

Estudo do Comportamento do Aço Inoxidável AISI 316L em Presença de Salmoura de KCl

Gabriele de A. Cunha^a, Diego N. Jacob^b, Francisco A. Barbosa^c, Gustavo F. Bastos^d, Leila Yone Reznik^e, Ladimir José de Carvalho^f

Abstract

The potash brine used for the production of chlorine and hydrogen can be corrosive under certain conditions. Since the data in the literature about the degree of corrosiveness of brine are scarce, we decided to characterize the corrosive power of this fluid on the 316L stainless steel. Therefore, was conducted experiments in the laboratory at 100°C at three different pH values (2.0, 6.9 and 11.4) and in the liquid and vapor phases of the brine. The experiments were carried out and submerged in the brine heated two specimens, and two others who were exposed to vapor, formed by the backflow. The evaluation methods included gravimetric tests and scanning electron microscopy (SEM). The aggressiveness of the environment on the material was measured by calculating the rate of corrosion tests obtained by etching. In decreasing order of corrosion rate, we have pH 2.0 > pH 11.4 > pH 6.9 at pH 6.9 indicating the metal to be passivated. The small variation of mass loss observed between pH 11.4 and 6.9 leads to the conclusion that it should be possible in the basic pH also be passivated metal.

Keywords: 316L stainless steel, Corrosion, KCl Brine

Resumo

A salmoura de cloreto de potássio utilizada para a produção de cloro e hidrogênio pode ser corrosiva sob determinadas condições. Uma vez que os dados existentes na literatura sobre o grau de corrosividade desta salmoura são escassos, decidiu-se caracterizar o poder corrosivo deste fluido sobre o aço inoxidável 316L. Desta forma, conduziu-se experimentos em laboratório, na temperatura de 100°C, em três diferentes valores de pH (2,0, 6,9 e 11,4) e nas fases líquida e vapor da salmoura. Os experimentos foram realizados tendo submersos na salmoura aquecida dois corpos de prova, além de outros dois que foram expostos ao vapor, formado pelo refluxo. Os métodos de avaliação utilizados incluíram ensaios gravimétricos além de microscopia eletrônica de varredura (MEV). A agressividade do meio sobre o material foi mensurada através do cálculo da taxa de corrosão obtida através dos ensaios de perda de massa. Também foi notado que a taxa de corrosão decrescente em função do pH, temos o pH = 2,0 > pH = 11,4 > pH = 6,9, sendo este último valor de pH onde o aço apresentou uma camada de passivação visível. A pequena variação de perda de massa notada, entre pH de 6,9 e 11,4, leva a concluir que deve ser possível a passivação do aço 316L nessa faixa de pH.

Palavras-chaves: Aço inoxidável 316L, Corrosão, Salmoura de KCl

^a Estudante - Estudante - Universidade Federal do Rio de Janeiro / Escola de Química

^b Estudante - Estudante - Universidade Federal do Rio de Janeiro / Escola de Química

^c Mestre - Químico Industrial - Pan-Americana S.A Indústrias Químicas

^d Mestre - Engenheiro Químico - Pan-Americana S.A Indústrias Químicas

^e Doutora - Professora 3º grau - Universidade Federal do Rio de Janeiro / Escola de Química

^f Doutor - Professor 3º grau - Universidade Federal do Rio de Janeiro / Escola de Química

Introdução

A maior parte das empresas produtoras de cloro e álcalis se concentra na produção de soda cáustica a partir do cloreto de sódio. O sal de cloreto de potássio, utilizado para a produção de potassa cáustica, cloro e hidrogênio gasosos, representa uma pequena porcentagem do mercado mundial (10). Entretanto é sabido que os sais, de uma maneira geral, aumentam a condutividade da água facilitando a ocorrência de corrosão eletroquímica. Além dessa ação alguns sais apresentam características aceleradoras do processo corrosivo (7).

Dentre os materiais existentes, podem-se destacar os aços inoxidáveis, que são ligas que têm grande resistência ao calor, são facilmente moldados, possuem uma boa combinação de dureza e ductilidade e principalmente apresentam em geral boa resistência à corrosão. Teores maiores de cromo no aço inoxidável aumentam sua resistência à corrosão, contudo a presença de níquel nessas ligas melhora ainda mais essa característica em relação aos aços inoxidáveis contendo apenas cromo (11). Essa característica do níquel se deve ao fato de que ele favorece a repassivação do material nas regiões onde o filme de óxido foi pontualmente rompido (2). Porém, em condições redutoras os íons cloreto destroem a película protetora de óxido formada na superfície do metal de liga cromo-níquel promovendo o ataque à superfície (11). Para melhorar essa característica da liga metálica é incorporado molibdênio a sua composição que tem o poder de aumentar a resistência à corrosão em meios de ácidos redutores e de cloretos (13), melhorando a homogeneidade e compactação da camada protetora para esta condição (4). O aço inoxidável 316L é composto de 17% a 21% de cromo, 9% a 13% de níquel, 2% a 3% de molibdênio, 0,03% de carbono, 1,5% de manganês, 1,5% de silício e tendo o ferro como metal base. A combinação destes elementos dão características especiais a esta liga, tornando-a muito popular na indústria de processos (11). Dentre todas as morfologias de corrosão, pode-se destacar a corrosão por pites, no qual são formadas cavidades que têm sua profundidade maior que seu diâmetro, ocorrendo, principalmente em aços inoxidáveis (6).

O presente estudo teve como objetivo a avaliação do poder corrosivo da salmoura de KCl (ultrapura) procedente da PAN-AMERICANA S.A INDUSTRIAS QUÍMICAS no aço inoxidável 316L. A salmoura estudada é oriunda do processo de eletrólise via membranas, que pode ser resumido em um eletrolisador composto por dois compartimentos que são separados por uma membrana impermeável de troca iônica. Gás cloro e uma salmoura exaurida são produzidos no compartimento anódico, ao passo que, gás hidrogênio e potassa cáustica são produzidos no compartimento catódico. Esta salmoura exaurida deixa o eletrolisador para ser declorada, concentrada, purificada e reciclada (10).

Metodologia

Para a avaliação do poder corrosivo da salmoura de KCl sobre o aço inoxidável 316L, foram realizados experimentos em laboratório na temperatura de ebulição e variando-se o pH da salmoura e a taxa de corrosão pode ser medida através de testes de perda de massa.

Para tal estudo foi utilizada a salmoura de cloreto de potássio retirada de um ponto da tubulação no qual alimenta os eletrolisadores, sendo esta proveniente do tratamento de purificação (salmoura ultrapura). A composição química da salmoura e os respectivos métodos de análise são mostrados na tabela 1. Foram usados nos experimentos corpos de prova (CP's) de dimensões 38,5 mm x 12,8 mm x 4,1 mm, previamente jateados.

Em uma primeira etapa retirou-se duas amostras de 1 litro cada e variou-se o pH da salmoura para os valores de 6,90 e 2,05. Foi utilizado ácido clorídrico 1,0 N produzido na própria fábrica da PAN-AMERICANA. O pH foi medido através de pH-metro digital. Desta forma, três amostras de salmoura de potássio foram utilizadas na etapa seguinte, uma com o pH original de 11,42 e outras duas com o pH ajustado para 6,90 e 2,05.

Em um balão de fundo chato com boca esmerilhada com capacidade para 500 mL adicionou-se a salmoura de KCl. Os corpos de prova foram espaçados por um pequeno tubo de nylon e suspensos por fios, também de nylon, no interior do condensador. A aparelhagem de refluxo foi montada verticalmente com em um condensador de bolas, que foi mantido frio por água fluindo em seu revestimento ao redor da parede externa em sentido contrário ao sentido do vapor formado, acoplado a um balão de 500 mL que esteve em contato com uma placa aquecedora. No balão, com a salmoura de potássio juntamente com pérolas de vidro, dois corpos de prova foram colocados em contato com o líquido e outros dois em contato com o vapor que foi formado. A fonte de calor fez com que a solução entrasse em ebulição e o vapor, ao passar pelo condensador, retornasse como gotas condensadas, as quais caíram novamente na solução de forma que a água evaporada durante o processo fosse recuperada, retornando ao conjunto, mantendo a concentração da solução constante. O experimento teve duração média de 6 a 7 dias, ininterruptos. A aparelhagem completa é mostrada na Figura 1.

O processo de decapagem (limpeza química) dos aços consistiu basicamente em remover a camada de óxidos formada sobre a superfície metálica, através da ação solvente de uma solução ácida diluída na temperatura específica. Para tal procedimento tomou-se como base as normas ASTM G1-90 (1) e NACE Standard TMO169-2000 (9), no qual estabelece que o aço 316L deve ser decapado em solução de ácido nítrico 10% (v/v) a 60°C. Os CP's foram imersos na solução de decapagem e então estes foram lavados em água destilada e secos utilizando ar frio. Determinou-se a perda de massa dos corpos de prova (em duplicata) pesando-os após cada ciclo de imersão na solução de decapagem (cinco segundos), lavagem com água e secagem. Este procedimento foi repetido até atingir um valor de variação de massa constante (valor este que foi utilizado no cálculo de taxa de corrosão). A figura 2 (a) – (f) mostra os corpos de prova após a decapagem.

Conforme indicação das normas ASTM G1-90 (1), NACE Standard TMO169-2000 (9) e NACE Standard RPO775-2005 (8), pode-se calcular a taxa de corrosão empregando-se a equação (1):

$$\text{Taxa de Corrosão} = \frac{K \times \Delta M}{A \times t \times \rho} \quad (1)$$

Onde, K é uma constante ($8,76 \times 10^4$ para unidades em mm/ano), ΔM é a perda de massa em g, A é a área exposta em cm^2 , t é o tempo de exposição em h e ρ é a massa específica do material em g/cm^3 .

Tabela 1 - Teor dos principais componentes presentes na salmoura e seus métodos de análise.

| Componente | Teor | Método de Análise |
|---|-------|----------------------|
| KCl (g/L) | 280 | Método Mohr |
| pH | 11,42 | pHmetria |
| KOH (g/L) | 0,15 | - |
| K ₂ CO ₃ (g/L) | 0,32 | Ácido-Base |
| KClO ₃ (g/L) | 15,1 | Permanganometria |
| Dureza (Ca ²⁺ Mg ²⁺) (µg/L) | 0,0 | Método Colorimétrico |
| K ₂ SO ₄ (g/L) | 11,7 | Turbidimetria |
| Hg ²⁺ (mg/L) | 0,8 | Fotometria |
| SiO ₂ (mg/L) | 0,0 | Método Colorimétrico |
| Al ³⁺ (mg/L) | 0,0 | Método Colorimétrico |
| Fe ²⁺ (mg/L) | 0,0 | Método Colorimétrico |

**Figura 1 – Aparato experimental para o teste em temperatura elevada.**

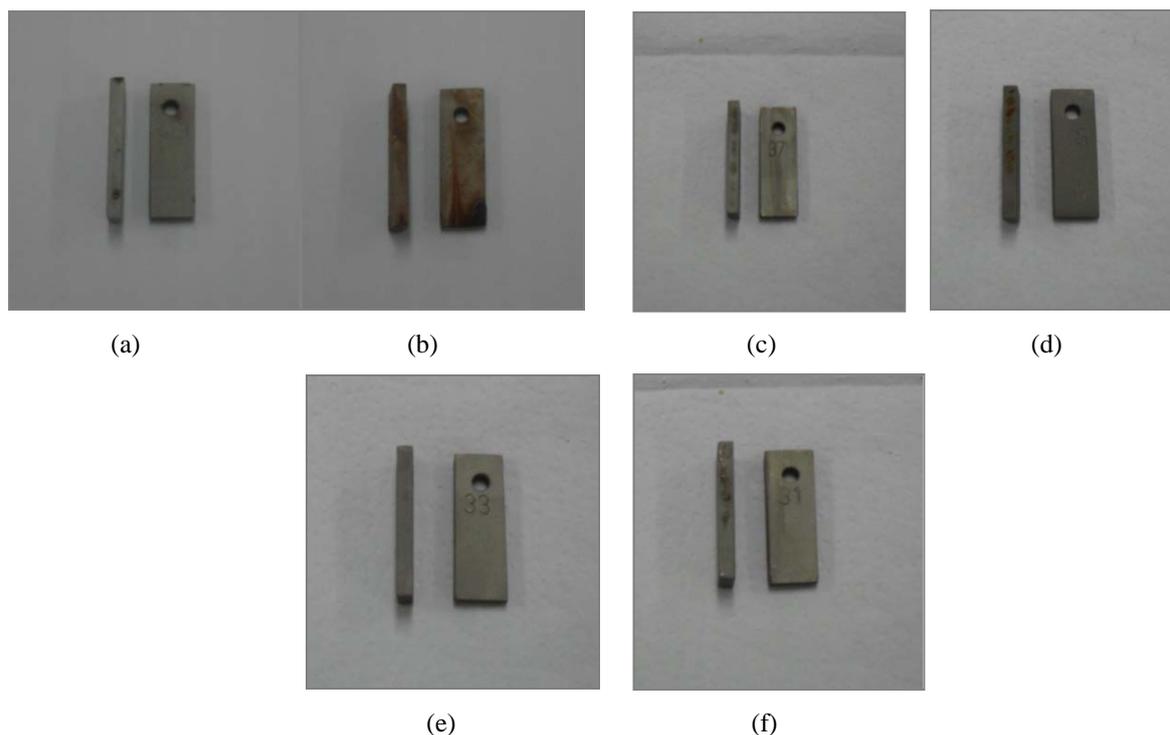


Figura 2 - corpos de prova após decapagem; (a) e (b) foram imersos na salmoura de pH = 2,0 no líquido e vapor, respectivamente; (c) e (d) foram imersos na salmoura de pH = 6,9 no líquido e vapor, respectivamente; (e) e (f) foram imersos na salmoura de pH = 11,4 no líquido e vapor, respectivamente.

Após as decapagens as superfícies dos corpos de prova foram observadas no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).

Resultados e discussão

A Tabela 2 mostra os valores de perda de massa média acumulada em função do tempo de imersão na solução de decapagem (HNO_3 10%) a 60°C para todos os três valores de pH avaliados, sendo:

$$\text{Perda de Massa Média} = \text{Massa}_{\text{antes do experimento}} - \text{Massa}_{\text{após cada ciclo de decapagem}}$$

E, utilizando-se os valores $8,76 \times 10^4$ para a constante K, $7,98 \text{ g/cm}^3$ para ρ e 143 h (pH = 6,9 e 11,4) e 164 h (pH = 2,0) para o tempo, a taxa de corrosão pode ser calculada para os três valores de pH, sendo líquido e vapor, como mostra a Tabela 3.

Tabela 2 – Perda de massa acumulada e área dos corpos de prova para todas as condições estudadas

| | pH = 2,0 | | pH = 6,9 | | pH = 11,4 | |
|-----------------------|----------|--------|----------|--------|-----------|--------|
| | Líquido | Vapor | Líquido | Vapor | Líquido | Vapor |
| ΔM (g) | 0,0084 | 0,0022 | 0,0010 | 0,0014 | 0,0017 | 0,0017 |
| Área (m^2) | 14,27 | 14,36 | 14,50 | 14,44 | 14,54 | 13,75 |

Tabela 3 – Taxas de corrosão (mm/ano).

| pH | Líquido | | Vapor | |
|------|-------------------------|----------------------|-------------------------|----------------------|
| | <i>Taxa de Corrosão</i> | <i>Desvio Padrão</i> | <i>Taxa de Corrosão</i> | <i>Desvio Padrão</i> |
| 2,05 | 0,0394 | 0,0043 | 0,0103 | 0,0013 |
| 6,9 | 0,0050 | 0,0004 | 0,0075 | 0,0016 |
| 11,4 | 0,0092 | 0,0012 | 0,0095 | 0,0006 |

Em decorrência da existência de poucos dados na literatura, a respeito do poder corrosivo da salmoura de KCl no aço inoxidável AISI 316L, as análises dos resultados foram realizadas a partir das seguintes afirmações:

1°: Os íons cloreto presentes na solução tem como papel no processo corrosivo, basicamente, o ataque pontual à camada de passiva (formação de pite) não influenciando significativamente na questão de estabilidade global da camada de óxido (3).

2°: No sistema há a presença também de íons potássio, contudo o mesmo não tem influência sobre a estabilidade da camada protetora de óxido.

3°: A liga metálica usada é um aço inoxidável que contém em sua composição ferro, níquel, cromo e molibdênio. Sendo que, nessas condições, tem-se de maneira geral o ferro metálico sendo protegido por uma camada protetora de óxido de cromo onde o molibdênio e o níquel melhoram a homogeneidade, uniformidade e compactação da camada protetora além de melhorar a força da ligação entre o óxido e o metal desta camada, porém ainda assim a camada protetora é basicamente de óxido de cromo (4).

Partindo das afirmações acima e com base no Diagrama de Pourbaix do cromo e do ferro em água pode-se tirar algumas conclusões a fim de explicar os resultados obtidos para os aços inoxidáveis. Através das afirmações acima e levando em consideração que a camada protetora para os aços inoxidáveis é composta, principalmente, de óxido de cromo (Cr_2O_3) analisa-se o diagrama de Pourbaix descrito pela Figura 3.

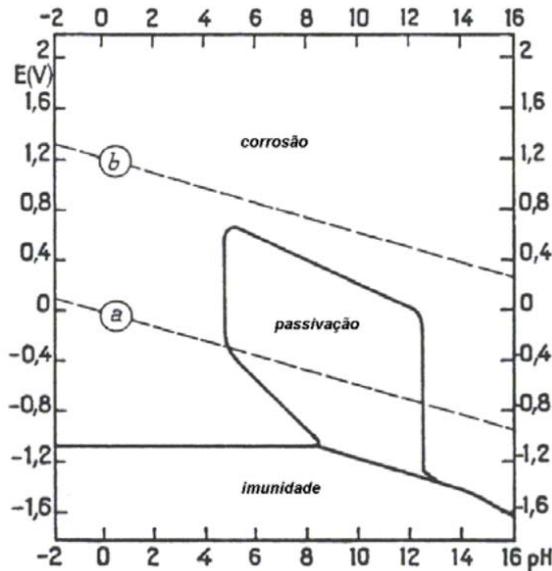


Figura 3 - Diagrama de Pourbaix simplificado para o cromo em água, 25°C considerando Cr_2O_3 e meio isento de cloreto (11).

Através da discussão tomando como base o diagrama Pourbaix do cromo é esperado uma corrosão mais intensa em pH ácido, uma corrosão mais suave (ou nula em água que não é exatamente o caso de estudo) em pH intermediário, devido a região de passividade estar nessa faixa de pH e uma corrosão também elevada em pH extremamente alcalino.

Observando as taxas de corrosão mostradas na Tabela 3 notamos que tanto para o líquido quanto para o vapor obteve-se como resultado taxas de corrosão com a tendência esperada.

Tanto para o líquido quanto para o vapor foi observada uma elevada taxa de corrosão em pH baixo (2,0) o que mostra que estamos em uma região onde não há passivação nem imunidade do metal.

Em pH intermediário (6,9), como esperado para os dois sistemas (vapor e líquido), foi notada a menor taxa de corrosão dos três valores de pH. Pelo diagrama de Pourbaix, essa é a faixa de pH na qual há maior probabilidade de se estar presente na região de passivação, embora na presença de altas concentrações de íons cloreto (que não tem sua influência levada em consideração pelos diagramas usados). De tal modo, com base na literatura acredita-se que o metal encontra-se na região onde há a estabilidade do óxido de cromo, mas o mesmo sofre corrosão devido aos ataques localizados (pites) promovidos pelos íons cloreto e que foi notado através de inspeção visual e imagens de MEV.

Ao se analisar as taxas de corrosão tanto do líquido quanto do vapor em pH elevado (11,4) notou-se um valor intermediário mostrando que, mesmo existindo nesse pH uma região de passivação, é provável que o filme formado fosse mais espesso e menos aderente, gerando assim, devido ao ataque dos íons cloreto, a corrosão observada. Por outro lado, quando é feita a comparação levando em conta os valores de desvio padrão calculados observa-se que a taxa de corrosão para pH alcalino é praticamente igual a de pH neutro, mostrando nesse caso, em que o desvio padrão é levado em conta, as taxas quase iguais. Portanto é provável que, nessa faixa de pH, o comportamento do aço seja praticamente o mesmo.

Contudo, se compararmos as taxa de corrosão nos CP's em contato com o vapor, fica evidente que em pH igual a 2,0 a corrosão é mais intensa. De acordo com a tabela 1, a salmoura utilizada tem concentração de KClO_3 igual a 15,1 g/L e por meio da equação (7), chega-se a conclusão de que houve a formação de cloro gasoso no meio. O gás cloro reage com o vapor

d'água também presente no meio, formando ácido clorídrico e ácido hipocloroso (6) o que acarretou em uma maior corrosão do material estudado.



A Figura 4 (a)-(f) mostra as imagens de MEV para o aço inoxidável 316L nos três pH estudados e nas fases líquida e vapor.

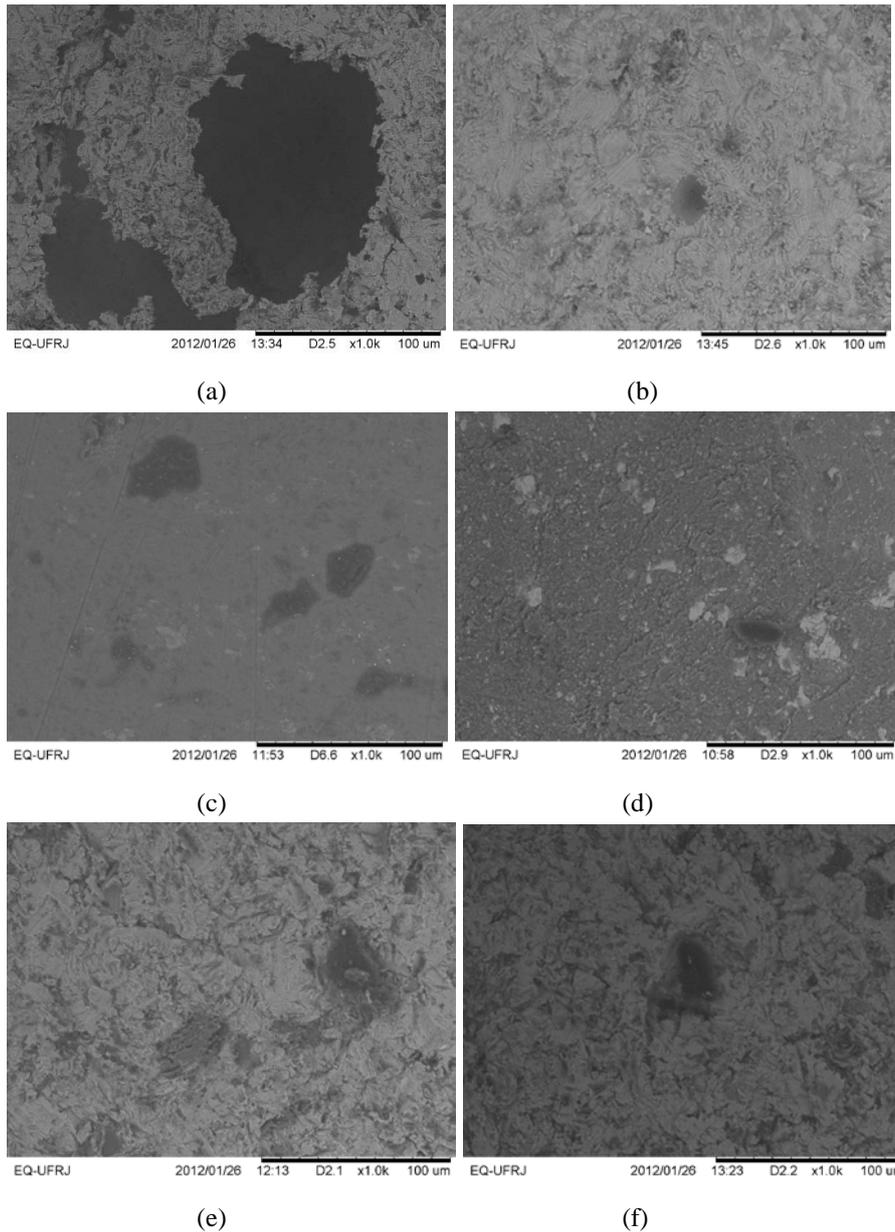


Figura 4 – Micrografias MEV das superfícies desgastadas: (a) e (b) foram imersos na salmoura de pH = 2,0 no líquido e vapor, respectivamente; (c) e (d) foram imersos na salmoura de pH = 6,9 no líquido e vapor, respectivamente; (e) e (f) foram imersos na salmoura de pH = 11,4 no líquido e vapor, respectivamente.

As imagens apresentadas na Figura 4 mostram que no meio ácido, aparentemente, a formação do filme de passivação foi prejudicada, deixando a superfície do aço mais vulnerável ao ataque corrosivo na fase líquida, onde percebe-se um ataque mais pronunciado na superfície quando comparada com a fase vapor (imagens (a) e (b)). Já as imagens (c) e (d), mostram a presença de um filme, mais aderente, na superfície do aço. Notamos que o filme formado na fase vapor apresenta regiões onde o substrato fica exposto o que provavelmente contribuiu para a maior taxa de corrosão da fase vapor. Finalmente, as imagens (e) e (f) revelaram que o meio mais alcalino apresenta uma morfologia de ataque da superfície, semelhante ao meio ácido, apesar das taxas e corrosão serem menores.

Conclusões

1. A salmoura de KCl (280 g/L) acidificada foi o meio mais corrosivo na fase líquida, apresentando uma taxa de corrosão ,aproximadamente, 4 vezes maior que a taxa de corrosão na fase vapor.
2. A salmoura de KCl (neutra) foi o meio menos agressivo ,tanto na fase líquida como na fase vapor. Comparando os resultados com a salmoura acidificada e a salmoura de pH mais elevado (11,4), observamos o mesmo comportamento que foi corroborado com as imagens de MEV.

Referências bibliográficas

- (1) ASTM G1-90 (Reapproved 1999): **Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens**. Annual Book of ASTM Stands, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1992.
- (2) CARBÓ, H.M. - ABINOX – Associação Brasileira do Aço Inoxidável. **Aços Inoxidáveis - Aplicações e especificações**. Disponível em: <http://www.nucleoinox.org.br/upfiles/arquivos/downloads/Acesita_Aplica_Especificica.pdf>. Acessado em: 07/12/2011.
- (3) CASTELETTI, L.C. - ABINOX – Associação Brasileira do Aço Inoxidável. **Estudo do Mecanismo de Corrosão por Pites em Água do Mar de aços Inoxidáveis Supermastensíticos Microligados com Nb e Ti**. Disponível em: <http://www.nucleoinox.org.br/upfiles/arquivos/downloads/inox08/pg_103-108.pdf>. Acessado em: 17/12/2011.
- (4) FARAH, L. e LEMAITRE, C. - Revista Matéria, COPPE, UFRJ. **Condução em Filmes Passivos num Aço Inoxidável contendo Molibdênio**. Disponível em: <<http://www.materia.coppe.ufrj.br/artigos/artigo10031/>>. Acessado em: 07/12/2011.

- (5) FERNANDES, J. C. **Desenvolvimento de um Dispositivo Tipo Carga Constante para Avaliação da Susceptibilidade à Corrosão Sob Tensão de Aço Inoxidável Austenítico.** Dissertação de Mestrado, Itajubá, 2010. Disponível em: <http://adm-net-a.unifei.edu.br/phl/pdf/0036190.pdf>. Acessado em: 20/01/2012.
- (6) GENTIL, Vicente. **Corrosão.** 5. ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos, 2007.
- (7) Hita Comércio e Serviços Ltda. **Parecer Técnico – Belzona:** Revestimento Interno do Tanque de Salmoura. Disponível em: <http://www.hita.com.br/tecnologia/tanques/TQ%200303%20Revestimento%20Interno%20de%20Tanque%20de%20Salmoura.pdf>. Acessado em: 20/01/2012.
- (8) NACE Standard RPO775-2005: **Preparation, Installation, Analysis, and Interpretation of Corrosion Coupons in Oilfield Operations.** NACE International, Houston.
- (9) NACE Standard TM0169-2000: **Laboratory Corrosion Testing of Metals.** NACE International, Houston.
- (10) O'BRIEN, Thomas F.; BOMMARAJU, Tilak V.; HINE, Fumio. **Handbook of Chlor-Alkali Technology.** Ed. Springer, vol 2, p. 443-969, 2005.
- (11) PERRY, R.H., CHILTON, C.H. **Manual de Engenharia Química.** Guanabara Dois, 5ª edição, tradução de Horácio Macedo, Luiza M. Barbosa e Paulo Emídio de F. Barbosa. Rio de Janeiro, 1980. pgs 11-26 a 11-30.
- (12) POURBAIX, M. **Atlas of Electrochemical Equilibria in aqueous Solution.** 1996.
- (13) SHREIR, L.L. - **Corrosion.** Vol. 1, New York, 1963.