

Copyright 2012, ABRACO

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

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

Estudo de corrosão localizada dos aços inoxidáveis em sistemas de resfriamento industrial

Livia S. Mello^a, Eduardo A. Souza^b, José A. C. P. Gomes^c.

Abstract

In the present study investigated the performance and susceptibility to corrosion of ferritic stainless steel AISI 430 in order to use of these steels in industrial cooling systems instead of austenitic steels AISI 304 and AISI 316, in the sodium chloride solution at room temperature under 1g/L concentration in the presence and absence of sodium molybdate anodic inhibitor. The ambient temperature represents the minimum operating temperature of a cooling water system used in heat exchangers. It is known that the maximum temperature reached is around 60° C and from the results obtained, it was noted that the performance of the Steel AISI 430 to 25° C was not satisfactory, there is no need to perform the experiments at a higher temperature. All steels were imposed tests of anodic polarization curves, at neutral pH with and without sodium molybdate at a concentration of 20 mg/L and only the AISI 430 was subjected to a concentration of 50 mg/L to ascertain whether that condition your behavior of austenitic stainless steels approached. In the general data, the stainless steel AISI 430 did not provide a satisfactory result when compared to austenitic stainless steels AISI 304 and AISI 316.

Keywords: Corrosion, stainless steel, industrial cooling system, corrosion inhibitor

Resumo

No presente trabalho investigou-se o desempenho e a susceptibilidade à corrosão do aço inoxidável ferrítico AISI 430 como alternativa da utilização destes aços em sistemas de resfriamento industrial em substituição aos aços austeníticos AISI 304 e AISI 316, em solução 1g/L de cloreto de sódio, em temperatura ambiente, na presença e na ausência do inibidor anódico molibdato de sódio. A temperatura ambiente representa a mínima temperatura de operação de um sistema de água de resfriamento utilizado nos trocadores de calor. Sabe-se que a temperatura máxima atingida é em torno de 60°C. Observou-se que o desempenho do aço AISI 430 a 25°C não foi satisfatório, não havendo necessidade de realizar os experimentos em uma temperatura mais elevada. Todos os aços foram submetidos a ensaios eletroquímicos de curvas de polarização anódica, em pH neutro com e sem molibdato de sódio, numa concentração de 20 mg/L e somente o AISI 430 foi submetido a uma concentração de 50 mg/L a fim de avaliar se nessa condição o seu comportamento se aproximava dos aços inoxidáveis austeníticos. Em dados gerais, o aço inoxidável AISI 430 não apresentou um resultado satisfatório, quando comparado com os aços inoxidáveis austeníticos AISI 304 e AISI 316.

Palavras-chave: corrosão localizada, aços inoxidáveis, sistema de resfriamento industrial, inibidor de corrosão.

^a Estudante, Engenharia Metalúrgica e de Materiais – COPPE/UFRJ.

^b Mestre, Engenheiro Químico – Doutorando, COPPE/UFRJ.

^c Doutor, Engenheiro Metalúrgico – Professor Associado, COPPE/UFRJ.

Introdução

A fim de evitar grandes perdas econômicas, deve-se ter cuidado na seleção de materiais metálicos para aplicações em meios corrosivos, pois os problemas causados pela corrosão têm constituído uma grande fonte de prejuízos nas mais variadas atividades, como se pode observar, nas indústrias, na construção civil, nos meios de transporte e nos meios de comunicação.

Na indústria petroquímica, a utilização da água se torna cada vez mais frequente durante o processo, principalmente na parte de resfriamento industrial. O grande desafio das empresas desse ramo é reutilizar essa água a fim de diminuir custos, assim como reduzir a quantidade de efluentes produzidos.

Pesquisas (1) têm mostrado que as vantagens econômicas e os benefícios técnicos dos aços inoxidáveis ferríticos têm sido apreciados por certos setores do mercado há vários anos, pois os fabricantes e usuários de aços inoxidáveis são notavelmente afetados pelo preço alto e volátil do níquel.

Este trabalho tem como finalidade realizar um estudo comparativo de corrosão localizada dos aços inoxidáveis utilizados em sistemas de resfriamentos industriais, analisando a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis austeníticos (AISI 304 e AISI 316) e ferríticos (AISI 430), na presença e na ausência de molibdato de sódio, com ensaios de polarização anódica.

Além de propor a utilização dos aços inoxidáveis ferríticos, pelo fato do seu custo ser inferior ao do austenítico, esse trabalho também tem como objetivo testar a utilização do inibidor molibdato de sódio, a fim de avaliar a sua capacidade de se incorporar ao filme passivo aumentando a resistência à corrosão localizada dos aços inoxidáveis.

Metodologia

Foram testados diferentes aços inoxidáveis:

- Aço inoxidável austenítico AISI 304
- Aço inoxidável austenítico AISI 316
- Aço inoxidável ferrítico AISI 430

As amostras dos aços inoxidáveis austeníticos (AISI 304 e AISI 316) foram preparadas e lixadas manualmente até lixa 600 (o lixamento não retira a camada de passivação do aço inox?) a fim de se obter uma superfície lisa e isenta de deformações para garantir uma boa qualidade nos resultados.

O comportamento dos aços inoxidáveis foi analisado através de medidas de polarização potenciodinâmica. Todas as análises foram realizadas em triplicata para cada um dos três tipos de aço, de modo a obter um resultado mais consistente e com a menor variabilidade.

As amostras foram analisadas à temperatura ambiente, em solução 1g/L de cloreto de sódio (NaCl). O ajuste do pH até 7 da solução de cloreto foi realizado adicionando-se gotas de solução 0,1 mol/L de hidróxido de sódio (NaOH) e/ou solução 0,1 mol/L de ácido clorídrico

(HCl).. Além disso, as amostras também foram submetidas à mesma solução de NaCl, mas com a adição de 20 mg/L de molibdato de sódio. Após a adição do inibidor de corrosão, o pH também foi ajustado até 7.

Somente o aço AISI 430 foi submetido a mesma solução de cloreto de sódio com uma concentração de 50 mg/L de molibdato de sódio. No entanto, os ensaios de imersão de 24 h e 100 h nessa solução foram realizados em todas as amostras. O objetivo desse procedimento foi analisar a possibilidade da aproximação dos resultados de resistência à corrosão do ferrítico AISI 430 com os aços inoxidáveis austeníticos.

As curvas de polarização foram obtidas com o auxílio do equipamento Potenciostático/Galvanostático AutoLab/PGSTAT302, gerenciado pelo software GPES – General Purpose Electrochemical System, versão 4.9 – Eco Chemie B.V. A Figura 1 ilustra o equipamento utilizado para a realização dos experimentos. Qual a variação do potencial, a velocidade de varredura, o eletrodo de referência e o contra eletrodo????

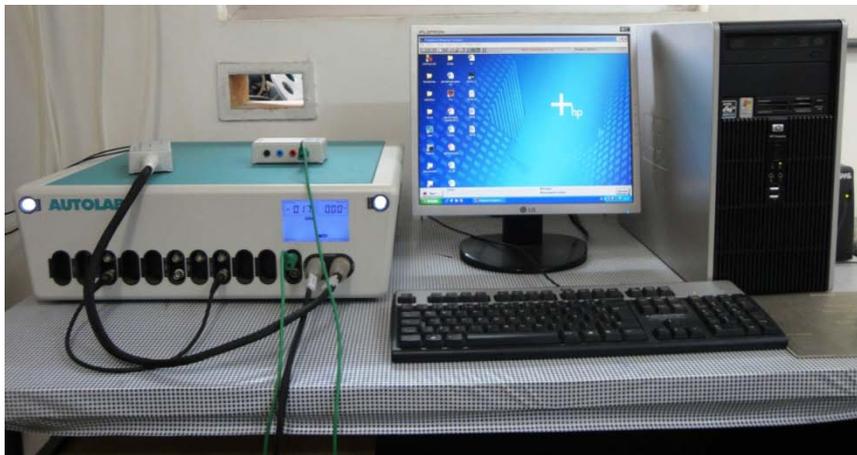


Figura 1 - Equipamento Potenciostático/Galvanostático AutoLab/ PGSTAT302

Por fim, foram levantadas curvas de polarização e dados médios para cada tipo de aço, ilustrando o desempenho de forma comparativa entre os três tipos de aços inoxidáveis aqui estudados.

Resultados e discussão

1. Curvas de polarização anódica dos aços inoxidáveis em 1 h de imersão

1.1. AISI 304

As curvas de polarização anódica em triplicata referentes aos ensaios realizados à temperatura ambiente para 1g/L de NaCl na ausência e presença do molibdato de sódio podem ser observadas nas Figuras 2 e 3 respectivamente.

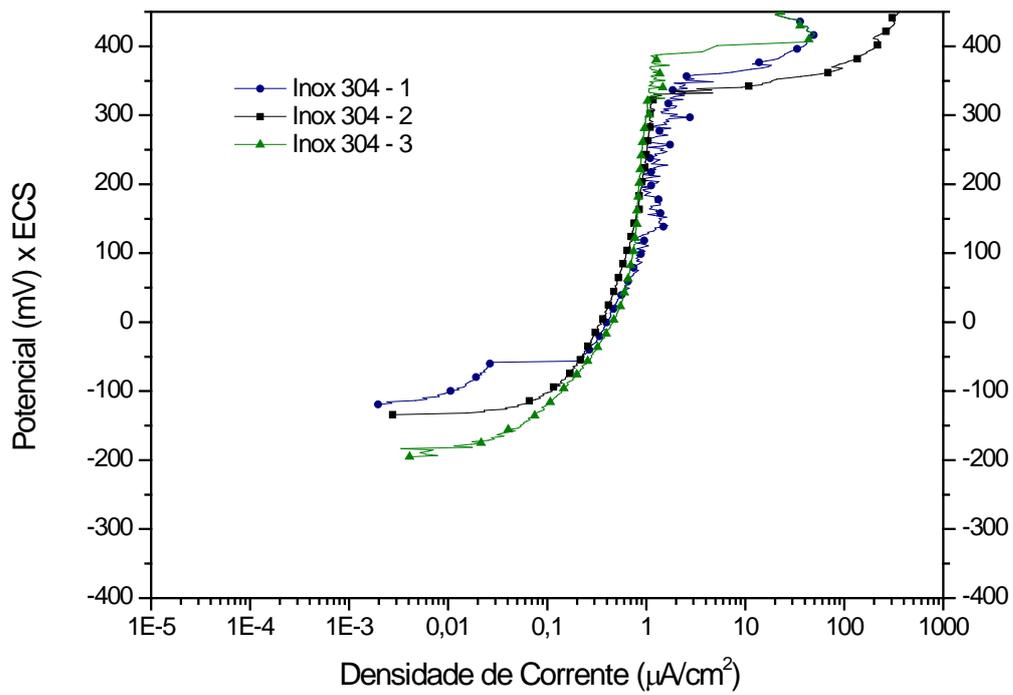


Figura 2 – Curvas de Polarização Anódica referente ao aço AISI 304 a 25°C em 1g/L de cloreto de sódio

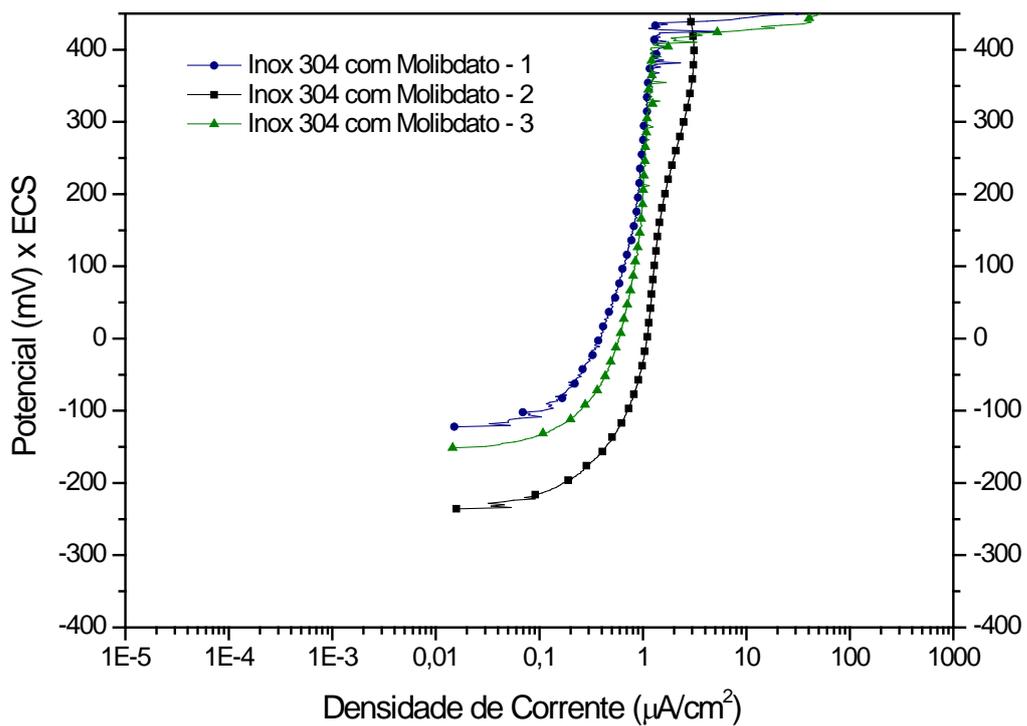


Figura 3 - Curvas de Polarização Anódica referente ao aço AISI 304 a 25°C com 20 mg/L de molibdato de sódio na solução de 1g/L de cloreto de sódio.

Observou-se que o o aço inox AISI 304 imerso na solução com inibidor apresentou valores de potenciais de corrosão mais negativos e maiores potenciais de pite, resultando no aumento da faixa de passivação em quase 100 mV (ECS). Já a densidade média de corrente de passivação teve um aumento de $0,51 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$.

1.2. AISI 316

As curvas de polarização anódica em triplicata do aço inoxidável AISI 316 apresentaram uma proximidade com as curvas do AISI 304, conferindo uma boa reprodutibilidade nos resultados obtidos. A Figura 4 ilustra as curvas de polarização do aço inox AISI 316 na solução 1g/L de NaCl na ausência de inibidor.

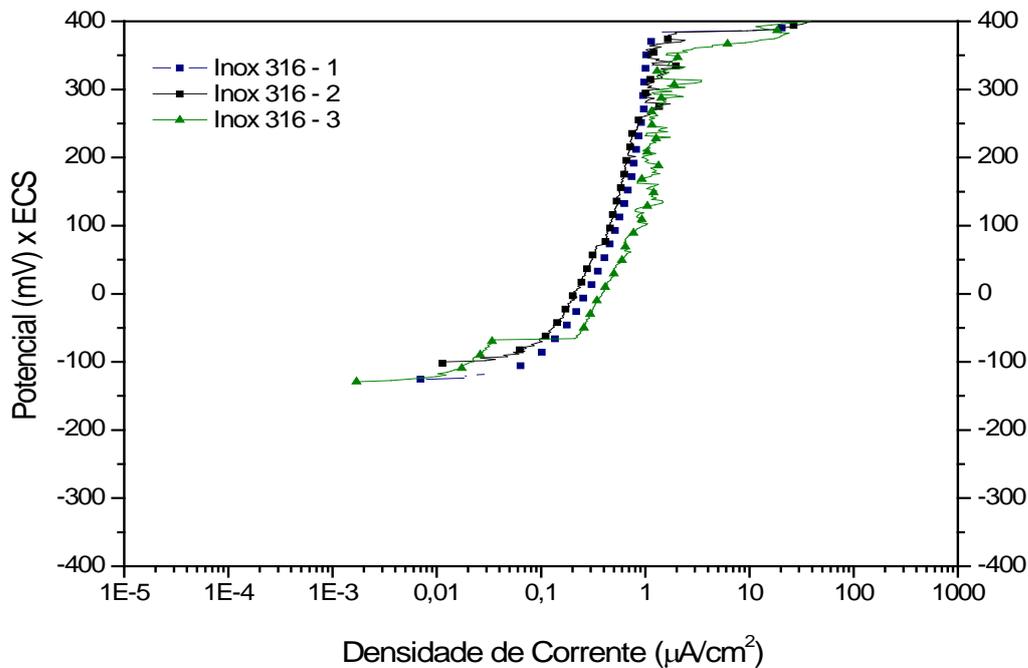


Figura 4 - Curvas de Polarização Anódica referente ao aço AISI 316 a 25°C em 1g/L de cloreto de sódio

Observou-se que o aço AISI 316, possui uma menor resistência à corrosão localizada quando comparado com o AISI 304 nas mesmas condições. Esses resultados mostram um comportamento anormal visto que a presença de molibdênio (Mo) aumentaria a resistência à corrosão por pites. Mesquita *et al.* (2) também observaram que o AISI 316 possuía menor resistência a corrosão que o AISI 304. As condições experimentais eram diferentes e o pH era mais alcalino, mas a explicação dada pelos autores consistia na ideia de que o molibdênio contido no aço inox 316 não aumenta a resistência à corrosão por pites em meios alcalinos e que esse fenômeno considerado anormal pode ser explicado pelo fato de que em meios

neutros e alcalinos o molibdênio não possui mais a capacidade de capturar os íons cloreto existentes na solução, favorecendo então a corrosão localizada.

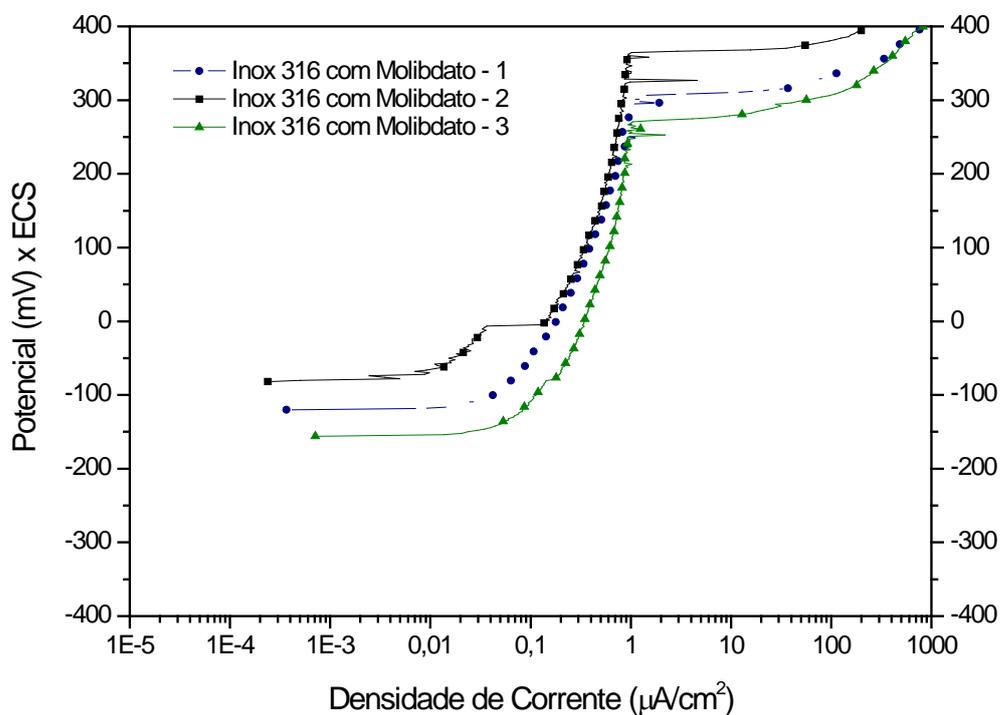


Figura 5 - Curvas de Polarização Anódica referente ao aço AISI 316 à 25°C com 20 mg/L de molibdato de sódio na solução de 1g/L de cloreto de sódio

Observando a Figura 5, verificou-se que a presença do molibdato de sódio foi responsável por uma pequena variação no comportamento das curvas de polarização quando comparadas com os resultados obtidos sem inibidor. Houve uma variação do potencial de corrosão para um valor mais negativo, bem como menores valores para o potencial de pite, registrando, conseqüentemente, uma faixa de passivação média menor. Os resultados para densidade de corrente de passivação nessas condições, também registraram uma redução.

Com base nos resultados obtidos, o molibdato de sódio ao invés de proporcionar uma maior resistência, reduziu consideravelmente a faixa de passivação. Este fenômeno sugere uma instabilidade dos óxidos formados durante a passivação devido à baixa concentração do inibidor anódico utilizada, uma vez que a concentração deve estar acima da concentração crítica para que haja a proteção do material, ou uma interferência negativa entre mecanismos

de proteção com base em uma passivação espontânea e na formação de um filme protetor induzido pelo inibidor anódico.

1.3. AISI 430

As curvas obtidas para o aço inoxidável ferrítico AISI 430 sem molibdato de sódio e com molibdato de sódio na concentração de 20 mg/L e de 50 mg/L podem ser analisadas na Figuras 6 e 7, respectivamente..

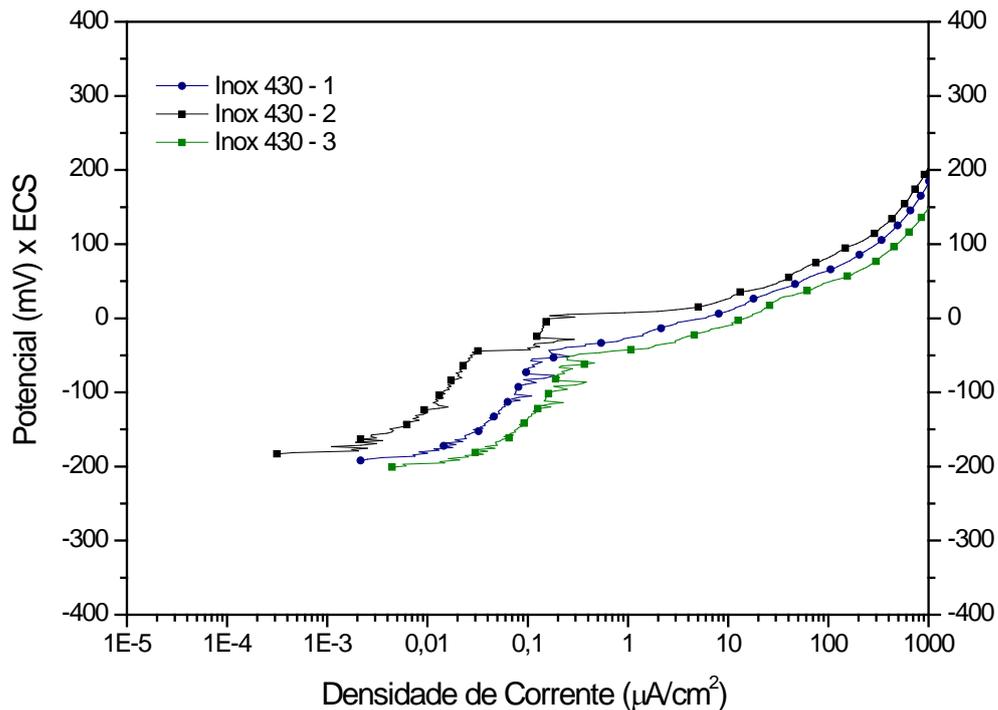


Figura 6 - Curvas de Polarização Anódica referente ao aço AISI 430 à 25°C em 1g/L de cloreto de sódio

De acordo com a Figura 6, podemos notar através das curvas de polarização que o aço inoxidável ferrítico possui baixa resistência à corrosão localizada, pois a faixa de passivação média é da ordem de 149,2 mV (ECS). Já para os aços inoxidáveis austeníticos essa faixa de passivação atingiu valores de até 500 mV (ECS).

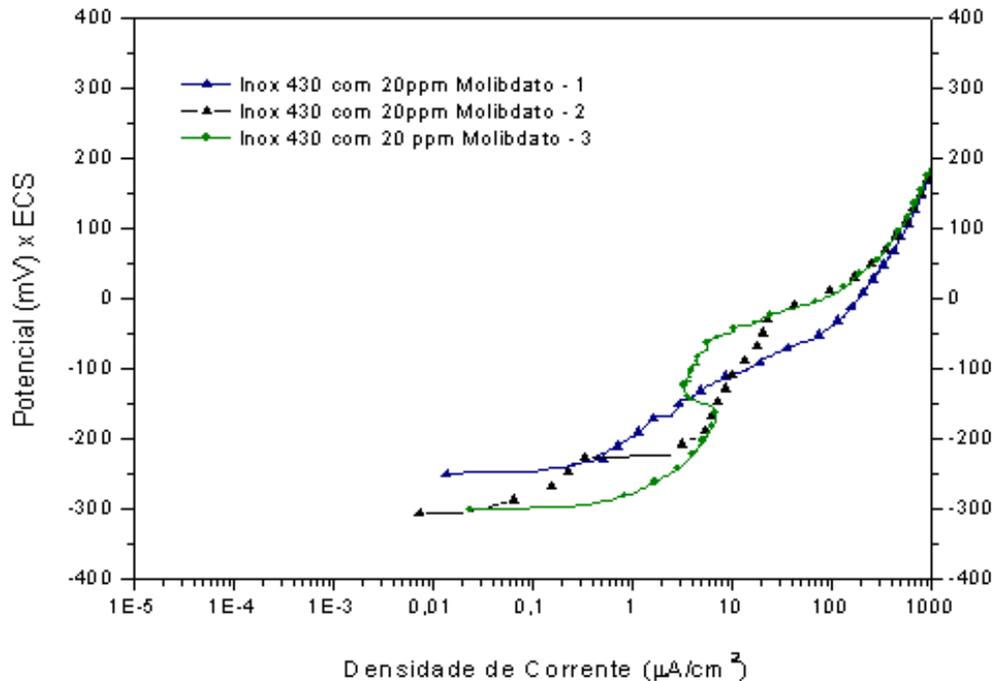


Figura 7 - Curvas de Polarização Anódica referente ao aço AISI 430 à 25°C com 20 mg/L de molibdato de sódio na solução de 1g/L de cloreto de sódio

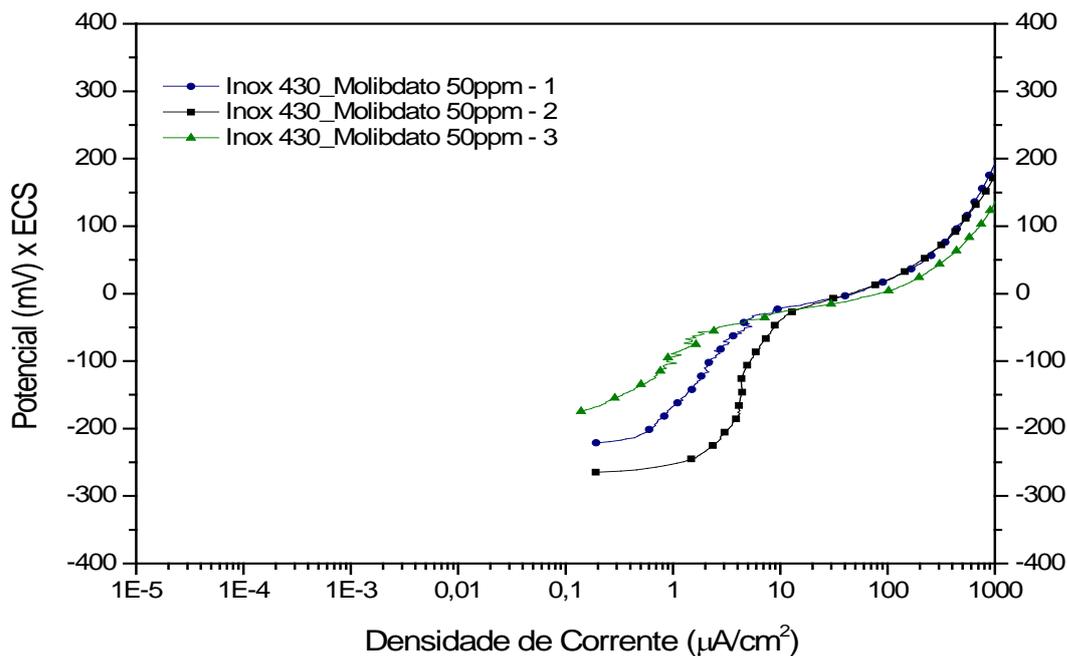


Figura 8 - Curvas de Polarização Anódica referente ao aço AISI 430 à 25°C com 50 mg/L de molibdato de sódio na solução 1g/L de cloreto de sódio

De acordo com a Figura 7, observou-se que o ensaio 1 apresentou dissolução ativa, isto é, nenhum domínio de passivação foi determinado nas faixas de polarização avaliada. Para os outros ensaios notou-se que a concentração utilizada foi inferior à concentração crítica necessária para que houvesse a proteção do material, visto que nessas condições a faixa de passivação foi reduzida comparando com o ensaio na ausência de inibidor.

Ao analisar a Figura 8, observou-se o aumento da faixa de passivação do aço inoxidável ferrítico AISI 430, porém a densidade de corrente de passivação se tornou mais elevada. Esses resultados mostraram que a concentração crítica para a utilização do molibdato de sódio nessas condições deve estar acima de 20 mg/L, a fim de garantir uma maior faixa de proteção desse material.

2. Curvas de polarização anódica dos aços inoxidáveis em 24 h e 100 h de imersão

As curvas de polarização anódica para os ensaios de imersão de 24 h e 100 h dos aços inoxidáveis austeníticos AISI 304, AISI 316 e para os aços ferríticos AISI 430 podem ser vistas nas Figura 9 e 10, respectivamente.

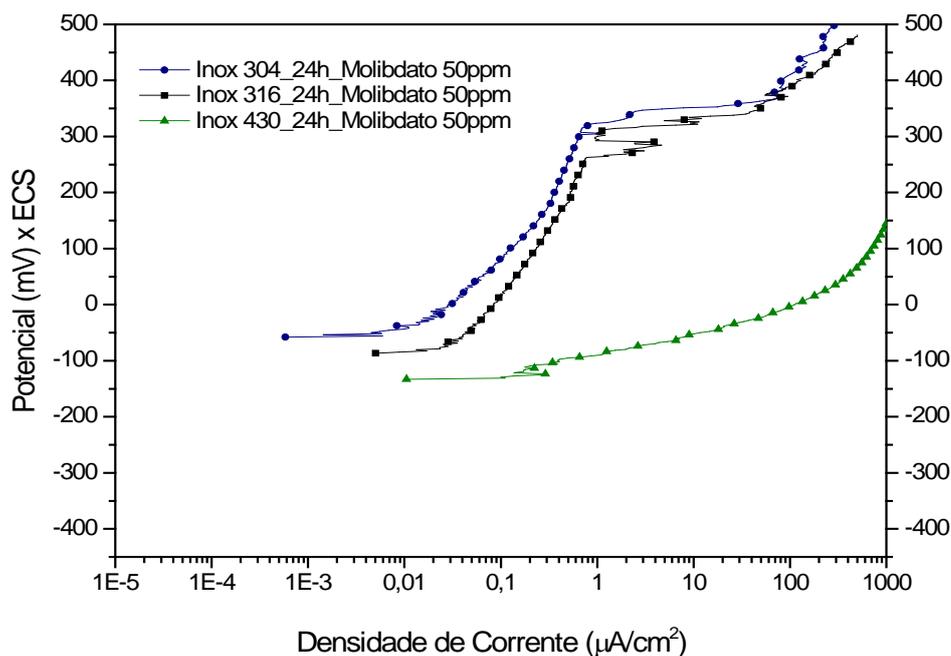


Figura 9 - Curvas de Polarização Anódica referente ao ensaio de imersão de 24 h

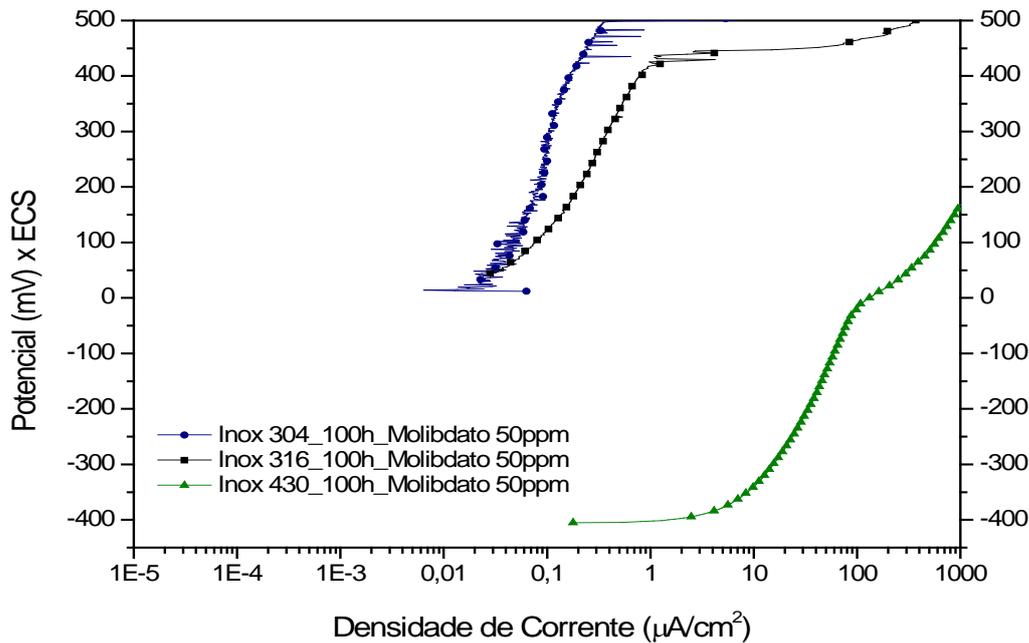


Figura 10 - Curvas de Polarização Anódica referente ao ensaio de imersão de 100 h

Ao observar os resultados é possível perceber uma grande diferença na faixa de passivação do AISI 304 entre os ensaios de 24 h e 100 h; este comportamento deve estar relacionado com a adsorção do molibdato na camada de óxido, tornando-a provavelmente mais espessa.

Já para o AISI 316 os resultados ficaram próximos enquanto que para o AISI 430 podemos observar que houve dissolução anódica.

3. Análise Comparativa

3.1. Potencial de Corrosão

O objetivo principal deste trabalho é a avaliação comparativa do comportamento em corrosão dos aços inoxidáveis AISI 430, AISI 304 e AISI 316 em solução similar às existentes em sistemas de trocadores de calor. Sendo assim, serão analisados a seguir os principais dados retirados das curvas de polarização dos aços acima citados.

Na Figura 11 é apresentada a evolução do Potencial de Corrosão para os aços estudados, onde nota-se que os potenciais mais ativos foram registrados para o aço AISI 430 em todas as condições empregadas. Nota-se também, uma grande diminuição no potencial de corrosão quando a concentração de Molibdato de Sódio é de 20 mg/L. Já para uma concentração maior de inibidor (50 mg/L), o potencial de corrosão aumenta com relação ao ensaio realizado com inibidor a 20 mg/L, mas diminuiu com relação ao ensaio realizado sem inibidor.

SUBSTITUIR NA FIGURA 11 ppm POR mg/L E COLOCAR A UNIDADE PARA POTENCIAL DE CORROSÃO

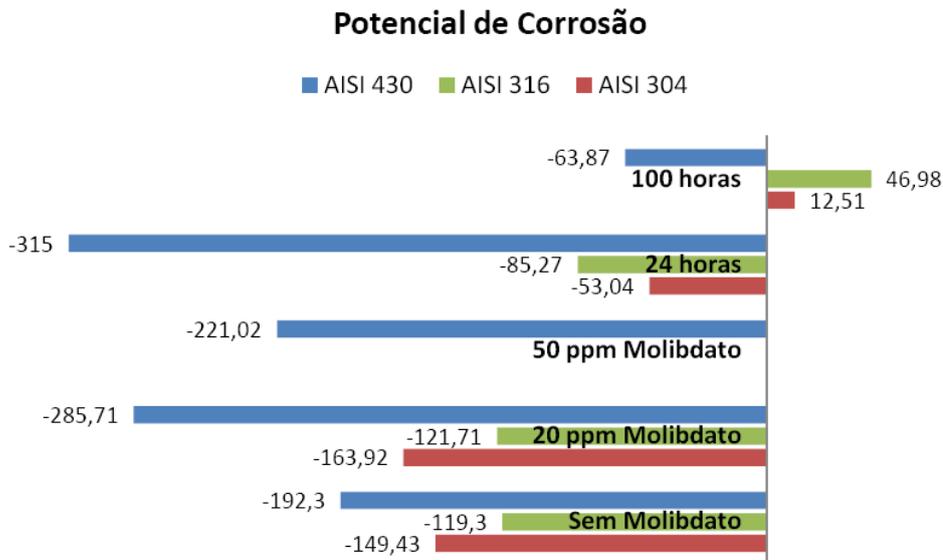


Figura 11 - Potencial de Corrosão dos aços inoxidáveis AISI 430, AISI 316 e AISI 304 em todas as condições

Já para os ensaios de imersão, segundo Wolyneç (3) essa variação acentuada no potencial pode estar associada à formação de película de óxido por precipitação.

A formação dessa película ocorre após certo tempo de imersão, ou seja, isso mostra que existe tempo de incubação. Durante a precipitação, o potencial de corrosão aumenta consideravelmente e, após essa variação a superfície metálica fica recoberta por uma película protetora, por conta da adsorção dos íons de molibdato de sódio na superfície do aço.

Comparativamente, o aço inoxidável ferrítico estudado obteve um potencial de corrosão muito ativo em todas as situações, e não se aproximou de nenhuma condição estudada dos valores dos austeníticos.

3.2. Potencial de Pite

Ao analisar o potencial de pite do aço AISI 304, é possível observar o aumento desse valor quando o material se encontra sob concentração de 20 mg/L de molibdato de sódio, conforme ilustrado na Figura 12. Já para os aços AISI 316 e AISI 430, os valores de potencial de pite diminuíram quando estiveram sob as mesmas condições. Isso se deve talvez a formação de uma camada passiva com baixo poder de passivação. Nota-se também que o aço AISI 316 mostrou valores mais inferiores de potencial de pite comparando com o AISI 304, enquanto que o AISI 430 não atingiu valores nem próximos aos dos aços austeníticos, mesmo na presença do inibidor anódico.

Segundo Gentil (4), se a possibilidade de corrosão por pites não puder ser eliminada, é interessante ao menos que o potencial em que ela ocorre seja alto, assim dificilmente será

atingido em condições naturais. Com isso, conclui-se que nas condições aplicadas o AISI 304 obteve melhor desempenho.

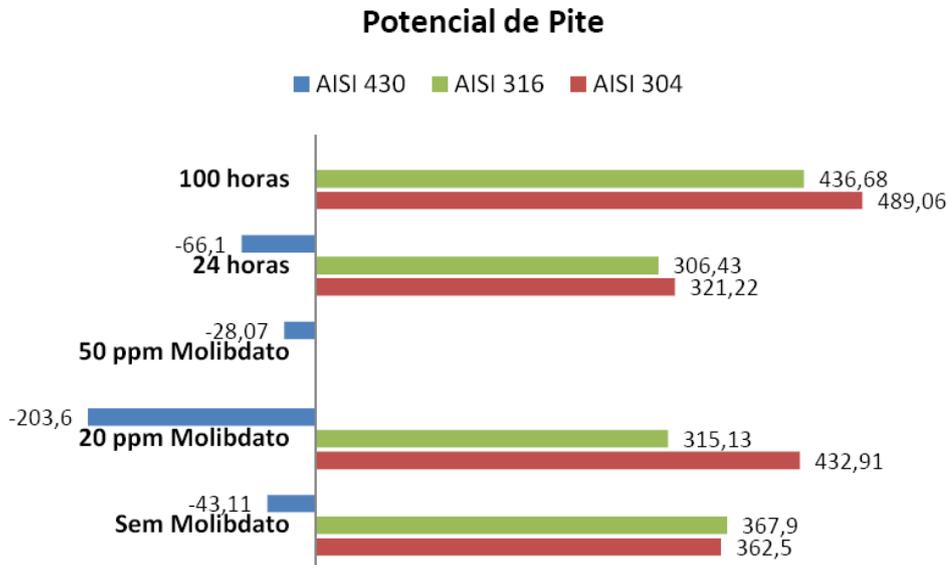


Figura 12 - Potencial de Pite dos aços inoxidáveis AISI 430, AISI 316 e AISI 304 em todas as condições

Já para os ensaios de imersão de 24 h ilustrados na Figura 12, o potencial de pite diminuiu enquanto que esse potencial não pode ser definido para o ensaio de 100 h visto que houve dissolução anódica. Esse comportamento pode ser explicado supondo que com o passar do tempo os íons de Molibdato adsorvidos devem estar competindo com os íons de cloreto na superfície do aço.

3.3. Faixa de Passivação

Analisando as faixas de passivação dos aços estudados, podemos observar que a maior faixa de passivação alcançada pelo AISI 304 se dá sob concentração de 20 mg/L, enquanto que com o outro aço austenítico a maior faixa de passivação atingida se deu sem a presença de molibdato de sódio. Esse desempenho pode estar ligado ao mecanismo da adsorção competitiva entre os óxidos de molibdênio formados e os íons cloretos provenientes da solução.

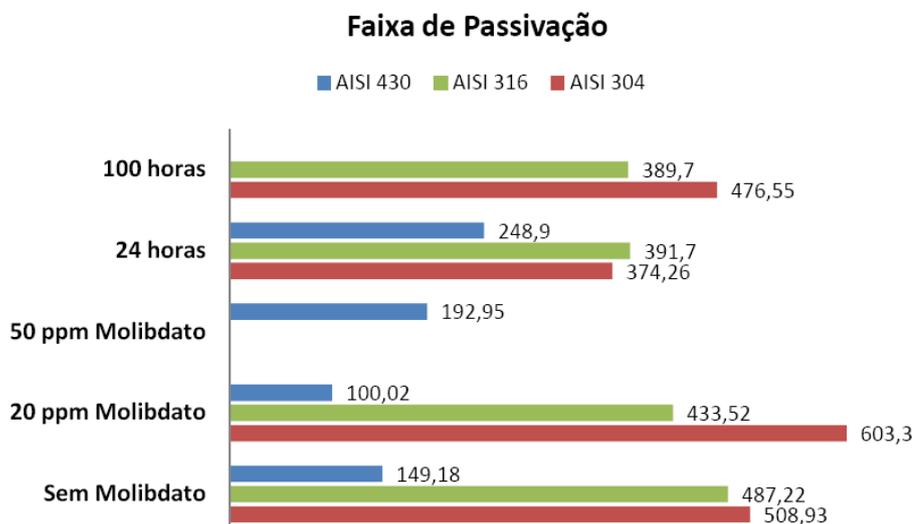


Figura 13 - Faixa de Passivação dos aços inoxidáveis AISI 430, AISI 316 e AISI 304 em todas as condições.

De acordo com a Figura 13, nota-se que não houve proximidade dos resultados obtidos entre os austeníticos AISI 304 e AISI 316 e o ferrítico AISI 430. Para os ensaios de imersão os valores de passivação foram maiores, mas ainda apresentam uma faixa mais estreita de potencial se comparar com os austeníticos.

3.4. Densidade de Corrente

Por fim, observando a Figura 14, pode-se analisar a densidade de corrente de passivação média das amostras. Nota-se que em geral as correntes são muito baixas, na faixa de $1,0 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, mas é possível observar que a densidade de corrente cresceu com o aumento da concentração do inibidor, o que caracteriza um filme menos protetor. Esse resultado deve estar associado à formação de um filme não uniforme.

COLOCAR A UNIDADE DE DENSIDADE DE CORRENTE NA FIGURA 14

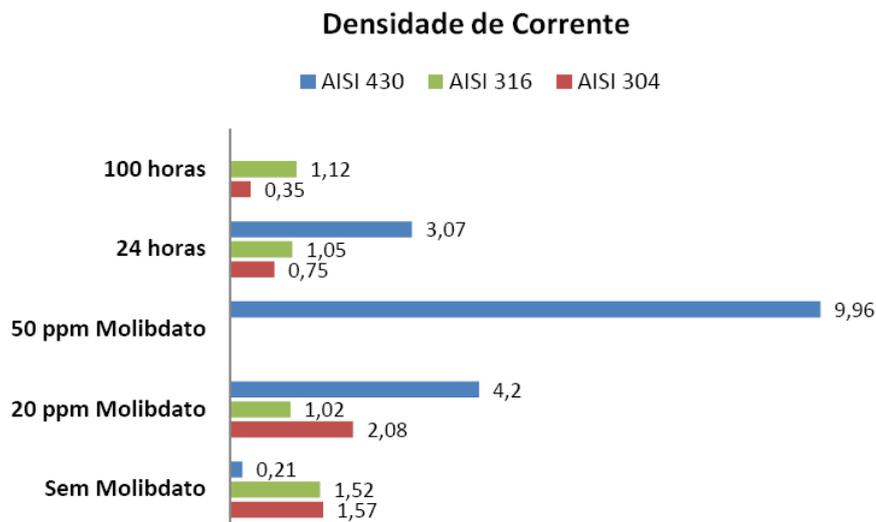
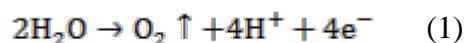


Figura 14 – Densidade de Corrente dos aços inoxidáveis AISI 430, AISI 316 e AISI 304 em todas as condições

Já para os ensaios de imersão, a densidade de corrente de passivação foi menor quando comparada com os ensaios na presença de molibdato de sódio. Gentil (4) relata que o aumento de corrente pode ser originado por oxidação da água decorrente de, na situação experimental, ser atingido um potencial que provoca a decomposição da água segundo a reação da equação 1 a seguir:



Conclusões

Os ensaios realizados com os aços inoxidáveis levaram as seguintes conclusões:

- Nas condições empregadas, o aço inoxidável ferrítico AISI 430 apresentou uma baixa resistência à corrosão sem a presença do inibidor.
- Quando a concentração de molibdato de sódio foi de 20 mg/L a faixa de passivação do aço AISI 316 e do AISI 430 foi reduzida. A explicação baseia-se na concentração mínima necessária de inibidor para que haja a proteção do material quando se trata de inibidor anódico.
- A presença do molibdato de sódio com concentração de 50 mg/L na solução aumentou a faixa de passivação do aço AISI 430, mas o resultado não superou as expectativas.
- Para todos os aços ensaiados, o aço AISI 304 obteve um melhor desempenho quanto à susceptibilidade a corrosão, nas condições empregadas para os ensaios eletroquímicos, se comparado aos aços AISI 316 e AISI 430 estudados, pois apresentaram maior potencial de pite e uma maior faixa de passivação.
- O tempo de imersão mostrou ser um fator importante, pois aumentou a resistência à corrosão do AISI 430, mas em um tempo maior observou-se uma perda da eficiência na proteção do metal, devido provavelmente à permeação de íons cloreto (Cl⁻) no filme.
- Por fim não é possível utilizar o aço AISI 430 em trocadores de calor, mesmo na presença do inibidor molibdato de sódio, como alternativa aos aços austeníticos estudados, por conta da sua baixa resistência à corrosão nas condições empregadas.

Referências bibliográficas (ESCREVER AS REFERÊNCIAS SEGUNDO AS NORMAS DO ITEM 2.9 DO TEMPLATE)

- (1) Site do LONDON METAL EXCHANGE. Disponível em: http://www.lme.com/nickel_graphs.asp>. Acesso em: 09 de Agosto de 2011.
- (2) MESQUITA T. J., CHAUVEAU, E., MANTEL M., et al, 2011, “Anomalous corrosion resistance behavior of Mo-containing SS in alkaline media: The role of microstructure”. Materials Chemistry and Physics-Science Direct.
- (3) WOLYNEC, S., 2003, Técnicas Eletroquímicas em Corrosão, Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil.
- (4) GENTIL, V., 2003, Corrosão, Quarta Edição, Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.