

**Degradação de tubos de aços ASTM A 249 TP-316L e
AISI-316L instalados em reatores para polimerização de PVC****Degradation of steel tubes ASTM A 249 TP-316L and AISI-316L installed in
reactors for PVC polymerization**

DOI:10.34115/basrv4n2-017

Recebimento dos originais:23/03/2020

Aceitação para publicação:20/04/2020

Wilson José Biguetti

Mestre em Engenharia Mecânica pela Universidade Santa Cecília - UNISANTA
Universidade Santa Cecília, Programa Pós-Graduação em Engenharia Mecânica
Endereço: Rua Cesário Mota 08, Mestrado Sala F34, Santos – São Paulo, Brasil.
Código Postal 11045-040
E-mail:wbiguetti@uol.com.br

Clarissa Barros da Cruz

Universidade Estadual de Campinas - Unicamp
Faculdade de Engenharia Mecânica - Campus: Cidade Universitária Zeferino Vaz
Endereço: Rua. Mendeleev, 200 - Cidade Universitária, Campinas - SP
Código Postal 13083-860
E-mail:clarissabc@fem.unicamp.br

Felipe Bertelli

Universidade Santa Cecília - UNISANTA
Universidade Santa Cecília, Programa Pós-Graduação em Engenharia Mecânica
Endereço: Rua Cesário Mota 08, Sala F-34 Bloco F – 3º andar, Santos – São Paulo, Brasil.
Código Postal 11045-040
E-mail:bertelli@unisanta.br

Emmanuelle Sá Freitas

Universidade Federal de São Paulo – Departamento de Ciências do Mar
Instituto do Mar - Campus Baixada Santista
Endereço: Rua Dr. Carvalho de Mendonça, 144 - Encruzilhada
Santos/SP - Brasil - CEP: 11070-100
E-mail:mmanufreitas@gmail.com

RESUMO

No processo de produção de resinas de Policloreto de Vinila (PVC) é comum a utilização de equipamentos fabricados em aços inoxidáveis devido à boa resistência à corrosão e excelentes propriedades mecânicas. Trocadores de calor utilizados em reatores para polimerização, sofrem uma exposição contínua a cloretos e ácido clorídrico, neste sentido, nas paredes internas dos tubos do trocador de calor ocorre aderência de produtos de corrosão provenientes da reação de

polimerização, produzindo regiões mais susceptíveis à corrosão localizada. O presente trabalho teve como objetivo analisar o desempenho de tubos fabricados em aço inoxidável austenítico ASTM A 249 TP-316L e AISI-316L, empregados em trocadores de calor (TC) e tubos de purga (TP), respectivamente, que operam em meio a cloreto de vinila (VC) contido na reação para a polimerização de PVC.

Palavras-chave: Trocadores de Calor, Cloretos e ácidos clorídricos, Aço Inoxidável, Cloreto de Vinila.

ABSTRACT

In the production process of Polyvinyl Chloride (PVC) resins, it is common to use equipment made of stainless steels due to good corrosion resistance and excellent mechanical properties. Heat exchangers used in polymerization reactors suffer continuous exposure to chlorides and hydrochloric acid. On the inner walls of the heat exchanger tubes there is adhesion of corrosion products from the polymerization reaction, producing regions more susceptible to localized corrosion. The present work aimed to analyze the performance of ASTM A 249 TP-316L and AISI-316L austenitic stainless steel tubes, used in heat exchangers and purge tubes operating in vinyl chloride medium. (VC) contained in the reaction for PVC polymerization.

Keywords: Heat Exchangers, Chlorides and Hydrochloric Acids, Stainless Steel, Vinyl Chloride.

1 INTRODUÇÃO

A demanda por processos mais produtivos é contínua na indústria petroquímica, principalmente em função dos recentes avanços tecnológicos que permitem explorar mais de máquinas e equipamentos. Nem todas as alternativas para aumento de produtividade são exequíveis em curto prazo neste setor, pois dependem de altos investimentos ou podem gerar efeitos colaterais na qualidade do produto final, além da redução da vida útil dos equipamentos pelo aumento das taxas de corrosão [1].

Durante a produção de resina de Policloreto de Vinila - PVC, o controle das temperaturas do reator e da reação é o principal fator limitante na produtividade destas unidades, que operam com reações exotérmicas. Trocadores de calor casco e tubos são comumente empregados no processo de fabricação de PVC, recebendo através de seus tubos o VC_g (Cloreto de Vinila gasoso) e em seu casco água refrigerada e tratada em torres de resfriamento, que operam em circuito fechado. Esse processo mantém nos cascos dos trocadores um fluxo contínuo de água que apresenta variação controlada de temperatura entre 20 e 25°C. Ao passarem uns pelos outros, internamente e externamente nas paredes dos tubos, trocam calor, fazendo com que a temperatura se modifique entre eles, aumentando ou diminuindo, dependendo da variação de temperatura que os fluidos apresentam [2, 3].

No topo de cada reator existe um condensador de refluxo (CR) que tem a função de recuperar em torno de 30% da energia dispendida com a condensação de Cloreto de Vinila (VC). Na saída do CR existe um tubo de purga para condução e recuperação do VC_g não condensado e gases inertes. O uso do CR é bem conhecido na polimerização de monômeros vinílicos, de modo a aumentar a área de troca térmica do sistema, possibilitando, desta forma, a realização de bateladas com menores tempos de reação. O vapor, incluindo o monômero, entra no condensador e retorna como condensado. A inserção do CR na produção do PVC somente se torna uma boa prática se combinado com etapas que previnam a polimerização no interior dos tubos. Sem nenhuma proteção, o condensador pode ter seus tubos obstruídos.

Os reatores são a parte principal da unidade de produção de PVC, onde ocorre a transformação dos reagentes em produtos. Antes de entrarem no reator, os reagentes percorrem vários equipamentos onde há a preparação de carga para o reator. Variáveis como pressão, temperatura, composição e fase são ajustados para que sejam alcançadas as condições necessárias para as reações químicas. Normalmente, a temperatura da reação ocorre em torno 60°C com pH entre 3 e 4 (meio ácido) e no final do processo é adicionado amônia para neutralização da mistura. A utilização de água desmineralizada no interior da autoclave é realizada através do topo do trocador de calor, podendo umedecer o VC_g, inserindo cloreto livre e formando ácido clorídrico, que é posteriormente escoado pelo tubo de purga.

Em decorrência do processo normal de corrosão, os tubos dos condensadores e sistema de purga apresentam falhas que reduzem a eficiência do processo e, em longo prazo, reduzem a vida útil dos materiais, gerando um gasto excessivo, tanto para reposição das peças quanto para a manutenção. Desta forma, compreender os mecanismos associados ao processo de corrosão dos tubos é de essencial importância para o desenvolvimento de estratégias mais eficientes para a redução das taxas de corrosão [4].

O presente estudo teve como objetivo analisar o desempenho de tubos fabricados em aço inoxidável austenítico ASTM A 249 TP-316L e AISI-316L, a partir de amostras retiradas de trocadores de calor (TC) e tubos de purga (TP) que operam em meio a cloreto contido na reação de polimerização de PVC. Foram aplicadas técnicas de caracterização metalográfica, ensaios de corrosão eletroquímica (polarização linear e impedância eletroquímica) e avaliação da corrosão química em amostras degradadas durante a vida em serviço em uma planta industrial localizada no Estado de São Paulo – Brasil.

2 METODOLOGIAS EXPERIMENTAIS

Os materiais estudados neste trabalho são o aço inoxidável austenítico ASTM 249 TP-316L, utilizado em tubos de trocador de calor (TC), e o aço AISI-316L, utilizado em tubos de purga (TP), conforme apresentados nas Figuras 1 e 2 (a e b).

Fig. 1 - Desenho esquemático do reator, espelho condensador (TC) e tubo de purga (TP) corte "A" para observação dos locais de corte de corpos de prova

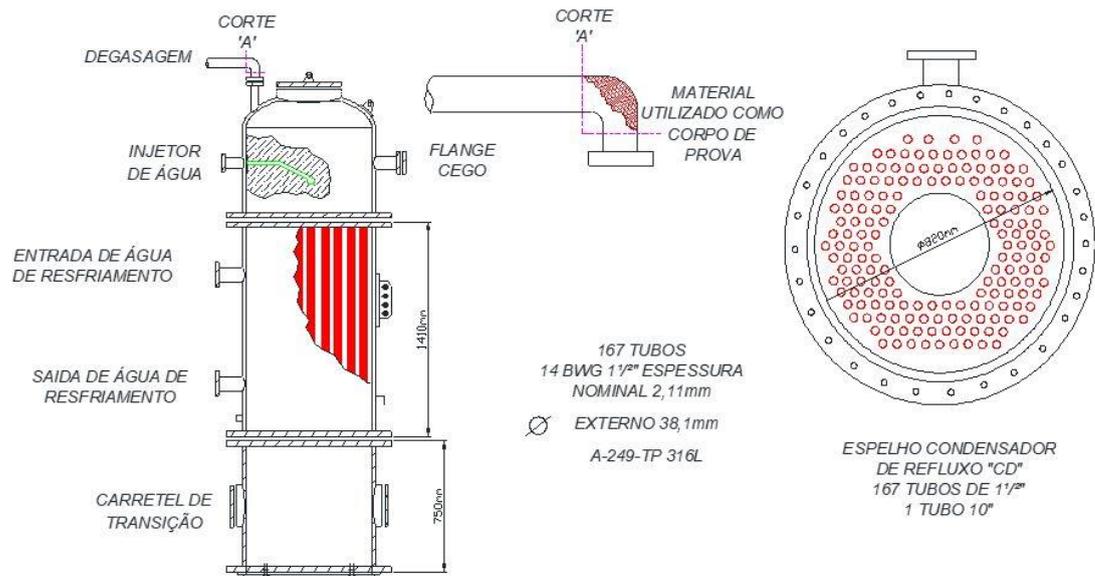


Fig. 2 - Tubo de purga sistema de degasagem do trocador de calor (a) e feixe tubular trocador de calor com tubos plugados (b)



(a)

(b)

Fonte: Relatório German Engenharia (0537/2017)CAP

Suas composições químicas são apresentadas nas Tabelas 1 e 2, respectivamente:

Tabela 1– Composição química dos tubos do trocador de calor fabricados em aços inoxidáveis ASTM A 249 TP-316L

Tubo do Trocador de calor (TC)							
Elemento	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni
	0,021	0,52	1,74	0,032	0,003	17,39	11,29
Elemento	Mo	Al	Cu	Ti	V	W	Fe
	2,00	0,01	0,199	ND	0,048	ND	Base

Fonte: TM Service Laboratório Metalúrgico (2017) [6]

Tabela 2– Composição química do tubo de purga fabricado em aço inoxidável AISI-316L

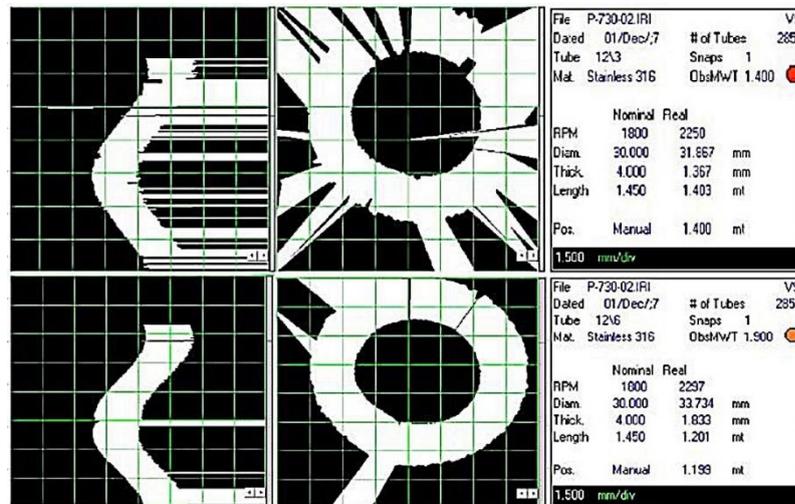
Tubo de purga da saída do trocador (TP)							
Elemento	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni
	0,025	0,58	1,60	0,030	0,003	17,26	10,01
Elemento	Mo	Al	Cu	Ti	V	W	Fe
	2,00	0,005	0,058	ND	0,047	ND	Base

Fonte: TM Service Laboratório Metalúrgico (2017) [6]

Visando avaliar o processo corrosivo que os tubos TC e TP sofreram ao longo de sua vida em serviço, foram seccionadas amostras dos tubos para um estudo mais detalhado dos tipos de corrosão que ocorreram nos reatores utilizados neste sistema de produção do PVC. Paralelamente, foram seccionadas amostras dos tubos íntegros para realização de ensaios laboratoriais de corrosão eletroquímica. Para a obtenção de amostras quimicamente degradadas durante a vida em serviço dos tubos a serem estudados, o trocador de calor foi inicialmente desmontado e, mediante ensaio não destrutivo por IRIS (*Internal Rotation Inspection System*), fez-se a escolha dos trechos de tubos do trocador de calor e tubo de purga a serem avaliados.

O ensaio de IRIS consistiu em mapear discontinuidades e perda de espessura analisando os diâmetros dos tubos, através da geração de imagens e gráficos de locais onde possivelmente ocorreram corrosão localizada. Após a varredura dos tubos e detectadas anomalias e/ou baixas espessuras as amostras foram selecionadas e preparadas para os ensaios subsequentes. Para a análise das superfícies foi utilizado um equipamento KIT da fabricante Pan American modelo ULTIMA DIGITAL. O aparelho digital possui um software que permite o armazenamento de todos os dados obtidos, apresenta imagens em formatos A-Scan , B-scan e C-Scan, conforme ilustrado na figura 3

Fig. 3 - Ensaio IRIS - varredura para obtenção dos corpos de prova



Fonte: Software IRIS-Vision C- Scan (GERMAN)

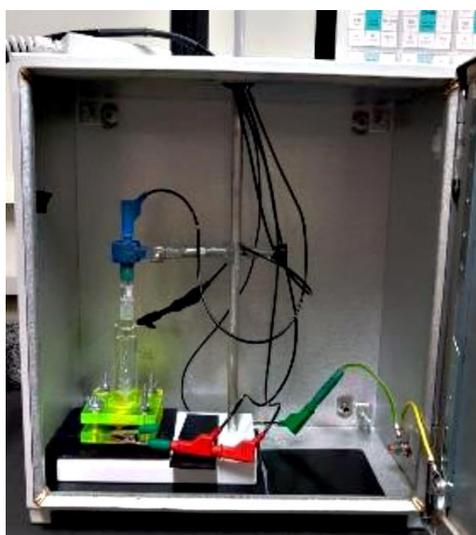
A metalografia e caracterização microestrutural foram feitas nas amostras extraídas dos tubos com e sem degradação química, mediante polimento e ataque químico com o reagente água régia. Foram utilizadas técnicas de caracterização por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Na análise de microscopia óptica foi utilizado um Espectrômetro de Emissão Óptica por Centelha ESPECTROMAXX. Na técnica de MEV foram utilizadas tanto as técnicas de imagens por elétrons retroespalhados quanto secundários, bem como, análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

O método de análise por energia dispersiva, ou EDS, foi utilizado para confirmar e complementar os resultados obtidos por microscopia óptica para caracterizar o produto de corrosão presente na superfície. Foram realizadas análises elementares semiquantitativas utilizando microscópio eletrônico de varredura (MEV) LEO Electron Microscopy 440i acoplado a um espectrômetro de energia dispersiva de raios-X (EDS) Oxford 6070 (Cambridge, Inglaterra).

Para realização de ensaios de corrosão eletroquímica, superfícies dos corpos de prova dos aços empregados no TC e TP (ASTM A 249 TP-316L e AISI-316L) foram preparadas por lixamento e polimento com pasta de diamante de 01mm. A configuração da célula eletroquímica utilizada foi composta de um contra-eletrodo de Platina, um eletrodo de referência (Ag/AgCl) e um eletrodo de trabalho (superfícies dos aços com área de 0,5cm²), além de um eletrólito com uma solução salina de 0,5M de NaCl a 25°C. A corrosão eletroquímica das amostras foi avaliada a partir de ensaios de polarização e impedância potenciodinâmica, em um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 128N.

As curvas de polarização potenciodinâmica foram determinadas com uma taxa de varredura de 0,1 mV/s de -200 mV à +500 mV (Ag/AgCl) em relação ao potencial de circuito aberto (obtido em 1200 segundos de imersão). Enquanto nos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) adotou-se resolução de 10 pontos por década, frequências de 10 mHz a 100 kHz e amplitude de potencial de 10mV. Os ensaios foram realizados em um gaiola de Faraday por serem sensivelmente afetados por pequenas interferências magnéticas, conforme Figura 4.

Fig. 4 – Dispositivo para ensaios eletroquímicos nas amostras TC e TP



Fonte: LRA/FEQ - UNICAMP.

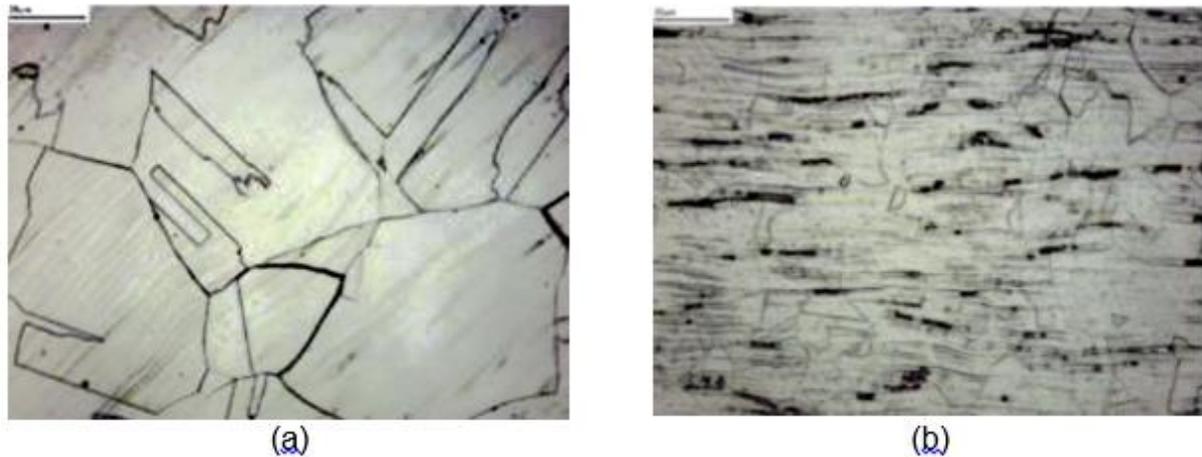
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Durante a caracterização inicial, as análises das composições química das amostras dos tubos do TC e TP apresentaram baixo teor de carbono, característica dos aços inoxidáveis da série ASTM e AISI série 316L, que impedem a ocorrência de corrosão intercrystalina. Entretanto, as amostras dos tubos do TC apresentaram maior concentração de Ni e Cu em comparação aos valores encontrados para os mesmos elementos nas amostras do tubo de purga, como representados nas Tabelas 1 e 2. De acordo com Rao, Babu e Kumar [7], a susceptibilidade ao pite diminui com o aumento dos teores de níquel e cobre. Esses elementos de liga não somente reduzem a susceptibilidade à nucleação de pite, mas também diminuem sua taxa de crescimento [8].

No processo de caracterização microestrutural pôde ser observada na Figura 5 (a) a microestrutura do TC do condensador como sendo austenítica, típica de aço inoxidável ASTM A 249 TP 316L, sem presença de fases deletérias que possam comprometer a propriedade mecânica

e a resistência à corrosão do material. Contudo, a microestrutura do aço inoxidável austenítico AISI-316L, Figura 5 (b), além da fase austenita, apresentou a fase ferrita (pontos escuros). A presença dessa fase torna o material mais susceptível à corrosão [9, 10, 11, 12].

Fig. 5 – Microestrutura dos aços inoxidáveis: (a) ASTM A 249 TP-316L (tubo do trocador condensador) e (b) AISI-316L (tubo de purga).



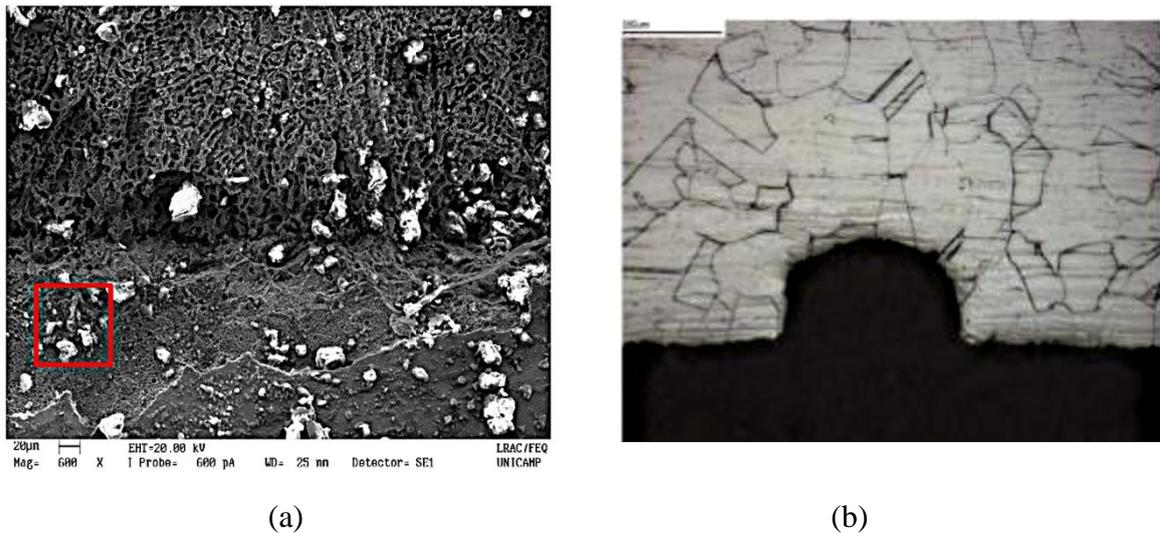
Fonte: LRA/FEQ - UNICAMP.

As Figuras 6 e 7 revelam a degradação sofrida pelos aços utilizados com TC e TP, respectivamente. Desta forma, a Figura 6 (a) mostra imagem com análise de EDS da região delimitada com o quadrado vermelho na micrografia da superfície degradada do tubo do trocador de calor com depósitos de produtos de corrosão, ao lado a tabela da composição dos elementos químicos identificados.

Em condições normais de operação do trocador de calor com temperatura máxima de 60°C, não seria esperado ataque corrosivo ao material TP-316L, pois a camada passiva protege o aço inoxidável, contudo, os depósitos de material na superfície podem provocar a quebra desta camada, uma vez que o pH sob depósitos pode ser reduzido a níveis muito baixos e então a ação dos cloretos passa a ser facilitada na superfície do metal isenta de proteção pela quebra da camada passiva. A Figura 6 (b) mostra uma micrografia transversal interna de uma amostra do tubo do trocador de calor em uma região de ataque localizado gerado, possivelmente, pela quebra local da camada passiva.

A área corresponde à região delimitada em vermelho, analisada em MEV a partir da técnica de EDS, identificamos a presença de elementos majoritários: O, Cr, Ni, Mo e Fe que indicam, além dos elementos do material, significativa presença de óxidos e a presença do Cl nos produtos de corrosão. Os valores podem ser verificados na tabela 3.

Fig. 6 – Espectro EDS do produto de corrosão do tubo do trocador de calor



Fonte: LRA/FEQ - UNICAMP.

Tabela 3– Composição química dos tubos do trocador de calor fabricados em aços inoxidáveis ASTM A 249 TP-316L

Elementos e percentual (%)							
Elemento	O	Si	Mn	Cl	Al	Ca	Cr
	25,61	1,08	0,93	3,94	0,97	0,25	11,71
Elemento	Mo	Ni	Fe	Total			
	1,59	6,89	47,03	100			

Fonte: TM Service Laboratório Metalúrgico (2017) [6]

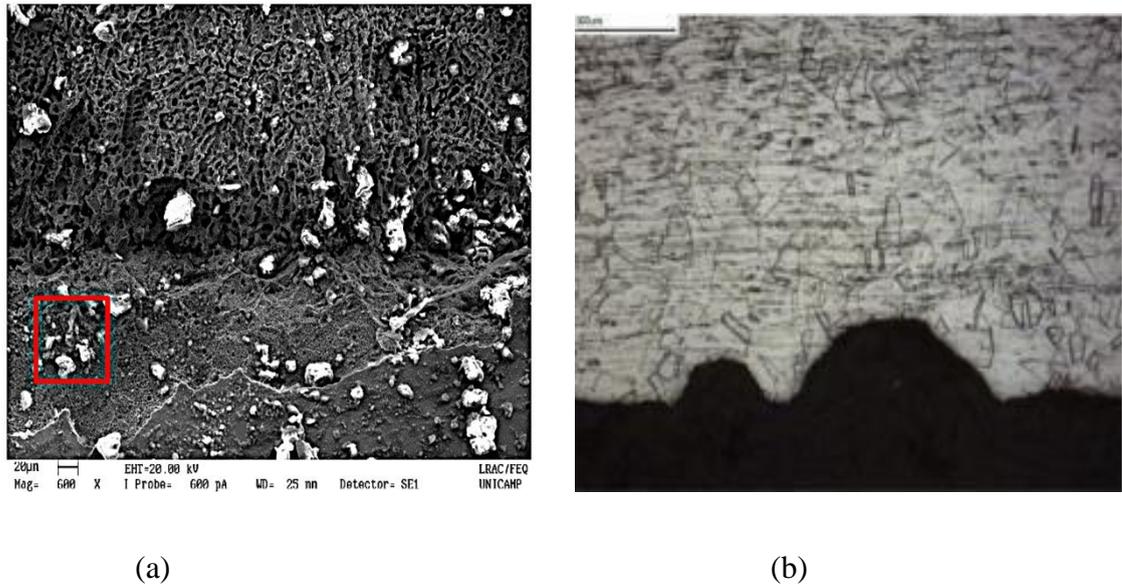
Vale ressaltar que o mecanismo de corrosão por frestas sob depósitos é autocatalítico, propiciando a evolução do processo corrosivo. A degradação evolui com o tempo, aumentando a formação de depósitos em toda a extensão dos tubos. Como os depósitos normalmente são porosos, não existe barreira para a permeação do ácido clorídrico no interior dos depósitos, a formação de ácido clorídrico no processo acelera ainda mais a corrosão sob depósitos, uma vez que ajuda a quebrar a camada passiva protetora [13,14,7].

A partir da Figura 7 (a) e (b), é evidente ocorrência de corrosão generalizada na amostra do tubo de purga, e uma degradação muito mais acentuada do que a observada na amostra do tubo do trocador de calor. Isso se deve, principalmente, a agressividade do ácido clorídrico formado no processo de produção do PVC, que não condensa no trocador de calor e sim no tubo de purga.

Portanto, a Figura 7 (a) análise em MEV por EDS, delimitada em vermelho, confirmando

a presença majoritária dos elementos: O, Cl, Cr, Ni, Mo e Fe, indicando tratar-se de óxidos e clorados dos elementos do material do tubo de purga (Cr, Ni, Mo e Fe). A inexistência do elemento C na análise de EDS indica que a camada que recobre praticamente toda superfície interna do tubo de purga é produto de corrosão e não material orgânico depositado, tais como cloreto de vinila (VC) não condensado, PVC ou qualquer outro.

Fig. 7 – Espectro EDS do produto de corrosão do tubo de purga fora do pite



Fonte: LRA/FEQ - UNICAMP.

Tabela 3– Composição química dos tubos do trocador de calor fabricados em aço inoxidáveis ASTM A 249 TP-316L

Elementos e percentual (%)									
Elemento	O	Si	Mn	Cl	Cr	Ni	Fe	Mo	Total
	39,76	0,53	0,47	11,92	14,17	3,14	28,85	1,16	100

Fonte: TM Service Laboratório Metalúrgico (2017) [6]

Como comentado anteriormente, a corrosão localizada nas condições operacionais dos tubos de purga ocorre devido aos depósitos de PVC aderidos nas suas paredes internas. A camada passiva que protege o aço inoxidável pode ser quebrada e uma vez rompida esta camada passiva, a ação dos cloretos passa a ser facilitada. A Figura 8 (b) mostra uma micrografia transversal interna de uma amostra do tubo de purga em uma região de ataque localizado gerado, possivelmente, pela quebra local da camada passiva e a irregularidade da superfície devido à corrosão generalizada.

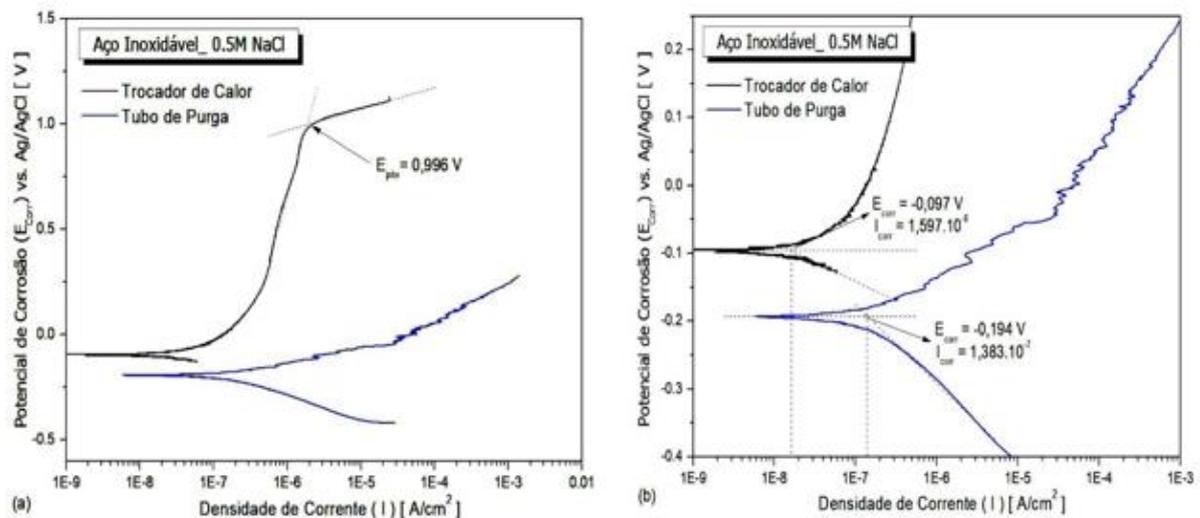
Os tubos dos condensadores e sistema de purga apresentaram falha durante sua vida em serviço, as quais reduziram a eficiência do processo e, em longo prazo, reduziram a vida útil dos materiais, que precisaram ser repostos. Desta forma, a caracterização microestrutural desses aços após o processo de degradação permitiu compreender melhor os mecanismos associados ao processo de corrosão dos tubos (TC e TP).

Após análise microestrutural de regiões degradadas em amostras dos aços inoxidáveis ASTM A 249 TP-316L (TC - trocador de calor) e AISI-316L (TP - tubo de purga), amostras dos aços não degradados lixadas e polidas foram submetidas a ensaios eletroquímicos em meio contendo íons Cl.

A Figura 8 (a) e (b) mostra curvas comparativas de polarização potenciodinâmica obtidas experimentalmente para os aços inoxidáveis ASTM A 249 TP-316L (TC) e AISI-316L (TP), correspondendo a testes realizados em solução 0,5 M NaCl estagnada e naturalmente aerada a 25°C. Ao se observar as curvas, Figura 8 (a), nota-se que há uma grande diferença em seus perfis, uma vez que em seus ramos anódicos a curva para o aço do tubo do trocador de calor mostra um patamar de passivação seguido de um potencial de pite, enquanto que para o aço do tubo de purga mostra uma curva totalmente ativa, ou seja, sem patamar de passivação ou definição de potencial de pite para o aço AISI-316L(TP).

Portanto, na curva de polarização linear, Figura 8 (a), para o aço inoxidável utilizado no tubo trocador de calor, observa-se perfil passivo no ramo anódico, comportamento típico de aço inoxidável ASTM A 249 TP-316L, com faixa de estabilidade de potencial de passivação compreendida em, aproximadamente, 0,750 V, e potencial de pite 0,996 V. Contudo, a amostra de aço inoxidável de tubo de purga não apresenta em seu perfil uma faixa de estabilidade de potencial de passivação e potencial de pite. Desta forma, as curvas experimentais de polarização confirmam a suscetibilidade à corrosão dos aços inoxidáveis ASTM A 249 TP-316L (TC) e AISI-316L (TP) em meios com íons cloreto, como encontrado nas amostras degradadas pelo processo produtivo do PVC, com maior atividade cinética para o aço AISI-316L (TP).

Fig. 8 – (a) Curvas de polarização linear e (b) Extrapolação de Tafel nas curvas de polarização das amostras de aços inoxidáveis ASTM A 249 TP-316L (TC) e AISI-316L (TP)



Fonte: Laboratório do grupo de pesquisa em Solidificação da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp).

A partir da técnica de extrapolação de Tafel, foram extraídos os potenciais de corrosão (E_{corr}) e densidade de corrente de corrosão (I_{corr}), como demonstrado nas curvas da Figura 9 (b). Desta forma, é possível avaliar a resistência à corrosão do aço inox tipo ASTM A 249 TP-316L e do aço Inox AISI 316L, onde os dados quantitativos mostram, claramente, maior resistência à corrosão do aço do tubo trocador de calor, tendo potencial de corrosão mais eletropositivo e menor taxa de corrosão, representada por ($E_{\text{corr}} = -0,097 \text{ V}$ e $I_{\text{corr}} = 1,597.10^{-8} \text{ A/cm}^2$).

A curva de polarização para o aço do tubo de purga mostra maior suscetibilidade à corrosão, possivelmente devido apresentar menor concentração de Ni e Cu na sua composição química em comparação aos valores encontrados para os mesmos elementos do aço utilizado no trocador de calor, Tabelas (1) e (2). A partir da literatura, sabe-se que o aumento dos teores de níquel e cobre no aço diminui a susceptibilidade ao pite e sua taxa de crescimento [8].

O aço AISI-316L apresentou o mesmo comportamento quanto à ocorrência de pites instáveis no eletrólito rico em Cl^- . Sugere-se que esse comportamento está relacionado com a capacidade de acidificação do ácido clorídrico no interior dos pites, a literatura menciona que o ácido clorídrico, ou seja, a capacidade de acidificação é mais proeminente [13].

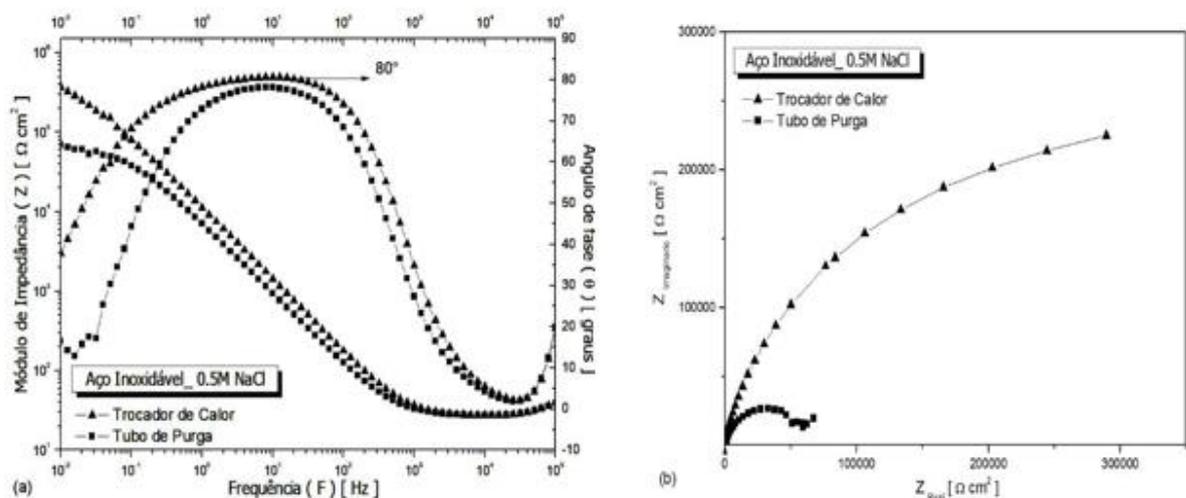
3.1 IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA PARA AÇOS INOXIDÁVEIS ASTM A 249 TP-316L (TC) E AISI-316L (TP)

Os resultados experimentais dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica para amostras dos aços usados em tubos de reatores para a produção do PVC. Portanto, amostras

dos aços inoxidáveis tipo ASTM A 249 TP-316L e do aço Inox AISI 316L são comparadas nos gráficos de Bode e Bode fase em função da frequência (Figura 9 a) e diagramas de Nyquist (Figura 9 b).

A partir da observação das curvas de impedância, notamos a mesma tendência apontada nos ensaios de polarização, onde é nítida a maior resistência à corrosão do aço ASTM A 249 TP-316L utilizado na produção de tubos de trocador de calor.

Fig. 9 – Diagramas de impedância eletroquímica: (a) Bode e Bode fase e (b) Nyquist, experimentais dos aços inoxidáveis ASTM A 249 TP-316L (TC) e AISI-316L (TP)



Fonte: Laboratório do grupo de pesquisa em Solidificação da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp).

Os perfis das curvas de ângulo de fase demonstram a tendência à passivação da amostra referente ao aço TC, onde em médias frequências se observa um platô do ângulo de fase máximo (80°), Figura 10 (a). O mesmo não é observado para a amostra referente ao aço TP, pois a abertura da curva é menor e não se mantem um platô ao se atingir o ângulo de fase máximo (78°). Na Figura 10 (a), ainda pode ser observado o módulo de impedância das amostras, com valor de impedância na ordem de $366.808 \Omega \cdot \text{cm}^2$ para o aço TC e impedância da ordem de $69.919 \Omega \cdot \text{cm}^2$ para o aço TP, novamente apontando a notável superioridade do aço ASTM A 249 TP-316L em relação ao aço Inox AISI 316L quanto a resistência à corrosão na presença de solução com cloreto.

Comparando-se os diagramas de Nyquist, Figura 10 (b), observa-se a expressiva variação de mecanismos de corrosão entre os dois materiais ensaiados. O aço TC é altamente resistente à corrosão e apresenta perfil capacitivo e típico de aços inoxidáveis resistentes à corrosão, enquanto que o perfil da curva de Nyquist para a amostra do aço TP, possui um arco capacitivo mais fechado,

muito menor ao encontrado para a amostra do aço TC. Em baixas frequências, vale ainda ressaltar, que os pontos dispersos e com mudança de inclinação sugerem um mecanismo de corrosão controlado por um processo difusional.

4 CONCLUSÕES

Ao compararmos os aços inoxidáveis das séries ASTM e AISI 316L temos que a amostra do tubo trocador de calor apresenta maior concentração de Ni e Cu, tornando o aço AISI 316L mais susceptibilidade à corrosão por pite que o aço ASTM 316L.

A caracterização microestrutural dos aços das séries ASTM e AISI 316L mostram que o aço ASTM 316L (TC) é constituído basicamente de austenita, sem presença de fases deletérias as propriedades do material, enquanto que o aço AISI 316L (TP) é constituído por austenita com presença de ferrita, tornando o material mais susceptível à corrosão localizada.

Comparando amostras dos aços após o ciclo produtivo do PVC, observa-se que o mecanismo de corrosão localizada se dá pelo mesmo agente causador: depósitos de PVC aderidos nas paredes internas dos tubos. Contudo, além da corrosão localizada, há também a corrosão generalizada observada nas amostras do tubo de purga (aço AISI 316L), proveniente da agressividade do ácido clorídrico formado no processo que não condensa no trocador de calor, mas sim no tubo de purga.

Pela técnica de extrapolação de Tafel, os dados quantitativos da polarização linear, mostram maior resistência à corrosão do aço do TC (ASTM 316L), com potencial de corrosão mais eletropositivo e menor taxa de corrosão. Resultados corroborados por ensaios de impedância eletroquímica, com módulo de impedância na ordem de $366.808 \Omega \cdot \text{cm}^2$ para o aço TC e $69.919 \Omega \cdot \text{cm}^2$ para o aço TP, apontando a notável superioridade do aço ASTM A 249 TP-316L em relação ao aço Inox AISI 316L quanto a resistência à corrosão na presença de solução com cloreto.

REFERÊNCIAS

- [1] A.R. Tacidelli. Aumento da produtividade em reatores de polimerização um estudo de caso. (Dissertação de Mestrado). Paraíba: Universidade Federal de Campina Grande (2007).
- [2] F.P. Incropera, et al. Fundamentos de transferência de calor e de massa. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC (2008).
- [3] R.E. Sonntag, C. Borgnakke, G.J. Van Wylen. Fundamentos da termodinâmica. 6. ed. São Paulo: Edgard Blücher (2003).

- [4] T. Bellezze, G. Giuliani, G. Roventi. Study of stainless steels corrosion in a strong acid mixture. Part 1: cyclic potentiodynamic polarization curves examined by means of an analytical method. *Corrosion Science*, 130, pp. 113-125 (2018).
- [5] Manual Villares Metals
- [6] TM Service Laboratório Metalúrgico (2017)
- [7] M. A. Rao, R. S.Babu, M.V. P. Kumar. Stress corrosion cracking failure of a SS 316 L high pressure heater tube. *Engineering Failure Analysis*, 90, pp. 14-22 (2018).
- [8] C.A.S Giraldo. Resistência à corrosão intergranular do aço inoxidável ferrítico UNS S43000: avaliação por método de reativação eletroquímica, efeito de tratamento isotérmico e mecanismo de sensibilização. (Tese de Doutorado). São Paulo: Universidade de São Paulo (USP), p.85 (2006).
- [9] A.J. Sedriks. *Corrosion of stainless steels*. 2.ed. New York: John Wiley & Sons (1996).
- [10] S.C. Dexter. Forms of Corrosion – Localized Corrosion. In: *ASM Metals Handbook*, Metals Park, ASM International, 13, pp. 226-262 (1987).
- [12] A. Pardo, et al. Pitting corrosion behaviour of austenitic stainless steels – combining effects of Mn and Mo additions. *Corrosion Science*, 50, pp. 1796-1806 (2008).
- [13] C. Boissy, C. Alemany, B.Normand. EIS evaluation of steady-state characteristic of stainless steel passive film grown in acidic solution. *Electrochemistry Communications*, 26, pp. 10-12 (2013).
- [14] K.M. Deen, M.A. Virk, C.I. Haque, et.al. Failure investigation of heat exchanger plates due to pitting corrosion. *Engineering Failure Analysis*, 17, pp. 886-893 (2010).
- [15] S. Al Saadi, Youngsun Yi, Pyungyeon Cho, et.al. Passivity breakdown of 316L stainless steel during potentiodynamic polarization in NaCl solution. *Corrosion Science*, 111, pp. 720-727 (2016).