



ANÁLISE TERMODINÂMICA DE FILMES SUPERFICIAIS DO AÇO INOXIDÁVEL

Ivan N. Bastos

Centro Federal de Educação Tecnológica – CEFET-MG

CEP 36700-000 – Leopoldina – MG, Brasil – e-mail: bastos@cefetleo.com.br

Mônica C. de Andrade

Instituto Politécnico de Nova Friburgo – UERJ

CEP 22630-050 – Nova Friburgo – RJ, Brasil e-mail: monivan@domain.com.br

José A. C. Ponciano

Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – COPPE/UFRJ

CEP 21945-970 – Rio de Janeiro – RJ, Brasil – e-mail: ponciano@metalmat.ufrj.br

Tsuneharu Ogasawara

Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – COPPE/UFRJ

CEP 21945-970 – Rio de Janeiro – RJ, Brasil – e-mail: ogasawat@metalmat.ufrj.br

Resumo. Neste trabalho construiu-se o diagrama termodinâmico $Eh \times pH$ considerando o aço inoxidável como solução sólida ideal em meio aquoso. A partir destes dados traçou-se o diagrama de solubilidade em relação ao pH das fases principais que compõem o filme formado a 25 e 120 °C. Adicionalmente calculou-se a energia livre de Gibbs da liga metálica considerando-a como uma solução sólida regular. A partir da obtenção das fases previstas foram brevemente discutidas algumas questões relativas a dois mecanismos básicos da corrosão sob tensão que baseiam-se diretamente nas características dos filmes formados.

Palavras-chave: Estudo termodinâmico, Filmes superficiais, Aço inoxidável

1. INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis são amplamente empregados em diversos ambientes devido à elevada resistência à corrosão. Em muitas condições o aço encontra-se no estado passivo, caracterizado pela presença de filmes que reduzem o avanço da corrosão. A passivação ocorre quando o metal imerso no eletrólito não se corrói intensamente mesmo para uma forte polarização anódica. Nestas condições existe uma grande tendência termodinâmica para reação que, entretanto, não é proporcional à taxa de corrosão observada. A passivação promovida pelo filme superficial não é ainda um fenômeno totalmente esclarecido e apresenta um papel fundamental na corrosão localizada (pite, crêvice e corrosão sob tensão). Um metal no estado passivo apresenta uma pequena densidade de corrente anódica média e os produtos formados estão sujeitos a diversos fenômenos relacionados com a resistência à corrosão. Dentre estes estão a própria solubilidade dos filmes nos meios, o envelhecimento e os processos de ruptura e repassivação.

A caracterização dos filmes formados nos aços inoxidáveis se baseia principalmente na análise elementar, e não na identificação dos compostos presentes. Isto se deve às técnicas de análise que, em sua maioria (Auger, EDS, Infra-Vermelho...) detectam apenas a existência dos elementos ou suas ligações. A análise termodinâmica, por sua vez, permite estudá-los teoricamente complementando as informações obtidas experimentalmente.

O primeiro mecanismo referente à corrosão sob tensão considerava a existência de taxas diferenciadas de corrosão na presença e ausência do filme passivo (Ford, 1990). Entretanto, em alguns sistemas, a razão entre as densidades de corrente de dissolução para o metal com filme e sem filme não foi capaz de prever a suscetibilidade à corrosão sob tensão. Este mecanismo apresenta uma velocidade de propagação da trinca diretamente proporcional à densidade de corrente do metal nu, usando-se a lei de Faraday para cálculo de uma perda de massa localizada.

Uma das teorias recentes sobre corrosão sob tensão (Newmann, 1992) retoma o efeito da dissolução seletiva proposto como um aspecto atuante na suscetibilidade ao trincamento, ainda na década de 60, e posteriormente abandonado. As condições prescritas para formação do filme ocorreriam próximas do equilíbrio. Desta forma, a dissolução poderia ser facilitada pelo aumento da solubilidade dos compostos formados quando houvesse trincamento.

Outras formas de corrosão localizada como pite e crêvice também estão intimamente relacionados com as propriedades dos filmes superficiais. Estes casos de corrosão em célula oclusa, onde o acesso do oxigênio é restrito, se relacionam com filmes de menor resistência, seja de menor espessura ou de estrutura diferenciada, propiciando uma severa dissolução metálica.

De tudo isto nota-se o papel relevante destinado aos filmes superficiais, seus aspectos físico-químicos e eletroquímicos. O aspecto da estabilidade termodinâmica dos filmes, tanto em relação à temperatura, teor de oxigênio e pH, é ainda pouco pesquisado em relação à corrosão sob tensão.

2. CONSTRUÇÃO DOS DIAGRAMAS

Empregou-se o programa "HSC Chemistry for Windows 3.0 Programs" na seção Potencial-pH, utilizando sua base de dados termodinâmicos. Incorporou-se ao programa os valores de energia livre da liga de aço inoxidável ABNT 304 e a entalpia de formação tratando-a como uma solução sólida ideal e regular. Estas fontes adicionais foram obtidos na literatura apropriada (Wagman, 1968; Parker et al., 1971; Barner & Scheuermann, 1978; Barin et al., 1977; Barin et al., 1977). As equações termodinâmicas utilizadas na incorporação são "Eq. (1)":

$$\Delta G_{id}^M = RT (\sum N_i \ln N_i), H_{id}^M = 0 \quad (1)$$

Sendo N_i a fração molar para a solução sólida ideal.

Após a construção dos diagramas Eh x pH ideal foram elaborados os diagramas de solubilidade a 25 e 120°C. Nestes diagramas a solubilidade é expressa em $p_i = -\log a_i$ em analogia ao $pH = -\log [H^+]$. Para o tratamento do aço inoxidável como solução regular varreu-se uma ampla faixa de valores de entalpia de formação, relacionando-as com observações experimentais de incidência de pites em função do potencial eletroquímico.

3. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

A composição química do aço inoxidável austenítico é apresentada na "Tabela 1". Este aço foi solubilizado a 1050 °C por uma hora em atmosfera de argônio e resfriado em água a temperatura ambiente. Para os ensaios de polarização foi utilizada uma solução 1 M NaCl acidificada com 1 M HCl para ajuste do pH a 0,50. Polarizou-se o corpo-de-prova com controle potencioestático a

diversos potenciais catódicos em célula eletroquímica a três eletrodos. Subseqüentemente examinou-se as corrosões por pites presentes nas amostras com auxílio de microscopia ótica com aumento máximo de cinco vezes. A área exposta de cada corpo-de-prova foi de aproximadamente 1 cm².

Tabela 1 . Composição química em peso dos elementos de liga determinados por via úmida e a classificada pela ASM.

Elemento (%)	C	Cr	Ni	Mo	Si	S	Mn	Fe
Experimental	0,06	18,95	8,03	0,03	0,47	0,005	1,40	restante
ASM	<0,08	-----	8,0-10,5	-----	<1,0	<0,03	<2,0	-----

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Supondo que a liga metálica Fe-Cr-Ni, genericamente chamada de 18-8, possa ser representada por uma liga com composição aproximada Fe₇₀Cr₂₀Ni_{7,5} Mn_{1,4}Si (em fração atômica) construiu-se o diagrama para a solução sólida ideal (“Fig. 1”). Nas condições consideradas de pressão atmosférica e presença de oxigênio o diagrama prevê a existência de vários compostos tais como Cr₂O₃, Fe₂O₃, MnO e NiO.Fe₂O₃. Muitas destas espécies já foram identificadas experimentalmente Nisbet et al., 1993 e Harrington et al., 1985 empregando diferentes técnicas. A partir destes diagramas foi possível construir as curvas de solubilidade (p_i x pH) em função da temperatura, sob condições de equilíbrio termodinâmico. Estes diagramas estão apresentados para a temperatura de 25 °C (“Fig. 2”) e 120°C (“Fig. 3”).

Observa-se que os produtos formados são mais solúveis a 120 °C que a 25°C em ambiente aerado. Da mesma forma a corrosão sob tensão ocorre mais facilmente a 120°C que em 25°C sob quaisquer condições de aeração. Este aumento da solubilidade pode ser visualizado pela redução da área de estabilidade das fases sólidas. Traçando-se o diagrama de solubilidade para a condição de ausência de O₂ percebe-se uma redução do campo de predominância das fases oxidadas. Isto é, os filmes tornam-se mais solúveis, prevalecendo a existência de espécies dissociadas (ver por exemplo a “Fig.4 “). Assim sendo, o filme é menos protetor permitindo uma dissolução assistida pela solubilidade mais intensa do que a existente em meio aerado.

É interessante notar que a maior solubilidade encontrada no meio aerado a 120 °C não é tão maior que a existente em meio aerado a temperatura ambiente. Desta forma, os fatores mecânicos devem permanecer muito atuantes na promoção do trincamento, a despeito da crescente solubilidade. Em meio desaerado a 25°C, por outro lado, percebe-se a predominância das espécies dissolvidas, o que está de acordo com a corrosão por pite que avança simplesmente por dissolução nas células oclusas. Neste aspecto a previsão termodinâmica reflete bem o comportamento de dissolução observada em células oclusas a temperatura ambiente, e também não reduz o trincamento a uma simples dissolução a 120 °C.

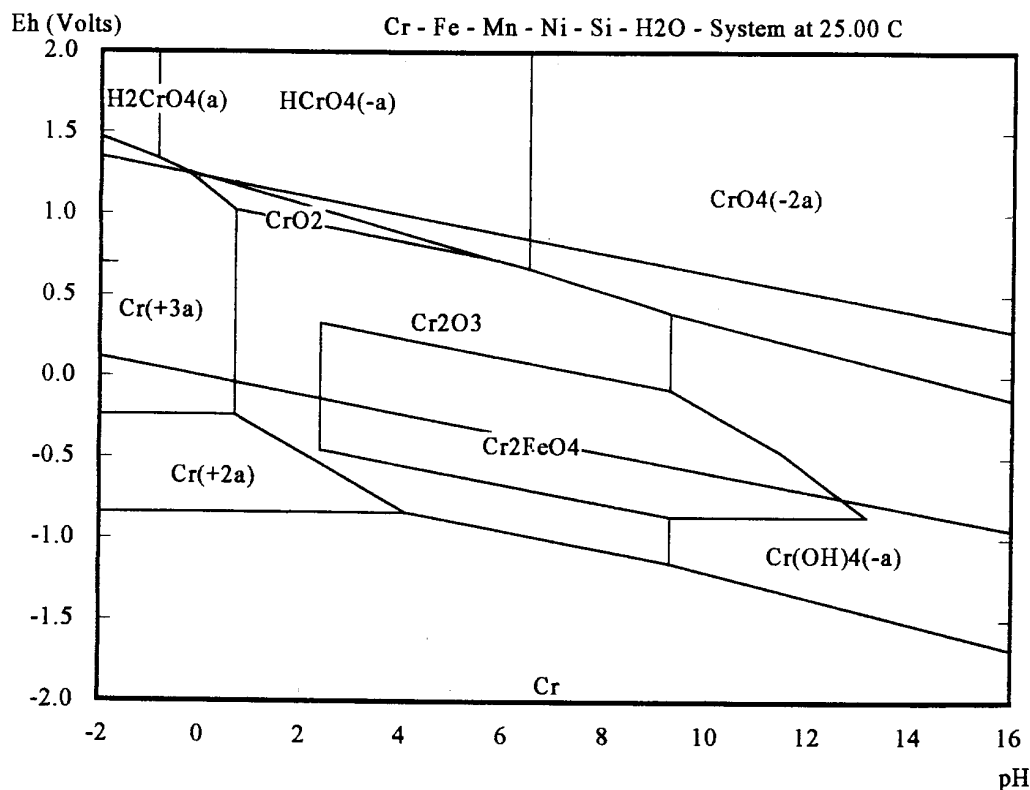


Figura 1 - Diagrama Eh x pH para liga tratada como solução sólida ideal na presença de 0,21 atm de O₂ a 25°C.

O tratamento da liga 304 como uma solução sólida ideal nem sempre é uma boa aproximação pois não permite identificar a região de estabilidade da própria liga. Na prática é possível encontrar a liga como uma fase estável, principalmente se está sujeita à polarização catódica, garantido a sua imunidade termodinâmica. Uma das formas de melhorar este tratamento é considerá-la como uma solução sólida regular, isto é, com ΔH de formação diferente de zero. Entretanto, neste caso temos uma indefinição do valor desta entalpia de formação. Esta indefinição se resolve empregando exaustivos métodos experimentais calorimétricos, ou baseando-se em medidas experimentais indiretas que permitam estimar a adequação do valor escolhido de ΔH_f .

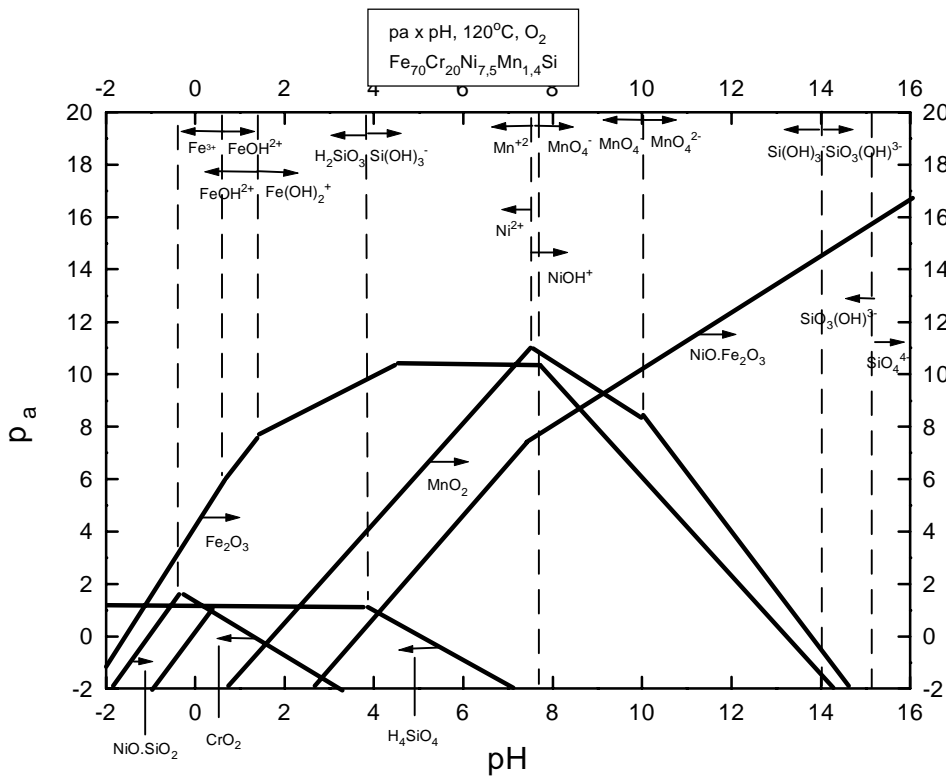


Figura 4 - Diagrama de solubilidade p_a x pH na presença de $0,21 \text{ atm}$ de O_2 a $120^{\circ}C$.

Na presença de uma atmosfera aerada e com cloretos, e ainda na ausência de tensionamento mecânico e oclusão física, a forma dominante de corrosão sofrida pelo aço inoxidável a temperatura ambiente é a corrosão por pites.

Na consideração da liga metálica como uma solução sólida regular, testou-se uma grande faixa de valores de ΔH_f (de -162 a -1354 Kcal/mol) e construiu-se os diagramas Eh x pH . Para evitar o emprego de exaustivos métodos calorimétricos na determinação da entalpia de formação optou-se por identificá-la com o potencial da fronteira entre a liga metálica na imunidade e as fases dissolvidas a um pH fixo comparando com os diagramas construídos com diversos valores de entalpia de formação. A região de imunidade da liga surge em potenciais mais catódicos que o de corrosão.

Como critério para escolha do ΔH_f que melhor correlaciona-se com as observações experimentais polarizou-se por uma hora amostras do aço inoxidável em meio ácido com cloreto examinando-se a ocorrência de corrosão. A "Fig. 5" mostra o número de pites contados após a exposição. Para potenciais aplicados externamente inferiores a $-0,237 V_H$ não há corrosão, havendo uma proteção catódica. Este potencial representa aproximadamente a fronteira de existência da liga como uma fase estável em pH 0,50. Com o potencial e pH correspondente a esta situação foi então identificada a solução sólida regular de entalpia com -1354 Kcal/mol como o diagrama que melhor se ajusta às observações experimentais (ver "Fig. 6").

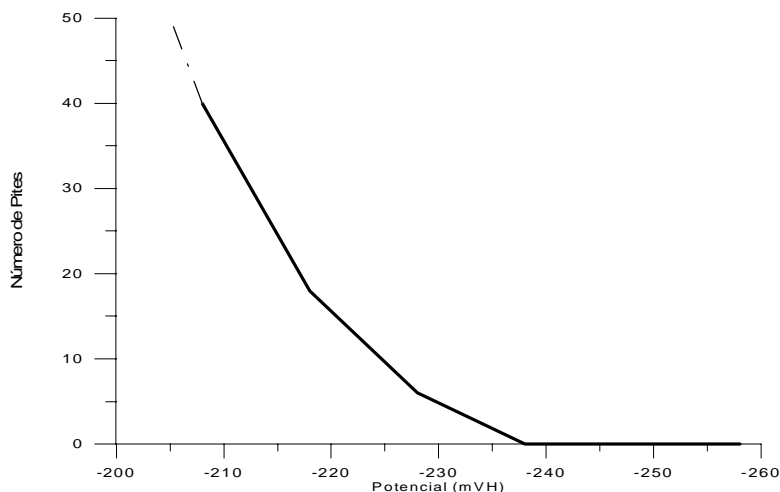


Figura 5 - Número de pites em função do potencial catódico aplicado. (E proteção = - 0,24 V_h).

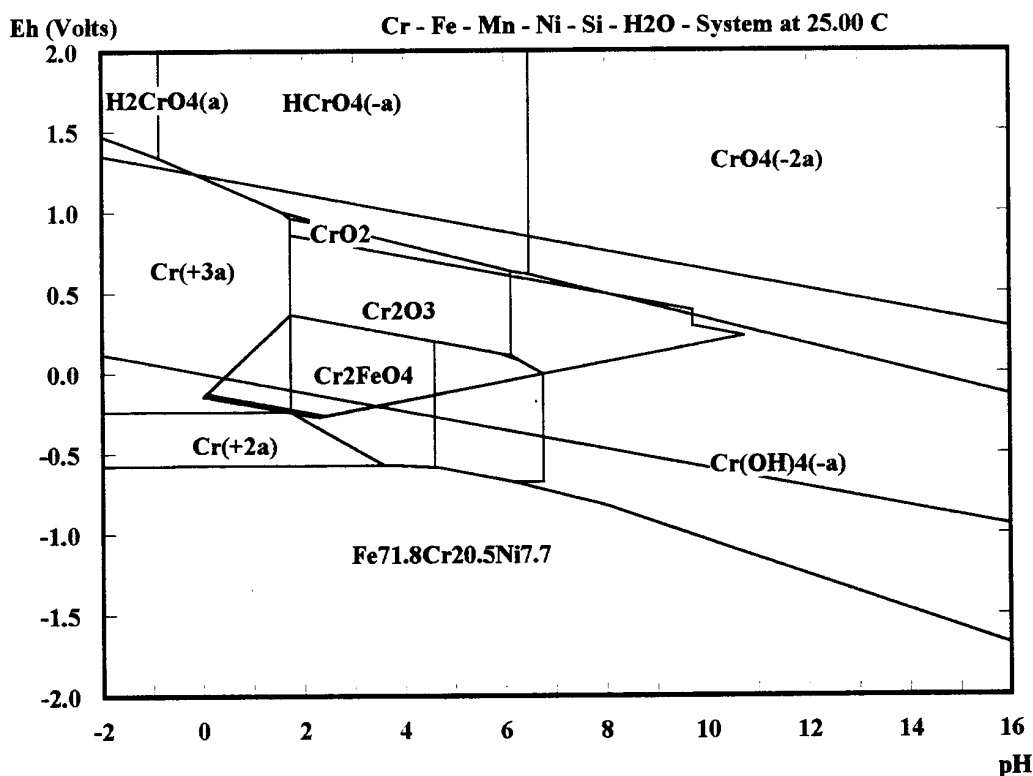


Figura 6 - Diagrama Eh x pH para o aço inoxidável tratado como uma solução sólida regular com ΔH_f de - 1354 Kcal/mol.

Como para toda análise termodinâmica a correlação da previsão com a comprovação experimental só é elevada se não houver impedimentos de ordem cinética. Buscou-se na literatura a confirmação da existência das principais fases presentes nos diagramas. Entretanto, outras dificuldades surgiram pela escassez de resultados adequados, haja vista a extensa possibilidade de combinações de técnicas de análise, meio e materiais possíveis. Nibet et al. (1993) encontraram uma camada esponjosa à frente da trinca de corrosão sob tensão rica em cromo e pobre em ferro, revelando características de dissolução preferencial de determinadas fases a temperatura próxima de 120°C. Harrington et al. (1985), por outro lado, determinaram a presença de óxido de ferro em

regiões do diagrama que prevê a predominância de óxido de cromo a temperatura ambiente. Esta formação deve, muito provavelmente, ser controlado por fatores cinéticos. Uma grande vantagem da análise termodinâmica é a previsão dos compostos que podem existir, mas por diversos fatores, dentre eles a imprecisão e a faixa de detecção dos equipamentos, não são comprovados experimentalmente.

Bracconi & Nyborg (1998), em artigo recente, propõem duas configurações possíveis de disposição das fases oxidadas, sem entretanto poder decidir a mais provável, conforme mostra a “Fig. 7”. De qualquer forma, em ambas as situações, as fases ricas em Fe e Mn que se posicionam nas camadas mais externas apresentam a coincidência de serem também as fases de maior estabilidade prevista nos diagramas $\text{pH} \times \text{pH}$ (ver “Fig. 2-4”).

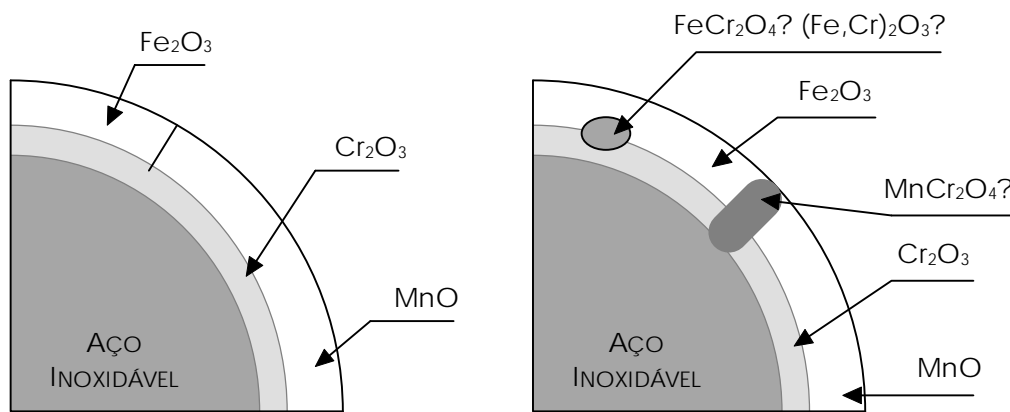


Figura 7 - Configurações possíveis dos óxidos superficiais no aço inoxidável (Bracconi et al., 1998).

A dissolução anódica é um processo fundamental em todos os tipos de corrosão, pois só assim a fronteira ambiente-metal pode avançar para o interior da estrutura cristalina. Contudo, a complexa interação desta dissolução com a deformação mecânica, potencial e geometria irá determinar a morfologia do ataque, respectivamente em corrosão sob tensão, pites e crêvice.

Estudos posteriores com atenção especialmente voltada para os filmes formados a partir de elementos minoritários na liga poderiam fornecer subsídios importantes para confirmar a validade dos mecanismos de corrosão sob tensão que se apoiam nas características dos filmes como promotores da corrosão sob tensão. Estes mecanismos são os de dissolução seletiva retomado por Newmann (1992) e o de aumento de mobilidade superficial proposto por Galvele (1996). O primeiro considera como fator crucial em sua formulação a possibilidade de dissolução (generalizada ou de apenas uma fase), onde a solubilidade é bastante importante pela capacidade de facilitar ou restringir a dissolução. O segundo modelo considera que a temperatura de fusão dos produtos formados forneceria o critério de suscetibilidade à corrosão sob tensão, pois o avanço da trinca se daria pela difusão na superfície. Como o coeficiente de difusão superficial depende diretamente da temperatura absoluta de fusão, seria possível inferir a suscetibilidade a partir dos compostos formados na interface metal-eletrólito, a partir da análise termodinâmica.

CONCLUSÕES

O estudo termodinâmico revelou as fases com maior possibilidade termodinâmica de ocorrência na superfície metálica, cuja comprovação experimental é parcialmente apresentada na literatura. As fases sólidas principais são Cr_2O_3 , Cr_2FeO_4 , CrO_2 , Fe_3O_4 e $\text{NiO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Além disto, foi possível avaliar teoricamente a região de solubilidade destas fases para duas condições distintas de suscetibilidade a corrosão sob tensão. Nestes casos, a elevação da solubilidade a 120°C e em meio

desaerado reforça o aspecto do mecanismo que considera a dissolução seletiva como etapa fundamental.

REFERÊNCIAS

- Barin, I. e Knacke, O. 1977, Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Spring-Verlag, Dusseldorf, 861.
- Barin, I.; Knacke, O. e Kubaschewski, O. 1977, idem, Supplement, Spring-Verlag, Dusseldorf, 861.
- Barner, H. E e Scheuermann, R. V. 1978, Handbook of Thermochemical Data for Compounds and Aqueous Species - John Willey & Sons, Inc. Nova Iorque.
- Braconi, P and Nyborg, L., 1998, Quantitative Phase Analysis and Thickness Measurement of Surface-Oxide Layers in Metal and Alloy Powders by the Chemical Granular Method, Applied Surface Science, Vol. 133, pp. 129-147.
- Ford, F. P., 1990, "Slip Dissolution Model" - In: D. Desjardin e R. Oltra, Corrosion Sous Contraint, Les Editions de Physique, Bombannes.
- Galvele, J. R., 1996, Application of the Surface-Mobility Stress Corrosion Cracking Mechanism to Nuclear Materials, Journal of Nuclear Materials, Vol. 229, pp.139-148.
- Harrington, D. A. et al., 1985, Films Formed on Well-Defined Stainless Steel Single-Crystal Surfaces in Oxygen and Water: Studies of the Plane by LEED, Auger and XPS, Corrosion Science, Vol. 25. N. 10, pp.849-869.
- Metals Handbook, 1996, Vol 2 e 13, ASM, Ohio.
- Newmann, R. C., 1992, A Theory of Secondary Alloying Effects on Corrosion and Stress Corrosion Cracking, Corrosion Science, v. 33, N.10, pp.1653-1657.
- Nisbet, W. J. et al., A , 1993, Transmission Electron Microscopy Study of Stress Corrosion Cracking in stainless Steels, Corrosion Science, Vol. 35, N. 1-4, pp.457-469.
- Parker, V. B. et al. NBS Technical Note 270-6, Select Values, National Bureau of Standard, Washington, D.C., 20234.
- Wagman, D. D. et al. 1971, NBS Technical Note 279-3, Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, National Bureau of Standards, Washington, D.C. 20234, 270, (1968)

THERMODYNAMIC ANALYSIS OF SURFACE FILMS OF STAINLESS STEEL

Abstract. In this work the thermodynamic diagrams E_h x pH were determined considering the stainless steel as an ideal solid solution in aqueous medium. From these data the solubility diagram with respect of pH were constructed for the main phases present on film for 25 and 120°C. Furthermore, the Gibbs free energy of the metallic alloy as a regular solid solution were calculated. Some questions concerning the basic mechanism of stress corrosion cracking and the intrinsic characteristic of films are discussed.

Key-Word: Thermodynamic, Surface films and Stainless steel.