

Eclética Química

Print version ISSN 0100-4670 *On-line version* ISSN 1678-4618

Eclet. Quím. vol.27 no.special São Paulo 2002

<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-46702002000200010>

Cinética de dissolução da superfície de aço SAE-AISI 1005 em meio ácido

Kinetic of the surface dissolution of SAE-AISI 1005 steel in acid media

Marina Magnani^I; Cecílio Sadao Fugivara^I; Roberto Garcia^{II}; Assis Vicente Benedetti^I

^IDepartamento de Físico-Química - Instituto de Química - UNESP - 14801-970 - Araraquara - SP - Brasil

^{II}General Motors do Brasil - Av. dos Estados, 2800 - 09501-970 - São Caetano do Sul - SP - Brasil

RESUMO

O setor automotivo é um dos mais competitivos e um grande consumidor de materiais ferrosos, que exigem uma eficiente proteção contra a corrosão. Esta proteção é alcançada aplicando revestimentos adequados. Para se aplicar revestimentos se requer uma cuidadosa preparação da superfície que pode ser feita por ataque químico. Neste trabalho, determinou-se a velocidade de reação do aço extra-doce, SAE-AISI 1005, laminado a frio (CFF) utilizando várias soluções ácidas, de baixo custo, baixa agressividade ao meio ambiente e que geram pouco hidrogênio. O estudo cinético foi realizado medindo-se a perda de massa ($Dm/mg\ cm^{-2}$) de chapas de aço CFF em função do tempo (s) de reação nas diferentes soluções, com e sem agitação, a 30 °C. Os resultados foram interpretados considerando-se os efeitos de transporte de massa, o efeito oxidante dos íons Me^{3+} e inibidor dos íons Fe^{2+} . Dentre as várias soluções estudadas a que apresentou maior velocidade de reação foi a solução de H_2SO_4 2 M + $MeCl_3$ 1 M, $v = 15,44 \times 10^{-6}\ g\ cm^{-2}s^{-1}$ para tempos até 1800 s.

Palavras-chave: Aço; processos de superfície; perda de massa; ataque químico

ABSTRACT

The automotive sector is one of the biggest consumers of ferrous materials, which require an efficient protection against corrosion. This protection can be reached applying adequate coatings. A careful surface preparation is required to apply any kind of coatings on surfaces. The surface preparation can be done by a chemical attack. In this work, reaction rates of cold-rolled steel with different acid solutions were determined. The solutions used have low cost, are environmental friendly and some of them generate low quantity of hydrogen. The kinetic study was performed measuring the loss of mass ($Dm/mg\text{ cm}^{-2}$) of cold-rolled steel samples with time (s) reaction in the different solutions, with and without solution stirring, at 30 °C. The results were interpreted considering the mass transfer effect, the Me^{3+} oxidizing and Fe^{2+} inhibitor effects on the steel dissolution. Among the different solutions studied, the 2 M H_2SO_4 + 1 M $MeCl_3$ solution was the one that showed the highest rate, $v = 15.44 \times 10^{-6}\text{ g cm}^{-2}\text{ s}^{-1}$ for times up to 1800 s.

Keywords: Iron steel; surface processes; loss of mass; chemical etching

Introdução

As ligas metálicas mais comuns e muito utilizadas em nosso cotidiano, tanto por pessoas jurídicas (empresas e pequenos núcleos metalúrgicos), como por pessoas físicas (motoristas, donas de casa etc.) são denominadas aço, isto é, ligas de Fe e C.

Um problema muito comum e preocupante para os usuários de tais ligas é a deterioração desses materiais pela ação química ou eletroquímica do meio e atmosfera onde são empregados. Uma ilustração disso é a corrosão de escapamentos de carro devido aos gases de exaustão em alta temperatura¹.

Para proteger estes materiais contra a corrosão é necessário aplicar um revestimento, como pintura, filme etc., que dificulte o contato da superfície com o meio corrosivo⁷.

O fato de o aço apresentar pouca resistência à corrosão tem como consequência a formação de um filme de óxido/hidróxido ou sais com baixa capacidade de proteção da superfície ao ataque dos meios agressivos. Nos aços também se formam facilmente óxidos devido à oxidação espontânea da superfície em contato com a atmosfera ou quando submetido a tratamentos térmicos. A constituição desses óxidos é bastante influenciada pela temperatura e tempo de tratamento, podendo haver a formação de multicamadas de óxidos¹¹.

Essas camadas, em geral pouco aderentes, impedem a aplicação de revestimentos e devem ser removidas na primeira etapa de preparação da superfície. A qualidade da superfície metálica depende fundamentalmente do grau de limpeza e de sua rugosidade. O aumento da rugosidade pode

ser obtido por meio de processos mecânicos, eletroquímicos ou químicos e no caso dos processos eletroquímicos e, especialmente químicos, está associado à elevada velocidade de ataque da superfície.

O tratamento mecânico consiste em submeter as peças a condições abrasivas, utilizando materiais de diferentes granulometrias. Esse procedimento apresenta pelo menos três problemas: (a) dificuldade ou até mesmo a impossibilidade de ser aplicado nas partes internas de tubulações ou a toda a superfície quando se tratar de peças com formas irregulares; (b) incrustação do material abrasivo na superfície do aço, especialmente quando são empregadas esferas de quartzo, vidro ou alumina; (c) formação de micro-partículas que causam contaminação ambiental, danos à saúde do operador e que ainda podem produzir reações explosivas, dependendo do metal, quando em contato com o oxigênio do ar atmosférico¹¹.

Os procedimentos químicos têm mais ou menos a mesma função que os processos mecânicos, quando se trata de produzir superfícies menos ou mais rugosas, porém, o mecanismo de ação é diferente. Nos procedimentos eletroquímicos e químicos há uma dissolução preferencial de óxidos ou sais formados na superfície; uma dissolução ainda mais intensa de regiões anódicas em curto circuito com regiões mais nobres (catódicas). Dependendo da intensidade da reação química ou eletroquímica, pode haver aumento ou diminuição da rugosidade; se o ataque químico for mais intenso, dependendo do tipo de eletrólito, pode haver um alisamento da superfície especialmente pela dissolução dos pontos mais altos da superfície^{2,3}.

Devido ao fato do processo mecânico apresentar uma série de problemas, citados acima, a melhor opção de preparo da superfície é por meio do tratamento químico, que resulta numa superfície livre de carepas e com um apropriado acabamento superficial⁸.

Os principais ácidos empregados na limpeza e tratamento da superfície dos aços são: ácido sulfúrico, ácido clorídrico, ácido fosfórico e ácido nítrico. A velocidade da reação depende de vários fatores, como temperatura, agitação da solução, concentração do ácido, porosidade, quantidade de fraturas nas placas de óxidos e das quantidades relativas desses óxidos¹¹. Considerando as vantagens e desvantagens apresentadas pelos vários ácidos empregados no preparo de superfícies de ligas de alumínio⁴ e de aços^{5,8,9} e os resultados obtidos por Garcia⁹, as melhores opções de tratamento e preparo de superfícies envolvem soluções ácidas com sais moderadores.

Para um estudo preliminar da cinética do processo foram feitas medidas de perda de massa ($D/mg\text{ cm}^{-2}$) em função do tempo (s) de reação em soluções ácidas de diferentes composições, com e sem agitação, a 30 °C. O tratamento matemático dos dados permitiu determinar a velocidade de ataque da superfície do aço por essas soluções.

Materiais e método

Célula de trabalho

Para realização do trabalho foi construída a célula de vidro esquematizada na [Figura 1](#). Na parte inferior dessa célula foi fixado o corpo-de-prova por um anel de vedação e na tampa era colocado o termômetro.

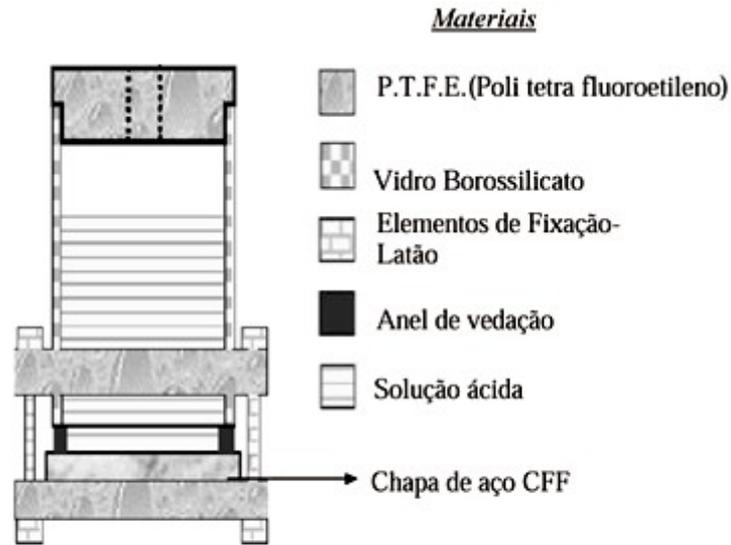


FIGURA1-Esquema da célula usada no ataque químico para determinar a perda de massa da chapa de aço CFF nas diversas soluções ácidas.

Corpos-de-prova

Chapas de aço CFF, SAE-AISI 1005, com 1,5 mm de espessura como recebido da COSIPA, foram utilizadas para confeccionar os corpos-de-prova. A [Tabela I](#) apresenta os resultados da análise de composição do aço CFF utilizado neste trabalho. Os corpos-de-prova foram obtidos cortando-se placas de 60 x 60 x 1,5 mm e a área exposta à solução foi de 13,8 cm².

Tabela I– Composição química das chapas CFF utilizadas neste trabalho.

<i>ELEMENTO</i>	<i>% EM PESO</i>
Alumínio ⁽²⁾	0,0060
Boro ⁽²⁾	< 0,0005
Carbono ⁽¹⁾	0,0430
Cobalto ⁽²⁾	0,0004
Cobre ⁽²⁾	0,0040
Cromo ⁽²⁾	0,0004
Enxofre ⁽¹⁾	0,0170
Fósforo ⁽²⁾	0,0060
Hidrogênio ⁽²⁾	0,0030
Manganês ⁽²⁾	0,3100
Molibdênio ⁽²⁾	0,0010
Nióbio ⁽²⁾	< 0,0001
Níquel ⁽²⁾	0,0030
Silício ⁽²⁾	0,0150
Titânio ⁽²⁾	< 0,0010
Tungstênio ⁽²⁾	< 0,0010
Vanádio ⁽²⁾	< 0,0010

(1) Forno de indução para combustão da amostra e detecção por infravermelho num espectrofotômetro.

(2) Espectrômetro de emissão atômica com indução por plasma.

Limpeza da superfície

Os corpos-de-prova foram limpos com acetona em um banho de ultra-som durante 10 minutos para a remoção de óleos e sujeiras presentes na superfície da chapa de aço CFF. Em seguida as chapas foram secadas com ar comprimido.

Medidas de perda de massa produzida pelo ataque químico

A massa dos corpos-de-prova foi determinada em uma balança analítica Ohaus AS200, com precisão de 0,1 mg. A massa inicial foi determinada logo após limpeza e secagem dos corpos-de-prova e a massa final após ter submetido o corpo-de-prova por diversos tempos na solução desejada. A variação de massa foi utilizada para determinar a velocidade de perda de massa em $\text{mg cm}^{-2} \text{s}^{-1}$, empregando o programa Origin, versão 5.0 para a determinação dos coeficientes angulares da reta tangente a curva de perda de massa em função do tempo nos diferentes tempos.

Resultados e discussão

A [Figura 2](#) mostra as curvas de perda de massa em função do tempo em soluções ácidas com e sem agitação.

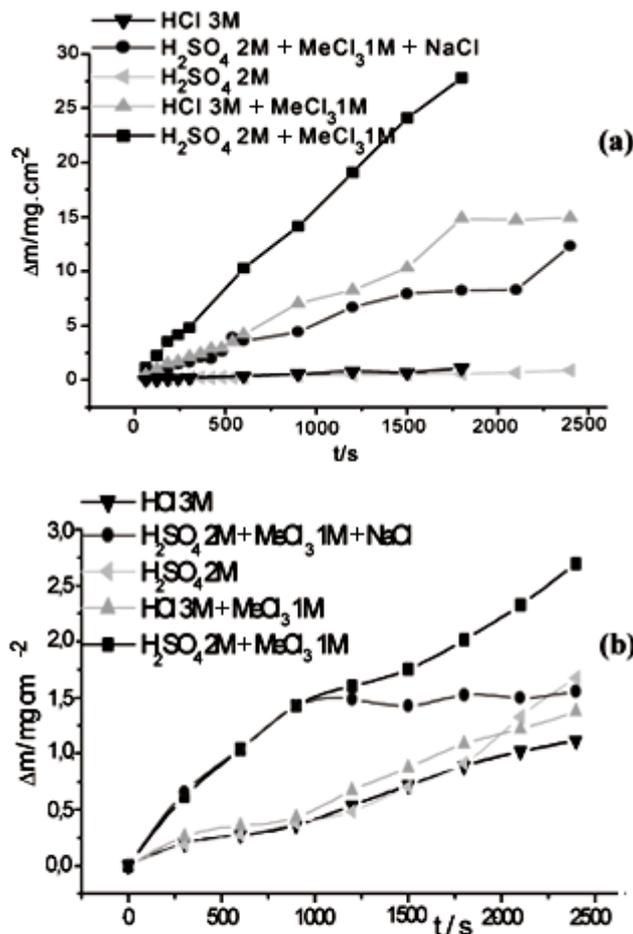


FIGURA 2-Perda de massa em função do tempo de imersão das amostras nas diferentes soluções ácidas, a 30° C: (a) com agitação e (b) estático.

As curvas da [Figura 2](#) mostram um comportamento similar para as soluções ácidas na ausência do sal moderador, sugerindo que a principal reação nestas soluções é a dissolução do ferro pela reação com íons H⁺. Esta figura não mostra diferença significativa de comportamento entre ácido sulfúrico e ácido clorídrico, nas concentrações empregadas, inclusive considerando-se os ensaios em fluxo e com solução não agitada. Isso porque a velocidade de reação é relativamente pequena, não se manifestando o efeito dos íons Fe²⁺ produzidos durante a reação e porque a concentração dos ácidos é alta, não resultando em maiores problemas de transporte de massa para e a partir do corpo-de-prova. No caso das soluções contendo íons Me³⁺ verifica-se um grande aumento de perda de massa e também maior dependência da agitação da solução. Esse aumento foi interpretado com base nos efeitos de transporte de massa e no efeito inibidor dos íons Fe²⁺ na oxidação do aço CFF.

O processo de transporte de íons Fe²⁺ a partir da superfície da amostra e de íons H⁺ para a superfície do aço CFF é muito mais eficiente nas soluções em fluxo do que nas soluções não agitadas. Os íons Fe²⁺ são inibidores da oxidação do ferro⁸ porque causam diminuição no potencial da interface Me³⁺/aço e, portanto, no poder oxidante de Me³⁺. Isto diminui drasticamente a velocidade de ataque da superfície do aço CFF, de modo que, dependendo da concentração de íons

Fe^{2+} na solução, praticamente não se observa reação, mesmo na solução fortemente ácida.

Os íons Me^{3+} do sal moderador por agirem como oxidantes do ferro aumentam a velocidade da reação de dissolução do aço e diminuem a produção de H_2 . A diminuição da produção de hidrogênio é visível simplesmente observando a formação de bolhas sobre a superfície do aço. Esta formação de bolhas de hidrogênio também se reflete na quantidade de hidrogênio presente dentro da lâmina de aço CFF, conforme demonstrado pela medida da concentração de hidrogênio permeado a partir de soluções ácidas com e sem sal moderador⁶. Esta diminuição na produção de H_2 na presença do sal moderador ocorre devido à competição dos íons Me^{3+} e íons H^+ pela superfície do aço durante a reação de oxidação do Fe \rightarrow Fe^{2+} .

A [Tabela II](#) mostra os valores da velocidade de reação para os ensaios mostrados na [Figura 2](#) e analisados dentro de um intervalo de tempo em que a perda de massa varia linearmente com o tempo. Para os respectivos intervalos de tempos mencionados na [Tabela II](#) foi obtida a seguinte ordem de velocidade de reação de dissolução do aço CFF para as diferentes soluções: $g < a \gg f < b < i < h < j < d < e < c$.

Tabela II- Velocidade de perda de massa para chapas de aço CFF atacadas em diferentes soluções.

	Solução ácida	Tempo/s	Velocidade / $10^{-6} \text{gcm}^{-2} \text{s}^{-1}$
com agitação	H_2SO_4 2M (a)	0-2400	0,34
	HCl 3M (b)	0-1800	0,57
	H_2SO_4 2M+ MeCl_3 1M (c)	0-1800	15,44
	H_2SO_4 2M + MeCl_3 1M + NaCl (d)	0-2400	4,9
	HCl 3M+ MeCl_3 1M (e)	0-2400	6,9
estático	H_2SO_4 2M (f)	0-1200	0,39
	HCl 3M (g)	0-2400	0,22
	H_2SO_4 2M + MeCl_3 1M (h)	0-900	1,35
	H_2SO_4 2M + MeCl_3 1M + NaCl (i)	0-2400	0,82
	HCl 3M+ MeCl_3 1M (j)	0-2400	1,45

Para solução de HCl sob agitação observou-se uma variação linear até 1200 s com velocidade de $7,0 \times 10^{-7} \text{g cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ e coeficiente de correlação, $c^2 = 0,996$ e para solução estática uma velocidade de $6,55 \times 10^{-7} \text{g cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ($c^2 = 0,994$). Quando se adicionou um sal moderador (MeCl_3) nesta mesma solução obteve-se para solução não agitada um comportamento similar até 900 s com velocidade igual a $1,45 \times 10^{-6} \text{g cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ($c^2 = 0,995$). Para um tempo de até 300 s a taxa de corrosão foi de $2,17 \times 10^{-6} \text{g cm}^{-2} \text{s}^{-1}$. Após 1000 s de reação observou-se que a perda de massa não varia

apreciavelmente com o tempo, fato que pode ser explicado admitindo-se que os íons Fe^{+2} formados na dissolução do aço agem como inibidores de sua oxidação. Já com a agitação tem-se um comportamento linear até 1500 segundos com uma taxa de corrosão de $6,9 \times 10^{-6} \text{ g cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ($c^2 = 0,991$).

A solução de H_2SO_4 com o mesmo sal moderador e com agitação mostrou uma variação linear até 2000 s com velocidade de corrosão no valor de $15,44 \times 10^{-6} \text{ g cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ($c^2 = 0,999$). Para solução estática os valores de perda de massa em função do tempo mostraram um comportamento potencial com velocidade igual a $6,71 \times 10^{-1} \text{ g cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ($c^2 = 0,995$).

A adição de NaCl na concentração de 1M, à solução anterior, mostrou, para solução não agitada, comportamento linear da perda de massa em função do tempo, fornecendo um coeficiente angular igual a $8,189 \times 10^{-7} \text{ g cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ($c^2 = 0,998$). Quando a mesma solução foi agitada obteve-se um comportamento linear até 2100 s com velocidade igual a $5,7 \times 10^{-7} \text{ g cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ($c^2 = 0,997$).

Conforme já mencionado acima, para solução de HCl e H_2SO_4 observou-se pouca influência da agitação sobre a velocidade da reação. Entretanto, para a solução contendo íons Me^{+3} , observou-se um grande aumento da velocidade de reação de dissolução do aço CFF com solução agitada. A velocidade de reação na solução c foi *ca.* 10 vezes em relação à solução h; e a velocidade na solução d em relação a i aumentou cerca de 6 vezes, e a de e em relação a j aumentou cerca de 5 vezes. O aumento na velocidade de reação causada pela agitação da solução, especialmente daquelas contendo íons Me^{3+} que produzem grande quantidade de Fe^{2+} , já foi explicado com base no transporte de massa. Aqui há que se acrescentar à discussão anterior que o processo em fluxo transporta íons Me^{3+} para a superfície do aço CFF. Porém, verifica-se ainda variação da velocidade de reação devida à natureza da solução contendo o mesmo sal moderador (sal dos íons Me^{3+}), com o sistema em fluxo ou não, que deve estar associada aos componentes Cl^- e SO_4^{2-} .

O desvio do comportamento linear observado nas curvas de perda de massa em função do tempo, para tempos mais longos e especialmente para soluções estáticas, deve estar associado principalmente à formação de íons Fe^{2+} que se acumulam na superfície ou mesmo na solução (processo em fluxo). Este efeito e a interpretação da cinética implicam na determinação das concentrações de íons Fe^{2+} em função do tempo de reação e será objeto de estudo num trabalho posterior. Para as soluções c, d e e (reação com solução em fluxo) a velocidade de reação é cerca de 5 a 11 vezes maior que na condição não agitada (mesmas soluções indicadas por h, i e j). Nos intervalos de tempos considerados verifica-se que a maior velocidade em soluções em fluxo pertence à solução com menor concentração de cloreto, porém a solução com maior concentração de cloreto (solução e) apresenta maior velocidade do que a solução d. Então parece que há um efeito combinado dos ânions cloreto e sulfato ou bissulfato que precisa ser melhor investigado. Numa primeira aproximação poderia ser atribuída a maior velocidade para a reação c considerando-se que o íon sulfato desloca o íon cloreto da superfície do aço de forma similar à observada para o cobre¹⁰.

A [Figura 3](#) mostra micrografias da superfície do aço CFF como recebido e após reação com soluções ácidas não agitadas, durante 5 min. Observou-se que há um ataque homogêneo em toda a

superfície com aumento de sua rugosidade. A solução c foi a mais eficiente produzindo um ataque com maior profundidade. A rugosidade da superfície do aço CFF, atacado por 5 min com a solução não agitada de H_2SO_4 2 M + MeCl_3 1 M, (solução c, micrografia 3b), foi determinada por interferometria de luz branca. Encontrou-se uma rugosidade uniforme em toda a superfície com um valor médio ao redor de 1,0 μm . Este valor de rugosidade pode ser alterado pelo tempo de reação e pela composição e temperatura do eletrólito.

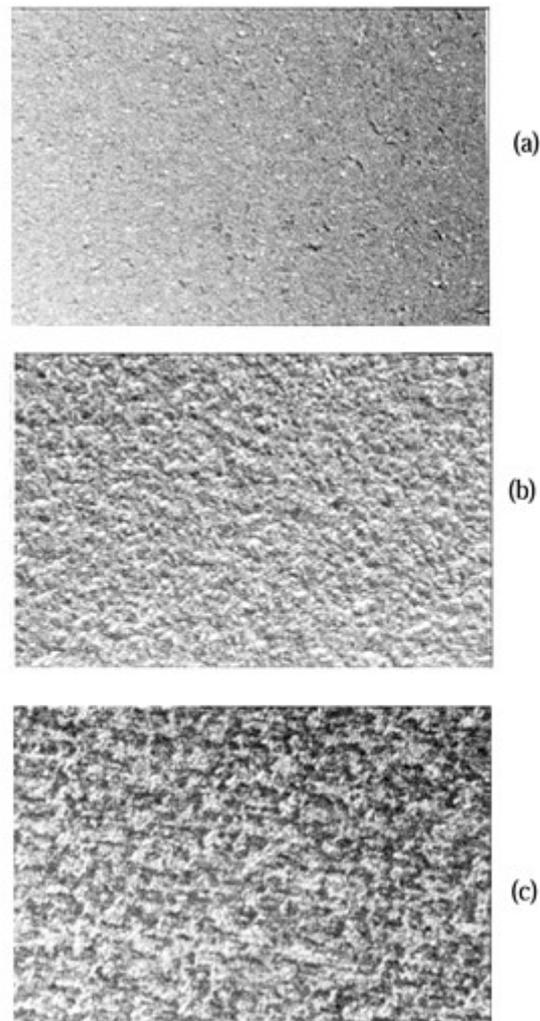


FIGURA 3. Aço CFF: (a) como recebido, (b) atacado com solução não agitada de H_2SO_4 2M + FeCl_3 1 M / 5 min, (c) atacado em H_2SO_4 2 M + FeCl_3 1 M + NaCl 1 M / 5 min.

Conclusões

Conclui-se que a solução contendo íons Me^{3+} é a que apresenta maior velocidade de ataque para tempos < 2500 s. Esta solução, mesmo não agitada, permite obter uma superfície com rugosidade uniforme, cujo valor médio é da ordem de 1 μm . A velocidade de dissolução em H_2SO_4 2M + MeCl_3 1M aumenta cerca de 10X quando realizada em fluxo. Os principais fatores que influem na velocidade da reação de dissolução do aço CFF nas condições empregadas neste trabalho são:

transporte de íons H^+ e Me^{3+} para a superfície do aço e íons Fe^{2+} para fora da superfície e concentração de íons Fe^{2+} na superfície do aço.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP (processo: 01/06299-0), ao CNPq e, à FACTE pelos auxílios concedidos e ao S.C.T. da Universidade de Barcelona pelo auxílio nas medidas de rugosidade.

Referências bibliográficas

1 ABREU, C.M.; IZQUEIRO, M.; KEDAM, M.; NÓVOA, X.R.; TAKENOUTI. Electrochemical behaviour of zinc-rich epoxy paints in 3% NaCl solution. *Electrochim. Acta*, v.41, p.2405-2415, 1996. [[Links](#)]

2 AMERICAN SOCIETY FOR METALS. *Metals handbook: pickling of iron and steel*. 8th ed. Metals Park: ASM, 1992. v.5, p.68-82. [[Links](#)]

3 AMERICAN SOCIETY FOR METALS. *Metals handbook: acid cleaning of iron and steel*. 8th ed. Metals Park: ASM, 1992. v.5, p.59-67. [[Links](#)]

4 BARBOZA, J.; GARCIA, R.; FUGIVARA, C.S.; BENEDETTI, A.V. Microstructural and corrosion characteristics of aluminum alloys used craft components. In: NACE-BRASIL CORROSION-99, 1999, São Paulo. *Proceedings...* p. 423. [[Links](#)]

5 BARBOZA, J.; GARCIA, R.; FUGIVARA, C.S.; BENEDETTI, A.V. *Processo de preparação, ativação e acabamento de superfícies metálicas não ferrosas (alumínio e suas ligas)*. Patente depositada no INPI, N# PI 9904200-2, em 15/11/99. [[Links](#)]

6 BARBOZA, J.; GARCIA, R.; BENEDETTI, A.V.; ZAMBRANO, U.C.; MAGNANI, M.; FUGIVARA, C.S. Processo químico de preparação de superfícies metálicas ferrosas. IN: SAE – BRAZIL, 2001, São Paulo. *Proceedings ...*São Paulo: Society of Automotive Engineers, 2001.1 CD-ROM. [[Links](#)]

7 FERGUSSON, J.E. *Inorganic chemistry and the earth*. New York: Pergamon Press, 1985. [[Links](#)]cap.9.

8 FUGIVARA, C. S.; BENEDETTI, A.V.; BARBOZA, J.; GARCIA, R. Processo químico de preparação de superfície metálicas ferrosas. In: ENCONTRO E EXPOSIÇÃO BRASILEIRA DE TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIES, 10, 2000, São Paulo. *Proceedings...* 1 CD-ROM. [[Links](#)]

9 GARCIA, R. *Preparação e caracterização de superfícies metálicas e revestimentos a base de óxidos de cobalto para proteção de chapas fina a frio (CFF) empregadas em sistemas de exaustão de veículos automotores*. 2001. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara. [[Links](#)]

10 MANKOWSKI, G.; DUTHIL, J.P.; GIUSTI, A. The pit morphology on copper in chloride- and sulphate-coating solutions. *Corr. Sci.*, v.39, p.27-42, 1997. [[Links](#)]

11 SHREIR, L.L.; JARMAN, R.A.; BURSTEIN, G.T. *Corrosion: corrosion control*. London: Butterworth-Heinemann , 1995. v.2, cap.11.2. [[Links](#)]

Recebido em 08.02.2002

Aceito em 27.03.2002