

AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO EM CORROSÃO DE TUBOS COM COSTURA FABRICADOS DE AÇO INOXIDÁVEL AISI 316L E AISI 444 ¹

Luis Henrique Guilherme ²

Guilherme Beck ³

Marcelo Falcão de Oliveira ⁴

Resumo

A corrosão de tubos com costura utilizados em concentradores de vinhaça de aços inoxidáveis da liga AISI 316L e AISI 444 foi avaliada. Os ensaios foram efetuados conforme ASTM G-31 nas soluções 0,5 M H₂SO₄ e 0,5 M HCl, com duração de uma e duas horas, respectivamente. A caracterização de desempenho foi avaliada com base no cálculo da taxa de corrosão e de análise metalográfica por microscopia ótica (MO). Os resultados evidenciam um melhor desempenho da liga AISI 316L segundo a taxa de corrosão, entretanto, com a ocorrência de corrosão por *pites* no cordão de solda e na ZTA. Foi observado pite na liga AISI 316L, uma liga mais resistente à corrosão que a liga AISI 444. A taxa de corrosão observada para a liga AISI 444 sugere que houve formação de pites, mecanismo caracterizado por apresentar baixa taxa de corrosão por perda de massa, mas não sendo possível identificar visualmente no microscópio ótico, devido à agressividade do meio corrosivo e temperaturas utilizadas. Os testes eletroquímicos são mais sensíveis a medir esse tipo de corrosão, próximas etapa do trabalho.

Palavras-chave: Liga AISI 316L; Liga AISI 444; Corrosão uniforme; Tubo com costura.

CORROSION PERFORMANCE EVALUATION OF WELDED TUBE PRODUCED OF AISI 316L AND AISI 444 STAINLESS STEEL

Abstract

The corrosion of welded tubes used in vinasse concentrators was evaluated. The tests was executed according to ASTM G-31 in solutions of 0,5 M H₂SO₄ and 0,5 M HCl, during one and two hours, respectively. The performance characterization was evaluated by measurement of corrosion rate and analysis in optical microscopy (OM). The results showed a better performance of AISI 316L alloy based on corrosion rate, however, in the weld metal and in heat affected zone occurred pitting corrosion. Pitting corrosion was observed in the AISI 316L alloy, and this alloy is more resistance than AISI 444 alloy. The results about corrosion rate of AISI 444 indicate that the pits occurred, form of corrosion where there is a small mass loss. However, optical microscopy technique did not detect this mechanism of corrosion, due the tests conditions. The next step of this work will use the electrochemistry tests to detect pitting corrosion.

Key words: AISI 316L alloy; AISI 444 alloy; General corrosion; Welded tube.

¹ Contribuição técnica ao 66º Congresso Anual da ABM, 18 a 22 de julho de 2011, São Paulo, SP, Brasil.

² Engenheiro de Produção, Mestrando em Ciência e Engenharia de Materiais - SMM/EESC/USP

³ Graduando em Engenharia Mecânica - EESC/USP

⁴ Engenheiro de Materiais, Dr., Professor da Escola de Engenharia de São Carlos - EESC/USP

1 INTRODUÇÃO

Devido às severas condições de serviço nas indústrias de processamento, tais como altas temperaturas e contato com fluidos que possuem alto grau de corrosividade, os equipamentos de processo são fabricados com materiais que combinam boas propriedades mecânicas com excelente resistência à corrosão.^(1,2) De acordo com Roberge,⁽³⁾ além das propriedades mecânicas e resistência à corrosão, os materiais utilizados nos equipamentos devem possuir outras qualidades como boa soldabilidade. Dentre os materiais que reúnem estas características, segundo Sedriks,⁽⁴⁾ destacam-se os aços inoxidáveis.

Para solucionar um problema atual das usinas de açúcar e álcool desenvolveu-se um equipamento para a concentração da vinhaça, resíduo do processo de destilação do álcool que de acordo com Pinto⁽⁵⁾ “caracteriza-se como um resíduo rico em matéria orgânica e potássio, relativamente pobre em nitrogênio e carente de fósforo. Além destes elementos, apresenta teores apreciáveis de cálcio, magnésio e enxofre”. Ainda destaca-se a elevada condutividade associado à presença de cloretos, sulfatos e sulfetos; fatores que influenciam na corrosividade do resíduo.⁽⁶⁾

Um dos mecanismos de corrosão mais atuantes na indústria é a uniforme (cerca de 18%), e esta também favorece a iniciação de outras formas de corrosão.^(3,4,7) A corrosão uniforme é caracterizada pelo ataque corrosivo efetuado igualmente sobre toda a superfície ou uma ampla fração da área total. A resistência à corrosão dos aços inoxidáveis está relacionada com a formação de uma película passivadora na superfície do material, e quando estas ligas são expostas a meios redutores (ácido clorídrico, ácido fosfórico ou ácido sulfúrico) a formação da camada passiva é dificultada ou impedida e o material corrói uniformemente.^(8,9) Gentil⁽¹⁰⁾ complementa afirmando que o acabamento superficial brilhante ou polido dos aços é comprometido quando estes são corroídos uniformemente, devido à quebra da camada passiva e conseqüentemente evidenciando que a superfície foi atacada.

Concentradores de vinhaça são atualmente fabricados em aço inoxidável AISI 316L, devido à resistência à corrosão. Entretanto, esta liga austenítica com aproximadamente 10% (em peso) de níquel possui um alto custo de aquisição. Como alternativa, tem-se estudado a possibilidade do uso do aço inoxidável superferrítico AISI 444. O presente estudo buscou avaliar isoladamente o comportamento quanto à corrosão causada por meios oxidantes (ácido sulfúrico e clorídrico) presentes na vinhaça, dos aços inoxidáveis AISI 316L e AISI 444, para aplicação em concentradores de vinhaça.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Utilizou-se das ligas AISI 316L e AISI 444 na forma de tubos com costura para aplicação em trocadores de calor, fabricados conforme as normas ASTM A 269 e ASTM A 268, respectivamente. A composição química, segundo certificado da qualidade do material do fabricante, é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1. Composição química dos aços inoxidáveis testados.

Amostra	Elementos (% em peso)									
	C	Cr	Ni	Mo	Mn	P	S	Si	Ti	N ₂
AISI 316L	0,023	16,73	10,00	2,022	1,33	0,031	0,002	0,59	0,00	0,0286
AISI 444	0,008	17,60	0,20	1,871	0,150	0,033	0,001	0,48	0,1389	0,0138

Os corpos de prova foram selecionados de acordo com o diâmetro utilizado nos trocadores de calor, sendo de 25,4 mm, com parede de 1,2 mm de espessura. A altura foi definida em função da área máxima a ser utilizado no ensaio de corrosão. As amostras foram cortadas mecanicamente e o acabamento da aresta foi obtido por usinagem. A Figura 1 mostra esquematicamente as dimensões dos corpos de prova utilizados.

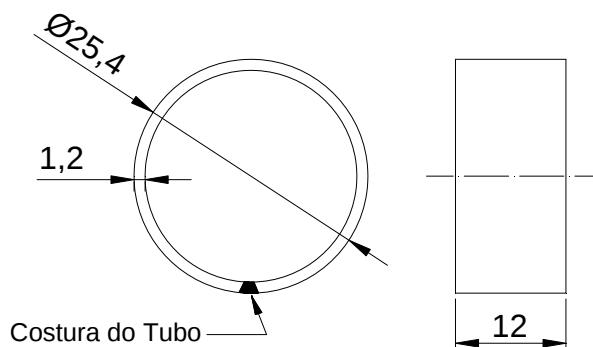


Figura 1. Esboço do tubo com costura utilizado nos ensaios de imersão.

Foram realizados ensaios de perda de massa por imersão conforme norma ASTM G31-04,⁽¹¹⁾ nas soluções 0,5 M H₂SO₄ e 0,5 M HCl nas temperaturas de 50°C e 90°C, utilizando-se de três amostras para cada condição. A perda de espessura uniforme em função do tempo de imersão foi determinada durante um período de uma (1) hora para os ensaios em ácido sulfúrico e em duas (2) horas para os ensaios em ácido clorídrico, e os resultados foram tratados de forma a fornecer a taxa de corrosão em mm/ano (milímetros por ano), segundo a equação 1:

$$\text{Taxa de corrosão (mm / ano)} = \left[\frac{KW}{AT\rho} \right]$$

onde:

K: 8,76x10⁴ (constante);

W: perda de massa (g);

A: Área (cm²);

T: duração do ensaio (horas);

ρ: densidade (g/cm³).

Em seguida, realizaram-se ensaios macrográficos na superfície dos tubos com a finalidade de observar a ação do processo corrosivo na região de solda, na zona termicamente afetada pelo calor (ZTA) e no metal de base de cada um dos meios ácidos citados acima.

Com os resultados nas diferentes temperaturas de ensaio, foi possível traçar um gráfico para avaliar se o aumento da taxa de corrosão em função da temperatura.

3 RESULTADOS

3.1 Avaliação da Corrosão em 0,5 M H₂SO₄

A taxa de corrosão dos tubos ensaiados em 0,5 M H₂SO₄ é apresentada na Figura 2, sendo os valores indicados nos rótulos das retas. Observa-se nesta figura que o aumento da temperatura influencia diretamente a taxa de corrosão, e este

crescimento não é proporcional para as diferentes ligas. É possível observar que o aumento da taxa de corrosão da liga AISI 444 é significativamente maior do que o da liga AISI 316L.

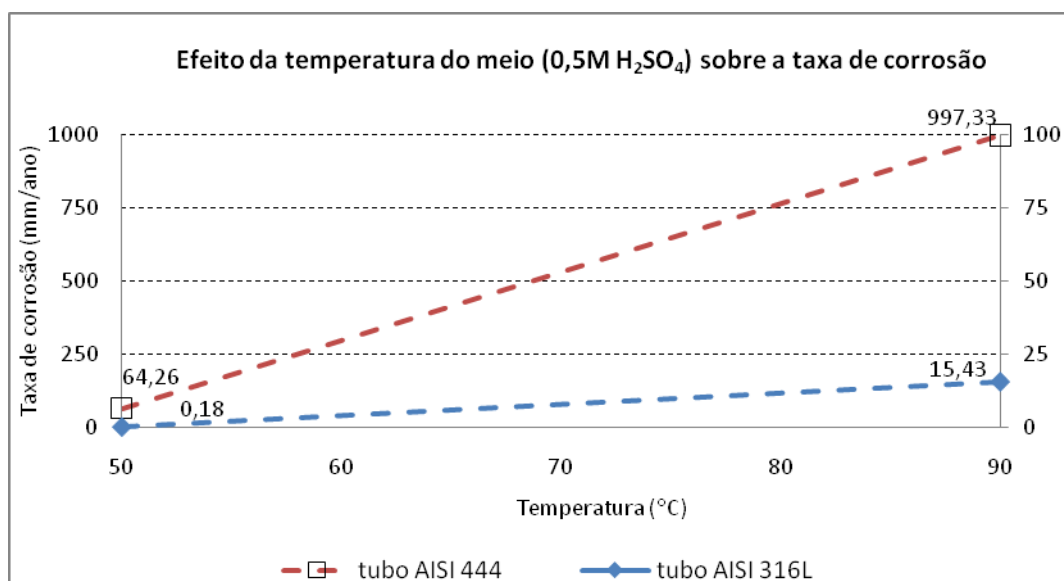


Figura 2. Variação da taxa de corrosão em 0,5 M H₂SO₄ com a temperatura.

Os resultados do ensaio macrográfico com os tubos da liga AISI 316L após o ensaio de corrosão indicam que na temperatura de 50°C não foram observados mecanismos de corrosão localizada, sendo atribuída a taxa de corrosão de 0,18 mm/ano ao mecanismo de corrosão generalizada. Entretanto, após o ensaio a amostra ainda possui seu brilho e rugosidade idênticos ao apresentado originalmente, indicando que a camada passiva não havia sido totalmente comprometida.

Para os ensaios na temperatura de 90°C da mesma liga, obteve-se uma taxa de corrosão média de 15,43 mm/ano e ficou evidente a ocorrência de mecanismos de corrosão por *pites*, como mostra a Figura 3. Pode-se ainda observar que a ocorrência da formação de *pites* se concentra no centro do metal de solda bruto de fusão e na margem da solda. No metal de base apenas se observou uma superfície rugosa e opaca, resultado da corrosão generalizada, e isento de *pites*.

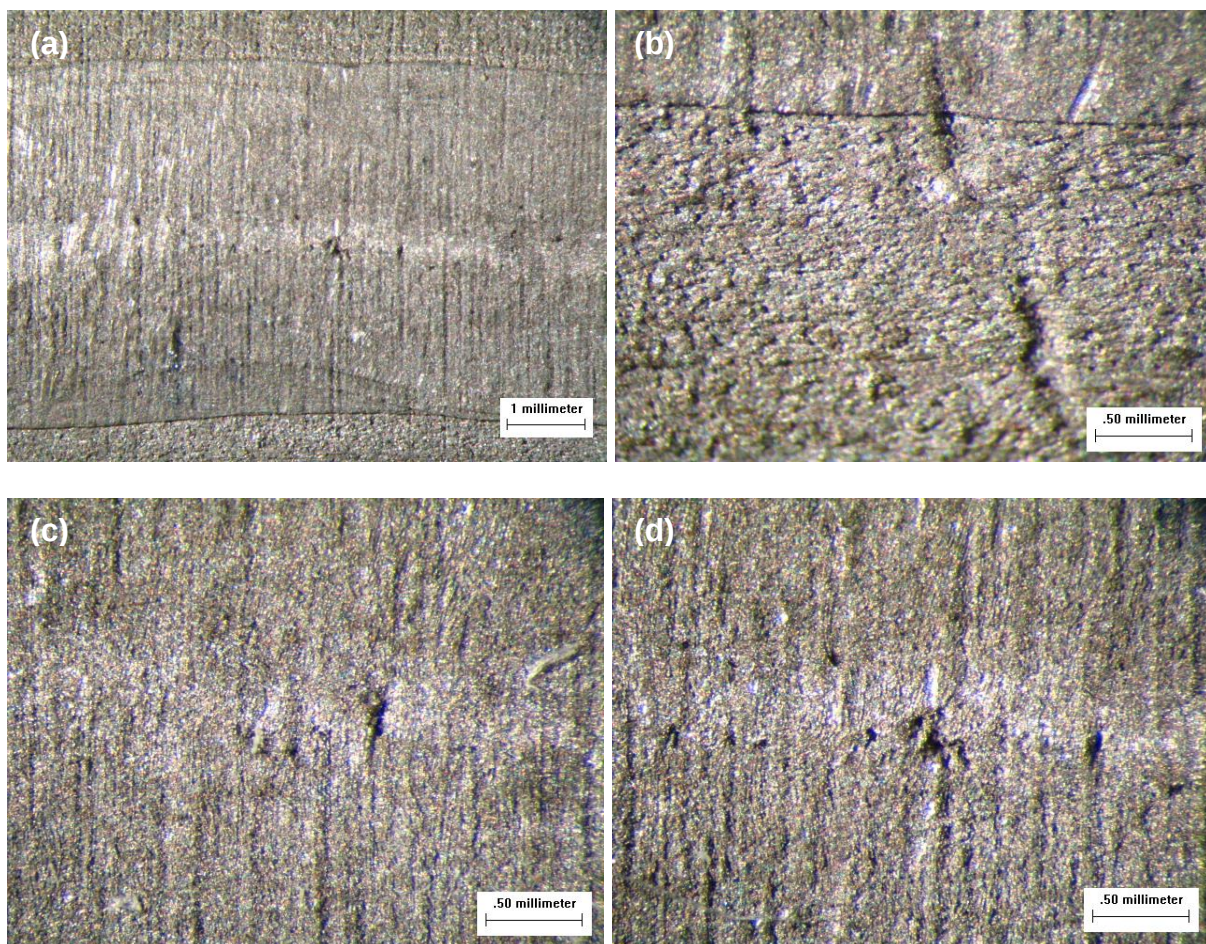


Figura 3. Ensaio macrográfico do tubo AISI 316L na temperatura de 90°C em 0,5 M H₂SO₄ mostrando (a) costura do tubo com formação de *pites*; (b) corrosão na margem da solda; (c) e (d) *pites* no cordão de solda.

O tubo AISI 444 caracterizou-se por apresentar uma superfície típica da ação de mecanismo de corrosão uniforme, com a perda do brilho e elevada rugosidade superficial, evidenciando a quebra da camada passiva, apresentadas na Figura 4. Nas Figuras 4.a e 4.b são mostrados o aparecimento de um *pite* resultante do processo corrosivo, mas destaca-se que, é predominante o aspecto de corrosão uniforme em todas as regiões da amostra (metal de solda, ZTA e metal de base). Esta condição de corrosão generalizada foi observada nas duas temperaturas ensaiadas, e o aumento da taxa de corrosão em função da temperatura (de 64 mm/ano a 50°C, para 997 mm/ano a 90°C) é resultado predominante de perda de espessura da amostra, e não de mecanismos de corrosão localizada.

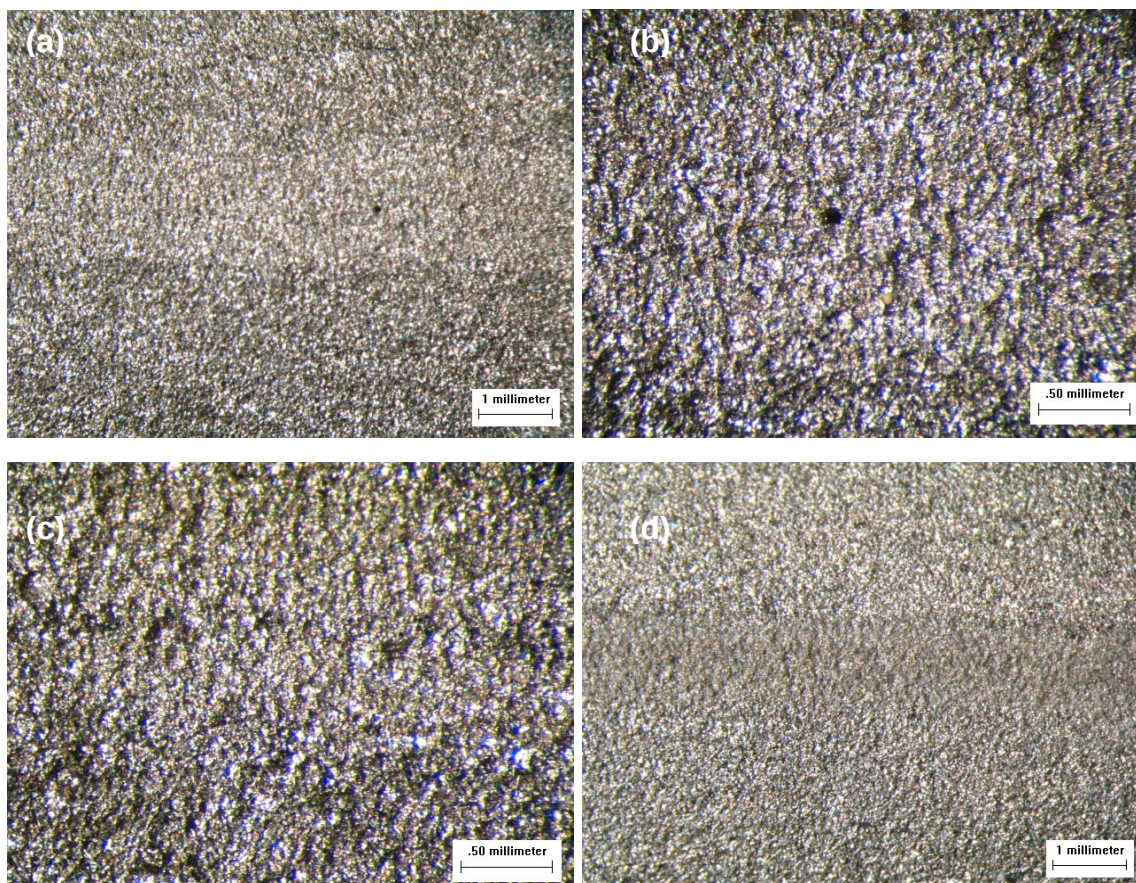


Figura 4. Ensaio macrográfico do tubo AISI 444 em 0,5 M H_2SO_4 mostrando em (a) e (b) formação de um pite nos ensaios à 50°C; e em (c) e (d) o aspecto superficial da região da costura do tubo causada pela corrosão uniforme na temperatura de 50°C e 90°C, respectivamente.

3.2 Avaliação da Corrosão em 0,5 M HCl

Observa-se que nos ensaios em 0,5 M HCl o aumento da taxa de corrosão são proporcionais para ambas as ligas com o aumento da temperatura, sendo em 8 vezes maior a taxa de corrosão da liga AISI 444. Na Figura 5, os rótulos localizados nas extremidades de cada reta representam os valores da taxa de corrosão.

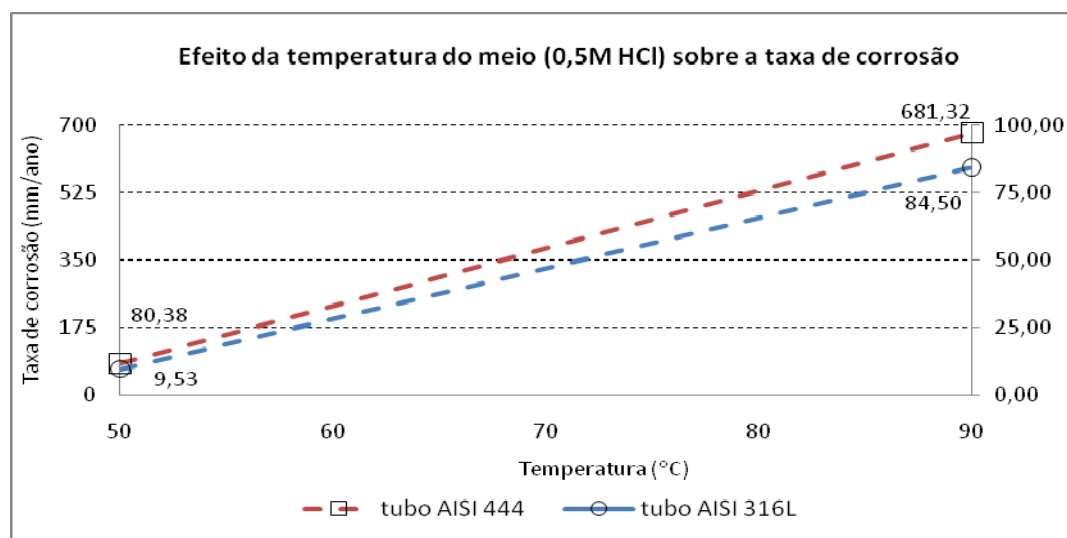


Figura 5. Variação da taxa de corrosão em 0,5 M HCl com a temperatura.

Para a liga AISI 316L a taxa de corrosão em HCl foi mais acentuada do que em H₂SO₄, e os resultados do ensaio macrográfico com os tubos após o ensaio de corrosão por imersão à 50°C não evidenciaram a ocorrência de mecanismos de corrosão localizada, e portanto, a taxa de corrosão de 9,53 mm/ano é atribuída à quebra da camada passiva e conseqüente corrosão uniforme. Baseado no aspecto superficial dos tubos, que se apresentaram opacos e com elevada rugosidade, acredita-se na predominância dos mecanismos de corrosão uniforme.

Os ensaios à 90°C da liga AISI 316L resultaram em uma taxa de corrosão média de 84,50 mm/ano, também superior à taxa de corrosão em H₂SO₄ nas mesmas condições, e os ensaios macrográficos demonstram a ocorrência associada dos mecanismos de corrosão por *pite* e uniforme. O aspecto superficial do tubo após o ensaio ficou opaco e com uma rugosidade mais elevada do que nos ensaios à 50°C, demonstrando maior agressividade da corrosão uniforme à 90°C. E referente à corrosão localizada, observou-se a formação de pites isolados na ZTA do tubo, e a ocorrência de pites alinhados e agrupados na margem da solda, mostrados na Figura 6.

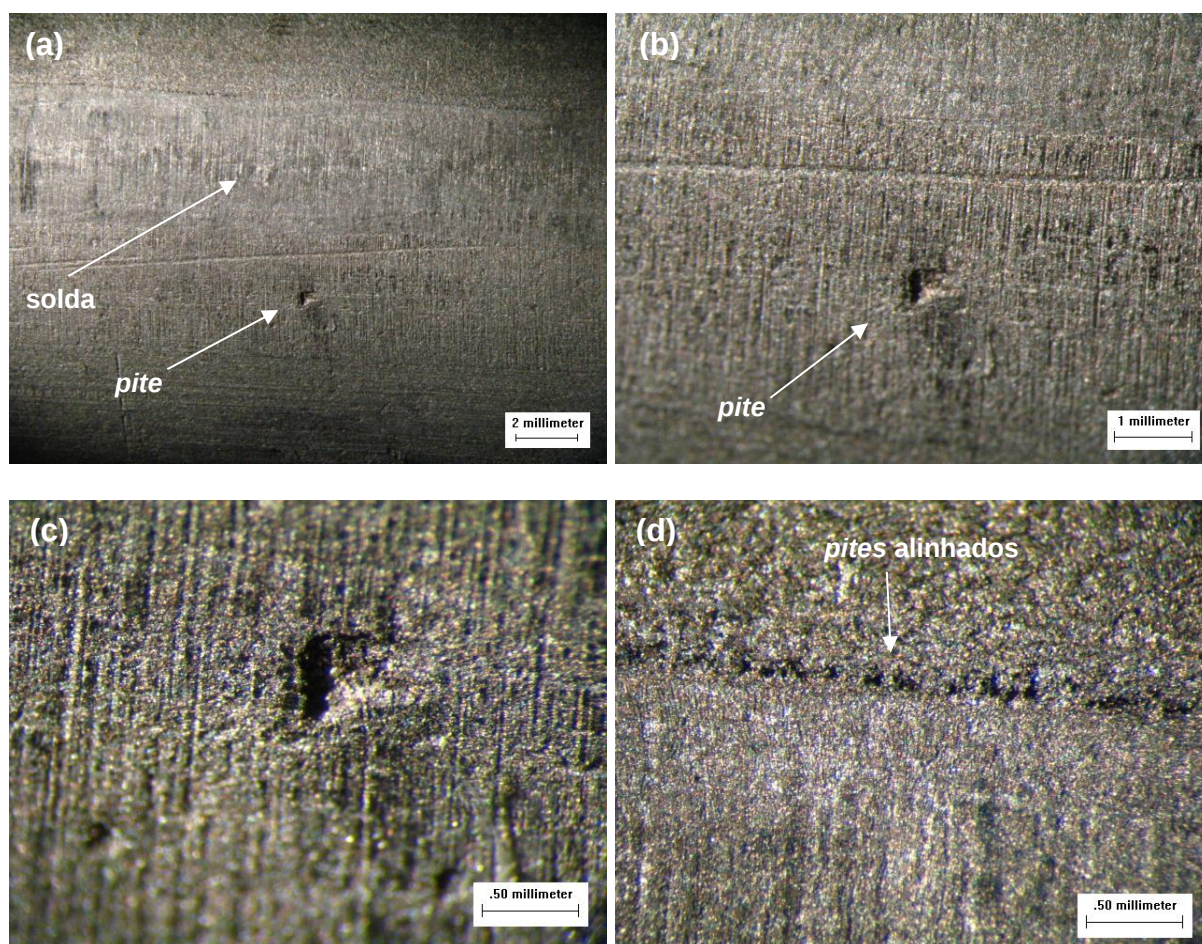


Figura 6. Ensaio macrográfico do tubo AISI 316L na temperatura de 90°C em 0,5 M HCl mostrando (a) ZTA com formação de um *pite*; (b) e (c) Formação de um *pite* no cordão de solda; (d) *pites* alinhados na margem da solda.

A liga AISI 444 em 0,5 M HCl caracterizou-se pela atuação do mecanismo de corrosão uniforme, com a quebra da camada passiva e posterior ataque generalizado da superfície do tubo, evidenciado pela perda do brilho e elevada rugosidade superficial. Desse modo, a taxa de corrosão obtida é resultado da perda

de espessura da amostra, sem indícios de corrosão localizada como mostra a Figura 7. Destaca-se ainda que, a taxa de corrosão em HCl aumenta menos com a temperatura do que em H₂SO₄.

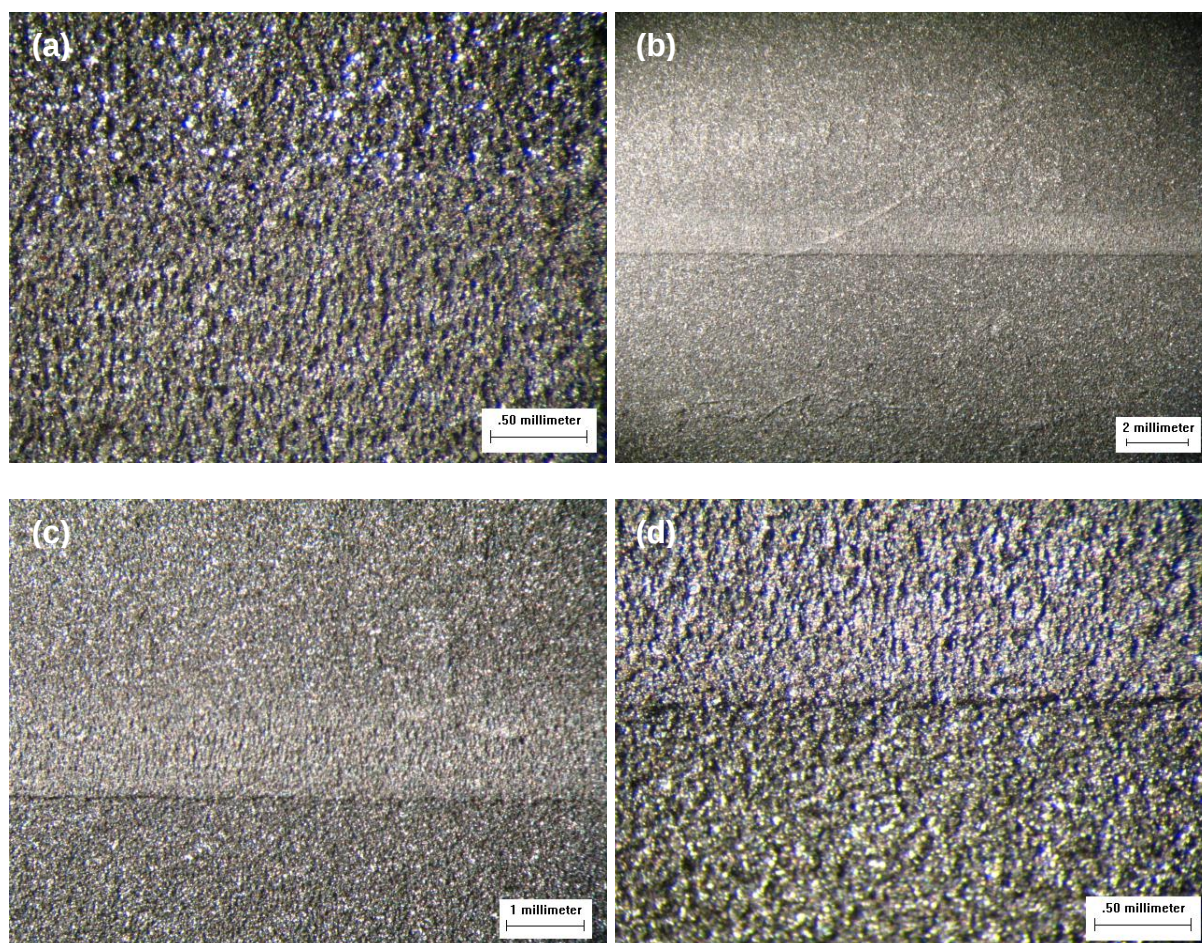


Figura 7. Ensaio macrográfico do tubo AISI 444 em 0,5 M HCl mostrando o aspecto superficial da corrosão uniforme do tubo com costura.

4 DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

Para tecer as conclusões torna-se importante avaliar isoladamente o desempenho de cada liga, e posteriormente realiza-se uma análise comparativa. Desse modo, tem-se que:

- Em 0,5 M H₂SO₄, a liga AISI 316L apresentou uma taxa de corrosão satisfatória à 50°C com resultados de 0,18 mm/ano, considerando-se como critério 0,3 mm/ano segundo a norma Petrobras N-253⁽¹²⁾. Com o aumento da temperatura observou-se o aumento da taxa de corrosão, e principalmente, a observação de corrosão localizada na região da costura do tubo. A susceptibilidade à corrosão por *pites* dessa liga demonstra a importância da avaliação dos mecanismos de corrosão localizada, e o aumento de sua severidade com a elevação da temperatura. Em 0,5 M HCl ocorreu a corrosão por *pites* em ambas as temperaturas, sendo que a severidade do ataque foi proporcional à elevação da temperatura. Destaca-se ainda que ocorreu um menor crescimento da taxa de corrosão com o aumento da temperatura, quando comparados com os resultado em H₂SO₄;

- A liga AISI 444 apresentou valores de taxa de corrosão mais elevadas em 0,5 M H₂SO₄, e também se observou a formação isolada de um *pite* na ZTA do tubo, fato considerado pontual. Em 0,5 M HCl ocorreu apenas a perda de espessura devido à corrosão uniforme, não havendo indícios de corrosão localizada. Em síntese, com base nos resultados não pode-se concluir que a corrosão por *pite* seja significativa para a liga AISI 444 nas condições ensaiadas.
- Conclui-se que nas temperaturas ensaiadas, 50°C e 90°C, obteve-se um melhor desempenho da liga AISI 316L com mais baixos índices de taxa de corrosão.

Baseado no critério adotado para taxa de corrosão (0,3 mm/ano) tem-se que nas condições ensaiadas os resultados demonstraram uma elevada perda de massa para as ligas avaliadas, principalmente para a liga AISI 444. A temperatura exerceu uma forte influência na agressividade da corrosão, observado pelo aumento (a 90°C foi 85 vezes maior do que a 50°C em 0,5 M H₂SO₄) da taxa de corrosão da liga AISI 316L.

Considerando-se que as duas ligas foram submetidas a condições extremas nos ensaios de imersão, e visto que em operação os concentradores de vinhaça utilizam tubos com costura da liga AISI 316L sem apresentar uma taxa de corrosão significativa, recomenda-se a avaliação da liga AISI 444 para aplicações em temperaturas de 50°C, mediante a obtenção de uma taxa de corrosão aceitável, conforme critérios definidos na norma Petrobrás N-253.

Guilherme e Oliveira⁽¹³⁾ avaliaram o mecanismo de corrosão intergranular (sensitização) para as ligas desse estudo, e as próximas etapas direcionam-se para a realização de ensaios eletroquímicos para complementar os resultados obtidos, com a finalidade de suportar decisões mais concretas a respeito da corrosão por *pite* de ambas as ligas e do desempenho do tubo com costura da liga AISI 444 para a aplicação proposta.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer aos técnicos do SMM/EESC/USP, à empresa Citrotec pela confecção das amostras e à FAPESP pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- 1 FOLKHARD, E. Welding metallurgy of stainless steel. New York, Springer-Verlag, 1988. 279p.
- 2 TELLES, P.C.S. Vasos de pressão. 2.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2005. 302p.
- 3 ROBERGE, P.R. Handbook of corrosion engineering. New York: McGraw-Hill, 2000. 332-369p.
- 4 SEDRIKS, A.J. Corrosion of stainless steel. 2.ed. New York: John Wiley, 1996. 435p.
- 5 PLAZA PINTO, C. Tecnologia da digestão anaeróbica da vinhaça e desenvolvimento sustentável. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 1999.
- 6 SCHVARTZ, C. Tratamento da vinhaça: biodigestão anaeróbica. In: Workshop Tecnológico sobre vinhaça. 2007, Jaboticabal, São Paulo
- 7 GEMELLI, E. Corrosão de materiais metálicos e sua caracterização. Rio de Janeiro: LTC, 2001.
- 8 METALS HANDBOOK. Corrosion. 9.ed. American Society for Metals (ASM), 1987. 3455p.

- 9 PADILHA, A.F.; GUEDES, L.C. Aços inoxidáveis austeníticos: microestrutura e propriedades. Curitiba: Hemus, 2004. 170p.
- 10 GENTIL, V. Corrosão. 4.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2003.
- 11 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM G 31. Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals. Philadelphia, 2004. 8p.
- 12 PETROBRÁS. N-253. Projeto de Vaso de Pressão. Contec, 1999, 45p.
- 13 GUILHERME, L.H.; OLIVEIRA, M.F. Estudo da sensibilização de juntas similares e dissimilares compostas por aços inoxidáveis AISI 316L e AISI 444 utilizadas em trocadores de calor. In: Congresso Nacional de Soldagem, Recife, PE, CONSOLDA (ABS), 9p. 2010.