilustração esquemática explicativa da razão do potencial de circuito aberto de um metal não poder assumir valores acima do potencial de equilíbrio do oxigênio.

Tabela 1 – Composição química do aço inoxidável superdúplex ZAF 2507

Elemento	Resultado (%)
Carbono	0,02
Silício	0,26
Manganês	0,73
Fósforo	0,02
Enxofre	< 0,01
Cromo	24,6
Níquel	7,2
Molibdênio	3,6
Nitrogênio	0,27

Tabela 2 – Constantes de hidrólise dos possíveis metais presentes nas frestas (16).

Reação	Constante
$\text{Cr}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$	$K_1 = 1,58 \cdot 10^{-4}$
$\text{Cr}(\text{OH})^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_2^+ + \text{H}^+$	$K_2 = 6,31 \cdot 10^{-7}$
$\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 3\text{OH}^-$	$K_3 = 4,0 \cdot 10^{-38}$
$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})^+ + \text{H}^+$	$K_4 = 5,0 \cdot 10^{-9}$
$\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$K_5 = 7,9 \cdot 10^{-16}$
$\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{OH})^+ + \text{H}^+$	$K_6 = 3,16 \cdot 10^{-10}$
$\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$K_7 = 1,35 \cdot 10^{-15}$
$\text{Mo}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MoO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{e}^-$	$E^\circ = +311 \text{ mV (EH}^2\text{)}$

² EH – eletrodo de hidrogênio