

CORROSÃO GALVÂNICA DE AÇOS AISI 304 E 444 USADOS NA INDÚSTRIA DE AQUECIMENTO SOLAR¹

F.G.D.Santos²
V. C. Lins³
M.M.R.Castro³
C.R.Araújo⁴
C.A.F.C.Neves⁵

Resumo

A fabricação e utilização dos aquecedores solares no Brasil tem crescido sistematicamente a cada ano a taxas bastante superiores às do crescimento da indústria nacional em geral. Um dos componentes da indústria de aquecimento solar que poderia ter o seu projeto modificado para a redução do custo final do sistema seria o reservatório térmico de água. Uma opção seria a substituição do aço AISI 304, utilizado em seu interior, pelo aço inoxidável AISI 444, que pode ser de menor custo. Entretanto, este material não apresenta ductilidade suficiente para a conformação em torno de repuxo, usada na indústria. Desta forma, a solução encontrada pela indústria foi a junção destes dois materiais no reservatório, o que pode gerar corrosão galvânica. Assim, o presente trabalho tem como objetivo o estudo da resistência à corrosão galvânica de um par constituído de aço AISI 304 e aço AISI 444, utilizados na fabricação de um reservatório térmico de água aquecida por energia solar. Tal avaliação foi realizada utilizando-se ensaios de polarização potenciodinâmica para determinação do potencial misto. O acabamento superficial exerceu influência no comportamento da resistência à corrosão dos aços. Os valores obtidos para o potencial misto foi de -91 mV e para a corrente galvânica de 55 nA/cm², para as amostras ensaiadas após lixamento com lixa grana 600 mesh. O potencial de corrosão galvânico (E_g) e a corrente de corrosão galvânica (i_g) são da ordem de -70 mV para E_g e de 55 nA/cm² para a corrente, no caso das amostras testadas com acabamento industrial.

Palavras-chave: Corrosão galvânica; Aço inoxidável; Ensaio de polarização potenciodinâmica

¹ Contribuição técnica ao 60º Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, a ser realizado em Belo Horizonte, 19-22 de julho de 2005

² Engenheiro Mecânico, Tuma Industrial Ltda.

³ Dr., Membro da ABM, Professor Adjunto, Laboratório de Corrosão e Engenharia de Superfície do Departamento de Engenharia Química da UFMG

⁴ M. Sc., Membro da ABM, Engenheiro Metalurgista

⁵ Dr., Engenheira Química, Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear - CDTN

1 INTRODUÇÃO

A fabricação e utilização dos aquecedores solares no Brasil tem crescido sistematicamente a cada ano a taxas bastante superiores às do crescimento da indústria nacional em geral. A crise energética ocorrida no Brasil em 2001 ampliou ainda mais a atuação deste setor fazendo com que novas frentes de mercado até então inexploradas, requerendo diversificação de produtos para atendê-las, passassem a sê-las. Diante da crescente competitividade no setor, estas novas alternativas deveriam ser também economicamente mais atrativas que as já existentes.

Um equipamento da indústria de aquecedores solares que poderia ter o seu projeto modificado para a redução do custo final do sistema seria o reservatório térmico de água, que armazena água a uma temperatura que pode atingir 60° C ou 80° C. Construído internamente em aço inoxidável, usualmente do tipo AISI 304, isolado termicamente com poliuretano expandido e revestido externamente com alumínio, este reservatório tem a função de armazenar a água que é aquecida pelos coletores solares ao longo do dia mantendo-a quente pelo maior tempo possível.

Com o advento do aço inoxidável AISI 444 na indústria nacional, que pode ter custo menor do que o tradicional aço AISI 304, uma primeira alternativa seria desenvolver o reservatório com este novo material. Entretanto, este material não tem uma ductilidade adequada para a conformação em torno de repuxo, utilizada na indústria de aquecimento solar. A ductilidade do material é extremamente importante na construção de algumas partes do reservatório térmico, mas é dispensável em outras. Desta forma, a solução encontrada pela indústria foi a junção destes dois materiais explorando as características de cada um e reduzindo o custo final do conjunto.

Por se tratar de um reservatório de água, uma característica indispensável deste equipamento é uma boa resistência à corrosão. Na maior parte dos locais onde até então estes reservatórios eram utilizados, esta corrosão não era um problema sério mas, com a expansão do mercado, novas regiões do país têm utilizado o aquecimento solar. Isto leva a uma grande diversidade da qualidade da água empregada no sistema sendo que, em alguns casos, a corrosão passou a ser um problema a ser contornado.

Com o projeto do reservatório térmico contemplando agora dois aços diferentes, a corrosão galvânica poderia ser um resultado indesejado deste acoplamento. Neste caso, a diferença de potencial existente entre os dois metais dissimilares poderia estimular a corrosão onde o material mais nobre atuaria como um catodo, onde algumas espécies seriam reduzidas, e o material mais ativo atuaria como anodo, sofrendo corrosão. A corrosão galvânica pode ser generalizada ou localizada, dependendo da configuração do par de materiais, da natureza dos filmes induzidos e da natureza dos metais e ligas envolvidos. R. Baboian e S.L. Pohlman [1] distinguiram tais modos em cinco categorias principais: a) metais diferentes, b) condutores não-metálicos se tornando catodos em pares galvânicos, c) coberturas metálicas de metal nobre e as de metal de sacrifício, d) proteção catódica, e) deposição de íons metálicos.

A taxa da corrosão galvânica e a distribuição de potencial no par galvânico depende de alguns fatores como: propriedades eletroquímicas dos materiais, propriedades da água que está sendo utilizada, temperatura de trabalho do sistema e geometria do sistema de corrosão [2,3]. Contudo, nem sempre o acoplamento destes materiais dissimilares provoca ataques corrosivos que possam ser considerados significativos. A avaliação das condições em que estes ataques são de fato importantes levaria a

uma maior flexibilidade para a aplicação dos materiais com conseqüente otimização dos custos envolvidos.

Assim, o presente trabalho tem como objetivo o estudo da resistência à corrosão galvânica de um par constituído de aço AISI 304 e aço AISI 444, utilizados na fabricação de um reservatório térmico de água aquecida por energia solar. Tal avaliação foi realizada utilizando-se ensaios de polarização potenciodinâmica, e o método de superposição das curvas de polarização. Wolyneq [4] afirma que a avaliação da corrosão galvânica pode ser feita de forma relativamente rápida por meio de ensaios eletroquímicos. Estes ensaios podem ser agrupados em três categorias: determinação da série galvânica, medida da corrente galvânica e superposição das curvas de polarização [5].

2 METODOLOGIA

O par galvânico estudado consiste de aço inoxidável ferrítico AISI 444 e aço inoxidável austenítico AISI 304. A composição química percentual dos aços é apresentada na Tabela 1 abaixo.

Tabela 1. Composição química dos aços austenítico e ferrítico

Aço	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo
AISI304	0,058	1,21	0,299	0,045	0,0012	16,61	8,68	< 0,10
AISI444	0,026	0,17	0,386	0,04	0,0004	12,64	0,308	2,14

Foram realizados testes de polarização potenciodinâmica das amostras de aço AISI 304 e 444 (área de 10 cm²), em solução a 3% p/p de NaCl, para dois tipos de acabamento superficial: sem e com lixamento mecânico em lixa grana 600 mesh. O equipamento utilizado foi um potenciostato Autolab 30. Foram obtidas curvas de estabilização do potencial de corrosão no período de 60 minutos de imersão no eletrólito a ser estudado. Após este tempo obteve-se as curvas potenciodinâmicas à taxa de varredura do potencial de 0,167 mV/s, e a faixa de variação do potencial varrida foi de - 500 mV a + 400 mV, englobando o potencial de corrosão. O eletrodo de referência foi o calomelano saturado. Os testes foram realizados em triplicata.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, foram feitos os testes com amostras lixadas mecanicamente com lixa grana 600 mesh. Os resultados do potencial de corrosão para as amostras de aço AISI 304 são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Potencial de corrosão das amostras de aço AISI 304 após lixamento

Amostra	E _{corr} (mV)
Lx301-1	-95
Lx304-2	-81
Lx304-3	-84

A seguir, a Figura 1 mostra os resultados dos ensaios potenciodinâmicos para as 3 amostras do aço AISI 304 após lixamento.

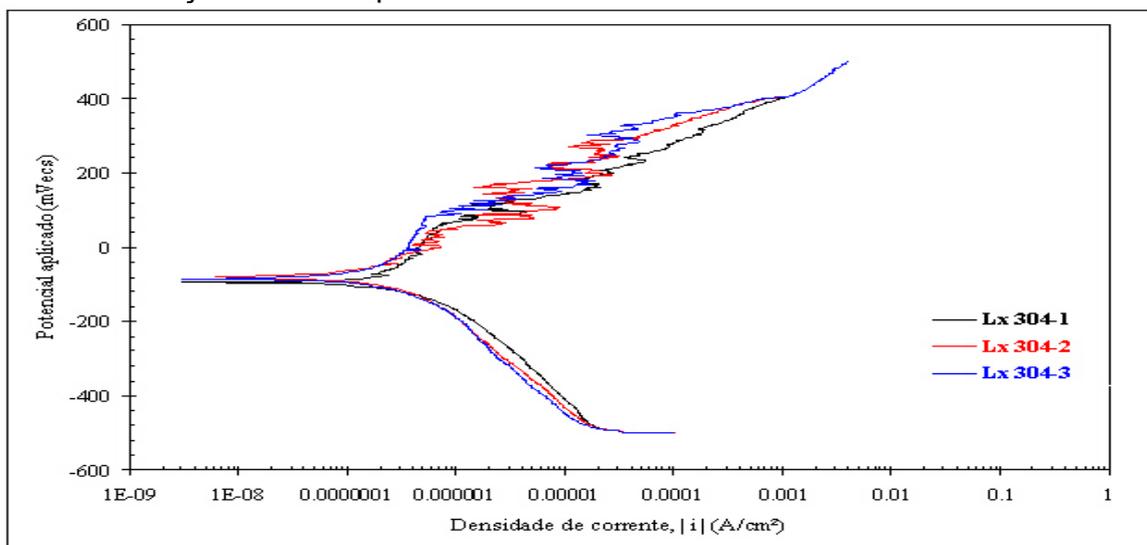


Figura 1. Curvas de Polarização do aço AISI 304 após lixamento.

O comportamento das amostras para o eletrólito em questão está dentro do esperado. Chen et al.[6] apresentaram curvas de polarização para o aço AISI 304 em solução 1 M de NaCl desaerado para várias temperaturas diferentes utilizando como eletrodo de referência o de calomelano saturado e como contra-eletrodo o de platina. A 30°C, Chen et al.[6] obtiveram um potencial de corrosão mais anódico que o obtido no presente trabalho, de aproximadamente -390 mV, e uma maior corrente de corrosão, da ordem de 10^{-6} A, o que é esperado para um eletrólito com concentração quase 2 vezes maior que a utilizada neste estudo.

Sobral et al. [7] realizaram ensaios de polarização cíclica com aços AISI 316L em solução de NaCl a 3% p/p utilizando eletrodo de referência de calomelano saturado e eletrodo auxiliar de platina. O potencial de corrosão obtido foi de cerca de -250 mV. De acordo com a série galvânica de metais expostos à água do mar, de acordo com a norma ASTM G 82, o aço 316 deveria ter um maior potencial em relação ao aço 304 [4]. Entretanto, o valor do potencial de corrosão depende de diversos fatores, como o tempo de imersão no eletrólito, e as condições superficiais do aço, podendo variar mesmo para o caso de se trabalhar com um mesmo eletrólito. Wallinder et al.[8], na avaliação da corrosão de tubos de aço AISI 304L, utilizou eletrodos de Ag/AgCl e Pt e solução mista de 0,05 M de H₂SO₄ e 0,05 M de NaCl. Para o tubo polido, ele obteve potencial de corrosão de aproximadamente -250 mV. Para a amostra que ficou imersa em salmoura, o potencial de corrosão foi de cerca de -50 mV, próximo ao encontrado neste trabalho.

Para as amostras de aço AISI 444, foram obtidos os resultados de potencial de corrosão mostrados na Tabela 3 e as curvas de polarização apresentadas na Figura 2.

Tabela 3. Potencial de corrosão do aço AISI 444 após lixamento.

Amostra	E_{corr} (mV)
Lx444-1	-109
Lx444-2	-96
Lx444-3	-89

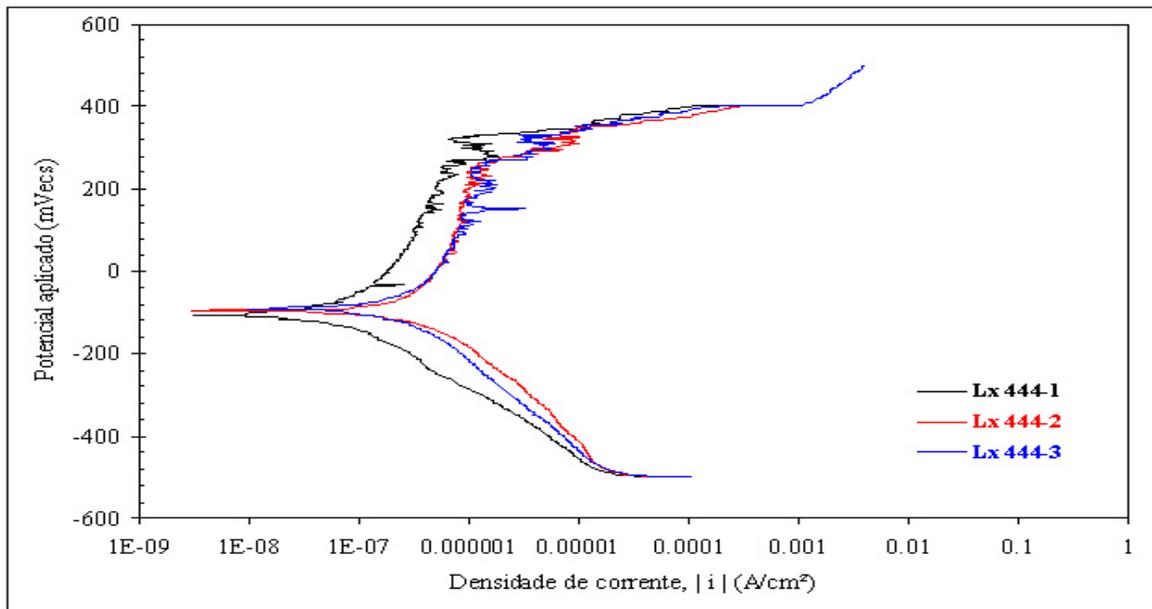


Figura 2. Curvas de Polarização do aço AISI 444 após lixamento.

O método da sobreposição de curvas de polarização é uma das ferramentas utilizadas para se avaliar a corrosão galvânica. Wolyneç[4] ressalta a validade do método, ressaltando que o método é mais preciso quando a diferença de potencial de corrosão entre os materiais é maior do que 120 mV.

A Figura 3 mostra as curvas de polarização do aço AISI 304 sobrepostas às do aço AISI 444.

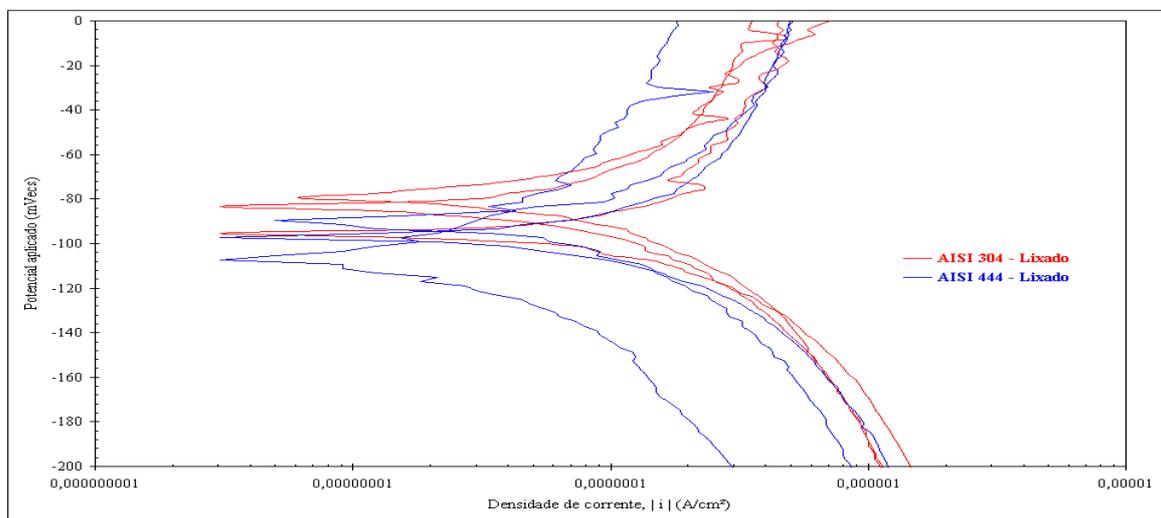


Figura 3. Curvas de Polarização dos aços AISI 444 e AISI 304 após lixamento

Não há como se determinar uma tendência clara de um aço em relação ao outro. Como afirmado por Wolyneç[4], a precisão é maior para diferenças de potencial acima de 120 mV. Neste caso, a diferença máxima encontrada entre qualquer combinação de amostras é de apenas 28 mV.

Tomando-se os valores médios dos resultados, tem-se o seguinte gráfico de superposição das curvas potenciodinâmicas, apresentado na Figura 4.

A Figura 4 destaca a região onde a curva catódica do aço AISI 304 corta a curva anódica do aço AISI 444 determinando-se, assim, o potencial de corrosão galvânico (E_g) e a corrente de corrosão galvânica (i_g). Estes valores são de -91 mV para E_g e de 55 nA/cm² para a corrente.

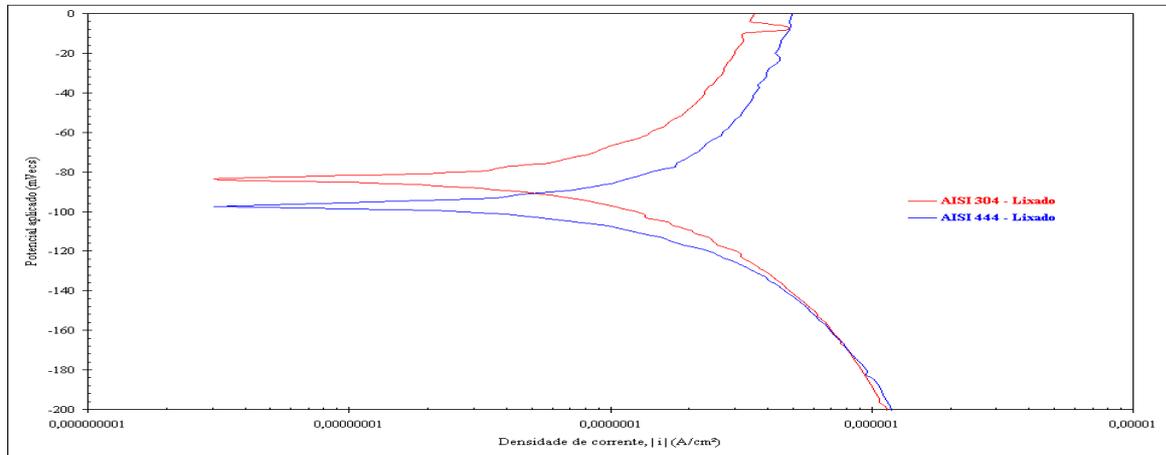


Figura 4. Curvas de Polarização Médias dos aços AISI 444 e AISI 304 após lixamento.

A seguir, são apresentados os resultados dos ensaios realizados com as amostras sem lixamento mecânico, apenas com o acabamento industrial. A Figura 5 mostra os resultados de potencial de circuito aberto para o aço AISI 304.

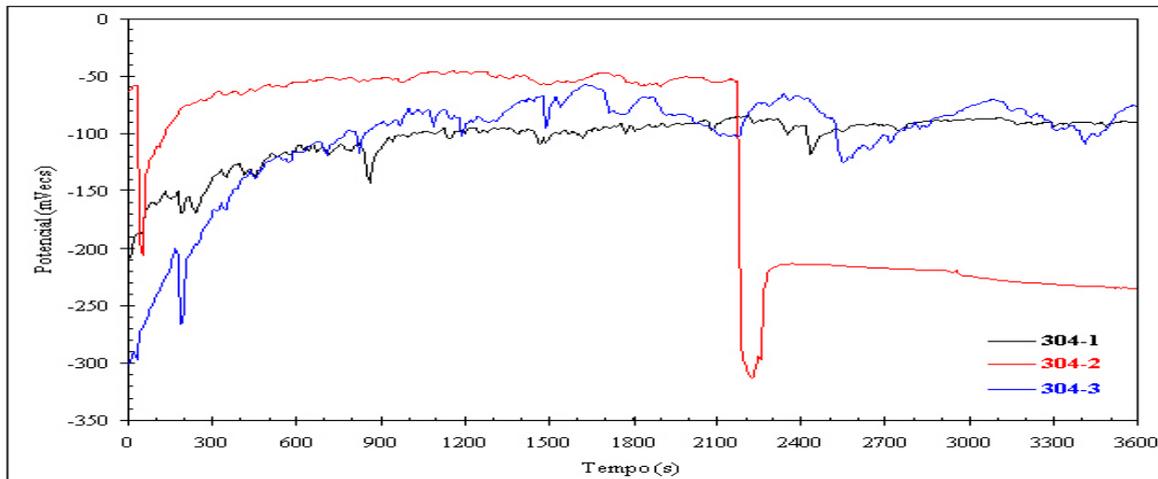


Figura 5. Potencial de Circuito Aberto para o aço AISI 304 sem lixamento.

A Figura 6 mostra as curvas de polarização das amostras de aço AISI 304, sem lixamento.

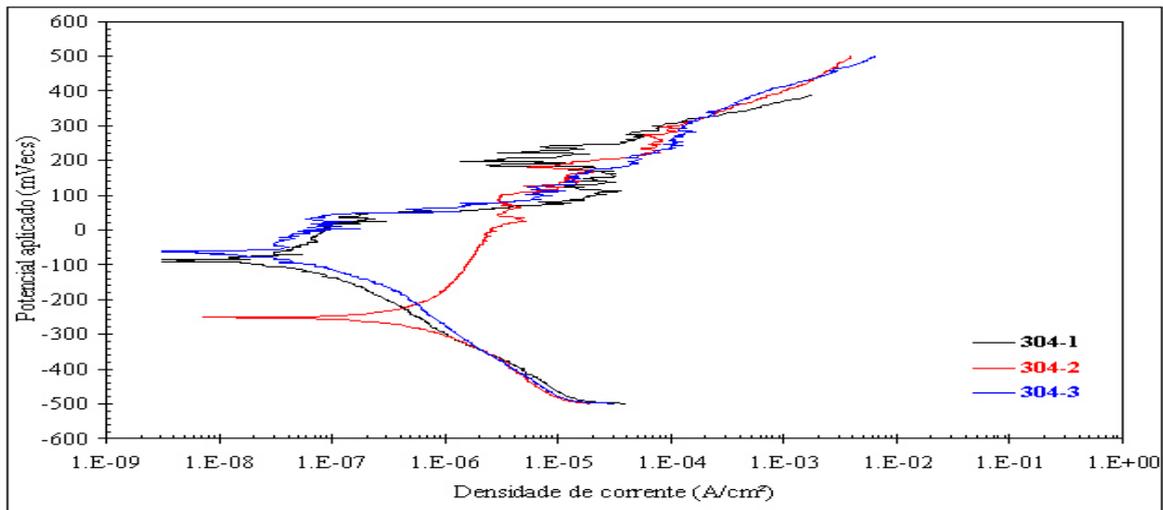


Figura 6. Curvas de Polarização do aço AISI 304 sem lixamento.

Abaixo, a Tabela 4 apresenta os valores de potencial de corrosão obtidos para as 3 amostras do aço 304.

Tabela 4. Potencial de corrosão do aço AISI 304 com acabamento industrial.

Amostra	E _{corr} (mV)
301-1	-93
304-2	-253
304-3	-60

Para as amostras de aço AISI 444, os valores de potencial de corrosão obtidos são mostrados na Tabela 5 e as curvas de polarização na Figura 7.

Tabela 5. Potencial de corrosão do aço AISI 444 sem lixamento.

Amostra	E _{corr} (mV)
444-1	-76
444-2	-55
444-3	-15

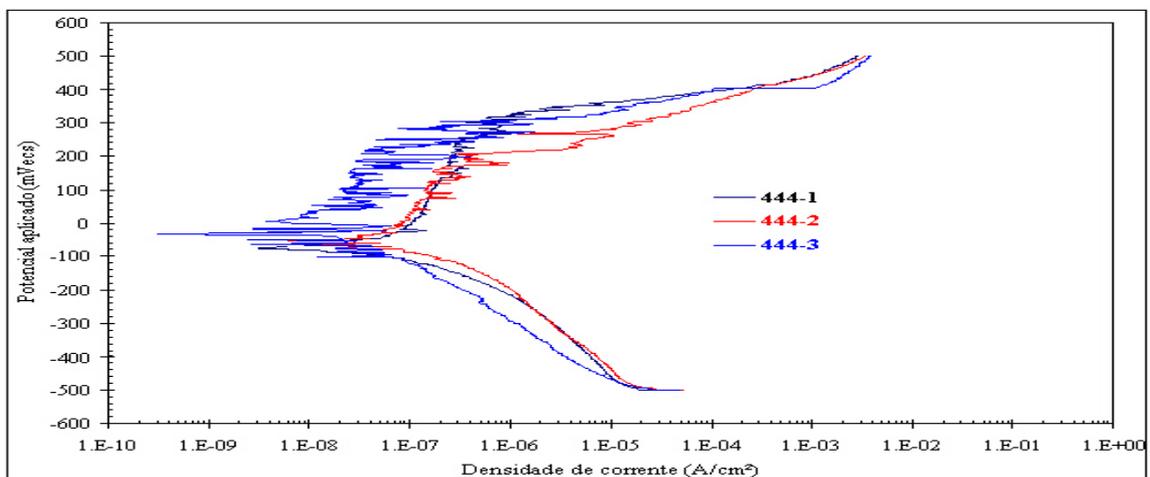


Figura 7. Curvas de Polarização do aço AISI 444 sem lixamento

Tabela 5. Potencial de corrosão do aço AISI 444 sem lixamento.

Amostra	E _{corr} (mV)
444-1	-76
444-2	-55
444-3	-15

As curvas, tanto de potencial de circuito aberto quanto as de polarização, para ambos os aços, apresentaram muitas oscilações dos dados se comparadas às das amostras que foram submetidas ao lixamento mecânico. Estas oscilações provavelmente são devidas às imperfeições superficiais das amostras. As amostras que foram utilizadas continham diversos riscos, arranhões, próprias do processo de corte em guilhotina a que as chapas são submetidas no processo industrial. Os testes foram realizados desta maneira na tentativa de reproduzir, o mais fielmente possível, as reais condições de fabricação dos reservatórios térmicos.

Estas imperfeições levaram a uma maior discrepância de resultados nos dados de potencial de corrosão do que os encontrados para as amostras lixadas. No caso da amostra 304-2, como mostra a Tabela 4, o potencial de corrosão é bem inferior aos demais, que se encontram na faixa entre -50 mV e -100 mV.

Utilizando-se o mesmo processo de análise adotada para as amostras lixadas, tem-se na Figura 8 a superposição das curvas de polarização dos aços AISI 304 e AISI 444.

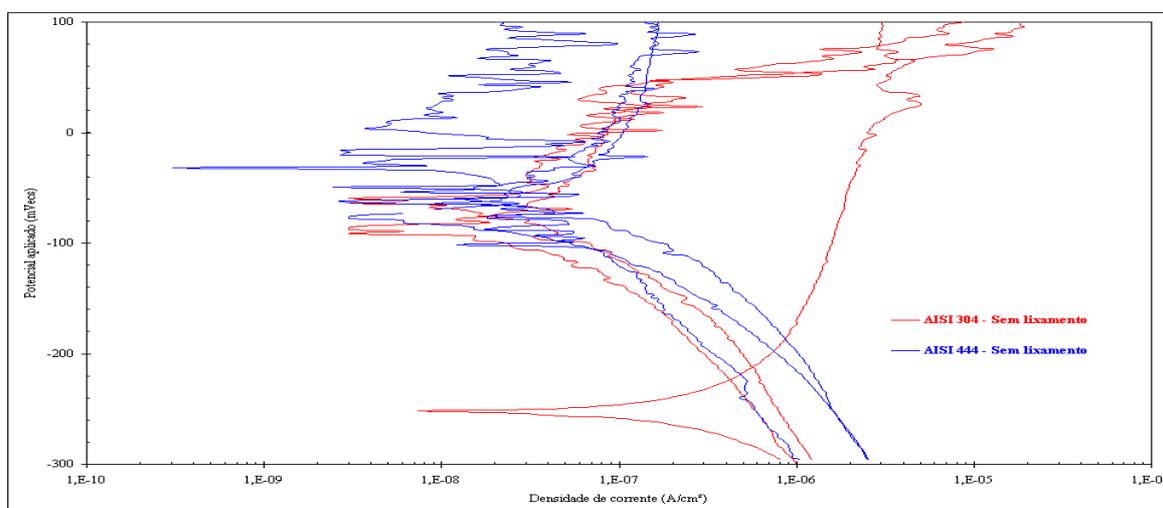


Figura 8. Curvas de Polarização dos aços AISI 444 e AISI 304 sem lixamento.

Se nas amostras lixadas não havia como se determinar claramente as tendências dos aços, nestas o processo se torna ainda mais difícil devido às oscilações de dados discutidas anteriormente.

Tomando-se os valores médios dos resultados obtidos, como também feito para as amostras lixadas, obtém-se o seguinte gráfico de superposição de curvas de polarização, mostrado na Figura 9. Nesta figura, destaca-se a região onde a curva anódica do aço AISI 304 corta a curva catódica do aço 444 determinado-se, assim, o potencial de corrosão galvânico (E_g) e a corrente de corrosão galvânica (i_g). Estes valores são da ordem de -70 mV para E_g e de 55 nA/cm² para a corrente.

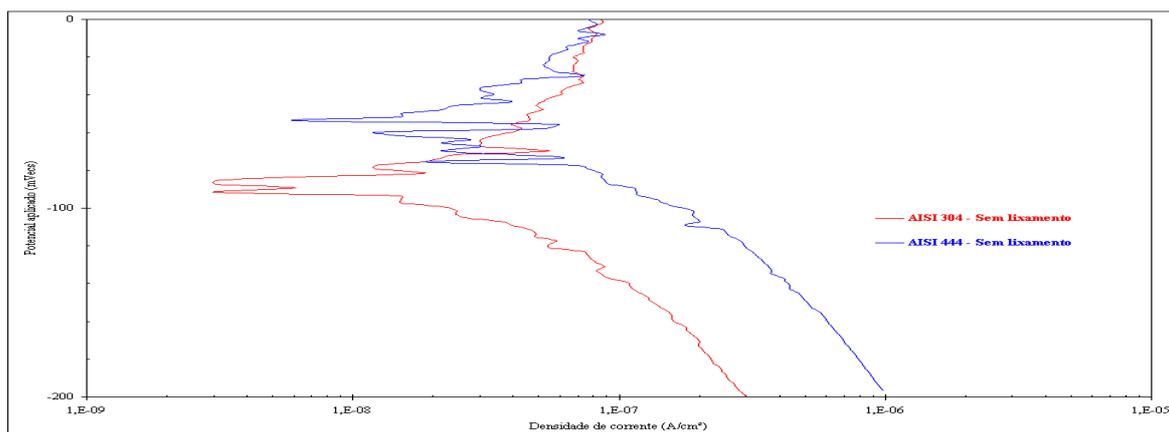


Figura 9. Curvas de Polarização Médias dos aços AISI 304 e 444 sem lixamento

Um dado importante deve ser observado ao se comparar as Figuras 4 e 9. Na Figura 4, quando são trabalhadas as amostras lixadas, o aço AISI 304 é catódico em relação ao AISI 444. Na Figura 9, o valor da corrente galvânica foi igual à obtida para os aços lixados e o valor do potencial galvânico foi próximo do obtido anteriormente. Entretanto, a tendência dos dois aços se inverteu: o aço AISI 444 passou a ser catódico em relação ao aço AISI 304. De acordo com a série galvânica de metais expostos à água do mar, de acordo com a norma ASTM G 82, apresentada na literatura [4], os aços inoxidáveis da linha 400, comparando-se em iguais condições de passivação com os da linha 300, tendem a ser anódicos, resultado que foi obtido no presente trabalho para os aços submetidos a uma padronização superficial (lixamento). Dentro da linha 300, os 304 tendem a ser anódicos em relação aos 316 sendo que, nestes últimos, o principal diferencial na composição química é a adição de molibdênio, que, em associação com o cromo, contribui para a estabilização do filme passivo na presença de cloretos. Os aços 444 têm em sua composição o molibdênio, o que não ocorre com os demais aços da linha 400. Este diferencial na composição sugere que a tendência anódica do aço 444 em relação ao 304 tenha se reduzido devido ao molibdênio, com o valor do potencial de corrosão do aço 444 se aproximado ao do aço 304. Assim, na ausência de uma padronização superficial prévia, o aço 304 apresentou um comportamento anódico em relação ao aço 444. Uma análise dos resultados do potencial de corrosão para o aço 304 (Figura 6) indica que a sua superfície deveria apresentar maior irregularidades, como riscos, sendo mais reativa e tendendo a um comportamento anódico. O acabamento superficial é um fator que afeta de forma significativa os resultados eletroquímicos, principalmente neste caso onde os potenciais de corrosão dos dois materiais são bastante próximos.

4 CONCLUSÕES

As diferenças de potencial encontradas entre os aços AISI 304 e AISI 444 foram muito pequenas, de no máximo 28 mV, no caso dos aços lixados, atingindo o valor de 238 mV para os aços com acabamento industrial.

Foi obtida uma maior reprodutibilidade dos resultados quando se realizou a etapa prévia de padronização superficial com o lixamento das amostras.

Nas amostras que não foram lixadas houve maiores oscilações dos resultados de corrente obtidos.

O acabamento superficial exerceu influência no comportamento da resistência à corrosão dos aços. Os resultados dos testes das amostras com acabamento

industrial mostraram que o aço AISI 304 tende a ser anódico em relação ao AISI 444. Quando lixados, a curva potenciodinâmica mostra que o aço AISI 304 tende a ser catódico em relação ao aço 444.

Os valores obtidos para o potencial misto foi de -91 mV e para a corrente galvânica de 55 nA/cm², para as amostras ensaiadas após lixamento com lixa grana 600 mesh.

O potencial de corrosão galvânico (E_g) e a corrente de corrosão galvânica (i_g) são da ordem de -70 mV para E_g e de 55 nA/cm² para a corrente, no caso das amostras testadas com acabamento industrial.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 BABOIAN, R.; POHLMAN, S. L.. Galvanic Corrosion. In: Corrosion Handbook. New York: ASM, 1988. p.83-87.
- 2 GENTIL, V. Corrosão. Rio de Janeiro: Editora LTC, 1996.
- 3 FONTANA, M. G.; GREENE, N. D. Corrosion Engineering. New York: Ed.McGraw-Hill, 1967.
- 4 WOLYNEC, S. Técnicas Eletroquímicas em Corrosão. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2003.
- 5 HACK, H.P.Galvanic. In: BABOIAN, R. Corrosion Tests and Standards: Application and Interpretation. Filadélfia: ASTM, 1995. p. 186-196.
- 6 CHEN, Y.Y.; DUVAL, T.; HUNG; U.D.; YEH, J.W.; SHIH, H.C.. Electrochemical kinetics of the high entropy alloys in aqueous environments – a comparison with type 304 stainless steel. Corrosion Science, article in press, 2004.
- 7 SOBRAL, A.V.C.; RISTOW Jr.,W.; AZAMBUJA, D.S.; COSTA, I.; FRANCO, C.V., Potentiodynamic tests and electrochemical impedance spectroscopy of injection molded 316L steel in NaCl solution. Corrosion Science, vol. 43, p. 1019-1030, 2001.
- 8 WALLINDER, D.; PAN, J.; LEYGRAF, C.; DELBLANC-BAUER, A., Electrochemical investigation of pickled and polished 304L stainless steel tubes, Corrosion Science, vol. 42, p. 1457-1469, 2000.

GALVANIC CORROSION STUDY OF STAINLESS STEELS AISI 304 AND 444 USED IN SOLAR HEATING INDUSTRY¹

F.G.D.Santos²
V. C. Lins³
M.M.R.Castro,
C.R.Araújo⁴
C.A.F.C.Neves⁵

Abstract

In the solar energy industry, the boiler is made of AISI 304 stainless steel and is used to store the water that is heated by a solar collector. The isolation used on the external surface of the boiler is poly (urethane) and aluminum. The main body of the boiler is of stainless steel AISI 444, which is less expensive than the AISI 304 steel, and reduces the economic cost of the process. However, some parts of the equipment need a material with higher workability than the ferritic steel, and, for this reason, these parts are built with austenitic steel, AISI 304. The use of two different materials in contact with each other can produce galvanic corrosion. The galvanic corrosion depends on the electrochemical properties of materials, water properties, work temperature, and system geometry. The objective of this work was to study the corrosion resistance of two different types of stainless steel, austenitic and ferritic, used in fabrication of a water reservoir in the energy industry. Electrochemical tests were used in the evaluation of the galvanic corrosion. The polished samples showed a galvanic potential of -91 mV and a galvanic current density of 55 nA/cm². The galvanic potential for the steels with industrial finishing was -70 mV and the galvanic current density was 55 nA/cm².

Key-words: Galvanic corrosion; Stainless steel; Polarization curves; Mixed potential.

¹ Technical contribution to the 60^o Annual Congress of the Brazilian Association of Metallurgy and Materials, Belo Horizonte, July, 19 to 22, 2005

² Mechanical Engineer, Tuma Industry.

³ Dr., ABM Member, Professor, Corrosion and Surface Engineering Laboratory, Chemical Engineering Department, Federal University of Minas Gerais

⁴ M. Sc., ABM Member, Metallurgical Engineering

⁵ Dr., Chemical Engineer, Center of Development of Nuclear Technology- CDTN