

Copyright 2014, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2014, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.

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

### **Estudo exploratório do sistema aço AISI 1020/NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> envolvendo potencial de circuito aberto e observações por lupa e microscópio.**

Cynthia M. Carvalho<sup>a</sup>, Larissa R. Demuner<sup>b</sup>, Eduardo Amorim<sup>b</sup>, Geissy Mendes<sup>b</sup>, Angélica Zaneze<sup>b</sup>, Renecris Lovate<sup>b</sup>, Vanderli L. Junior<sup>b</sup>, Marcelo Chagas<sup>c</sup>, Rayara Brambilla<sup>b</sup>, Rayane Nichetti<sup>b</sup>, David R. Souza<sup>d</sup>, Christiano J. G. Pinheiro<sup>d</sup>, Gilberto A. O. Brito<sup>1</sup>

#### **Abstract**

The objective of this paper is to present some results of the exploratory study combining monitoring the evolution of the open circuit potential and the evolution of surface morphology of AISI 1020 steel dipped in a solution of sodium chloride 0.6 mol L<sup>-1</sup>, using magnifying glass and optical microscope. Two sets of experiments were conducted, involving the measurement of the open circuit potential: a set of experiments with non-heat-treated steel, which took up shots through a magnifying glass, and another set of experiments with heat-treated steel, where photographs were taken with an optical microscope. The two sets of experiments led to potential curves versus time when there was a fall in potential more cathodic values, tending to a steady value. Photographs obtained for the first set of experiments with magnifying glass showed the formation of a corrosion product off from the steel surface from the bottom electrode, which in large quantities spread over the surface. In the photos taken in the second set, it was found that there was the formation of brown spots and the advancement of clear brown stain from left to right. These two processes would have resulted from the disruption of the film that grows outside the pittings.

**Keywords:** corrosion, pitting, carbon steel, NaCl.

#### **Resumo**

O objetivo deste trabalho é apresentar alguns resultados do estudo exploratório combinando o acompanhamento da evolução do potencial de circuito aberto e da evolução da morfologia da superfície de aço AISI 1020 mergulhado em solução de cloreto de sódio 0,6 mol L<sup>-1</sup>, utilizando lupa e microscópio ótico. Foram realizados dois conjuntos de experimentos, envolvendo a medida de potencial de circuito aberto: um conjunto de experimentos com aço não tratado termicamente, em que tirava-se fotos através de uma lupa; e outro conjunto de experimentos com aço tratado termicamente, em que as fotos foram obtidas com microscópio ótico. Os dois conjuntos de experimentos levaram a curvas de potencial versus tempo em que havia uma queda do potencial a valores mais catódicos, tendendo a um valor estacionário. As fotografias obtidas para o primeiro conjunto de experimentos lupa mostraram a formação de

<sup>a</sup> Pós-Graduanda, Física - UFV

<sup>b</sup> Estudante de Graduação – CCA/UFES

<sup>c</sup> Pós-Graduando, Professor – IFES/Cachoeiro do Itapemirim

<sup>d</sup> Doutor, Professor – CCA/UFES

um produto de corrosão descolado da superfície do aço a partir da parte inferior do eletrodo, o qual se espalhava em grande quantidade pela superfície. Nas fotos obtidas no segundo conjunto, verificou-se que havia a formação de pontos marrons e o avanço de uma mancha marrom clara da esquerda para a direita. Estes dois os processos seriam resultantes da dirupção do filme que cresce do lado de fora dos pites.

**Palavras-chave:** corrosão, pite, aço-carbono, NaCl.

## Introdução

A corrosão do ferro e aços é um dos tópicos mais estudados em corrosão metálica [1, 2]. Apesar disto, há ainda muitas dúvidas em relação à composição, estrutura de fase e os processos de formação e crescimento do filme e o próprio processo de corrosão [2]. Por exemplo, no estudo da corrosão de aço em soluções contendo cloreto, embora saiba-se que o aço nestas condições sofre ataque por pite, há discordâncias relativas às etapas deste processo [3, 4]. Por exemplo, para aços inoxidáveis em soluções neutras contendo cloreto, os transientes de potencial de circuito aberto consistem de quatro estágios, os quais são interpretadas de duas maneiras [3]: (a) na primeira proposta, estes estágios eram a iniciação do pite, o início do crescimento do pite, o fim do crescimento do pite e a repassivação do pite; na segunda proposta, as três primeiras etapas são idênticas da primeira proposta, porém, a quarta etapa era atribuída à descarga da capacidade interfacial na superfície repassivada. Outro exemplo de discordância na literatura relativa à corrosão de aço em soluções contendo cloreto é a respeito da reação catódica em condição de potencial de circuito aberto e com oxigênio dissolvido na solução [5]: em geral, para  $\text{pH} > 4$ , considera-se que a reação catódica é a redução de  $\text{O}_2$  a água; porém, há indícios de que na faixa de  $\text{pH}$  entre 4 e 6, a reação catódica envolvida é a redução de  $\text{H}^+$ .

Um aspecto importante do estudo da corrosão de aço em soluções contendo cloreto é a respeito da combinação de técnicas eletroquímicas e de acompanhamento de imagens *in situ*. São poucos os trabalhos tratando disto, porém, é uma combinação muito promissora para se acompanhar a evolução da morfologia da superfície e do volume do aço sofrendo corrosão por pite. Por exemplo, um estudo utilizando microtomografia de raio-x mostrou que a morfologia da propagação do pite em três dimensões é similar àquela observada em experimentos em duas dimensões [6].

O objetivo deste trabalho é apresentar alguns resultados do estudo exploratório combinando o acompanhamento da evolução do potencial de circuito aberto e da evolução da morfologia da superfície de aço AISI 1020 mergulhado em solução de cloreto de sódio  $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ , utilizando lupa e microscópio ótico. A idéia é obter subsídios para o planejamento de futuros experimentos combinando outras técnicas eletroquímicas e o uso de microscópio ótico e microscópio de força atômica.

## Metodologia

O eletrodo de trabalho era uma barra cilíndrica de aço AISI 1020 incluso em uma resina epóxi (90 minutos para a cura), com uma área exposta de  $1,34 \text{ cm}^2$ . A solução utilizada era  $\text{NaCl } 0,6 \text{ mol L}^{-1}$ , oxigenada. O eletrodo de referência era  $\text{Hg/HgO/NaOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

Os experimentos foram divididos em dois tipos: no primeiro, a barra de aço não havia sido tratada termicamente; no segundo, a barra sofreu tratamento térmico (aquecida a 900°C, por 1 hora).

Os experimentos realizados com a barra não tratada termicamente, por sua vez, foram divididos em dois tipos: no primeiro tipo, o eletrodo de trabalho era inicialmente polido com lixa d'água 600 e então mergulhado com sua superfície voltada para cima na solução de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> e registrava-se com um multímetro a evolução temporal do potencial de circuito aberto contra o eletrodo de referência; no segundo tipo de experimento, a única mudança era que após o polimento, a borda separando o aço e a resina curada eram recobertas com resina de menor tempo de cura (10 minutos). Em ambos os tipos de experimento, eram tiradas fotos da superfície do eletrodo através de uma lupa.

Nos experimentos realizados com a barra tratada termicamente, o eletrodo de trabalho era inicialmente polido com lixa d'água 600 e então mergulhado com sua superfície voltada para cima na solução de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> e registrava-se com um multímetro a evolução temporal do potencial de circuito aberto contra o eletrodo de referência. Nestes experimentos, eram tiradas fotos da superfície do eletrodo através de um microscópio.

Também foi realizada a metalografia de amostras da barra tratada termicamente e daquela não foi tratada. O procedimento foi seguinte: as amostras foram embutidas; depois realizou-se lixamentos com granulometrias 80, 120, 200, 600 e 1000; então foi realizado o polimento com pasta de alumina 0,1 µm; por fim foi realizado ataque químico com solução Nital 2% por aproximadamente 20 segundos, para a observação em microscópio.

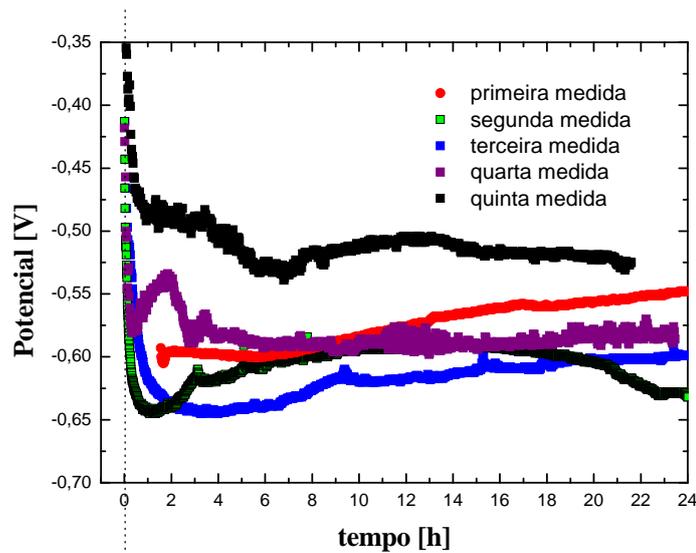
## **Resultados e discussão**

---

Abaixo serão apresentados e discutidos os resultados relativos aos dois tipos de experimentos já descritos na seção Metodologia: (a) Experimentos com a barra de aço não tratada termicamente; (b) Experimentos com a barra de aço tratada termicamente.

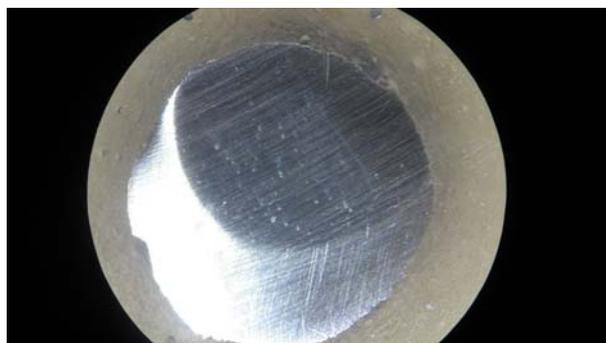
### **(a) Experimentos com a barra de aço não tratada termicamente.**

Na Figura 1, estão representadas curvas de potencial de circuito aberto versus tempo de imersão do sistema aço AISI 1020/NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup>. As três primeiras medidas de potencial de circuito aberto correspondem àquelas realizadas com a borda separando o aço e resina curada sem o recobrimento por resina de menor tempo de cura. A quarta e quinta medidas correspondem àquelas em que tal borda era recoberta com resina de menor tempo de cura. Como se pode observar, as curvas têm comportamentos semelhantes, sendo que inicialmente caem rapidamente para valores mais catódicos e então tendem a um valor estacionário. A queda se deveria à formação dos pites e o valor estacionário se deveria à constância do número de pites formados. Nas quatro primeiras medidas, o valor de potencial da região estacionária está entre -0,55 V e -0,65 V. Para a quinta, este valor está em torno -0,53 V. Esta diferença se deve à mudança do eletrodo de referência (o anterior utilizado nas outras quatro medidas apresentou problemas e não pode ser utilizado neste).



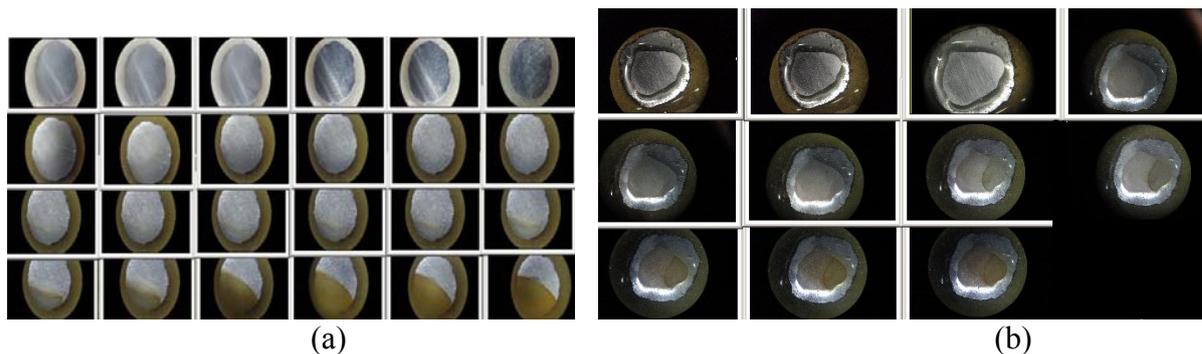
**Figura 1.** Potencial de circuito aberto versus tempo de imersão. Sistema aço AISI 1020/NaCl  $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ . As três primeiras medidas referem-se ao eletrodo de trabalho em que as bordas separando o aço da resina não forma cobertos por resina de tempo de cura curto. As duas últimas medidas referem-se ao eletrodo de trabalho com a borda coberta com resina de menor tempo de cura (10 minutos). Barras não tratadas termicamente.

Ainda sobre a Figura 1, nas duas primeiras medidas, houve problemas de diminuição do volume da solução devido ao vazamento do recipiente utilizado para o experimento. Isto levou às elevações no potencial de circuito aberto observados. No segundo experimento, quando foi repostado o volume perdido, o potencial de circuito aberto voltou a cair. No quarto e quinto experimentos, verifica-se que o potencial de circuito aberto claramente tende a um valor estacionário. Isto se deve ao fato de a borda separando o aço e a resina ter sido protegida com resina de curto tempo de cura. Esta proteção na borda evita a corrosão por fresta, diminuindo em muito a quantidade de produto de corrosão descolado da superfície do aço, como será visto mais adiante. A presença de tal produto de corrosão descolado em grande quantidade afeta o comportamento do potencial de circuito aberto na terceira medida (sem proteção na borda aço/resina), fazendo-o aumentar. A presença de grande quantidade deste filme descolado também contribui para o aumento do potencial na primeira e segunda medidas.



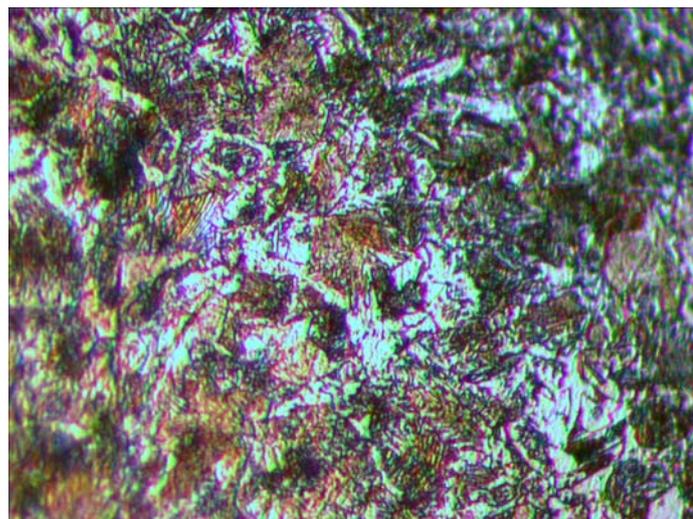
**Figura 2.** Imagem do eletrodo de trabalho em que a borda separando o aço da resina não foi recoberta por resina de tempo de cura curto, antes do mergulho. Barra não tratada termicamente.

Como já descrito na metodologia, foram tiradas fotos da superfície do eletrodo de aço através de uma lupa (com aumento de 20 vezes) durante as medidas de potencial de circuito aberto. Na Figura 2, está, para comparação, a imagem do eletrodo de trabalho em que a borda aço/resina não foi recoberta por resina de tempo de cura curto, antes do mergulho. Na Figura 3, estão as imagens do eletrodo de trabalho para diferentes tempos de imersão, durante 24 horas, da terceira (a) e quarta (b) medidas.



**Figura 3.** (a) Imagens do eletrodo de trabalho em que a borda separando o aço da resina não foi recoberto por resina de tempo de cura curto, depois do mergulho. (b) Imagens do eletrodo de trabalho com as bordas cobertas com resina de tempo de cura curto, depois do mergulho. Barras não tratadas termicamente.

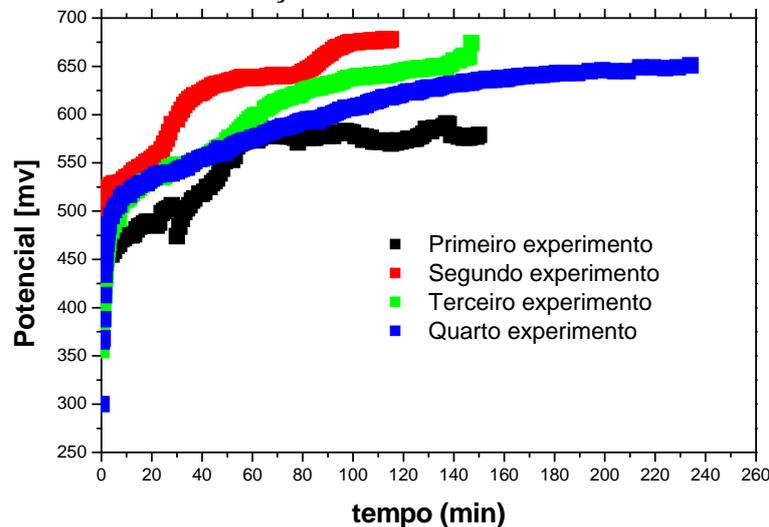
Na Figura 3a, verifica-se a formação de um produto de corrosão descolado da superfície do aço a partir da parte inferior do eletrodo, o qual se espalha em grande quantidade pela superfície. Na Figura 3b, verifica-se comportamento similar, porém, a quantidade de produto de corrosão descolado da superfície do aço é menor. O motivo disto é o uso de resina de tempo curto de cura sobre a borda aço/resina que evita a corrosão por fresta que ocorre na terceira medida.



**Figura 4.** Micrografia de amostra da barra aço não tratado termicamente. Aumento de 600 vezes.

Na figura 4, está a micrografia da amostra sem tratamento. A amostra apresenta tamanho de grão pequeno, com a fase cementita melhor distribuída. Isto confere melhor característica mecânica, porém, pior de um ponto de vista da resistência à corrosão.

**(b) Experimentos com a barra de aço tratada termicamente.**



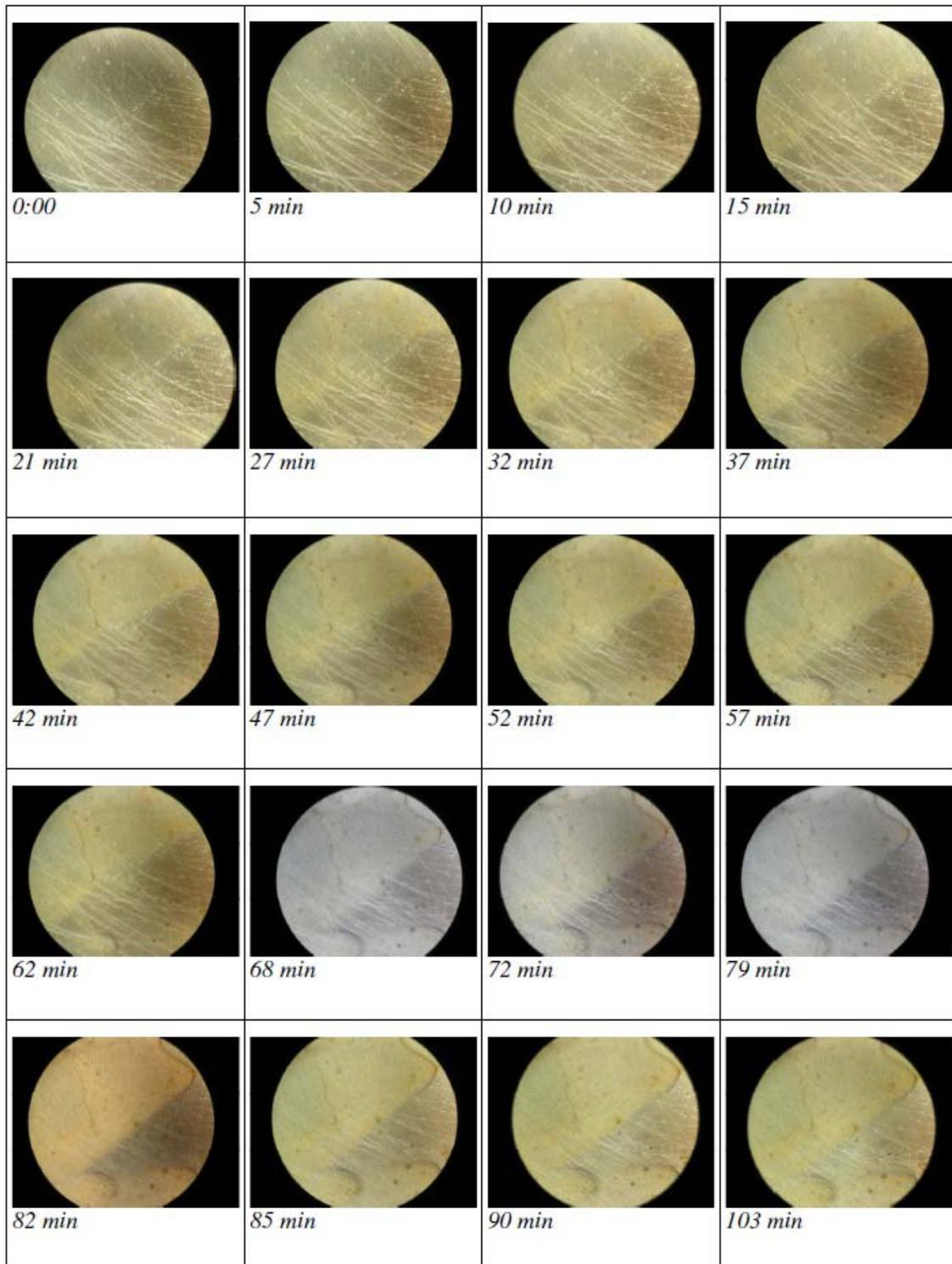
**Figura 5.** Potencial de circuito aberto versus tempo de imersão. Sistema aço AISI 1020/NaCl  $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ . Barra tratada termicamente.

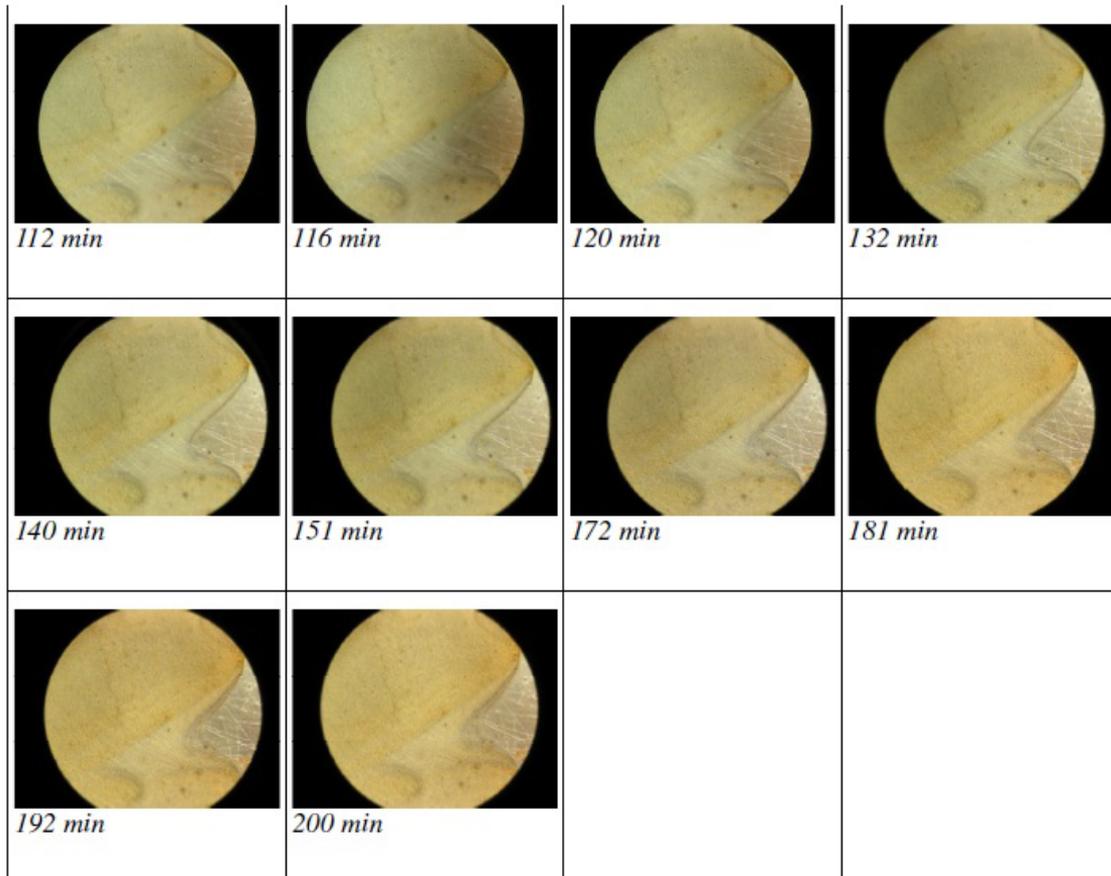
Na Figura 5, estão representadas curvas de potencial de circuito aberto versus tempo de imersão do sistema aço AISI 1020/NaCl  $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ , com barra tratada termicamente. Os valores de potencial estão com sinal invertido (na verdade, eles são negativos). Como se pode observar, as curvas têm comportamentos semelhantes, sendo que inicialmente caem rapidamente para valores mais catódicos (lembrando mais uma vez que o sinal está invertido) e então tendem a um valor estacionário como no caso analisado no item (a).

Como já descrito na metodologia, foram tiradas fotos da superfície do eletrodo de aço através de um microscópio ótico (com aumento de 300 vezes) durante as medidas de potencial de circuito aberto. Na Figura 6, estão representadas as imagens mostrando a evolução da superfície do eletrodo de trabalho depois do mergulho em solução. Nela verifica-se, primeiramente, a formação de pontos marrons, que vão se multiplicando sobre a superfície conforme passa o tempo. Estes pequenos pontos corresponderiam ao crescimento de óxido. Além disto, observa-se o avanço de uma mancha marrom clara da esquerda para a direita. Esta mancha corresponderia à formação de um filme descolado que se espalha pela superfície do eletrodo de aço.

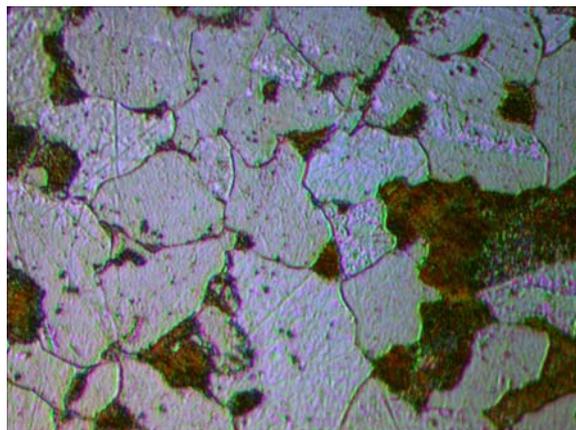
Ambos os processos seriam resultantes da dirupção do filme [7] que cresce do lado de fora dos pites. Tanto no caso analisado nesta seção como na seção (a), considera-se que ocorrem dois processos no sistema aço carbono/solução de NaCl: a corrosão localizada devido aos pites; e a corrosão generalizada fora dos pites. Ambos os processos estariam inter-relacionados.

No processo de dirupção, estariam presentes o filme remanescente colado ao metal e o filme dirupto [7]. Este filme dirupto sofreria dissolução e recristalização, formando, nos casos estudados neste trabalho, os pontos marrons observados no microscópio (crescimento de óxido) e a mancha marrom clara observada (filme descolado).





6. Imagens do eletrodo de trabalho depois do mergulho. Barras tratada termicamente.



**Figura 7.** Micrografia de amostra da barra aço tratado termicamente. Aumento de 600 vezes.

Na Figura 7, está representada a micrografia da amostra de barra de aço tratada termicamente. A amostra tratada apresenta grandes regiões de ferrita (fase mais clara) que tem

como característica ser um material muito macio, característica indesejada para um aço estrutural. Ela possui um tamanho maior de grão, que implica em menores taxas de corrosão.

## Conclusões

Foram realizados dois conjuntos de experimentos, combinando medidas de potencial livre de corrosão e acompanhamento da mudança da superfície de aço em solução de NaCl através de lupa e microscópio.

O conjunto de experimentos com aço não tratado termicamente levou a curvas de potencial versus tempo em que havia uma queda do potencial a valores mais catódicos, tendendo a um valor estacionário. As fotografias obtidas a partir de uma lupa mostraram a formação de um produto de corrosão descolado da superfície do aço a partir da parte inferior do eletrodo, o qual se espalhava em grande quantidade pela superfície.

O conjunto de experimentos com tratado termicamente levou a curvas de potencial versus tempo análogas àquelas do primeiro conjunto de experimentos. Nas fotos obtidas através de microscópio ótico, verificou-se que inicialmente havia a formação de pontos marrons (correspondentes ao crescimento de óxido), que foram se multiplicando sobre a superfície conforme passa o tempo. Também foi observado o avanço de uma mancha marrom clara da esquerda para a direita, a qual corresponderia à formação de um filme descolado que se espalha pela superfície do eletrodo de aço. Estes dois os processos seriam resultantes da interrupção do filme que cresce do lado de fora dos pites.

## Referências bibliográficas

- [1] CÁCERES, L.; VARGAS, T.; HERRERA, L. "Influence of pitting and iron oxide formation during corrosion of carbon steel in unbuffered NaCl solutions". *Corrosion Science* 51 (2009) 971–978.
- [2] XU, W.; DAUB, K.; ZHANG, X.; NOEL, J. J.; SHOESMITH, D. W.; WREN, J.C. "Oxide formation and conversion on carbon steel in mildly basic solutions". *Electrochimica Acta*, 54 (2009) 5727–5738.
- [3] BERTHOMÉ, G.; MALKI, B.; BAROUX, B. "Pitting transients analysis of stainless steels at the open circuit potential". *Corrosion Science* 48 (2006) 2432–2441.
- [4] DONG, Z. H.; SHI, W.; GUO, X. P. "Initiation and repassivation of pitting corrosion of carbon steel in carbonated concrete pore solution". *Corrosion Science* 53 (2011) 1322–1330.
- [5] CÁCERES, L.; VARGAS, T.; PARRA, M. "Study of the variational patterns for corrosion kinetics of carbon steel as a function of dissolved oxygen and NaCl concentration". *Electrochimica Acta* 54 (2009) 7435–7443.
- [6] GHAHARI, S. M.; DAVENPORT, A. J.; RAYMENT, T.; SUTER, T. TINNES, J. P.; PADOVANI, C.; HAMMONS, J. A.; STAMPANONI, M.; MARONE, F.; MOKSO, R. "In situ synchrotron X-ray micro-tomography study of pitting corrosion in stainless steel". *Corrosion Science* 53 (2011) 2684–2687.
- [7] D'ALKAINE, C. V.; GARCIA, C. M.; BRITO, G. A. O.; PRATTA, P. M. P.; FERNANDES, F. P. "Disruption processes in films grown and reduced electrochemically on metals", *Journal of Solid State Electrochemistry*, 11 (2007) 1575-1583.