

Copyright 2014, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2014, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Seleção de material de tubos de permutador de calor baseada em ensaios de polarização

André S. Pelliccione^a, Eduardo A. de Souza^b, Gerardo J. A. Perez^c, Jefferson R. de Oliveira^d,
José A. C. P. Gomes^e, Murilo F. Leal^f, Otávio C. Corrêa^g

Abstract

Heat exchanger tubes manufactured in AISI 405 stainless steel failed due to pitting corrosion during operation with cooling water at 60 °C. In this paper is described a study based on anodic polarization tests performed on stainless steels (AISI 405, AISI 430, AISI 444, AISI 316L, UNS 32304, UNS 32205, UNS 32750) to evaluate pitting corrosion resistance. There were also performed electrochemical tests to estimate the corrosion rate of carbon steel. The tests were conducted at 60 °C using the cooling water sampled in the process unit. The main aim of these tests is to indicate alternative materials to be used in the heat exchanger tubes. The results indicated that the stainless steels AISI 444, AISI 316L, UNS 32304, UNS 32205 and UNS 32750 are alternative materials to be used in these heat exchanger tubes.

Keywords: pitting corrosion, material selection, cooling water, polarization testing.

Resumo

Em função de corrosão por pites no lado da água de resfriamento em tubos do feixe tubular de trocador de calor fabricados em aço inoxidável AISI 405, foram realizados ensaios eletroquímicos em corpos de prova dos aços AISI 405, AISI 430, AISI 444, AISI 316L, UNS 32304, UNS 32205, UNS 32750 e aço-carbono, utilizando a água de resfriamento coletada na unidade de processo. O principal objetivo dos ensaios foi avaliar a resistência à corrosão por pites de materiais alternativos para o sistema de resfriamento a água da unidade de processo. Para essa avaliação, foram realizados ensaios de polarização potenciodinâmica a 60°C para os aços inoxidáveis e os resultados comparados com os verificados para o corpo de prova de AISI 405 (material que era utilizado nos tubos do feixe). Esses ensaios de polarização potenciodinâmica consistiram no levantamento de curvas anódicas. Também foi realizado ensaio de resistência de polarização linear a 60°C no corpo de prova de aço carbono para estimativa da sua taxa de corrosão. Os resultados indicaram que os aços inoxidáveis AISI 444, AISI 316, UNS 32304, UNS 32205 e UNS 32750 podem ser materiais alternativos para o feixe tubular do permutador de calor.

Palavras-chave: corrosão por pites, seleção de material, água de resfriamento, curvas de polarização

^{a,d,f} Mestre, Engenheiro de Equipamentos – PETRÓLEO BRASILEIRO S.A.

^b Doutor, Engenheiro Químico, COPPETEC/UFRJ

^c Mestre, Engenheiro de Equipamentos – PETRÓLEO BRASILEIRO S.A

^e Doutor, Engenheiro Metalúrgico, COPPE/UFRJ.

^g Mestre, Engenheiro Mecânico, COPPE/UFRJ

Introdução

Um permutador de calor de uma unidade de processo (resfriador) possuía feixe tubular em aço-carbono com tempo médio de falha de 2 a 3 anos, devido à corrosão que ocorria “sob depósito” no lado voltado para a água de resfriamento.

Portanto, foi realizada substituição do material (aço-carbono) do feixe tubular para aço inoxidável AISI 405 e, também, alteração no projeto das chicanas, objetivando aumentar a velocidade linear do fluido e, conseqüentemente, reduzir a formação de depósitos.

O projeto de alteração da chicana apresentou resultado satisfatório, evidenciado pelo menor acúmulo de depósitos, porém, o feixe apresentou falha devido à corrosão por pites após cerca de 1 ano de operação.

Foi realizada análise da água, sendo encontrada condutividade de 2980 $\mu\text{S}/\text{cm}$, teor de cloreto de 683 ppm e teor de cálcio 302 ppm. A temperatura máxima de operação da água de resfriamento é de 60 °C.

Foi coletada amostra dessa água para realização de ensaios eletroquímicos, com o objetivo de avaliar a resistência à corrosão por pites do AISI 405 e de materiais alternativos, além da estimativa da taxa de corrosão para o aço-carbono.

Revisão Bibliográfica

Sistemas de resfriamento

A água de resfriamento é destinada a absorver e conduzir calor de um equipamento. O processo se aplica às mais variadas indústrias como: petrolíferas, petroquímicas, químicas, siderúrgicas, entre outras. Os sistemas de resfriamento a água classificam-se em três tipos [1],[2]:

- sistemas abertos sem recirculação de água, nos quais a água é descartada após a passagem pelos equipamentos;
- sistemas abertos com recirculação de água (também denominados semi-abertos), nos quais a água após uso é resfriada em uma torre de resfriamento, retornando para uso posterior;
- sistemas de resfriamento fechado com recirculação de água, nos quais a água após o uso é resfriada por meio da troca de calor com um fluido em um circuito fechado.

Sistema de resfriamento aberto com recirculação

Esse sistema emprega torres de resfriamento e tem a finalidade primordial de economizar água (quando comparado com o sistema aberto sem recirculação de água) e possibilitar um tratamento adequado contra corrosão, incrustação e proliferação de microrganismos. A água aquecida nos trocadores de calor e reatores tem seu calor dissipado em torres de resfriamento.

Quando a água quente do sistema entra em contato com o ar, um fluxo espontâneo de calor passa dessa água quente para o ar frio, mas a maior parte do calor é transferida por evaporação da água. Na prática é muito usual se admitir que para uma evaporação de 1% sobre o volume da água circulada tem-se um abaixamento de sua temperatura em 5,5 °C [2].

Este tipo de sistema de resfriamento representa um consumo de água bastante considerável, pois, a maior parte do que é captado é perdida por evaporação e arraste, necessitando de uma reposição contínua.

A perda por evaporação faz com que íons Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} e Cl^- , presentes naturalmente na água, tenham suas concentrações aumentadas no líquido recirculante, até alcançar seu limite de solubilidade. A partir daí, começam a ocorrer incrustações que diminuem a eficiência de troca de calor. Para evitar estas incrustações, parte do líquido recirculante é constantemente purgado de forma que a concentração de sais não alcance o ponto de saturação. Esse processo de reutilizar ou recircular a água no processo é denominado de ciclo de concentração. Atualmente, grande parte dos sistemas de resfriamentos industriais utiliza ciclos de concentração na faixa de 3,0 a 7,0 [4].

Metalurgia comumente empregada e principais mecanismos de corrosão em sistemas de água de resfriamento aberto com recirculação

Materiais comumente empregados em sistemas de resfriamento aberto com recirculação incluem aço-carbono, aços inoxidáveis (geralmente austeníticos, ferríticos ou duplex), ligas de cobre (principalmente latões e ligas cupro-níquel). Em aplicações especiais podem ser utilizados materiais mais nobres, como ligas de níquel e ligas de titânio.

Os mecanismos que podem ocorrer em sistemas de resfriamento aberto com recirculação são corrosão uniforme, corrosão por pites, corrosão por célula oclusa (corrosão sob depósito e corrosão por frestas), corrosão-erosão, corrosão microbiológica, corrosão seletiva, corrosão galvânica, corrosão intergranular e corrosão sob tensão, dependendo da metalurgia empregada e das condições operacionais.

Corrosão por pites [5]

É um dos principais mecanismos que ocorre em sistemas de resfriamento aberto com recirculação.

A corrosão por pites (*pitting corrosion*) é uma forma de corrosão localizada que consiste na formação de cavidades na superfície metálica. Pequenas áreas anódicas são corroídas, enquanto que o restante da estrutura não sofre corrosão (área catódica). Pode ser de difícil detecção, pois não implica uma redução uniforme da espessura. O dano por pite se apresenta como cavidades localizadas que podem se propagar rapidamente, enquanto o restante da superfície permanece intacta. Um componente pode ser perfurado em poucos dias, sem perda significativa de peso na estrutura como um todo ao sofrer corrosão por pites.

Esse mecanismo ocorre em soluções contendo íons cloreto, fluoreto, brometo, etc. e geralmente o ataque ocorre em materiais metálicos que apresentam formação de películas protetoras, sendo que aços inoxidáveis são particularmente sensíveis.

Danos mecânicos no filme passivo; partículas de segunda fase, inclusões e micros segregações; condições de estagnação ou baixa velocidade de escoamento do fluido; pior grau de acabamento superficial e aumento de temperatura são fatores que geralmente aumentam a susceptibilidade à corrosão por pites. Outras características do meio corrosivo também influenciam na corrosão por pites, como o teor de oxigênio e o pH.

A composição química também exerce forte influência. Uma forma de avaliar a resistência à corrosão por pites em aços inoxidáveis é por meio de uma fórmula denominada PREN (*Pitting Resistance Equivalent Number*) que é em função da composição química do material. Uma fórmula amplamente empregada: $PREN = \%Cr + 3,3 \times \%Mo + 16 \times \%N$.

Formas de prevenir a corrosão por pites incluem seleção de material, eliminação de zonas de estagnação, redução da agressividade do meio e utilização de barreiras (revestimentos, pintura, etc.).

Metodologias de avaliação de corrosão por pites

Existem diversas metodologias para avaliação da resistência à corrosão por pites em aços inoxidáveis, em que podem ser citados os ensaios de imersão, como a norma ASTM G48 (*Test Method for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by the Use of Ferric Chloride Solution*); os ensaios eletroquímicos descritos na norma ASTM G150 (*Standard Test Method for Electrochemical Critical Pitting Temperature Testing of Stainless Steels*) e os ensaios de polarização cíclica, ruído eletroquímico, dentre outros.

O ASTM G150 é um ensaio amplamente utilizado para determinação da temperatura crítica de pite (CPT). Esse método consiste em aplicar um potencial de 700 mV/ECS a um corpo de prova em uma solução de 1,0 mol/L de NaCl e variar a temperatura de 1 °C/min, iniciando em 0 °C. A temperatura crítica de pite é aquela em que a densidade de corrente atinge 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Variações do método e demais informações sobre esse ensaio podem ser encontrados na referência [6]. Entretanto, esse método é indicado para aceitação de produtos, desenvolvimento de estudos e controle de fabricação, não sendo destinado para fins de projeto, já que as condições de teste aceleram a corrosão de forma a não simular as condições reais de operação [6].

Nesse estudo não foi realizado o ensaio da norma ASTM G150 para determinação de temperatura crítica dos materiais analisados, pois, além de ser um teste qualitativo, já é conhecida a temperatura máxima de operação da água de resfriamento do equipamento (60 °C) e a concentração de cloreto na água de resfriamento 683 mg/L (683 ppm) é muito inferior à concentração de 1 mol/L de NaCl indicada na norma.

Portanto, foi escolhido o ensaio de polarização anódica na temperatura máxima de operação da água de resfriamento para avaliação da resistência à corrosão por pites dos diversos materiais.

Metodologia

Foram realizados ensaios eletroquímicos de polarização na temperatura de 60 °C na água de resfriamento.

A Tabela 1 indica a matriz de ensaios realizados na água de resfriamento, indicando o material, área do corpo de prova e método de ensaio.

Tabela 1 – Matriz de ensaios realizados

Material	Área do corpo de prova	Polarização anódica (60 °C)	RPL para estimar a taxa de corrosão (60 °C)
AISI 405	0,85 cm ²	X	N.A.
AISI 430	0,59 cm ²	X	N.A.
AISI 444	1,30 cm ²	X	N.A.
AISI 316L	1,71 cm ²	X	N.A.
UNS 32304	0,95 cm ²	X	N.A.
UNS 32205	0,95 cm ²	X	N.A.
UNS 32750	1,32 cm ²	X	N.A.
Aço-carbono	1,50 cm ²	N.A	X

N. A. – não analisado

Ensaio eletroquímicos

a) Ensaio de polarização anódica

Foram realizados ensaios de polarização anódica a 60 °C utilizando um minipotenciostato Palmsens® e software PSTrace 4.2®. Para a manutenção da temperatura de 60 °C foi utilizado um banho termostático (Figura 1).

Foi utilizada célula de corrosão composta de contra-eletrodo de platina, eletrodo de referência de calomelano saturado e eletrodos de trabalho (Figura 1). Portanto, o potencial das curvas levantadas é em relação ao potencial de eletrodo de calomelano saturado (ECS).

Os ensaios foram realizados sem agitação e foi levantada a curva anódica de cada material a partir do potencial de corrosão até o sobrepotencial de 1 V/ECS. Se a densidade de corrente ultrapassasse 200 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, o ensaio era interrompido.

Foi considerado como potencial de pite, o valor em que a densidade de corrente atingisse 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Os pontos foram plotados em intervalos de 0,001V com velocidade de varredura de 0,00033 V/s. Esperou-se o tempo de uma hora para estabilização do potencial de corrosão em cada ensaio.

Todos os ensaios foram realizados em duplicata e as curvas encontradas foram similares para cada material. Em função da relevância, foram incluídas nesse trabalho as duas curvas dos materiais que apresentaram corrosão por pites, segundo o critério definido. Para os materiais que não apresentaram pites, foi incluída apenas uma curva e seus resultados.

b) Ensaio de polarização para estimativa de taxa de corrosão para o aço carbono.

Também foi realizado ensaio a 60 °C para estimar a taxa de corrosão para o aço carbono, sendo levantadas 3 curvas:

- curva de resistência de polarização – traçada com variação de potencial de -0,010 V/ECS a 0,010 V/ECS em relação ao potencial de corrosão;
- curva catódica – traçada com uma variação de potencial de -0,200 V/ECS em relação ao potencial de corrosão;
- curva anódica – traçada com uma variação de potencial de +0,200 V/ECS em relação ao potencial de corrosão.

Os pontos foram plotados em intervalos de 0,001 V/ECS com velocidade de varredura de 0,00033 V/s.

As taxas de corrosão foram calculadas segundo o método de resistência de polarização linear, baseado nos valores da resistência de polarização e coeficientes de Tafel, verificados nas curvas levantadas.



Figura 1 – Potenciostato, célula de corrosão e banho termostático utilizados para realização dos ensaios eletroquímicos

Avaliação da amostra após término dos ensaios

As amostras foram analisadas por meio de inspeção visual. Também foram observadas com maior ampliação por meio de microscópio confocal modelo ZEISS LSM 710 para medição das profundidades de pites. As imagens das amostras que não apresentaram pites, não foram incluídas nesse trabalho.

Resultados e discussão

Ensaio de polarização anódica

Os resultados dos ensaios de polarização anódica estão mostrados nas Figuras de 2 a 10 e os resultados do ensaio para estimativa de corrosão do aço-carbono estão mostrados nas Figuras 11 e 12.

Ensaio 1 – AISI 405

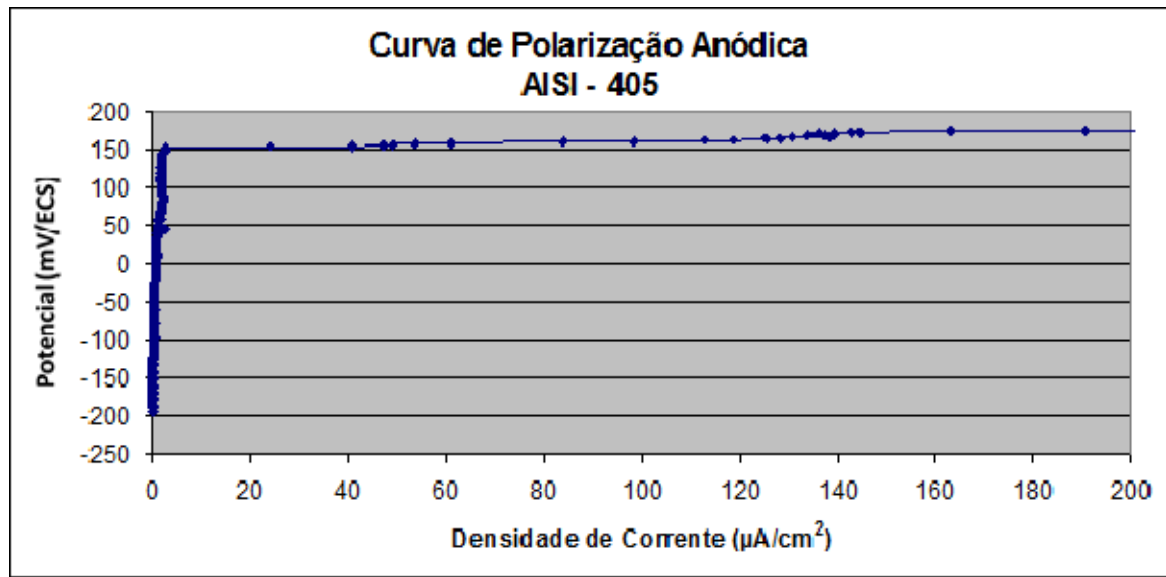


Figura 2 – Curva anódica para o aço inoxidável AISI 405 apresentando potencial de pite de 160 mV/ECS

Ensaio 2 – AISI 405

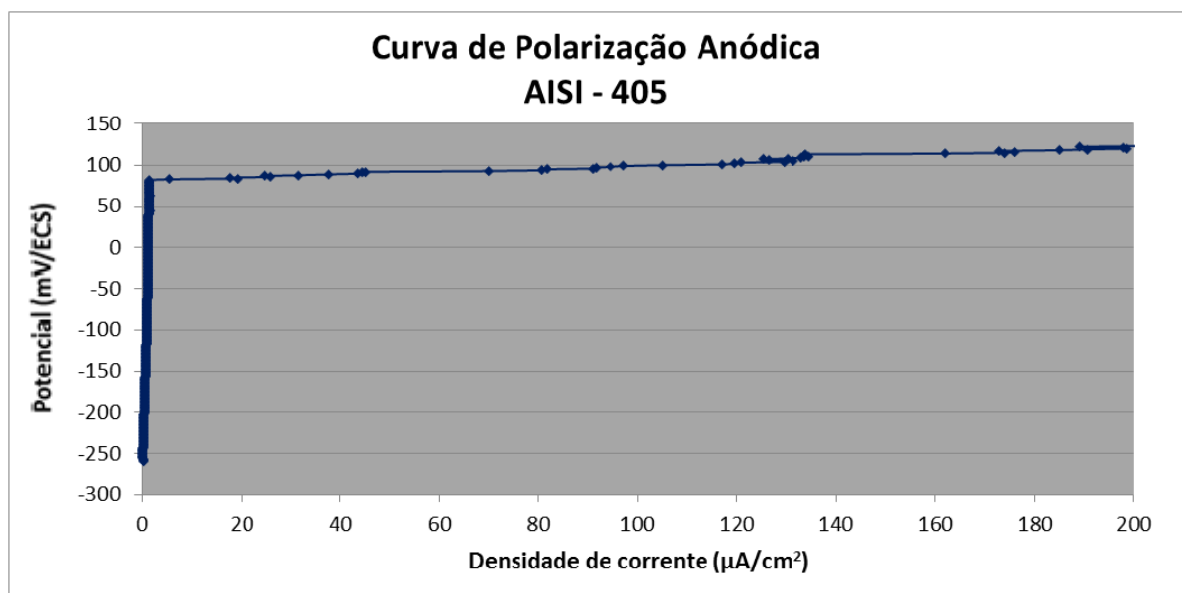


Figura 3 – Curva anódica para o AISI 405 apresentando potencial de pite de 99 mV/ECS

Ensaio 3 – AISI 430

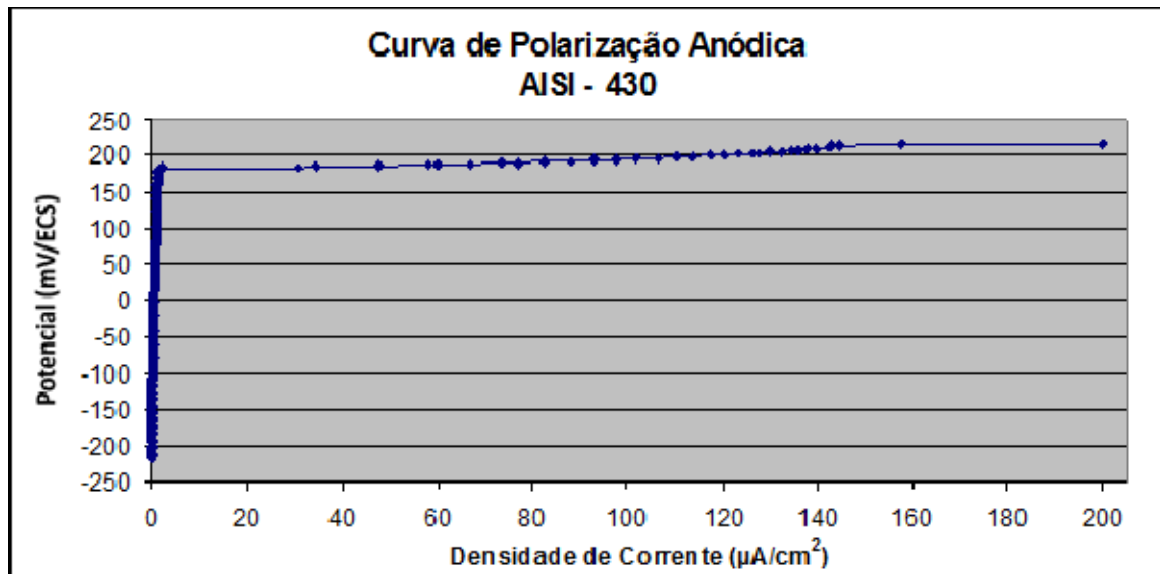


Figura 4 – Curva anódica para o AISI 430 apresentando potencial de pite de 196 mV/ECS

Ensaio 4 – AISI 430

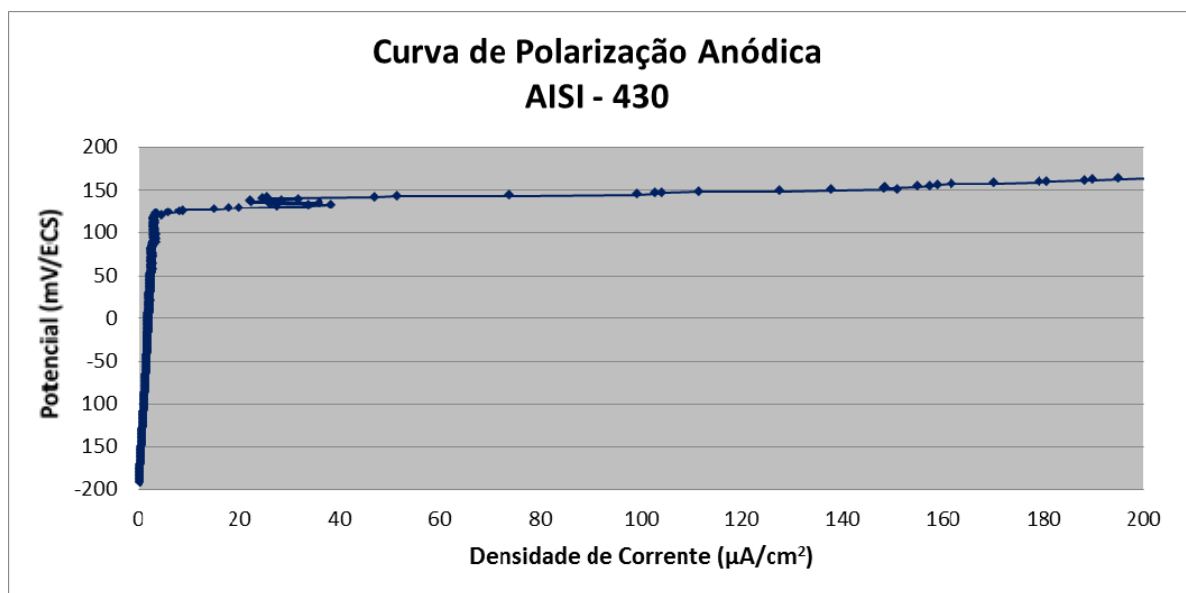


Figura 5 – Curva anódica para o AISI 430 apresentando potencial de pite de 148 mV/ECS

Ensaio 5 – AISI 444

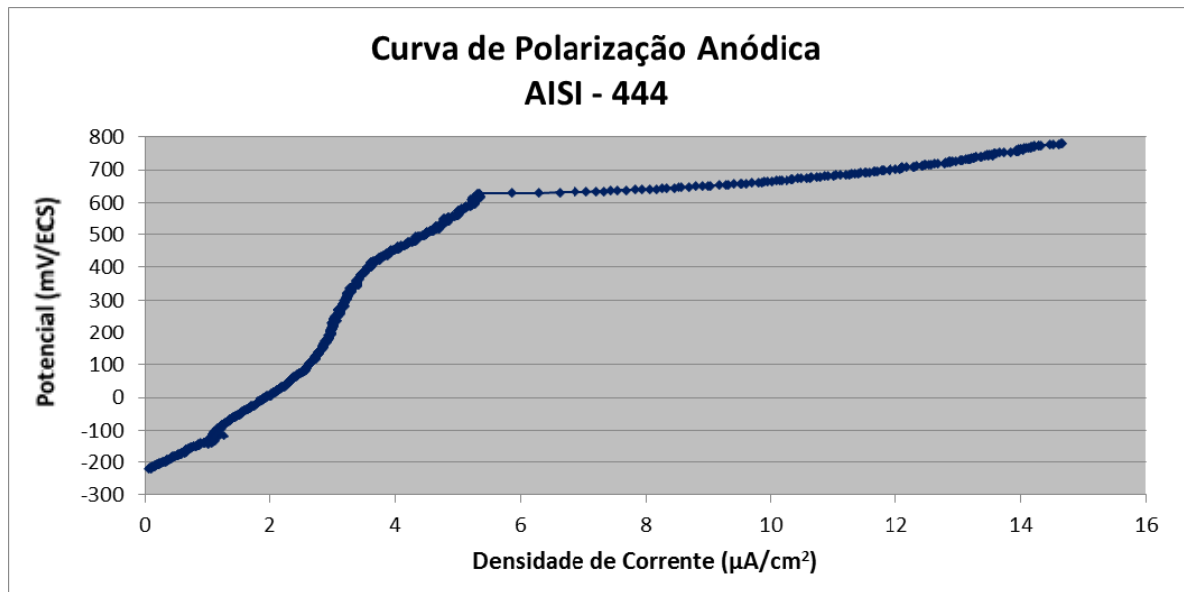


Figura 6 – Curva anódica para o AISI 444

Ensaio 6 – AISI 316L

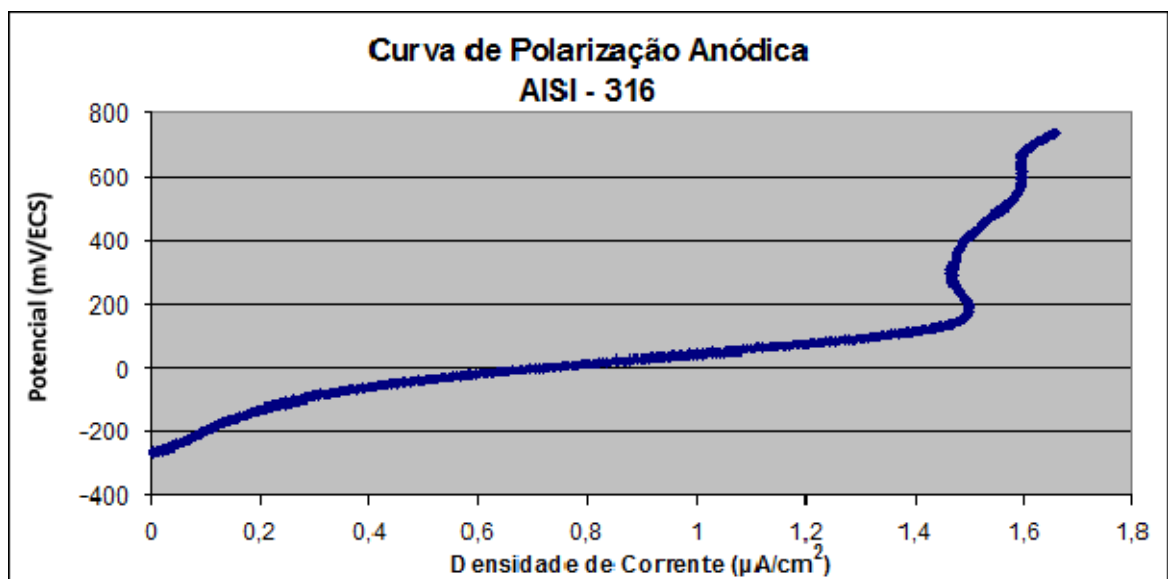


Figura 7 – Curva anódica para o AISI 316L

Ensaio 7 – UNS 32304

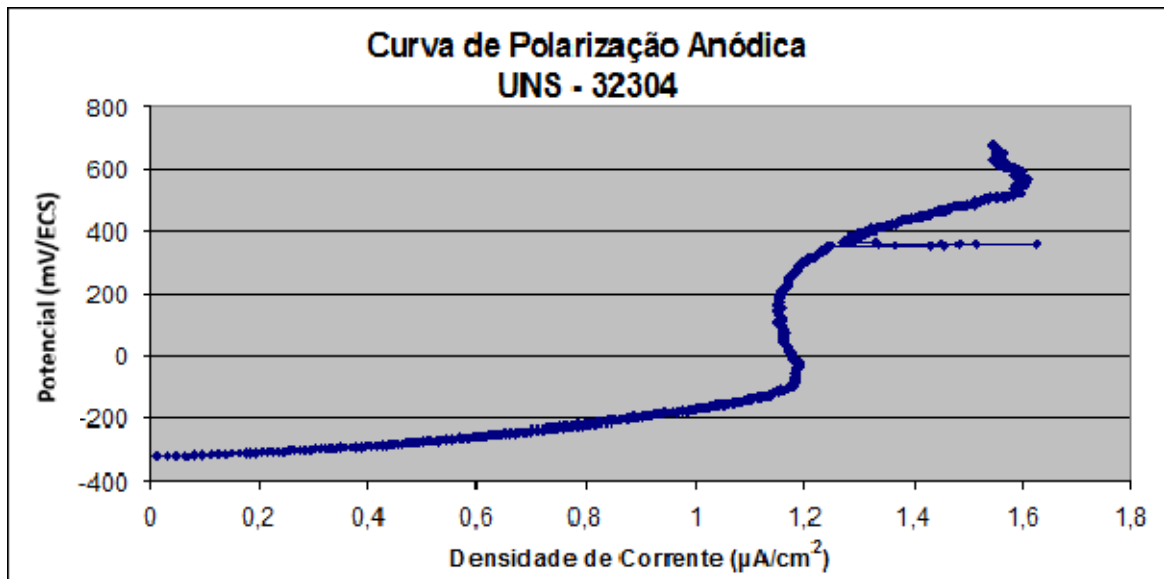


Figura 8 – Curva anódica para o UNS 32304

Ensaio 8 – UNS 32205

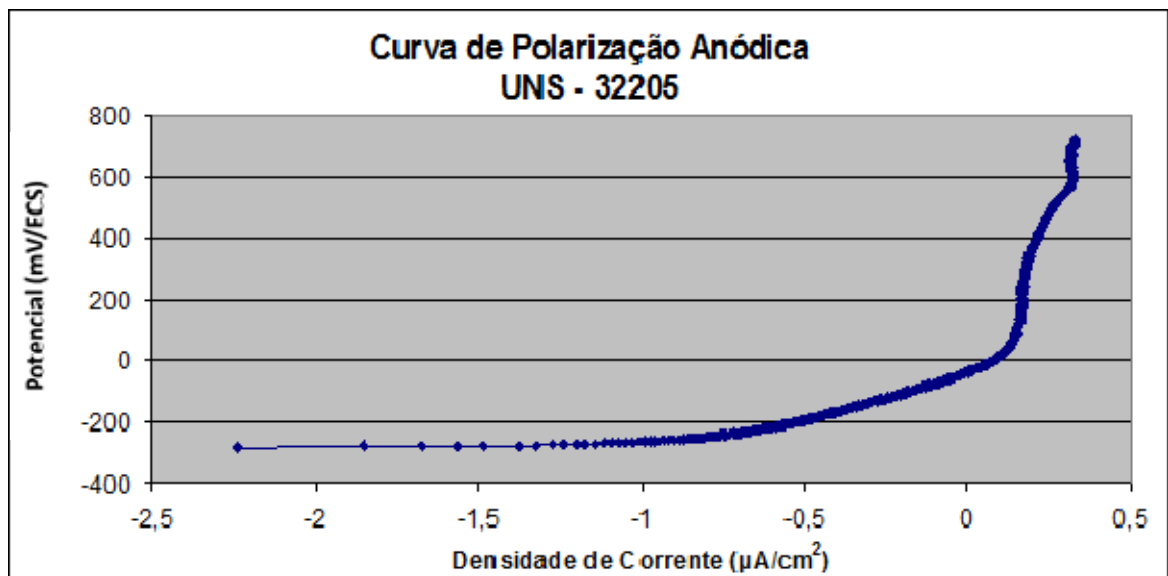


Figura 9 – Curva anódica para o UNS 32205

Ensaio 9 – UNS 32750

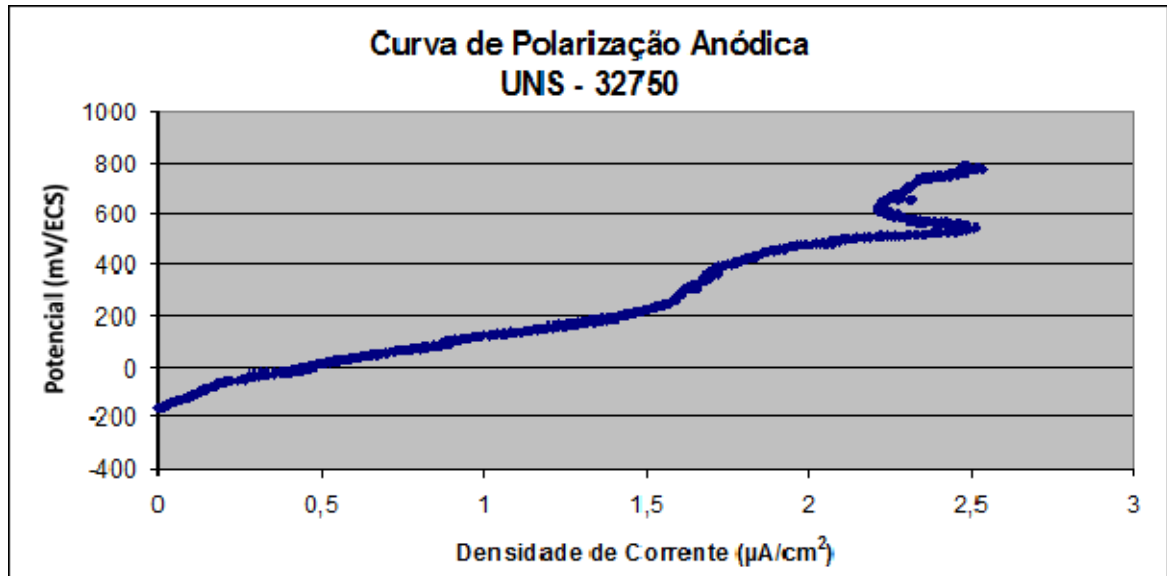


Figura 10 – Curva anódica para o UNS 32750

Ensaio de polarização para estimativa de taxa de corrosão para o aço carbono.

Ensaio 10 – Aço carbono

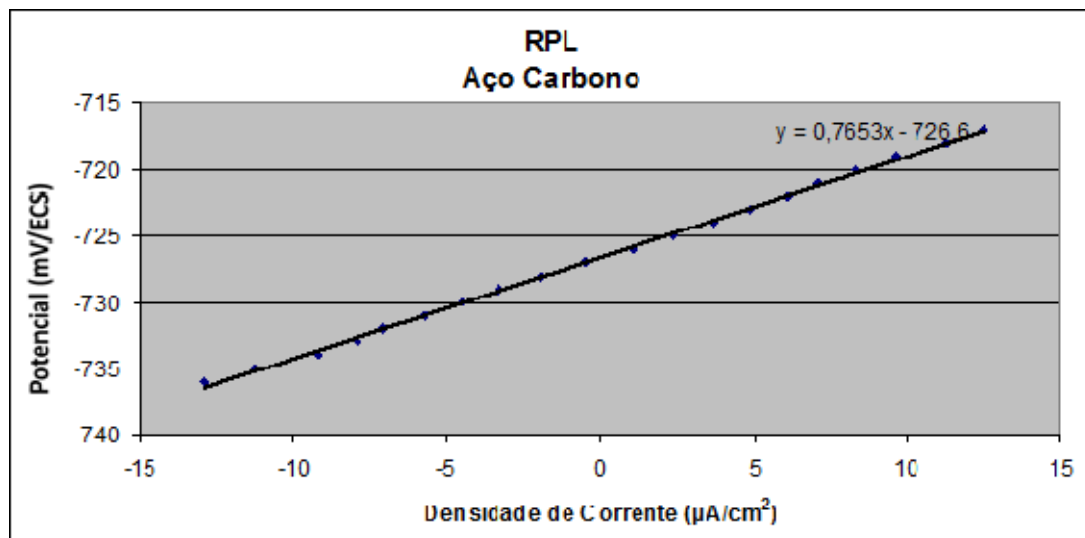


Figura 11 – Curva de resistência de polarização para o aço-carbono

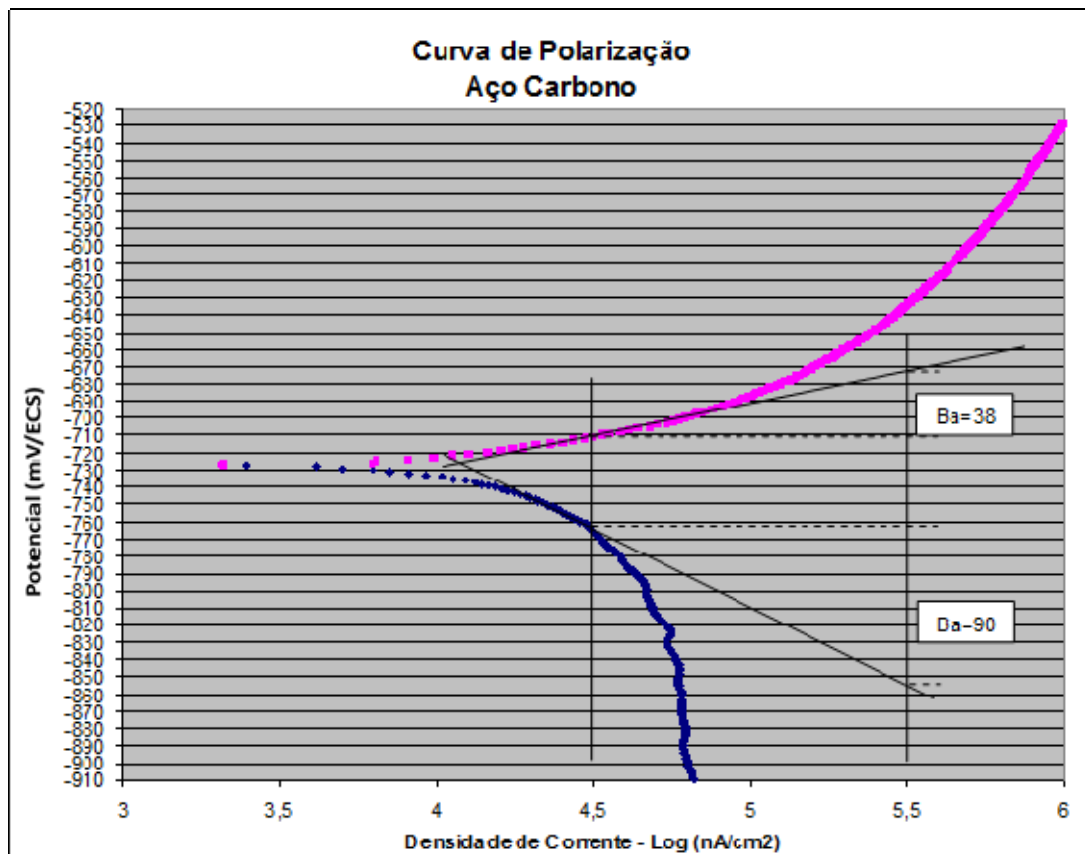


Figura 12 – Curva anódica e catódica

Taxa de corrosão calculada: 0,17 mm/ano (6,7 mpy)

Os resultados encontrados, referentes aos ensaios de polarização anódica e à estimativa de taxa de corrosão são descritos na Tabela 2.

Tabela 2 – Resultados encontrados nos ensaios de polarização

Ensaio	Material ensaiado	Potencial de corrosão (mV _{ECS})	Potencial de pite ¹ (mV _{ECS})	Estimativa de taxa de corrosão mm/ano (mpy)
1	AISI 405	-195	160	N.A.
2		-259	99	N.A.
3	AISI 430	-218	196	N.A.
4		-193	148	N.A.
5	AISI 444	-220	Não apresentou	N.A.
6	AISI 316L	-263	Não apresentou	N.A.
7	UNS 32304	-321	Não apresentou	N.A.
8	UNS 32205	-282	Não apresentou	N.A.
9	UNS 32750	-163	Não apresentou	N.A.
10	Aço-carbono	-726	X	0,17 (6,7)

N. A. – não analisado

¹Foi considerado como potencial de pite o valor em que a densidade de corrente atingiu 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Características observadas nas amostras após realização dos ensaios eletroquímicos

Foi observado nos corpos de prova de dos aços AISI 405 e AISI 430 pites de corrosão após a realização de polarização anódica (Figura 13).

Nos demais corpos de prova (aços AISI 444, AISI 316, UNS 32304, UNS 32205 e UNS 32750) não foram observados pites de corrosão após realização de polarização anódica, conforme as Figuras de 14 a 16.

Os corpos de prova de aço carbono apresentaram corrosão, conforme a Figura 17. Foi verificado que durante o período de 1 hora para estabilização do potencial de corrosão, os eletrodos de trabalho de aço carbono já apresentaram evidências de dissolução anódica.



Figura 13 – Aços AISI 405 e AISI 430 – Foram observados pites de corrosão



Figura 14 - AISI 444 - Não foram observados pites de corrosão



Figura 15 - AISI 316 e UNS 32304 – Não foram observados pites de corrosão



Figura 16 - UNS 32205 e UNS 32750 – Não foram observados pites de corrosão

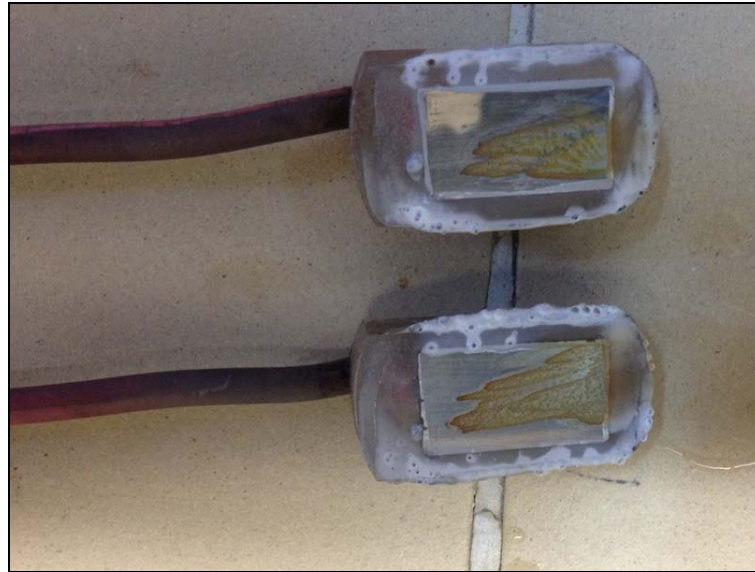


Figura 17 - Aço carbono com evidência de corrosão

Os aços inoxidáveis AISI 405 e AISI 430 apresentaram corrosão por pites na condição de ensaio realizado, não sendo indicados como alternativa para o feixe tubular do permutador de calor P-231304.

Os aços inoxidáveis AISI 316L, UNS 32304, UNS 32205 e UNS 32750 não apresentaram corrosão por pites na condição de ensaio realizado, sendo esses aços alternativas para o feixe tubular do permutador de calor. É importante ressaltar que o AISI 316 pode sofrer corrosão sob tensão, em temperaturas acima de cerca de 50 °C, dependendo do teor de cloreto e nível de tensão.

Considerando que o projeto de alteração no permutador de calor para minimizar deposição seja satisfatório, a vida esperada para o feixe em aço carbono irá aumentar. Porém, conforme evidenciado no ensaio eletroquímico, o aço carbono apresentou taxa de corrosão uniforme de 0,17 mm/ano, sendo considerada uma taxa moderada, conforme classificação da NACE RP0775.

Análise por meio de microscopia confocal

Foi realizada medição de profundidades de pites por meio de microscópio confocal nas amostras de AISI 405 e AISI 430 que apresentaram corrosão por pites após realização de ensaios de polarização, conforme Figuras de 18 a 23. A profundidade dos pites encontrada para ambos os materiais foi de cerca de 90 µm.

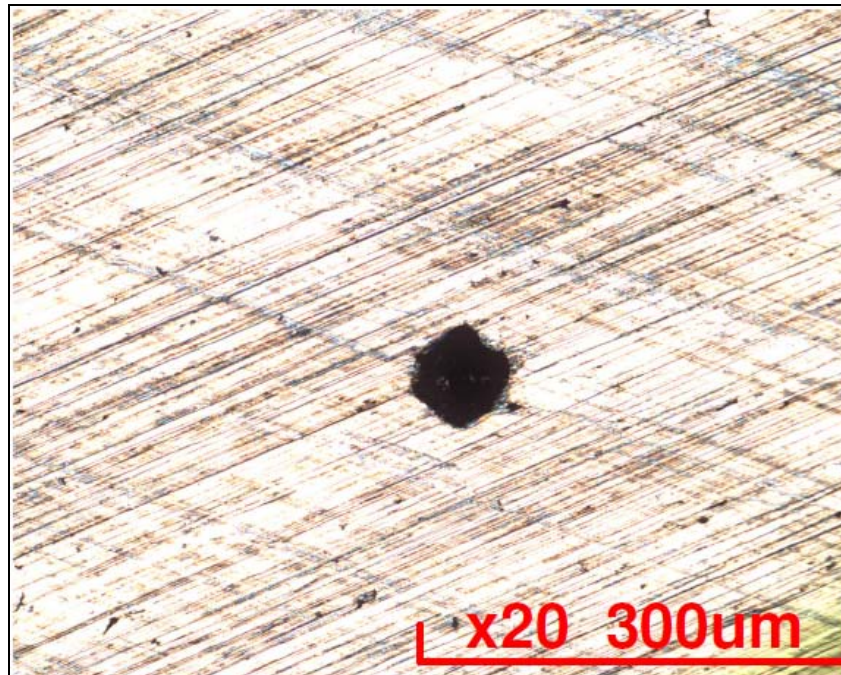


Figura 18 – Imagem com ampliação de pite de corrosão da amostra de AISI 405 após ensaio de polarização anódica

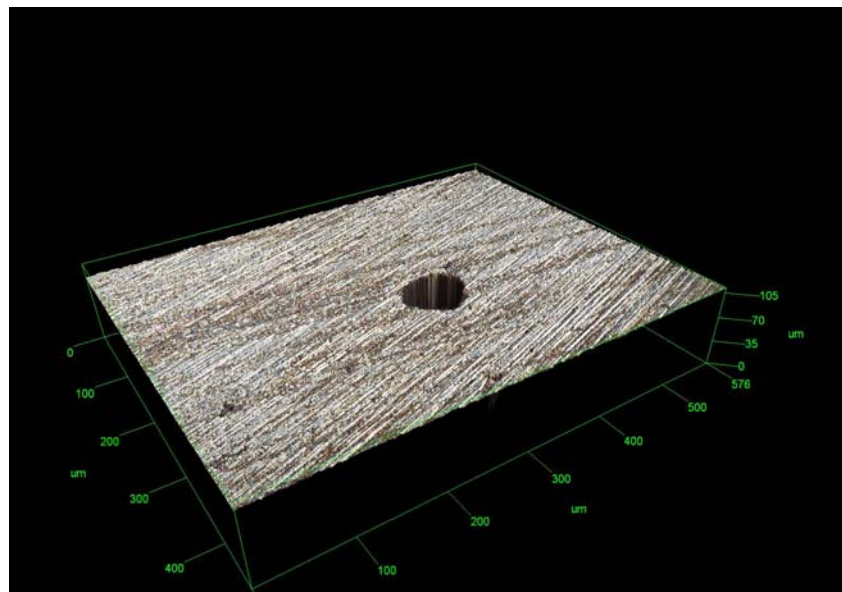


Figura 19 – Imagem 3D do pite de corrosão mostrado na Figura 18

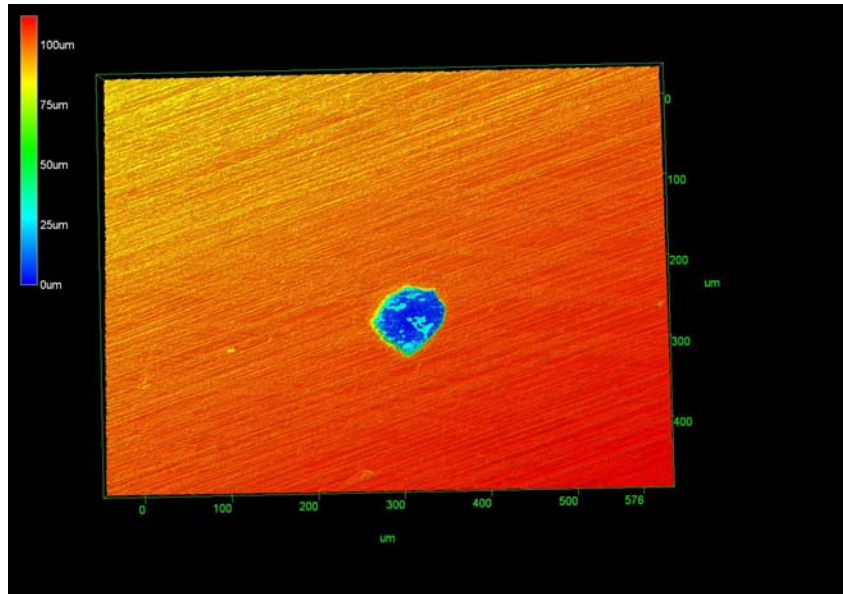


Figura 20 – Mapeamento da profundidade do pite, utilizando imagem 3D da figura anterior

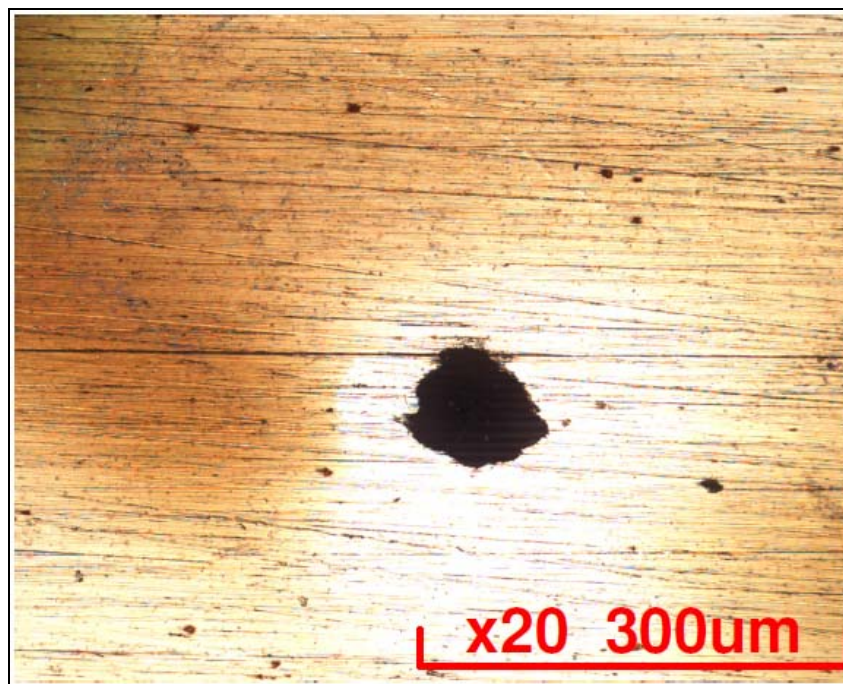


Figura 21 – Imagem com ampliação de pite de corrosão da amostra de AISI 430 após ensaio de polarização anódica

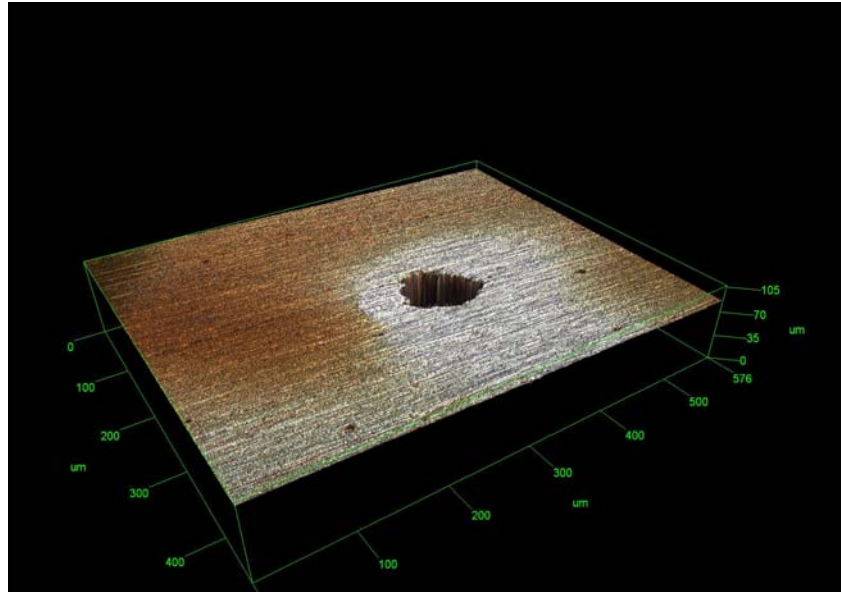


Figura 22 – Imagem 3D do pite de corrosão mostrado na figura anterior

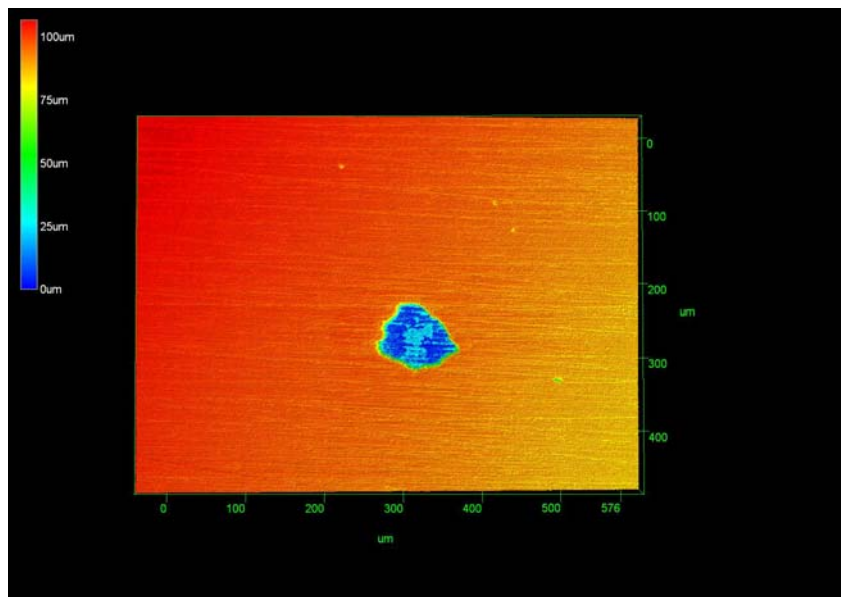


Figura 23 – Mapeamento da profundidade do pite, utilizando imagem 3D da figura anterior

Conclusões

- O aço AISI 405 apresentou corrosão por pites nas condições de ensaio definidas com água de resfriamento coletada na unidade de processo, sendo o resultado condizente com o verificado em campo.
- Os aços AISI 430 também apresentaram corrosão por pites nas condições de ensaio definidas, com potencial de corrosão e potencial de pite similares aos do AISI 405, não sendo indicado como alternativa de material.

- Os aços inoxidáveis AISI 444, AISI 316L, UNS 32304, UNS 32205 e UNS 32750 não apresentaram corrosão por pites nas condições de ensaio com a água de resfriamento coletada na unidade de processo, sendo alternativas para o material do feixe tubular do permutador de calor. É importante ressaltar que o AISI 316 pode sofrer corrosão sob tensão em temperaturas acima de cerca de 50 °C, dependendo do teor de cloreto e nível de tensão. Os aços inoxidáveis duplex UNS 32304, UNS 32205 e UNS 32750 são bem mais resistentes à corrosão sob tensão do que o AISI 316, conforme amplamente mostrado em ensaios experimentais. O AISI 444 é imune à corrosão sob tensão por cloreto.
- A taxa de corrosão generalizada do aço carbono resultante de ensaio eletroquímico (0,17 mm/ano) é considerada moderada. Não será desconsiderada a possibilidade de utilização desse material, desde que sejam empregadas medidas para evitar deposição, já que geralmente permutadores de calor que operam com água de resfriamento falham devido à corrosão localizada.
- Se houver alteração nas variáveis de processo, como na temperatura e teor de cloreto, os resultados dos ensaios poderão ser alterados.
- É importante ressaltar que os resultados encontrados nos ensaios não necessariamente serão exatamente os mesmos que os verificados em campo, em função das distintas condições que podem afetar a corrosão por pites, como grau de aeração, velocidade de escoamento, entre outras.

Além disso, deve-se levar em consideração que o processo de crescimento e dissolução do filme passivo é dinâmico e, portanto, a densidade de corrente de passivação é alterada com o tempo, não podendo ser comparada quantitativamente para um caso de longo tempo de exposição. No entanto, polarização anódica pode fornecer indicações preliminares para ensaios mais extensos.

Referências bibliográficas

- [1] JAMBO, H.C.M., FÓFANO, S., 2009, *Corrosão - Fundamentos, Monitoração e Controle*, 1 ed. revisada. Rio de Janeiro. Ciência Moderna.
- [2] GENTIL, V., 2011, *Corrosão*, 6ed. Rio de Janeiro. LTC.
- [3] *Monitoring and Adjustment of Cooling Water Treatment Operating Parameters*, 2009, NACE/EFC Joint Publication, NACE International , Item No. 24238.
- [4] SOUZA, E.A., 2007, *Avaliação de Inibidores de Corrosão para Sistemas de Resfriamento Industrial Operando com Ciclo Elevado de Concentração*, Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [5] PELLICCIONE, A.S., MORAES, M.F., et al., 2013, *Análise de Falhas em Equipamentos de Processo – Mecanismos de Danos e Casos Práticos*, 2ª edição revista. Rio de Janeiro. Editora Interciência.
- [6] ASTM G150-13, *Standard Test Method for Electrochemical Critical Pitting Temperature Testing of Stainless Steels*.