

Estudo do efeito corrosivo dos aços inox AISI 304 e microligado Hardox 600 em meios salino e ácido

Study of the corrosive effect of AISI 304 stainless steel and microalloyed hardox 600 in saline and acid solutions

Á. Diniz^{1,*}; C. S. Monnerat²; F. N. De J. Guedes³

¹ Engenheiro Metalurgista, Autônomo

² Departamento de Formação Geral, Cefet-MG, Timóteo - MG, Brasil

³ Departamento de Ciências Exatas Aplicadas e dos Materiais, Universidade do Estado de Minas Gerais, João Monlevade - MG, Brasil

*dinizdtna@hotmail.com

Resumo

O conhecimento do comportamento de determinado metal em um meio corrosivo ao qual o mesmo estará exposto pode minimizar os problemas causados pela corrosão como desgaste e até ruptura do metal. O presente trabalho dedicou-se a avaliar o desgaste de amostras de aço inoxidável AISI 304 e o aço microligado HARDOX 600 expostos às soluções corrosivas de ácido sulfúrico e cloreto de sódio, ambas a 3%. O aço HARDOX 600 contém grande parte dos elementos de liga também contidos no aço AISI 304, porém em quantidades menores. As amostras foram analisadas e a corrosão pôde ser quantificada. Foram medidas a voltagem e amperagem das soluções nos dias do experimento e na semana subsequente, a massa das amostras também foi determinada, o que permitiu verificar a perda de massa durante 28 dias. Durante os ensaios, foi feita a verificação semanal dos impactos corrosivos nestes aços nos meios citados e pôde-se constatar que o comportamento corrosivo dos aços varia muito em relação à porcentagem dos elementos químicos adicionados. Ao final do experimento foi observado que o aço microligado não apresentou grande eficácia na resistência à corrosão como o aço inoxidável. A redução de massa do HARDOX 600, exposto ao ácido, foi muito elevada quando comparada ao aço inoxidável bem como ao HARDOX em meio salino. A coloração da solução em contato com o aço inoxidável foi sensivelmente modificada na primeira semana, mas nas semanas seguintes não foi percebida mudança. O aço microligado apresentou mudanças em todas suas amostras e em todas as semanas, sendo esta uma característica da corrosão, mudança da coloração, formação de corpo de fundo e assim a redução de massa e variação da voltagem e amperagem.

Palavras-chave: corrosão, inoxidável, microligado.

.....

This work was dedicated to assessing the wear of stainless steel AISI 304 samples and micro-alloyed steel HARDOX 600 exposed to solutions of sulfuric acid and sodium chloride, both 3%. During the tests, a weekly check of the corrosive impact in these steels was made and it could be noticed that the corrosion behavior of the steels varies greatly in relation to the percentage of chemical elements added. The samples were analyzed and corrosion could be quantified. Solution's voltage and amperage were both measured on the experiment days and on the following week, the samples mass were also determined, what allowed to check the weight loss for 28 days. The Hardox 600 contains a large proportion of alloying elements which can be also found in the AISI 304 steel, but in smaller quantities. The Corrosive environments have simulated both saline and acidic atmosphere. At the end of the experiment, it could be seen that the micro-alloyed steel did not show any effectiveness in corrosion resistance as the stainless steel did. The weight loss in the HARODOX 600 due to the acid exposure was very high compared to the stainless steel samples. The solution color in contact with the stainless steel was significantly modified in the first week, although this change could not be perceived in the following. The micro-alloyed steel showed changes in all their samples during all weeks, which can be considered a characteristic of corrosion, as changing color, precipitated formation and thus the weight reduction and the variation of voltage and amperage.

Keywords: corrosion, stainless, micro-alloyed.

1 INTRODUÇÃO

O aço é uma matéria prima indispensável na produção de vários aparatos utilizados pela sociedade. Está presente no cotidiano em todos os momentos, é empregado nos meios de transporte e comunicação, na infraestrutura, em equipamentos médicos e na maioria dos produtos manufaturados existentes. Este material é reciclável e apresenta várias qualidades, como grande resistência mecânica e condutividade elétrica, alta resistência ao calor e boa maleabilidade. Chiaverini (2002) define aço como liga de ferro carbono, com até 2,11% de carbono, podendo conter elementos químicos residuais oriundos da sua fabricação ou adicionados propositalmente.

Elementos químicos são adicionados ao aço para melhoria de suas propriedades, seja ela química, corrosiva, de resistência mecânica, variando de acordo com a aplicação desejada. O desenvolvimento de novas ligas metálicas e a busca pela sua melhoria devem ser contínuas, entretanto, vários fatores devem ser estudados e otimizados neste setor.

A corrosão é um assunto inevitável quando se trata dos metais e suas aplicações. O Engenheiro Metalúrgico é o estudioso que tem o conhecimento das várias características destes materiais, principalmente o aço. Analisando os metais quanto ao seu custo de produção e manutenção, resistência mecânica e corrosão, segurança e disponibilidade no mercado é possível obter informações para o entendimento do seu comportamento.

Vários metais podem ser estudados em relação a diferentes tipos de meios corrosivos, esta é uma área de pesquisa ampla e diversificada, sendo assim sugestiva para a definição dos aços para cada aplicação, uma vez que um dos grandes problemas na utilização de materiais metálicos é a corrosão. Por ser um processo espontâneo e irreversível, a corrosão é o principal responsável pelos altos custos de manutenção de peças e equipamentos (GENTIL, 2011).

O estudo dos processos corrosivos é de fundamental importância, uma vez que diversos fatores interferem nas reações de oxidação. O conhecimento do comportamento de determinado material em um meio corrosivo ao qual o mesmo estará exposto pode minimizar os problemas causados pela corrosão, como o desgaste e até a ruptura do metal.

Atualmente, se tem buscado soluções para minimizar os custos por meio da substituição de material ou, até mesmo, interrupções planejadas para manutenção de equipamentos. Para tanto, o estudo dos efeitos corrosivos em aços visa a otimização de técnicas para proteção à corrosão. Os ensaios em laboratório auxiliam na escolha por um material metálico adequado a aplicação desejada, podendo-se definir o comportamento dos metais nos diferentes meios corrosivos, com diferentes tipos de proteção superficial e observar se o metal satisfaz às especificações do ensaio de corrosão (GENTIL, 2011).

O aço inoxidável é uma liga com baixa taxa de corrosão, podendo ser utilizado em ambientes onde o material estará exposto a esta degradação. O aço microligado HARDOX 600 é um aço utilizado na resistência ao desgaste. Este aço apresenta os mesmos microligantes presentes nos aços inoxidáveis, que diminuem a taxa de corrosão, tais como cromo (Cr), níquel (Ni) e molibdênio (Mo). Porém nos aços microligados estes microligantes estão em quantidades consideravelmente menores (PANNONI, 2015).

Uma vez que a composição química dos aços altera as propriedades físicas, química e mecânicas dos mesmos, o objetivo deste trabalho foi verificar o efeito corrosivo nos aços inox AISI 304 (LEMONS et al., 2013) e Microligados HARDOX 600, em contato com solução de cloreto de sódio - NaCl, 3% (m/v) e ácido sulfúrico - H₂SO₄ 3% (v/v). E, a partir da

perda de massa foi determinada a taxa de corrosão e penetração da corrosão dos aços nos diferentes meios corrosivos.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Nos testes desenvolvidos neste projeto foram utilizadas amostras do aço microligado HARDOX 600, cedidas pela empresa CoraCorthe – São Paulo/SP, e amostras do aço inox AISI 304, cedidas pela Aperam – Timóteo/MG. Ambas foram imersas em soluções de cloreto de sódio (NaCl) e ácido sulfúrico (H₂SO₄), ambas a 3%. Foram utilizadas seis amostras de cada um dos aços analisados. Essas amostras foram divididas em quatro grupos conforme descritos a seguir, e cada grupo era composto por três amostras.

- Grupo I: amostras de aço inox AISI 304 imersas em meio salino (NaCl);
- Grupo II: amostras de aço inox AISI 304 imersas em meio ácido (H₂SO₄);
- Grupo III: amostras de HARDOX 600 imersas em meio salino (NaCl);
- Grupo IV: amostras de HARDOX 600 imersas em meio ácido (H₂SO₄).

O processo corrosivo foi acompanhado semanalmente. Com auxílio de um multímetro foram determinadas a voltagem e amperagem das amostras em solução. Posteriormente, retirou-se as amostras das soluções e realizou-se uma avaliação visual do processo corrosivo das amostras. Outra variável analisada foi a variação das massas das amostras. Para determinar a variação da massa, as amostras foram limpas e lixadas a fim de retirar a massa depositada decorrente do processo oxidativo ocorrido nas mesmas. Em seguida foram lavadas e secas em estufa por 30 minutos, a 80°C. Após resfriadas, determinou-se a massa com auxílio de balança analítica.

Para melhor avaliar o efeito corrosivo das amostras foram realizados os cálculos da taxa de corrosão. Considerando que a taxa de corrosão do material é descrita pelo cálculo da perda de milésimos de polegada por ano (mpy) (GENTIL, 2011):

$$mpy = \frac{W \cdot K}{A \cdot t \cdot d} \quad (1)$$

onde:

K = constante que vale 534;

W = perda de massa, expressa em miligramas (mg) = mg_i-mg_f;

A = área do corpo de prova exposta (in²);

t = tempo de exposição (horas);

d = densidade (para o aço vale 7,85 g/cm³).

Com os resultados dos cálculos, Gentil (2011) divide em 3 grupos os metais quanto à sua taxa de corrosão:

- Menor que 5 mpy, são metais que apresentaram boa corrosão, podem ser classificados como bons para utilização nos meios em que foi testado;
- Entre 5 e 50 mpy, metais com alta taxa corrosiva, utilizado em ambientes que a corrosão é tolerada;
- Maior que 50 mpy, metais pouco resistentes, uso não recomendado em ambientes similares ao do teste realizado.

Os cálculos foram realizados para as amostras do experimento.

A taxa de penetração da corrosão (TPC) pode ser mensurada pela fórmula descrita abaixo. E esta pode também ser um método comparativo para identificar a resistência à corrosão dos materiais (GENTIL, 2011).

$$TPC(mm/ano) = \frac{K \cdot W}{d \cdot A \cdot t} \quad (2)$$

onde:

K = constante que vale 87,6;

W = perda de massa, expressa em miligramas (mg) = $m_i - m_f$;

A = área do corpo de prova exposta (cm²);

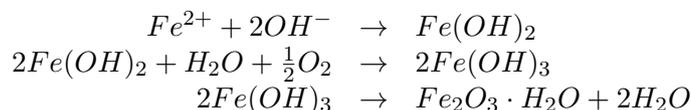
t = tempo de exposição (horas);

d = densidade (para o aço vale 7,85 g/cm³).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras foram previamente identificadas e determinadas as suas massas e área superficial, descritas na Tabela 1.

A corrosão observada com mais intensidade foi pela formação de óxido de ferro (Fe₂O₃, ferrugem) nas amostras do Grupo I e Grupo II. Esta degradação se mostra em coloração marrom avermelhada, em partículas finas, que fica aglomerada do próprio material e também na solução, gerando corpo de fundo no recipiente. Esta formação tem influência do meio aerado e do sal/ácido colocados em contato. As reações ocorridas durante o processo, gerando a corrosão são mostradas abaixo:



Uma precipitação foi observada em todas as amostras do Grupo II expostas ao ácido (Figura 1). Não foi possível realizar sua quantificação, mas sua origem foi analisada por meio de um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) e mostrada posteriormente no item 3.3 deste trabalho. Foi observada também mudança na coloração das soluções dos Grupos I e II, que ficaram com a coloração marrom-avermelhadas por razão do óxido de ferro III formado.

As amostras dos Grupos IV apresentaram uma mudança sensível na coloração da solução, uma coloração azulada foi observada, mas somente ao final da 1ª semana.

Tabela 1 – Relação de medidas físicas das amostras no 1º dia do experimento. Fonte: Elaboração própria (2015).

Grupo	Amostra	Massa (g)	Área Total (cm ²)	Área Imersa (cm ²)
I	1	102,3308	38,80	28,40
	2	99,4344	38,00	29,26
	3	85,021	33,32	19,60
II	4	106,0565	39,20	19,60
	5	105,2300	39,20	20,40
	6	111,9465	41,16	16,82
III	7	9,9753	22,27	18,33
	8	12,2610	26,00	20,02
	9	12,1466	26,60	20,16
IV	10	11,8993	25,48	12,48
	11	10,0640	21,34	11,44
	12	12,9313	29,68	17,14

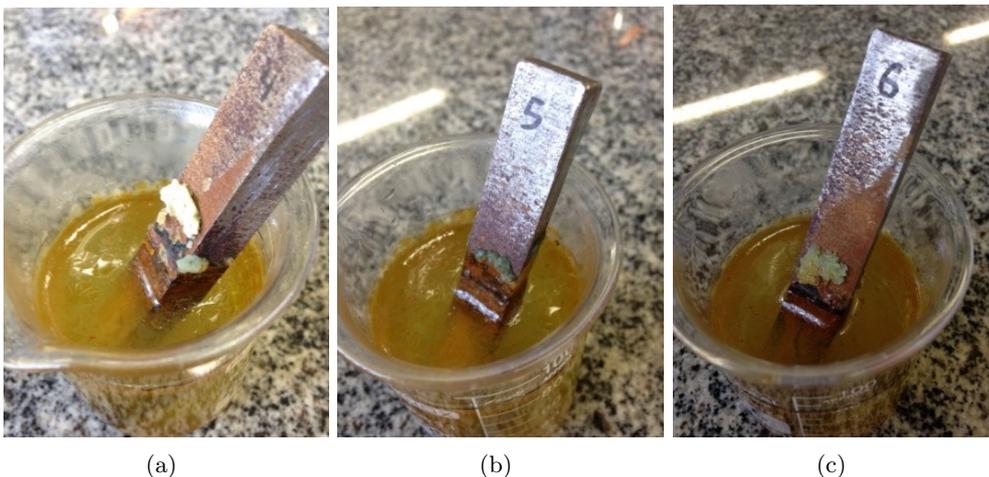


Figura 1 – Amostras do Grupo II após 1ª Semana.

Nas 2ª, 3ª e 4ª semanas seguintes, os resultados foram similares aos medidos ao final na 1ª semana, as amostras do aço AISI 304 não apresentaram nenhum tipo de corrosão visível, tendo apresentado uma redução de massa muito baixa (Tabela 2) e sem mudança na coloração da solução.

As amostras do Grupo II, semanalmente, apresentaram corpo de fundo, redução de peso considerável (Figura 2), o que não foi observado nas amostras dos demais grupos estudados, conforme demonstrado na Tabela 2.

As amostras do Grupo II, imersas ao ácido sulfúrico, foram as que tiveram uma redução de área imersa considerável ao final do experimento, conforme mostra a Tabela 3. A corrosão foi mais ativa neste grupo por apresentarem uma maior formação de ferrugem e redução de massa, ocasionando esta mudança em sua área.

Semanalmente, o processo oxidativo foi acompanhado através da variação da

Tabela 2 – Redução percentual de peso semanal (%).

Grupo	Amostra	1ª Semana	2ª Semana	3ª Semana	4ª Semana
I	1	0,04	0,06	0,04	0,05
	2	0,04	0,06	0,06	0,26
	3	0,05	0,05	0,05	0,06
II	4	2,26	1,87	1,92	2,00
	5	2,27	1,86	1,91	2,00
	6	2,00	1,61	1,65	1,72
III	7	0,02	0,01	0,01	0,00
	8	0,02	0,00	0,02	0,00
	9	0,02	0,00	0,01	0,00
IV	10	0,02	0,00	0,01	0,00
	11	0,32	0,01	0,01	0,00
	12	0,31	0,00	0,02	0,00

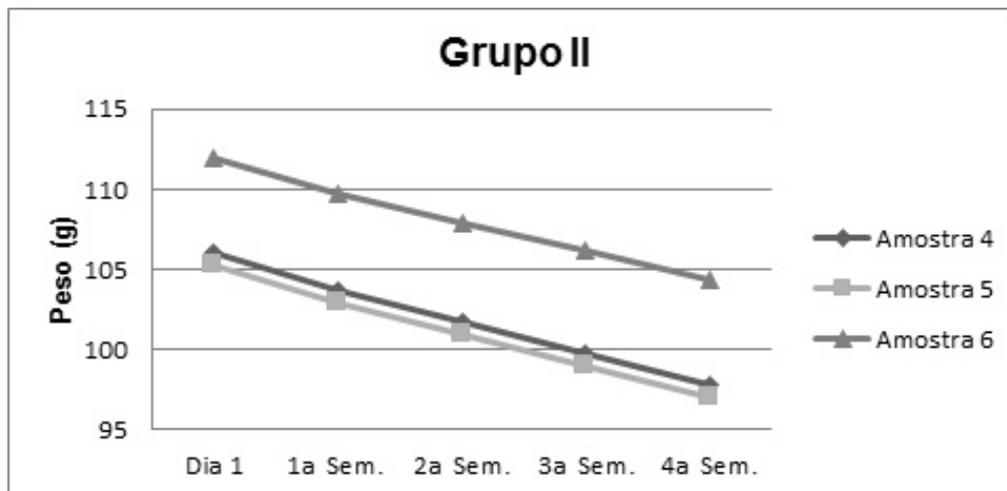


Figura 2 – Curva de redução de peso do Grupo II.

voltagem e amperagem. Pôde-se observar que passados cinco dias houve uma diminuição da voltagem e amperagem das soluções, o que era esperado, pois uma vez iniciado o processo de corrosão há consumo dos íons disponíveis em solução, alterando então a diferença de potencial entre o metal e o meio corrosivo. Esta redução altera a taxa de corrosão, e por isso foi necessária a troca das soluções a cada sete dias, afim de que ao final de vinte e oito dias fosse possível obter respostas mais aproximadas de situações reais.

Após vinte e oito dias, as amostras foram retiradas, lavadas e secas em estufa. Foi possível observar que as amostras do Grupo II, expostas ao ácido, apresentaram áreas corroídas. Através de análises preliminares é possível inferir que seja corrosão alveolar e com formação do óxido de ferro III (ferrugem) em grande parte da amostra imersa no ácido.

Apesar de ambos os aços terem similaridade em relação aos seus microligantes (cromo, níquel e molibdênio), a porcentagem destes na liga faz grande diferença. O aço

Tabela 3 – Percentagem de redução de área de amostras imersas em ácido sulfúrico (H_2SO_4).

Amostras	% Redução (Área Imersa)
4	10
5	10
6	9,6
10	-
11	-
12	-

HARDOX 600 apresenta níveis muito baixos destes elementos de liga, provavelmente, seu ganho nestas porcentagens é apenas em relação à resistência ao desgaste, função em que o HARDOX 600 é destinado e empregado com sucesso. Já o AISI 304, classificado como aço inoxidável por ter a porcentagem de cromo acima de 10,5%, apresentou baixas taxas de corrosão e pouca perda de massa. A resistência à corrosão é alta por razão da alta porcentagem cromo e outras ligas presentes em sua composição, sendo este o grande diferencial deste comportamento.

Os resultados mostraram que os aços do Grupo II são muito corrosivos ao ambiente em que foi exposto, sua taxa de corrosão ficou acima de 50 mpy, taxas acima deste valor são definidas como metais de pouca resistência a esta degradação (Tabela 4). Os aços do Grupo I mostraram alta taxa de corrosão e os dos Grupos III e IV tiveram uma taxa abaixo da máxima definida para metais de boa corrosão. Estes grupos são dos aços inoxidáveis e provaram sua qualidade contra este fenômeno.

Tabela 4 – Resultados do cálculo da taxa de corrosão.

Grupo	Amostra	Taxa de Corrosão (mpy)
I	1	4,35
	2	9,18
	3	6,00
II	4	276,69
	5	263,29
	6	295,86
III	7	0,14
	8	0,17
	9	0,15
IV	10	0,23
	11	1,97
	12	1,62

3.1 Cálculos da taxa de penetração da corrosão

Os cálculos da taxa de penetração (Tabela 5) mostraram a maior taxa de penetração para as amostras do Grupo II, o que confirma este grupo como o que sofreu maior influência

corrosiva no experimento. Mostraram também a taxa quase nula para a penetração da corrosão no aço inoxidável.

Tabela 5 – Resultados dos cálculos da taxa de penetração.

Grupo	Amostra	TPC (mm/ano)
I	1	0,114
	2	0,241
	3	0,157
II	4	7,254
	5	6,903
	6	7,757
III	7	0,004
	8	0,004
	9	0,004
IV	10	0,006
	11	0,052
	12	0,042

3.2 Análise da precipitação formada no Grupo II

Os aços HARDOX 600 apresentaram, semanalmente, uma precipitação na reação com a solução ácida, com coloração esverdeada e aparência de espuma. A análise por Microscopia Eletrônica de Varredura indicou que este precipitado foi originado da reação do enxofre presente na solução do ácido sulfúrico. Esta análise indicou grande porcentagem de oxigênio, ferro e enxofre, sendo assim, o precipitado é formado por óxidos, conforme mostram a Tabela 6 e Figura 3.

Tabela 6 – Composição do precipitado formado. Fonte: Elaboração própria (2015).

Elemento	Wt%	Wt% Sigma
O	65,81	0,34
S	13,89	0,19
Fe	19,54	0,30
Ni	0,76	0,14
Total	100	

4 CONCLUSÃO

No presente trabalho pôde-se observar, com destaque, a grande superioridade do aço inox AISI 304 em relação ao aço HARDOX 600 quando se compara o efeito corrosivo de amostras destes dois aços submetidas à ambientes salino e ácido. O aço microligado, apesar de apresentar vários elementos de liga, que poderia apresentar alguma variação no processo corrosivo, apresentou um desempenho não satisfatório em comparação ao comportamento corrosivo do aço inoxidável. Novos estudos deverão ser feitos para se comprovar a superioridade do aço inoxidável em relação ao aço carbono comum em

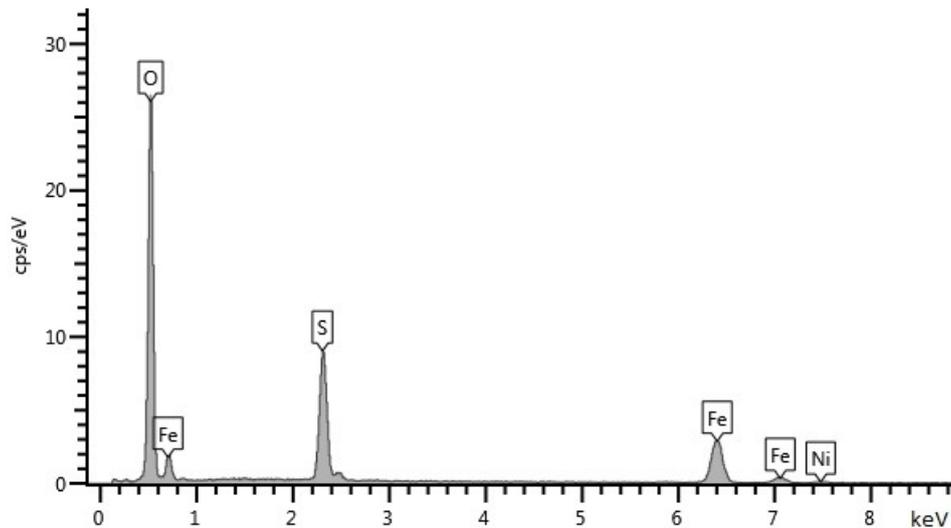


Figura 3 – Análise do precipitado formado no Grupo II.

processos corrosivos. Outro aço inoxidável, o AISI 440, martensítico de alto carbono, que apresenta características similares às do aço HARDOX 600, poderá ser estudado para se ter uma comparação quanto ao comportamento corrosivo, para em condições específicas ser um possível substituto do aço inoxidável AISI 440.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CHIAVERINI, V. **Aços e Ferros Fundidos**. 7. ed. [S.l.]: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2002.
- GENTIL, V. **Corrosão**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.
- LEMOS, G. V. B. et al. Avaliação da corrosão de um aço inoxidável austenítico após nitreção a gás. **PERSPECTIVA**, Erechim, v. 37, n. 138, p. 7–13, 2013.
- PANNONI, F. D. **Aços Estruturais**. 2015. Disponível em: <<https://www.gerdau.com.br/arquivos-tecnicos/12.brasil.es-ES.force.axd>>. Acesso em: 05 abr. 2015.