

CORROSÃO SOB TENSÃO EM TUBOS DE AÇO INOXIDÁVEL AISI 304L COM E SEM REVESTIMENTO DE ALUMÍNIO

(¹) Ramón Cortés Paredes, (²) Fabiano Brasil, (³) Regina M.H.P. Rodriguez, (⁴) Danielle Bond.

Um problema que está sempre presente em tubulações expostas a meios que contém cloretos é a corrosão sob tensão [CST], problema crítico quando as tubulações trabalham a elevada temperatura. Para avaliar a resistência a CST foram preparados corpos de prova de tubos de aço inoxidável AISI 304L soldados e testados numa célula de corrosão “CUI - TEST” em ambiente de ácido clorídrico e temperatura de 70°C com tempo de exposição até 100h. Os tubos foram testados sem e com revestimento de alumínio depositado por aspersão térmica por arco elétrico. São apresentados os resultados que mostram que os tubos trincam com poucas horas de ensaio quando expostos sem revestimento e não trincam quando expostos com revestimento de alumínio. Nos corpos de prova sem proteção de alumínio a corrosão sob tensão atua severamente na região de solda da tubulação.

Palavras chaves: Corrosão sob tensão, corrosão sob tensão alumínio, aspersão térmica alumínio.

STRESS CORROSION CRACKING IN AISI 304L STAINLESS STEEL PIPES WITH AND WITHOUT ALUMINUM COATING

ABSTRACT

A problem that is always present in pipelines exposed to chlorides is the stress corrosion cracking [CST], which is critical when the pipe is used under high temperature. In order to evaluate the resistance to CST it was prepared samples of welded AISI 304L stainless steel pipes. The samples has been tested in a “CUI – TEST” corrosion cell with chloridric acid environment, temperature of 70°C and exposed time up to 100h. The pipes were tested with and without aluminum coating deposited by electric arc thermal spray. The results show that tubes without aluminum coating cracks in few hours of testing, however tubes with aluminum coating do not crack. In the samples without aluminum coating the CST acts severely in the welded region of the tube.

Keys Words: Stress Corrosion Cracking, Stress Corrosion Cracking Aluminum, Thermal Spray Aluminum

(¹) Pesquisador do Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento – LACTEC – Professor da Universidade Federal do Paraná – ramon@lactec.org.br; ramon@demec.ufpr.brT.

(^{2,3,4}) Pesquisadores do Grupo de Pesquisa Soldagem Revestimentos - PIPE UFPR

1. INTRODUÇÃO

Os prejuízos causados pela corrosão dos metais constituem um gasto elevado de recursos para a indústria. O aumento dos custos decorre, não só da necessidade de substituir peças danificadas, mas também dos danos causados por contaminação, paradas desnecessárias e perda de rendimento. Além disso, existem os fatores psicológicos decorrentes da suspeita de insegurança em equipamentos, que afetam a produtividade das pessoas.

Dentre os materiais resistentes à corrosão temos os aços inoxidáveis (12 à 26% de Cr e até 25% de Ni), que estão protegidos por uma camada ou filme de óxido com espessura média de cerca de $0,02 \mu\text{m}$ [1]. Esta película de óxido é resistente e uniforme, tem excelente aderência, plasticidade, baixa porosidade, volatilidade e solubilidade praticamente nula, sendo que, a resistência à corrosão deste tipo de aço, depende da estabilidade dessa película.

Embora a resistência à corrosão destes aços seja boa em meios oxidantes, redutores ou pobres em oxigênio, não significa dizer que sejam imunes a qualquer tipo de oxidação e muito menos a qualquer processo corrosivo. Uma vez rompida a camada de óxido não há recuperação do óxido, tendo como resultado diversos tipos de corrosão.

Dentre as substâncias que, mesmo em pequenas concentrações (ppm), podem danificar a película protetora de óxido de cromo (Cr_2O_3), está o íon cloreto (Cl^-), que em combinação com temperatura, pH, solicitações mecânicas, velocidade, frestas, áreas de estagnação, tempo de contato e concentrações de tensões, podem reduzir a vida útil de um equipamento fabricado com aços inoxidáveis austeníticos [2].

A adsorção do íon cloreto (Cl^-) na película protetora e conseqüente nucleação de uma trinca por pite, funciona como um ânodo, para uma grande área catódica, gerando alta densidade de corrente elétrica na ponta da trinca. O processo corrosivo, através da hidrólise de íons metálicos, causa decréscimo de pH, tornando o processo auto catalítico e juntamente com esforço mecânico (tensões residuais e tensão tratativa) impede a passivação do metal de base, caracterizando o fenômeno conhecido como corrosão sob tensão – CST [1].

Numa classificação mais abrangente dos tipos de corrosão que ocorrem nos aços inoxidáveis são: corrosão generalizada, corrosão alveolar, corrosão por fresta, corrosão intergranular e corrosão sob tensão fraturante. Conforme literatura [3] a incidência, em 954 amostras de casos de corrosão em arames de aço inoxidável austenítico AISI 304, são relacionados na figura 1.

A figura 1 aborda os principais casos de corrosão, mostrando que dentre o material selecionado, juntamente com o processo de fabricação, a CST é o caso de maior incidência.

Visando uma proteção maior contra a corrosão em equipamentos, surgiu uma técnica de proteção por barreira que, através do revestimento de superfície com um outro metal, vem a proteger de uma maneira eficaz o metal base. Sendo a deposição de uma camada de alumínio depositada por aspersão térmica (AT) a que fornece uma camada protetora por barreira.

A aderência do alumínio no metal base ocorre por ancoramento mecânico e/ou por efeito metalúrgico na interface aço/alumínio, formando pontos de micro soldagem. Tendo a vantagem de ser uma deposição a frio, ou seja, o substrato não sofre modificações significativas por efeito térmico.

A aspersão térmica (AT), através de um aprimoramento técnico, vem sendo utilizada por empresas, por servir de opção na proteção contra corrosão em plataformas “off-shore” [4].

O propósito deste estudo nasceu da necessidade de se desenvolver e qualificar procedimentos de deposição de alumínio (Al) por AT a arco elétrico em tubos de aço inoxidável austenítico tipo AISI 304L, para se ter requisitos necessários a serem exigidos na contratação de serviços junto as empresas aplicadoras de revestimentos.

2. METODOLOGIA

Para avaliar a susceptibilidade á corrosão sob tensão (CST) por ambientes contendo cloretos, foi utilizado como substrato um tubo de aço inoxidável austenítico AISI 304L, com diâmetro de 2 polegadas, sendo preparado corpos de prova com e sem revestimento de alumínio. Os revestimentos foram depositado através de aspersão térmica por arco elétrico.

2.1. Procedimento experimental

Para a avaliação da susceptibilidade à CST do tubo de aço inox 304 L com e sem AT em meio contendo cloretos foi utilizada a célula (CUI TEST), onde foi avaliado a influência das tensões provocadas termicamente, na propagação de trincas, utilizando solução de ácido clorídrico 1N, temperatura de 70°C, por um período de 72h.

O acompanhamento foi feito através de exame morfológico da superfície com auxílio de microscópio ótico e microscópio eletrônico de varredura.

2.2. Metal de Deposição por Aspersão Térmica

O tubo de aço AISI 304L, utilizado na preparação dos corpos de prova, foram divididos em 6 partes, com comprimento de 200mm. Numa etapa seguinte os tubos foram jateados, buscando um grau de limpeza (Sa3) adequado e um grau de rugosidade (Ry 70 μ m). Na limpeza da superfície seguiu-se a norma sueca SIS 055900/1967. Os parâmetros de jateamento (ângulo, distância, pressão) foram definidos de acordo com o abrasivo de óxido de Al branco. Sendo relacionadas as condições nas etapas de jateamento na tabela 1.

Foi utilizado para a deposição das camadas de Al uma pistola de aspersão à arco elétrico – ASP - ValuArc 300 E, conforme figura 2. Os parâmetros de processo estão relacionados na tabela 2.

2.3. Ensaios de corrosão sob tensão na Célula CUI TEST

Este ensaio consiste na simulação da corrosão do tubo com e sem revestimento, incluindo os casos de ataque generalizado e localizado (CST), exposto á um ambiente corrosivo contendo cloretos, usualmente a temperatura isotérmica elevada (vide figura 3). No estudo em questão a temperatura atingida no interior do tubo foi de 70 °C.

Os ensaios de CST na célula CUI TEST foram realizados em triplicata, utilizando três corpos de prova em forma de anel para cada ensaio, retirados de um tubo de 200 mm, previamente cortado. Neste ensaio duas amostras receberam o meio corrosivo diretamente sobre a superfície e uma terceira foi usada como amostra comparativa.

A aplicação deste equipamento é ampla e pode incorporar uma grande variedade de materiais e ambientes. O aparelho e procedimentos são direcionados principalmente a manter a estabilidade aceitável para a simulação da CST, propondo a evolução da corrosividade dos tubos de aço inoxidável AISI 304L e tratamentos anti-corrosivos da superfícies.

Após a retirada da célula CUI TEST, as amostras eram limpas em solução de álcool por ultra-som por um período de 2 minutos, secas e fotografadas com uma lupa.

Os reagentes utilizados para os ensaios nas células foram: Solução de Cloreto de Sódio 3,5%: Preparado a partir de Cloreto de Sódio P.A, diluído em Água

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A continuação os resultados do ensaio no CUI TEST para verificar o aparecimento de trincas por CST em solução ácida contendo cloretos, em tubos de aço inoxidável austenítico sem e com revestimento de alumínio, com presença das tensões originadas pelo aquecimento no tubo de aço inoxidável.

A morfologia das superfícies que sofreram ataque preferencial em relação ao tempo de exposição foram as amostras onde foi direcionado a solução de cloreto. As figuras 4 e 5 mostram a morfologia da superfície dos corpos de prova, que sofreram corrosão preferencial nas bordas e centro do anel, evidenciado pela presença de alguns pites e trincas superficiais. Também foi verificada a presença de precipitação de carboneto de cromo na ZTA da solda, região onde houve trinca de CST com a região soldada severamente corroída.

Na figura 6, temos fatores combinados de tensões residuais e o fenômeno de sensitização do aço inoxidável, ocasionado pelo efeito da soldagem das juntas, produzido na zona termicamente afetada (ZTA) pelo calor gerado (temperaturas entre 400 e 800°C). Nesta região sensitizada ocorre a precipitação de fases ricas em cromo nos contornos de grão, menos estável, com maior energia de ativação e

estrutura cristalina amorfa. Nos contornos de grão da austenita, há formação principalmente de carbonetos $(FeCr)_{23}C_6$ [5], permitindo com

isso a formação de célula local que produz dissolução anódica avançada em relação a matriz catódica, ocasionando empobrecimento das regiões adjacentes aos contornos de grão, principalmente de cromo, responsável pela formação do óxido de cromo protetor [6].

A análise metalográfica em microscópio óptico revelou que em um período curto de tempo (<100h), houve grande propagação das trincas a partir pites formados devido a quebra da camada passivada superficial. Esta propagação da trinca mostrada nas figura 7 e 8 apresentaram em alguns casos ramificações laterais, característica típica da CST.

No caso do meio ácido contendo cloretos, extremamente agressivo e associado a temperatura elevada, produziu pites com diâmetros pequenos e profundos. Já no cordão de solda houve dissolução completa da região soldada e aparecimento de trincas na zona termicamente afetada, devido à heterogeneidade no metal de base e constituintes de segunda fase, com potencial de corrosão diferente, se comparado com aquele da solução sólida adjacente, evidenciado pela quebra de passividade e propagação acelerada da fratura.

Em sistemas Fe-Cr em contato com meios aquosos com pH girando em torno de 7, o teor de cromo para uma passividade efetiva é 12%. Para meios com agressividade mais elevada, este teor deve ser mais alto. No entanto, o aumento do teor de cromo nos aços inoxidáveis austeníticos desestabiliza a austenita, favorecendo a formação de ferrita δ e de fases intermetálicas σ e χ , aumentando a atividade do carbono e favorecendo a formação de $M_{23}C_6$ [7], e nucleação e propagação de trincas de CST.

As trincas da figura 9, parecem aquelas causadas por fratura frágil, no entanto, elas são resultado de corrosão localizada. Neste caso típico de CST ocorre sem indicação macroscópica de uma fratura eminente, pois trincas transgranulares ou intergranulares desenvolvem-se sem produtos evidentes de produtos de corrosão. [8].

Nas figuras 10a e 10b foi feito ataque eletrolítico da superfície com ácido oxálico 10% e corrente impressa de 6A, evidenciando que as trincas não tem caminhos pré-existentes. O caminho ao longo do qual a trinca percorre, gerado ciclicamente por ruptura alternada da película de óxido, é conhecido como “mecanismo do caminho ativo gerado por deformação”, o qual resulta em fratura transgranular, confirmando estudos feitos por Parr e Staub.[9]

Em serviço pode-se supor que a tensão aplicada resulta no colapso da película passiva, expondo o metal de base ao meio corrosivo. Esta tensão pode ser resultante da tensão residual de trabalho a frio ou de tratamento térmico.[8]

Os resultados dos ensaios de CST na célula CUI são apresentados na tabela 3, onde temos o tempo como parâmetro de medição necessário para que ocorra o rompimento da película e propagação da fratura. Nas observações feitas, as amostras que foram expostas a solução aquosa de clóretos apresentaram maior quantidade de fraturas.

Finalmente, na figura 11, observa-se o corpo de prova de aço inoxidável AISI 304L revestido com alumínio submetido ao ensaio no CUI TEST, nas mesmas condições que os corpos de prova sem revestimento de alumínio, no qual o revestimento e o substrato de aço inoxidável não apresentaram sinais de trincamento.

4. CONCLUSÕES

De acordo com os resultados apresentados neste trabalho pode-se deduzir:

- A célula de ensaio CUI TEST permitiu simular condições características de serviço, como as tensões térmicas, com a consequente dilatação do tubo, e quando expostos a meios corrosivos, como neste ensaio ocorreram trincas por CST.
- Os aços inoxidáveis AISI 304L trincam quando são submetidos a tensões em meios corrosivos.
- Ocorrem trincas e corrosão agressiva na região de solda do tubo de aço inoxidável AISI 304L, as quais procedem significativamente pela presença de carbonetos de cromo formados durante a soldagem.
- Os corpos de prova revestidos com alumínio resistem à CST com ataque corrosivo nas condições simuladas na célula CUI TEST.

5. REFERÊNCIAS

- (1) HARADA, K.; SUZUKI, T & ISHII, K. In: Stainless Steel 77. R.Q. Barr, London, p 177, 1977.
- (2) GENTIL, Vicente. Corrosão. 3 ed. Ed. Guanabara. Rio de Janeiro, 1987. Pag 151. Artigo. Revista Mundo Mecânico. Aspectos da Corrosão nos Arames Inox para Molas, p 10, Out., 1986.

- (3) THOMASON, W.H. Proteção Contra Corrosão em “OFFSHORE” com Alumínio Depositado por Aspersão Térmica. 17ª Offshore Technology Conference.USA, mai, 1985.Tradução.
- (4) BAEUMEUL, A. Werkstoffe und Korosion, vol. 26, p.433, 1975.,
 LOGAN, H.L. Journal of Research of the National Bureau of Standards, Washington,48,99.RP2291,1992.
- (5) PADILHA, A. F. Aços Inoxidáveis Austeníticos .ed Hemus , São Paulo,p 159.
- (6) RAMANATHAN, V. Lalgudi, Corrosão e Seu Controle, ed. Hemus, São Paulo,p 121 e 126.
- (7) PARR, S.W. E STRAUB, F. G. University of Illinois Bulletin, Illinois ,177, 1998.

6. AGRADECIMENTOS

Ao centro de pesquisa CENPES da Petrobras pela colaboração.

Tabela 1- Condições de jateamento

DESCRIÇÃO	ESPECIFICAÇÃO UTILIZADA
Abrasivo	Óxido de alumínio branco
Grau de Interperismo**	C
Granulometria	30
Rugosidade	50 / 70
Dist. Bocal/Peça (mm)	200
Ângulo de jateamento (°)	90
Pressão de jateamento(kPa/psi)	90 /100
Velocidade de Translado (m/s)*	2,0
Rotação do Torno (rpm)*	200

TABELA 2- Valores utilizados no processo

DESCRIÇÃO	ESPECIFICAÇÃO UTILIZADA
Pressão ar comprimido	0,55 MPa (80psi) ,vazão 45 m ³ /s
Distância entre pistola /peça	200 mm
Diâmetro do arame	2 mm
Voltagem	28 volts
Amperagem	160 A

TABELA 3 - Resultados dos ensaios de CST.

Metal de Base :Tubo de aço Inoxidável AISI 304L sem Tratamento									
Ensaio	E01			E02			E03		
Amostra	A01	A02	A03	A01	A02	A03	A01	A02	A03
Tempo (h)	72	72	72	80	80	80	73	73	73
Temperatura (°C)	70,5	70,5	70,5	71	71	71	70,3	70,3	70,3
Aspecto da Fratura	FR	SF	FR	FR	SF	FR	FR	SF	FR
Morfologia	TG	SF	TG	TG	SF	TG	TG	SF	TG

SF = sem fratura, FR= Frágil, TG= Fratura Transgranular.

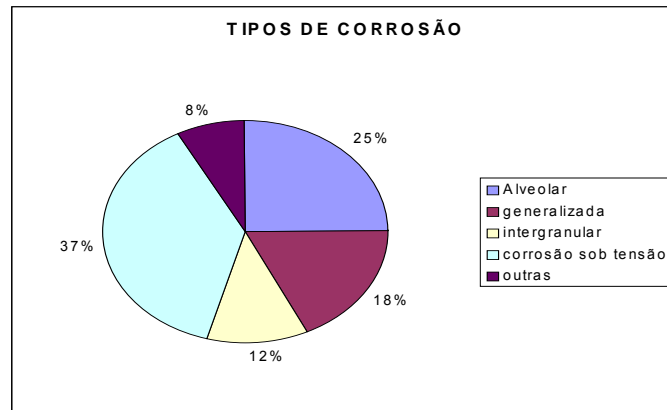


Figura – 1. Corrosão em arames de aço AISI 304 [3]

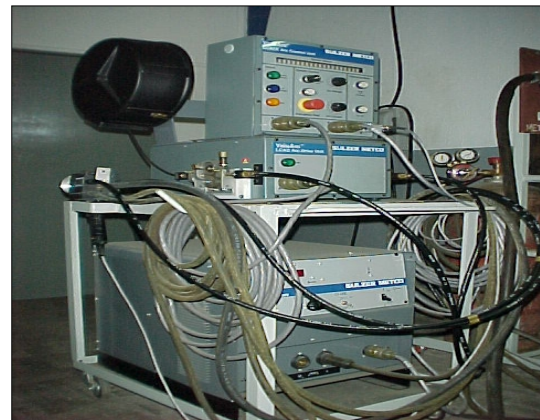
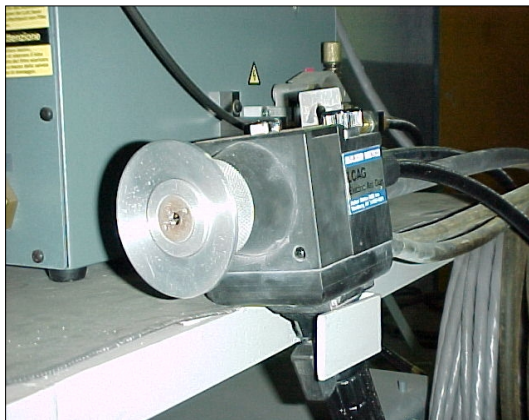


Figura 2. Pistola e equipamento utilizado na AT por arco elétrico.

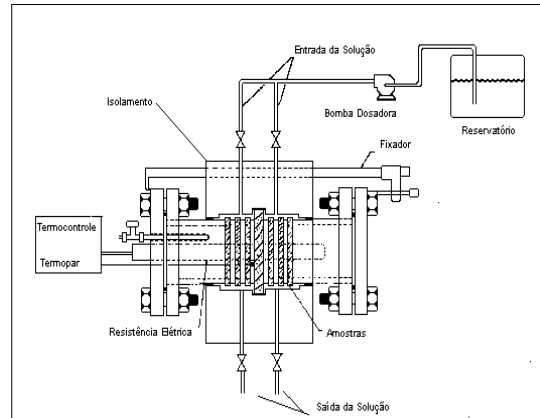
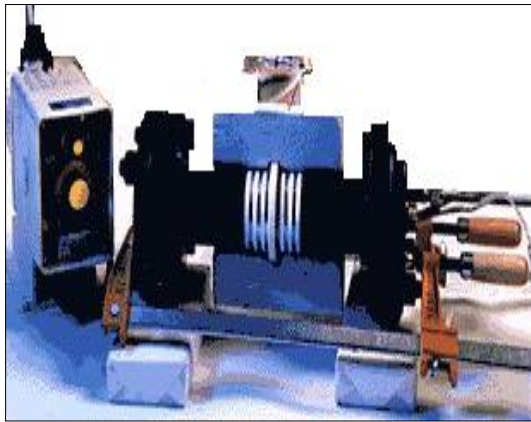
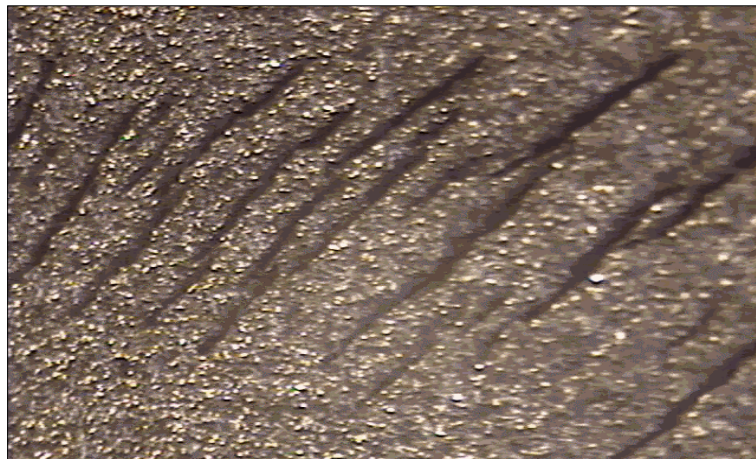
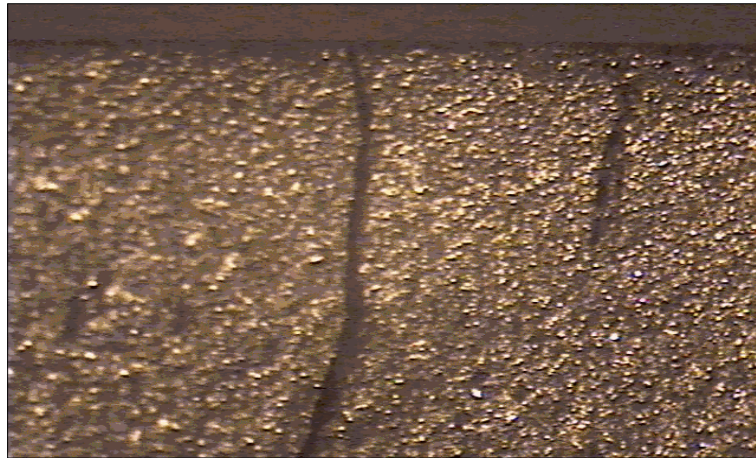


Figura 3. Bancada para o ensaio e esquema de montagem da célula CUI TETS.



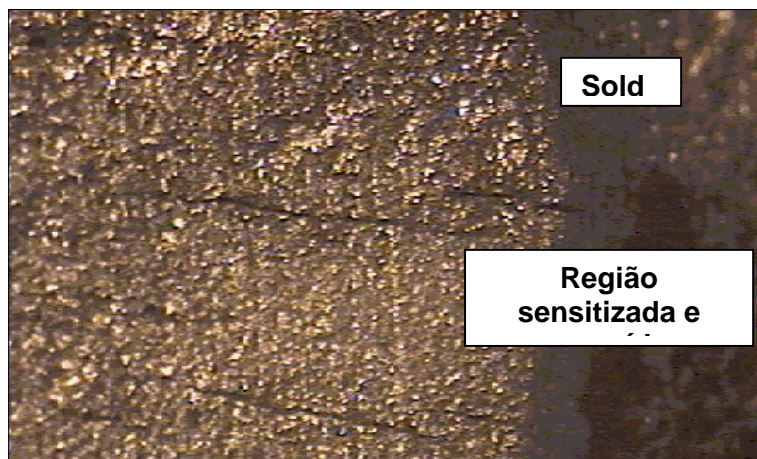
10x

Figura 4.- Vista de cima, mostrando ataque localizado transversal ao centro do anel.



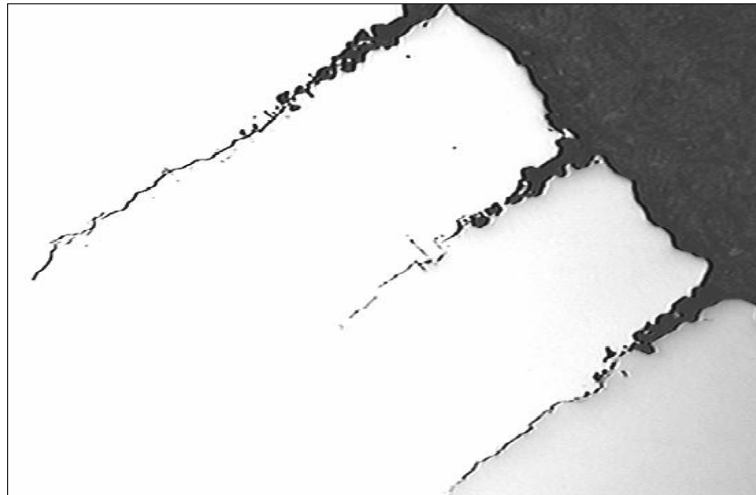
10x

Figura 5.- Vista frontal, evolução trinca no interior do anel.



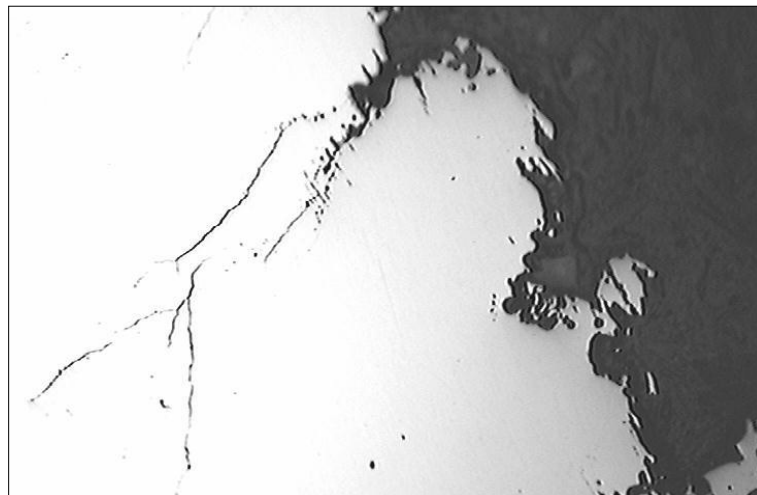
10x

Figura 6.- Fotografia vista de cima da junta soldada, mostrando trincas e corrosão avançada do cordão de solda e da ZTA.



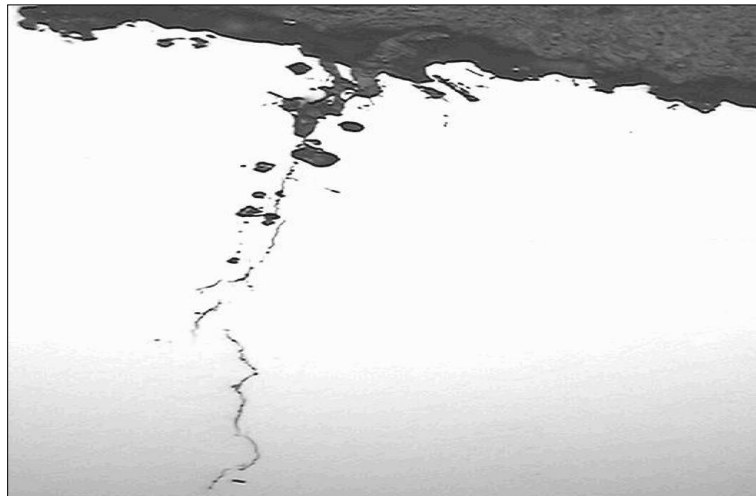
100x

Figura 7.-Propagação da trinca no interior do anel.



100x

Figura 8.-Propagação da trinca apresentando ramificação lateral

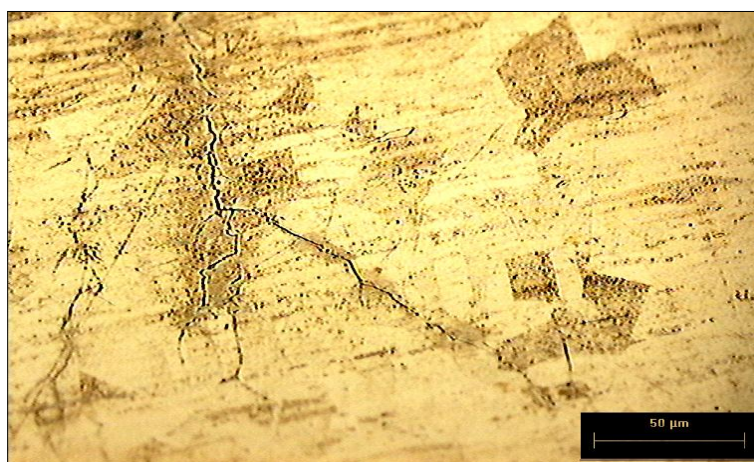


100x

Figura 9.- Micrografia vista frontal da trinca na Zona Termicamente Afetada.



a



b

Figura 10.- Trinca Transgranular no tubo de Aço Inox 304 L . Ataque Ácido Oxálico.
(a) 100x, (b) 200x

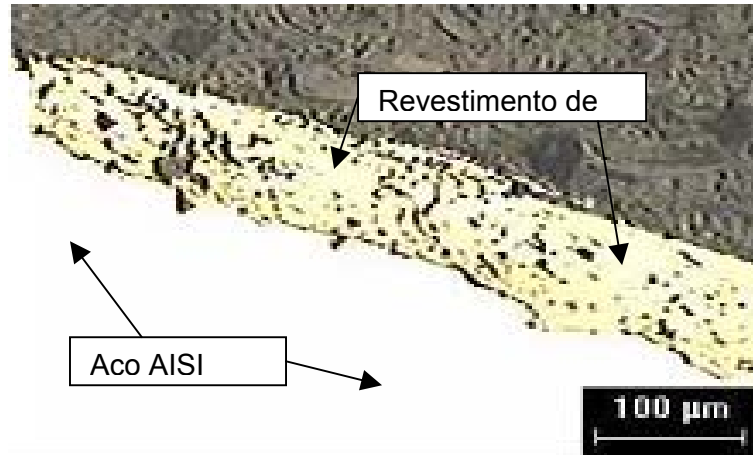


Figura 11 - Aço inoxidável revestido com alumínio sem presença de trinca após ensaio no CUI TEST.