INTERCORR2008_080

Copyright 2008, ABRACO
Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2008, em Recife/PE, no mês de maio de 2008.
As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Corrosão em Aços Inoxidáveis Austeníticos em Água de Refrigeração - Efeitos da Temperatura e da Adição de Inibidores

Elizabete R. C. Leão[1], José Antônio da C. Ponciano Gomes [2],
Jéssica G. Porto[3], Roane F. Davilla[3]

Abstract

The use of austenitic stainless steel types 304 and 316 in industrial cooling water system having high chloride concentration was investigated aiming the replacement of carbon steel currently employed. The study was carried out by using electrochemical impedance spectroscopy and anodic polarization techniques, in solutions and under conditions simulating the corrosive action of industrial water. For both materials tested it was verified that the temperature raise is the prevailing factor for decreasing localized corrosion resistance. These evidences were noted through the lower pitting potential values obtained by anodic polarisation curves at 60° C , as well as for impedance values that showed the same reducing tendency at the same condition. Similar behaviour was observed for tests performed in the presence of a chemical treatment program, indicating a susceptibility to localized corrosion even in the presence of corrosion inhibitor developed for carbon steel protection. This tendency was confirmed for both electrochemical techniques used in this work. The efficiency of a single water treatment program for different materials is discussed, regarding the distinct results obtained, as well as the importance of considering the temperature effect in the response of chemical treatment for industrial cooling water systems.

Resumo

Aços inoxidáveis austeníticos, com especificação AISI 304 e AISI 316, foram avaliados com o objetivo de se verificar suas condições de emprego em sistemas de refrigeração industrial com teores elevados de cloreto, substituindo aços ao carbono comumente utilizados. Para isto foram utilizados os ensaios eletroquímicos de polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica, em meios e condições que simulavam a agressividade das águas industriais. Constatou-se, para ambos os materiais estudados, que o aumento da temperatura é o fator preponderante na redução da resistência à corrosão localizada, observado tanto nos valores mais baixos de potencial de pite à temperatura de 60C obtidos nas curvas de polarização, como nos menores valores de impedância obtidos através dos diagramas de impedância na mesma condição. Como resultado a destacar, observou-se comportamento semelhante para os ensaios realizados em solução na presença de inibidores de corrosão mistos, indicando uma maior suscetibilidade à corrosão localizada em presença do inibidor formulado para proteção do aço ao carbono. Segunda variável de estudo, estes inibidores não mantiveram o mesmo comportamento positivo exibido em relação ao aço-carbono, indicado em estudos anteriores

[1] Mestre, Engenheira de Equipamentos - PETROBRAS
[2] DSc, Professor Associado – PEMM/ COPPE/ UFRJ
3 Estagiária – PEMM/ COPPE/ UFRJ

[1]. Esta tendência foi observada nas duas técnicas eletroquímicas utilizadas neste trabalho. Discute-se, portanto, a eficiência do uso de um tratamento químico único para uma gama de materiais diferentes, face aos resultados distintos obtidos, bem como se reafirma a importância de se considerar o efeito da temperatura na avaliação da resposta de inibidores para circuitos de resfriamento industriais.

Palavras-chave: corrosão localizada, aço inoxidável, cloreto, inibidores de corrosão, temperatura.

Introdução

O tratamento de águas industriais com inibidores de corrosão, amplamente empregado em sistemas do tipo semi-aberto com recirculação, responde eficientemente dependendo das condições de operação e variáveis conhecidas e pré-estabelecidas tais como ciclos de concentração, temperatura, velocidade de escoamento e tipo de material a ser protegido, entre outras.

Partindo desta premissa, este trabalho objetivou avaliar o efeito da aplicação de inibidores de corrosão mistos empregados eficientemente na proteção do aço-carbono 1020 em meio de água de refrigeração sintética com ciclo de concentração com fator 10 [1], na proteção dos aços inoxidáveis dos tipos 304 e 316. Dentro do mesmo âmbito do estudo, foi analisada também a influência da temperatura na resposta dos materiais. Os aços inoxidáveis austeníticos se apresentam como uma alternativa mais próxima quando o desempenho do aço ao carbono se revela inadequado, mesmo com a contribuição dos inibidores de corrosão para eles formulados.

1-Materiais e Métodos

1.1 Materiais

Os materiais utilizados neste trabalho foram os aços inoxidáveis austeníticos de especificações UNS S30400 e S31600. Os números de certificados de corridas e as composições químicas fornecidas pelos fabricantes encontram-se nas tabelas 1.1 e 1.2 abaixo. Todos os materiais foram fornecidos sob a forma de barra de seção circular.

Tabela 1.2: Composição química das ligas utilizadas

ELEMENTOS	Designação UNS (Tipo ou Nome Comercial)	
	S30400 (304)	S31600 (316)
C	0,055	0,02
Mn	1,67	1,36
P	0,036	0,28
S	0,025	0,27
Si	0,45	0,37
Cr	18,45	17,10
Ni	8	11,39
Mo	0,05	2,19
Cu	0,11	

Tabela 1.2: Número do certificado de corrida dos fabricantes das ligas

Designação UNS	Número do certificado	Número da corrida
S30400	BHANSALI / 303	H1486
S31600	D.H.EXPORTS PVT / E49788	RO-4576

1.2. Polarização Anódica

Os materiais foram analisados quanto ao seu comportamento anódico nas soluções 1 e 2 referenciadas no item 1.5. As curvas de polarização anódicas foram levantadas empregando-se um potenciostato AUTOLAB acoplado a um microcomputador. Os ensaios foram realizados em célula eletroquímica convencional, constituída de um recipiente de vidro com capacidade de 500 ml e de uma tampa de acrílico com furos onde foram fixados os corpos-de-prova, o eletrodo de referência (de calomelano saturado) e um contra-eletrodo de platina. Todas as varreduras anódicas, realizadas com uma taxa de 1mV/s, foram iniciadas a partir dos potenciais de corrosão nas soluções de ensaio, estabelecidos após uma hora de imersão.

As temperaturas adotadas para os ensaios, de 23°C e 60±1°C, referem-se às máximas e mínimas temperaturas de operação normalmente empregadas em sistemas de água de refrigeração industrial. O aquecimento das soluções de ensaio foi realizado utilizando-se banho maria microprocessado marca Quimis, modelo Q215 S2, com controlador eletrônico e indicador digital de temperatura e precisão de ± 0,5°C. Para as medidas feitas nas soluções de ensaio na condição aquecida, os corpos-de-prova foram imersos em solução na temperatura de ensaio.

A preparação dos corpos-de-prova foi feita utilizando-se pequenas amostras dos materiais embutidas em resina nas quais foram soldados contatos elétricos. Todos os corpos-de-prova utilizados foram lixados até a lixa de granulometria 600, lavados com água destilada e álcool e secos com jato de ar quente. Os valores das áreas das amostras usadas nos ensaios foram de 0,42cm. Os ensaios foram realizados, no mínimo, em triplicata para se garantir a reprodutibilidade dos resultados.

1.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Da mesma forma que para os ensaios de polarização, todos os corpos-de-prova utilizados para o referido método de ensaio foram igualmente confeccionados e receberam o mesmo acabamento superficial. Utilizaram-se ainda os mesmos dispositivos de ensaio, empregando-se, neste caso, o módulo FRA do potenciostato AUTOLAB mencionado no item anterior.

Os diagramas de impedância eletroquímica foram obtidos no intervalo de freqüência de 1 KHz a 100mHz, a uma taxa de aquisição de 10 pontos por década e com amplitude de perturbação de 0,01V. Todos os ensaios foram realizados nos potenciais de circuito aberto, após estabilização durante uma hora de imersão nas soluções de ensaio 1 e 2 descritas no item 1.5. As medidas foram realizadas em regime estático. As temperaturas de ensaio foram as mesmas adotados para os ensaios de polarização, ou seja: 23°C e 60±1°C. Igualmente para aqueles ensaios, a imersão dos corpos-de-prova nas soluções de ensaio aquecidas foi feita após estabilizada a temperatura. Todos os ensaios de impedância foram realizados, no mínimo, em triplicata para se garantir a reprodutibilidade dos resultados.

1.4 Reagentes

Foram utilizados os seguintes reagentes na preparação das soluções sintéticas de ensaios:

- Cloreto de sódio (NaCl);
- Molibdato de Sódio (Na2MoO4.H2O);
- Ortofosfato de sódio (Na3PO4. 12H2O);
- Cloreto de zinco (ZnCl2);
- Ácido 1,1 Hidroxi Etilideno Di-fosfônico (HEDP);
- Hidróxido de sódio (NaOH) 0,1M.

Dos reagentes utilizados acima o HEDP apresentava 60% de ativos em solução. Todos os demais reagentes eram de pureza absoluta (PA).

1.5-Soluções de Ensaio

No preparo das soluções de ensaio foi utilizada água destilada, acrescentando-se os reagentes, mencionados no item 1.4, nas concentrações indicadas. O pH das soluções foi ajustado no valor de 7, usando-se solução de (NaOH) 0,1M. As soluções de ensaio foram:

- Solução 1: 1000ppm Cl^-
- Solução 2: 27 ppm MoO_4^{2-} + 18ppm HEDP + 4,5ppm PO_4^{3-} + 4,5ppm Zn^{2+} + 1000ppm Cl^-

3-Resultados e Discussão

3.1- POLARIZAÇÃO ANÓDICA – AÇO INOXIDÁVEL TIPO 304

Na figura I encontram-se as curvas de polarização anódica do aço inoxidável tipo 304 em meio de cloreto isento de inibidores de corrosão (solução 1), obtidas nas temperaturas ambiente e de 60° C. Observa-se a tendência à redução dos valores de potencial de pite nos ensaios realizados à temperatura mais elevada, que variaram de -2 a 396mV_{ecs} , enquanto a variação registrada nos ensaios realizados à temperatura ambiente foi de 108 a 551 $mV_{ecs.}$

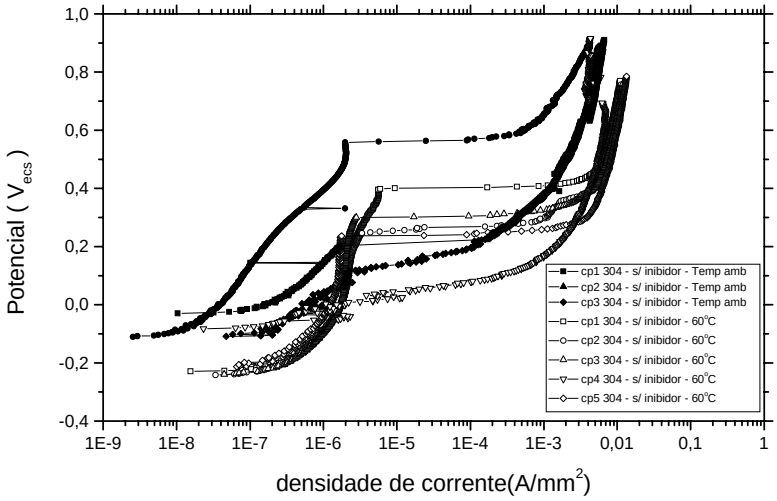

Figura I: Polarização anódica do aço inoxidável tipo 304 em solução de 1000 ppm de cloreto isenta de inibidor. Temp. ambiente e 60° C

Na figura II apresentam-se as comparações entre as curvas de polarização do aço inoxidável tipo 304 obtidas nas duas soluções de ensaio, a saber, soluções com e sem adição de inibidores à temperatura ambiente. Observa-se que a adição da mistura de inibidores não causou nenhum efeito benéfico para a resistência à corrosão por pites do material. Os valores dos potenciais de pite para a solução isenta de inibidores variaram de 108 a 551 mV_{ec}. Para a solução com inibidores estes potenciais restringiram-se à faixa de 115 a 230 mV_{ecs}.

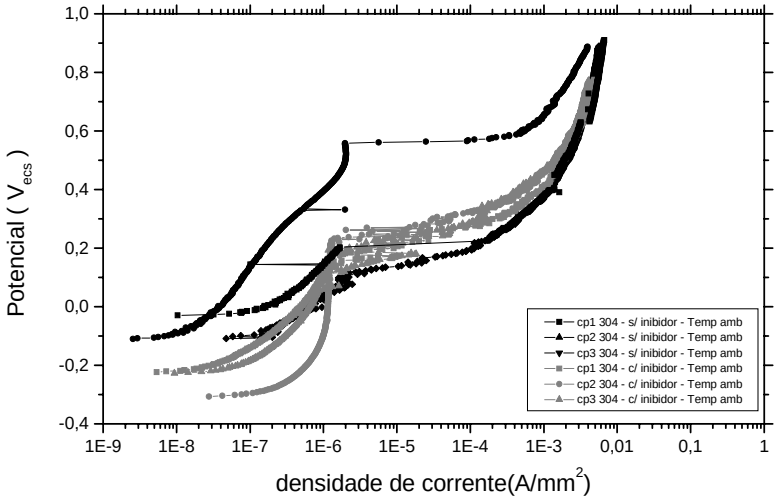

Figura II: Polarização anódica do aço inoxidável tipo 304 em solução de 1000 ppm de cloreto em soluções com e sem inibidor. Temperatura ambiente.

A figura III apresenta os resultados dos ensaios de polarização anódica do aço inoxidável tipo 304 realizados nas soluções de ensaio 1 e 2, à temperatura de 60° C. Observa-se o efeito que tende a ser prejudicial da adição dos inibidores mistos na proteção contra a corrosão por pites do material nesta temperatura. Os valores de potencial de pite, em solução de inibidores, registraram uma variação de -29 a 28 mV_{ecs}, enquanto a variação destes valores no meio isento de inibidores foi de -2 a 396mV_{ecs}.

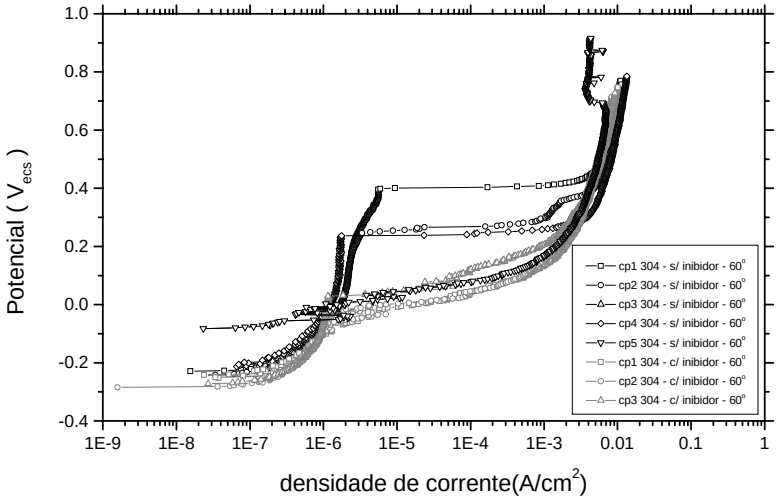

Figura III: Polarização anódica do aço inoxidável tipo 304 em solução de 1000 ppm de cloreto com e sem inibidor. 60° C

A título de comparação, a figura IV reapresenta as curvas de polarização obtidas em meio contendo inibidores de corrosão nas duas temperaturas de estudo. Nota-se o efeito negativo da associação das duas variáveis de estudo, que são a temperatura e a adição de inibidores misto, nos menores valores de potencial de pite obtidos para o material.

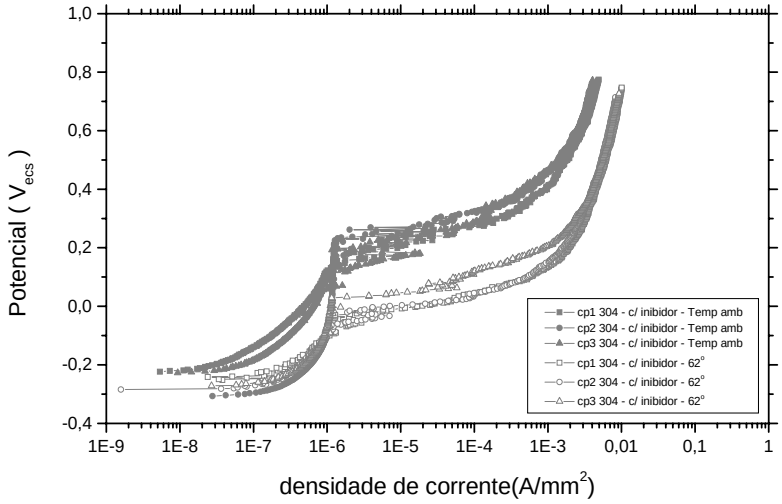

Figura IV: Polarização anódica do aço inoxidável tipo 304 em solução de 1000 ppm de cloreto com inibidor. Temperatura ambiente e de 60° C

3.2- POLARIZAÇÃO ANÓDICA – AÇO INOXIDÁVEL TIPO 316

A figura V apresenta as curvas de polarização anódica do aço inoxidável tipo 316 em meio de cloreto isento de inibidores de corrosão (solução 1), obtidas nas temperaturas ambiente e de 60° C. Assim como para o aço inoxidável tipo 304, observa-se uma queda nos valores de potencial de pite nos ensaios realizados à temperatura mais elevada. Os potenciais variaram entre 216 a 431mV$_{ecs}$, para os ensaios realizados à temperatura ambiente, e 129 e 341mV$_{ecs}$, para os ensaios realizados a 60° C.

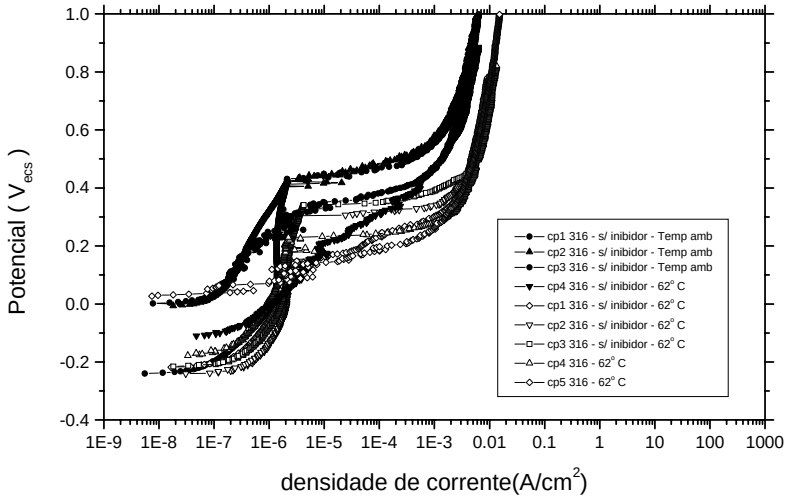

Figura V: Polarização anódica do aço inoxidável tipo 316 em solução de 1000 ppm de cloreto isenta de inibidor. Temp. ambiente e 60° C

Para o aço inoxidável tipo 316 não houve alteração no comportamento do material quanto à corrosão por pite na presença dos inibidores estudados, conforme observa-se na figura VI, situando-se todos os valores de potencial de pite muito próximos entre si. Nota-se ainda a semelhança dos perfis das curvas de polarização obtidas nos meios considerados.

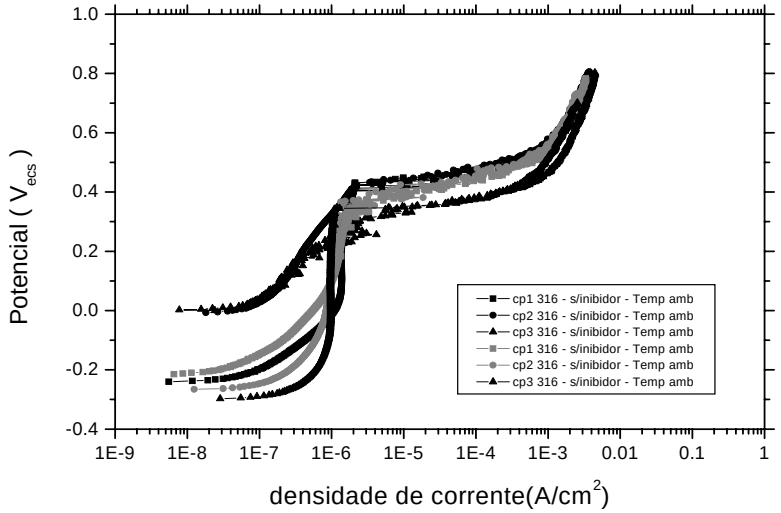

Figura VI: Polarização anódica do aço inoxidável tipo 316 em solução de 1000 ppm de cloreto em soluções com e sem inibidor. Temp. ambiente

Para os ensaios de polarização realizados a 60° C, observa-se, contudo, para as mesmas soluções utilizadas nos ensaios realizados à temperatura ambiente, uma ligeira queda nos valores de potencial de pite na presença de inibidores de corrosão, comparativamente aos ensaios realizados em solução isenta de inibidores. As curvas de polarização dos ensaios em referência encontram-se na figura VII abaixo.

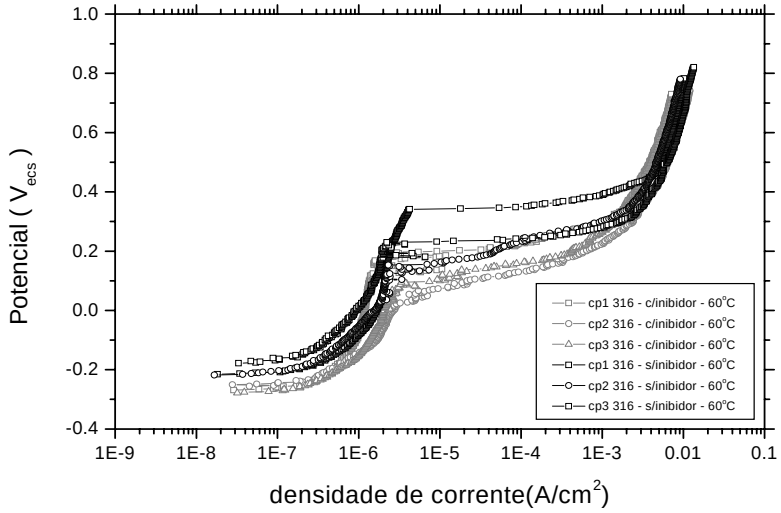

Figura VII: Polarização anódica do aço inoxidável tipo 316 em solução de 1000 ppm de cloreto com e sem inibidor. 60° C

Da mesma forma que para o aço inoxidável tipo 304, na figura VIII encontra-se a comparação entre os resultados dos ensaios de polarização anódica realizados para o aço inoxidável tipo 316 em solução de inibidores de corrosão nas duas temperaturas de estudo. Observa-se, neste agrupamento de curvas, a influência da temperatura na redução do potencial de pite do material. Os resultados comprovam o efeito adverso da aplicação dos inibidores em estudo, associado à temperatura mais elevada.

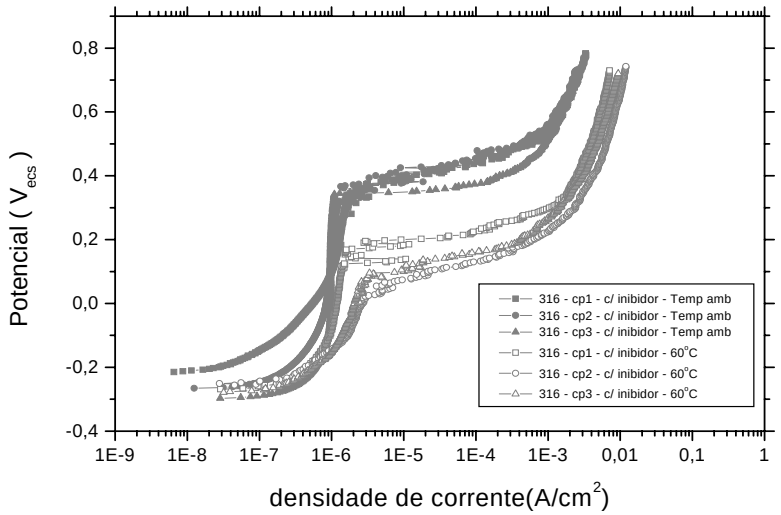

Figura VIII: Polarização anódica do aço inoxidável tipo 316 em solução de 1000 ppm de cloreto com inibidor. Temperatura ambiente e de 60° C

3.3- IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA – AÇO INOXIDÁVEL TIPO 304

A figura IX apresenta os diagramas de Nyquist relativos aos ensaios de impedância eletroquímica do aço inoxidável tipo 304, em meio de cloreto (solução 1), realizados nas duas temperaturas de estudo. Observa-se que o filme passivo se torna mais protetor para os ensaios realizados à temperatura ambiente, com valores mais elevados de impedância. Para os ensaios realizados à temperatura de 60° C o diagrama de Nyquist apresenta maior tendência ao fechamento de arco, com diminuição dos valores de impedância, tanto da parte real quanto da imaginária, comparativamente aos ensaios realizados à temperatura ambiente. Estes resultados são coerentes com aqueles obtidos nos ensaios de polarização anódica, que indicaram a menor resistência à corrosão por pite do material, no meio considerado, à temperatura de 60° C.

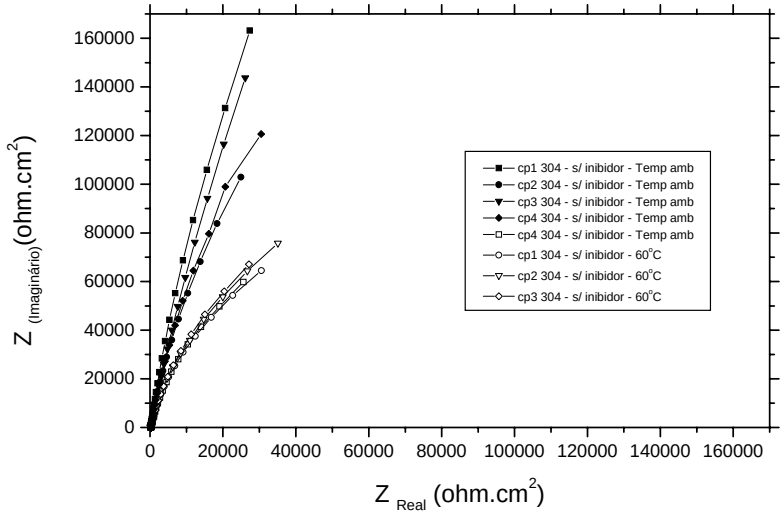

Figura IX: Diagrama de Nyquist aço inoxidável tipo 304 em solução de 1000 ppm de cloreto. Temperatura ambiente e de 60° C

A mesma tendência foi observada na comparação entre os diagramas de Nyquist obtidos nos ensaios de impedância em meio de cloreto isento de inibidores (já apresentados na figura IX) e

em meio contendo cloreto e inibidores, realizados à temperatura ambiente. Os resultados estão apresentados na figura X. Observa-se que a adição dos inibidores mistos em estudo reduz os valores de impedância (parte real e imaginária), quando comparados aos resultados dos ensaios realizados em meio isento de inibidores. As alterações são menos acentuadas do que aquelas apresentadas na figura anterior. Ainda que os ensaios de polarização anódica não tenham revelado alterações no comportamento do material com a adição dos inibidores de corrosão à solução de cloreto, conforme visto na figura II, nota-se aqui um ligeiro decréscimo na proteção oferecida pelo filme passivo formado na superfície do mesmo.

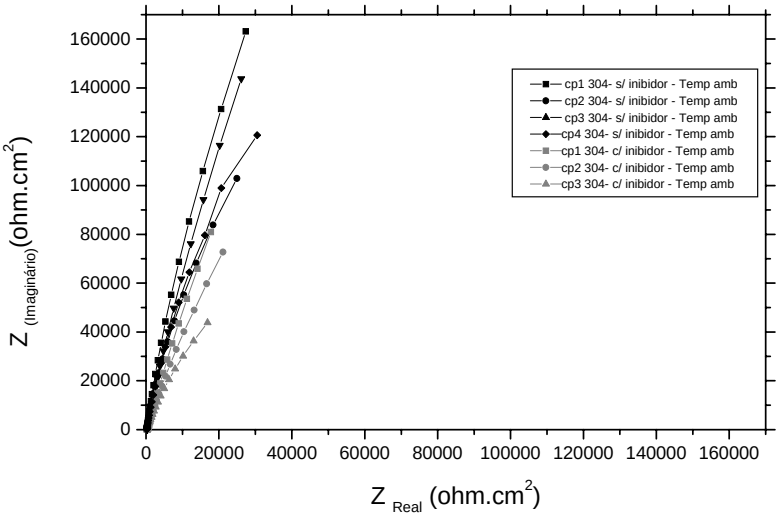

Figura X: Diagrama de Nyquist do aço inoxidável tipo 304 em solução de 1000 ppm de cloreto com e sem inibidor. Temp. ambiente

Diferentemente dos resultados obtidos à temperatura ambiente, de acordo com a figura X, para os ensaios realizados à temperatura de 60° C não se observaram alterações nos diagramas de Nyquist para os dois meios considerados (soluções 1 e 2). As curvas de impedância obtidas são quase superpostas, apresentando um mesmo perfil.

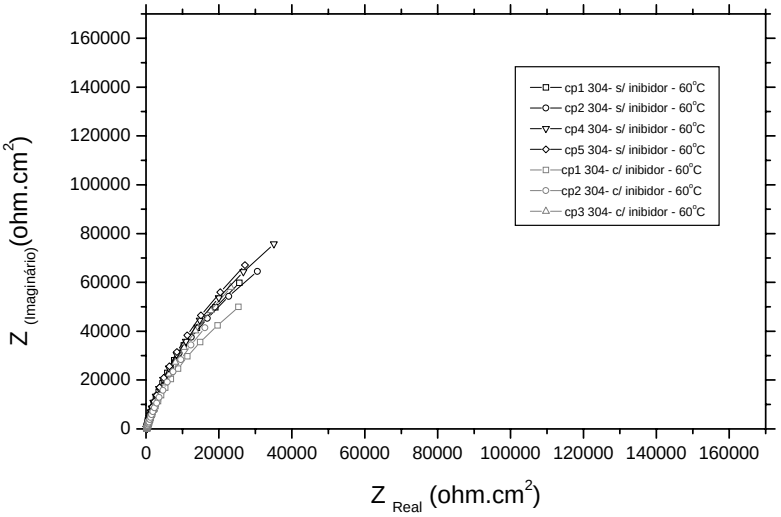

Figura XI: Diagrama de Nyquist do aço inoxidável tipo 304 em solução de 1000 ppm de cloreto com e sem inibidor. 60° C

Assim como nos ensaios de polarização anódica, a figura XII reapresenta os resultados dos ensaios de impedância realizados em meio de cloreto com adição de inibidores, nas duas

temperaturas de estudo. Observa-se uma discreta redução nos valores de impedância para os ensaios realizados à temperatura de 60° C, relativamente aos ensaios realizados à temperatura ambiente. Estes resultados corroboram aqueles obtidos nos ensaios de polarização anódica nas mesmas condições de temperatura elevada e emprego concomitante de inibidores de corrosão, vistos na figura IV.

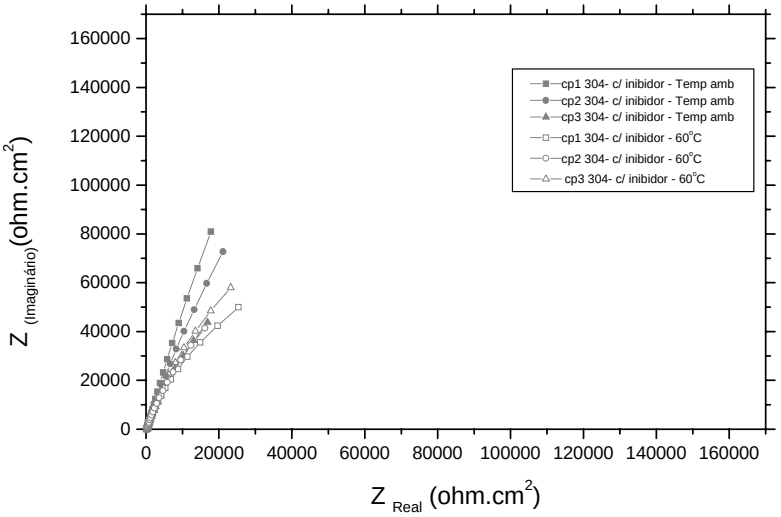

Figura XII: Diagrama de Nyquist do aço inoxidável tipo 304 em solução de 1000 ppm de cloreto com. Temperatura ambiente e de 60° C

3.3- IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA – AÇO INOXIDÁVEL TIPO 316

A figura XIII apresenta os diagramas de impedância eletroquímica para o aço inoxidável tipo 316 em meio de cloreto isento de inibidores de corrosão (solução 1), para as duas temperaturas de estudo. Para os ensaios realizados à temperatura ambiente o material apresenta um comportamento puramente capacitivo, em toda a faixa de freqüência investigada, caracterizado por elevados valores de impedância, indicando que a superfície do material encontra-se passivada no potencial de corrosão. Para os ensaios realizados à temperatura de 60° C, observa-se discreta redução nos valores de impedância, confirmando a perda de resistência à corrosão revelada nos ensaios de polarização anódica, já mostrada na figura V.

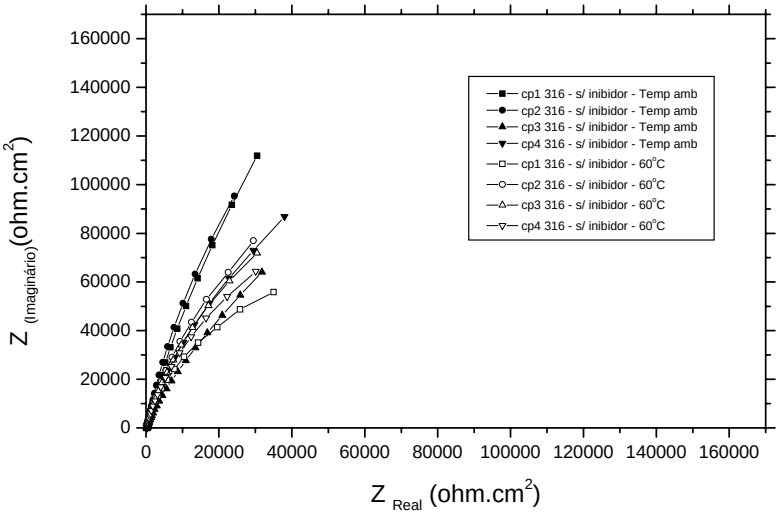

Figura XIII: Diagrama de Nyquist para o aço inoxidável tipo 316 em solução de 1000 ppm de cloreto. Temperatura ambiente e de 60° C

A aplicação de inibidores de corrosão para o aço inoxidável tipo 316 causou pequena redução nos valores da parte imaginária da impedância, conforme se observa nos diagramas de Nyquist da figura XIV, obtidos à temperatura ambiente, para os dois meios em estudo. Estes resultados sugerem uma menor capacidade de proteção do filme passivo, formado na superfície do material, na presença dos inibidores de corrosão.

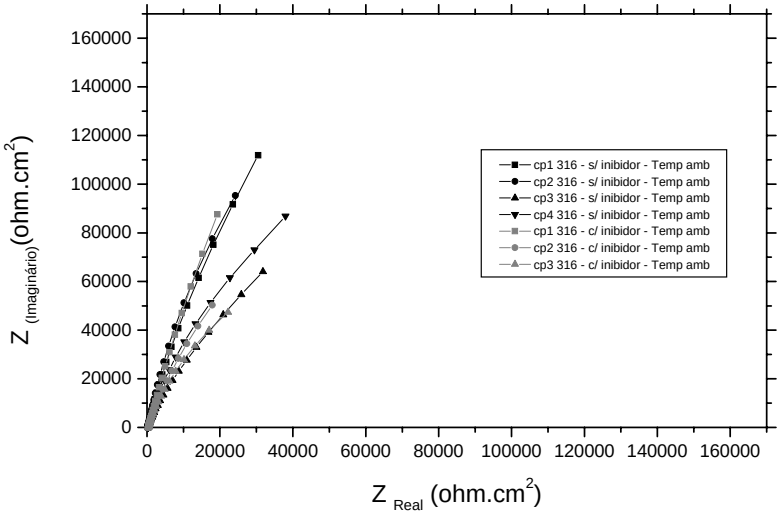

Figura XIV: Diagrama de Nyquist do aço inoxidável tipo 316 em solução de 1000 ppm de cloreto com e sem inibidor. Temp. ambiente

Resultados semelhantes aos obtidos à temperatura ambiente observam-se na temperatura de 60°C, para os mesmos meios considerados, conforme nota-se na figura XV. Os diagramas de Nyquist obtidos em solução de inibidores de corrosão apresentam redução dos valores da parte imaginária da impedância, indicando menor grau de proteção à corrosão por pite no referido meio. Estes resultados estão condizentes com aqueles obtidos nos ensaios de polarização mostrados na figura VII.

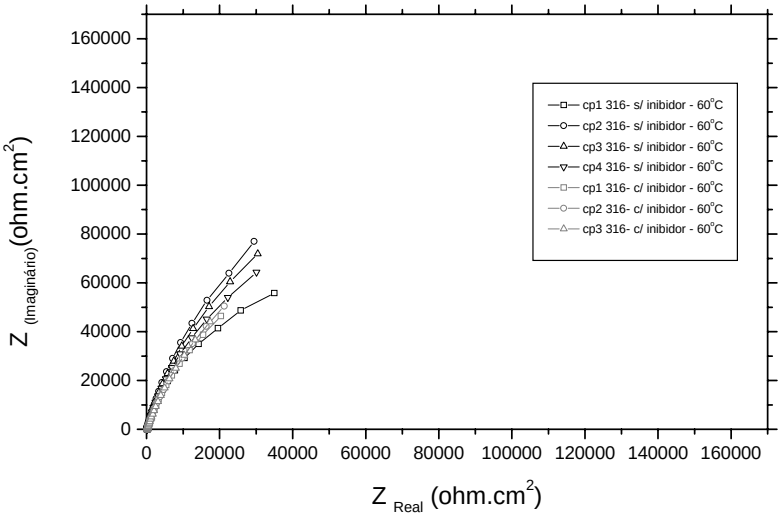

Figura XV: Diagrama de Nyquist do aço inoxidável tipo 316 em solução de 1000 ppm de cloreto com e sem inibidor. 60° C

A figura XVI reapresenta os diagramas de Nyquist obtidos em solução de inibidores nas duas temperaturas de estudo e já mostrados nas figuras XIV e XV, sendo possível comparar o efeito sobreposto das duas variáveis de estudo, que são a temperatura elevada e a adição de inibidores à solução de cloreto. Os resultados indicam uma redução da capacidade protetora oferecida pelo filme passivo formado na superfície na presença de inibidores à temperatura de 60°C. Tendência semelhante foi observada nos ensaios de polarização anódica mostrados na figura VIII.

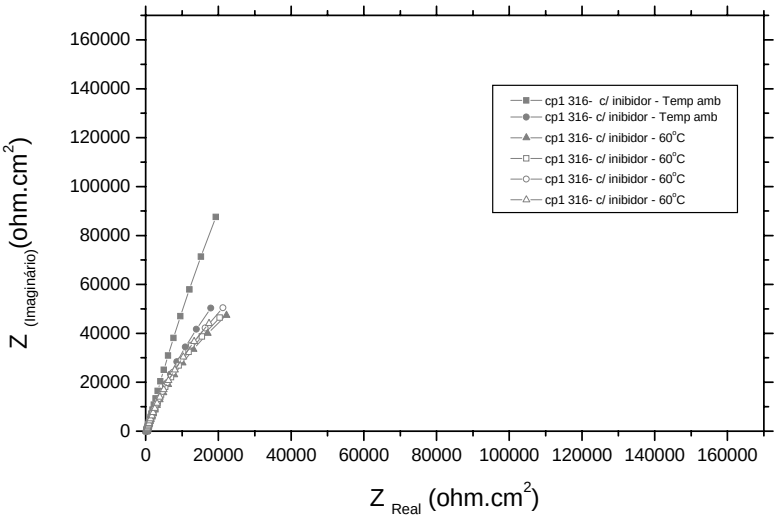

Figura XVI: Diagrama de Nyquist do aço inoxidável tipo 316 em solução de 1000 ppm de cloreto com inibidor. Temperatura ambiente e de 60° C

Conclusões

Os resultados dos ensaios de polarização anódica e impedância eletroquímica dos aços inoxidáveis tipo 304 e 316 indicaram que ambos os materiais têm a sua resistência à corrosão por pites reduzida na presença dos inibidores mistos em estudo, sendo esta perda das características do filme passivo agravada quando se tem um temperatura mais elevada.

Referências bibliográficas

[1] Souza,E.A., *"Avaliação dos inibidores de corrosão de sistemas de resfriamento industrial operando com ciclos de concentração elevados"*, Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2007.