

EFEITO DO FLUXO DE ELETRÓLITO SOBRE A RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE UM AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO AISI 304L

Diana López¹Neusa Alonso Falleiros²André Paulo Tschiptschin³

Resumo

Neste trabalho avalia-se a influência das condições de fluxo de eletrólito e de partículas nos mecanismos de corrosão de um aço inoxidável austenítico AISI 304L. Amostras solubilizadas do aço inoxidável foram submetidas a ensaios de corrosão, corrosão com fluxo de eletrólito e corrosão-erosão. Os ensaios de corrosão e corrosão-erosão foram feitos colocando as amostras numa célula eletroquímica modificada e acoplando-as a um potenciostato, a fim de obter curvas de polarização enquanto o fluido interagia com a superfície. Os ensaios de corrosão foram feitos em 3,5% NaCl e os de corrosão-erosão, na mesma solução contendo partículas de quartzo em suspensão. As curvas de polarização potenciodinâmica mostram que a superfície do aço sofre alterações notáveis sob a influência do eletrólito em movimento e com partículas, comparado com a condição estagnada; a densidade de corrente aumentou e o potencial de corrosão e de pite diminuíram com o aumento da agressividade do ensaio. Por outro lado, os resultados obtidos revelam que a técnica de polarização é útil para descrever as interações entre corrosão e erosão nos aços inoxidáveis.

Palavras-chave: Aço inoxidável austenítico; Corrosão; Erosão; Eletrólitos.

EFFECT OF THE ELECTROLYTE FLOW ON THE CORROSION OF AN AISI 304L AUSTENITIC STAINLESS STEEL

Abstract

In this work, the effect of the electrolyte flow conditions and particle introduction on the corrosion mechanisms of an AISI 304L austenitic stainless steel is evaluated. Solubilized samples of austenitic steel were tested under corrosion in static, liquid impingement and corrosion-erosion conditions. The liquid impingement and corrosion-erosion tests were performed in a modified electrochemical cell coupled with a potentiostat to obtain polarization curves while the electrolyte impacted the sample surface. Corrosion tests were carried out in 3.5%NaCl and corrosion-erosion tests in the same electrolyte with quartz particles. Polarization curves reveal significant variations on the behaviour of the steel surface under the liquid impingement and corrosion-erosion conditions compared to the static condition; the higher the severity conditions, the higher the current density and the lower the corrosion and pitting potential. On the other hand, the obtained results showed that polarization technique is a useful method to describe the interactions between corrosion and erosion in stainless steels.

Key words: Austenitic stainless steels; Corrosion; Erosion; Electrolytes.

I INTRODUÇÃO

A intensidade e o mecanismo de corrosão é fortemente dependente dos fenômenos de superfície, os quais incluem as interações com o eletrólito. A estrutura e a espessura da camada limite hidrodinâmica mudam com o aumento de velocidade. Essas mudanças são importantes, pois o movimento das espécies que

sofrem corrosão e que são responsáveis pelas reações químicas e eletroquímicas, incluindo a formação da camada passiva, no caso dos aços inoxidáveis, acontecem nesta região.

Normalmente, os estudos sobre corrosão são feitos usando soluções em repouso e, como resultado, os fatores hidrodinâmicos são ignorados na análise da cinética da corrosão. A influência do

¹Engenheira Mecânica, Doutora em Engenharia. Professora da Escola de Engenharia Elétrica e Mecânica, Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín, Colombia. Cra 80, 65-223, Bloque M3-050, Medellín, Colombia. E-mail: dmlopez3@unal.edu.co

²Engenheira Metalurgista, Doutora em Engenharia. Professora do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo. Av. Professor Melo Moraes, 2463, Cep 05508-030, São Paulo, SP, Brasil. E-mail: neusa.alonso@poli.usp.br.

³Engenheiro Metalurgista, Doutor em Engenharia. Professor do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo, Brasil. Av. Professor Melo Moraes, 2463, Cep 05508-030, São Paulo, SP, Brasil. E-mail: antschip@usp.br

fluxo na resistência à corrosão de um material pode ser benéfica ou deletéria.⁽¹⁻³⁾ Nos aços inoxidáveis o comportamento depende da velocidade do fluxo. Em condições de estagnação e baixas velocidades, a convecção natural é a responsável pela transferência de massa; com fluxo moderado, a transferência de massa aumenta, mas ainda não há efeitos mecânicos importantes sobre a camada. Já para fluxo com altas velocidades, o regime é de convecção forçada e os efeitos mecânicos sobre as camadas protetoras, devido ao fluxo, se manifestam; em alguns casos extremos, o substrato, pode sofrer dano mecânico. Neste trabalho estuda-se o efeito da velocidade e a introdução de partículas na resistência à corrosão e corrosão-erosão de um aço AISI 304L usando ensaios de polarização potenciodinâmica.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

Este trabalho foi desenvolvido com amostras de aço inoxidável austenítico AISI 304L obtidas a partir de chapas laminadas. As amostras foram inicialmente solubilizadas a 1.200°C durante uma hora sob atmosfera de argônio com pressão de 1,5 atm e, em seguida, foram resfriadas em água. A microestrutura do aço AISI 304L é composta por grãos de austenita contendo maclas de recozimento. A dureza Vickers medida com carga de 0,1 kgf foi de (178 ± 10) HV.

2.2 Ensaios de Polarização

Os ensaios de polarização foram feitos usando potenciostato *EG&G Princeton Applied Research (PAR) modelo 273*, com eletrodo de referência de Ag/AgCl e contra-eletródo de platina. A temperatura de ensaio foi mantida entre 294 e 299 K, e a taxa de variação de potencial foi de 1 mV/s. Todos os corpos-de-prova foram lixados em papéis abrasivos até lixa 600, levados à cuba de ultrassom e secados em ar quente imediatamente antes do ensaio. A área exposta das amostras variou entre 0,9 cm² e 1,2 cm². O potencial foi variado desde 0,1 V abaixo do potencial de corrosão na direção positiva até que fosse atingido um valor limite de densidade de corrente, sendo 10⁻² A/cm² para o aço austenítico. Foram determinados vários parâmetros das curvas de polarização potenciodinâmica: o potencial de corrosão (E_{corr}), a densidade de corrente passiva (I_{pass}), e o potencial de pite (E_p). Durante os ensaios de polarização, o valor do potencial, a partir do qual se observou um crescimento contínuo e abrupto na densidade de corrente anódica, foi denominado potencial de pite.

Foram realizados três tipos de ensaios nas amostras: corrosão estática, corrosão com fluxo e erosão-corrosão. Os ensaios de corrosão estática foram realizados numa célula eletroquímica convencional. Para a realização dos ensaios de corrosão com fluxo e erosão-corrosão foi construída uma célula eletroquímica modificada para permitir a realização de ensaios de corrosão sob condições de fluxo do eletrólito, bombeado por uma bomba peristáltica, como mostra a Figura 1.

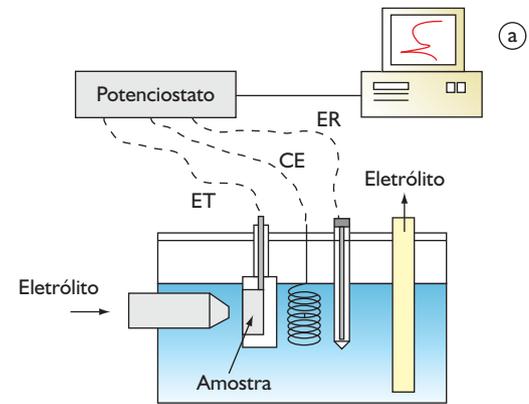


Figura 1. a) Esquema do equipamento usado nos ensaios de corrosão e erosão-corrosão; ET: eletrodo de trabalho, CE: contra-eletródo, ER: eletrodo de referência; e b) detalhe do bico e porta-amostras.

Nos ensaios de corrosão com fluxo, a amostra é submetida ao impacto de um jato de 3,5% NaCl, enquanto nos ensaios de erosão-corrosão, a amostra é impactada por uma lama composta por 3,5% NaCl e 10% de partículas de quartzo. As partículas de quartzo usadas como abrasivo nos ensaios de erosão-corrosão têm tamanho médio entre 420 µm e 300 µm. As partículas foram projetadas sobre a superfície das amostras com um ângulo de impacto de 90° e velocidade média de 4 m.s⁻¹. A velocidade foi calculada a partir de medições de vazão, tempo e a área de saída do jato. Esse valor de velocidade corresponde ao máximo permitido pela bomba peristáltica. Todas as superfícies testadas foram previamente lixadas até lixa 600 antes dos ensaios.

2.3 Análise das Superfícies

O estado das superfícies submetidas a ensaios de corrosão ou erosão-corrosão foi avaliado usando microscopia óptica *OLYMPUS PME* e microscopia eletrônica de varredura em equipamento *Philips XL30TMP*. Foram avaliadas características superficiais como pites, marcas de erosão e evidências de corrosão uniforme.

3 RESULTADOS

A Figura 2 apresenta as curvas de polarização potenciodinâmica obtidas sob três condições de ensaio: corrosão estática, corrosão com fluxo e corrosão-erosão. Observa-se que as curvas de polarização potenciodinâmica se deslocam para densidades de corrente maiores com a introdução de fluxo e de partículas. Nota-se que o potencial de corrosão e de pite são deslocados para valores menos nobres, indicando um aumento na taxa de reação na superfície e uma diminuição das propriedades protetoras da camada passiva. A curva para erosão-corrosão mostra um estado passivo, ainda que a densidade de corrente passiva seja cerca de 100 vezes maior do que o valor usual observado no estado estático. A Tabela I reporta os valores de parâmetros eletroquímicos obtidos das curvas de polarização.

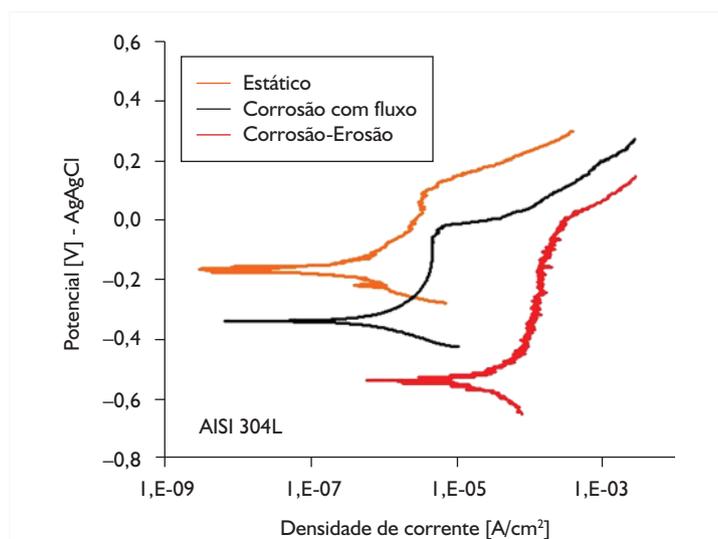


Figura 2. Curvas de polarização para o aço AISI 304L em 3,5%NaCl, sob diferentes condições de ensaio: estática (curva mais alta), corrosão com fluxo (curva intermediária) e erosão-corrosão com partículas de quartzo (curva mais baixa).

Tabela I. Parâmetros eletroquímicos obtidos para o aço austenítico sob diferentes condições de fluxo

Condição	E_{corr} [V]	I_{pass} [A/cm ²]	E_p [V]
Estática	-0,166 ± 0,013	2,46E-06 ± 3,3E-7	0,043 ± 0,010
Corrosão com fluxo	-0,308 ± 0,042	3,77E-06 ± 9,9E-7	-0,030 ± 0,024
Erosão-corrosão	-0,508 ± 0,025	2,43E-04 ± 2,0E-4	-0,019 ± 0,019

Os valores da densidade de corrente passiva mostram que este aço sofre um efeito negativo importante com a introdução de partículas, pois I_{pass} aumenta duas ordens de grandeza. A introdução do jato também afeta a corrente passiva, mas não tão marcadamente quanto a erosão com partículas. Esta resposta possivelmente está associada com a maior resistência à corrosão desde aço e às moderadas propriedades mecânicas do aço AISI 304L, quando comparado com outros aços inoxidáveis.

A Figura 3 mostra imagens de uma das superfícies testadas em erosão-corrosão. A Figura 3a mostra uma imagem da superfície de uma amostra após os 5 primeiros segundos de ensaio. Observam-se marcas de indentação características de impacto normal e alguns riscos característicos do mecanismo de microcorte, que sobressaem sobre os riscos de lixa. Já a Figura 3b apresenta o aspecto macroscópico da superfície depois de oito horas. Configura-se uma zona central de impacto direto do jato e uma zona lateral, denominada de *halo*, na qual o impacto das partículas se dá com ângulo rasante devido ao espalhamento do jato quando encontra a superfície da amostra.

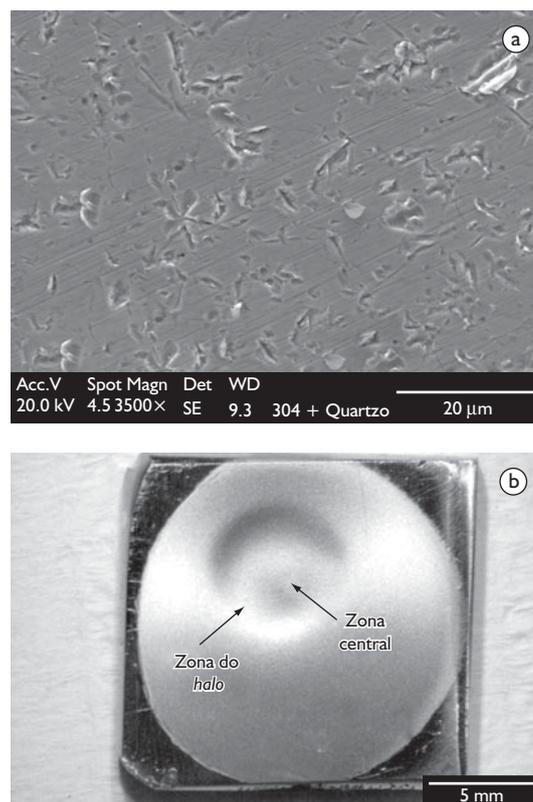


Figura 3. Superfícies testadas em erosão-corrosão. a) Imagem da superfície do aço inoxidável austenítico, erodida com partículas de quartzo, após os cinco primeiros segundos de ensaio (MEV, 3500X, sem ataque); b) Macrografia da superfície erodida de uma amostra de aço austenítico AISI 304L depois de oito horas de ensaio. (Lupa, sem ataque).

4 DISCUSSÃO

Os resultados obtidos mostram claramente que os efeitos mecânicos ativam a superfície do aço. O deslocamento das curvas para densidades de corrente maiores, quando são introduzidas partículas duras no fluxo, é descrito para aços inoxidáveis por autores como

Madsen⁽⁴⁾ e Guenbour et al.⁽⁵⁾ Estes autores argumentam que o deslocamento para densidades de corrente maiores é uma evidência de que a camada passiva que se forma na superfície do aço está sendo continuamente removida pela ação do fluxo e pela presença de sólidos e confirma que a corrosão é aumentada por erosão.^(4,5) No entanto, a remoção da camada passiva pode acontecer por vários fenômenos na superfície de um metal quando submetido à ação de um impacto de fluido e partículas. Alguns desses fenômenos são discutidos em seguida.

4.1 Efeito da Velocidade do Eletrólito

Algumas publicações reportam que a velocidade aumenta a resistência à corrosão de materiais que passivam, devido a uma melhor transferência de oxigênio através do eletrólito e como consequência, a uma maior disponibilidade de oxigênio para formar a camada passiva. No entanto, esses resultados devem ser explicitamente correlacionados com a geometria do campo de fluxo, que é um parâmetro importante para definir os esforços cortantes na superfície.⁽¹⁾ É importante notar que a dissolução e/ou a remoção mecânica da camada passiva pode ser aumentada pela turbulência do fluido.⁽²⁾ A configuração de impacto direto do jato na superfície do material impõe esforços na superfície do metal e na camada passiva, que não estão presentes numa configuração de ensaio com simples agitação. Sob condições de impacto, os esforços cortantes na superfície podem ser suficientes para remover a camada passiva em áreas defeituosas, expondo o material base ao eletrólito e aumentando o processo de oxidação. Isso dificulta a formação inicial da camada passiva ou modifica suas características estruturais, criando uma camada diferente daquela formada em condições estáticas ou danificando-a uma vez formada. O cálculo do número de Reynolds para o ensaio usado neste trabalho mostra que o fluxo que se desenvolve entre o eletrólito e a superfície do metal é turbulento. Quando o fluxo é turbulentamente perturbado, como no caso do impacto do jato com a superfície da amostra, os gradientes de velocidade são muito grandes, o que leva a grandes esforços de cisalhamento superficiais; esses gradientes dependem de fatores como velocidade, geometria, temperatura e rugosidade superficial.

O impacto normal de um fluido a velocidades de 4 ms⁻¹ pode conduzir a um transporte de oxigênio mais eficiente que contribui para a formação da camada passiva, mas também pode ter relacionados outros efeitos deletérios além dos mecânicos, como aumentar a reação catódica em locais ativos aumentando a taxa da reação global e facilitar o transporte de íons metálicos longe da superfície. A perturbação do fluxo muda a estrutura da camada limite hidrodinâmica e de difusão e cria uma condição de corrosão em que o equilíbrio das reações de corrosão não se mantém. Ao aumentar a velocidade, aumenta a transferência de quantidade de movimento em comparação com a condição estagnada.

Nas reações de corrosão, os íons agressivos devem chegar até a superfície do metal e os produtos de corrosão levados para longe da superfície. Íons e moléculas podem alcançar a superfície metálica por difusão molecular, como resultado de um gradiente de concentração. Em solução estagnada, os átomos da superfície metálica entram na solução como íons, por um processo eletro-

químico; particularmente nos aços inoxidáveis, muitos íons de cromo permanecem na superfície sólida e formam a camada passiva. Esse processo de formação da camada passiva requer a presença de oxigênio.

Com o jato criando um fluxo perturbado sobre a superfície da amostra, a quantidade de matéria que alcança a superfície é aumentada pela ação do fluxo, o transporte de oxigênio até a superfície melhora, mas os íons de cromo, necessários para a formação da camada passiva, vão embora facilmente devido ao aumento de transferência de massa através da camada de difusão e viscosa, que é mais fina; portanto, a formação da camada passiva se torna mais difícil. Mesmo formada, como indica a zona vertical das curvas de polarização, essa camada passiva é mais fina, e provavelmente descontínua e menos resistente do que a formada em condições de estagnação. Por outro lado, a presença de fluxo, além de promover o transporte dos íons de cromo para longe da superfície, aumenta a intensidade das reações catódica e anódica, promovendo o aumento da taxa de corrosão e deslocando as curvas para densidades de corrente maiores. A Figura 4 mostra que o potencial de corrosão na condição estática ($E_{\text{corr}1}$) é determinado pela interseção da curva anódica (a1), que representa a soma da dissolução dos elementos de liga do aço, e da curva catódica (c1). O impacto do jato de eletrólito desloca a curva de polarização anódica da superfície metálica para densidades de corrente maiores (de a1 para a2) e desloca também a curva catódica do oxigênio (de c1 para c2). O deslocamento das curvas tem como consequência a redução no potencial de corrosão de $E_{\text{corr}1}$ para $E_{\text{corr}2}$, observado nas curvas de polarização obtidas experimentalmente. Assim as estruturas turbulentas na região perto da parede têm energia cinética suficiente para afetar os íons e a estrutura da dupla camada elétrica.

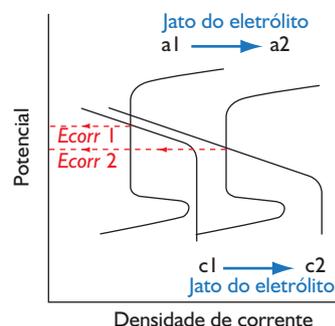


Figura 4. Esquema do possível efeito do impacto do jato de eletrólito na posição das curvas de polarização anódica e catódica.

4.2 Efeito da Introdução de Partículas

A introdução de partículas teve um forte efeito nas curvas de polarização. A taxa de corrosão aumenta significativamente em decorrência da ação mecânica das partículas. Também neste caso, o jato estabelece uma condição de fluxo turbulento perturbado. Nesta configuração e com a velocidade de 4 ms^{-1} , as partículas têm energia suficiente para atravessar a camada limite, danificar a camada passiva e deformar a região externa do metal.

Alguns dos micromecanismos que podem favorecer o aumento da corrosão com a introdução de partículas são: 1) deformação e remoção da camada passiva em algumas áreas criando células de corrosão; 2) aumento da turbulência localizada quando as partículas atravessam a camada limite, perturbando o regime de transferência de massa das espécies envolvidas nas reações de corrosão. Entre essas espécies encontram-se, novamente, os íons de cromo, que são afastados mais facilmente da superfície; com esse empobrecimento de íons de cromo, a formação de uma camada passiva com boas propriedades torna-se muito mais difícil; e 3) o aumento da rugosidade superficial, com a formação de crateras e lábios de alta superfície específica, que sofrem corrosão mais facilmente, e sob novos impactos podem ser mais facilmente arrancadas da superfície do material.

As curvas de polarização obtidas sob erosão-corrosão sugerem que as partículas têm energia suficiente para danificar o filme passivo. Elas evidenciam um estado passivo da superfície em solução 3,5% NaCl, ainda que a densidade de corrente passiva seja cerca de 100 vezes maior do que o valor de referência (10^{-6} A/cm^2). O fato das curvas se manterem muito verticais permite inferir que a camada passiva não é completamente removida na área exposta ao impacto, criando-se um regime dinâmico na superfície em que a camada é removida, mas a sua recuperação é muito rápida. Vários fenômenos podem ocorrer, paralelamente, na superfície durante o ensaio: Em algumas regiões a camada pode ter sido completamente removida pelo impacto das partículas, em outras, no entanto, é possível que a partícula não tenha atravessado inteiramente a camada passiva, afetando só sua parte externa e afinando-a. Em outras partes a camada pode ter sido arrancada e, posteriormente, ter sido reformada por processo de repassivação. Assim, resulta em média uma curva de polarização, que é semelhante a uma com zona passiva convencional, mas com uma alta densidade de corrente passiva. Embora a densidade de corrente seja alta, está longe de ser uma corrente de dissolução ativa. Consequentemente, pode-se concluir que a camada passiva tem algum efeito inibidor no dano de erosão-corrosão, enquanto for estável na lama.

4.3 Influência do Fluxo na Corrosão por Pite

Para os aços inoxidáveis, a velocidade do fluido é um parâmetro importante, quando se estuda o comportamento em ambientes com cloreto. A literatura reporta que o pite está associado a condições de estagnação e que a resistência à corrosão por pite melhora com o aumento da velocidade, dado que o fluxo pode remover os sais do fundo do pite, permitindo a repassivação.^(6,7) Assim, vários autores estabelecem $1,5 \text{ ms}^{-1}$ como um valor de velocidade limite, acima do qual se evitaria a formação de pites.^(3,7,8)

Outra observação relacionada com a corrosão por pite tem a ver com a mudança do potencial de pite, com o aumento da velocidade e a introdução de partículas. Alguns autores⁽⁶⁾ apresentam resultados em que o potencial de pite em condições estáticas é menor do que sob fluxo. No entanto, vale a pena mencionar que estes resultados foram obtidos com amostras de área menor do que 1 cm^2 . Para amostras de 1 cm^2 não há diferença entre os potenciais achados por estes pesquisadores, em condições estáticas ou de fluxo. Esse resultado pode ser entendido dado que, quando a área é pequena, a probabilidade de ocorrência do fenômeno se reduz, pois depende prioritariamente da existência de defeitos superficiais na camada passiva. O uso de áreas ligeiramente maiores do que 1 cm^2 , neste trabalho, tem influência nesta probabilidade. De outro lado, na configuração de ensaio usada, a camada passiva está sendo afetada com a introdução do fluxo, e assim, o potencial para o qual um pite nucleia e cresce estavelmente se reduz.

5 CONCLUSÕES

As curvas de polarização potenciodinâmica sofrem influência dos efeitos do fluxo e da erosão sob a corrosão dos aços. No presente caso, isso se traduz no deslocamento das curvas para densidades de corrente maiores e valores menores de potencial, mostrando um processo de corrosão acelerado por erosão. Assim, o método de polarização potenciodinâmica oferece um recurso importante no estudo da interação entre os efeitos mecânicos da erosão e eletroquímicos da corrosão.

A densidade de corrente passiva do aço inoxidável austenítico AISI 304L aumenta com a introdução de fluxo e de partículas, quando comparada com a corrente passiva observada em ensaios com solução em repouso. Por outro lado, o potencial de pite diminui quando comparado com o potencial de pite obtido em ensaios com a solução em repouso da mesma forma que o potencial de corrosão.

Agradecimentos

Ao CNPQ, projeto 475956/2003-6 e bolsa de doutorado, processo 141490/2004-7.

REFERÊNCIAS

- 1 WEBER, J. Flow induced corrosion 25 years of industrial research. **British Corrosion Journal**, v. 27, n. 3, p. 193-9, 1992.
- 2 POULSON, B. Advances in understanding hydrodynamic effects on corrosion. **Corrosion Science**, v. 35, n. 1-4, p. 655-65, 1993.
- 3 WHARTON, J.A.; WOOD, R.J.K. Flow corrosion behavior of austenitic stainless steels UNS S30403 and UNS S31603. **Corrosion**, v. 61, n. 8, p. 792-806, Aug. 2005.
- 4 MADSEN, B.W. Measurement of erosion-corrosion synergism with a slurry wear test apparatus. **Wear**, v. 123, n. 2, p. 127-42, Apr. 1988.
- 5 GUENBOUR, A.; FAUCHEU, J; BEN BACHIR, A.; DABOSI, F; BUI, N. Electrochemical study of corrosion-abrasion of stainless steels in phosphoric acids. **British Corrosion Journal**, v. 23, n. 4, p. 234-8, 1988.
- 6 SASAKI, K.; BURSTEIN, G.T. Erosion–corrosion of stainless steel under impingement by a fluid jet. **Corrosion Science**, v. 49, n. 1, p. 92-102, Jan. 2007.
- 7 SEDRIKS, A.J. **Corrosion of stainless steels**. New York: Wiley Inter-science, 1996.
- 8 FONTANA, M.G.; GREENE, N.D. **Corrosion engineering**. New York: McGraw Hill Higher Education, 1986.

Recebido em: 3/12/2009

Aprovado em: 05/03/2009

Proveniente de: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 63., Santos, SP. São Paulo: ABM, 2008.