

CORROSÃO DO AÇO SUPERDUPLEX UNS S32750 PARA USO EM PERMUTADORES DE CALOR*

Lucas Coelho da Silva¹
Renata Simões Silveira²
Hélio Marques Kohler³
Lucas Fernandes Marques⁴
José Duarte de Paula Neto⁵

Resumo

Este trabalho tem a pretensão de problematizar a influência da corrosão, sobretudo nos trocadores de calor, e trazer a importância de um estudo prévio detalhado, ressaltando como o desempenho deste equipamento está relacionado ao material utilizado e como esse estudo pode nos abster de grandes dispêndios. Através de ensaios eletroquímicos vamos estudar o comportamento do aço Super Duplex UNS S32750 em diferentes meios corrosivos, com o intuito de avaliar se o nível de corrosão do material é adequado para as condições severas de operação impostas a um permutador de calor.

Palavras-chave: Aço super duplex; Permutador de calor.

CORROSION OF SUPERDUPLEX UNS S32750 STEEL FOR USAGE IN HEAT EXCHANGERS

Abstract

This work has the objective to study corrosion influence, especially in heat exchangers, bringing the importance of detailed previous study, highlighting how the performance of this equipment is related to the material used, and how this study may abstain us from major costs. Through electrochemical tests we will assess the behavior of Super Duplex steel UNS S32750 in various corrosive environments, trying to assess whether material corrosion level is suitable for severe conditions of operation imposed on a heat exchanger.

Keywords: Super duplex steel; Heat exchanger.

- ¹ Engenheiro Mecânico, Mestrando Pela Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- ² Engenheira de Produção, Mestranda Pela Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- ³ Engenheiro Metalúrgico, PhD em Eletroquímica pela Universidade de Montreal, Professor Adjunto, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- ⁴ Engenheiro Mecânico, DNV GL, setor de certificação de materiais e componentes para plataformas e indústria naval, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- ⁵ Estudante de Engenharia Mecânica, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

1.1 O que é Corrosão

Existem várias maneiras de definir o fenômeno da corrosão, uma delas seria: “Corrosão é a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química e eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos” [1].

Neste trabalho, iremos tratar principalmente de metais ou ligas metálicas, mais especificamente do aço Super Duplex UNS S32750. Sendo assim, a definição que mais se adapta é: "A corrosão metálica é o processo inverso ao da obtenção de metais" [1]. Ou seja, corrosão metálica é um processo natural que resulta da inerente tendência dos metais em se converterem à sua forma mais estável, normalmente óxidos. A maioria dos metais, denominados minérios, é encontrada na natureza sob a forma de compostos estáveis como óxidos, sulfetos, e silicatos.

Portanto, durante o processo de extração e refino, é adicionada uma quantidade de energia ao minério para extrair o metal. Energia a qual é cedida por intermédio dos processos metalúrgicos. Essa mesma energia usada na obtenção do metal possibilita o aparecimento de forças capazes de reverter o metal à sua forma primitiva de composto mais estável. Em outras palavras, esta é a razão termodinâmica da espontaneidade das reações de corrosão as quais transformam os metais novamente em compostos, num processo inverso ao metalúrgico.

1.2 A Importância Econômica e Social da Corrosão

Conforme mencionado, a corrosão, em geral, é um processo espontâneo, responsável pela constante transformação dos materiais metálicos prejudicando sua durabilidade e desempenho. É então notório que o controle e o combate aos efeitos nocivos desse fenômeno é de extrema importância, pois os problemas com a corrosão são frequentes e ocorrem nas mais variadas atividades humana como, por exemplo, nas indústrias química, petroquímica, petrolífera, naval, automotiva, nos meios de transportes aéreos, dentre outras diversas áreas.

No mundo inteiro, a corrosão impõe um alto custo pela necessidade de reposição das partes deterioradas, tornando-se um fator de extrema relevância já na fase de projeto de grandes instalações industriais com o intuito de se evitar ou minimizar futuros processos corrosivos. Estima-se que bilhões de dólares poderiam ser economizados se medidas simples e economicamente viáveis fossem usadas na prevenção da corrosão [2].

Para termos uma ideia do prejuízo econômico que enfrentamos, [3] estima-se que $\frac{1}{3}$ da produção mundial dos aços é destinado à reposição de material destruído causado pela corrosão. O último grande estudo, realizado entre os anos de 1999 e 2001 nos Estados Unidos, chamado “Corrosion Cost and Preventive Strategies in the United States of America” desenvolvido pela CCT Technologies Laboratories Inc. com o apoio da FHWA e NACE, estimou um custo total (diretos e indiretos) da corrosão da ordem de US\$ 276 Bilhões, ou seja, 3,1% do PIB EUA.

No Brasil, ainda não existe um estudo oficial de estimativas de gastos sobre a corrosão e sobre técnicas anticorrosivas (incluindo seus produtos). Entretanto, podemos estimar, baseando-se no estudo mencionado, um custo anual (custos diretos e indiretos) da corrosão de aproximadamente 3% do PIB nacional, refletindo o equivalente de R\$ 15 bilhões (baseando-se no PIB 2013 do Brasil, fonte - IBGE). Sob tal situação, as empresas e indústrias passaram a investir muito em qualidade,

visto que o custo operacional imposto por uma parada não programada na produção é gigantesco, acarretando num grande dispêndio de capital.

1.3 Corrosão: As formas e Consequências para o Permutador de Calor

Amplamente utilizado em vários setores da indústria, o trocador de calor, ou permutador de calor são equipamentos destinados a troca térmica entre dois fluidos. O tipo de trocador de calor mais utilizado em aplicações industriais é o de casco e tubos. Neste tipo, um casco envolve um conjunto de tubos, designado feixe tubular, por onde circulam fluidos interna e externamente aos tubos [4]. Sendo assim, é exatamente nesta região, por condições operacionais do próprio equipamento, que o fenômeno da corrosão atinge severamente o permutador de calor, pois os diferentes tipos de fluidos, coexistindo muitas vezes com temperatura e pressão elevadas, podem danificar o material ali exposto.

Como exemplo, a água aquecida, que passa através de coletores que permitem a dissipação de calor para o ambiente, tem uma natureza mais corrosiva quando comparada a água fria. À medida em que a água passa pelo permutador, a corrosão pode ocorrer caso o ambiente da solução seja propício.

Portanto, a caracterização da forma de corrosão auxilia bastante no esclarecimento do mecanismo e na aplicação de medidas adequadas de proteção. Desta maneira, olhando para o equipamento chave de estudo dessa dissertação, o permutador de calor, cuja recorrência deste mal é enorme, as principais formas de corrosão que aparecem são [5]: o desgaste corrosão-erosão (principalmente nos tubos de trocas), desgastes puntiformes (Pitting), corrosão por fresta, corrosão generalizada, corrosão microbiológica a qual ocorre sob a influência de microrganismos (bactérias, fungos e algas), dentre outras formas.

Os materiais mais comuns usados para os tubos de trocadores de calor são os aços ao carbono, os aços inoxidáveis e as ligas de cobre. A corrosão desses metais inclui oxidação do material - referente ao aço ao carbono e inoxidável - e desgaste das paredes por metais à base de cobre.

A corrosão puntiforme, por exemplo, é um tipo especial de corrosão muito comum nos trocadores de calor e pode causar falha rápida do metal usado como tubo de um permutador. Nesse tipo de corrosão, uma pequena região localizada da parede do tubo desenvolve uma área ativa com a remoção da camada protetora. A corrosão começa na região ativa e uma reação eletroquímica impulsiona a ruptura da parede do tubo. A corrosão progride de forma rápida pelas paredes da tubulação em questão de algumas horas.

Um olhar atento e o controle da solução que atravessa os tubos do trocador de calor combinados com um estudo sério do material que o compõe pode prolongar o tempo de serviço do equipamento protegendo-o contra inúmeras falhas e aumentando a vida útil do equipamento. Após uma pequena análise das diferentes formas de corrosão que podem existir em trocadores de calor, as principais consequências que esse tipo de fenômeno acarreta para a “saúde” deste equipamento, podendo colocar toda uma planta industrial em risco operacional são: perda da eficiência térmica, perdas econômicas, perda do produto ou contaminação do mesmo, e perdas de vidas humanas.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O material utilizado foi obtido a partir de tubos de aço inoxidável Super Duplex UNS S32750 com 20 mm de diâmetro externo e 2 mm de espessura, sem emendas, cujas especificações atendem a ASTM A-789/A-789M [6] (Standard Specification for Seamless and Welded Ferritic/Austenitic Stainless Steel Tubing for General Service). Para a confecção dos corpos de prova referentes aos eletrodos de trabalho, primeiramente realizou-se um corte transversal no tubo, cortando-o em dois pequenos tarugos e depois um corte em paralelo, transformando cada seção em dois corpos de provas de formato semi-esférico. Após o corte, retirou-se as rebarbas com uma lima e em seguida as amostras foram lixadas dando um acabamento na sua superfície externa e interna. Ao total, foram criados quatro corpos de provas. Em seguida, com o auxílio de uma furadeira, foi feito um pequeno furo em uma das suas extremidades para a passagem de um fio de cobre, o qual posteriormente foi soldado, com o fim de se obter melhor contato elétrico (maior condução de elétrons) e uma melhor sustentabilidade à amostra. Feito isto, realizamos a pintura dos corpos de prova com tinta Epox (anticorrosiva) deixando uma área exposta, aproximadamente 90 mm², para a realização dos ensaios. A figura 1 abaixo exemplifica como ficou a amostra utilizada para confecção do eletrodo de trabalho utilizado nos ensaios eletroquímicos.

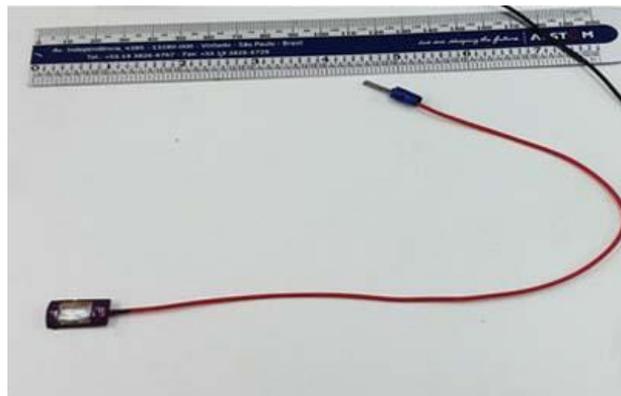


Figura 1. Eletrodo de trabalho utilizado nos ensaios eletroquímicos.

As soluções de estudo foram feitas em meio aquoso com a adição de ácido clorídrico (HCl) em diferentes concentrações. Foram realizados quatro tipos de combinações de soluções de H₂O e HCl.

Para todos os ensaios as soluções descritas estavam a uma temperatura ambiente de aproximadamente 25°C. Todavia, foram feitos dois ensaios com temperaturas diferentes das descritas. Neste caso, utilizou-se a segunda solução para os testes. Com o auxílio de uma resistência elétrica inserida no eletrólito e ligada a uma fonte de energia, aqueceu-se a solução a uma temperatura de 50°C (± 5°C) medindo-se seu pH, posteriormente realizou-se o ensaio eletroquímico. Em seguida, a mesma solução foi aquecida até 70°C (± 5°C), verificando-se novamente o seu pH para a realização do experimento. Em ambos os casos o pH encontrado foi o mesmo. Para o eletrodo de trabalho utilizou-se o eletrodo fixo, conforme a Figura 2.



Figura 2. Visualização de sua superfície metálica

Os eletrodos de referência tem a característica fundamental de manterem o potencial constante durante a medição. Para os ensaios eletroquímicos foi utilizado o eletrodo de Ag/AgCl e para o contra-eletrodo foi usado o mesmo aço do eletrodo de trabalho. Ou seja, para o contra-eletrodo utilizamos o aço inoxidável Super Duplex UNS S32750 com 20 mm de diâmetro fixado na ponta do eletrodo de referência, conforme é mostrado na Figura 3. A figura 4 mostra o aparato experimental montado.

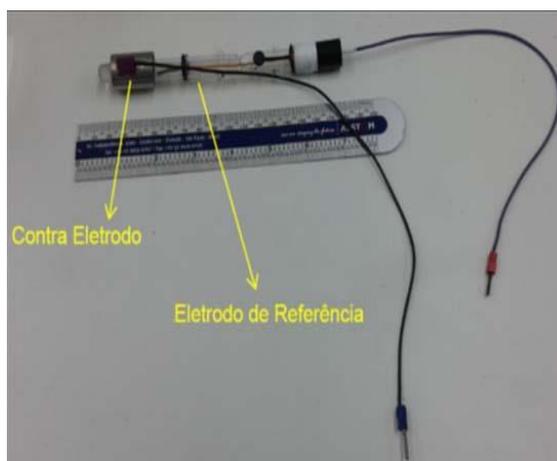


Figura Erro! Nenhum texto com o estilo especificado foi encontrado no documento.. Eletrodo de referência e contra-eletrodo utilizados no experimento eletroquímico.

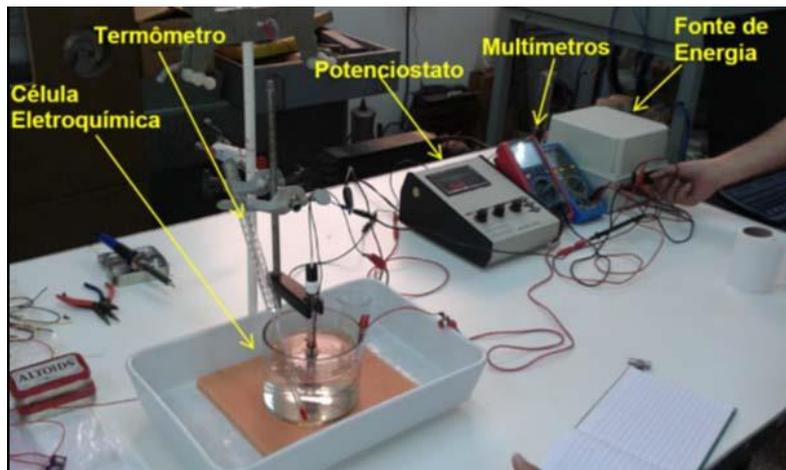


Figura 4. Aparato experimental

A função do potenciostato é aplicar uma rampa de potencial no eletrodo de trabalho da célula eletroquímica e registrar a corrente produzida no circuito. A cada instante, o potencial do contra eletrodo é ajustado de modo que o potencial final do eletrodo de referência em relação ao de trabalho é igual ao potencial imposto à célula. Portanto, com o potenciostato conectado a célula eletroquímica aplica-se uma ddp entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo. Com essa ddp surge um novo $E_{Me+z/Me}$ (potencial de eletrodo) na interface eletrodo / eletrólito. O eletrodo de referência é utilizado para medir o $E_{Me+z/Me}$ e a corrente entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo é registrado pelo potenciostato. A Figura 5 mostra a célula eletroquímica utilizada nos experimentos.

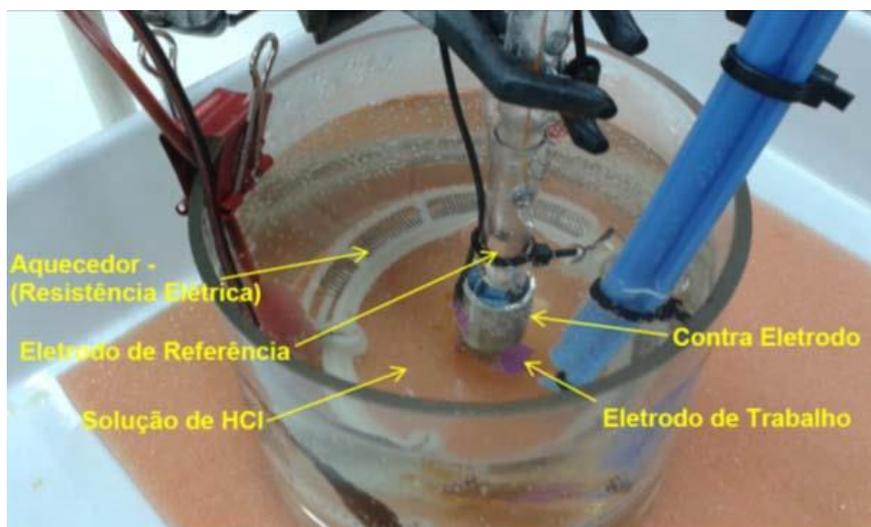


Figura 5. Célula eletroquímica

O Aquecedor (resistência elétrica) mostrado na figura só foi utilizado nos experimentos nos quais se desejava obter temperaturas maiores do que a ambiente. Para o estudo da influência da taxa de corrosão da amostra do Super Duplex UNS S32750 em meio aquoso de HCl, foi utilizado o método de polarização potenciodinâmico. O método consiste em realizar uma eletrólise na qual se utiliza como eletrodo e eletrólito, respectivamente, o metal e o meio, cuja interação se pretende estudar. No método potenciocinético, ou potenciodinâmico, varia-se continuamente o potencial do eletrodo E e registra a variação de Δi , que também varia de uma forma contínua. Os ensaios foram conduzidos em potenciais de

eletrodo controlando a corrente de eletrólise e anotando os valores de potencial em função da corrente.

A influência do pH nas soluções foi analisada e comparada com as correntes de corrosão e com taxas de corrosão medidas em g/m²/ano. O mesmo foi feito analisando-se a influência da temperatura com as densidades de correntes e com as taxas de corrosão encontradas nos experimentos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O gráfico da Figura 6 mostra o comportamento do aço Super Duplex UNS S32750 perante o aumento do pH.

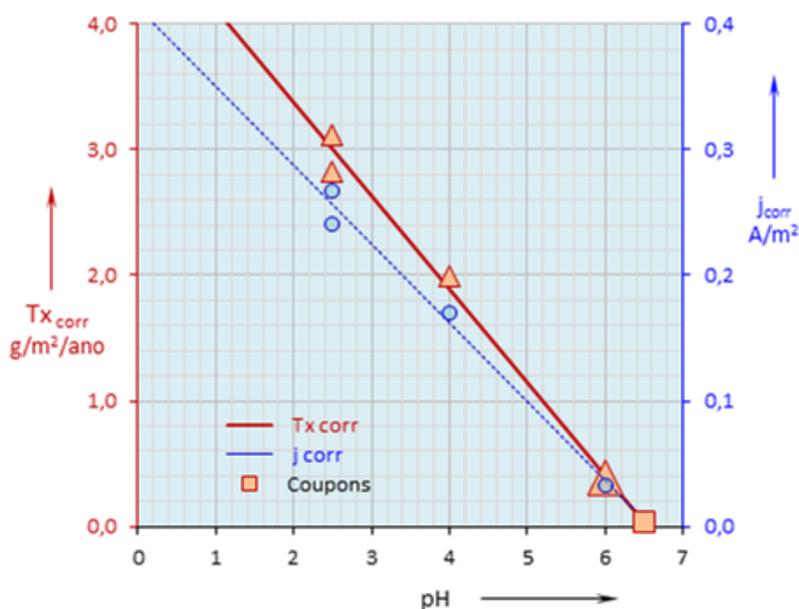


Figura 6. Comportamento da taxa de corrosão do aço superduplex UNS S32750 perante o aumento do pH.

O gráfico da Figura 7 mostra o comportamento do aço Super Duplex UNS S32750 perante o aumento da temperatura.

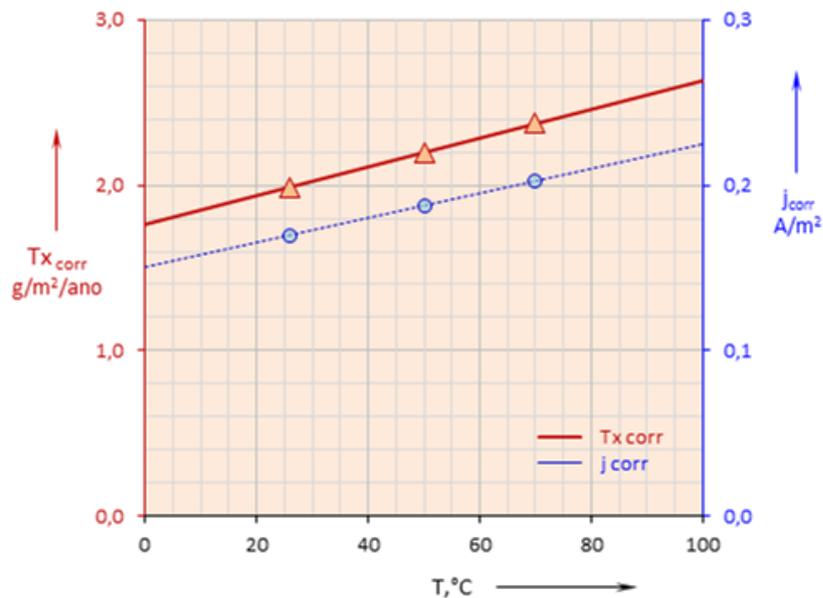


Figura 7. Para um mesmo meio corrosivo o gráfico mostra o comportamento da taxa de corrosão do aço Super Duplex UNS S32750 perante o aumento da temperatura.

Analisando os resultados em todos os experimentos realizados e comparando o potencial obtido com as temperaturas e pH's dos ensaios, resume e resulta-se na Figura 8 abaixo:

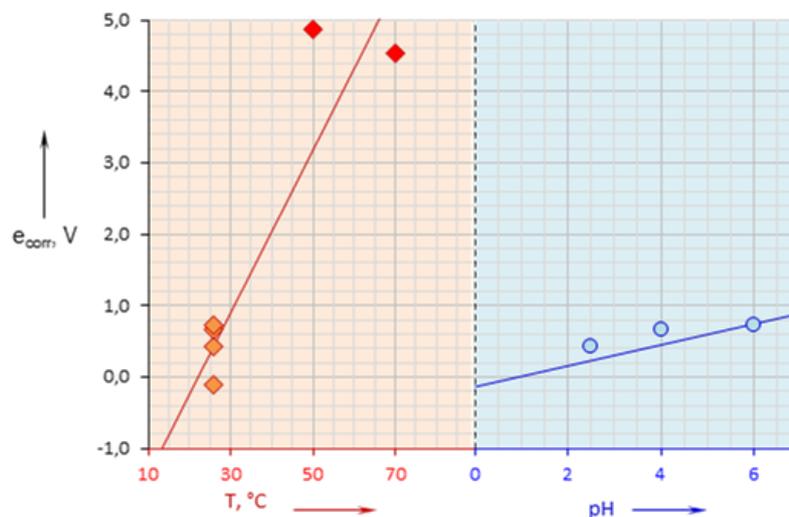


Figura 8. Análise do potencial de corrosão comparado com as temperaturas e o pH's dos experimentos.

Conforme podemos observar no gráfico acima, o potencial de corrosão aumenta com a elevação da temperatura e do pH das soluções. Porém, fazendo a razão entre os potenciais obtidos com as temperaturas e pH's dos ensaios, chegamos a conclusão que o fator que mais contribui para o aumento do potencial de corrosão foi a temperatura, ou seja, quando elevou-se a temperatura de 25°C para 50°C e 70°C o potencial de corrosão aumentou de 0,2220 V para 4,8740 V.

Com os resultados obtidos em laboratório, constatou-se que com o aumento da temperatura nos experimentos a razão entre os potenciais de corrosão obtidos

elevaram em torno de 22 %, enquanto que com o aumento do pH a razão entre os potenciais de corrosão foi de aproximadamente 3,25 %.

4. CONCLUSÃO

Segundo a norma Petrobrás N-466 [7] (Projeto Mecânico de Trocador de Calor Casco e Tubo) Rev. G (2001), complemento da Norma Petrobrás N-253 (8) (Projeto de vaso de Pressão) Rev. K (2010), é descrito ser aceitável taxas de corrosão de até 0,3 mm/ano para materiais utilizados em equipamentos como vasos de pressão, compressores, resfriadores, trocadores de calor, entre outros. Desta forma, baseando-se neste critério, após analisarmos os resultados obtidos nos ensaios químicos de corrosão, podemos afirmar que o material apresentou uma excelente resistência à corrosão, o que nos leva a afirmar que o aço Super Duplex UNS S32750 é adequado para o uso em trocadores de calor e pode ser exposto, com total segurança para o equipamento, em todos os ambientes corrosivos descritos nos ensaios.

Portanto, olhando sempre para o lado mais crítico onde o equipamento pode operar, podemos constatar que em todos os ambientes corrosivos onde o material foi exposto nos ensaios eletroquímicos, realizados em meios ácidos (com pH acima de 4), o aço mostrou um bom desempenho frente a corrosão generalizada sendo recomendável a sua utilização em trocadores de calor com esse tipo exigência.

A temperatura, outro fator importante, exerceu um aumento de 20% nas taxas de corrosão. Porém, quando comparamos os resultados das taxas de corrosão a 50°C e 70°C observamos um aumento de apenas 7%, demonstrando um bom resultado, já que a velocidade de corrosão praticamente não se alterou com a elevação das temperaturas. Esse resultado indica que o material apresenta uma boa resistência à corrosão quando as taxas de temperaturas de elevam.

Portanto, como trocadores de calor operam (na maioria das vezes) sempre com temperaturas bem acima da ambiente, mais uma vez, o aço mostrou ser um ótimo material para a construção de permutadores de calor, por apresentar uma tendência de estagnação de suas taxas de corrosão ao elevarmos a temperatura do meio corrosivo apresentando pequenas variações nas taxas de perda de massa.

Sendo assim, o estudo realizado aponta que o Super Duplex UNS S32750 apresentou ótimas taxas de corrosão generalizada, podendo conduzir o projeto de um permutador de calor a uma espessura menor dos tubos de troca térmica, impactando diretamente em um custo menor de material sem abrir mão da segurança e vida útil do equipamento.

REFERÊNCIAS

- 1 Gentil, V. Corrosão, 4ª Ed. Rio de Janeiro, Ed. LTC. 2003.
- 2 Fontana, M.G. Corrosion Engineering, 3rd. Ed., McGraw-Hill, NY, 1986.
- 3 Tomashov, N.D. Theory of Corrosion and Protection of Metals. The Macmillan Company, New York, 1966.
- 4 Incropera, F. P.; Dewitt, D. P. Fundamentos de Transferência de Calor e de Massa. 6ª.Ed. Rio de Janeiro, Ed. LTC, 2008.
- 5 Callister, Jr., W.D. – Ciência e Engenharia de Materiais. Uma Introdução, 7ª Edição, Editora LTC, 2012.
- 6 ASTM A-789/A-789M - "Standard Specification for Seamless and Welded Ferritic/Austenitic Stainless Steel Tubing for General Service".
- 7 N-466 - "Projeto Mecânico de Trocador de Calor Casco e Tubo" Rev. G (2001).



8 N-253 - “Projeto de vaso de Pressão” Rev. K (2010).