
Copyright 2016, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2016, em Búzios/RJ no mês de maio de 2016.

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

Corrosão galvânica do par aço-carbono/aço inoxidável em ácido sulfúrico concentrado

¹ Claudete Silva Barbosa, ²Neusvaldo Lira de Almeida, ³Gutemberg de S. Pimenta, ⁴Robson Rodrigues Moura, ⁵Zehbour Panossian

Abstract

The AISI 316L/ASTM A36 coupling in concentrated sulfuric acid presents a behavior not provided by the classic mechanism of galvanic corrosion. Although this stainless steel presents an open circuit potential greater than that of the carbon steel, when both are connected electrically and dipped into concentrated sulfuric acid, the corrosion rate of stainless steel increases and the corrosion rate of carbon steel decreases. This behavior is contrary to what is expected by the classic mechanism of galvanic corrosion. In this work, the results of laboratory tests conducted with 93.5 % and 96 % sulfuric acid at 33 °C are presented and discussed and an explanation is given for this unexpected behavior.

Keywords: concentrated sulfuric acid, carbon steel, stainless steel, galvanic corrosion.

Resumo

O par galvânico aço-carbono/aço inoxidável em ácido sulfúrico concentrado apresenta um comportamento não previsto pelo mecanismo clássico de corrosão galvânica. Nesse meio, apesar do aço inoxidável apresentar um potencial de circuito aberto maior do que o aço-carbono, quando ambos são conectados eletricamente e mergulhados em ácido sulfúrico concentrado, observa-se aumento da taxa de corrosão do aço inoxidável e diminuição da taxa de corrosão do aço-carbono, comportamento esse oposto ao esperado pelo mecanismo

¹ Bacharel em Química - Pesquisador Assistente - Fundação de Apoio ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas. claudete@ipt.br

² Mestre em Engenharia - Chefe do Laboratório de Corrosão e Proteção do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A. neusval@ipt.br

³ Mestre - Engenheiro Mecânico - Diretor da Associação Brasileira de Corrosão. ABRACO gutembergspimenta@gmail.com

⁴ Químico de petróleo - PETROBRAS/CENPES. robsonmoura@petrobras.com.br

⁵ Doutora em Ciências, Pesquisadora do Laboratório de Corrosão e Proteção e Diretora de Inovação do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo - IPT e Professora convidada da EPUSP - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. zep@ipt.br

clássico da corrosão. Nesse trabalho, os resultados dos ensaios de laboratório conduzidos com ácido sulfúrico a 93,5 % e a 96 % a 33 °C são discutidos e uma explicação é dada para esse comportamento não esperado.

Palavras-chave: ácido sulfúrico concentrado, aço-carbono, aço inoxidável; corrosão galvânica.

Introdução

Um dos grandes problemas enfrentados na produção de ácido sulfúrico concentrado é o seu armazenamento e transporte, pois este ácido é muito agressivo. Os materiais mais utilizados na fabricação de dutos e tanques para essa finalidade são os aços inoxidáveis austeníticos AISI 304 e AISI 316 e os aços-carbono. Estes últimos apresentam taxas de corrosão mais elevadas do que as dos aços inoxidáveis, em condições estagnadas, mas para tanques de armazenamento, são preferidos por causa do custo muito menor do que o dos aços inoxidáveis.

Essas duas ligas podem ser utilizadas numa mesma unidade industrial, por exemplo, tanques de aço-carbono podem ser interligados a tubulações de aço inoxidável, podendo ocorrer a formação de um par galvânico entre ambos.

Numa extensa revisão bibliográfica realizada pelos autores [1,2], não se localizou nenhum trabalho sobre a corrosão galvânica aço inoxidável/aço-carbono em ácido sulfúrico concentrado. Por essa razão, foi conduzido um estudo para verificar o comportamento desse sistema. Para isso, foram determinadas as taxas de corrosão das ligas constituintes do par sem e com conexão elétrica e foram levantadas curvas de polarização de cada liga em ácido sulfúrico a 93,5 % e a 96 %, mantidos a 33 °C. O presente trabalho apresenta e discute os resultados obtidos.

Materiais e Métodos

Materiais metálicos

Foram ensaiados o aço-carbono ASTM A36 e o aço inoxidável AISI 316L de composição apresentada na **Tabela 1** - Composição química dos materiais metálicos. Corpos de prova foram retirados de amostras de chapas dos dois tipos de aços estudados nas dimensões de 7,6 cm x 1,3 cm x 0,15 cm para os ensaios de imersão, 9,8 cm x 2,0 cm x 1,3 cm para os ensaios de par galvânico e 7,6 cm x 7,6 cm x 0,35 cm para o levantamento das curvas de polarização.

Antes da imersão no ácido, a superfície dos corpos prova foi jateada com esferas de vidro. Após o jateamento, os corpos de prova foram lavados com acetona em ultrassom marca BUEHLER (modelo UltraMet 2002) e secos com ar quente. Antes da imersão em ácido sulfúrico, os corpos de prova de AISI 316L foram imersos em ácido nítrico 10 % a 60 °C, lavados com água corrente e acetona e secos com ar quente.

Tabela 1 - Composição química dos materiais metálicos

Elemento	ASTM A36		AISI 316L	
	Nominal	Resultado	Nominal	Resultado
C (%)	máx. 0,25	0,04 ± 0,01	máx. 0,030	0,03 ± 0,01
Si (%)	máx. 0,40	0,015 ± 0,002	máx. 1,00	0,50 ± 0,01
Mn (%)	-	0,36 ± 0,02	máx. 2,00	1,5 ± 0,2
P (%)	máx. 0,04	0,0047 ± 0,0003	máx. 0,045	0,019 ± 0,002
S (%)	máx. 0,05	0,015 ± 0,001	máx. 0,030	0,002 ± 0,001
Cr (%)	-	0,012 ± 0,001	16,00 a 18,00	17,7 ± 0,8
Ni (%)	-	0,0032 ± 0,0001	10,00 a 14,00	10,3 ± 0,6
Mo (%)	-	<0,0005	2,00 a 3,00	2,4 ± 0,5
N (%)	-	0,0042	-	0,038
Al (%)	-	0,036 ± 0,001	-	0,017 ± 0,001
Cu (%)	-	-	-	0,045 ± 0,001
Co (%)	-	-	-	0,063 ± 0,007
V (%)	-	-	-	0,028 ± 0,001

Meios de ensaio

Foi utilizado ácido sulfúrico P.A., nas seguintes concentrações de 93,5 % e 96 % a 33 °C. Antes do início dos ensaios, a concentração dos ácidos foi determinada e ajustada em laboratório.

Ensaio de imersão para determinação das taxas de corrosão individuais de cada liga

Como o ácido sulfúrico concentrado é extremamente higroscópico, torna-se necessário evitar o seu contato com o ar atmosférico úmido. Para ensaios que requerem esta condição, a solução é o uso de células herméticas. No caso do ácido sulfúrico concentrado, esta solução não se aplica, pois ocorre a formação de uma quantidade muito grande de gás hidrogênio, principalmente, nos momentos iniciais após o contato do metal com o ácido. Assim, a célula de ensaio deve permitir a liberação do gás hidrogênio e evitar a entrada de ar atmosférico úmido. Adicionalmente, a célula de ensaio não deve ser atacada pelo ácido e não deve oferecer riscos para as pessoas que conduzem o trabalho. Levando em consideração os pontos apontados, uma célula de ensaio foi desenvolvida com as características descritas detalhadamente em um trabalho anterior [3]. Adotando o procedimento de ensaios também descrito em [3], foram realizados ensaios de imersão de cada uma das ligas estudadas individualmente, sendo as taxas de corrosão determinadas após 30 dias de imersão.

Levantamento das curvas de polarização anódicas

Para o levantamento das curvas de polarização, utilizou-se uma célula eletroquímica tipo Tait, com a tampa adaptada para evitar a entrada de ar e permitir o escape do gás hidrogênio formado e para a introdução dos eletrodos (ver **Figura 1a**). Adicionalmente, foi necessário

colocar a célula de ensaio em um recipiente de vidro para a contenção do ácido em caso de vazamento acidental. As curvas de polarização foram levantadas colocando a célula de ensaio, assim preparada, dentro de uma gaiola de Faraday (ver **Figura 1b**).

Como contraeletrodo, foi utilizada uma cesta de platina com 54 cm² de área. Como eletrodo de referência foi utilizado o de Ag/AgCl imerso em solução saturada de KCl. Foi utilizada uma ponte eletrônica de platina com uma das extremidades imersa no ácido em ensaio e outra imersa na solução saturada de KCl. A ponte salina foi substituída pela ponte de platina, para evitar a contaminação do ácido sulfúrico. Foi utilizado um potenciostato da Princeton Applied Research PARSTAT[®] 2273 para o levantamento das curvas de polarização. Adotou-se a velocidade de varredura a 0,166 mV/s.

A polarização foi iniciada após 30 min de imersão do eletrodo de trabalho no ácido. A varredura foi iniciada até 100 mV abaixo do valor do potencial de circuito aberto.

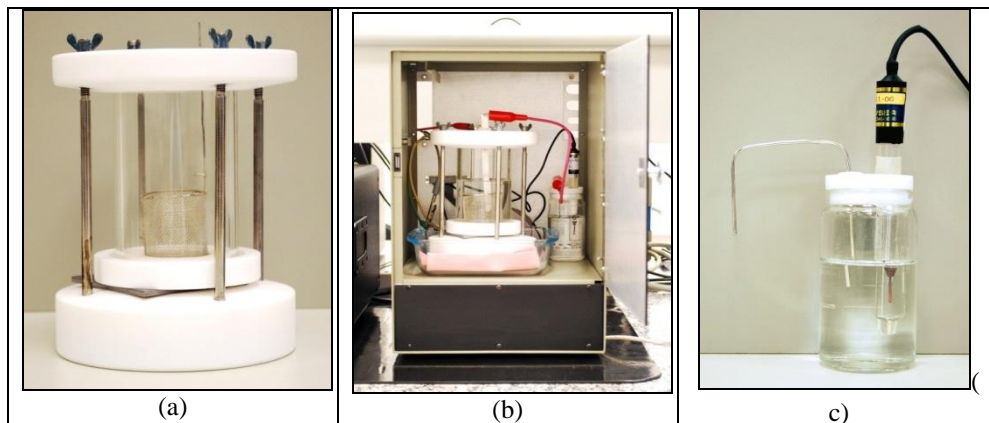


Figura 1 - Célula eletroquímica tipo Tait usada para o levantamento das curvas de polarização anódica (a), a mesma célula pronta para ensaio (b) e eletrodo de referência de Ag/AgCl imersa em solução de KCl saturada com ponte eletrônica de platina (c).

Ensaio com par galvânico

Os ensaios consistiram na imersão de corpos de prova dos dois aços constituintes do par, com as mesmas dimensões e com contato elétrico, em um mesmo recipiente contendo o ácido sulfúrico na concentração desejada. O contato elétrico dos corpos de prova foi feito usando um fio de cobre instalado dentro de um tubo de Teflon[®], com rosca externa em uma das pontas. O corpo de prova tinha um furo roscado para encaixe do tubo de Teflon[®]. O contato elétrico era feito nesse encaixe.

Após a montagem do ensaio, o potencial de corrosão de cada liga era determinado separadamente, utilizando o mesmo eletrodo de referência usado para o levantamento das curvas de polarização. Em seguida, a conexão elétrica entre os dois aços era feita e o potencial do par era medido. Periodicamente, era feita a leitura da corrente galvânica circulante entre as duas ligas, instalando-se um amperímetro FLUKE[®] 289 de resistência interna muito baixa entre os mesmos. Além do monitoramento da corrente galvânica, foi determinada a perda de massa de cada liga, adotando o mesmo procedimento dos ensaios de simples imersão. A taxa de corrosão foi determinada a partir dos valores de perda de massa. Os ensaios de par galvânico tiveram a duração de 30 dias.

Resultados

Taxas de corrosão individuais de cada aço

Os valores das taxas de corrosão do ASTM A36 e AISI 316L em ácido sulfúrico com 93,5 % e 96 % a 33 °C estão apresentados na **Tabela 2** - Taxas de corrosão em $\mu\text{m/a}$ dos metais obtidos após 30 dias de imersão em ácido sulfúrico concentrado a 33 °C, sem conexão galvânica. Pode-se verificar que o aço inoxidável apresenta valores de taxas de corrosão centenas de vezes inferiores aos valores obtidos para o ASTM A36.

Tabela 2 - Taxas de corrosão em $\mu\text{m/a}$ dos metais obtidos após 30 dias de imersão em ácido sulfúrico concentrado a 33 °C, sem conexão galvânica.

Concentração do ácido sulfúrico	AISI 316L - sem conexão elétrica		ASTM A36 - sem conexão elétrica	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
93,5 %	1,67	0,21	342	13
96 %	1,280	0,003	161	6

Curvas de polarização

A **Figura 2** mostra as curvas de polarização do ASTM A36 e do AISI 316L a 33 °C.

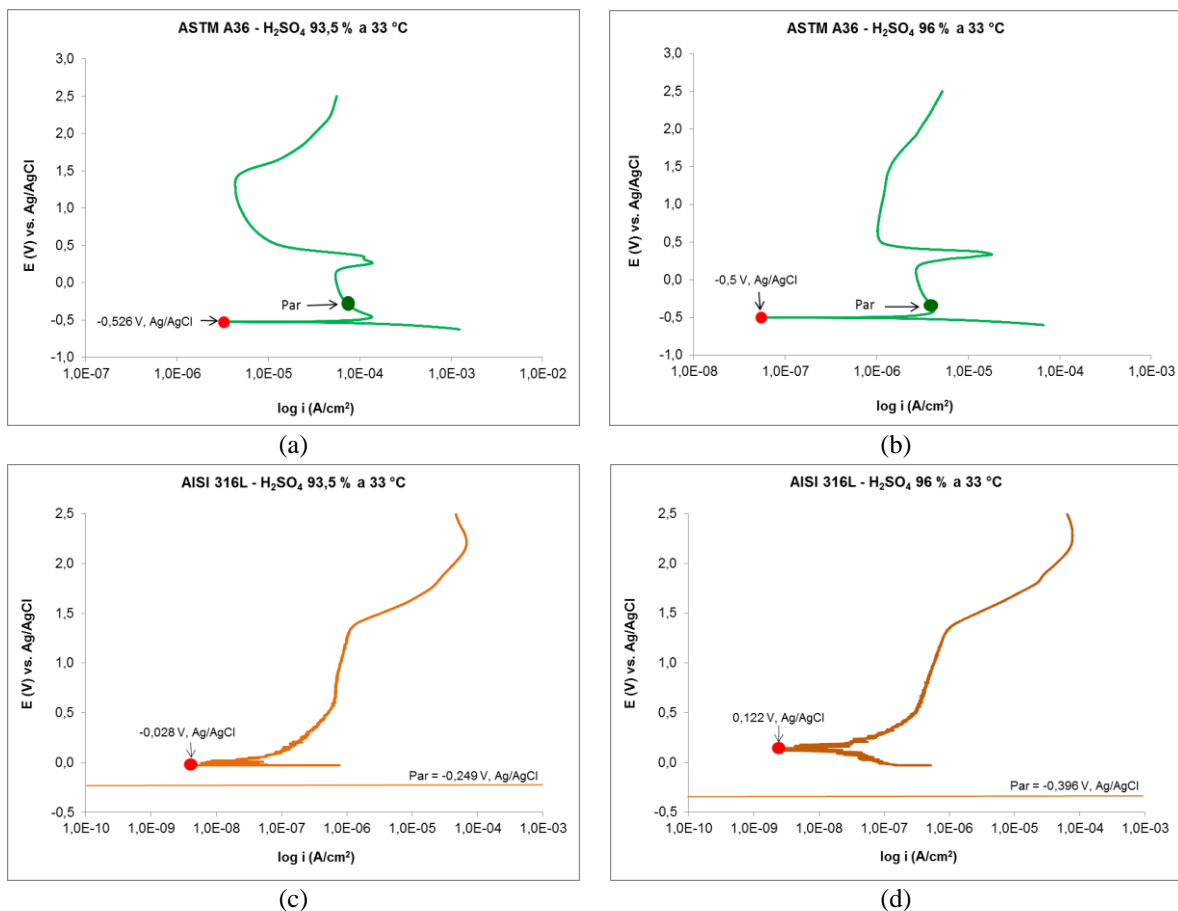


Figura 2 - Curvas de polarização do ASTM A36 e do AISI 316L em ácido sulfúrico concentrado a 33 °C.

Pela **Figura 2**, pode-se verificar que a curva de polarização do aço-carbono ASTM A36 apresenta dois picos de densidade de corrente de transição ativo/passivo e duas regiões passivas. O primeiro pico ocorre logo após a aplicação de potenciais crescentes a partir do potencial de corrosão, sendo típico de um processo de ativação seguido pela formação de um filme protetor. Este é conhecido como etapa ou região de sulfatação. Segundo Williamson e Hines [4], nessa região, ocorre a formação de um filme protetor de FeSO_4 . Cabe aqui mencionar que a sulfatação descrita ocorre naturalmente sobre a superfície do aço-carbono, quando este é posto em contato com uma solução concentrada de ácido sulfúrico.

Voltando à **Figura 2**, verifica-se que a primeira região de passivação (sulfatação) persiste até cerca de 0,1 V, Ag/AgCl, ponto em que se inicia a formação do segundo pico de densidade de corrente. Esta etapa é chamada de reativação. Nesta etapa, o filme de Fe_2SO_4 torna-se instável, decorrente da oxidação de íons Fe^{2+} a Fe^{3+} , o que torna o filme mais poroso e, portanto, menos protetor e mais condutor. Esta transformação é acompanhada por um aumento da densidade de corrente. No pico de densidade de corrente, segundo Williamson e Hines [4] ocorre um processo de nucleação e crescimento de um novo filme cristalino, também protetor, de Fe_2O_3 misturado a $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{SO}_4$ e $\text{FeSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4$ dando origem à segunda passivação que, em geral, apresenta densidade de corrente de passivação menor.

A curva de polarização do AISI 316L apresenta apenas uma região de passivação que persiste até cerca de 1,5 V, Ag/AgCl.

É importante notar que a densidade de corrente de passivação do AISI 316L é da ordem de 10^{-6} A/cm², valor esse inferior aos valores da densidade de corrente de passivação do aço-carbono que, na região de sulfatação, assume valores entre 10^{-5} A/cm² e 10^{-4} A/cm².

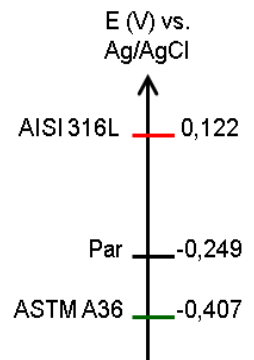
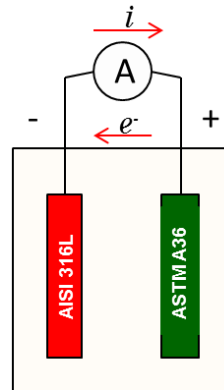
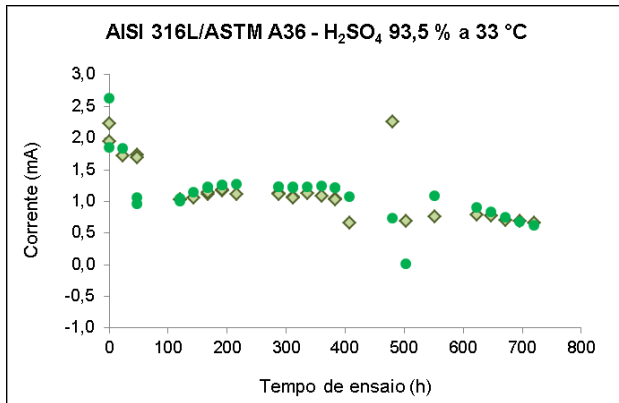
Par galvânico AISI 316L/ ASTM A36

A **Tabela 3** e a **Figura 3** apresentam os resultados obtidos para o par galvânico AISI 316L/ASTM A36 em ácido sulfúrico com 93,5 % e 96 % a 33 °C. Cita-se que, nos gráficos de monitoramento da corrente galvânica, os resultados de cada um dos dois ensaios (duplicata) estão apresentados individualmente.

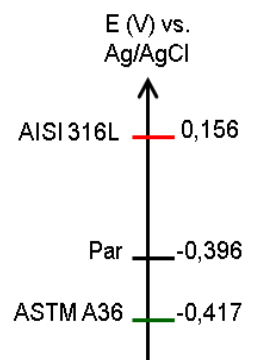
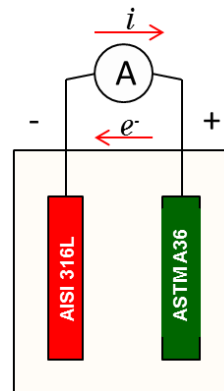
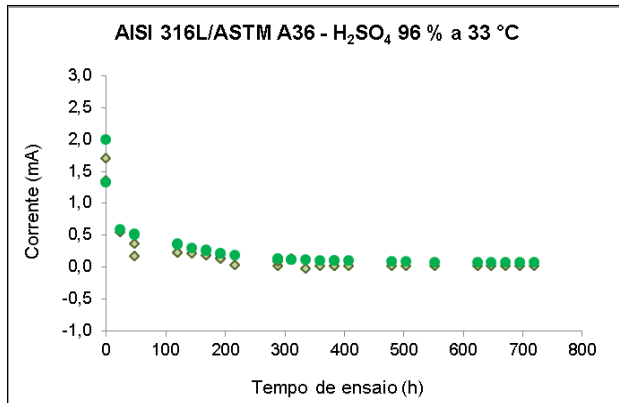
Tabela 3 - Taxa de corrosão em $\mu\text{m/a}$ do par galvânico AISI 316L/ASTM A36 a 33 °C

Concentração do ácido sulfúrico	AISI 316L - após conexão elétrica		ASTM A36 - após conexão elétrica	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
93,5 %	97	6	193	13
96 %	58	13	68	9

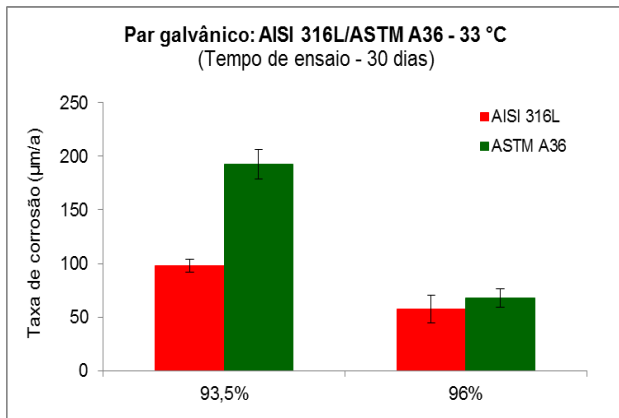
Pela polaridade do par mostrado nos esquemas da **Figura 3a** e da **Figura 3b** pode-se inferir que, dentro da célula, a corrente galvânica sai do ASTM A36 em direção ao AISI 316L, o que indica que o AISI 316L funciona como o catodo do par, esperando-se uma taxa de corrosão menor para esta liga do que para a liga ASTM A36. Isso de fato ocorreu como pode ser observado na **Tabela 3** e na **Figura 3c**: o aço ASTM A36 apresentou uma taxa de corrosão superior ao do aço inoxidável AISI 316L.



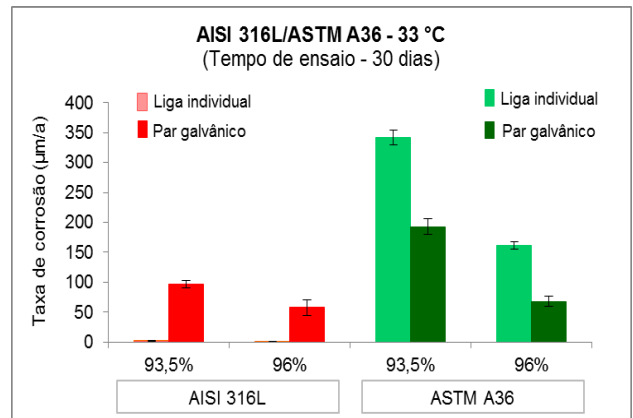
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 3 - Resultados do ensaio do par galvânico AISI 316L/ASTM A36 na temperatura de 33 °C nas concentrações de ácido sulfúrico a 93,5 % e 96 %.

Esperava-se também que a taxa de corrosão do AISI 316L diminuísse e a do aço-carbono aumentasse após a conexão elétrica. Isso não ocorreu como pode ser visualizado claramente na **Figura 3d** e na **Ошибка! Неверная ссылка закладки.**, que apresentam os valores das taxas de corrosão antes (individual) e após a conexão elétrica (par galvânico). Pode-se verificar que a taxa de corrosão do AISI 316 aumentou e a do ASTM A36 diminuiu após a conexão elétrica.

Tabela 4 - Taxa de corrosão em $\mu\text{m/a}$ dos aços AISI 316L e ASTM A36 a 33 °C antes e após a conexão elétrica

Concentração do ácido sulfúrico	AISI 316L		ASTM A36	
	Individual (antes da conexão elétrica)	Par galvânico (após a conexão elétrica)	Individual (antes da conexão elétrica)	Par galvânico (após a conexão elétrica)
93,5 %	1,67	97	342	193
96 %	1,280	58	161	68

Para entender os resultados obtidos, é importante observar os valores de potencial antes e após a conexão elétrica⁶, os quais são indicados nos esquemas da **Figura 3a** e da **Figura 3b**. Iniciando com o ASTM A36, temos:

- **ácido a 93,5 %:** o potencial de -0,407 V (Ag/AgCl) antes da conexão (potencial de circuito aberto individual - OCP) e -0,249 V (Ag/AgCl) após a conexão (potencial do par). É importante informar que esse último valor permaneceu praticamente inalterado, pois no final do ensaio mediu-se novamente o potencial do par e obteve-se -0,248 V (Ag/AgCl). Locando o potencial do par na curva de polarização da **Figura 2a**, pode-se verificar que esse potencial levou o aço-carbono para a região da primeira passivação (indicado como “par” na figura);
- **ácido a 96 %:** o potencial de -0,417 V (Ag/AgCl) antes da conexão (potencial de circuito aberto individual - OCP) e -0,396 V (Ag/AgCl) após a conexão (potencial do par). No final do ensaio, o potencial do par foi medido novamente, tendo sido obtido o valor de -0,370 V (Ag/AgCl) o que indica que o mesmo assumiu valores mais positivos durante o ensaio. Locando o potencial do par na curva de polarização da **Figura 2b**, pode-se verificar que esse potencial também levou o aço-carbono para a região da primeira passivação (indicado como “par” na figura).

Esses resultados mostram que, tanto em ácido a 93,5 % quanto a 96 %, o aço ASTM A36 galvanicamente conectado ao AISI 316L (par) permaneceu durante todo o ensaio no estado passivo (primeira passivação), o que explica a diminuição da sua taxa de corrosão.

Resta entender a razão pela qual a taxa de corrosão é mais baixa no par do que na condição individual, já que, conforme anteriormente afirmado, o aço-carbono permanece no estado passivo quando imerso em ácido sulfúrico sem nenhuma conexão elétrica. Em ensaios

⁶ As medidas de potencial de circuito aberto (potencial antes da conexão elétrica) apresentadas na **Figura 3** referem-se à medida inicial de cada liga após a montagem da célula do par galvânico sem a conexão elétrica. Esses valores diferem dos valores de potencial de circuito aberto das curvas de polarização devido ao tempo dispendido na montagem do ensaio e ao fato da polarização ter sido iniciada em um valor abaixo do valor do potencial de circuito aberto.

anteriores realizados pelos autores, monitorou-se o potencial de circuito aberto do aço-carbono imerso em ácido sulfúrico concentrado (em ambas as concentrações estudadas) por 30 dias e verificou-se que o potencial de circuito aberto aumenta inicialmente decorrente da formação da camada de sulfato ferroso, mas não se mantém constante durante os 30 dias, (abaixando periodicamente em até 100 mV). Os autores acreditam que esse comportamento ocorre porque, periodicamente, o filme de sulfato ferroso se desprende da superfície do metal e se depositava no fundo do recipiente, formando flocos brancos, os quais foram analisados tendo sido encontrado sulfato ferroso. Muito provavelmente, com a conexão elétrica, a camada de sulfato ferroso forma-se de maneira mais aderente, o que explica a diminuição da taxa de corrosão do aço ASTM A36 no par em relação à taxa de corrosão individual.

Considerando agora o aço inoxidável AISI 316L (**Figura 3a** e **Figura 3b**), verifica-se que o potencial de circuito aberto desta liga, tanto no ácido a 93,5 % como a 96 %, é muito maior do que o potencial do par, o que mostra que a conexão elétrica com o aço ASTM A36 determinou uma significativa polarização catódica (cerca de 0,350 V em ácido a 93,5 % e cerca de 0,550 V em ácido a 96 %). Para ilustrar isso, locaram-se os valores de potencial do par nas curvas de polarização dessa liga (**Figura 2c** e **Figura 2d**). Pode-se verificar que o potencial assumiu valores muito abaixo do potencial de circuito aberto. Isso deve ter levado a liga para a região ativa, o que explica o aumento da taxa de corrosão.

Conclusão

Os resultados obtidos nesse estudo mostram que o conceito clássico de corrosão por par galvânico não pode ser generalizado. Se os metais constituintes do par encontram-se no estado ativo e não apresentam tendência à passivação no meio considerado, então o conceito clássico se aplica, qual seja: num par galvânico, o metal mais nobre, catodicamente polarizado, tem a sua taxa de corrosão diminuída e, o metal menos nobre, anodicamente polarizado, tem a sua taxa de corrosão aumentada.

No entanto, se um ou ambos os metais constituintes do par se passivam no meio em estudo, o comportamento do par dependerá do nível de polarização imposta pela conexão elétrica entre os metais. No caso do par AISI 316L/ASTM A36 em ácido sulfúrico a 93,5 % e a 96 % na temperatura de 33 °C, a taxa de corrosão aumentará, pois a polarização catódica leva o metal ao estado ativo, enquanto o aço ASTM A36 apresentará uma diminuição de sua taxa de corrosão, pois a polarização anódica imposta pela conexão galvânica manterá o seu potencial estável na zona de passivação.

Referências bibliográficas

- 1 PANOSSIAN, Z.; ALMEIDA, N. L.; SOUZA, R. M.; PIMENTA, G. S.; MARQUES, L. B. S. Corrosion by Concentrated Sulfuric Acid in Carbon Steel Pipes and Tanks – State of the Art. In: RIO PIPELINE, 2009, Rio de Janeiro. Anais.... Rio de Janeiro: Brazilian Petroleum, Gas and Biofuels Institute, 2009, CD ROOM
- 2 PANOSSIAN, Z.; ALMEIDA, N. L.; SOUZA, R. M.; PIMENTA, G. S.; MARQUES, L. B. S. Corrosion of carbon steel pipes and tanks by concentrated sulfuric acid: A review. **Corrosion Science**, Elsevier, v. 58, p. 1-11, 2012.
- 3 PANOSSIAN, Z.; SILVA, C. S.; SANTOS, M.; RUFINI, C. H.; PIMENTA, G. S.; PEREIRA, J. F.; ARAUJO, C. M. Corrosão do aço-carbono em ácido sulfúrico concentrado In: INTERCORR, 2012, Salvador. Anais.... Salvador: Associação Brasileira

- de Corrosão, 2012, CD ROOM
- 4 WILLIAMSON, R. C.; HINES, J. G. Anodic behaviour of mild steel in strong sulphuric acid – II. The sulphation and passivation processes. **Corrosion Science**, Elsevier, v. 4, p. 221-235, 1964.