

AÇOS INOXIDÁVEIS ESPECIAIS PARA TRABALHO EM ÁGUA DO MAR

Engº Antonio Carlos Tomasselli
Sandvik do Brasil SA - Divisão Aços e Ligas Especiais

INTRODUÇÃO

Cada vez mais são exigidos desempenhos rigorosos quanto a resistência à corrosão e propriedades mecânicas de materiais que, em serviço, entram em contato com água do mar e, em muitos casos, estão simultaneamente em contato com soluções corrosivas de processos químicos. A demanda para aços inoxidáveis mais altamente ligados para aplicações em água do mar está crescendo paralelamente com as crescentes necessidades de segurança e economia de operação das indústrias de processos químicos modernas.

As qualidades SANDVIK SANICRO 28 e 2RK65, são aços inoxidáveis austeníticos com teores ultra baixos de carbono e demais elementos residuais, ligados ao cromo, níquel, molibidênio e cobre. Suas propriedades físicas e mecânicas estão no mesmo nível das dos aços inoxidáveis austeníticos padronizados, o que significa boa ductilidade e boa soldabilidade. As duas ligas apresentam resistência à corrosão notoriamente superior à do tipo AISI 316 em todos os meios.

As condições de corrosão em água do mar e a resistência dos aços inoxidáveis neste meio serão tratadas a seguir neste trabalho. As super ligas SANICRO 28 e 2RK65 serão comparadas com os aços inoxidáveis tipo AISI 304(L), 316(L) e 317(L), bem como com ALLOY 20 e ALLOY 825. As composições químicas destes materiais são mostradas na tabela I.

Tabela I - COMPOSIÇÕES QUÍMICAS DOS MATERIAIS COMPARADOS, PORCENTAGEM EM PESO

Qualidade	Tipo ASTM	C max.	Si	Mn	P max.	S max.	Cr	Ni	Mo	Cu	Outros
SR10	AISI 304	0.05	0.6	1.3	0.030	0.030	18.5	9.0	-	-	-
SR60	AISI 316	0.05	0.6	1.7	0.030	0.030	17	12.5	2.7 ^a	-	-
3R64	AISI 317L	0.03	0.6	1.8	0.030	0.030	18.5	14.5	3.2	-	-
Alloy 20		0.07	1.0	2.0	0.025	0.035	20	34	2.2	3.3	Nb
2RK65	ASTM B577	0.020	0.5	1.8	0.020	0.015	20	25	4.5	1.5	-
Alloy 825	ASTM B423	0.05	0.3	0.6		0.030	21.5	42	3.0	1.8	Ti
Sanicro 28 ^b	ASTM B666	0.020	1.0	2.0	0.020	0.015	27	31	3.5	1.0	-

a O teor 2,7 Mo é conforme a especificação SANDVIK 5R60. O conteúdo normal do tipo AISI 316 é 2,2 %.

b SANICRO 28 é coberto também pelo ASME CODE CASE 1876 e recebeu a designação UNS N08028 .

COMPOSIÇÃO QUÍMICA E CORROSIVIDADE DA ÁGUA DO MAR

A composição química da água do mar é aproximadamente a mesma em todos os grandes mares(1,2) sendo o valor do pH da ordem de 8. Como pode ser visto na tabela 2, o sal predominante é o cloreto de sódio. O conteúdo de sal é mais baixo em certos mares menores, tais como o Báltico e o Mar Negro, e nas bocas de rio, onde a água é menos corrosiva devido ao menor teor de cloretos. Todavia, a água em bocas de rio e portos, bem como as águas paradas, podem estar contaminada com impurezas. Por exemplo, os sulfetos de amônia e de hidrogênio que, mesmo em quantidades pequenas, têm uma influência negativa na resistência à corrosão das ligas a base de cobre, não afetam os aços inoxidáveis .

Tabela 2- COMPOSIÇÃO DA ÁGUA DO MAR, PORCENTAGEM EM PESO

tipo de íon	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Br ⁻	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	K ⁺	Total
% em peso	1.9	0.26	0.014	0.006	1.06	0.13	0.04	0.04	3.45

A temperatura é o fator mais importante que influencia o comportamento dos aços inoxidáveis quanto à corrosão em água do mar. A tendência a ataque localizado é normalmente aumentada com a elevação da temperatura devido ao seu efeito sobre as reações de corrosão, hidrólises e transportes de massa . Em temperaturas elevadas há o surgimento de precipitação de sulfato de cálcio e hidróxido de magnésio, sendo que este fenômeno é intensificado com a elevação da temperatura. Isto não aumentará necessariamente o risco de corrosão por fresta pois o próprio precipitado age como um tampão de pH e previne a formação de soluções intersticiais ácidas. Entretanto a temperatura de parede será elevada em decorrência da pior transferência de calor.

A temperatura da água do mar varia em função da localização geográfica, indo desde 32°C no equador até próximo de zero nas regiões polares. A temperatura decresce com a profundidade e nas grandes profundezas se mantém ao redor de 4°C.

A solubilidade do oxigênio na água do mar também é influenciada pela temperatura. O conteúdo de oxigênio é cerca de 8ppm a 25°C e decresce com a elevação da temperatura, tendendo a zero na água em ebulição, como pode ser visto na figura 1.

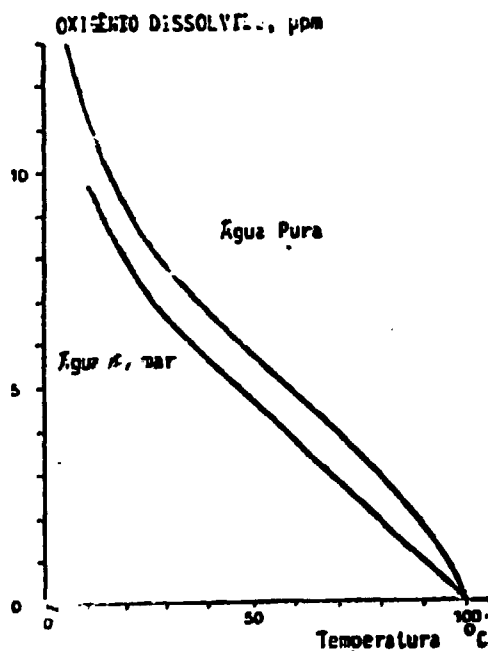


Fig. 1- Solubilidade do oxigênio em água pura e em água do mar em contato com o ar.

Como regra geral, pode-se dizer que o risco de ataque localizado em aço inoxidável a um dada temperatura é menor quanto menor for o conteúdo de oxigênio dissolvido. O efeito positivo do baixo teor de oxigênio a altas temperaturas não será evidente a não ser que a água entre em ebulição e, conseqüentemente, que o conteúdo de oxigênio vá para valores extremamente baixos.

A cloração é usada para prevenir o crescimento de organismos marinhos em sistemas tubulares que manuseiam água do mar. O cloro, analogamente ao oxigênio, aumenta a capacidade de oxidação da água. Entretanto, o cloro tem efeito acentuadamente mais forte. Testes de laboratório efetuados em solução de cloreto de sódio a 3% com teores variáveis de cloro a 50°C mostram como o cloro aumenta o potencial de corrosão de aços inoxidáveis altamente ligados, como pode ser visto na tabela 3.

Tabela 3- POTENCIAL DE CORROSÃO DO ZR65 EM 3% Na Cl, 50°C

ppm Cl ₂	Potencial de corrosão, mV/SCE
0	200
2	320
4	350

Como regra geral, uma dosagem contínua de 0,1- 1 ppm Cl₂ é suficiente para evitar o desenvolvimento de organismos marinhos. Do ponto de vista de corrosão, a cloração contínua é melhor do que a intermitente, sendo que esta última pode desenvolver temporariamente teores muito elevados de cloro na água .

A RESISTÊNCIA À CORROSÃO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS

Os processos de corrosão que surgem no aço inoxidável em ambientes marítimos são, principalmente, corrosão por pite e corrosão por fresta. Há também a possibilidade de ocorrência de corrosão sob tensão fraturante em certos aços a temperaturas superiores a cerca de 600°C . Não há necessidade de se levar em consideração o ataque generalizado visto que a taxa de corrosão é muito baixa, inferior a 0,01 mm/ano .

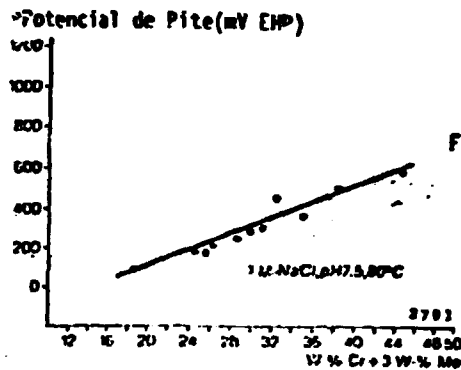
Os ataques localizados podem ser evitados pela escolha de um tipo adequado de aço em função de teor de cloretos, da capacidade de oxidação (oxigênio e cloro) do pH e da temperatura da água . Em soluções neutras de cloreto de sódio a 3% os aços inoxidáveis assumem valores de potencial de corrosão ao redor de 200 mV ECS, os quais são atingidos após cerca de 24 horas. Este valor não é influenciado apreciavelmente por temperatura, o que pode ser parcialmente explicado pelo fato que embora um aumento de temperatura origine uma redução da solubilidade de oxigênio, simultaneamente eleva sua atividade .

CORROSÃO POR PITE

A resistência de um aço inoxidável à corrosão por pite depende basicamente dos seus teores de cromo e molibdênio(3 e outros). Entretanto, esta resistência também é afetada pelo teor de nitrogênio do aço(4), pela composição química e pelo formato de suas inclusões de escória(5) e pela presença de segregações e fases intermetálicas, se existentes. Em uma investigação realizada por Horn et al(3) ficou evidenciado que o potencial de ruptura da camada ou potencial de pite E_{br} , o qual é uma medida da resistência ao pite, depende dos conteúdos de cromo e molibdênio conforme a equação :

$$E_{br} = A + (\% Cr + 3(\% Mo)). B$$

A e B são constantes que dependem das condições de teste e as % são % em peso .
Veja também a figura 2 .



Portanto um cálculo baseado na soma da porcentagem em peso de cromo com três vezes a porcentagem em peso de molibdênio torna possível ordenar os aços inoxidáveis em função da sua resistência a pite, veja a tabela 4 .

Tabela 4- EQUIVALENTES DE RESISTÊNCIA A PITE(ERP) $ERP = \% Cr + 3\% Mo$

Qualidade	% Cr	% Mo	ERP
AISI 304	18.4	-	18.4
AISI 316	17	2.2	23.6
Alloy 20	20	2.2	26.6
AISI 317	18.5	3.2	28.1
Alloy 825	21.5	3.0	30.5
ZRK65	20	4.5	33.5
Sanicro 28	27	3.5	37.5

Como pode ser visto, o SANICRO 28 apresenta o valor mais alto o qual é, respectivamente, quatro e sete unidades mais elevado do que os valores para o ZRK65 e para o Alloy 825. Os resultados obtidos em medidas potenciodinâmicas de E_{br} em 3% Na Cl e várias temperaturas confirmam esta ordenação.

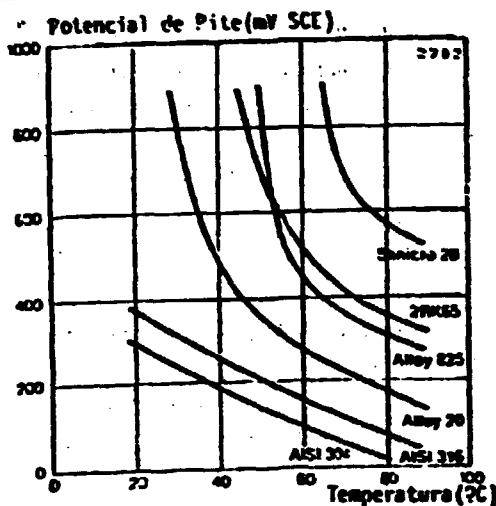


Fig. 3- Potenciais de Pite em 3% NaCl
Taxa de varredura 70 mV/
min (80 mV/min para o Alloy
20).

Em um dado meio, as temperaturas críticas de ataque por Pite (TCP) podem ser determinadas como o auxílio de um potenciostato, onde o potencial é mantido constante e a temperatura é elevada gradualmente até que o ataque por Pite se inicie. Isto é indicado por um aumento repentino da corrente de polarização (6).

TCP (°C) 400 mV ECS pH = 6

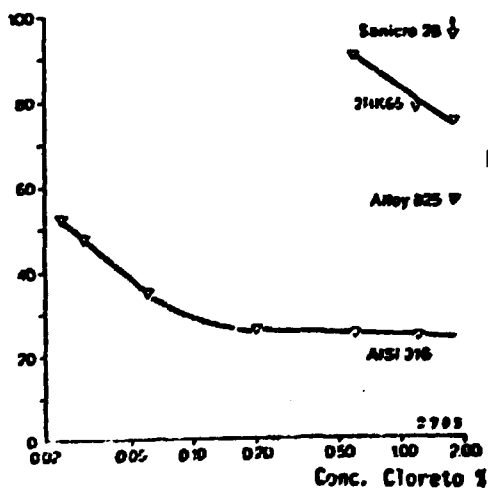


Fig. 4- Temperaturas críticas de Pite (TCP) a 400 mV ECS e diferentes concentrações de Cl^- (soluções de NaCl), pH = 6. 1,8% Cl^- corresponde ao teor de cloretos em água do mar.

Como pode ser visto na figura 4, a TCP do SANICRO 28 é mais elevada do que 95°C para o potencial de 400 mV ECS em uma solução quase neutra (pH = 6) que apresenta o mesmo teor de cloretos que a água do mar. Este valor é, respectivamente, pelo menos 20°C, 40°C e 70°C, mais elevado que para ZR65, Alloy 825 e AISI 316.

A resistência ao Pite decresce com a diminuição do pH. Pode-se observar na Fig. 5 que também para soluções ácidas o SANICRO 28 apresenta valores mais altos de TCP do que 2RX65 e Alloy 825. Conforme já mencionado anteriormente, o pH da água do mar não tratada é igual a 8.

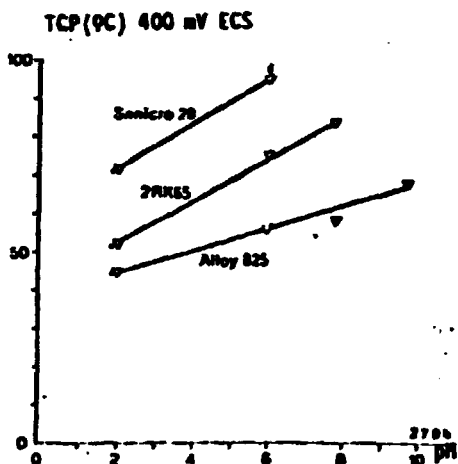


Fig. 5 Influência do pH nas temperaturas críticas de Pite(TCP) em soluções 3% Na Cl. (A norma Alemã DIN 50907 foi observada para a preparação de água do mar sintética com pH=7,5-8)

As TCP de tubos na condição de fornecimento foram determinadas de modo análogo ao descrito acima, porém a um potencial de 600 mV ECS. Este teste, realizado em condições mais agressivas, mostra a importância da eliminação de segregações no material. Observa-se na tabela 5 que tubos SANICRO 28 sem costura exibiram melhor resistência a pite do que tubos com costura longitudinal produzidos a partir de uma liga com 20% Cr 24% Ni 6,1% Mo, sendo que estes últimos não foram recozidos após a soldagem.

Tabela 5 - TCP para diversos tipos de tubos em 3% Na Cl a 600 mV ECS (pH ≈ 6) 15 minutos de permanência a cada temperatura.

Qualidade	Trat. térmico final	TCP	Observações
Sanicro 28	1140° C/2 min/H ₂ O	65° C	Sem costura
20Cr24Ni6.1Mo	Nenhum	62° C	C/costura longitudinal
2RX65	1100° C/2 min/H ₂ O	53° C	-
AISI 316	1050° C/2 min/H ₂ O	<25° C	-

Todos os testes de corrosão por pite realizados em diversos meios mostram clara-
que o SANICRO 28 é mais resistente que os demais aços inoxidáveis. Portanto, pa-
ra água do mar em temperaturas elevadas, o SANICRO 28 apresenta um campo de apli-
cação mais amplo e fornece um mais alto grau de segurança .

CORROSÃO POR FRESTA OU INTERSTICIAL

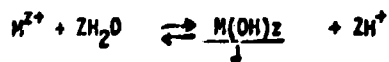
Genericamente podem ser formados interstícios sobre uma superfície metálica tra-
balhando em água do mar nas seguintes situações :

- Deposição de lama, de areia, de substâncias orgânicas e inorgânicas, normalmente
trazidas pela água de refrigeração.
- Crescimento de organismos marinhos.
- Projeto inadequado .
- Defeitos de material .

As condições acima podem resultar em corrosão por fresta . Considerando-se que
este tipo de corrosão ocorre mais facilmente do que pite, deve-se evitar inters-
tícios tanto quanto possível .

A corrosão por fresta desenvolve-se em quatro estágios, conforme é explicado a
seguir :

- 1.- Esgotamento do oxigênio no interior da fresta .
- 2.- Um estágio inicial durante o qual ions metálicos são dissolvidos lentamente
a partir da parede da fresta, a qual se encontra no estado passivo, e são
hidrolizados conforme a equação :



Isto reduz o pH da solução no interior da fresta. Ao mesmo tempo, esta solução
que era inicialmente neutra, ou ligeiramente básica, transforma-se gradativamente
em uma solução ácida contendo cloretos devido à migração de íons cloretos pro-
venientes do seio da solução .

3.- Um estágio de transição durante o qual o material no interior da fresta muda de um estado passivo para um estado ativo .

4.- Um estágio de propagação durante o qual o material do interior da fresta é corroído ativamente. Quando isto acontece, o valor do pH decresce acentuadamente e há elevação da concentração de íons metálicos e cloretos no interior do interstício . Se o estágio de propagação será atingido e quanto tempo isto levará para acontecer, dependerá da taxa de dissolução do material no estado passivo no interior do interstício (incluindo a possibilidade de existência de pite), da geometria da fresta, da temperatura e do teor de cloretos no seio da solução e, finalmente, da resistência do aço a pite e a soluções salinas ácidas concentradas .

Analogamente à corrosão por pite, os elementos de liga que tornam o aço inoxidável mais resistente à corrosão por fresta são o cromo e o molibdênio .

A fim de investigar a resistência à corrosão em soluções ácidas contendo cloretos, foram executadas medidas de perda de peso em ácido clorídrico e ensaios eletroquímicos de corrosão em soluções aciduladas de cloreto de sódio 0,5 M.

O SANICRO 28 exibe uma resistência à corrosão em ácido clorídrico notadamente superior em relação a 2RK65, Alloy 825 e AISI 316, veja a figura 6 . Os testes eletroquímicos de corrosão mostram que o SANICRO 28 é também muito menos sensível a uma diminuição do pH, pois a sua máxima densidade de corrente de passivação i_{max} é inferior às dos demais materiais, como pode ser visto na figura 7 .

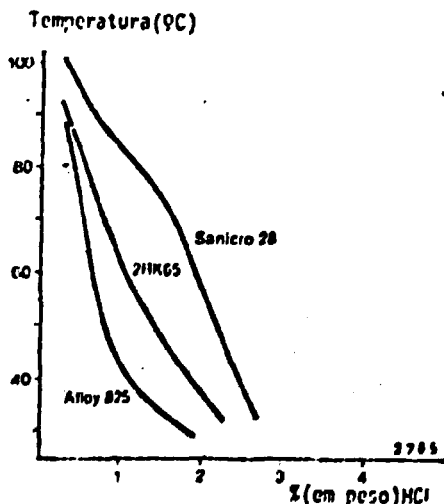


Fig. 6- Diagrama de isocorrosão em ácido clorídrico. As curvas representam uma taxa de corrosão igual a 0,1 mm/ano .

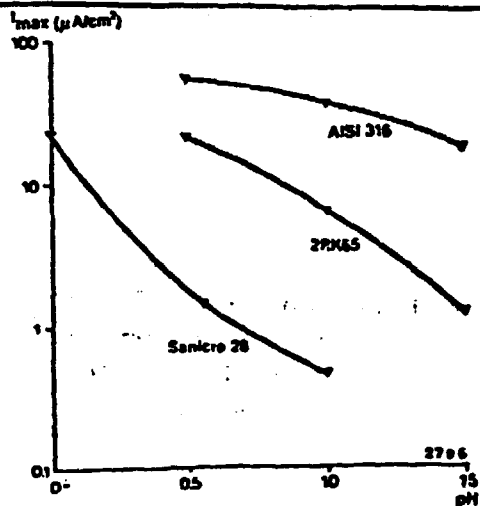


Fig. 7- Máximas densidades de corrente de passivação, i_{max} , em soluções 1,8% Cl^- (Na Cl) com diferentes valores de pH. Valores obtidos a partir de medidas de polarização com taxa de varredura 10 mV/10 min.
* pH= 0 em solução 3,5% Cl^- (1M HCl)

As investigações baseadas em polarização eletroquímica são usadas também para definir soluções críticas de corrosão por fresta como sendo aquelas com valor de pH para o qual i_{max} ultrapassa $10 \mu A/cm^2$ (7). A apresentação de um baixo valor de pH crítico significa boa resistência à corrosão por pite. A partir da fig. 7 e de estudos realizados no INSTITUTO SUECO DE CORROSÃO, em Estocolmo(8), veja a tabela 6, torna-se evidente que o SANICRO 28 possui muito melhor resistência à corrosão por fresta do que 2R65 e AISI 316 :

Tabela 6 - SOLUÇÕES CRÍTICAS DE CORROSÃO POR FRESTA ($i_{max} \geq 10 \mu A/cm^2$) 2M Na Cl (7% Cl^-), 25°C, 20 mV/min .

Qualidade	Cr	Ni	Mo	Cu	Vr. crítico de pH
Sanicro 28	27	31	3.4	1.0	0.5
2R65	20	25	4.5	1.5	1.2
AISI 316	17	11	2.9	-	1.9

CORROSÃO SOB TENSÃO FRATURANTE

Considerando-se que, como regra geral, a temperatura de parede do material está abaixo de 60°C, a corrosão sob tensão fraturante (CSTF) raramente ocorre nos aços inoxidáveis quando em trabalho em água do mar .

As qualidades austeníticas de alta liga são muito resistentes à CSTF. Este fato é ilustrado pela figura 8, a qual mostra que a tensão requerida para produzir CSTF nestes materiais em 40% $CaCl_2$ a 100°C é superior a 90% de suas respectivas resistências à ruptura por tração . Estes dados são confirmados pela experiência prática(10) .

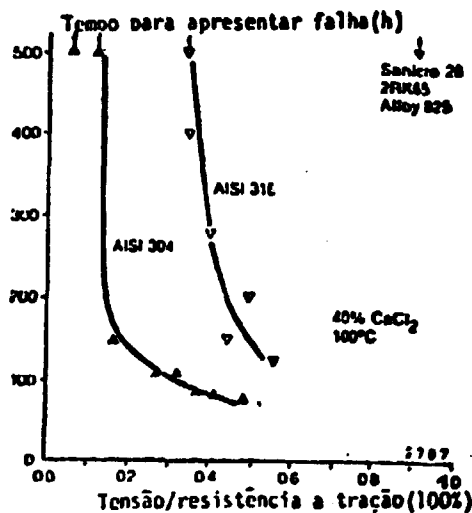


Fig. 8- Ensaio de resistência à CSTF executado com carga constante uniaxial em 40% Ca Cl₂ a 100°C, pH = 6,5 .

CORROSÃO POR PAR GALVÂNICO

Os aços inoxidáveis no estado passivo são mais nobres do que a maioria dos outros metais e ligas em água contendo cloretos . Conseqüentemente, o metal que é conectado ao aço inoxidável é que será o anodo e sofrerá ataque. Caso a geometria seja favorável e a diferença de potencial de corrosão não seja muito grande, o efeito galvânico poderá ser desprezado . Apesar da condutividade relativamente boa da água do mar, este fato tem se verificado verdadeiro também para trabalho em água do mar de trocadores de calor com tubos de aço inoxidável e espelhos de liga de cobre . As ligas cupro-níquel (70/30 e 90/10) apresentam menos risco de corroerem em contato com aço inoxidável do que, por exemplo, metal muntz e bronze de silício. Entretanto, para a confecção de trocadores de calor novos nas qualidades ZRK65 e SANICRO 28, nós recomendamos, respectivamente, o uso de chapas ZRK65 e SANICRO 28 para os espelhos.

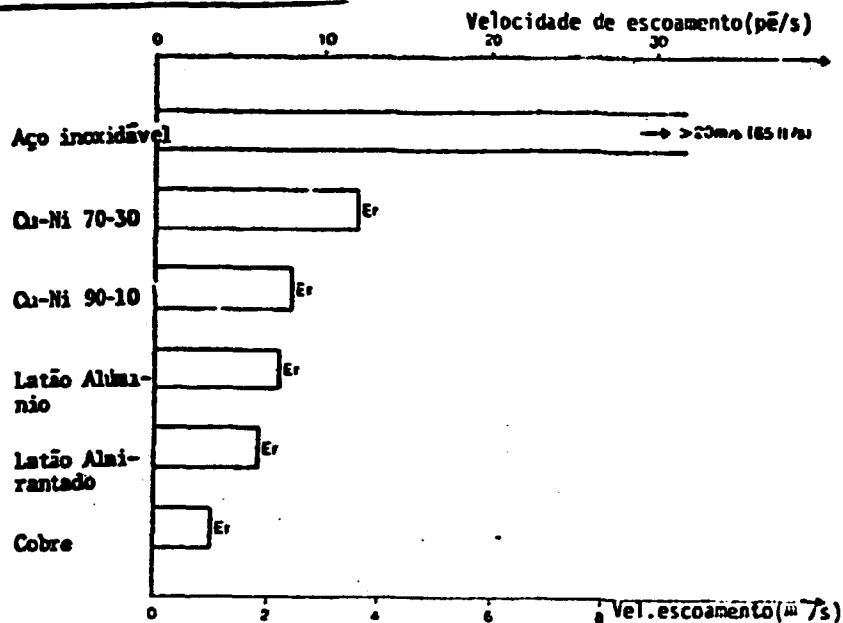


Fig. 9- Influência da velocidade de escoamento da água do mar sobre a tendência à corrosão - erosão para diversos materiais (11) .

CORROSÃO-EROSÃO

Ao contrário de muitos outros materiais, os aços inoxidáveis são muito resistentes à corrosão-erosão em água do mar, veja a figura 9. Este fato é explicado pela diferença entre os mecanismos de corrosão .

CONCLUSÕES

Quando comparados com a maioria dos demais aços inoxidáveis, o SANICRO 28 e, guardadas as proporções, o ZRK65 apresentam uma resistência extremamente boa aos tipos de corrosão que normalmente ocorrem em água do mar e em ambientes marinhos, ou seja:

- Corrosão por pite
- Corrosão por fresta
- Corrosão sob tensão fraturante

Se adicionarmos a isto a facilidade de fabricação decorrente de suas propriedades mecânicas e de soldagem, torna-se evidente que estas duas ligas especiais SANOVIK asseguram um alto grau de confiabilidade em aplicações tais como, trocadores de calor, refrigerados com água do mar, nas plantas químicas e petroquímicas, bem como, nas plataformas offshore.

SPECIAL STAINLESS STEELS FOR SEA WATER SERVICE

ABSTRACT

Very exacting demands are made on the corrosion resistance and mechanical properties of materials which in their service come into contact with seawater, and in many cases simultaneously with corrosive process solutions. The demand for higher alloy stainless steels for seawater application is rising in pace with the increasing requirements for safety and operation economy.

The corrosion conditions in seawater and the resistance of stainless steels in this medium will be dealt with in the following. Sanicro 28 will then be compared with stainless steels, types AISI 304, 316 and 317, as well as with Alloy 20, Alloy 825 and SANDVIK 2R65. The ~~chemical compositions of the materials are given in Table 1.~~

UM POTENCIOSTATO/GALVANOSTATO RÁPIDO DE PROJETO NACIONAL

Oscar Rosa Mattos
COPPE/UFRJ

Mariano Sabino Silva
CIEP/ONPq

I) INTRODUÇÃO

Nos laboratórios modernos de eletroquímica e corrosão um equipamento de uso indispensável na identificação dos processos que ocorrem numa interface é o potenciostato/galvanostato. É ele que, em última análise, nos permite, dentre outras coisas, obter as curvas de polarização, (curva corrente-potencial) que são de grande valia no estudo dos processos que ocorrem na interface metal-eletrólito. Até então, estes equipamentos eram necessariamente importados a um custo de vários milhares de dólares. Devido às recentes dificuldades de importação de equipamentos o Laboratório de Corrosão do Departamento de Metalurgia da COPPE/UFRJ decidiu investir no projeto de um potenciostato/galvanostato suficientemente rápido e versátil para permitir medidas de impedância. O instrumento teria especificações similares aos melhores equipamentos produzidos no exterior e deveria, dentro do possível, utilizar componentes facilmente encontráveis no mercado nacional. Em seguida descrevemos o equipamento que não só cumpriu estas metas iniciais, como até mesmo, superou, em alguns pontos, nossas expectativas.

II) O QUE VEM A SER UM POTENCIOSTATO?

Antes de responder esta pergunta convém detemo-nos no exame de uma célula eletroquímica convencional que está ilustrada na figura 1. Esta compõe-se de três eletrodos que são: o eletrodo de trabalho (E.T), constituído do material cujo comportamento deseja-se conhecer; o eletrodo de referência (E.R), em relação ao qual medir-se-á o potencial do eletrodo de trabalho e, finalmente, o contra-eletródo (C.E.), geralmente constituído de um material quimicamente inerte e condutor que propicia o fluxo da corrente elétrica no eletrólito para o eletrodo de trabalho.

Fig.1: Célula eletroquímica e potenciostato

