

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

DEPARTAMENTO DE MECÂNICA

CURSO SUPERIOR DE ENGENHARIA MECÂNICA

KAIO LINCOLN KELLER DANILISZYN

**ANÁLISE DO POTENCIAL DE REPOUSO E TAXA DE CORROSÃO
EM ÁCIDO SULFÚRICO 0,1 MOLAR E ÁCIDO OXÁLICO 0,1 MOLAR
DE UM AÇO AISI 1020 SUBMETIDO A PROCESSO DE
ENCRUAMENTO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

PONTA GROSSA

2013

KAIO LINCOLN KELLER DANILISZYN

**ANÁLISE DO POTENCIAL DE REPOUSO E TAXA DE CORROSÃO
EM ÁCIDO SULFÚRICO 0,1 MOLAR E ÁCIDO OXÁLICO 0,1 MOLAR
DE UM AÇO AISI 1020 SUBMETIDO A PROCESSO DE
ENCRUAMENTO**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado como requisito parcial à
obtenção do título de Bacharel em
Engenharia Mecânica, do Departamento de
Mecânica, da Universidade Tecnológica
Federal do Paraná, Campus Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Oscar Regis Junior

Coorientadora: Prof. Ma. Sandra Mara
Kaminski Tramontin

PONTA GROSSA

2013



TERMO DE APROVAÇÃO

ANÁLISE DO POTENCIAL DE REPOUSO E TAXA DE CORROSÃO EM ÁCIDO SULFÚRICO 0,1 MOLAR E ÁCIDO OXÁLICO 0,1 MOLAR DE UM AÇO AISI 1020 SUBMETIDO A PROCESSO DE ENCRUAMENTO

por

KAIO LINCOLN KELLER DANILISZYN

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi apresentado em 11 de setembro de 2013 como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Mecânica. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dr. Oscar Régis Junior

Orientador

Prof. Dr. Ivanir Luiz de Oliveira

Membro Titular

Prof. Dr. Denilson José Marcolino de Aguiar

Membro Titular

Prof. Dr. Luiz Eduardo Melo Lima
Responsável pelos Trabalhos
de Conclusão de Curso

Prof. Dr. Thiago Antonini Alves
Coordenador do Curso de
Engenharia Mecânica

– O Termo de Aprovação assinado encontra-se na Coordenação do Curso –

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, o maior dos Orientadores, fonte de sabedoria e infinita bondade, por ter-me concedido saúde, inteligência e capacidade para vencer mais este desafio.

A toda minha família, em especial aos meus pais e meu irmão, pelo apoio incondicional, em todas as horas, por terem me dado força e sustentabilidade financeira. Aproveito também, para agradecer todo aporte que me deram em casa, amor dedicado e por terem desde a infância me mostrado a importância do estudo e trabalho.

A meu Pai e minha Mãe, também pelo seu exemplo de integridade, profissionalismo e conhecimento técnico em suas respectivas Áreas, Mecânica e Administrativa, que, por muitas vezes serviram-me como “bibliotecas vivas”, para minhas consultas, auxílio e quando necessário corrigindo-me e orientando-me de forma brilhante.

Aos meus Avós e minha Bisavó por todo carinho e acolhida.

Aos meus amigos, pelo companheirismo nos momentos de alegria e de dificuldade.

Ao meu Professor Oscar por ter aceitado ser o meu orientador, durante a realização e conclusão deste TCC, dedicando momentos de seu tempo para corrigir e direcionar os ensaios que necessitei fazer.

À Reitoria da UEPG e ao Professor Alfredo José Zara, pela ajuda e por ter autorizado o empréstimo do Laboratório de Caracterização Eletroquímica, para que eu pudesse realizar os ensaios necessários.

“A persistência é o caminho do êxito.”

Charles Chaplin

RESUMO

Daniliszyn, Kaio L. K. **Análise do potencial de repouso e taxa de corrosão em ácido sulfúrico 0,1 molar e ácido oxálico 0,1 molar de um aço AISI 1020 submetido a processo de encruamento.** 2013. 54f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Mecânica) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa. 2013.

O presente trabalho de conclusão de curso foi desenvolvido nos laboratórios da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Ponta Grossa, e Universidade Estadual de Ponta Grossa, campus Uvaranas, sendo este de caráter experimental. Um problema que atinge diversos tipos de materiais, principalmente os metais, é a corrosão, a qual é responsável por prejuízos econômicos e até mesmo riscos de acidentes. Em muitos casos depois de processos como conformação mecânica (trefilação, extrusão e laminação, por exemplo), tratamentos térmicos e tratamentos de superfície, tensões residuais são inevitáveis. Estas tensões podem influenciar diretamente a vida útil do metal e uma das formas é alterando a reatividade deste em determinados meios. Frente a estas considerações, este trabalho estudou, através de ensaios eletroquímicos, a influência do ácido sulfúrico e ácido oxálico no potencial de repouso e as taxas de corrosão que estes geram quando em contato com metal AISI 1020, quando este se encontra encruado a frio por processo de tração. Os corpos de prova foram alongados 0, 10, 15, 20 e 25%. Desta forma, novos estudos podem ser propostos com o intuito de gerar soluções para atenuar as perdas causadas pela corrosão.

Palavras-chave: Corrosão eletroquímica, potencial de repouso, taxa de corrosão, aço AISI 1020, encruamento.

ABSTRACT

Daniliszyn, Kaio L. K. **Analysis of resting potential and corrosion rate in sulfuric acid 0,1 molar and oxalic acid 0,1 molar of an AISI 1020 steel submitted to hardening process.** 2013. 54p. Conclusion Course Paper (Mechanical Engineering) - Federal Technological University of Paraná. Ponta Grossa. 2013.

This graduation thesis was developed in the laboratories of the Federal Technological University of Paraná, Ponta Grossa campus, and State University of Ponta Grossa, Uvaranas campus, this research is about experimental basis. A problem that affects many types of materials, especially metals, is corrosion, which one is responsible for large economic losses. In many cases, after processes such as mechanical forming (drawing, extrusion and rolling processes), heat treatment and surface treatment, some residual stresses are inevitable. These stresses can directly influence the lifetime of the metal and one of its ways is changing the reactivity of these materials in some media. Faced with these considerations, this paper studied, through electrochemical tests, the influence of sulfuric acid and oxalic acid in the resting potential and corrosion rates they generate in AISI 1020 metal, when it is cold hard drawn by traction process . The specimens were pulled 0, 10, 15, 20 and 25%. Therefore, further studies can be proposed in order to generate solutions to mitigate the losses caused by corrosion.

Keywords: Electrochemical Corrosion, resting potential, corrosion rate, AISI 1020 steel, hardening process.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Ciclo dos metais	16
Figura 2: Representação de uma pilha eletroquímica	18
Figura 3: Representação gráfica da resistência à polarização	22
Figura 4: Gráfico representado as curvas de Tafel	23
Figura 5: Efeito do pH na taxa de corrosão	25
Figura 6: Corpo de prova padrão para ensaios de tração	28
Figura 7: Representação de um processo de laminação a frio	30
Figura 8: Representação de uma amostra de metal embutida.....	31
Figura 9: Representação das amostras para micrografia.....	34
Figura 10: Potenciostato Autolab	35
Figura 11: Eletrodos de trabalho de 0 a 25% de encruamento	36
Figura 12: Termostato Brookfield	37
Figura 13: Célula eletroquímica mantada para o ensaio	38
Figura 14 - Micrografia material não tracionado (Nital)	40
Figura 15 - Micrografia do material alongado 10% (Nital)	41
Figura 16 – Micrografia do material alongado 15% (Nital)	41
Figura 17 – Micrografia do material alongado 20% (Nital)	42
Figura 18 – Micrografia do material alongado 25% (Nital)	42
Figura 19: Gráfico ilustrando o potencial de repouso em função do tempo em solução de H ₂ SO ₄	44
Figura 20: Gráfico ilustrando o potencial de repouso em função do tempo em solução de ácido oxálico (H ₂ C ₂ O ₄)	45
Figura 21: Representação gráfica do ensaio de micropolarização em solução de H ₂ SO ₄	46
Figura 22: Representação gráfica do ensaio de micropolarização em solução de ácido oxálico (H ₂ C ₂ O ₄)	47
Figura 23: Representação gráfica do ensaio de macropolarização em solução de H ₂ SO ₄	48
Figura 24: Representação gráfica do ensaio de macropolarização em solução de ácido oxálico (H ₂ C ₂ O ₄)	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Potenciais de eletrodos em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio	19
Tabela 2: Potenciais de alguns eletrodos de referencia em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (a 25°C)	21
Tabela 3: Valores de potenciais de repouso referente ao contato com ácido sulfúrico	44
Tabela 4: Valores de potenciais de repouso para ácido oxálico.....	45
Tabela 5: Valores de E_{corr} , R_p , β_a , β_c , i_{corr} , I_{corr} e Tx_{corr} em solução de ácido sulfúrico	49
Tabela 6: Valores de E_{corr} , R_p , β_a , β_c , i_{corr} , I_{corr} e Tx_{corr} em solução de ácido oxálico	50

LISTA DE SIGLAS

AISI – *American Iron and Steel Institute*

ASTM – *American Society for Testing and Materials*

DDP – Diferença de Potencial

H₂SO₄ – Ácido Sulfúrico

H₂C₂O₄ – Ácido Oxálico

ABRACO – Associação Brasileira de Corrosão

DCE – Dupla Camada Elétrica

P.A. – Peso atômico

ECS – Eletrodo de calomelano saturado

CR – Contra eletrodo

ET – Eletrodo de trabalho

ER – Eletrodo de referência

LISTA DE SÍMBOLOS

C – Carbono

Fe – Ferro

Mn – Manganês

Mo – Molibdênio

P – Fosforo

S – Enxofre

Si – Silício

i_{corr} – Corrente de corrosão

I_{corr} – Corrente de corrosão por cm^2

β_a – Coeficiente de Tafel anódico

β_c – Coeficiente de Tafel catódico

Tx_{corr} – Taxa de corrosão ou taxa de penetração

F – Constante de Faraday

R_p – Resistencia a polarização

A – Área do eletrodo de trabalho em contato com o eletrólito

n – Números de elétrons transferidos

d – Densidade do material do eletrodo de trabalho

E – Potencial

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	OBJETIVOS	14
1.1.1	OBJETIVO GERAL	14
1.1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
1.2	JUSTIFICATIVA	14
2	REFERENCIAL TEÓRICO	15
2.1	ÁCIDOS SULFÚRICO E OXÁLICO	15
2.2	CORROSÃO	16
2.2.1	CORROSÃO ELETROQUÍMICA	17
2.2.2	ELETRODO	18
2.2.4	POTENCIAL DE REPOUSO	21
2.2.5	TAXA DE CORROSÃO	22
2.3	AÇOS E AÇO AISI 1020	26
2.4	PROCESSOS PARA FABRICAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA	27
2.4.1	RECOZIMENTO	27
2.4.2	ENSAIO DE TRAÇÃO	27
2.4.3	ENCRUAMENTO	29
2.4.4	CARACTERIZAÇÃO POR MICROGRAFIA	31
3	METODOLOGIA	33
3.1	CONFECÇÃO E ENSAIO DE TRAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA	33
3.1.1	CARACTERIZAÇÃO POR MICROGRAFIA	33
3.1.2	ENSAIOS ELETROQUÍMICOS	35
4	RESULTADOS E ANÁLISES	40
4.1	ANÁLISE MICROGRÁFICA	40
4.2	ENSAIOS ELETROQUÍMICOS	43
5	CONCLUSÕES	51
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	52
	REFERÊNCIAS	53

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, o aço é a liga metálica de maior importância, pois é empregada em larga escala na fabricação de ferramentas, máquinas, na construção civil, entre muitas outras aplicações.

As propriedades de um material são de grande importância ao se projetar um novo equipamento, peça ou máquina, assim como o conhecimento de suas características e do comportamento deste em um determinado ambiente ao qual é submetido. Com o intuito de se conseguir estas informações, este material é submetido a ensaios para as mais variadas aplicações e partir disto é possível o desenvolvimento de novos processos e tratamentos, por exemplo.

A diversidade de ligas disponíveis no mercado nos dias atuais é imensa, assim como as diferentes propriedades e características que cada material pode proporcionar, porém, apesar dessa gama de ligas, um problema que assola estes materiais é a corrosão. Segundo Gemelli (2001), a corrosão pode gerar prejuízos que chegam a custar o equivalente a 4% do PIB de um país e esta é responsável por cerca de 25% da perda de todo o aço produzido por ano em todo o mundo.

Em alguns casos, a corrosão pode ser responsável por acidentes, pode-se citar casos como acidentes aéreos e incêndios devido a vazamentos de produtos inflamáveis. Por outro lado a corrosão tem seu lado positivo como a eliminação dos mais variados tipos de materiais abandonados na natureza. No caso dos metais ocorre um processo natural inverso ao da metalurgia, levando o metal ao seu estado de menor energia, o mais estável.

O presente trabalho visou analisar o potencial de repouso e a taxa de corrosão do aço AISI 1020 encruado através de alongamentos de 10, 15, 20 e 25%. Esta análise foi feita a partir de ensaios eletroquímicos onde o aço foi exposto a dois meios diferentes, sendo estes de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e oxálico ($H_2C_2O_4$), ambos a concentração de 0,1 Molar.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o potencial de repouso e a taxa de corrosão, em meio corrosivo de ácido sulfúrico e ácido oxálico, de peças de aço AISI 1020 submetidas a um processo de encruamento por tração.

1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar os ensaios de tração em 5 corpos de prova, sendo cada um tracionado com diferentes alongamentos de 10, 15, 20 e 25% em comparação com o material não deformado;
- Após o encruamento por tração realizar a caracterização metalográfica dos corpos de prova ensaiados, então realizar os ensaios eletroquímicos para análise do potencial de repouso e determinação da taxa de corrosão, em relação aos diferentes alongamentos, de cada corpo de prova.

1.2 JUSTIFICATIVA

Os materiais metálicos ferrosos apresentam-se como produtos acabados na forma fundida e/ou conformados por processos de laminação, trefilação e extrusão, por exemplo. Após estes processos, o aparecimento de tensões residuais é inevitável, as quais influenciam diretamente na vida útil do material, assim como na reatividade deste em determinados meios.

O ambiente de utilização destes materiais, devido à presença de acidez natural e também pela poluição, são normalmente ácidos, por estas razões o objetivo foi relacionar a variação no potencial de repouso e a taxa de corrosão do aço AISI 1020 em meio ácido com o grau de encruamento sofrido pelo mesmo. Desta maneira pode-se obter informações sobre a vida útil do aço submetido às circunstâncias mencionadas.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

A seguir serão apresentados conceitos envolvendo ácidos, corrosão eletroquímica, potencial de repouso e taxa de corrosão, conceitos envolvendo o aço em questão, assim como uma abordagem dos processos pelos quais este foi submetido.

2.1 ÁCIDOS SULFÚRICO E OXÁLICO

Originalmente, a distinção entre ácidos e bases era baseada em critérios de gosto e tato, sendo que os ácidos eram “azedos” e as bases assemelhavam-se ao sabão. Uma das teorias mais aceitas é a de Arrhenius que em 1884 propôs que um ácido é um composto que produz íons hidrogênio quando diluído em água. Tem-se também a definição de Bronsted e Lowry (1923) que enfoca a transferência de prótons, onde o “ácido de Bronsted” é um doador de prótons. E por último, Lewis propôs que um ácido é um composto que atua como receptor de um par eletrônico, sua abordagem foi mais aceita a partir da década de 30 (SHRIVER & ATKINS, 2006).

Segundo Panossian (2011), o ácido sulfúrico, H_2SO_4 , é um ácido considerado forte, o qual é produzido a partir do enxofre, oxigênio e água, através de processo de contato. Devido as suas várias aplicações na indústria, como na fabricação de fertilizantes, processamento de minérios, refino de petróleo, entre outras, o ácido sulfúrico é uma das substâncias mais produzidas no mundo, tanto que a produção de ácido sulfúrico de um país pode ser um bom indicador de sua força industrial. Apesar de sua importância, o ácido sulfúrico tem recebido pouca atenção dos pesquisadores quanto ao assunto corrosão.

O ácido oxálico, $H_2C_2O_4$, tem sido usado na proteção de materiais, adicionado a fórmulas de solventes para processos metalúrgicos como a remoção de óxidos de ferro, devido a sua excelente capacidade de remover produtos de oxidação, entre dezenas de outras aplicações. Assim como o ácido sulfúrico, poucos trabalhos abordando a capacidade de corrosão do ácido oxálico têm sido realizados, conforme discorre Giacomelli (2004).

2.2 CORROSÃO

O processo corrosivo pode ser entendido como a deterioração de um material, este sendo geralmente um metal. A corrosão pode ocorrer de duas maneiras, por ação química, compreendida pelo ataque químico diretamente sobre um material, ou eletroquímica do meio ao qual o material é submetido, essas duas diferentes maneiras podem estar atreladas ou não a esforços mecânicos. A corrosão é um processo físico-químico entre o material e o meio ao qual este é submetido. Este processo altera prejudicialmente o material, ocasionando desgastes, variações químicas e estruturais, podendo tornar o material em questão inadequado para uso (GENTIL, 1996).

Bonato (2003) propõe que em muitos casos a corrosão pode ser entendida como um processo natural inverso ao da metalurgia. Pode-se representar este processo através da figura 1.

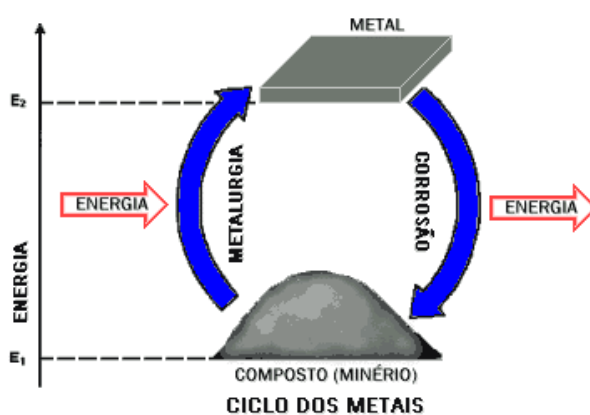


Figura 1: Ciclo dos metais
Fonte: ABRACO (2012)

Problemas com corrosão são comuns nas mais variadas atividades, desde indústrias até na medicina e obras de arte. Perdas econômicas estão sempre presente quando o assunto é corrosão e podem ser classificadas em dois tipos, diretas e indiretas, segundo GENTIL (1996):

- Perdas diretas: definidas como perdas que ocorrem pela necessidade de substituição de peças ou equipamentos, incluindo-se energia e mão-de-obra. São também perdas devidas a custos de manutenção e investimentos em processos de proteção, como proteção catódica, recobrimento, pinturas, etc.

- Perdas indiretas: definidas como perdas decorrentes de paralizações acidentais (para limpeza ou substituições, por exemplo), perdas de produtos, perdas de eficiência de equipamentos, contaminação de produtos e superdimensionamento de projetos, dentre outras.

2.2.1 CORROSÃO ELETROQUÍMICA

Segundo Régis Junior (2011), grande parte dos processos corrosivos é de origem eletroquímica, a qual tem como principal característica a ocorrência em presença de um eletrólito. Quando nestas circunstâncias, verificam-se duas ou mais reações químicas que ocorrem de modo espontâneo, sendo uma de natureza anódica e outra de natureza catódica. A reação anódica é verificada no componente onde ocorre a reação de oxidação e a reação catódica é verificada no componente onde ocorre a reação de redução.

A pilha eletroquímica tem como componentes básicos, segundo Gentil (1996):

- Ânodo: eletrodo onde se verifica a oxidação, ou corrosão, onde a corrente elétrica “entra” no eletrólito;
- Cátodo: eletrodo onde se verifica a redução, onde a corrente elétrica “sai” do eletrólito;
- Eletrólito: condutor que contém íons livres que permitem o transporte da corrente elétrica do ânodo para o cátodo;
- Circuito metálico: ligação metálica que permite a transferência de elétrons no sentido ânodo-cátodo.

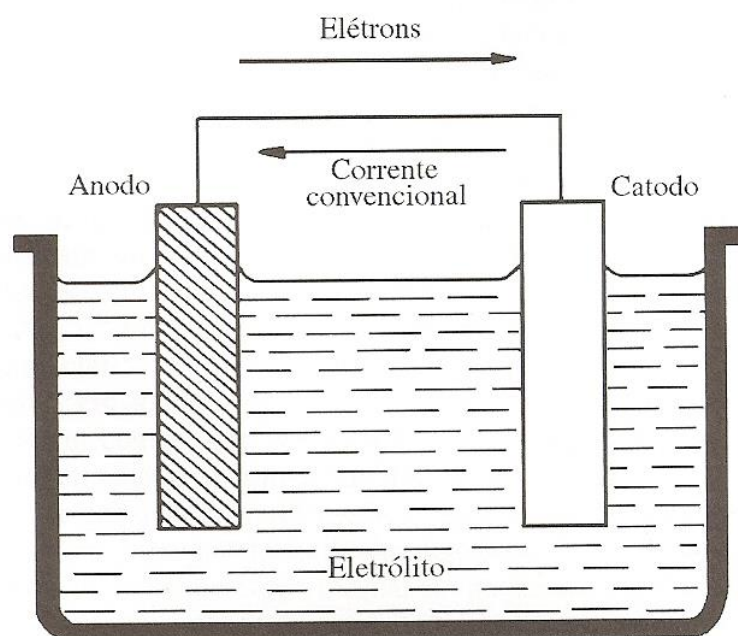


Figura 2: Representação de uma pilha eletroquímica
Fonte: Gentil (1996)

O processo de corrosão eletroquímica representa o funcionamento de uma pilha eletroquímica, o qual pode ser observada na figura 2, sistema composto de dois eletrodos ligados por um circuito metálico externo e em presença de um eletrólito, este sistema pode ser visualizado facilmente separando-se a região anódica da região catódica (GEMELLI, 2001).

2.2.2 ELETRODO

A reação química do processo de corrosão envolve a transferência de cargas da região catódica para a região anódica. Estas regiões envolvem a transferência de cargas entre a interface metal/eletrólito, através de um condutor eletrônico, este chamado de eletrodo, e um condutor iônico, chamado de eletrólito.

O potencial do eletrodo é conceituado pelo fenômeno que da origem as pilhas de corrosão, também chamado apenas de potencial. O princípio do potencial de eletrodo é baseado no aparecimento de uma diferença de potencial (DDP) entre o metal e o eletrólito, a qual pode ser positiva, negativa ou nula, segundo Ponte (2008).

A diferença de potencial pode ser explicada pela presença de diferentes cargas de sinais opostos entre o eletrodo e o eletrólito. A diferença entre as cargas depende de variáveis como temperatura, tipo de eletrólito e sua concentração, grau de agitação e também fatores ligados ao metal (GENTIL, 1996). A tabela 1 apresenta alguns potenciais de eletrodos com relação ao eletrodo padrão de referência, o eletrodo de hidrogênio.

Tabela 1: Potenciais de eletrodos em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio
Fonte: Gemelli (2001)

Eletrodo	Reação de eletrodo	E° (V)
Li ⁺ Li	Li ⁺ + e = Li	-3,045
Ca ²⁺ Ca	Ca ²⁺ + 2e = Ca	-2,866
Na ⁺ Li	Na ⁺ + e = Na	-2,714
Mg ²⁺ Mg	Mg ²⁺ + 2e = Mg	-2,356
Al ³⁺ Al	Al ³⁺ + 3e = Al	-1,662
Ti ²⁺ Ti	Ti ²⁺ + 2e = Ti	-1,630
Mn ²⁺ Mn	Mn ²⁺ + 2e = Mn	-1,180
Cr ²⁺ Cr	Cr ²⁺ + 2e = Cr	-0,900
Zn ²⁺ Zn	Zn ²⁺ + 2e = Zn	-0,763
Cr ³⁺ Cr	Cr ³⁺ + 3e = Cr	-0,740
Fe ²⁺ Fe	Fe ²⁺ + 2e = Fe	-0,440
Cr ³⁺ , Cr ²⁺ Pt	Cr ³⁺ + e = Cr ²⁺	-0,410
Cd ²⁺ Cd	Cd ²⁺ + 2e = Cd	-0,403
Ni ²⁺ Ni	Ni ²⁺ + 2e = Ni	-0,257
Mo ³⁺ Mo	Mo ³⁺ + 3e = Mo	-0,200
Sn ²⁺ Sn	Sn ²⁺ + 2e = Sn	-0,136
Pb ²⁺ Pb	Pb ²⁺ + 2e = Pb	-0,126
2H ⁺ H ₂ (Pt)	2H ⁺ + 2e = H ₂	0,000
Br ⁻ Hg ₂ Br ₂ Hg	Hg ₂ Br ₂ + 2e = 2Hg + 2 Br ⁻	0,139
Cu ²⁺ Cu	Cu ²⁺ + 2e = Cu	0,337
OH ⁻ O ₂ (Pt)	O ₂ + 2H ₂ O + 4e = 4OH ⁻	0,401
Cu ⁺ Cu	Cu ⁺ + e = Cu	0,521
Fe ³⁺ , Fe ²⁺ Pt	Fe ³⁺ + e = Fe ²⁺	0,770
Hg ₂ ²⁺ Hg	Hg ₂ ²⁺ + 2e = 2Hg	0,796
Ag ⁺ Ag	Ag ⁺ + e = Ag	0,799
Hg ²⁺ Hg	Hg ²⁺ + 2e = Hg	0,854
Pd ²⁺ Pd	Pd ²⁺ + 2e = Pd	0,915
Pt ²⁺ Pt	Pt ²⁺ + 2e = Pt	1,188
H ⁺ O ₂ (Pt)	O ₂ + 4H ⁺ + 4e = 2H ₂ O	1,229
Cl ⁻ Cl ₂ (Pt)	Cl ₂ + 2e = 2Cl ⁻	1,359
Au ³⁺ Au	Au ³⁺ + 3e = Au	1,500
Au ⁺ Au	Au ⁺ + e = Au	1,700
F ⁻ F ₂	F ₂ + 2e = F ⁻	2,650

Os metais, quando sofrem corrosão, apresentam diferentes tendências à oxidação, por esse motivo deve-se sempre consultar uma tabela de potencial de redução dos eletrodos quando, em um projeto, por exemplo, está se selecionando o material.

2.2.3 ELETRODO DE REFERÊNCIA

O eletrodo de referência é conceituado como uma semicélula eletroquímica, a qual é capaz de assumir um potencial estável, servindo assim como uma referência (BONATO, 2003).

Ao eletrodo de referência de hidrogênio atribui-se o valor de potencial de 0,0V. Pelo motivo do eletrodo de hidrogênio ser de difícil preparação e de delicada utilização, este não é muito utilizado na prática, conforme Gemelli (2001). Os eletrodos comumente utilizados são os eletrodos de calomelano, prata-cloreto de prata e cobre-sulfato de cobre.

Abaixo segue como ocorre a formação e obtenção dos eletrodos, segundo Gentil (1996):

- Eletrodo padrão de hidrogênio: constituído por um fio de coberto por platina dividida, a qual é capaz absorver grande quantidade de hidrogênio, dessa forma agindo como um eletrodo de hidrogênio. O eletrodo é imerso em uma solução 1M de íons de hidrogênio (pode ser uma solução 1M de HCl) e então borbulhado a temperatura ambiente (25°C) e à pressão de 1atm.
- Eletrodo de calomelano: este eletrodo é obtido através do contato de mercúrio com cloreto mercurioso (Hg_2Cl_2) e uma solução de cloreto de potássio (KCl).
- Eletrodo de prata-cloreto de prata: é basicamente constituído por um fio de platina com revestimento de prata, o qual é convertido em AgCl e imergido em solução de ácido clorídrico diluído. Após estas etapas, o eletrodo é imerso em solução de cloreto.
- Eletrodo de cobre-sulfato de cobre: consiste em cobre metálico imerso em solução saturada de sulfato de cobre.

Para se obter o valor do potencial de um eletrodo, liga-se este a um eletrodo padrão de hidrogênio. Pode-se calcular o potencial de qualquer eletrodo ligando-o a

qualquer eletrodo de referência que se conheça o potencial em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio. Por exemplo, o potencial de um eletrodo de calomelano em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio é +0,280V, um eletrodo qualquer tem um potencial, em relação ao eletrodo de calomelano de 0,552V, conclui-se assim que o valor do potencial do eletrodo em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio é 0,832V.

A tabela 2 mostra os potenciais de eletrodos utilizados como referencia em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio:

Tabela 2: Potenciais de alguns eletrodos de referencia em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (a 25°C)
Fonte: Gemelli (2001)

Eletrodo	Eletrólito	Reação de eletrodo	E (V)
de calomelano	KCl, saturado	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	0,241
	KCl, 1 M		0,280
	KCl, 0.1 M		0,333
de sulfato mercurioso	K_2SO_4 , saturado	$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2e = 2\text{Hg} + 2\text{SO}_4^{2-}$	0,658
de óxido mercúrico	NaOH, 1 M	$\text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Hg} + 2\text{OH}^-$	0,098
de cloreto de prata	KCl, saturado	$\text{AgCl} + e = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0,195
de sulfato de cobre	CuSO_4 , saturado	$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$	0,316

2.2.4 POTENCIAL DE REPOUSO

O potencial de repouso, segundo Régis Junior (2011), pode ser utilizado como um indicativo de quanto um metal é afetado por um meio, neste caso um meio ácido. Ao se monitorar o potencial de repouso de um metal específico, neste caso o do eletrodo de trabalho (ET), em circuito aberto e ao longo do tempo, pode-se determinar o tempo mínimo para que o metal atinja um estado estacionário em um determinado eletrólito.

No momento em que o eletrodo de trabalho é colocado em contato com o eletrólito, ocorre a variação do potencial de repouso durante um determinado tempo. Durante este intervalo, um filme óxido é formado sobre a superfície do metal de trabalho, na dupla camada elétrica (DCE), em outras palavras, a mudança do potencial ocorre durante a acomodação eletroquímica entre a DCE e o eletrólito.

2.2.5 TAXA DE CORROSÃO

Para a determinação da taxa de corrosão, levando em consideração a técnica utilizada neste trabalho, técnica de resistência à polarização, é necessário o conhecimento de outras variáveis como o potencial de repouso do metal no eletrólito, a resistência à polarização linear, obtida através do ensaio de micropolarização, os coeficientes de Tafel, obtidos por meio do ensaio de macropolarização, e a corrente de corrosão.

A técnica de resistência à polarização linear consiste na aplicação de variações de potencial na ordem de $\pm 10\text{mV}$ em torno do potencial de repouso do metal. O objetivo deste ensaio é determinar a resistência à corrosão apresentada pelo material perante um eletrólito. O ensaio é realizado aplicando-se esta pequena variação de potencial e medindo a variação da corrente, obtendo-se a resistência à polarização, expressada por:

$$\frac{\Delta E}{\Delta i_{app}} = R_p$$

Onde ΔE é a variação do potencial e Δi_{app} é a variação da corrente aplicada. A figura 3 representa variação do potencial em relação à corrente de corrosão, de onde se extrai a resistência à polarização (Regis Junior, 2004).

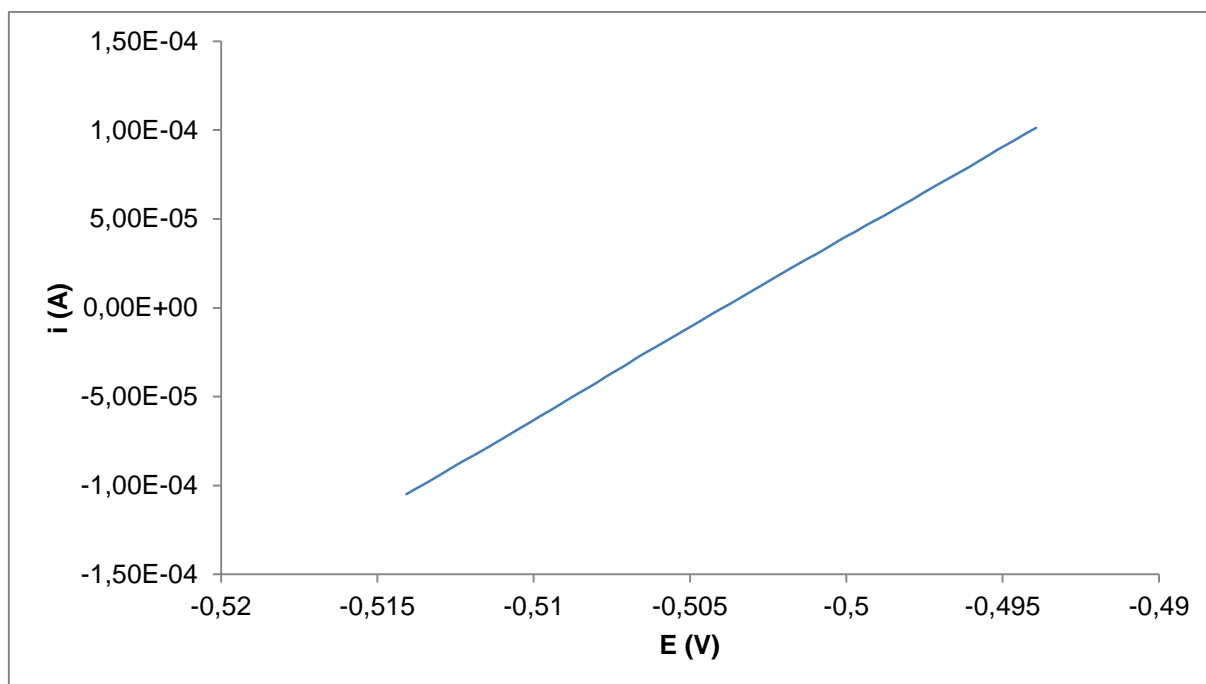


Figura 3: Representação gráfica da resistência à polarização
Fonte: Autoria própria

Outra ferramenta necessária para a determinação da taxa de corrosão pelo processo eletroquímico é o ensaio de macropolarização. A partir deste ensaio são conhecidos os coeficientes de Tafel. Este ensaio consiste na imposição de uma variação de potencial maior que a utilizada para a obtenção da resistência à polarização, em torno de $\pm 150\text{mV}$ do potencial de repouso do material, variando a uma velocidade de 1mV/s .

A partir do ensaio de macropolarização é possível traçar um diagrama conhecido como diagrama de Evans ($E \times \log i$), ferramenta utilizada para avaliação do comportamento cinético da corrosão. Variando-se o potencial, pode-se traçar as curvas de duas reações distintas, uma da varredura no sentido anódico e outra no sentido catódico. À medida que as curvas são traçadas, estas se assemelham as retas de Tafel e desta forma, por definição, consegue-se os coeficientes de Tafel β_a , referente à reação anódica, e β_c , referente à reação catódica, segundo Regis Junior (2011), conforme figura 4.

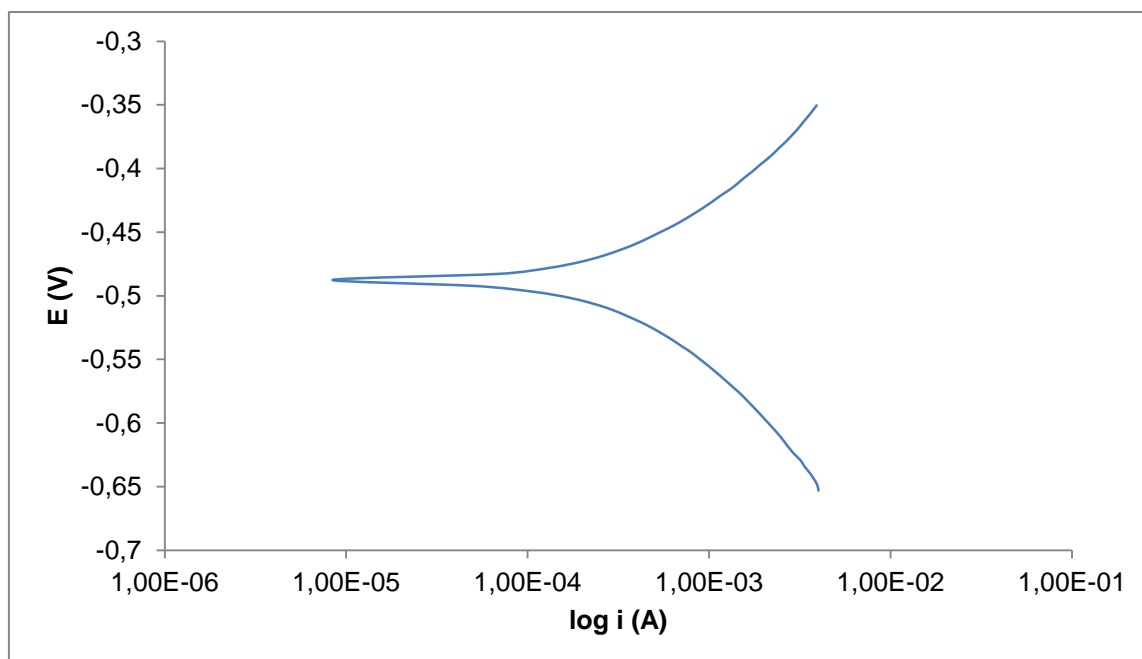


Figura 4: Gráfico representado as curvas de Tafel
Fonte: Autoria própria

A figura 4 representa o gráfico de $E \times \log i$, de onde são extraídos os coeficientes de Tafel.

Segundo Régis Junior (2004), a corrente de corrosão pode ser expressa por:

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \times \beta_c}{2,3 \times R_p \times (\beta_a + \beta_c)}$$

A partir desta equação observa-se que a corrente é inversamente proporcional à resistência de polarização.

A taxa de corrosão, ou também chamada de taxa de penetração (Tx_{corr}), é definida em milímetros por ano e finalmente pode ser expressa por, segundo Regis Junior (2004):

$$Tx_{corr} = \frac{P.A. \times i_{corr} \times t}{n \times F \times A \times d}$$

onde,

- $P.A.$ = peso atômico do material (g/mol);
- i_{corr} = corrente de corrosão (A);
- t = tempo (segundos em um ano);
- n = número de elétrons transferidos;
- F = constante de Faraday (96487 C/mol);
- A = área da superfície do ET em contato com o eletrólito (cm²);
- d = densidade do material (g/cm³).

A Velocidade de corrosão é dada pela taxa de corrosão, a qual é definida como massa de material desgastada, em uma determinada área, durante certo tempo, conforme Mello (2008).

Pode-se determinar a massa que foi corroída através da formula de Faraday:

$$m = e . i . t$$

onde,

- m = massa desgastada (g);
- e = equivalente eletroquímico do metal;
- i = corrente de corrosão (A);
- t = tempo de exposição ao meio corrosivo (s).

A partir da fórmula apresentada, pode ser observado que a corrente de corrosão é um importante fator para a determinação da velocidade de corrosão e esta depende de dois fatores: diferença de potencial entre áreas anódicas e catódicas e a resistência de contato dos eletrodos das áreas anódicas e catódicas (Mello, 2008).

Vários outros fatores podem influenciar na taxa de corrosão, segundo Gentil (1996):

- Efeito do oxigênio dissolvido: causa o aumento da velocidade de reação. O oxigênio é capaz de acelerar a corrosão do ferro ou do aço até uma concentração crítica de aproximadamente 12mg/L de O₂, sendo que acima desta concentração a velocidade de corrosão decresce. A diminuição da velocidade de corrosão está relacionada com a precipitação de produtos de corrosão sob o material.
- Efeito do pH: importante fator que influencia na velocidade de corrosão. Influencia na cinética das reações e na solubilidade dos produtos de corrosão. Em pH ácido, menor que 4, a velocidade de corrosão aumenta, em pH entre 4 e 10, a velocidade de corrosão independe do pH, sendo limitada pelo transporte de oxigênio e em pH maior que 10, pode-se observar uma diminuição na taxa de corrosão, pois ocorre a diminuição da solubilidade e a consequente precipitação de hidróxido sobre o metal, a figura 5 representa o comportamento da taxa de corrosão em função do pH.

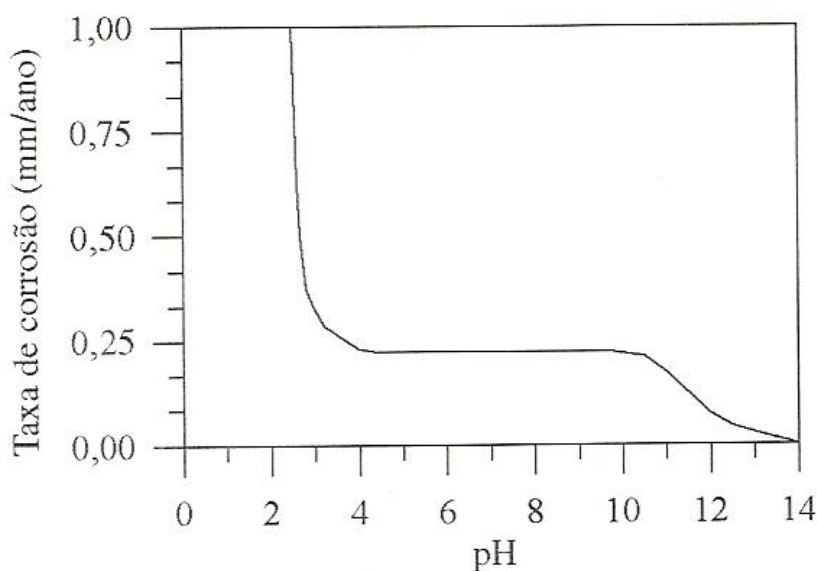


Figura 5: Efeito do pH na taxa de corrosão
Fonte: Gemelli (2001)

- Efeito da temperatura: tem efeito duplo perante a taxa de corrosão, pois o seu aumento é capaz de acelerar a corrosão devido ao aumento da condutividade do eletrólito, da difusão e da solubilidade iônica, por outro lado, o aumento da

temperatura pode diminuir a taxa de corrosão, pois diminui a concentração de oxigênio na solução (diminui a sua solubilidade).

- Efeito de sais dissolvidos: também causa efeitos de aumento ou diminuição da taxa de corrosão. Por exemplo, o ferro tem sua dissolubilidade aumentada perante o aumento da condutividade elétrica, a qual aumenta com a salinidade da solução, por outro lado, pode ocorrer a diminuição da taxa de dissolução devido à diminuição da concentração de saturação de oxigênio com o aumento da salinidade.

2.3 AÇOS E AÇO AISI 1020

Ligas onde o ferro é o principal constituinte são chamadas de ligas ferrosas. Estas ligas são mais produzidas que qualquer outro tipo de material e são extremamente importantes como materiais de engenharia devido a três principais fatores: (1) compostos ferrosos existem em abundância, (2) podem ser produzidos utilizando técnicas de extração, beneficiamento e a formação de ligas e a fabricação são relativamente econômicos, (3) são ligas muito versáteis, pois se adaptam facilmente para possuir diversas propriedades mecânicas (CALLISTER, 2002).

Além do carbono, os aços podem conter outros elementos de liga como níquel (Ni), cromo (Cr), molibdênio (Mo), entre outros. As ligas ferro-carbono têm como principal características as suas propriedades mecânicas serem sensíveis ao teor de carbono, este normalmente inferior a 1%. Os aços mais comuns, como o aço AISI 1020, são classificados de acordo com o teor de carbono presente em sua constituição, existindo também subclasses de acordo com o teor de outros elementos de liga presentes na constituição dos aços. Aços comuns ao carbono contêm concentrações residuais de impurezas, sendo constituído, principalmente, por ferro, carbono e manganês (CALLISTER, 2002).

Segundo Callister (2002), o aço AISI 1020 é um aço de baixo carbono, pois contém menos que 0,25% de carbono em sua composição. Aços de baixo carbono não respondem a tratamentos térmicos quando o objetivo é a formação de martensita, por esse motivo, para que se conseguir um aumento na resistência, estes aços são submetidos a trabalho a frio, ou seja, a processos onde ocorrerá o encruamento do material. A microestrutura consiste em ferrita e perlita e desta forma

estes aços são considerados moles e fracos, porém, possuem grande ductilidade e tenacidade.

O aço AISI 1020 é composto basicamente por 0,2% de carbono (C), 0,45% de manganês (Mn) e ferro (Fe), além de outros elementos oriundos da sua fabricação como, em valores máximos, 0,04% de fósforo (P), 0,05% de enxofre (S) e 0,3% de silício (Si) (CALLISTER, 2002).

2.4 PROCESSOS PARA FABRICAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Os tópicos seguintes descrevem os processos pelos quais o corpo de prova passou antes de ser submetido aos testes que determinaram seu potencial de repouso e taxa de corrosão.

2.4.1 RECOZIMENTO

É definido como um tratamento térmico no qual o material fica exposto por tempo prolongado à elevada temperatura e, posteriormente, resfriado lentamente.

Segundo Callister (2002), o recozimento tem como principais objetivos o alívio de tensões, tornar o material mais mole, dúctil e tenaz e/ou a produção de uma microestrutura específica.

O processo de recozimento, normalmente, é composto por três estágios: (1) aquecimento até uma temperatura determinada, (2) manutenção na temperatura desejada e (3) resfriamento até, geralmente, a temperatura ambiente (CALLISTER, 2002).

2.4.2 ENSAIO DE TRAÇÃO

O ensaio de tração consiste na aplicação de um esforço de tração, que aumenta gradativamente, na direção axial de um corpo de prova, até a sua ruptura ou um determinado alongamento previamente planejado (BRESCIANE FILHO, 1968).

O ensaio de tensão-deformação é um dos mais aplicados, pois este tipo de ensaio pode ser aplicado para se determinar e analisar diversas propriedades mecânicas dos materiais, estas importantes para projetos. Como pode ser observado na figura 6, o corpo de prova padrão para este tipo de ensaio normalmente é de seção circular, porém podem-se encontrar corpos de prova de seção retangular. A configuração de corpos de prova com seção circular apresenta uma redução de seção para que a deformação do corpo fique restrita a região central mais estreita. Normalmente o corpo de prova tem dimensões de aproximadamente 12,8mm em sua região central e comprimento de pelo menos quatro vezes esse valor. A norma que rege este ensaio é a ASTM E8M (CALLISTER, 2002).

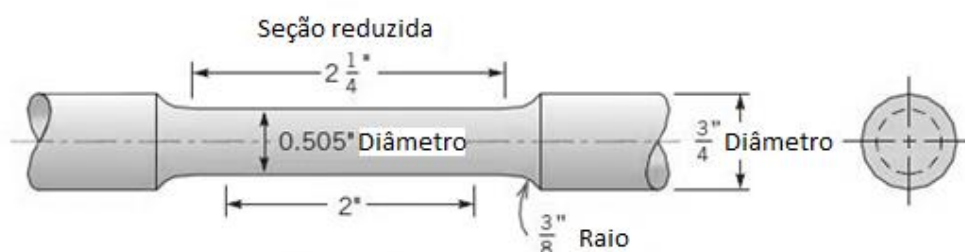


Figura 6: Corpo de prova padrão para ensaios de tração
Fonte: Callister (2002)

Os resultados do ensaio de tração são registrados em um diagrama na forma de carga ou força em função do alongamento. A tensão σ é obtida através da relação $\sigma = F/A_0$, onde F é a carga aplicada na seção perpendicular à seção transversal do corpo de prova, em unidades de Newton (N) e A_0 é a área da seção transversal antes da deformação, em unidades de área m^2 . A deformação ϵ é obtida através da relação $\epsilon = (l_i - l_0)/l_0$, onde l_i é o comprimento instantâneo e l_0 é o comprimento original do corpo de prova.

O diagrama tensão-deformação pode ser dividido, de modo didático, em duas regiões, região de regime elástico e região de regime plástico.

Durante o processo de deformação elástica, a tensão e a deformação são proporcionais entre si. Este tipo de deformação não é permanente, assim que a carga aplicada ao material é liberada, este volta a sua forma original. A deformação

elástica, em escala atômica, manifesta-se como pequenas alterações no espaçamento interatômico e no alongamento das ligações interatômicas.

A partir de uma determinada deformação, em geral 0,005 para metais, ocorre a deformação plástica, região onde o presente trabalho será realizado. A deformação plástica tem como característica a não proporcionalidade entre tensão e deformação, sendo esta deformação permanente. Em escala atômica, a deformação plástica é obtida em decorrência da quebra de ligações interatômicas, seguidas pela formação de novas ligações, desta forma, mesmo removendo a tensão aplicada, o material não retoma sua forma original (CALLISTER, 2002).

2.4.3 ENCRUAMENTO

Procedimento pelo qual os corpos de prova passarão antes de se fazer a análise do potencial de repouso.

Este fenômeno consiste em tornar um metal dúctil em um metal mais duro e resistente através de uma deformação plástica. Este processo também é chamado de endurecimento por trabalho a frio, pois a temperatura na qual o aço é deformado é relativamente baixa em relação à temperatura de fusão ou recristalização do aço (CALLISTER, 2002).

O fenômeno do encruamento pode ser entendido como aumento da densidade de discordâncias, pois quando um material é encruado, o número de discordâncias do material é multiplicado, desta forma as discordâncias acabam sendo posicionadas umas mais próximas às outras. O resultado desta multiplicação de discordâncias é tal que uma acaba dificultando a movimentação da outra. Sendo assim, à medida que a densidade das discordâncias aumenta, a resistência ao movimento destas também é aumentada, assim são necessárias maiores tensões para que o metal seja deformado novamente, como propõe Callister (2002).

Um exemplo prático para ilustrar o processo de encruamento é a laminação a frio, onde o material sofre deformação a frio ao passar entre os rolos superior e inferior, como se pode observar na figura que segue.

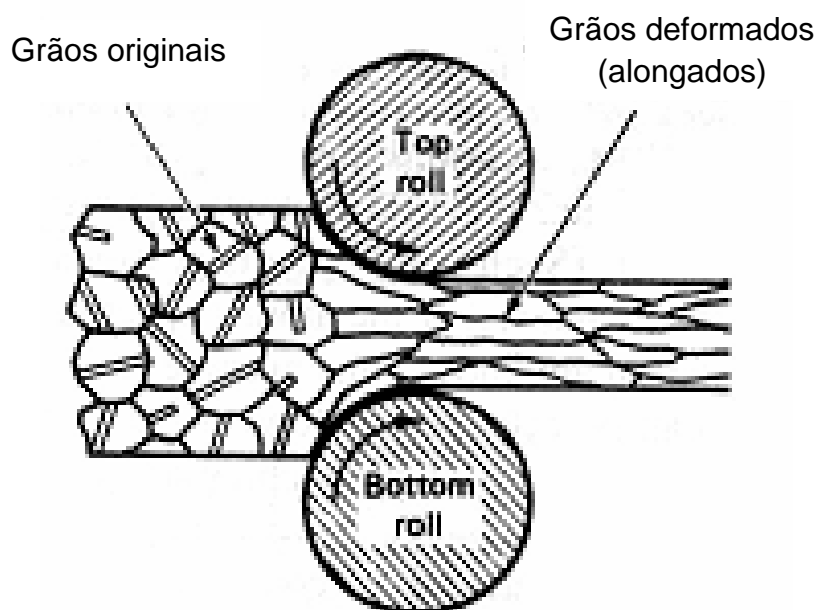


Figura 7: Representação de um processo de laminação a frio
Fonte: Mello (2008)

Mello (2008) propõe que durante o processo de encruamento a maior parte da energia aplicada durante a deformação do material é dissipada em forma de calor, porém cerca de 10% desta energia acaba sendo armazenada na estrutura do material em forma de defeitos cristalinos, desta forma aumenta-se a energia interna do material.

Em relação às propriedades mecânicas do material, o processo de encruamento tem como características aumentar consideravelmente os limites de resistência e escoamento, a dureza do material e a diminuição da ductilidade e tenacidade. Propriedades físicas também sofrem alterações, o coeficiente de expansão térmica do material sofre um ligeiro aumento e, por outro lado, o material sofre uma pequena diminuição da sua densidade e uma redução considerável de sua condutividade elétrica (MELLO, 2008).

De acordo com Mello (2008) e outras literaturas como Gemelli (2001) e Gentil (1996), o processo de trabalho a frio também é capaz de alterar a resistência à corrosão dos metais. Isto ocorre devido ao aumento da energia interna do material, o que, por consequência, aumenta a reatividade química do mesmo, desta forma reduzindo a resistência à corrosão.

2.4.4 CARACTERIZAÇÃO POR MICROGRAFIA

Segundo Colpaert (1974), a metalografia microscópica, mais conhecida como micrografia, tem por finalidade estudar o material com o auxílio de um microscópio, e tem como objetivo a determinação dos constituintes do metal e da sua textura cristalográfica.

As propriedades mecânicas de um metal não dependem somente da sua composição química, mas também da sua textura cristalográfica. Conforme a textura cristalográfica de um metal, este pode tornar-se mole, duro, quebradiço, elástico, etc., o que pode ser conseguido através de trabalhos mecânicos ou tratamentos térmicos. De acordo com Colpaert (1974), o ensaio micrográfico pode ser dividido nas seguintes fases:

1. Escolha e localização da seção a ser estudada.
2. Embutimento do corpo de prova cortado.
3. Lixamento e polimento para que se consiga uma superfície plana e polida da seção cortada.
4. Ataque da superfície por um reagente químico adequado.
5. Exame do metal com o auxílio de um microscópio.



Figura 8: Representação de uma amostra de metal embutida
Fonte: Autoria própria

Através da caracterização por micrografia, será possível comprovar a diferença da microestrutura dos corpos de prova ensaiados, ou seja, a diferença entre os grãos de cada grau de deformação. A amostra do material que passará pelo ensaio micrográfico que pode ser representada pela figura 8.

3 METODOLOGIA

A parte prática foi desenvolvida por completo nos laboratórios da UTFPR-PG sob a supervisão dos professores orientador e coorientador e do professor Alfredo José Zara da Universidade Estadual de Ponta Grossa – Campus Uvaranas, assim como laboratoristas e outros professores do corpo docente da universidade.

O trabalho prático caracteriza-se por procedimentos experimentais, tendo como base de método investigativo o método indutivo, sendo este de caráter quantitativo.

3.1 CONFECÇÃO E ENSAIO DE TRAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Para a realização da análise do potencial de repouso do aço AISI 1020, primeiramente confeccionou-se os corpos de prova. O material, em forma de barra cilíndrica, passou por um processo de recozimento, onde o objetivo foi a homogeneização da microestrutura do aço AISI 1020, para que todos os corpos de prova partissem de uma mesma microestrutura. Para se realizar este processo, os corpos de prova foram primeiramente colocados em forno tipo mufla, da marca e modelo Jung 0612, e então aquecidos gradativamente à temperatura de aproximadamente 930°C por uma hora. Após o tempo decorrido, os corpos de prova foram resfriados lentamente dentro do ambiente de forno.

O próximo passo foi a confecção dos corpos de prova propriamente dita. As barras de aço foram usinadas no formato para o ensaio de tração, como foi abordado no item 2.4.2. Confeccionados os corpos de prova, estes foram submetidos ao ensaio de tração em uma máquina universal de ensaios da marca e modelo EMIC DL10000, respectivamente. Os corpos de prova foram ensaiados conforme os graus de encruamento pré-estabelecidos, alongamentos de 10, 15, 20 e 25%.

3.1.1 CARACTERIZAÇÃO POR MICROGRAFIA

Depois de realizado o ensaio de tração, os corpos de prova foram submetidos a processos de corte, embutimento, lixamento, polimento e análise em microscópio

óptico, os quais foram realizados no laboratório de tecnologia de materiais da UTFPR, campus Ponta Grossa.

Uma amostra de cada material deformado e uma do corpo de prova não deformado foram cortadas nos sentidos transversal e longitudinal para a caracterização por micrografia, a qual tem o principal intuito de se analisar e comprovar a diferença microestrutural de acordo com cada grau de encruamento.

Cortadas as amostras, estas foram submetidas aos processos de embutimento a quente, lixadas em lixadeira semiautomática da marca Buehler com lixas de granulometria 220, 320, 400, 600 e 1200mesh, nesta sequência, e por ultimo ao polimento em politriz manual com alumina 0,3 micra. Depois de terminados estes processos todas as amostras foram atacadas com nital em concentração de 0,3 molar por um tempo de aproximadamente 15 segundos e em seguida passaram pela caracterização no microscópio óptico Olympus BX60.



Figura 9: Representação das amostras para micrografia
Fonte: Autoria própria

A figura 9 ilustra as amostras que passaram pelos processos da micrografia.

3.1.2 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

Antes de serem realizados os ensaios eletroquímicos, os corpos de prova tracionados foram cortados transversalmente e usinados em formato cilíndrico, ficando cada um com aproximadamente 0,25cm de raio. Depois de usinados, os então chamados de eletrodos de trabalho foram embutidos em resina.

Todos os ensaios eletroquímicos realizados foram regidos pela norma ASTM G59-97 onde foi utilizado um potenciostato modelo PGSTAT30 da marca Autolab para a determinação das variáveis envolvidas no processo, assim como um termostato TC-501 da marca Brookfield, para garantir que todos os experimentos fossem feitos a temperatura ambiente (25°C). A figura 10 ilustra o potenciostato, utilizado para os ensaios.

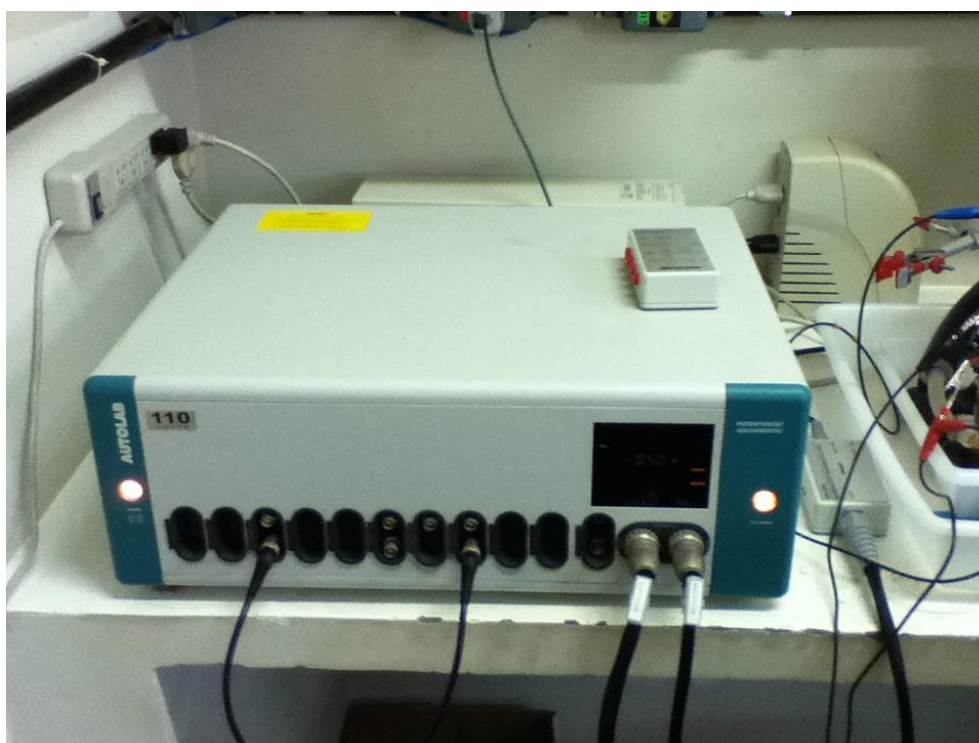


Figura 10: Potenciostato Autolab
Fonte: Autoria própria

Para a determinação do potencial de repouso e taxa de corrosão também se utilizou um eletrodo de referencia (ER) de calomelano saturado (ECS) e um contra eletrodo (CR) de platina. Os ensaios eletroquímicos foram realizados no laboratório de caracterização eletroquímica da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG), campus Uvaranas. Para este ensaio foram utilizados os ácidos sulfúrico e oxálico,

ambos à concentração de 0,1 Molar. Todos os dados obtidos a partir dos ensaios eletroquímicos foram conseguidos a partir do software, chamado de GPES, do potenciostato. Os processos que serão descritos foram repetidos para cada grau de encruamento e em cada ácido. A figura 11 ilustra os eletrodos de trabalho utilizados, cada um com diferente grau de encruamento.

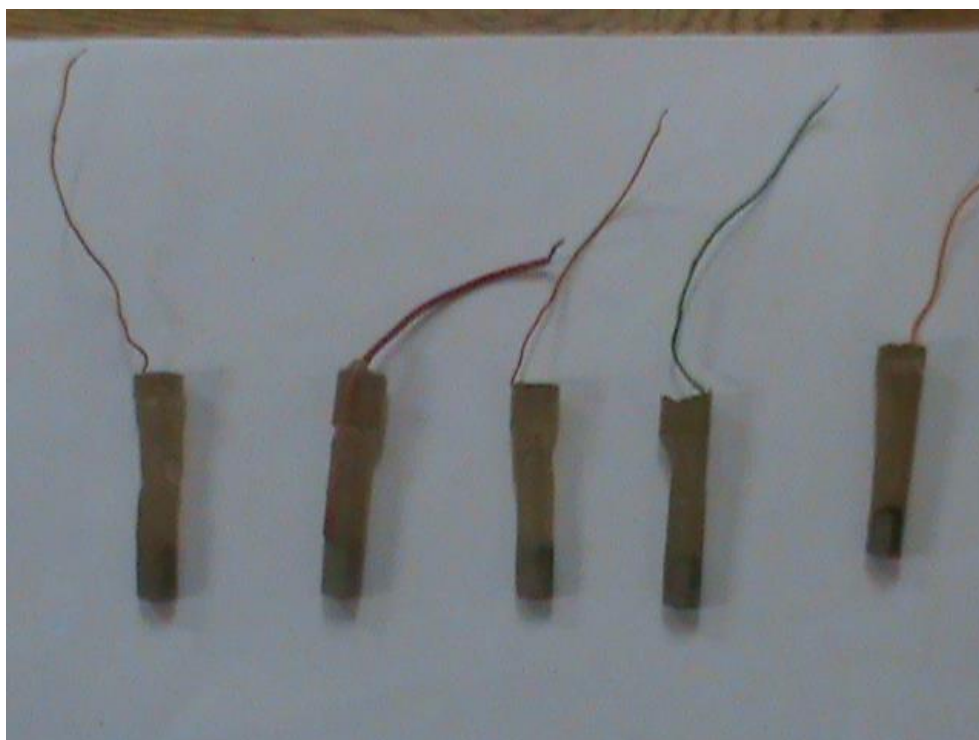


Figura 11: Eletrodos de trabalho de 0 a 25% de encruamento
Fonte: Autoria própria

Para a realização dos ensaios, montou-se uma célula eletrolítica com o ácido desejado e os eletrodos ER, CR e ET (eletrodo de trabalho), sendo que este último é constituído do material que se deseja realizar os ensaios, figura 11. A célula utilizada era equipada com câmara para a estabilização da temperatura, a qual permitia a passagem de um fluxo de água pela célula em temperatura específica, deste modo foi possível realizar todos os ensaios à temperatura de 25°C. A figura 12 apresenta uma foto do termostato utilizado.



Figura 12: Termostato Brookfield
Fonte: Autoria própria

Antes de começar os ensaios, já com o ácido devidamente colocado na célula, esperaram-se alguns minutos até que a temperatura da célula ficasse estável. Antes de montar a célula, os eletrodos de trabalho foram lixados com lixa de granulometria de 600 mesh para retirar qualquer impureza ou corrosão e também para que houvesse uma padronização da rugosidade da superfície das amostras, pois desta maneira haveria uma melhor padronização da real área de contato do aço com o eletrólito. A figura 13 representa a célula eletroquímica montada para o ensaio.

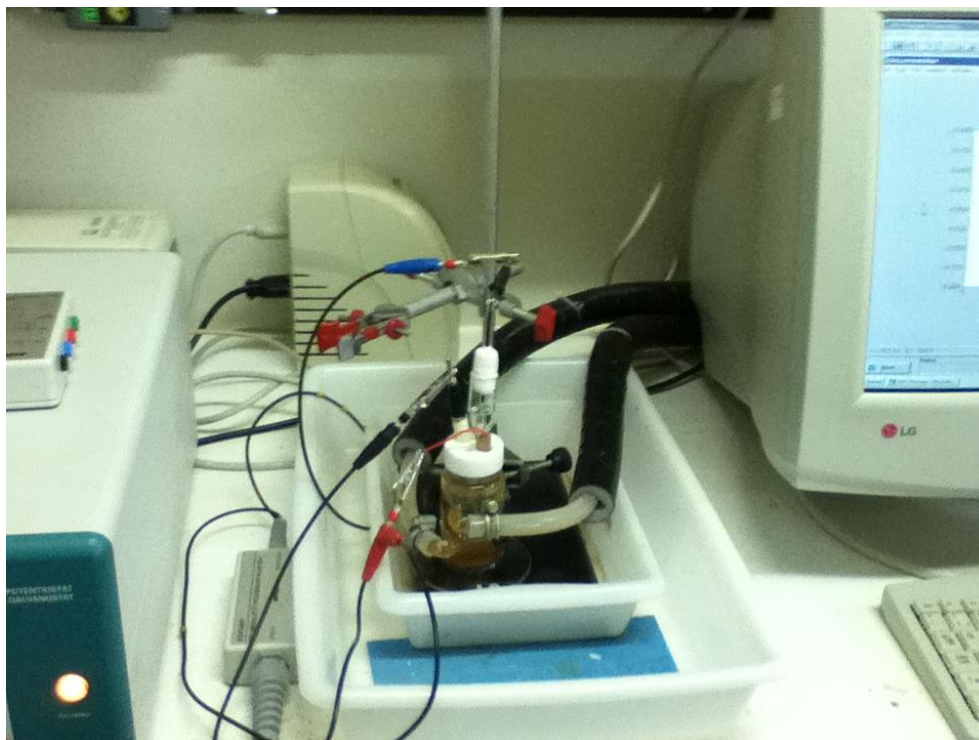


Figura 13: Célula eletroquímica mantada para o ensaio
Fonte: Autoria própria

Depois de feitos todos os processos descritos, o eletrodo de trabalho, juntamente com os outros eletrodos, foram imersos na solução de ácido, sendo que o primeiro ácido utilizado foi o sulfúrico. Com todos os eletrodos imersos e certificando-se de que todas as ligações elétricas estavam corretamente conectadas, deu-se inicio ao ensaio eletroquímico que determinou o potencial de repouso do aço em função do tempo. Assim se acompanhou a leitura do potencial em função do tempo durante 55 minutos, segundo norma ASTM G59-97, para cada amostra. Ao fim deste intervalo de tempo obteve-se o potencial de repouso do aço, com o auxilio do software do potenciostato Autolab.

Depois de determinado o potencial de repouso (E_{corr}), logo em seguida iniciou-se o ensaio de micropolarização, sem que o ET fosse retirado da solução, este utilizado para determinar a resistência à polarização, aplicando-se uma variação de potencial de $\pm 10\text{mV}$ em relação ao potencial de repouso a uma velocidade de 1mV/s e analisando como ocorre a variação de corrente. Depois de realizado o ensaio de micropolarização e traçar o gráfico referente ao mesmo, obtém-se o valor da resistência à polarização (R_p).

Em seguida realizou-se o ensaio de macropolarização, o qual é responsável pela obtenção das constantes de Tafel. A macropolarização foi realizada variando-se o potencial a um valor de $\pm 150\text{mV}$ em relação ao potencial de repouso (E_{corr}), sendo a varredura feita a uma velocidade de 1mV/s . Após traçado o gráfico da macropolarização obteve-se os valores dos coeficientes de Tafel. Tanto os valores das variáveis obtidas no ensaio de micropolarização quanto os do ensaio de macropolarização foram conseguidos a partir do software do potenciostato Autolab.

Após o término dos ensaios, gráficos de potencial de repouso, resistência à polarização, micro e macropolarização foram traçados e comparados. Os valores das variáveis foram coletados e então foi possível fazer uma análise da influência do grau de encruamento do aço AISI 1020 na taxa de corrosão em meio de ácido sulfúrico e ácido oxálico.

4 RESULTADOS E ANÁLISES

4.1 ANÁLISE MICROGRÁFICA

Como abordado no item 4.2.1, os corpos de prova foram cortados cada um nos sentidos transversal e longitudinal, para que fosse possível a visualização das deformações dos grãos do metal. As figuras 14, 15, 16, 17 e 18 demonstram a deformação dos grãos em relação aos graus de encruamento, alongamentos de 0, 10, 15, 20, e 25%, respectivamente.

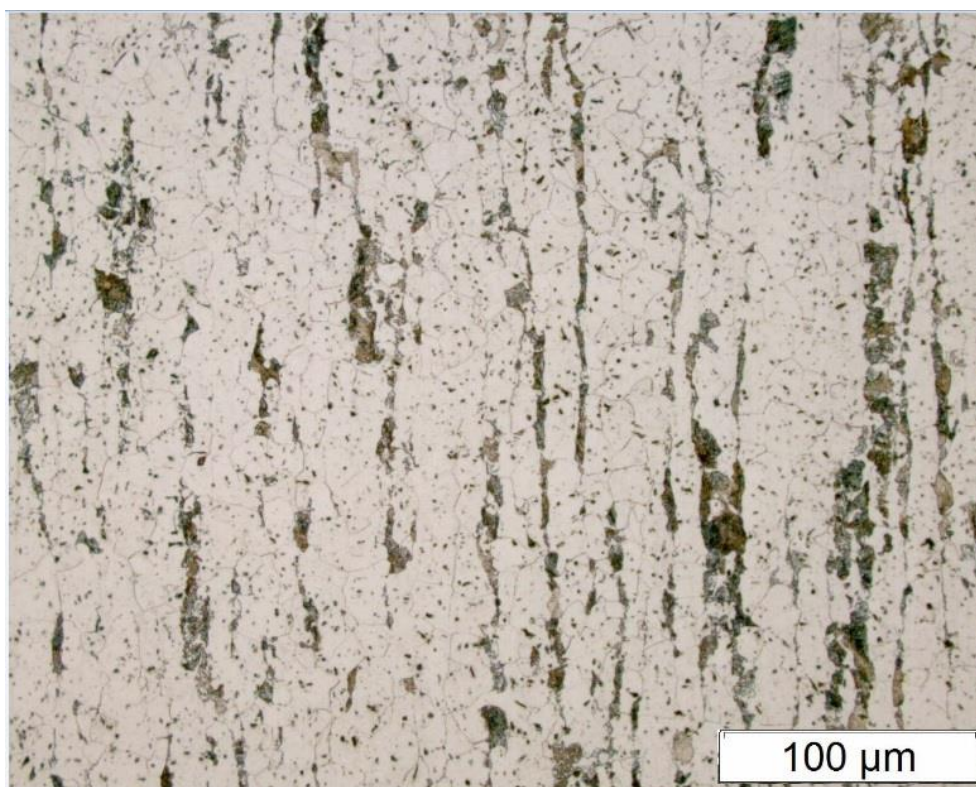


Figura 14 - Micrografia material não tracionado (Nital)
Fonte: Autoria própria

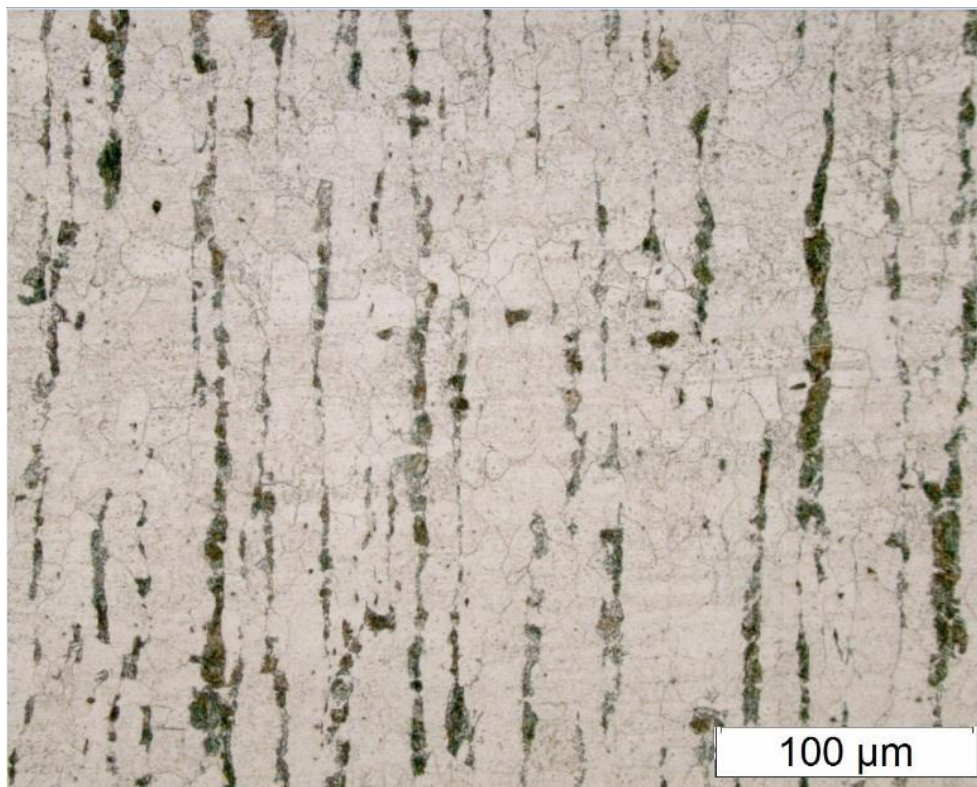


Figura 15 - Micrografia do material alongado 10% (Nital)
Fonte: Autoria própria

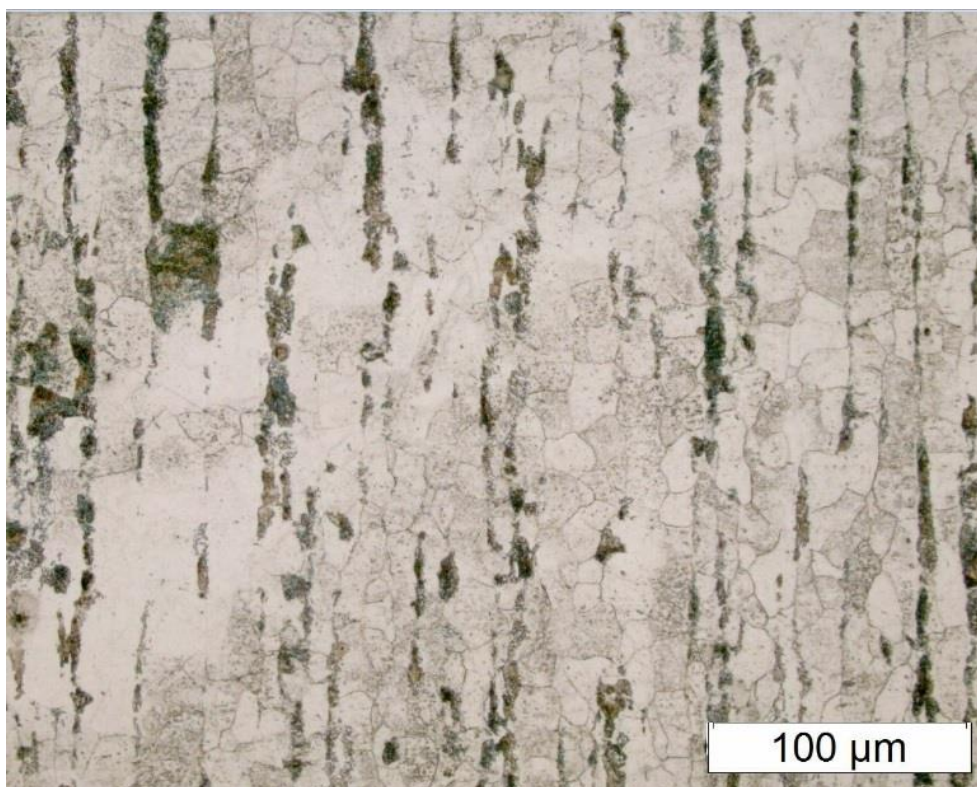


Figura 16 – Micrografia do material alongado 15% (Nital)
Fonte: Autoria própria

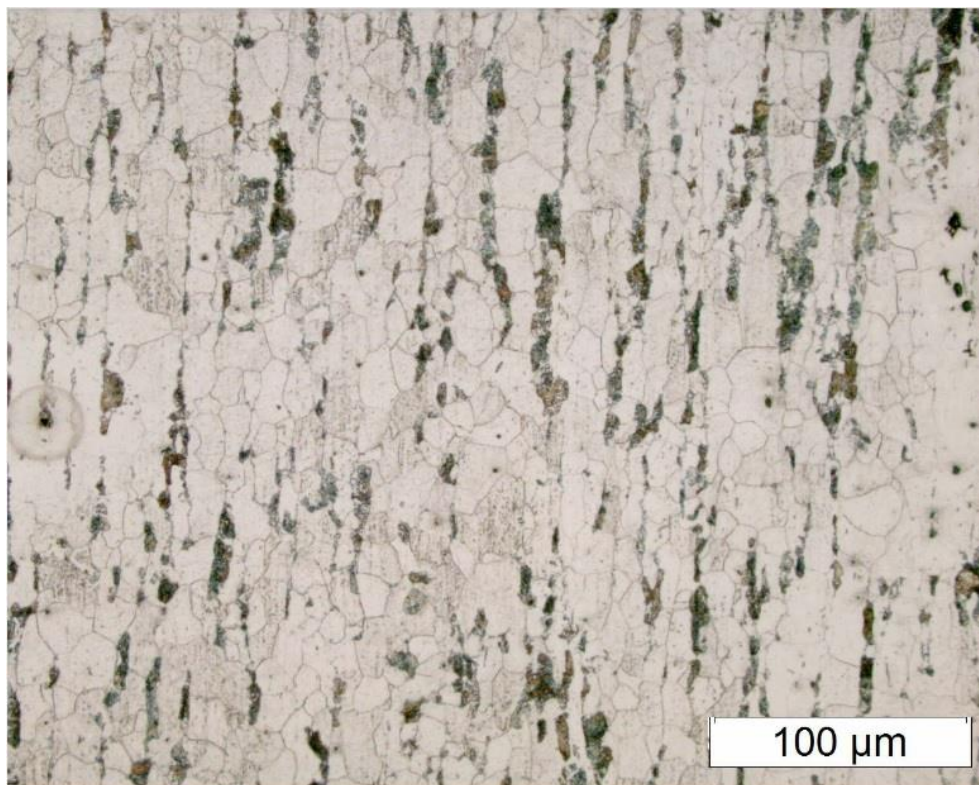


Figura 17 – Micrografia do material alongado 20% (Nital)
Fonte: Autoria própria

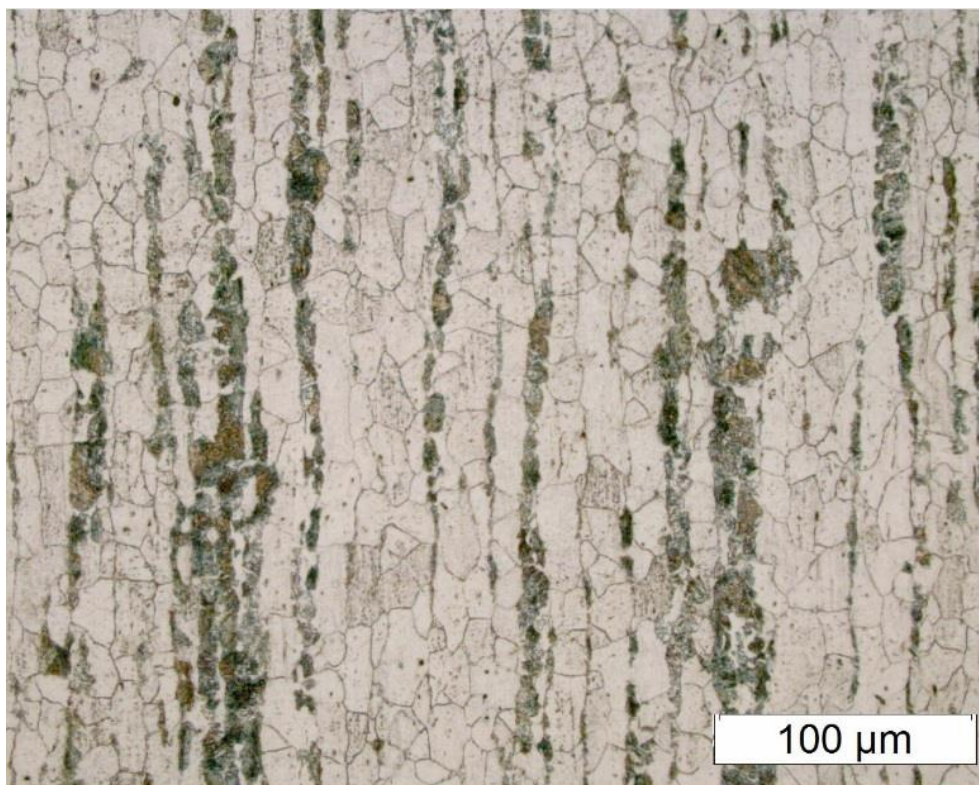


Figura 18 – Micrografia do material alongado 25% (Nital)
Fonte: Autoria própria

Os ensaios micrográficos permitem observar uma diferenciação da orientação do material em relação aos graus de encruamento (alongamentos de 0, 10, 15, 20 e 25%), assim como é possível observar uma maior orientação dos grãos comparando-se a figura 14 com a 18, ocorrendo desta maneira um aumento do número de discordâncias, como abordado no item 2.4.3, as quais são as principais responsáveis pela diferenciação dos resultados das taxas de corrosão dos corpos de prova ensaiados, pois o aumento do número de discordâncias influencia diretamente na reatividade do material devido ao aumento da concentração de tensões no material.

4.2 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

Conforme apresentado anteriormente no item 4.2.3, os ensaios eletroquímicos para a determinação da taxa de corrosão foram realizados nos corpos de prova com diferentes graus de encruamento. Estes corpos de prova foram submetidos a dois meios ácidos diferentes, meio de ácido sulfúrico e meio de ácido oxálico. Após preparadas as amostras e a célula eletroquímica, os corpos de prova foram lixados e imediatamente imersos na solução, desta forma foi possível dar início aos ensaios eletroquímicos, coletando os dados necessários a partir do software do potenciostato da Autolab, o GPES.

O primeiro ensaio permite conhecer o potencial de repouso do aço em determinado meio corrosivo. Este ensaio tem duração de 55 minutos, como recomenda a norma ASTM G59-97, e ao final do ensaio é possível estabelecer o potencial. As figuras 19 e 20 apresentam as curvas do potencial de repouso em função do tempo, dos corpos de prova em ácido sulfúrico e ácido oxálico, respectivamente, assim como as tabelas 3 e 4, que ilustram alguns pontos dos ensaios, para uma melhor visualização dos experimentos. As curvas estão representadas sobrepostas em dois gráficos, cada um referente a um ácido, desta forma é possível observar todas as curvas e fazer comparações.

Tabela 3: Valores de potenciais de repouso referente ao contato com ácido sulfúrico

Eletrólito	Amostra (%)	Potencial de Repouso				
		$E_{rep, t=0}$	$E_{rep, t=5}$	$E_{rep, t=15}$	$E_{rep, t=30}$	$E_{rep, t=55}$
Ácido Sulfúrico	0	-0,509	-0,518	-0,509	-0,506	-0,502
	10	-0,529	-0,523	-0,512	-0,506	-0,503
	15	-0,506	-0,522	-0,513	-0,508	-0,503
	20	-0,526	-0,523	-0,513	-0,509	-0,507
	25	-0,503	-0,522	-0,516	-0,512	-0,510

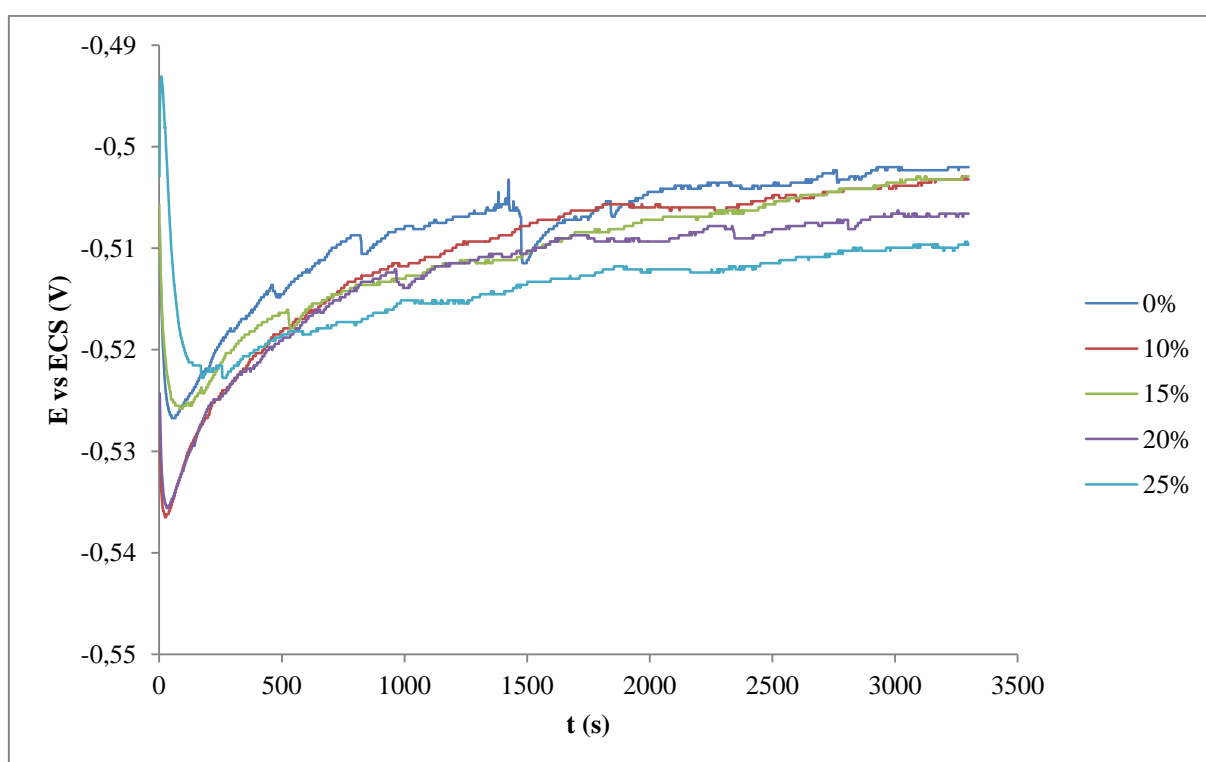


Figura 19: Gráfico ilustrando o potencial de repouso em função do tempo em solução de H_2SO_4
Fonte: Autoria própria

Analisando a figura 19, referente ao ácido sulfúrico, observa-se primeiramente que os potenciais de corrosão se encontram em valores que variam de -0,529 a -0,502V e então decaem rapidamente para valores mais catódicos de até -0,537V. Ao longo dos 55 minutos do experimento os potenciais de corrosão acabam por se estabilizarem em região mais anódicos, entre -0,509 e 0,502V.

Pode-se observar que os resultados, os potenciais de repouso, são proporcionais as porcentagens de encruamento, sendo o mais encruado na posição mais catódica e o material não encruado permanecendo na posição mais anódica,

em outras palavras, quanto mais encruado o material, menor o potencial de repouso, e por tanto menor sua resistência à corrosão.

Tabela 4: Valores de potenciais de repouso para ácido oxálico

Eletrólito	Amostra (%)	Potencial de Repouso				
		$E_{rep, t=0}$	$E_{rep, t=5}$	$E_{rep, t=15}$	$E_{rep, t=30}$	$E_{rep, t=55}$
Ácido Oxálico	0	-0,507	-0,498	-0,491	-0,453	-0,440
	10	-0,498	-0,492	-0,484	-0,452	-0,444
	15	-0,582	-0,486	-0,477	-0,464	-0,456
	20	-0,540	-0,479	-0,467	-0,461	-0,459
	25	-0,579	-0,486	-0,472	-0,465	-0,461

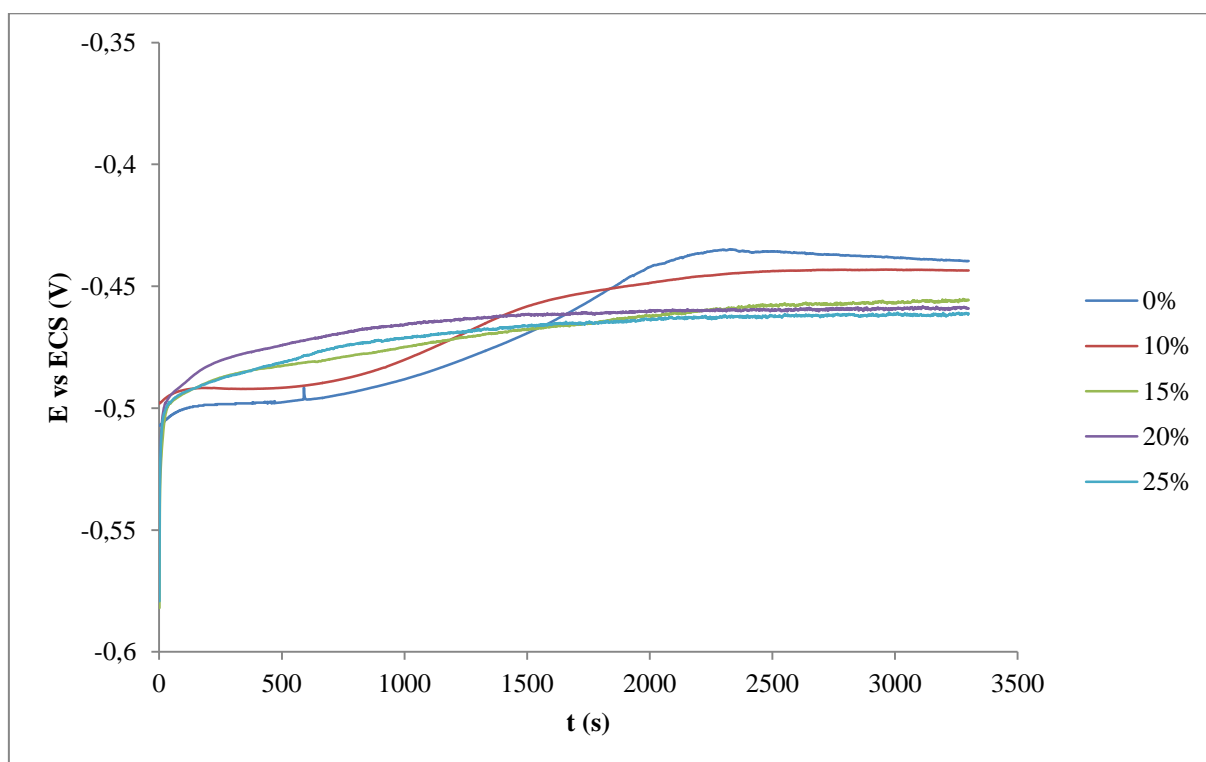


Figura 20: Gráfico ilustrando o potencial de repouso em função do tempo em solução de ácido oxálico ($H_2C_2O_4$)
Fonte: Autoria própria

Assim como para o ácido sulfúrico, pode-se observar através figura 20, gráfico referente ao ácido oxálico, que os valores dos potenciais de corrosão dos eletrodos de trabalho neste ácido também variam bastante, pois os potenciais de corrosão partem de valores de aproximadamente -0,579 a -0,5V e ao invés de deslocarem-se para regiões mais catódicas, os valores dos potenciais crescem rapidamente até regiões anódicas, os quais se estabilizam em uma faixa de -0,461 a

-0,44V. Isto parece ser um indicativo de que o aço está se oxidando, formando um filme passivante na superfície, modificando a sua área exposta com o passar do tempo.

A partir das figuras 19 e 20, pode-se observar que os valores dos potenciais de corrosão acabam convergindo para valores próximos, porém sem apresentar um comportamento regular ao longo dos 55 minutos. Estas variações, em ambas as soluções, como explicado em 2.2.4, ocorrem devido à acomodação eletroquímica entre a DCE e o eletrólito.

Depois da determinação do potencial de repouso, ainda com o eletrodo mantido imerso na solução, o próximo passo é o ensaio de micropolarização, através do qual se pode determinar o valor da resistência à polarização (R_p). Para realizar este ensaio, uma variação de potencial de $\pm 10\text{mV}$ é aplicada ao sistema a uma velocidade de 1mV/s . Assim, através do software do potenciostato, é possível coletar o valor de R_p . É importante lembrar que os valores de R_p variam de acordo com a inclinação das retas, ou seja, quanto mais inclinada a reta do ensaio de micropolarização, maior o valor de R_p . As figuras 21 e 22 são os gráficos referentes aos ensaios de micropolarização. Assim como nos gráficos que representam o potencial de repouso em função do tempo, os gráficos de micropolarização também estão sobrepostos, sendo cada um dos gráficos referente a um ácido.

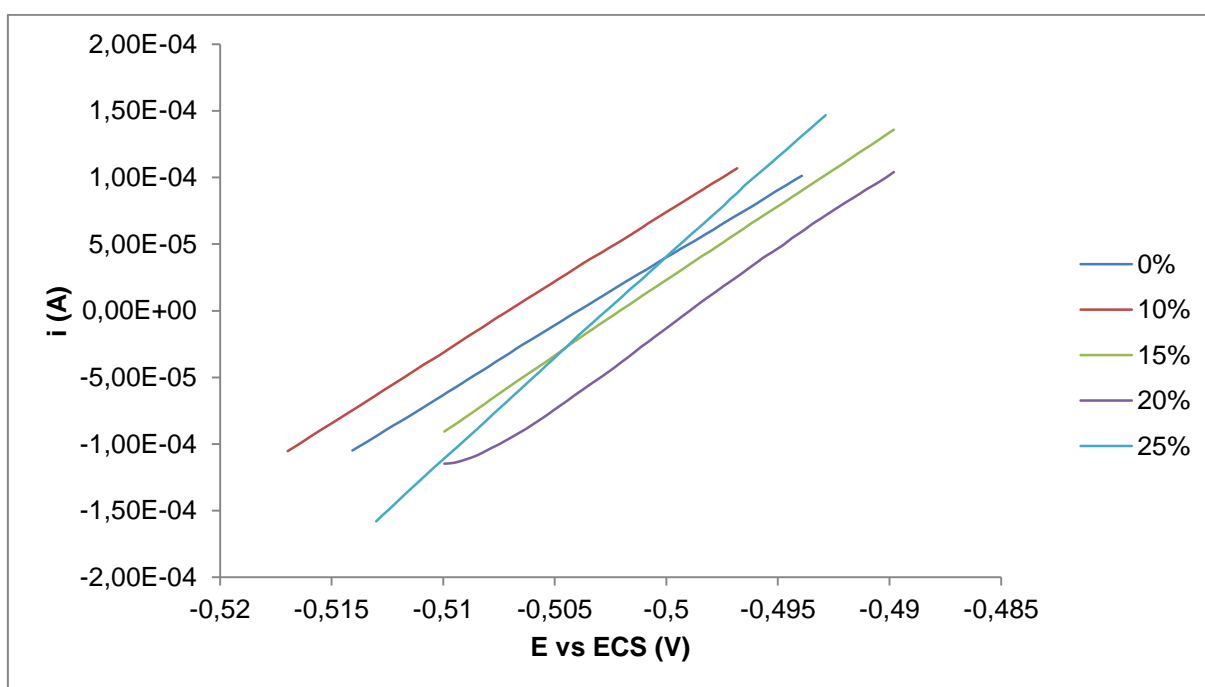


Figura 21: Representação gráfica do ensaio de micropolarização em solução de H_2SO_4
Fonte: Autoria própria

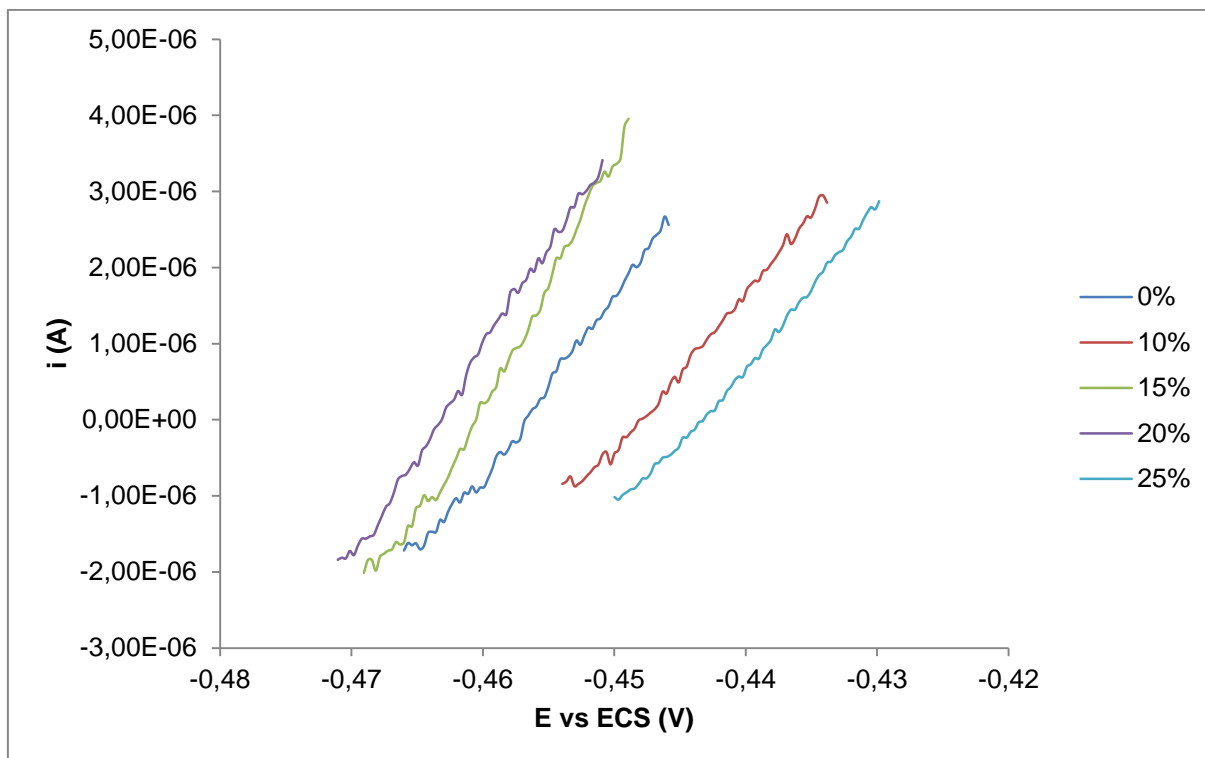


Figura 22: Representação gráfica do ensaio de micropolarização em solução de ácido oxálico ($H_2C_2O_4$)
Fonte: Autoria própria

Analisando as figuras 21 e 22, pode-se observar que para os diferentes graus de encruamento por tração há uma grande variação dos valores de R_p para os diferentes ácidos. Observa-se que os valores de R_p para o aço 1020 quando em meio corrosivo de ácido sulfúrico estão variando em uma faixa de 65,8 a 97,82 Ω , enquanto os mesmo eletrodos de trabalho na solução de ácido oxálico têm seus valores de R_p variando de 3,190 a 4,788k Ω . A partir destes dados pode-se fazer uma prévia de que as taxas de corrosão para o ácido oxálico, um ácido considerado fraco, devem ser menores que as taxas de corrosão para o ácido sulfúrico, em qualquer grau de encruamento, devido à diferença entre os valores de R_p .

Ainda com o eletrodo de trabalho imerso na solução, após o processo de micropolarização, parte-se para o ensaio de macropolarização. Este ensaio consiste em aplicar uma variação de potencial de ± 150 mV em relação ao potencial de repouso do eletrodo de trabalho. As figuras 23 e 24 ilustram os gráficos do ensaio de macropolarização em curvas sobrepostas. Vale lembrar que a escala da corrente de corrosão (i_{corr}) esta disposta em escala logarítmica.

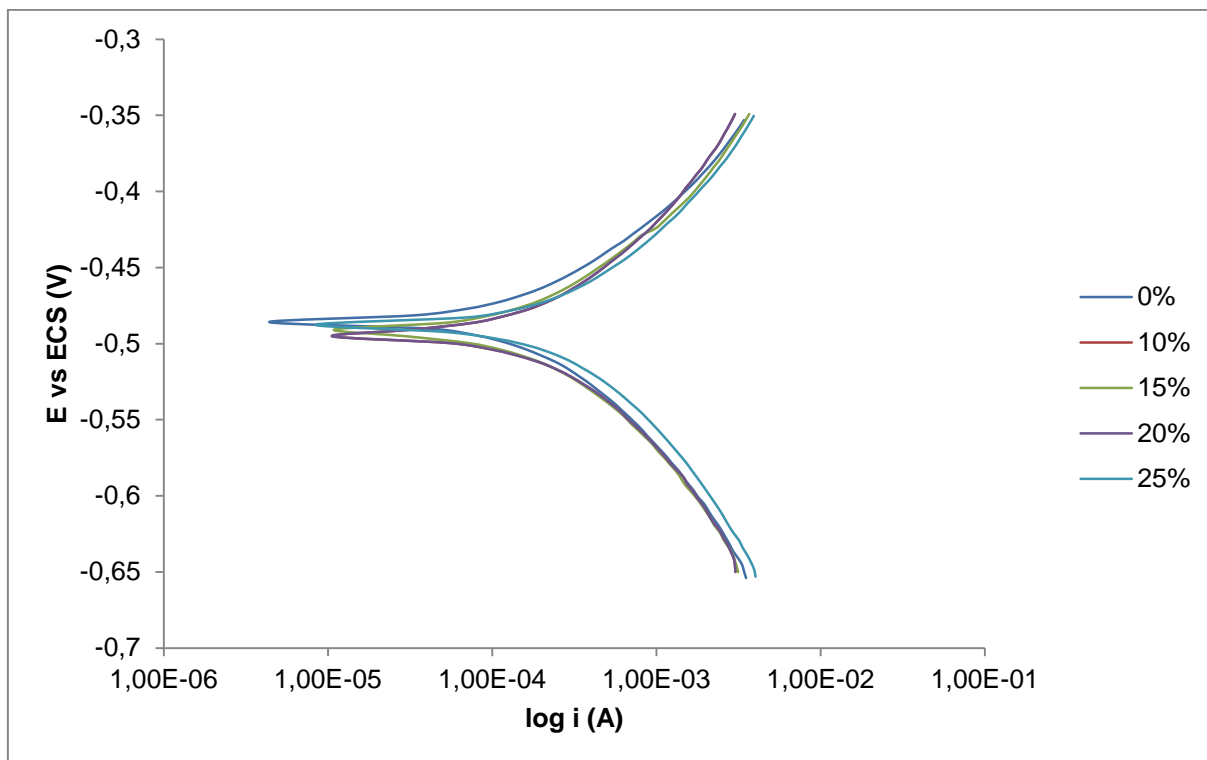


Figura 23: Representação gráfica do ensaio de macropolarização em solução de H₂SO₄
Fonte: Autoria própria

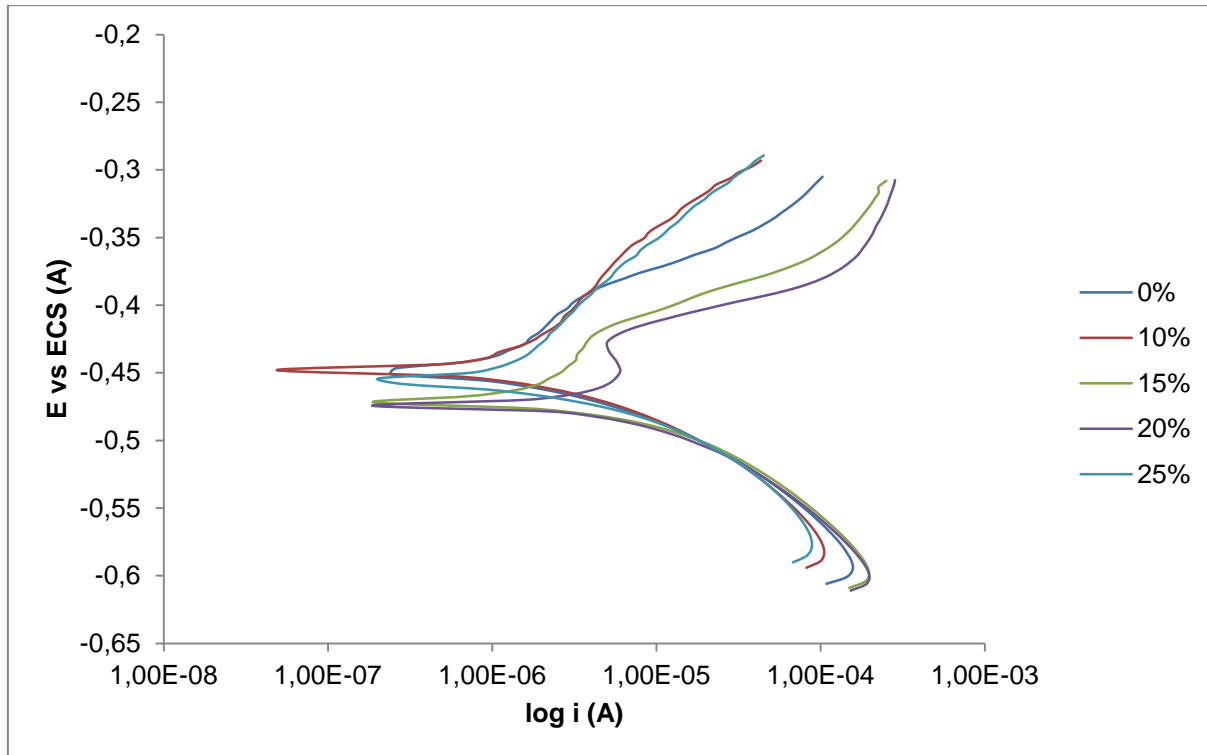


Figura 24: Representação gráfica do ensaio de macropolarização em solução de ácido oxálico (H₂C₂O₄)
Fonte: Autoria própria

Analisando o gráfico da macropolarização em ácido sulfúrico (figura 23), observa-se tanto para a região anódica quanto para a região catódica um comportamento semelhante, ou seja, tanto as reações de oxidação quanto as reações de redução ocorrem de maneira progressiva. Por outro lado, analisando-se o gráfico do ensaio de macropolarização em solução de ácido oxálico (figura 24), pode ser observada uma semelhança na região catódica, o que não ocorre na região anódica, pois nessa região ocorre o surgimento de uma segunda reação de oxidação, que estão relacionadas com transformações dos filmes de passivação formados sobre o eletrodo de trabalho e devem ocorrer nas regiões de maior concentração de tensões.

Após traçados os gráficos do ensaio de macropolarização e com o auxílio do software da Autolab, pôde-se determinar os valores dos coeficientes de Tafel, os quais estão dispostos, juntamente com os valores dos potenciais de repouso e resistência à polarização, nas tabelas 5 e 6, respectivamente para ácido sulfúrico e ácido oxálico. As tabelas também trazem os valores das correntes de corrosão e as taxas de corrosão, calculadas a partir dos dados coletados.

Tabela 5: Valores de E_{corr} , R_p , β_a , β_c , i_{corr} , I_{corr} e Tx_{corr} em solução de ácido sulfúrico

Amostra	E_{corr} (V)	R_p (Ω)	β_a (V/dec)	β_c (V/dec)	i_{corr} (A)	I_{corr} (A/cm ²)	Taxa de corrosão (mm/a)	Taxa de corrosão média (mm/a)
0 (0%)	-0,502	97,82	0,119	0,137	0,000283	0,001442281	16,72354644	21,7788172
1 (10%)	-0,503	94,27	0,121	0,143	0,000302	0,00154026	17,85962968	
2 (15%)	-0,503	89,97	0,15	0,162	0,000376	0,001917803	22,23731945	
3 (20%)	-0,507	80,94	0,152	0,159	0,000417	0,002126998	24,66298274	
4 (25%)	-0,509	65,8	0,132	0,15	0,000463	0,00236396	27,4106077	

Tabela 6: Valores de E_{corr} , R_p , β_a , β_c , i_{corr} , I_{corr} e Tx_{corr} em solução de ácido oxálico

Amostra	E_{corr} (V)	R_p (Ω)	β_a (V/dec)	β_c (V/dec)	i_{corr} (A)	I_{corr} (A/cm ²)	Taxa de corrosão (mm/a)	Taxa de corrosão média (mm/a)
0 (0%)	-0,456	3965	0,089	0,071	4,33E-06	2,20666E-05	0,255866635	0,296297548
1 (10%)	0,444	4883	0,1	0,072	3,72E-06	1,89919E-05	0,220214444	
2 (15%)	-0,459	3190	0,094	0,079	5,84E-06	2,98104E-05	0,345658017	
3 (20%)	-0,461	3398	0,116	0,086	6,31E-06	3,21982E-05	0,373344856	
4 (25%)	-0,44	4788	0,102	0,112	4,84E-06	2,47002E-05	0,286403786	

Analisando a tabela 5, a qual apresenta os resultados para o ácido sulfúrico, pode-se observar que a taxa de corrosão aumenta com o aumento do grau de encruamento do aço AISI 1020. Observando os resultados para os coeficientes de Tafel, β_a e β_c , não é possível constatar que estes atendem a uma sequência em relação ao grau de encruamento do aço, por outro lado, para os valores coletados da resistência à polarização, observa-se que as resistências são inversamente proporcionais ao grau de encruamento, ou seja, quanto maior o grau de encruamento, menor a resistência à polarização. Pode-se também observar que as correntes de corrosão tendem a aumentar juntamente com o grau de encruamento do aço, pois estas correntes são inversamente proporcionais à R_p .

Observando a tabela 6, a qual ilustra os resultados para o ácido oxálico, diferentemente dos resultados em solução de ácido sulfúrico não se pode constatar uma regularidade em relação ao grau de encruamento do aço. Este fato ocorre devido ao ácido oxálico ser muito fraco e por este motivo não ocorre uma corrosão uniforme do aço, pois, assim como para o ácido sulfúrico, esta começa a agir primeiramente na região de contorno de grão do aço onde a concentração de tensões é maior, por tanto uma região mais reativa, porém a oxidação ocorre de forma notavelmente mais lenta.

5 CONCLUSÕES

- As taxa de corrosão para o material em questão, quando em contato com ácido sulfúrico, apresenta um aumento com o acréscimo de alongamento, partindo de 16,72mm/a a 0% de alongamento até 27,41mm/a para 25% de alongamento.
- Em relação ao ácido oxálico, não foi possível observar uma regularidade nas taxas de corrosão, as quais se encontram em uma faixa de 0,22 a 0,37mm/a, sendo possível observar pontos de corrosão localizados.
- A partir dos valores de potencial de repouso para o material em contato com ácido sulfúrico, pode-se observar um comportamento regular em relação à ordem dos resultados, pois quanto menos encruado, ou na ausência de encruamento, maior a proteção à corrosão.
- Os resultados dos ensaios eletroquímicos para determinação do potencial de repouso para o contato do aço AISI 1020 com ácido oxálico não apresenta uma regularidade, não sendo possível observar uma maior ou menor reatividade entre o ET e o eletrólito em relação grau de encruamento.
- Levando em consideração as taxas de corrosão médias, pôde-se constatar que o ácido sulfúrico foi aproximadamente 73 vezes mais corrosivo que o ácido oxálico, para o contato entre estes ácidos e aço AISI 1020.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Este estudo pode ser enriquecido com novos ensaios a diferentes temperaturas e também em diferentes meios corrosivos, assim como utilizando diferentes materiais como eletrodos de trabalho.

REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G59**: Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements. 1997.

ABRACO. Disponível em: <http://www.abraco.org.br>. Acesso em: 11 de Maio 2012.

BONATO, Marcele M. **Resistência à corrosão do aço ABNT 316L injetado sinterizado**. 2003. 121 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica e de Materiais) – Centro Federal de Educação Tecnológica – Paraná, Curitiba, 2003.

BRESCIANE FILHO, Ettore. **Propriedades e Ensaio Industriais dos Materiais**. São Paulo: DLP, 1958. 113p.

CALLISTER, William. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

COLPAERT, Hubertus. **Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns**. 3. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1974.

GEMELLI, Enori. **Corrosão de materiais metálicos e sua caracterização**. Rio de Janeiro: LTC, 2001.

GENTIL, Vicente. **Corrosão**. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1996.

Giacomelli, C.; Giacomelli, F.C.; Baptista, J.A.A.; Spinelli, A.; The effect of oxalic acid on the corrosion of carbon steel, **Anti-Corrosion Methods and Materials**, Florianópolis, Vol. 5, p. 105 – 111.

MELLO, Alexandre Galvão Brasileiro de. **Influência da deformação plástica na corrosão de aço carbono, aço inoxidável e cobre em sistemas de resfriamento.** 2008. 95 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

PONTE, Haroldo De A. **Fundamentos da Corrosão.** Curitiba: Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2008.

Panossian, Zehbour; Almeida, Neusvaldo L. de; Sousa, Raquel M. F. de; Pimenta, Gutemberg de S.; Marques Leandro B. S.; Corrosion of carbon steel pipes and tanks by concentrated sulfuric acid: A review, **Corrosion Science**, São Paulo, Vol. 58, p. 1-11, Janeiro (2012).

REGIS JUNIOR, Oscar. **Viabilidade dos revestimentos anticorrosivos com Nb_2O_5/Cu , Nb_2O_5/Ni e Nb_2O_5/Al aplicados por aspersão térmica para estruturas enterradas de Linhas de Transmissão.** 2011. 243 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciências dos Materiais) - Curso de Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

REGIS JUNIOR, Oscar. **Estudo da Corrosão nos Aços ASTM A 285 Grau C e 516 Grau 60 utilizados na Construção de Digestores Descontínuos para a Obtenção de Celulose pelo Processo KRAFT.** 2004. 260 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia e Ciências Dos Materiais, UEPG, Ponta Grossa, 2004.