

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).

Observação do efeito da concentração de Cloreto e do PH do meio oxidante sobre os processos corrosivos nos aços AISI 304 e 316.

Francielly Moura de Souza¹, Renato Santiago², Ana Isabel de Carvalho Santana³

Abstract

Austenitic stainless steels are ferrous alloys that contain large contents of alloying element such as chromium and nickel. Due to high levels of these elements, austenitic stainless steels exhibit high mechanical strength and good resistance to corrosion. However, there are some practical applications involving chemically aggressive media that may decrease the corrosion resistance of these steels. This study aims to evaluate the effect of chloride ion concentration and pH on the corrosion resistance of AISI 304 and 316 stainless steels. Electrochemical tests were performed using NaCl solutions 3.5% and 25% in aerated medium at room temperature. The pH of the electrolyte was varied by adding hydrochloric acid. A cell of three electrodes was used: calomel electrode (reference), graphite electrode (counter electrode) and working electrodes (stainless steels 316 and 304). The results indicate that the 316 stainless steel was more resistant in NaCl 3.5% than the 304 one. Furthermore, the corrosion rate of both steels increased with increasing chloride concentration and reducing pH. The 316 stainless steel exhibited higher corrosion resistance than the 304 stainless steel under all experimental conditions tested in this research.

Keywords: stainless steel, pitting corrosion, pH, chloride ion, electrochemical tests

Resumo

Os aços inoxidáveis austeníticos são exemplos de ligas ferrosas que contém altos teores de elementos de liga, como cromo e níquel em sua composição. Em virtude dos elevados teores desses elementos, eles apresentam características tais como alta resistência mecânica e boa resistência a corrosão. No entanto, existem algumas situações, geralmente encontradas na presença de meios agressivos, que podem provocar uma diminuição na resistência à corrosão desses aços. Este trabalho tem como objetivo avaliar o efeito da concentração de íons cloreto e do pH do meio oxidante sobre a resistência a corrosão dos aços AISI 304 e 316. Os ensaios eletroquímicos foram realizados em soluções de NaCl 3,5% e 25%, em meio aerado, a temperatura ambiente. O pH do eletrólito foi variado através da adição de ácido clorídrico. Foi utilizada uma célula de três eletrodos: eletrodo de calomelano (referência), eletrodo de grafite (contra-eletrodo) e eletrodos de trabalho (inox 316 e 304). Os resultados apontam que em meio de NaCl 3,5% o aço inox 316 se mostrou mais resistente que o aço 304. Verificou-se também que o aumento da concentração de cloreto e diminuição do pH provocam um aumento da corrosão em ambos os aços. Nas condições experimentais testadas o aço 316 apresentou uma maior resistência a corrosão que o aço 304.

Palavras-chave: aço inoxidável, corrosão por pite, pH, íons cloreto, ensaios eletroquímicos

^aGraduação, Iniciação Científica - UEZO

^bTecnólogo em Processos Metalúrgicos

^c Professor Adjunto DSc., - CSPI/UEZO

Introdução

Os aços inoxidáveis austeníticos estão entre as ligas ferrosas mais utilizadas no meio industrial devido à combinação de boas propriedades mecânicas associadas à resistência a corrosão e boa soldabilidade. Em virtude dessa combinação de propriedades as ligas austeníticas são frequentemente aplicadas na indústria química e petroquímica, naval, off shore, alimentícia, entre outras. Devido aos diferentes tipos de aplicações esses materiais encontram-se muitas vezes expostos a meios que apresentam um considerável nível de agressividade, o que pode acarretar na deterioração através de diferentes tipos de processos corrosivos. A resistência a corrosão dos aços inoxidáveis é consideravelmente superior quando comparadas a outros materiais tais como aço carbono, os microligados etc. Esse comportamento está associado à presença de elementos de liga na composição dos aços inox, tais como o elevado teor de cromo e níquel. A presença desses elementos de liga proporciona a formação de uma película protetora (película passivante) sobre a superfície do material e é justamente esta película a principal responsável pela elevada resistência à corrosão desses materiais. No entanto, existem algumas situações, geralmente encontradas na presença de meios agressivos, que podem provocar uma diminuição na resistência à corrosão desses aços. Fatores ambientais tais como presença de íons cloreto, pH do meio e temperatura influenciam na resistência dos aços inox. Por exemplo, a corrosão localizada ou por pite ocorre comumente sobre os aços inoxidáveis em presença de íons cloreto. A corrosão intergranular é outro tipo de processo corrosivo que ocorre na região do contorno de grão, em virtude da precipitação de carbonetos de cromo no contorno, um fenômeno conhecido por sensitização (1-3). A avaliação e o monitoramento destes processos corrosivos podem ser acompanhados de diversas formas, é possível encontrar na literatura diversos trabalhos que investigam os processos corrosivos nos aços inoxidáveis através da aplicação das técnicas/métodos eletroquímicos. Considerando a importância desses materiais, e os diversos tipos de fatores que podem influenciar a resistência a corrosão dos mesmos, este trabalho teve como objetivo avaliar o efeito da presença e concentração de íons cloreto e do pH do meio oxidante sobre o comportamento corrosivo dos aços AISI 304 e 316. Foram realizados ensaios de polarização anódica e cronoamperometria ($I \times t$) em potenciais fixos para os aços 304 e 316 em presença de cloreto nas concentrações de 3,5 e 25%. A variação do pH do meio foi realizada através da adição de ácido clorídrico. Foi possível observar que em todas as condições experimentais investigadas o aço AISI 316 se mostrou mais resistente à corrosão por pite que o aço 304. Nas condições investigadas o fenômeno da corrosão por pite foi o único observado na superfície das ligas 304 e 316.

Metodologia

Neste trabalho foram utilizados dois tipos de aço inoxidáveis austeníticos, as ligas AISI 316 e AISI 304. A composição química de ambos os materiais é apresentada na Tabela 01. Foram preparadas soluções em duas diferentes concentrações de íons cloreto NaCl 3,5% e NaCl 25%. O efeito do pH do meio foi avaliado através de ensaios na solução de NaCl 3,5% em pH 5,7 e pH 2. A acidificação da solução foi obtida através da adição de ácido clorídrico 10%. Todas as soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico e água destilada. Os ensaios foram realizados em condições aeradas e a temperatura ambiente.

Tabela: Composição química dos aços AISI 304 e 316.

	<i>C</i>	<i>Mn</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>Si</i>	<i>Cr</i>	<i>Ni</i>	<i>Mo</i>
AISI 304	0,0670	1,02	0,0210	0,0380	0,468	18,36	8,09	0,187
AISI 316	0,0360	1,73	0,0230	0,0360	0,416	17,31	10,12	2,17

O comportamento corrosivo dos aços inox foi observado através de ensaios eletroquímicos (curva de polarização e cronoamperometria). Foram obtidas micrografias das amostras após os ensaios de cronoamperometria para a observação dos processos de corrosão existentes na superfície após os ensaios. Para a realização dos ensaios eletroquímicos, as amostras na forma como recebida, foram inicialmente cortadas em máquina de corte de bancada, o contato elétrico das amostras foi obtido através da soldagem de um fio de cobre, seguido de embutimento em resina epóxi. Antes de cada ensaio os aços foram lixados em politriz de bancadas, utilizando lixas d'água com granulometria variando de 80 a 600. Após preparação os aços foram lavadas com água destilada e álcool etílico.

Os ensaios eletroquímicos foram realizados através de um potenciostato/galvanostato da AUTOLAB, modelo PGSTAT 302N, localizado no Laboratório de Eletroquímica e Microscopia de Materiais da Uezo (LABEMM), utilizando uma célula convencional de três eletrodos: contra-eletrodo (eletrodo de grafite), eletrodo de referência (calomelano) e eletrodo de trabalho (aço AISI 304 e 316).

As curvas de polarização anódica foram obtidas numa velocidade de varredura de 1mV/s, após a estabilização do potencial de circuito aberto por um tempo de 1800 s. Os ensaios de cronoamperometria (corrente vs tempo) foram realizados em potenciais fixos, após a avaliação das curvas de polarização. Micrografias de superfície das amostras foram obtidas após os ensaios em potencial fixo. A observação da superfície foi obtida através de microscópio ótico metalúrgico invertido da Pantec- MMI 2000.

Resultados e discussão

A Figura 1 apresenta a comparação das curvas de polarização anódicas obtidas em meio de NaCl 3,5%, pH 5,7 para os aços AISI 304 e AISI 316. É possível observar que não existem diferenças significativas no potencial de corrosão de ambos os materiais, por sua vez a corrente de corrosão é menor para o aço 316. Nota-se também que o aço 316 apresenta uma região de passivação maior e mais definida que o aço 304. Na região de passivação observa-se que os valores de corrente são maiores para o aço 304. Observa-se também que o súbito aumento da corrente, possivelmente associada à quebra do filme passivo e formação de pites sobre a superfície do material, ocorre em potenciais menos nobres para o aço 304, isto é um indicativo que nas condições testadas o aço 316 apresenta uma maior resistência a corrosão.

A partir dos resultados da curva de polarização foram selecionados os potenciais para a realização dos ensaios de cronoamperometria (corrente x tempo). A Figura 2 (a e b) apresenta a resposta da corrente em função do tempo para as amostras submetidas nos potenciais fixos (-400, -300, -200, -50, 50, 100, 200, 300 e 400 mV) em meio de NaCl 3,5% e pH 5,7. As Figuras 3 e 4 apresentam as micrografias obtidas das amostras após os ensaios nos respectivos potenciais. Os resultados dos ensaios em potencial fixo corroboram o que foi observado nas curvas de polarização. Observou-se em todos os potenciais investigados que a reposta de

corrente em função do tempo é consideravelmente maior para o aço 304. Através da observação da superfície é possível notar que os primeiros pites aparecem no potencial de 50 mV ($I/A \sim 3 \text{ mA/cm}^2$) para o aço 304. Neste potencial não foi observado a presença de corrosão por pite sobre a superfície do aço 316 e a resposta da corrente em função do tempo é da ordem de microampère. Para o aço 316 os primeiros pites são verificados a partir de 300mV. Dessa forma é possível afirmar que nas condições experimentais investigadas, o aço 316 apresenta uma maior resistência à corrosão por pites que o aço 304.

A Figura 5 apresenta a comparação das curvas de polarização obtidas para ambos os materiais em dois diferentes valores de pH (pH 5,7 e pH 2). É possível verificar que a acidificação do meio eletrolítico provoca uma diminuição da região passiva para ambos os aços. Além disso, nota-se nas curvas obtidas em pH 2 o surgimento de uma corrente crítica, e é possível observar que o valor da corrente crítica é bem mais significativa para o aço 304 que para o aço 316. Um comportamento semelhante foi verificado por Dias e Candido (4). Estes resultados mostram que a diminuição do pH do meio oxidante provoca uma redução da resistência a corrosão nos aços inoxidáveis austeníticos estudados. No entanto essa diminuição é mais significativa para o aço 304.

A Figura 6 apresenta o efeito da concentração de íons cloreto sobre ambos os materiais. Observa-se que o aumento da concentração de 3,5 para 25% de NaCl provoca uma redução na região passiva do aço inox 316, isso indica que maiores quantidades de íons cloreto no meio podem acelerar os processos corrosivos sobre esse material. Por sua vez no aço 304 verifica-se que a região passiva fica ainda menos definida com o aumento da concentração de cloreto, e o aumento da corrente que estaria relacionado à quebra do filme passivo ocorre em potenciais menos nobre. O aço 304 apresenta em ambas as concentrações de cloreto, correntes mais elevadas quando comparado ao aço 316. Esse efeito corrobora os resultados apresentados anteriormente, dessa forma é possível afirmar que nas condições experimentais testadas neste trabalho, o aço inoxidável 316 apresentou uma maior resistência à corrosão quando comparado ao aço 316.

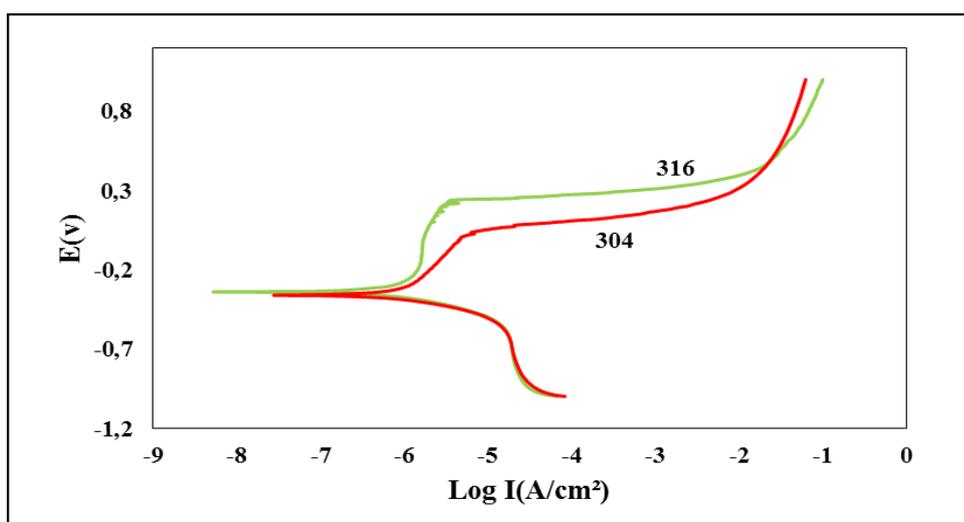


Figura 1 – Curva de Polarização dos aços AISI 304 e 316 em meio de NaCl 3,5%, pH 5,7, meio aerado e temperatura ambiente.

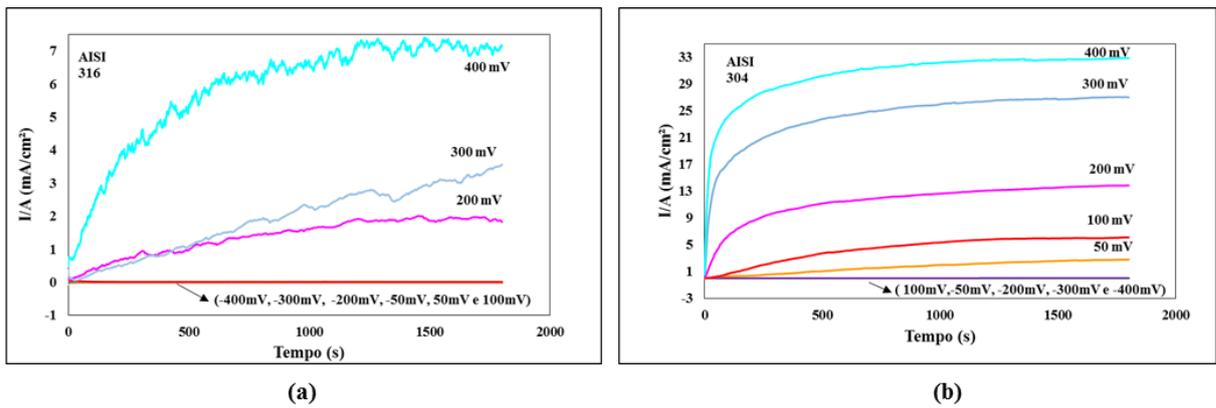


Figura 2 – Curvas de cronoamperometria dos aços (a) AISI 316 e (b) AISI 304 em meio de NaCl 3,5%, pH 5,7, meio aerado e temperatura ambiente.

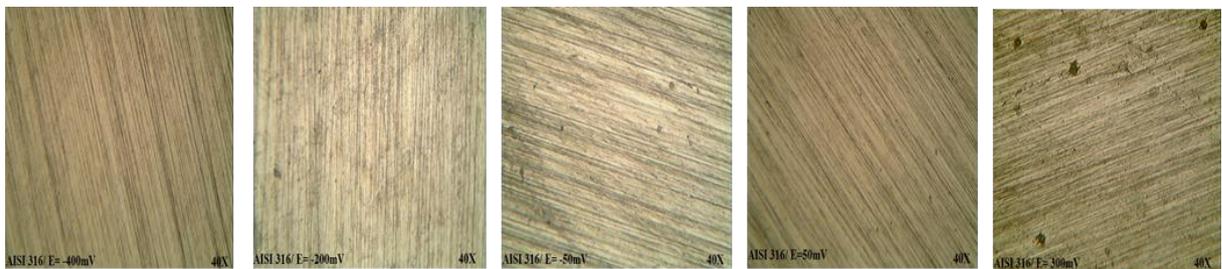


Figura 3 - Micrografia ótica das amostras de aço 316 após a realização de polarização em potencial fixo em NaCl 3,5%, pH 5,7, meio aerado e temperatura ambiente.

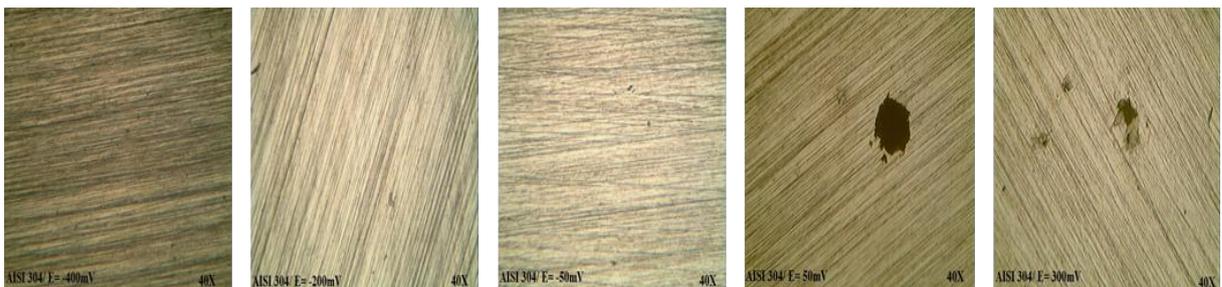


Figura 4 - Micrografia ótica das amostras de aço 304 após a realização de polarização em potencial fixo em NaCl 3,5%, pH 5,7, meio aerado e temperatura ambiente.

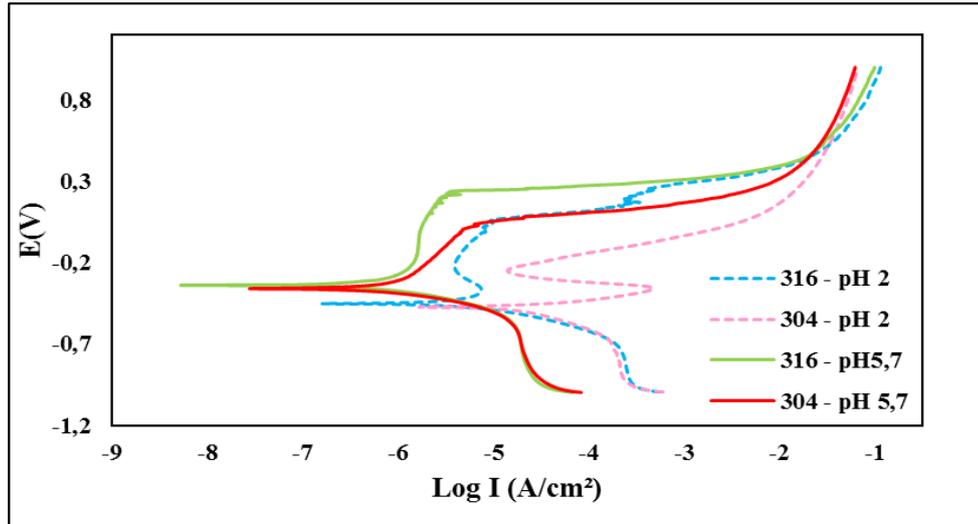


Figura 5 – Curva de polarização dos aços AISI 304 e 316 em NaCl 3,5% pH5,7 e pH 2.

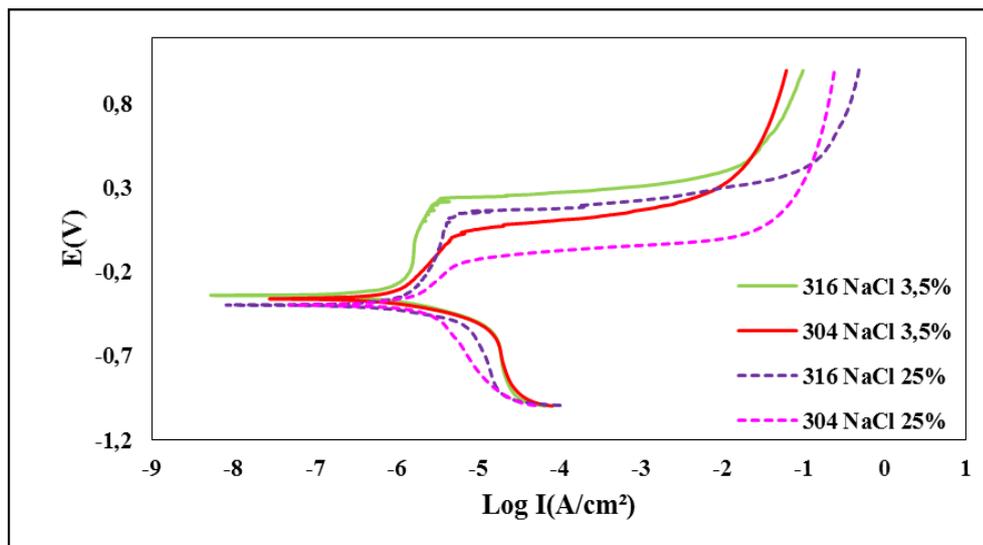


Figura 6 - Curvas de Polarização dos aços AISI 304 e 316 em meio de NaCl 3,5% e NaCl 25%

Conclusões

Este trabalho teve como objetivo avaliar a influência das condições do meio oxidante (pH e concentração de íons cloreto) sobre a resistência a corrosão dos aços inoxidáveis AISI 304 e AISI 316. Verificou-se que em meio NaCl 3,5 e pH 5,7, o aço 316 apresentou uma maior região de passivação e maior resistência a corrosão por pites. Observou-se que a acidificação

do meio provoca uma diminuição na resistência a corrosão em ambos os materiais, mais essa diminuição é mais pronunciada no aço 304. Do mesmo modo, o aumento da concentração de cloreto provoca redução no potencial de pite e aumento da corrente, novamente esse comportamento é mais significativo para o aço 304. Através dos resultados obtidos é possível afirmar que nas condições experimentais testadas o aço 316 apresenta uma maior resistência a corrosão quando comparado ao aço 304.

Referências bibliográficas

- (1) GENTIL, V. **Corrosão** 5ª ed., Rio de Janeiro, LTC, 2007.
- (2) PAULA NUNES, L. **Fundamentos de Resistência a Corrosão**, Rio de Janeiro, EDITORA INTERCIÊNCIA, 2007.
- (3) CHIAVERINI, V. **Aços e Ferros Fundidos**, 7ª ed., São Paulo, ABM, 2008.
- (4) DIAS, S. M. F.; CANDIDO, C. L. Efeito da acidez na estabilidade da camada passiva dos aços inoxidáveis em soluções contendo íons cloretos. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, São Paulo, v.4, n.4, p.43-46, abr-jun. 2008.
- (5) DOBOSZ, L. M. Electrochemical Assessment of Corrosion Behavior of 316 Stainless Steel in Sodium Chlorate Solutions. In: **The NACE International Annual Conference and Exposition**, Toronto, 2012.
- (6) SENATORE, S.; FINZETTO, L.; PEREA, E. **Estudo Comparativo entre os aços inoxidáveis duplex e os inoxidáveis AISI 304L /316L**. **Escola de Minas**, Ouro Preto, v. 60, n. 1, Jan/Mar. 2007.
- (7) RAMANA, K.V. S; ANITTA. T.; MANDAL, S.; KALIAPPAN, S.; SHAIKN, H.; SIVAPRASAD, P.V.; DAYAL, R. K.; KHATAK, H. S.; Effect of different environmental parameters on pitting behavior of AISI type 316L stainless steel: Experimental studies and neural network modeling. **Materials and Design**, India, v. 30, n.9, October. 2009.