



CONEM 2016
CONGRESSO NACIONAL DE
ENGENHARIA MECÂNICA

21-25
AGOSTO DE 2016
FORTALEZA - CEARÁ

ANÁLISE DA DETERIORAÇÃO CORROSIVA DE AÇOS INOXIDÁVEIS EM MEIOS CONTENDO CLORETOS

Manoel Quirino da Silva Júnior, manoel.quirino@ufersa.edu.br¹

Ericson Romualdo Fonseca Ferreira, ericson-16@hotmail.com¹

Francisca Geidilany Saraiva de Oliveira Frutuoso, geidilanyaraiva@gmail.com¹

¹UFERSA, Av. Francisco Mota, 572 Bairro Costa e Silva Mossoró-RN

Resumo: A importância de estudos sobre a corrosão vem aumentando a cada dia, tendo destaque principalmente, devido ao alto nível de cobrança da indústria, correlacionadas com a segurança e bom funcionamento, de tal forma a garantir cada vez mais uma ampla vida útil aos componentes. Dessa forma o objetivo desse trabalho é analisar a deterioração corrosiva de dois aços inoxidáveis quando submetidos a meios contendo cloretos. Para tal análise foram utilizados os principais sais que compõem a água do mar e o cloreto férrico todos de forma individual, além de uma solução que combina cloretos segundo uma norma para simular água do mar, segundo a norma ASTM D 1141. Os aços utilizados foram os aços inoxidáveis austeníticos AISI 303 e AISI 316L que foram submersos numa solução salina de água do mar sintética, e em soluções com cloretos individualmente dissolvidos água, sendo cada solução com o percentual de cloretos que a norma indica. Foi possível acompanhar a variação de pH e de condutividade das soluções e ao final do processo corrosivo foram mensuradas a taxa de perda de massa e a taxa de penetração. Sendo observado que a ação dos cloretos de forma individual é mais agressiva do que a ação da água do mar artificial que tem uma ação conjunta, isto pode ser explicado pela presença em maior quantidade do cloreto de sódio que se mostrou isoladamente o menos nocivo.

Palavras-chave: Aço, Inoxidável, Corrosão, Cloretos

1. INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis são definidos como ligas Fe-Cr que apresentam em sua composição o mínimo de 12% de Cr, onde o incremento desse componente promove uma maior resistência à corrosão devido à formação de uma fina película protetora na superfície do material. (Silva; Mei, 2010).

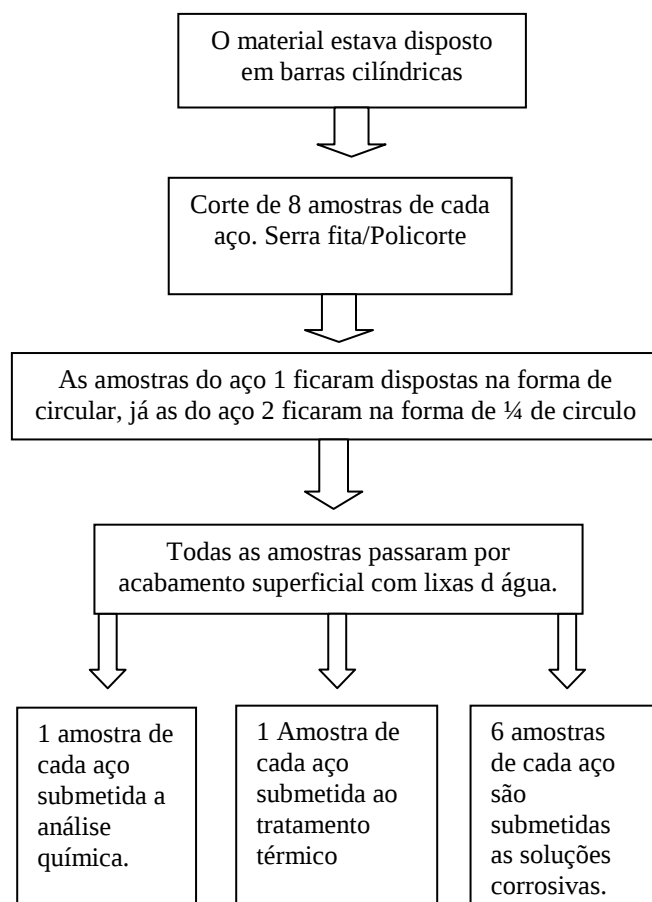
Os aços inoxidáveis são caracterizados por apresentarem níveis de corrosão inferior aos outros aços, essa resistência é obtida pela passivação desses materiais quando submetidos a ambientes oxidantes, como a atmosfera ambiente. Essa passivação é intimamente ligada à formação de uma camada muito fina de óxido que tem aderência à superfície do aço e apresenta propriedades elétricas específicas, dificultando a difusão de tal forma a conseguir uma atenuação considerável da corrosão (Sedriks, 1996). Essa camada sofre deterioração quando submetido a determinadas temperaturas onde ocorre o fenômeno de sensitização, que ocorre geralmente em aços inoxidáveis austeníticos, promovido pelo empobrecimento de cromo em algumas regiões nas proximidades dos contornos de grãos, essa perda torna essas regiões mais susceptíveis a corrosão, que neste caso é da forma intergranular (Lima, 2002).

Existem condições que permitem que as taxas de corrosão nesse tipo de material sejam elevadas, essas situações promovem uma instabilidade na camada de óxido que protege o material, de forma a determinar condições de risco a depender do sistema peça/ambiente (Ochoa, 2007). Em meio a esse se torna possível indicar quatro formas de corrosão localizada que mais são observadas, que são a intergranular, por pite, em frestas e sob tensão além dessas outras formas também apresentam ocorrências onde se destacam corrosão galvânica, uniforme e erosão corrosão ambas consideradas não localizadas (Gentil, 2003).

Este trabalho tem como objetivo, realizar uma análise de corrosão em dois aços inoxidáveis austeníticos submetidos a meios que contenham cloretos, de forma a identificar os tipos de corrosão e analisar a susceptibilidade do material em relação ao meio.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

No presente trabalho, foram utilizadas amostras extraídas de dois aços inoxidáveis diferentes, que estavam dispostos em barras cilíndricas sendo a do aço com duas polegadas e a do aço 2 com 1,25 polegadas e foram preparadas como mostrado no Fluxograma 1.



Fluxograma 1 – Sequência de preparação de amostra

Para o corte dos corpos de prova foi utilizada uma serra fita da Starret modelo S1101 e posteriormente cortados com máquina polycorte modelo Arocor 60 da Arotec.

Depois de cortados, as amostras passaram por uma fase de acabamento superficial com lixas d'água com granulometria de 180, 220, 320, 400 numa Lixadeira/Politriz modelo Aropol 2V da Arotec, de tal forma a ficarem com uma superfície que possibilitasse a visualização da corrosão ao qual os corpos de prova estariam submetidos.

Para identificação do material foi realizada análise química dos dois aços, com o intuito de identificar os elementos de liga presente em ambos, e através disso classificar estes materiais segundo norma, essa análise foi realizada como o auxílio de um Espectrômetro de Emissão Ótica PDA7000 da Shimadzu do Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM) da Universidade Federal do Ceará (UFC).

Os meios corrosivos utilizados no trabalho foram preparados com 05 cloretos os quais tem-se: Cloreto de sódio (NaCl), Cloreto de Magnésio (MgCl), Cloreto de Cálcio (CaCl), Cloreto de Potássio (KCL) e Cloreto férrico (FeCl₃) todas essas soluções foram preparadas com águas destilada com o percentual de 3% de cloreto em cada solução, além dessas também foi preparada uma solução que com os cloretos presentes na água do mar, os percentuais de cloreto dessa solução, que podem ser visto na Tab. 1, composição retirada da norma ASTM D 1141 que indica os percentuais de cada cloreto quando se deseja fazer estudos com água do mar artificial.

Tabela 1. Quantidade de sais para água do mar artificial.

Componente	Quantidade (g/l)
NaCl	24,53
MgCl	5,2
KCl	4,695
CaCl	1,16

Fonte :Mariano, 2006(adaptado)

As soluções corrosivas eram completadas semanalmente á um dado nível suficiente para deixar as amostras de cada aço totalmente submersas.

Para cada aço, foi retirado uma amostra e foi realizado o aquecimento em um forno tipo mufla modelo GP-2000F da empresa MRP com temperatura máxima é de 1200°C. Ambas as amostras foram aquecidas a uma temperatura de 850°C durante 8 horas com o intuito de promover a sensitizerização desse material para em seguida serem submetidos ao meio corrosivo descrito como água do mar artificial.

As soluções de cloretos passaram por testes de pH e condutividade elétrica, antes e posterior a corrosão dos aços. Esses testes foram realizados em um pHmetro da marca TECNAL modelo TEC-3MP, já para os testes de condutividade foi utilizado um condutivímetro da marca MS TECNOPON.

Para a análise de perda de massa, foi utilizada uma balança de eletrônica de precisão Shimadzu modelo TX3202L com resolução de 0,01g, onde as amostras de aço foram pesadas antes e depois do processo de corrosão.

As análises de fotográficas foram realizados com uma máquina fotográfica em um microscópio óptico Olympus Gx51 acoplado com câmera digital Olympus SC30 com o software AnalySISgetIT analisador de imagens com aumentos de 50, 100, 200 e 1000X.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nessas amostras também foram observadas presença de pites, porém em menor quantidade e intensidade quando comparado as demais soluções que foram analisadas nesse trabalho, onde foi observado que na amostra do aço AISI 316L os pites ficaram espalhados e na do aço AISI 303 se concentraram.

As amostras de cada aço foram submetidas nos meios e condições indicados na seção anterior, de tal forma que a análise pode ser dividida para o aço AISI 316L e aço AISI 303 ambos submetidos aos seis meios de solução de cloretos.

Antes de iniciar o processo corrosivo as soluções foram submetidas aos testes de pH e condutividade elétrica, pois estas características influenciam no processo corrosivo, dessa forma, os valores medidos estão indicados na Tab. 2.

Tabela 2. Propriedades das soluções sem produtos de corrosão.

Solução	pH	Condutividade elétrica (Ms/cm)
Água destilada + NaCl	6,62	45,55
Água destilada + CaCl	7,62	127,2
Água destilada + MgCl	7,68	24,81
Água destilada + KCl	6,63	353,4
Água destilada + FeCl ₃	2,9	36,73
Água do Mar	6,66	262,5

Pela Tabela 2 é observado que as soluções ficam bastante próximas de serem neutras com pH 07, sendo que as soluções CaCl e MgCl mais básicas do que as soluções com NaCl, KCl, Água do mar e FeCl₃, sendo que esta última apresenta um pH muito ácido, podendo ocasionar grandes danos aos materiais em estudo.

Quanto à condutividade elétrica, se observa uma grande dispersão de valores, onde as soluções com MgCl, FeCl₃ e NaCl com valores mais baixos, e as soluções com CaCl, Água do Mar e KCl valores mais elevados de condutividade.

Após sabermos as propriedades das soluções, as amostras foram então submetidas nestas soluções de tal forma que as amostras do aço AISI 316L ficaram oito meses sob ação do efeito corrosivo das soluções. Após esse período as amostras foram retiradas das soluções e novamente foram realizadas medidas das propriedades das soluções, porém desta vez as soluções não estavam mais puras, pois já apresentavam produtos de corrosão. Nessas novas medições foram obtidos valores que estão discriminados na Tab. 3, para cada tipo de solução.

Tabela 3. Propriedades das soluções com produtos de corrosão do aço AISI 316L.

Solução	pH	Condutividade elétrica (Ms/cm)
NaCl	7,5	4148
CaCl	5,88	4530
MgCl	6,45	3756
KCl	6,35	4820
FeCl ₃	0,75	41,16
Água do Mar	5,93	4850

Após a corrosão, as soluções apresentaram suas propriedades modificadas devido a ação de corrosão e a mistura com os produtos da corrosão. Se tratando de pH todas as soluções tiveram este modificado como mostrado na Tab. 4.

Tabela 4. Comparativa de pH's das soluções para o aço AISI 316L.

Solução	pH Sem corrosão	Tipo de Solução	pH com corrosão	Tipo de Solução
NaCl	6,62	Ácida	7,5	Básica
CaCl	7,62	Básica	5,88	Ácida
MgCl	7,68	Básica	6,45	Ácida
KCl	6,63	Ácida	6,35	Ácida
FeCl ₃	2,9	Ácida	0,73	Ácida
Água do Mar	6,66	Ácida	5,93	Ácida

Pela Tabela 4 é perceptível que as soluções de KCl, de Água do Mar e FeCl₃ não mudaram suas naturezas, ou seja, ambas eram ácidas antes da corrosão e continuaram ácidas após a corrosão valendo salientar que os respectivos pH's dessas soluções sofreram um decréscimo durante o processo, de tal forma que a solução de FeCl₃ sofreu um decréscimo considerável, chegando a um pH de 0,73.

A solução de NaCl passou de ácida para básica, teve seu pH aumentado, por outro lado, as soluções de CaCl e MgCl passaram de básicas para ácidas, diminuição de pH.

Outra propriedade que também foi medida foi a condutividade elétrica. Da mesma forma que para o pH, também foram realizadas medições nas soluções após a corrosão, apresentados na Tab. 5, para fazer um comparativo após a corrosão.

Tabela 5. Comparativo de condutividade elétrica para aço AISI 316L.

Solução	Condutividade antes da corrosão (Ms/cm)	Condutividade após a corrosão (Ms/cm)
NaCl	45,55	4148
CaCl	127,2	4530
MgCl	24,81	3756
KCl	353,4	4820
FeCl ₃	36,73	41,16
Água do Mar	262,5	4850

Pela Tabela 5 é possível observar que a condutividade elétrica teve aumentou consideravelmente em todas as soluções, valendo salientar a solução de MgCl que teve o maior aumento, da ordem de 151 vezes do valor sem os produtos de corrosão e também da solução de FeCl₃, que teve o menor aumento, obtendo cerca de 1,12 vezes o valor sem produtos de corrosão.

Para o aço AISI 303, os procedimentos adotados foram similares ao do aço AISI 316L. Desta forma, inicialmente, tem-se que os valores das propriedades das soluções antes da corrosão, são os mesmos apresentados na Tab. 2.

Sendo assim, na Tabela 6 está apresentado o comparativo dos valores de pH para identificar o que aconteceu com as soluções antes e após a corrosão do aço AISI 303.

Tabela 6. Comparativa de PH's das soluções para o aço AISI 303.

Solução	pH Sem corrosão	Tipo de Solução	pH com corrosão	Tipo de Solução
NaCl	6,62	Ácida	8,0	Básica
CaCl	7,62	Básica	5,74	Ácida
MgCl	7,68	Básica	6,59	Ácida
KCl	6,63	Ácida	6,28	Ácida
FeCl ₃	2,9	Ácida	1,5	Ácida

Água do Mar	6,66	Ácida	5,91	Ácida
-------------	------	-------	------	-------

Os resultados obtidos foram similares aos para solução com produtos de corrosão do aço AISI 316L, sendo que a solução de NaCl teve um acréscimo maior em seu pH, e a solução com FeCl₃ teve uma redução menor de pH.

No que concerne a condutividade elétrica para as soluções com produtos de corrosão do aço AISI 316L, tem-se também uma similaridade de resultados quando comparado aos resultados para as soluções com produtos de corrosão do aço 303, essa semelhança pode ser observada na Tab. 7, que compara estes valores com os valores da solução sem produtos de corrosão.

Tabela 7. Comparativo de condutividade elétrica para aço AISI 303.

Solução	Condutividade antes da corrosão (Ms/cm)	Condutividade após a corrosão (Ms/cm)
NaCl	45,55	4738
CaCl	127,2	4680
MgCl	24,81	3959
KCl	353,4	4257
FeCl ₃	36,73	85,82
Água do Mar	262,5	4797

Da mesma forma que para as soluções com produtos de corrosão do aço AISI 316L, para o aço AISI 303 o comportamento se manteve similar, onde o maior aumento de condutividade foi sofrido pela solução de MgCl com 159,57 vezes e o menor aumento foi experimentado pela solução de FeCl₃ com 2,33 vezes.

A perda de massa é um dos parâmetros utilizados para monitorar a corrosão nos materiais metálicos, dessa forma as amostras utilizadas nessa análise foram pesadas antes e depois de passarem pelo processo de corrosão. Os resultados da pesagem podem ser vistos na Tab. 8, que se refere ao aço AISI 316L, e também indica a porcentagem de material que foi corroída, levando em consideração um período de exposição de oito meses.

Tabela 8. Análise de perda de massa para o aço 316L.

Solução	Massa Inicial(g)	Massa final (g)	Perda de massa	%
NaCl	31,2101	31,1	0,1101	0,35277
MgCl	34,2642	34,01	0,2542	0,74188
CaCl	29,076	28,88	0,196	0,6741
FeCl ₃	25,7662	20,1	5,6662	21,9908
KCl	33,2825	33,02	0,2625	0,7887
Água do Mar	23,1504	23,1	0,0504	0,21771

Como pode ser observado, o aço AISI 316L na solução com cloreto férrico apresenta índice de perda de massa bastante superior às outras soluções, sendo seguido de longe pelo cloreto de potássio e cloreto de magnésio, respectivamente.

Analogamente para o aço AISI 303, onde pode ser visto na Tab. 9, os resultados de perda de massa, nas respectivas soluções considerando um período de exposição de sete meses.

Tabela 9. Análise de perda de massa para aço AISI 303.

Solução	Massa Inicial(g)	Massa final (g)	Perda de massa	%
NaCl	43,36	43,27	0,09	0,207564576
MgCl	53,49	53,31	0,18	0,336511497
CaCl	40,49	40,34	0,15	0,370461842
FeCl ₃	36,66	33,1	3,56	9,710856519
KCl	46,15	45,97	0,18	0,390032503
Água do Mar	36,66	36,63	0,03	0,081833061

O aço AISI 303, na solução com cloreto férrico também apresentou o maior índice de perda de massa, porém esse índice foi menor que a metade quando, comparado com o aço AISI 316L o que também ocorreu com o cloreto de potássio.

Tomando estes valores de perda de massa e considerando que ao longo dos meses esta perda foi uniforme, é possível se fazer uma extrapolação e realizar uma estimativa de quanto seria essa perda em um período de um ano, para

tal estimativa foram feitos gráficos (anexo A e anexo B) referentes a perda de massa versus tempo, para cada solução, e a partir destes foi utilizada a equação para que se estime a perda de massa anual.

Dessa forma com a estimativa acima citada tem-se a Tab. 10 que indica a quantidade de massa perdida e seu respectivo percentual para os dois aços em estudo.

Tabela 10. Estimativa de perda de massa.

Solução	AÇO 316L(g/ano)	AÇO 303(g/ano)	% PERDA AÇO 316L	% PERDA AÇO 303
NaCl	0,1656	0,18	0,530597467	0,415129151
MgCl	0,3816	0,36	1,113698846	0,673022995
CaCl	0,294	0,3	1,011143211	0,740923685
FeCl ₃	8,4996	7,1196	32,9874021	19,42062193
KCl	0,3936	0,36	1,18260347	0,780065005

Nas Tabelas 11 e 12, estão apresentadas as taxas de penetração em todos os meios estudados, para ambos os aços, no período de exposição de cada aço e estipulado para um ano, respectivamente.

Tabela 11. Taxa de penetração real para ambos os aços.

Solução	TAXA DE PENETRAÇÃO AÇO AISI 316L($\mu\text{m}/\text{ano}$)	TAXA DE PENETRAÇÃO AÇO AISI 303($\mu\text{m}/\text{ano}$)
NaCl	3,85	4,32
MgCl	6,52	7,68
CaCl	6,96	7,69
FeCl ₃	116,3	222,6
KCl	7,07	10,31
Água do Mar	1,45	2,47

Tabela 12. Estimativa de Taxa de penetração anual para ambos os aços.

Solução	TAXA DE PENETRAÇÃO AÇO AISI 316L($\mu\text{m}/\text{ano}$)	TAXA DE PENETRAÇÃO AÇO AISI 303($\mu\text{m}/\text{ano}$)
NaCl	3,85	4,32
MgCl	6,52	7,68
CaCl	6,96	7,69
FeCl ₃	116,3	222,6
KCl	7,07	10,31
Água do Mar	1,45	2,47

Como era de se esperar, a maior taxa de penetração é para o aço AISI 303 Na solução de FeCl₃, sendo que esta taxa de penetração teve um decréscimo quando foi realizada a partir do valor da estimativa anual, da mesma forma que para o aço em questão submetido a solução de KCl, esse decréscimo pode ser explicado pela variação de tempo ter sido superior a perda de massa no mesmo período.

Já a menor taxa de penetração foi experimentada pelo aço AISI 316L quando submetido a solução de água do mar artificial, tendo em vista a taxa real, que foi calculada.

4. CONCLUSÕES

Este trabalho teve como objetivo principal fazer uma análise da deterioração corrosiva de dois aços inoxidáveis quando submetidos em meios contendo cloretos, comparando esta degradação através de parâmetros físicos e visuais, identificando o tipo de corrosão e os parâmetros associados à mesma. Partindo dessa assertiva e dos resultados obtidos com os testes de exposição realizados em laboratório, conclui-se que:

- Os aços inoxidáveis em estudo apresentam tendência à corrosão por pite em meios contendo cloretos;
- À medida que os produtos de corrosão são depositados nas soluções estas apresentam variações de pH;
- Os produtos de corrosão aumentam a condutividade elétrica da solução, aumentando assim a transferência de elétrons do aço para o meio;
- A solução de MgCl foi a que apresentou maior aumento de condutividade elétrica e por isso foi a que perdeu mais massa, salvo a solução de FeCl₃ que no caso apresentou o pH mais baixo de todas;

- A solução de FeCl_3 apresenta efeitos devastadores quando em contato com os aços inoxidáveis, promovendo uma perda de massa que passou dos 30% ao ano no aço AISI 316L isso devido ao alto grau de acidez ao qual essa solução se encontra;
- A única solução que tem acréscimo de pH com os produtos de corrosão é a de NaCl , que por sua vez se mostrou menos nociva aos materiais em estudo;
- A ação dos cloretos de forma individual é mais agressiva do que a ação da água do mar artificial que tem uma ação conjunta, isto pode ser explicado pela presença em maior quantidade do cloreto de sódio que se mostrou isoladamente o menos nocivo;
- Existe uma relação proporcional entre o aumento da condutividade e a corrosão nesses materiais, essa relação é contrária quando levamos em consideração o pH, ou seja, quanto mais ácidas as soluções mais estas corroem.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecimento a UFRSA por dar condições a realização do trabalho.

6. REFERÊNCIAS

Gentil, Vicente. Corrosão. 4a Edição; Editora LTC, 2003.

Lima, Adriano Sampaio et al. Aspectos da corrosão intergranular dos aços inoxidáveis austeníticos AISI 304L, AISI 316L, AISI 321 E AISI 347, usados em refinarias. Congresso Brasileiro de Corrosão, Salvador, v. 4, n. 5, p.356-361, 21 ago. 2002.

Ochoa, Diana Maria Lopez. Estudo do desgaste erosivo-corrosivo de aços inoxidáveis de alto nitrogênio em meio lamaceto. 176 f. Tese (Doutorado) – Engenharia Metalúrgica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

Sedriks, Jhon. Corrosion of Stainless Steels. Nova Iorque: Wiley Inter-science, 1996. 878 f. edição. 2005.

Silva, André Luiz V. Da Costa. Mei, Paulo Roberto. Aços e Ligas Especiais. São Paulo, SP. Editora Edgard Blucher, 3ª ed. 2010.

7. RESPONSABILIDADE AUTORAL

“Os autores Manoel Quirino Silva Júnior, L.C.N. Oliveira, M.D.A. Domingos, S.S. Diógenes e A.C. Silva são os únicos responsáveis pelo conteúdo deste trabalho”.

ANALYSIS OF THE CORROSION DETERIORATION OF STAINLESS STEEL IN CHLORIDES CONTAINING MEDIA

Manoel Quirino da Silva Júnior, manoel.quirino@ufersa.edu.br¹

Ericson Romualdo Fonseca Ferreira, ericson-16@hotmail.com¹

Francisca Geidilany Saraiva de Oliveira Frutuoso, geidilanyaraiva@gmail.com¹

¹UFERSA, Av. Francisco Mota, 572 Bairro Costa e Silva Mossoró-RN

Abstract. *The importance of studies on corrosion is increasing every day, with emphasis mainly due to self level of industry recovery, correlated with the safety and proper operation, so as to ensure an increasingly broad life to components. Thus the aim of this study is to analyze the corrosive deterioration of two stainless steels when subjected to media containing chlorides. For this analysis the main salts which composes the sea water and all of the ferric chloride were used individually, as well as a solution that combines chlorides with a standard to simulate sea water, according to ASTM D 1141. The standard steels used were austenitic stainless steel AISI 303 and AISI 316L that were submerged in a saline solution of synthetic sea water, and solutions individually dissolved chlorides water, each solution with the percentage of chlorides that the rule indicates. It was possible to follow the variation of pH and conductivity of the solutions and the end of the corrosion process were measured the weight loss rate and the penetration rate. As noted that the action of individually chlorides is more aggressive than the action of the artificial seawater to have a joint action, this can be explained by the presence in higher amounts of sodium chloride alone showed that less harmful.*

Keywords: *Steel, stainless, corrosion, chlorides*