INTERCORR 2008
28° Congresso Brasileiro de Corrosão
2nd International Corrosion Meeting
Mar Hotel, Recife / PE • 12 a 16 de maio de 2008

AVALIAÇÃO DA CORROSÃO EM MATERIAIS USADOS EM SISTEMAS DE RESFRIAMENTO

Alexandre Galvão B. de Mello[1], Simone Louise D. C. Brasil[2], Sérgio S. M.Tavares [3]

Abstract:

Metals when subjected to cold deformation during manufacturing, experienced the phenomenon of work hardening. They can be identified in tubes of heat exchangers made by this process, or even in rolling process in tubesheets. In addition to present hardening and loss of ductility, the cold deformation also causes structural changes of metals which can influence their resistance to corrosion. In order to minimize the corrosive process equipment in process units, it's usual dosage inhibitors and biocides in cooling water systems, requiring constant monitoring, through chemical analyses and corrosion evaluation.
This study aimed to evaluate the corrosion of metallic materials deformed and undeformed in two different aqueous electrolites: cooling water (with a corrosion inhibitor) and make-up water (without inhibitor). The results shows different behavior between the materials studied. The deformed carbon steel showed higher corrosion resistance in make-up water. Stainless steel showed reverse behavior. Copper showed different behavior at each case.

Resumo:

Os materiais metálicos quando submetidos a um processo de deformação a frio durante a fabricação, experimentam o fenômeno do encruamento. Estes podem ser identificados em tubos de permutadores de calor constituídos por este processo, ou mesmo no processo de mandrilhamentos em espelhos. Além de apresentar endurecimento e perda de ductilidade, a deformação a frio provoca também alterações estruturais dos metais que podem influir na sua resistência à corrosão. Com o intuito de minimizar o processo corrosivo nos equipamentos das unidades de processo, é comum a dosagem de inibidores e de biocidas em sistemas de resfriamento, sendo necessário um constante monitoramento do sistema, através de análises químicas e avaliação da corrosividade.
Este trabalho visou avaliar a corrosividade de materiais metálicos não deformados e deformados a frio em dois diferentes meios: água de resfriamento (com inibidor de corrosão) e água de reposição de torres (sem inibidor). Os resultados mostraram comportamentos distintos entre os materiais estudados. O aço carbono deformado demonstrou maior resistência à corrosão em água de reposição. Já o aço inox apresentou comportamento inverso. O cobre apresentou comportamento distinto em cada caso estudado.

Palavras-chave: corrosão, encruamento, inibidor**.**

[1] Mestrando, Engenheiro de Processamento – Refinaria Duque de Caxias / PETROBRAS
[2] D.Sc., Professora do Departamento de Processos Inorgânicos – Escola de Química / UFRJ
[3] D.Sc., Professor do Departamento de Engenharia Mecânica – Escola de Engenharia / UFF

INTERCORR 2008
28° Congresso Brasileiro de Corrosão
2nd International Corrosion Meeting
Mar Hotel, Recife / PE • 12 a 16 de maio de 2008

1. Introdução:

Como já é de conhecimento há tempos, os metais, em sua forma natural, tendem a se corroer, para atingir, termodinamicamente, seu estado mais estável.

Os prejuízos causados pela corrosão atingem valores muito elevados em unidades industriais, sejam através de perdas econômicas diretas (substituição de peças e equipamentos, gastos com a manutenção da proteção, energia e mão-de-obra) e indiretas (lucros cessantes por paralisações acidentais, superdimensionamento de projetos, perdas de eficiência e produto), sejam através dos acidentes e perdas de vidas humanas, provocadas por contaminações, poluição e, principalmente, falta de segurança da estrutura e dos equipamentos [1,2]. De acordo com Gentil [1], a corrosão nas instalações de refino de petróleo e petroquímicas é responsável por cerca de 50% das falhas de materiais. Investir em confiabilidade é, portanto, fundamental quando se pensa em redução de custos operacionais. A perda de produção devido à parada de uma unidade de processo, por quebra ou um equipamento, falha em uma instrumentação, ou furo de tubos de permutadores de calor com conseqüente contaminação do produto, são situações típicas de sistemas não confiáveis. No caso das torres de resfriamento, em que a água circulante é um meio potencial para que ocorra a corrosão (eletrólito aerado), é de fundamental importância o monitoramento de parâmetros como temperatura de saída de água dos permutadores, taxa de corrosão, concentração de sais dissolvidos e de sólidos, pH do meio, dosagens de inibidores e de biocidas, entre outros. Em sistemas de resfriamento com recirculação, os inibidores mais utilizados são os fosfatos (ortofosfatos e polifosfatos). Normalmente seu uso se faz associado ao zinco, proporcionando menores taxas de corrosão do sistema [3]. Em relação ao biocida, o mais utilizado é o cloro gasoso, que é mais efetivo contra bactéria e algas e a sua ação se dá através da oxidação de constituintes celulares, rompimento da membrana e inativação das enzimas [4].

Normalmente o aço carbono, por ter mais baixo custo e possuir maior aplicabilidade, é o material mais usado em sistemas de resfriamento aberto com recirculação. No que diz respeito aos materiais metálicos de uma forma geral, se submetidos ao processo de deformação a frio, experimentam o fenômeno do encruamento. Materiais deformados a frio podem ser identificados em tubos de feixes de permutadores de calor, fabricados por este processo, mandrilhamentos desses tubos em espelhos ou mesmo chapas calandradas na confecção de tubulações. Além de ser um mecanismo de endurecimento e de perda de ductilidade, o encruamento provoca modificações sub e microestruturais que podem influir na resistência à corrosão do metal. Ao nível microestrutural, uma vez que na maioria dos processos de trabalho a frio uma ou duas dimensões do metal são reduzidas à custa de um aumento nas outras dimensões, observa-se o alongamento dos grãos na direção principal de trabalho [5]. A energia interna acumulada pelo encruamento eleva a reatividade química do metal, reduzindo a sua resistência à corrosão [6,7].

Este trabalho visa avaliar e comparar a corrosividade dos aços carbono e inox, e do cobre, não deformados e deformados a frio em águas com e sem a presença de inibidores e de biocidas, utilizadas em torre de resfriamento. A avaliação se deu através de análises metalográficas e de ensaios de perda de massa, além da verificação de corrosão localizada.

[1] Mestrando, Engenheiro de Processamento – Refinaria Duque de Caxias / PETROBRAS
[2] D.Sc., Professora do Departamento de Processos Inorgânicos – Escola de Química / UFRJ
[3] D.Sc., Professor do Departamento de Engenharia Mecânica – Escola de Engenharia / UFF

2. Materiais e Métodos:

Para os ensaios de perda de massa, foram utilizados corpos-de-prova (ditos cupons de corrosão) de aço carbono SAE 1010, aço inox austenítico AISI 304 e cobre eletrolítico ASTM B-111, fornecidos pela KURITA do BRASIL. Parte das amostras recebidas foram então laminadas a frio com uma redução correspondente a uma deformação verdadeira de 0,59.

As figuras 1(a), 1(b) e 1(c) mostram os corpos-de-prova antes e depois da laminação. Conforme se observa, os cupons foram confeccionados na forma plana, retangular e com um furo em uma das extremidades, de forma a permitir seu encaixe na derivação (árvore de corrosão). Este é local onde são instalados os cupons na tubulação industrial em estudo, para o controle da taxa de corrosão. Foram utilizadas duas derivações, sendo uma para a água de resfriamento e uma para a água de reposição (figura 2), na Refinaria Duque de Caxias.

Os testes de perda de massa foram realizados em dois diferentes meios, com diferentes potenciais de corrosividade:

Meio 1: Água de reposição, clarificada, sem a presença de produtos químicos de tratamento (inibidores de corrosão e de incrustação e biocida), que é utilizada para repor as perdas do sistema;

Meio 2: Água de circulação, concentrada em sais, com ciclo de concentração em torno de 6,0, presença dos produtos químicos de tratamento (inibidor de corrosão a base de polifosfato e zinco, inibidor de incrustação (ou dispersantes) e cloro gás como biocida), que é utilizada nos resfriamento dos equipamentos das unidades de processo.

Os corpos de prova passaram por um procedimento padrão de limpeza e pesagem antes da introdução na derivação [8]. O tempo de exposição foi de aproximadamente 28 dias. Após este período os cupons foram retirados e passaram por nova limpeza, decapagem e pesagem. Para decapagem foram utilizados os reagentes de Clarck (para aço ao carbono), solução 30% HNO_3 (para aço inox) e solução 10% H_2SO_4 (para o cobre).

Para o cálculo das taxas de corrosão (TXC) foram utilizadas as seguintes expressões:

$$TXC\ (MDD) = \frac{Pi\ (mg) - Pf\ (mg)}{T \times At}$$

onde

MDD = $mg/dm^2/dia$;
Pi = massa inicial do cupom;
Pf = massa do cupom após o teste;
T = tempo do teste em dias;
At = área total do cupom, em dm^2.

[1] Mestrando, Engenheiro de Processamento – Refinaria Duque de Caxias / PETROBRAS
[2] D.Sc., Professora do Departamento de Processos Inorgânicos – Escola de Química / UFRJ
[3] D.Sc., Professor do Departamento de Engenharia Mecânica – Escola de Engenharia / UFF

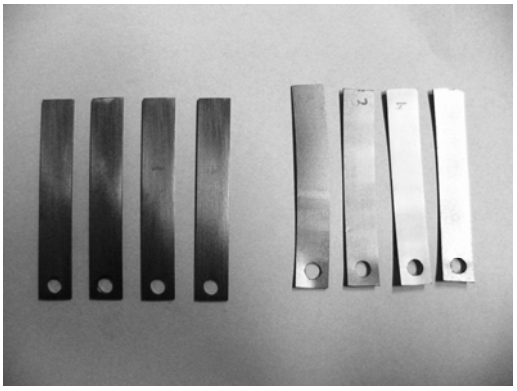
$$TXC\ (MPY) = \frac{1{,}436 \times TXC\ (MDD)}{\rho}$$

onde

MPY = perda de espessura em milésimos de polegada por ano;
ρ = massa específica do material, em g/cm^3
ρ = 7,95 (Aço inox);
ρ = 7,87 (Aço carbono);
ρ = 8,96 (Cobre);
1,436: fator de conversão MDD / MPY

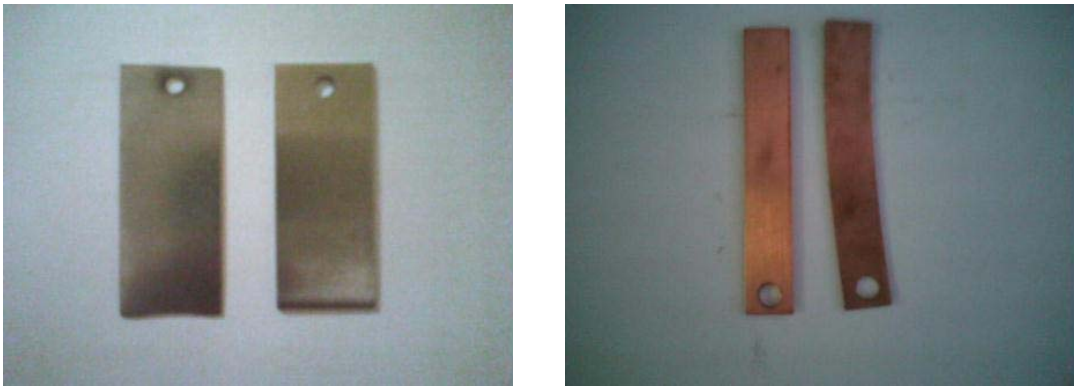
Após os ensaios de perda de massa, as superfícies foram observadas e fotografadas em um estéreo microscópio para análise qualitativa dos efeitos da corrosão. Para comparação, as amostras foram também observadas antes do ensaio de perda de massa.

Amostras dos materiais com e sem deformação foram preparadas para análise metalográfica. Neste caso, as amostras foram lixadas, polidas e atacadas com reagente de nital (aço carbono), solução de ácido oxálico (ataque eletrolítico para aço inox austenítico) e (cobre). As amostras de aço inoxidável com e sem deformação foram também analisadas por difração de raios-X, utilizando um difratômetro Phillips X'Pert, com tubo de Co e monocromador, fazendo uma varredura com passo de 0.02°,



(a)

[1] Mestrando, Engenheiro de Processamento – Refinaria Duque de Caxias / PETROBRAS
[2] D.Sc., Professora do Departamento de Processos Inorgânicos – Escola de Química / UFRJ
[3] D.Sc., Professor do Departamento de Engenharia Mecânica – Escola de Engenharia / UFF



(b) (c)

Figura 1: Corpos-de-prova utlizados no ensaio de perda de massa

a) AÇO CARBONO ASTM 1010;

b) AÇO INOX ASME 304;

c) COBRE ASTM B-111, LIGA 122, ELETROLÍTICO.

Figura 2: Derivação utilizada no ensaio para a água de reposição

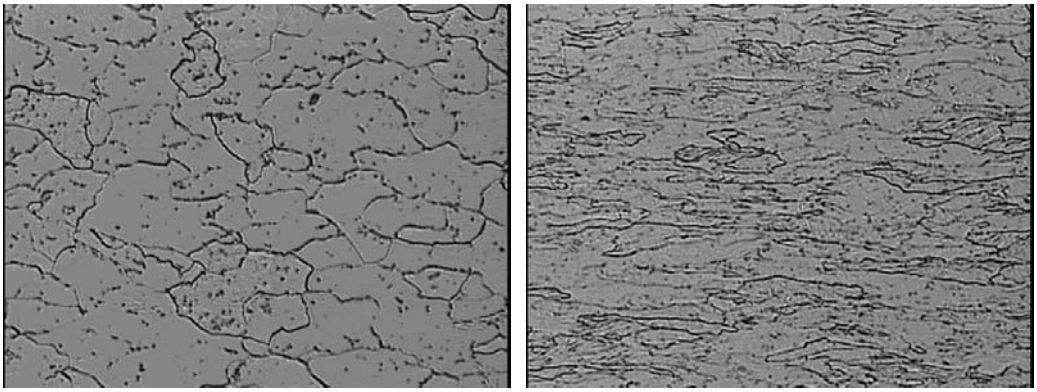
3. Resultados e Discussões

3.1 Análise da Microestrutura

A figura 3 apresenta as microestruturas do aço carbono não deformado (ND) e deformado (DEF). Observa-se uma estrutura essencialmente ferrítica, praticamente isenta de perlita. A comparação das duas figuras mostra o efeito de alongamento dos grãos provocado pela laminação.

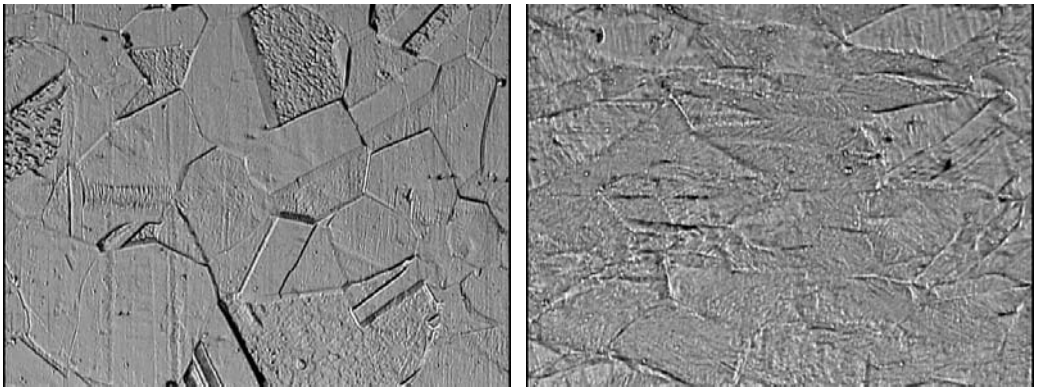
As figuras 4 e 5 mostram o mesmo efeito no aço inoxidável e no cobre eletrolítico, respectivamente.

[1] Mestrando, Engenheiro de Processamento – Refinaria Duque de Caxias / PETROBRAS
[2] D.Sc., Professora do Departamento de Processos Inorgânicos – Escola de Química / UFRJ
[3] D.Sc., Professor do Departamento de Engenharia Mecânica – Escola de Engenharia / UFF



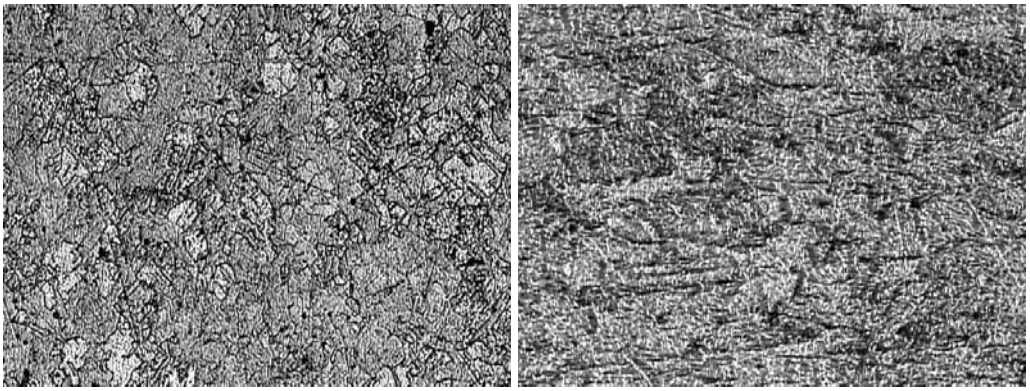
(a) (b)

Figura 3: Microestruturas do SAE 1010: (a) não deformado (ND) (400X); (b) deformado (DEF) (400X).



(a) (b)

Figura 4: Microestruturas do aço AISI 304: (a) não deformado (ND) (760X); deformado (DEF)(1500X).



(a) (b)

Figura 5: Microestruturas do cobre ASTM B-111 eletrolítico: (a) não deformado (ND) (190X); (b) deformado (DEF) (190X).

[1] Mestrando, Engenheiro de Processamento – Refinaria Duque de Caxias / PETROBRAS
[2] D.Sc., Professora do Departamento de Processos Inorgânicos – Escola de Química / UFRJ
[3] D.Sc., Professor do Departamento de Engenharia Mecânica – Escola de Engenharia / UFF

A deformação plástica no aço inoxidável AISI 304 provoca a formação da martensita α' (ccc), conforme constatado nos difratogramas de raios X (figura 6(a) e 6(b)), antes e após a deformação. O material não deformado apresenta picos de austenita (γ) e de martensita (α'), indicando que pode ter sofrido uma pequena deformação ou lixamento. No processo industrial de fabricação de chapas é comum a realização de um pequeno passe de encruamento após o recozimento, o que justificaria os picos de martensita observados no difratograma. O material deformado, por outro lado, apresenta apenas picos de fase α', conforme esperado.

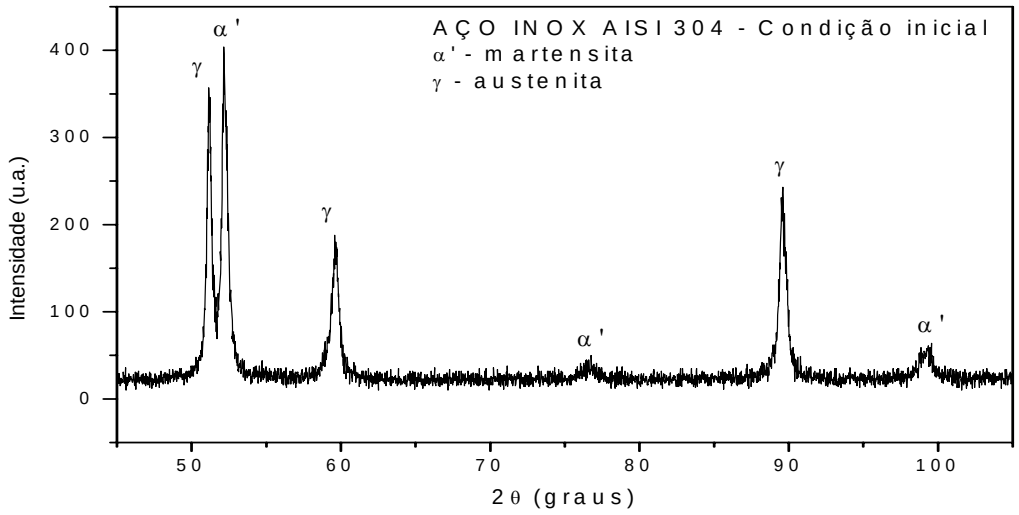


Figura 6(a): Difratograma de raios-X do aço AISI 304 na condição inicial (não deformado (ND).

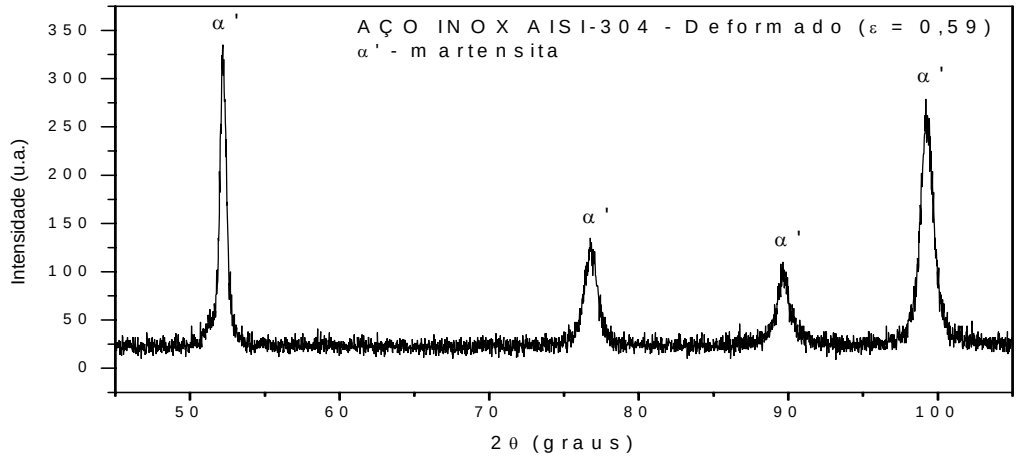


Figura 6(b): Difratograma de raios-X do aço AISI 304 na condição deformada (DEF).

[1] Mestrando, Engenheiro de Processamento – Refinaria Duque de Caxias / PETROBRAS
[2] D.Sc., Professora do Departamento de Processos Inorgânicos – Escola de Química / UFRJ
[3] D.Sc., Professor do Departamento de Engenharia Mecânica – Escola de Engenharia / UFF

INTERCORR 2008
28° Congresso Brasileiro de Corrosão
2nd International Corrosion Meeting
Mar Hotel, Recife / PE • 12 a 16 de maio de 2008

3.2 Ensaios de Perda de Massa

Os três materiais foram expostos aos dois meios estudados por período de 28 dias, sendo os resultados apresentados na tabela I. As taxas de corrosão estão expressas em mpy (milésimo de polegada por ano).

A partir dos resultados das taxas de corrosão, para o aço carbono SAE 1010, podemos observar que, para o meio sem inibidor, ou seja, água de reposição, ocorre uma redução do processo corrosivo onde ocorreu o tratamento mecânico de laminação (deformação a frio). Uma hipótese para explicar esse resultado pode ser a melhoria do aspecto superficial dos cupons com a laminação a frio, o que pode ser constatados comparando-se as figuras 7(a) e 7(b). Esse fenômeno, porém, é pouco observado no caso da água de resfriamento, onde há a presença de inibidor de corrosão. Isso mostra que a formação da película de inibidor sobre a superfície do aço-carbono não é prejudicada com a laminação.

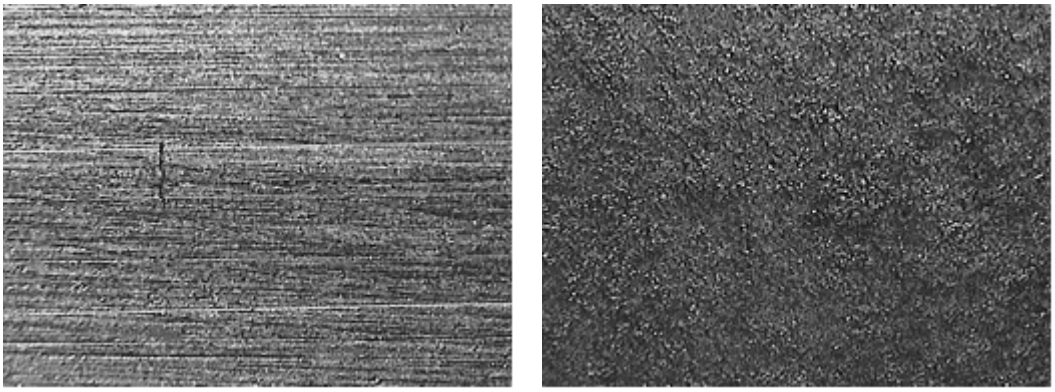
Em relação às taxas de corrosão obtidas para o aço inoxidável, podemos observar que a influência do inibidor de corrosão pouco influencia na corrosividade do aço inox. A taxa de corrosão, por sua vez, é maior nos materiais deformados por laminação a frio em ambos os meios estudados. Este resultado segue a tendência geral de que a deformação plástica diminui a resistência à corrosão dos metais [7], mas também pode ser devido à formação da martensita por deformação. Alguns autores [9,10] observaram a queda de resistência à corrosão no aço inox austenítico com a deformação, mas não se conseguiu ainda separar os efeitos da martensita α' dos demais efeitos do encruamento.

Já em relação às taxas de corrosão obtidas para o cobre eletrolítico, podemos verificar que a modificação metalúrgica não afeta a corrosividade do material. A laminação também não influencia na formação da camada de inibidor de corrosão sobre a superfície do metal, como se pode observar nos menores valores das taxas na água de resfriamento.

Tabela I: Taxas de Corrosão dos Materiais nos Dois Meios Estudados

Taxa de corrosão (mpy)				
Meio	**Condição do material**	**Aço-carbono**	**Aço Inoxidável**	**Cobre**
Água de Resfriamento	Laminado	1,125	0,137	0,606
	Não laminado	1,188	0,104	0,725
Água de Reposição	Laminado	14,625	0,125	1,503
	Não laminado	20,503	0,085	1,457

[1] Mestrando, Engenheiro de Processamento – Refinaria Duque de Caxias / PETROBRAS
[2] D.Sc., Professora do Departamento de Processos Inorgânicos – Escola de Química / UFRJ
[3] D.Sc., Professor do Departamento de Engenharia Mecânica – Escola de Engenharia / UFF

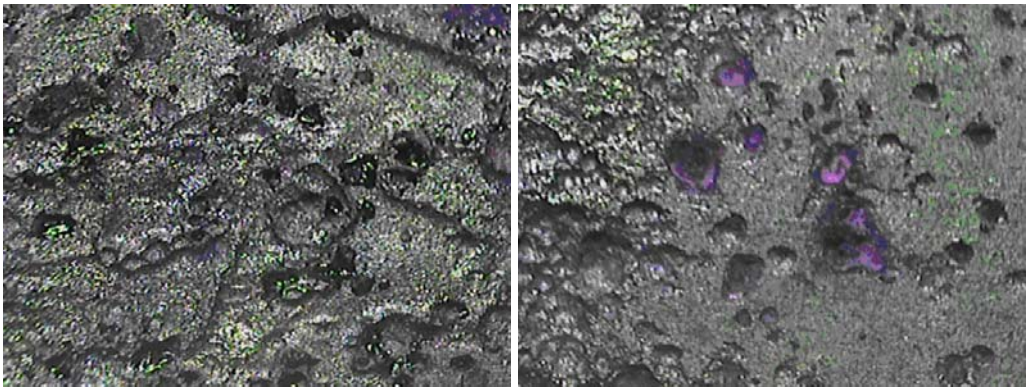


(a) (b)

Figura 7: Aspecto superficial da amostra de aço ao carbono SAE 1010: (a) antes da laminação (Aumento: 23X); (b) depois da laminação (Aumento: 23X).

3.3 Análise de Corrosão localizada

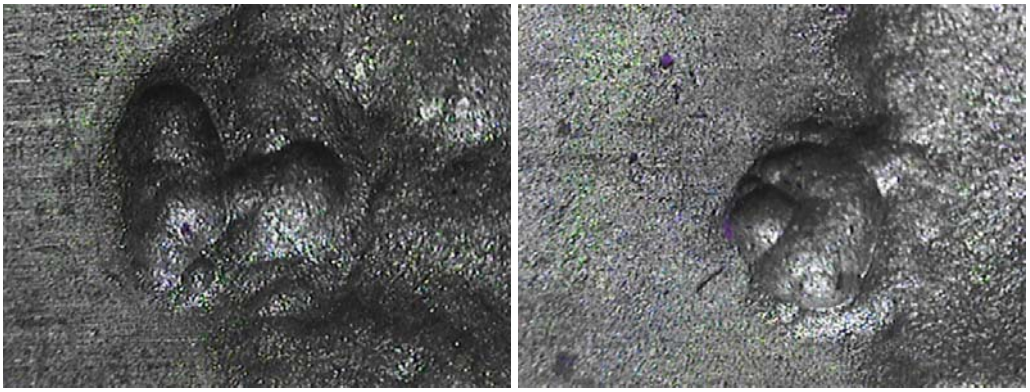
Após os ensaios as amostras foram levadas ao microscópio, sendo observada corrosão localizada no aço carbono, tanto na amostra deformada quanto na não deformada, nos dois meios eletrolíticos utilizados (figuras 8 e 9). Não foi observada corrosão localizada em nenhuma das amostras de aço inoxidável testadas (figuras 10 e 11). Para as amostras do cobre eletrolítico, foi evidenciado também algum tipo de corrosão localizada ao longo de toda a superfície das amostras, sendo na não deformada, de forma mais alinhada. Nas amostras testadas em água de resfriamento, esse efeito não é verificado, apesar de ser observado um ponto característico de corrosão localizada na amostra deformada (figuras 12 e 13).



(a) (b)

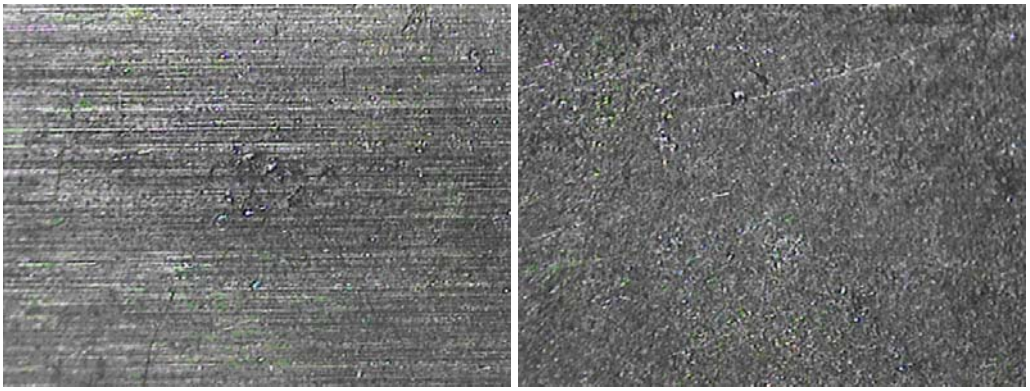
Figura 8: Aspecto superficial das amostras de aço SAE 1010 após ensaio de perda de massa em água de reposição: (a) não deformado (ND) (23X); (b) deformado (DEF) (23X).

[1] Mestrando, Engenheiro de Processamento – Refinaria Duque de Caxias / PETROBRAS
[2] D.Sc., Professora do Departamento de Processos Inorgânicos – Escola de Química / UFRJ
[3] D.Sc., Professor do Departamento de Engenharia Mecânica – Escola de Engenharia / UFF



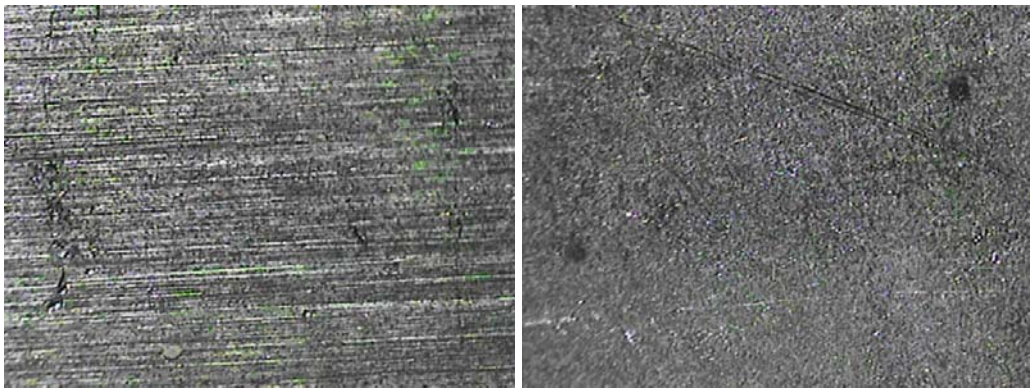
(a) (b)

Figura 9: Aspecto superficial das amostras de aço SAE 1010 após ensaio de perda de massa em água de resfriamento: (a) não deformado (ND) (23X); (b) deformado (DEF) (23X).



(a) (b)

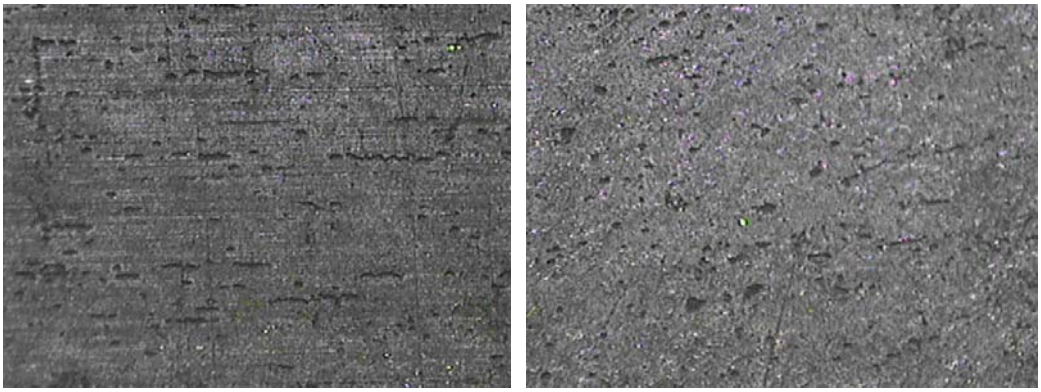
Figura 10: Aspecto superficial das amostras de aço AISI 304 após ensaio de perda de massa em água de reposição: (a) não deformado (ND) (32X); (b) deformado (DEF) (32X).



(a) (b)

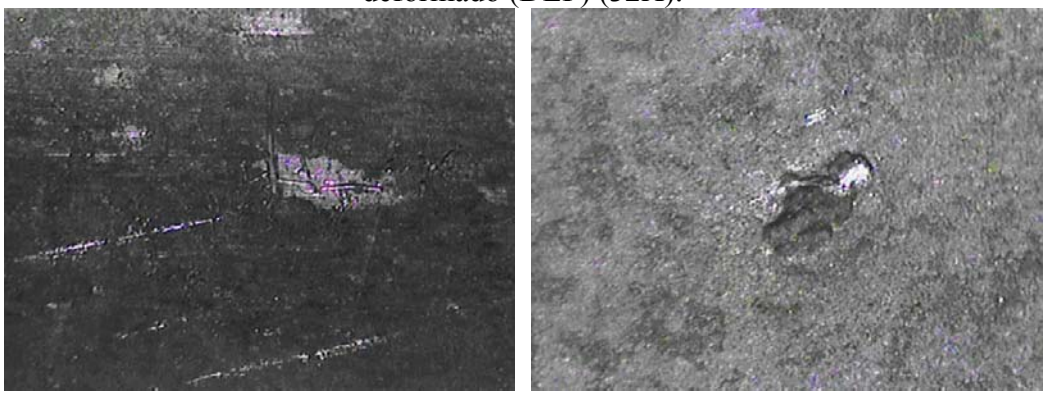
Figura 11: Aspecto superficial das amostras de aço AISI 304 após ensaio de perda de massa em água de resfriamento: (a) não deformado (ND) (32X); (b) deformado (DEF) (32X).

[1] Mestrando, Engenheiro de Processamento – Refinaria Duque de Caxias / PETROBRAS
[2] D.Sc., Professora do Departamento de Processos Inorgânicos – Escola de Química / UFRJ
[3] D.Sc., Professor do Departamento de Engenharia Mecânica – Escola de Engenharia / UFF



(a) (b)

Figura 12: Aspecto microestrutural das amostras de cobre eletrolítico ASTM B-111 após ensaio de perda de massa em água de reposição: (a) não deformado (ND) (32X); (b) deformado (DEF) (32X).



(a) (b)

Figura 13: Aspecto microestrutural das amostras de cobre eletrolítico ASTM B-111 após ensaio de perda de massa em água de resfriamento: (a) não deformado (ND) (32X); (b) deformado (DEF) (40X).

Conclusões:

O aço carbono SAE 1010 apresentou maior resistência à corrosão no material deformado a frio, o que pode ter sido causado pelo melhor acabamento superficial das amostras laminadas em relação ao material como recebido.

A resistência à corrosão do aço inoxidável AISI 304 é relativamente diminuída com a deformação a frio, como pode-se verificar nas taxas de corrosão nos dois meios eletrolíticos. A formação da martensita α' pode contribuir para esse efeito. Por outro lado, a camada de óxido de cromo não é afetada quando há o alongamento dos grãos na deformação, evidenciada pelos baixos valores de taxas de corrosão em todas as amostras.

[1] Mestrando, Engenheiro de Processamento – Refinaria Duque de Caxias / PETROBRAS
[2] D.Sc., Professora do Departamento de Processos Inorgânicos – Escola de Química / UFRJ
[3] D.Sc., Professor do Departamento de Engenharia Mecânica – Escola de Engenharia / UFF

Não há evidência de formação de corrosão localizada em aço inox em nenhuma das duas condições (deformado e não deformado) e em nenhum meio estudado.

Em água de resfriamento, onde também há inibidor de corrosão específico, não é observada grande variação da taxa de corrosão para o cobre eletrolítico. Em meio sem o inibidor, o comportamento do cobre se assemelha ao do aço carbono, com maior resistência do material deformado.

As transformações microestruturais introduzidas pela deformação a frio não prejudicam a eficiência do inibidor de corrosão, como se pode observar através das taxas de corrosão dos três materiais estudados.

Referências Bibliográficas:

[1] GENTIL, V. Corrosão. 3ªed.rev. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2003.

[2] MAINIER,F.B.; LETA,F.R. O ensino de corrosão e de técnicas anticorrosivas compatíveis com o meio ambiente. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENSINO DE ENGENHARIA, 24., 2001, Porto Alegre. Anais COBENGE 2001. Porto Alegre: ABENGE, 2001, p.5-11.

[3] KURITA, Handbook of Water Treatment, 2ª English Edition, 1999, Chapter 3,p.16-17.

[4] CAMPORESE, E.F.; LUTTERBACH, M., Aplicação de Biocidas em Sistemas Industriais, Seminário de Inibidores de Corrosão e Biocidas Aplicados às Indústrias, 2007.

[5] BROOKS, C.R., Non-ferrous alloys-Heat treatment, structure and properties, ASM International, 1982.

[6] DIETER, G. E. Mechanical Metallurgy, 3ª English Edition, Mc Graw Hill, 1986.

[7] FILHO, E.B.; ZAVAGLIA, C.; BUTTON, S.T.; GOMES, E.; NERY, F.A.C., Conformação Plástica dos Metais, 4ª Edição, Editora da UNICAMP, 1991, Campinas.

[8] N-2364 PETROBRAS Avaliação de corrosão interna através de cupom de perda de massa".

[9] Barbucci, A., Dellucchi, M., Panizza, Sacco, M., Creisola, G. Electrochemical and corrosion behaviour of cold rolled AISI 301 in 1M H_2SO_4. J. of Alloys and Comp. 2001;317-318:607-611.

[10] Chunchun, X., Gang, H. Effect of deformation-induced martensite on the pit propagation behavior of 304 stainless steel. Anti-corrosion methods and materials 2004;51: 381-388.

[1] Mestrando, Engenheiro de Processamento – Refinaria Duque de Caxias / PETROBRAS
[2] D.Sc., Professora do Departamento de Processos Inorgânicos – Escola de Química / UFRJ
[3] D.Sc., Professor do Departamento de Engenharia Mecânica – Escola de Engenharia / UFF