

AVALIAÇÃO DA CORROSÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS EM LICOR AMONIACAL DA PLANTA CARBOQUÍMICA DA COMPANHIA ARCELORMITTAL TUBARÃO ¹

*Fernanda Martins Sousa Dias²
Arnaldo Silva de Oliveira³
Fabrício de Paula Carneiro⁴
Luiz Cláudio Cândido⁵*

Resumo

Embora os aços inoxidáveis austeníticos sejam amplamente utilizados em setores industriais devido ao bom desempenho em muitos meios, são ligas que podem sofrer principalmente corrosão localizada. Aços inoxidáveis são empregados em tubulações de condução de vapor e licor amoniacal da Coqueria da Companhia ArcelorMittal Tubarão. Em função do meio e condições operacionais estes materiais geralmente sofrem intenso ataque corrosivo, principalmente, em regiões soldadas. Este trabalho avaliou as características comportamentais de três aços inoxidáveis austeníticos (AISI: 304L, 316L e 321) em soluções contendo água amoniacal concentrada, empregando-se ensaios eletroquímicos de polarização, e análises de regiões atacadas. Notou-se que o meio amoniacal promoveu intenso ataque nos aços, e que o aço AISI 321 apresentou o pior desempenho nos ensaios de polarização. As regiões de cordão de solda e nas partes com curvaturas das tubulações apresentaram alto grau de corrosão.

Palavras-chave: Aços inoxidáveis; Água amoniacal; Ensaios eletroquímicos

AUSTENITIC STAINLESS STEELS ELECTROCHEMICAL EVALUATION IN AMMONIA ENVIRONMENT OF THE CARBOCHEMICAL PLANT FROM ARCELORMITTAL TUBARÃO COMPANY

Abstract

The austenitic stainless steels are alloys widely used in industrial sectors due to the good performance in many environments. However, they are materials that can mainly suffer localized corrosion. Stainless steels are used in pipes of driving steam and ammonia liquor from the carbochemical plant from ArcelorMittal Tubarão Company. According to the environment and operational conditions, these materials generally suffer an intense corrosive attack, mainly, in weld areas. This study evaluated the behavior characteristics of three austenitic stainless steels (AISI: 304L, 316L and 321) in solutions containing concentrated ammonia water, employing electrochemical polarization tests, and analysis of the attacked areas. It was noted that the ammonia environment promoted an intense attack on the steels, and that AISI 321 steel presented the worst performance on the polarization tests. The fillet weld areas and the curvatures parts from pipes presented a high corrosion level, even to the AISI 316L steel.

Key words: Stainless steels; Ammonia water; Electrochemical tests.

¹ *Contribuição técnica ao 63º Congresso Anual da ABM, 28 de julho a 1º de agosto de 2008, Santos, SP, Brasil*

² *Eng^a Metalurgista; Escola de Minas/UFOP; fernandamsdias@yahoo.com.br*

³ *Aluno de Iniciação Científica do Curso de Engenharia Metalúrgica; Graduando; UFOP; arnaldometalurgia@yahoo.com.br*

⁴ *Eng^o Controle e Automação; ArcelorMittal Tubarão*

⁵ *Eng^o Metal.; M.C.; D.C; Membro da ABM; Prof. Associado I; Grupo de Estudos sobre Fratura de Materiais; Dep. Eng. Metalúrgica e de Materiais – Escola de Minas/UFOP; candido@em.ufop.br;*

1 INTRODUÇÃO

Na produção de coque pela Coqueria da Companhia ArcelorMittal Tubarão são geradas misturas, uma gasosa identificada como gás de coqueria, e outra líquida identificada como mistos, sendo composto principalmente de água amoniacal (98,7%), alcatrão (1,0%) e borra (0,3%). Estes subprodutos passam por diversos processos tais como decantação, filtragem, destilação, e depois de tratados, são utilizados na própria usina, descartados ou vendidos. No caso da amônia, uma das unidades consumidoras é a coluna de destilação, aonde irá recebê-la na forma de água amoniacal concentrada e a transformará em vapor amoniacal a uma temperatura de 110°C para então enviá-la, através de tubulações, para unidade de combustão de amônia. As tubulações de condução de vapor e licor amoniacal foram parcialmente substituídas por sofrerem um processo de corrosão acentuado. Foi empregado anteriormente o aço inoxidável austenítico do tipo AISI 316 e, atualmente, utiliza-se o aço inoxidável austenítico AISI 321 soldado, de custo relativamente elevado, cujo metal de adição é o do tipo AISI 347, onde o processo de soldagem utilizado foi o GMAW (*Gas Metal Arc Welding*).

O fenômeno de corrosão é freqüente e ocorre em diferentes estruturas metálicas. A necessidade de redução de custos e aumento da vida útil de componentes estruturais tem dado impulso às pesquisas básicas aplicadas neste campo tratando ou modificando os materiais para melhorar seu desempenho principalmente sob o aspecto de corrosão.⁽¹⁾

Os aços inoxidáveis austeníticos apresentam boa resistência à corrosão generalizada além de boas características mecânicas. Sua resistência à corrosão deve-se a presença de um filme passivo muito estável e aderente à superfície do material. Este filme forma-se em ambientes aquosos, oxidantes, e a estabilidade do mesmo nos vários meios determina a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis.⁽¹⁻³⁾

Este trabalho avaliou aspectos eletroquímicos de três aços inoxidáveis austeníticos, no estado de entrega (AISI: 304L, 316L e 321), e dois aços de tubulações empregadas na coqueria da companhia, em soluções contendo água amoniacal concentrada, em soluções aquosas contendo NaCl, empregando-se ensaios eletroquímicos de polarização, e análises das regiões degradadas.

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A partir de chapas de aços inoxidáveis austeníticos, no estado de entrega, foram retiradas amostras para análises e ensaios. Duas amostras de tubulações (denominadas 1 e 4) também foram analisadas. A Tabela 1 apresenta a composição química dos materiais analisados; nota-se que se trata de aços inoxidáveis austeníticos. A diferença principal entre os aços do tipo AISI: 304L e 316L é a presença de molibdênio no último, o que lhe confere maior resistência à corrosão por pites; o fato de aparecer na designação a letra L significa ser aço baixo carbono.

Tabela 1 – Composição química dos aços analisados (% peso).

AÇOS	C	Cr	Ni	Mo	Ti	Nb	Mn	Si	Cu	P	S
304L	0,034	18,063	7,910	0,032	0,003	0,013	1,298	0,507	0,042	0,036	0,001
316L	0,031	16,820	10,474	2,118	0,004	0,015	1,537	0,786	0,161	0,002	0,001
321	0,019	17,154	8,788	0,068	0,088	0,014	0,873	0,503	0,057	0,028	0,006
Tubo 1	0,052	17,596	8,908	0,298	0,319	0,019	1,611	0,448	0,402	0,024	0,011
Tubo 4	0,039	17,161	11,166	2,058	0,003	0,012	1,349	0,565	0,074	0,037	0,007

Os materiais foram recebidos na forma de chapas com espessuras de aproximadamente 1mm. As amostras foram lixadas até lixa com granulometria 600 e desengraxadas segundo a Norma ASTM G1/81.⁽⁴⁾ Ensaio eletroquímico foram realizados em um potenciostato PAR, modelo 273A. Foi utilizada uma célula eletroquímica plana, com três eletrodos: eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS), o contra-eletrodo de platina e o eletrodo de trabalho (corpo-de-prova). A área exposta aos meios foi de 1cm². Os eletrólitos utilizados foram soluções contendo água amoniacal concentrada retirada diretamente da planta industrial da companhia e soluções aquosas contendo 3,5% (peso) NaCl, objetivando dados comparativos. Os sistemas (metais/meios) foram mantidos, inicialmente, durante 3600s para estabilização do potencial de corrosão (E_{cor}); posteriormente foram polarizados a partir de 250mV abaixo do E_{cor} , e até 1600mV,, segundo a Norma ASTM G5/82.⁽⁵⁾

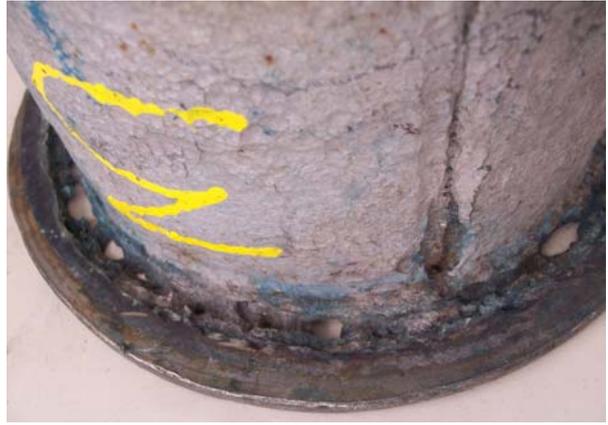
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1(a,b,c,d,e,f,g,h,i,j) mostra algumas peças de aços inoxidáveis corroídas utilizadas em setores da coqueria. Nota-se intenso ataque nas regiões do cordão de solda e, também, nas zonas em que as tubulações apresentam curvaturas, caracterizando uma degradação por corrosão-erosão de acordo com o fenômeno de impingimento [Figura 1(a,e,f)]. Isso ocorre, dependendo do ângulo de curvatura do tubo em praticamente todos os materiais metálicos e, em particular, em aços inoxidáveis, pois a camada passiva fica sendo agredida continuamente com o fluxo de materiais (solução, gases e partículas).

A quantidade máxima de carbono em um aço do tipo AISI 321 é de 0,08% (800ppm), considerada alta, pois geralmente pode promover a precipitação de carbonetos de cromo em contornos de grão, devido ao fenômeno de sensitização, e, por conseguinte, dependendo do meio, corrosão intergranular.



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)



(f)



(g)



(h)



Figura 1 – Fenômeno de corrosão em estruturas metálicas de aços inoxidáveis da coqueria; destaca-se o ataque mais acentuado na região do cordão de solda e zonas de curvaturas de tubulações (fenômeno de impingimento).

De acordo com a Tabela 1 o aço AISI 321, no estado de entrega, possui baixo teor de carbono (0,019%), e não foi estabilizado ao titânio (possui apenas 0,088% Ti). No entanto, analisando, por exemplo, uma tubulação [Figura 1(i,j)] onde foi empregado o aço AISI 321 (denominado Tubo 1 na Tabela 1), com composição química C = 0,052%; Cr = 17,596%; Ni = 8,908%; Mo = 0,298%; Ti = 0,319%, nota-se ataque preferencial na região do cordão de solda. Neste caso o aço não apresenta baixo teor de carbono para prevenir a precipitação de carbonetos de cromo, mas é estabilizado ao titânio; portanto, não deveria apresentar precipitação destes compostos em contornos de grão. O desenvolvimento de heterogeneidade na microestrutura do material deve ter ocorrido em função de diferentes operações de soldagem que são realizadas em cordões de solda em situações de manutenção das tubulações, principalmente, quando ocorrem vazamentos. E ainda, outro aspecto que geralmente promove a corrosão em estruturas metálicas é a inadequada seleção de aços empregados em tubulações de estruturas. Ressalta-se a importância de um projeto adequado para que haja minimização, principalmente, de frestas, no desenvolvimento da corrosão. Na Figura 1(i,j) são destacados (círculo vermelho) pontos em que a tubulação perfurou devido ao ataque corrosivo. Na Figura 1(i) tem-se a parte externa, e na Figura 1(j) a interna; neste caso o ataque ocorreu ao longo do cordão de solda.

As Figuras 2-4 mostram curvas de polarização potenciodinâmica para os diferentes aços em meios contendo soluções com água amoniacal e 3,5% (peso) de NaCl. Nota-se na Figura 2 que os potenciais de corrosão dos três aços são muito próximos em água amoniacal. Quando os sistemas são polarizados anodicamente ocorre intensa dissolução dos materiais (polarizam pouco, o que promove um grande aumento na densidade de corrente e isso indica grande taxa de corrosão). Portanto, o fato do aço AISI 316L possuir molibdênio na sua constituição não lhe confere resistência à corrosão em um meio amoniacal. E ainda pode ser visto nesta figura que o aço AISI 304L apresentou uma menor densidade de corrente de corrosão (nas curvas o ramo catódico é deslocado mais para a esquerda), indicando mais uma vez a não necessidade de emprego de um aço mais caro (AISI 316 ou até mesmo o 316L) em relação ao aço AISI 304L.

Nota-se na Figura 3 que o comportamento dos três aços analisados, em soluções aquosas contendo 3,5% NaCl foi diferente em relação ao meio contendo água amoniacal. Neste caso verificam-se regiões de passivação, principalmente para os aços AISI 304L e 316L. O aço AISI 321 teve um pior desempenho, pois a curva está

deslocada à direita o que indica maior taxa de corrosão. Esse fato pode também ser visto na Figura 4, em que além do aço ter tido menor potencial de corrosão em água amoniacal (indicando ser mais reativo), não apresenta o fenômeno de passivação, e a curva indica densidade de corrente de corrosão muito maior.

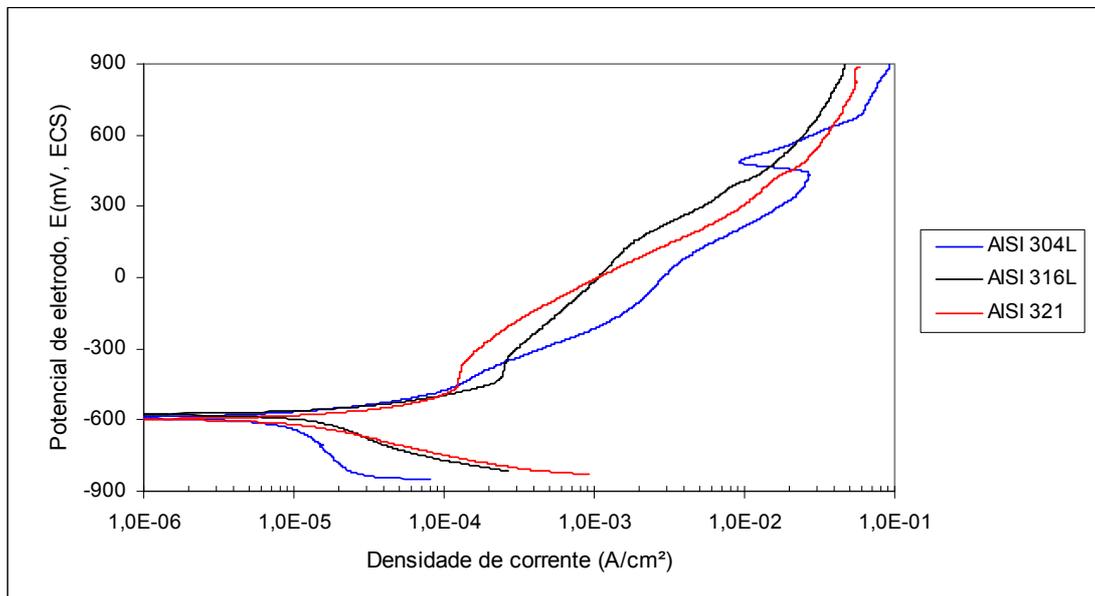


Figura 2 - Curvas de polarização potenciodinâmica; sistemas: aços AISI 304L; 316L; 321/água amoniacal; 0,17mV/s; temperatura ambiente.

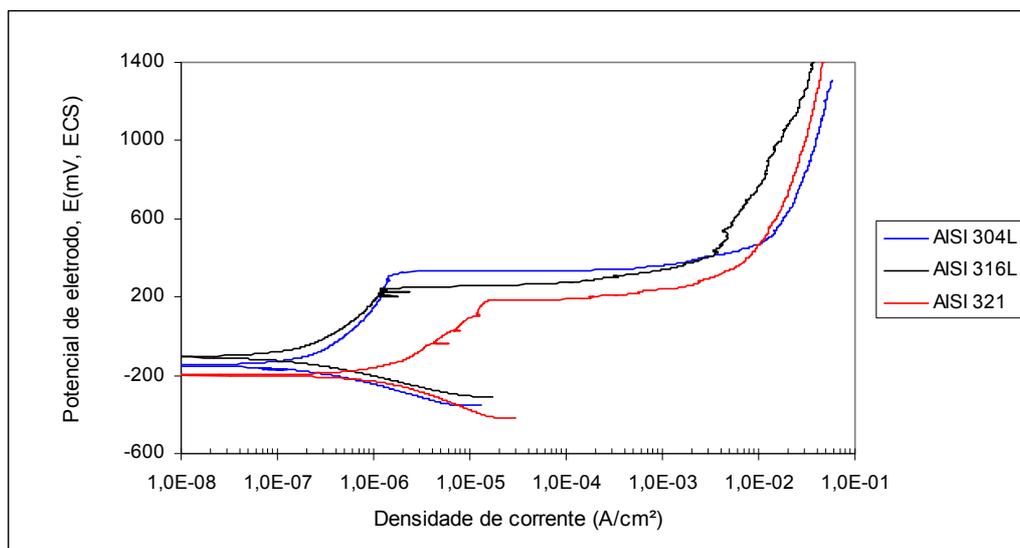


Figura 3 - Curvas de polarização potenciodinâmica; sistemas: aços AISI 304L; 316L; 321/soluções aquosas com 3,5% (peso) de NaCl; 0,17mV/s; temperatura ambiente.

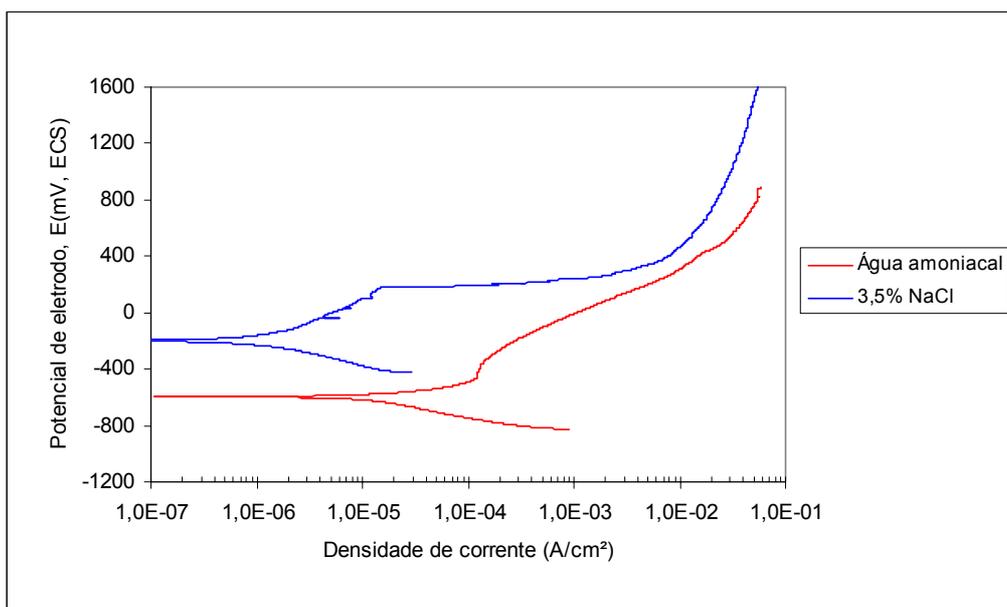


Figura 4 - Curvas de polarização potenciodinâmica; sistemas: aço AISI 321/água amoniacal e soluções aquosas com 3,5% (peso) de NaCl; 0,17mV/s; temperatura ambiente.

Foi ensaiada também uma amostra da própria tubulação [corresponde à Figura 1(e)]. A Figura 5 apresenta as curvas obtidas. Verifica-se que embora a curva para o aço da tubulação (denominado Tubo 4 – Tabela 1) tenha o ramo catódico à esquerda em relação ao aço AISI 321, as densidades de corrente de corrosão são relativamente próximas. Portanto, no geral, os materiais apresentaram além de praticamente o mesmo potencial de corrosão um comportamento muito semelhante em termos de resistência à corrosão. Observa-se na Tabela 1 que o aço denominado Tubo 4 corresponde a um aço do tipo AISI 316L.

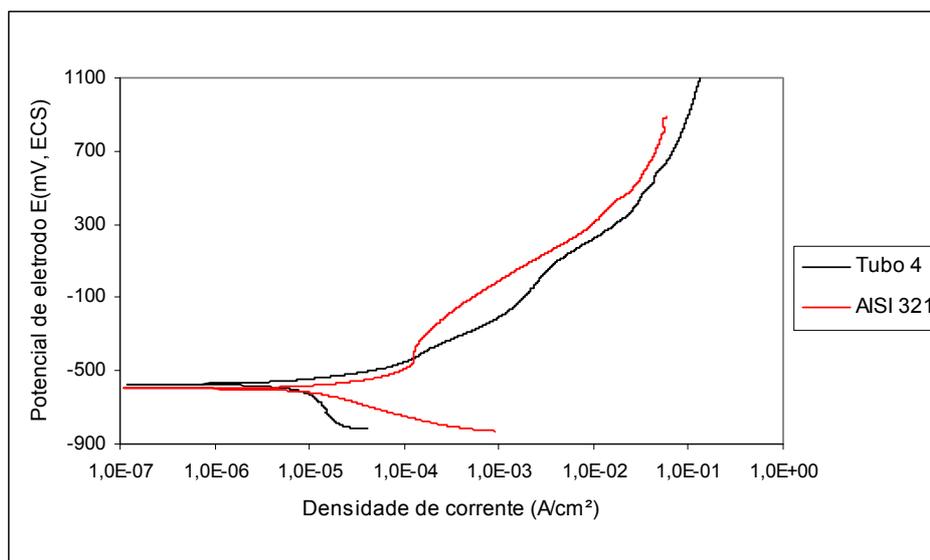


Figura 5 - Curvas de polarização potenciodinâmica; sistemas: aço no estado de entrega do tipo AISI 321 e o de uma tubulação da coqueria (Tubo 4) / água amoniacal; 0,17mV/s; temperatura ambiente.

Nascimento et al.⁽⁶⁾ estudaram a sensibilização em aços AISI 304L, 316L, 321 e 347, e notaram que mesmo os aços inoxidáveis com baixo teor de carbono foram suscetíveis ao fenômeno, principalmente em temperaturas próximas a 500°C. E

ainda, que o efeito de estabilização da liga com nióbio foi mais eficiente do que com titânio e, principalmente, com o emprego de aços inoxidáveis de baixo teor de carbono. Isso explica o comportamento das ligas com ataques nas proximidades de soldas, pois nas regiões de cordões, em função do aporte térmico empregado, com o ciclo térmico atingindo faixas de temperaturas em que carbonitretos podem ser precipitados em contornos de grãos das mesmas, promovendo a corrosão intergranular nos materiais.

4 CONCLUSÕES

- A degradação por corrosão em aços inoxidáveis empregados em tubulações da Coqueria da Companhia ArcelorMittal Tubarão ocorreu intensamente nas regiões soldadas e, também, em zonas internas de curvaturas devido ao fenômeno de impingimento;
- Tubulações que foram reparadas durante manutenção, por soldagem, sofreram ataque corrosivo em regiões próximas aos cordões de solda, mesmo em aço estabilizado ao titânio – caso do Tubo 1;
- Os ensaios de polarização potenciodinâmica mostraram que a água amoniacal é muito agressiva aos aços inoxidáveis analisados; dentre eles, o que apresentou melhor desempenho foi o do tipo AISI 304L. O aço AISI 321 apresentou relativamente maior taxa de corrosão, fato que é mais evidenciado em soluções aquosas contendo íons cloretos;
- Embora o aço correspondente ao “Tubo 4” tenha sido designado inicialmente como sendo do tipo AISI 321, observou-se que o mesmo é do tipo AISI 316L, na análise da composição química, com teor de carbono um pouco maior (0,04%), e no comportamento em corrosão através das curvas de polarização.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Companhia ArcelorMittal Tubarão, a REDEMAT/UFOP e a FAPEMIG pelo apoio no desenvolvimento do trabalho.

REFERÊNCIAS

- 1 CHAWLA, S.L.; GUPTA, R.K. Materials Selection for Corrosion Control. Editora ASM International, 1993, PP. 24-27, 65-73, 128-131.
- 2 ASM INTERNATIONAL, Stainless Steels. 1ª ed., Editor Davis & Associates, 1994.
- 3 SEDRIKS, A. J. Corrosion of Stainless Steels. 2ª Edição, 1996, 437p.
- 4 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM). “Standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens”: G1, Philadelphia - USA, 1981.
- 5 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM). “Standard reference method for making potentiostatic and potentiodynamic anodic polarization measurements”: G5, Philadelphia - USA, 1982.
- 6 NASCIMENTO, A. M., LIMA, A. S., ABREU, H. F. G., DE LIMA-NETO, P. Sensitization evaluation of the austenitic stainless steel AISI 304L, 316L, 321 and 347. Journal of Materials Science, 40 (2005), 139-144.