

CORROSÃO INTERGRANULAR NOS AÇOS INOXIDÁVEIS AISI 304 E AISI 316

MELO, Luis Filipe

Centro Universitário de Anápolis – UniEVANGÉLICA. luisfilipemelo@hotmail.com

PERICOLI, Victor E. N. A.

Centro Universitário de Anápolis – UniEVANGÉLICA. victorpericoli@gmail.com

RAMIRO, Adriano P.

Centro Universitário de Anápolis – UniEVANGÉLICA. ³Adriano.ramiro@unievangelica.edu.br

Resumo

Inoxidável é um termo empregado para identificar um grupo de ligas ferrosas que contenham no mínimo 11% de cromo, o elemento químico mais importante que garante resistência contra oxidação e corrosão. O aço inoxidável é muito utilizado na indústria, em virtude disto este trabalho tem como objetivo analisar e comparar as diferentes formas de corrosão causadas nos aços inoxidáveis AISI 304 e 316, quando submetidos ao contato direto com ácido sulfúrico (H_2SO_4) e nítrico (HNO_3). Os corpos de prova ficarão submersos por um determinado período nos ácidos com diferentes molaridades, após essa etapa os mesmos serão limpos e pesados, então analisados por meio de um microscópio para identificar o tipo de corrosão gerada e quanto de massa cada corpo perdeu, e assim obter a taxa de corrosão para o aço inoxidável. Os resultados obtidos foram bem nítidos, nos mostrando que o aço inoxidável consegue ser resistente aos ácidos sulfúricos em uma determinada faixa de concentração e resiste ao ácido nítrico independente da sua concentração. Todos os testes foram feitos no laboratório de materiais do Centro universitário de Anápolis – Unievangelica.

Palavras-chave: Corrosão; Aço Inoxidável; Ácido Sulfúrico; Ácido Nítrico.

1. INTRODUÇÃO

Historicamente o aço inoxidável tem sido muito utilizado na construção de peças e equipamentos que devem combinar boas propriedades mecânicas a elevados valores de resistência a corrosão. O cromo (Cr), principal elemento de liga, além de conferir essa formidável característica de resistência a corrosão nesse material, também contribui para sua resistência mecânica.

Segundo Nunes [1], os aços inoxidáveis sofrem corrosão intergranular devido à formação de uma zona empobrecida em cromo ao longo dos contornos de grão, como consequência da precipitação neste local de carbonetos de cromo ($Cr_{23}C_6$).

A boa resistência dos aços inoxidável se explica pela formação de uma película superficial de óxido de cromo (Cr_2O_3) que faz o “serviço” de proteção contra corrosão e oxidação.

O aço inoxidável AISI 304 é amplamente utilizado em equipamentos para indústrias aeronáutica, ferroviária, naval, petroquímica de papel e celulose, têxtil, frigorífica, hospitalar, alimentícia, utensílios domésticos, destilaria, tubos e tanques em geral. Outro fator que contribui para que essa classificação do inoxidável 304 seja mais utilizada deve-se ao seu custo ser mais acessível. [2]

O aço inoxidável AISI 316 é um aço com custo mais elevado, destinado a indústrias que trabalham com temperaturas e pressões mais elevadas como têxtil de borracha, mineração, siderúrgica, fabricação de tubos, vasos de pressão e caldeiraria. [3]

O ácido sulfúrico (H_2SO_4), é uma solução aquosa de sulfato de hidrogênio forte e corrosiva, sendo a substância química mais usada pela indústria. Assim como todas as substâncias ácidas, ele é solúvel em água e forma como único cátion o hidrogênio H^+ . O grau de ionização desse ácido é muito elevado cerca de 61%, o que significa que ele é um ácido forte. Ele também é corrosivo, pois o ácido sulfúrico tem um poder oxidante e desidratante muito forte, sendo capaz de carbonizar compostos orgânicos como os hidratos de carbono (ou carboidratos). [4]

O ácido nítrico (HNO_3) é um ácido forte, pois seu grau de ionização (α) é de 92%. É uma solução aquosa incolor com 70% em massa de nitrato de hidrogênio, é um composto químico muito volátil, forte oxidante, corrosivo, miscível em água. É o segundo ácido mais fabricado e mais consumido na indústria, perdendo apenas para o ácido sulfúrico. Muito utilizado na indústria química, principalmente em processos de nitrificação de composto orgânicos, na fabricação de explosivos, fertilizantes agrícolas, vernizes, celuloses, salitre (nitrato de potássio), pólvora negra, trinitrolueno (TNT), nitroglicerina (dinamite), seda artificial, ácido benzoico, fibras sintéticas, galvanoplastia, ácido pícrico, nylon, entre outros. [5]

Corrosão intergranular acontece devido a diferença de potencial dos elementos de liga do material, levando a desintegração ao longo do contorno do grão, conseqüente perda das propriedades mecânicas, podendo assim concluir que metais puros não são suscetíveis a corrosão intergranular.

Os corpos de prova foram doados por uma empresa que atua no ramo de prestação de serviço industrial diretamente na área de Aço inoxidável, os corpos de prova são “retalhos” de chapa aço inox AISI 304 espessuras 2.0 mm e AISI 316 espessuras 2.0 mm.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para a preparação dos materiais (corpos de prova) e a realização do experimento, os procedimentos seguidos serão de acordo a norma TM0169/G31 – 12a *Standard Guide for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals*. [6]

2.1. MATERIAIS

Os materiais utilizados serão 60 corpos de provas, os quais são pequenos retângulos de chapa inoxidável AISI 304 na medida de 30 mm x 40 mm x 2.0 mm de espessura, e na chapa inoxidável AISI 316 na medida de 20 mm x 50 mm x 2.0 mm de espessura. Os corpos de prova contêm as composições apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Composição dos aços inoxidáveis

AÇO	% C	% Si	% Mn	% P	% S	% Ni	% Cr	% Mo
304	0,08	0,75	2,00	0,045	0,03	8,0/10,5	18,0/20,0	-
316	0,08	0,75	2,00	0,045	0,03	10,0/14,0	16,0/18,0	2,0/3,0

Fonte: [7]

Também serão utilizados 06 tipos de rodas lixas, com gramaturas 120, 220, 320, 400, 600, 800, respectivamente, e um rebolo de sisal com pasta para finalizar o polimento destes corpos. Para a limpeza dos mesmos utilizou-se álcool Etílico Absoluto 99,5% P.A. Foi utilizado uma balança de precisão modelo SHIMADZU AUY 220 com capacidade de 10mg a 220g para conseguir uma pesagem mais exata dos corpos. Recipientes de vidro foram utilizados para fazer o armazenamento dos corpos de prova em meio ácido.

Figura 1: Roda lixa grana 120



Fonte: O Autor

Para causar a corrosão será usada solução aquosa de Ácido sulfúrico e Ácido nítrico. A análise será realizada através de um microscópio juntamente com o *software Iscapture*, para que seja possível analisar a mudança ocorrida na superfície das amostras causada pelos ácidos.

2.2. MÉTODOS

O local do experimento será o laboratório de materiais do Centro Universitário de Anápolis - UniEVANGÉLICA. Para iniciar os testes, será necessário fazer o polimento de todos os corpos de prova com os 06 tipos de roda lixa, citados anteriormente, na seguinte sequência de gramatura 120, 220, 320, 400, 600 e 800, finalizando com o rebolo de sisal e uma pasta própria para polimento, este processo serve para diminuir a rugosidade superficial das peças e facilitar a análise da corrosão causada nos corpos de prova após a submersão nos ácidos.

Após esse processo, os corpos de prova passarão pela parte de limpeza, que será através do uso de álcool para retirada de qualquer resíduo indesejável na superfície. A partir, desse procedimento, o manuseio dos corpos de prova deverá ser realizados com luvas e pinças para evitar a contaminação da superfície.

Figura 2: Corpos de prova



Fonte: O Autor

Para a preparação dos corpos, os mesmos serão pesados separadamente na balança de precisão para averiguar suas massas. Colocados em um recipiente de vidro fechado com as soluções de ácido sulfúrico e nítrico, com as molaridades mostrados na tabela 2.

Figura 3: Balança de precisão



Fonte: O Autor

Tabela 2: Quantidade de corpos nas respectivas soluções

Solução	H ₂ SO ₄ P.A.	H ₂ SO ₄ 6 mol/L	H ₂ SO ₄ 1 mol/L	HNO ₃ P.A.	HNO ₃ 6 mol/L	HNO ₃ 1 mol/L
Quantidade de Corpos de Prova	5	5	5	5	5	5

Fonte: O Autor

Sendo que P.A. significa puro para análise.

Ficaram submersos por um período de 2 a 6 semanas. A primeira retirada foi feita após 2 semanas de submersão, e as 4 retiradas seguintes foram feitas com intervalo de uma semana. Com 3 semanas de submersão os ácidos foram renovados por que a solução de ácido sulfúrico 6 mol/L se tornou um líquido denso e escuro, e conseguiu-se notar que a corrosão provocada já não era mais com a mesma intensidade inicial, então foi decidido renovar todos os ácidos.

Após cada retirada os corpos de prova eram limpos novamente e passavam por uma nova pesagem para obtermos sua nova massa e assim calcular a quantidade de massa perdida por cada corpo.

Para calcular a taxa de corrosão (TC) gerada em cada material usamos a fórmula [8]:

$$TC = \frac{K \times W}{A \times T \times D}$$

K = Constante $8,76 \times 10^4$

T = Tempo de submersão em horas.

A = Área em cm^2

W = Massa perdida em grama.

D = Densidade em g/cm^3 .

Aplicando os dados, determina-se a formula:

$$TC = \frac{(8,76 \times 10^4) \times W}{2 \times (b \times h + b \times l + h \times l) \times T}$$

$2 \times (b \times h + b \times l + h \times l) =$ Área do corpo de prova

b = base

h = altura

l = largura

Conforme a norma, a densidade não é necessária para calcular a taxa de corrosão nessas unidades. A constante K cancela a densidade D na equação da taxa de corrosão.

3. RESULTADOS

Os resultados obtidos nos mostra quanto os aços inoxidáveis são resistentes aos ácidos sulfúrico e nítrico, e qual aço inoxidável suporta mais os ácidos em determinadas molaridades.

A tabela 3 nos esclarece como foi o comportamento dos aços inoxidáveis na segunda semana de submersão e qual foi a taxa de corrosão gerada.

Tabela 3: Amostras com 2 semanas de submersão

Tipo de Aço Inoxidável	Ácido e sua concentração em (mol/L)	Corpo de prova	Peso inicial em (g)	Peso final em (g)	Taxa de corrosão em (%)
304	H ₂ SO ₄ (P.A)	1	18,3063	18,2831	0,22
304	H ₂ SO ₄ (6)	2	18,0318	17,0966	9,09
304	H ₂ SO ₄ (1)	3	18,0681	18,0679	0,001
316	H ₂ SO ₄ (P.A)	4	13,6259	13,6161	0,11
316	H ₂ SO ₄ (6)	5	13,3711	9,7090	41,8
316	H ₂ SO ₄ (1)	6	13,7400	13,7341	0,06
304	HNO ₃ (P.A)	7	18,0118	18,0103	0,014
304	HNO ₃ (6)	8	18,2863	18,2860	0,002
304	HNO ₃ (1)	9	18,1542	18,1529	0,012
316	HNO ₃ (P.A)	10	13,6819	13,6806	0,014
316	HNO ₃ (6)	11	13,8140	13,8123	0,019
316	HNO ₃ (1)	12	13,5180	13,5159	0,024

Fonte: O Autor

A tabela 4, mostra os resultados obtidos na terceira semana de submersão. E pode-se observar que para algumas amostras a taxa de corrosão sofreu uma queda.

Tabela 4: Amostras com 3 semanas de submersão

Tipo de Aço Inoxidável	Ácido e sua concentração em (mol/L)	Corpo de prova	Peso inicial em (g)	Peso final em (g)	Taxa de corrosão em (%)
304	H ₂ SO ₄ (P.A)	13	18,4024	18,2999	0,66
304	H ₂ SO ₄ (6)	14	17,9425	16,9177	6,64
304	H ₂ SO ₄ (1)	15	18,1441	18,1432	0,005
316	H ₂ SO ₄ (P.A)	16	13,3115	13,3027	0,06
316	H ₂ SO ₄ (6)	17	13,3238	9,3182	30,5
316	H ₂ SO ₄ (1)	18	13,4620	13,4549	0,05
304	HNO ₃ (P.A)	19	18,2503	18,2499	0,002
304	HNO ₃ (6)	20	18,1115	18,0921	0,12
304	HNO ₃ (1)	21	18,2013	18,2010	0,001
316	HNO ₃ (P.A)	22	13,6382	13,6372	0,007
316	HNO ₃ (6)	23	13,4626	13,4622	0,003
316	HNO ₃ (1)	24	13,6218	13,6217	0,0007

Fonte: O Autor

A tabela 5, mostra os resultados obtidos na quarta semana de submersão. E como todas as soluções ácidas foram renovadas, as taxas de corrosão voltaram a aumentar.

Tabela 5: Amostras com 4 semanas de submersão

Tipo de Aço Inoxidável	Ácido e sua concentração em (mol/L)	Corpo de prova	Peso inicial em (g)	Peso final em (g)	Taxa de corrosão em (%)
304	H ₂ SO ₄ (P.A)	25	18,2735	18,2486	0,12
304	H ₂ SO ₄ (6)	26	18,2347	16,5251	8,31
304	H ₂ SO ₄ (1)	27	18,2690	18,2685	0,002
316	H ₂ SO ₄ (P.A)	28	13,6716	13,6622	0,05
316	H ₂ SO ₄ (6)	29	13,6072	7,7344	33,5
316	H ₂ SO ₄ (1)	30	13,4715	13,4654	0,03
304	HNO ₃ (P.A)	31	18,1153	18,1152	0,0004
304	HNO ₃ (6)	32	18,4092	18,4091	0,0004
304	HNO ₃ (1)	33	18,5122	18,5120	0,0009
316	HNO ₃ (P.A)	34	14,0243	14,0231	0,006
316	HNO ₃ (6)	35	13,5208	13,5200	0,004
316	HNO ₃ (1)	36	13,6399	13,6395	0,002

Fonte: O Autor

A tabela 6, mostra os resultados obtidos na quinta semana de submersão.

Tabela 6: Amostras com 5 semanas de submersão

Tipo de Aço Inoxidável	Ácido e sua concentração em (mol/L)	Corpo de prova	Peso inicial em (g)	Peso final em (g)	Taxa de corrosão em (%)
304	H ₂ SO ₄ (P.A)	37	18,2862	18,1486	0,53
304	H ₂ SO ₄ (6)	38	18,2264	16,5374	6,57
304	H ₂ SO ₄ (1)	39	18,3171	18,3165	0,002
316	H ₂ SO ₄ (P.A)	40	13,5057	13,2966	0,95
316	H ₂ SO ₄ (6)	41	13,7614	9,1735	20,98
316	H ₂ SO ₄ (1)	42	13,3925	13,3870	0,025
304	HNO ₃ (P.A)	43	18,5697	18,5435	0,101
304	HNO ₃ (6)	44	18,3257	18,3255	0,0007
304	HNO ₃ (1)	45	18,1062	18,1061	0,0003
316	HNO ₃ (P.A)	46	13,5037	13,5033	0,001
316	HNO ₃ (6)	47	13,6540	13,6539	0,0004
316	HNO ₃ (1)	48	13,2263	13,2262	0,0004

Fonte: O Autor

A tabela 7, mostra os resultados obtidos na sexta e última semana de submersão.

Tabela 7: Amostras com 6 semanas de submersão

Tipo de Aço Inoxidável	Ácido e sua concentração em (mol/L)	Corpo de prova	Peso inicial em (g)	Peso final em (g)	Taxa de corrosão em (%)
304	H ₂ SO ₄ (P.A)	49	18,1954	18,1688	0,08
304	H ₂ SO ₄ (6)	50	18,3136	16,7607	5,03
304	H ₂ SO ₄ (1)	51	18,2719	18,2710	0,002
316	H ₂ SO ₄ (P.A)	52	13,3218	13,3093	0,04
316	H ₂ SO ₄ (6)	53	13,5258	6,6929	26,04
316	H ₂ SO ₄ (1)	54	13,9572	13,9509	0,02
304	HNO ₃ (P.A)	55	18,0018	18,0016	0,0006
304	HNO ₃ (6)	56	18,0351	18,0341	0,003
304	HNO ₃ (1)	57	18,4180	18,4176	0,001
316	HNO ₃ (P.A)	58	13,4622	13,4618	0,001
316	HNO ₃ (6)	59	13,2572	13,2571	0,0003
316	HNO ₃ (1)	60	13,4306	13,4299	0,002

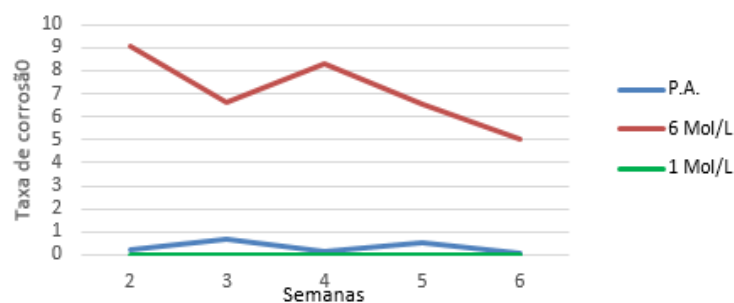
Fonte: O Autor

Visualizando as tabelas, conseguimos notar que a corrosão intergranular gerada nos corpos de prova é quase mínima, exceto a corrosão gerada no aço inoxidável AISI 316 submersível no ácido sulfúrico com diluição de 6 mol/L, que teve uma perda de aproximadamente 50% de sua massa inicial, isso determina que este tipo de aço não suporta o ácido sulfúrico com media concentração.

Os gráficos abaixo mostram uma melhor compreensão de como foi o desenvolvimento semanal dos corpos de prova durante o ataque dos ácidos, em qual período a corrosão cresceu, diminuiu ou se manteve constante.

A figura 6 explica o comportamento dos aços inoxidáveis 304 submersíveis em ácido sulfúrico. Onde os aços submersíveis em ácido sulfúrico P.A e com diluição 1 mol/L sofreram uma corrosão desprezível, já o aço inoxidável em contato com ácido sulfúrico a 6 mol/L sofreu uma corrosão considerável que foi elevada nas duas primeiras semanas e depois começou a diminuir o nível de corrosão nas semanas seguintes.

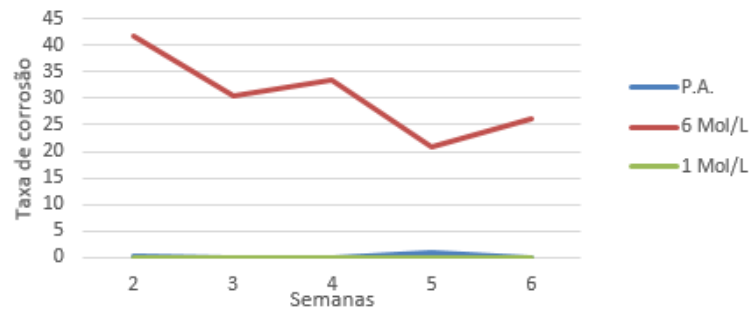
Figura 6: Aço Inoxidavel 304 Submerssível em H₂SO₄



Fonte: O Autor

A figura 7 mostra o aço inoxidável 316 submersíveis também em ácido sulfúrico que teve um desempenho parecido ao aço inoxidável 304 porem os aços submersíveis em diluição a 6 Mol/L teve um nível de corrosão alto nas primeiras duas semanas seguido de uma queda entre a segunda e a quinta semana e na última semana o nível de corrosão voltou a subir.

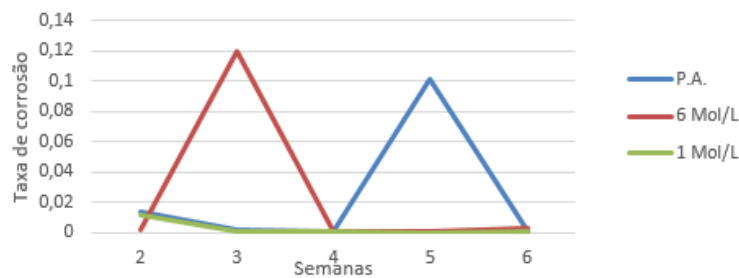
Figura 7: Aço Inoxidável 316 Submersível em H_2SO_4



Fonte: O Autor

A figura 8 mostra o aço inoxidável 304 submerso em ácido nítrico. O aço teve um comportamento bem diferente dos demais aços, pois o aço submerso em ácido P.A. teve uma corrosão mínima até a quarta semana e entre a quarta e sexta semana teve um pico de corrosão onde o nível se elevou por uma semana e após a quinta semana voltou a cair. Já o aço inoxidável submerso no ácido diluído a 6 mol/L começou a primeira semana elevando seu nível de corrosão, na segunda semana esse nível já começou a diminuir e nas semanas seguinte permaneceu baixo. E o aço submerso em ácido diluído a 1 Mol/L sofreu corrosão desprezível

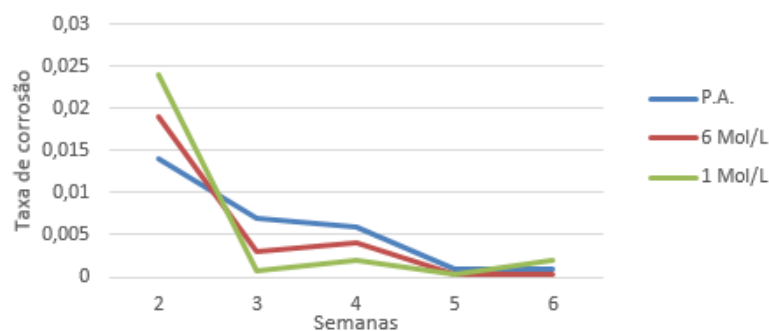
Figura 8: Aço Inoxidável 304 Submersível em HNO_3



Fonte: O Autor

A figura 9 mostra o aço inoxidável 316 submerso em ácido nítrico, todos os aços tiveram o mesmo desempenho, começaram com um elevado nível de corrosão e esse nível foi diminuindo e se mantendo baixo, na terceira para quarta semana esse nível deu uma pequena subida logo voltou a diminuir e pode se considerar que manteve constante.

Figura 9: Aço Inoxidável 316 Submersível em HNO_3

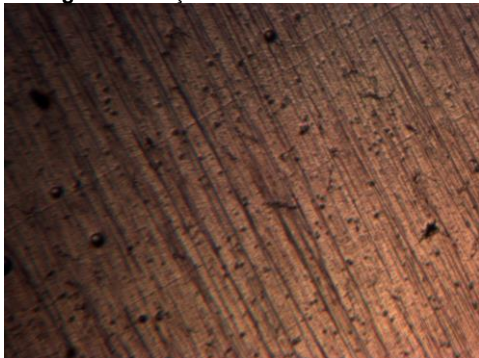


Fonte: O Autor

Conseguimos observar que o ácido sulfúrico só provocou um nível de corrosão forte quando teve o primeiro contato com os corpos de prova, na sua primeira semana de reação. Logo após essa semana o nível de corrosão se estabilizou e começou a diminuir e só voltou a subir na terceira semana quando foram renovadas as soluções ácidas. Mas logo após se passar uma semana de renovação das soluções o nível de corrosão voltou a diminuir.

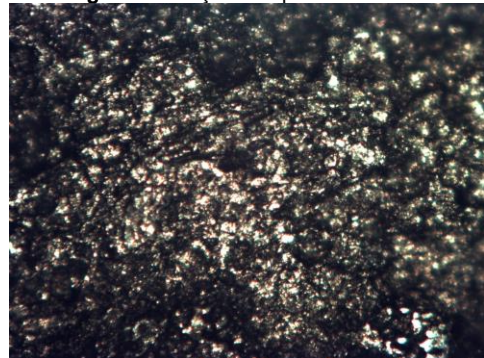
Nas Figuras 10 e 11, obtidas a partir de microscópio, nota-se como a superfície da amostra submersa no ácido sulfúrico 6 mol/L por um período de 6 semanas ficou totalmente destruída, estava totalmente lisa e brilhante, após o ataque do ácido a superfície ficou totalmente porosa e um escurecimento superficial foi provocado em determinadas partes da superfície.

Figura 10 – Aço 316 antes da submersão



Fonte: O Autor

Figura 11 – Aço 316 após a submersão



Fonte: O Autor

4. CONCLUSÃO

Com a análise dos resultados obtidos concluímos que o ácido Nítrico (HNO_3), por ser um ácido redutor, conserva a película superficial de óxido de cromo (Cr_2O_3). Assim inibindo a corrosão intergranular, mostrando a eficiência e importância da liga cromo na composição do aço inoxidável 304 e 316.

O ácido sulfúrico (H_2SO_4) por ser um ácido bastante oxidante, já causa danos no aço inoxidável 316, quando a concentração do ácido é média.

Isso foi obtido com clareza em nosso teste onde o aço inoxidável 316 resistiu a uma elevada concentração de ácido sulfúrico P.A com cerca de 65% de pureza e a baixa concentração do ácido sulfúrico

com diluição de 1 Mol/L, mas não resistiu a uma concentração de média diluição que foi do ácido sulfúrico 6 Mol/L onde ocorreu a maior porcentagem de corrosão, conseguindo provocar uma perda de 3,66 gramas em apenas duas semanas de submersão.

Com todas essas análises de resultados pode-se concluir que para fabricação de peças e equipamentos que terão contato direto com ácido nítrico (HNO_3) e ácido sulfúrico (H_2SO_4) o aço inoxidável 304 é mais indicado levando em conta que suportou os dois ácidos em qualquer concentração. E quando necessário o uso do aço inoxidável 316, para o contato com ácido sulfúrico é necessário que se atente a concentração do ácido.

Trabalhos futuros estão sendo planejados para que possamos identificar exatamente em que diluição, a intensidade da corrosão aumenta e em que diluição a intensidade volta a diminuir, pois concluímos que em meio muito diluído ou muito concentrado não há corrosão considerável no aço inoxidável AISI 316.

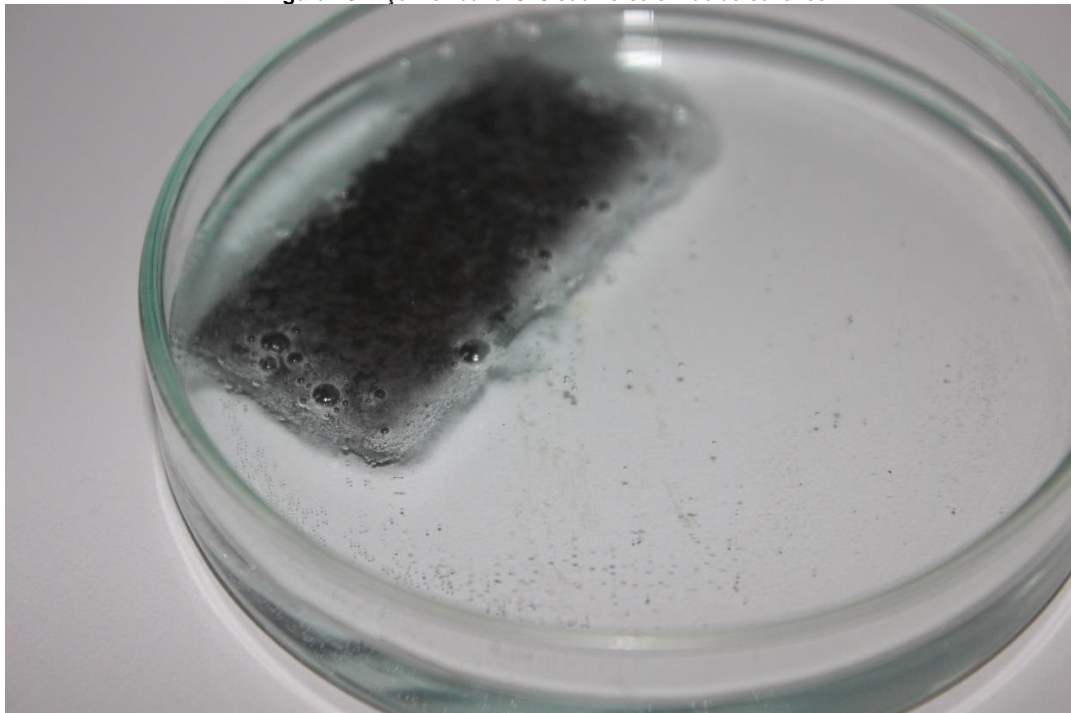
5. ANEXOS

Figura 12: Bancada de testes



Fonte: O Autor

Figura 13: Aço inoxidável 316 submerso em ácido sulfúrico



Fonte: O Autor

Figura 14: Aço inoxidável 316 com 3 semanas de submersão em ácido sulfúrico



Fonte: O Autor

Figura 15: Amostra de aço inoxidável 316 após submersão em ácido sulfúrico



Fonte: O Autor

6. REFERENCIAS

- [1] NUNES, L. P. **Fundamentos de resistência à corrosão**. Rio de Janeiro: Interciência, 2007. p.64.
- [2] Carbó, M. H. **Aços Inoxidáveis: Aplicação e especificações**. AcelorMittal Inox Brasil. Disponível em:<<https://www.grupohumma.com.br/biblioteca/literatura/aplicacaoeespecificacao.pdf>>. Acessado em 25 de fevereiro de 2018.
- [3] TEBECHERANI, C. de T. P. **Aços Inoxidáveis**. Disponível em: http://www.pipesystem.com.br/Artigos_Tecnicos/Aco_Inox/body_aco_inox.html#influencia. Acessado em 09 de dezembro de 2017.
- [4] Fogaça, J. R. V. **Ácido Sulfúrico**. Disponível em:<<https://mundoeducacao.bol.uol.com.br/quimica/acido-sulfurico.htm>>. Acessado em 26 de novembro de 2017.
- [5] Fogaça, J. R. V. **Ácido Nítrico**. Disponível em:<<https://mundoeducacao.bol.uol.com.br/quimica/acido-nitrico.htm>>. Acessado em 26 de novembro de 2017.
- [6, 8] **NACE TM0169/G31**. Standard Guide for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metal.
- [7] **NBR 5601:1981** – Aços Inoxidáveis – Classificação por composição química.