

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Corrosão na solda de tubos com costura da liga AISI 316L usados em trocadores de calor

Luis Henrique Guilherme^a, Marcelo Falcão de Oliveira^b, Guilherme Beck^c, Arthur Mariano de Souza Malafaia^d

Abstract

The AISI 316L alloy is widely used in all components of heat exchangers that operate in corrosive environments. The tube bundle is composed of hundreds of welded pipes that are welded by the HFIW process. After the welding, a solubilization heat treatment is performed. The aim of this work was to evaluate the intergranular and uniform mechanisms of corrosion in the weld of the stainless steel 316L tubes. The susceptibility of intergranular corrosion were evaluated by using an optical microscopy technique. Immersion corrosion tests were also performed in 0,5 mol/L H₂SO₄ and in 0,5 mol/L HCl water solutions, at the temperatures of 30 °C, 50 °C, 70 °C e 90 °C. The results showed that the HFIW welding process caused the precipitation of chromo carbide on the grain's boundaries located near the weld fusion line, creating intergranular ditches, however, no grain was observed completely surrounded by the ditches. The immersion corrosion tests showed that pitting corrosion occurred in the weld metal in chloride solution, with preferential corrosion in the weld fusion line. In sulfuric acid solution the uniform corrosion was the predominant mechanism of corrosion.

Keywords: corrosion, welded pipe, stainless steel, HFIW.

Resumo

Trocadores de calor do tipo casco-feixe tubular são amplamente empregados em meios corrosivos, e frequentemente utiliza-se a liga AISI 316L em todos os componentes do conjunto. O feixe tubular é composto por centenas de tubos com costura, estes são soldados pelo processo HFIW e tratados termicamente (solubilização). O objetivo do presente trabalho foi avaliar os mecanismos de corrosão intergranular e generalizada na solda de tubos da liga AISI 316L. Foram realizados ensaios de sensitização analisados por microscopia ótica, e perda de massa por imersão, nas soluções de 0,5 mol/L H₂SO₄ e 0,5 mol/L HCl, nas temperaturas de 30 °C, 50 °C, 70 °C e 90 °C. Os resultados indicaram que a soldagem da costura do tubo pelo processo HFIW causou a precipitação de carbonetos de cromo nos contornos de grãos localizados na linha de fusão do metal de solda, formando valas intergranulares, porém, sem contornar completamente um grão. Os ensaios de perda de massa por imersão mostraram a corrosão por pite no cordão de solda em meio contendo cloreto, com uma atuação preferencial na linha de fusão da solda. Em ácido sulfúrico, a forma de corrosão predominante foi a generalizada.

Palavras-chave: corrosão, tubos soldados, aço inoxidável, HFIW.

^a Eng., Doutorando em Ciência e Engenharia de Materiais - EESC/USP

^b Dr., Professor Adjunto - EESC/USP

^c Engenheiro Mecânico - EESC/USP

Introdução

Trocadores de calor do tipo casco-feixe tubular geralmente utilizam tubos com costura soldados pelo processo de indução por alta frequência (HFIW, *high frequency induction welding*). Estes tubos seguem a especificação ASTM A-249, e quando fabricados em aço inoxidável passam por um tratamento térmico de solubilização após a soldagem (1).

O uso desses produtos para troca térmica envolvendo temperaturas elevadas e soluções corrosivas são comuns, e nestes casos é normal a aplicação do tubo com costura AISI 316L. Esta liga possui uma estrutura cúbica de face centrada (CFC) a temperatura ambiente e composição química primária de 16%Cr-10%Ni-2%Mo com baixo teor de carbono, características que classificam a liga AISI 316L como um excelente material para diversas aplicações em meio corrosivos (2, 3).

No entanto, existem eletrólitos (principalmente meios redutores) que causam a ocorrência de diversas formas de corrosão nos aços inoxidáveis austeníticos (intergranular, pite, generalizada, etc.), e entre estes, destacam-se principalmente os meios contendo cloretos (2, 4).

A resistência à corrosão dos aços inoxidáveis está associada à formação de uma película protetora, chamada de camada passiva. A corrosão generalizada está relacionada com a quebra da camada passiva e conseqüentemente ataque em toda a superfície. A corrosão generalizada não deve ser negligenciada porque as alterações na superfície do componente causadas por este mecanismo de corrosão podem acarretar na nucleação de outras formas de corrosão mais graves, tais como corrosão por pite e intergranular (5, 6).

O mecanismo de corrosão intergranular caracteriza-se por um ataque localizado ao longo dos contornos de grão, enquanto o interior do grão mantém-se inalterado, e a principal causa da corrosão intergranular nos aços inoxidáveis está relacionada à precipitação de carbonetos de cromo nos contornos de grão, fenômeno chamado de sensitização. A sensitização é caracterizada pela formação de finos e frágeis precipitados de carbonetos ricos em cromo, nos contornos de grão, enquanto as regiões adjacentes aos contornos de grão se tornam empobrecidas de cromo devido à velocidade de difusão do cromo ser menor que a do carbono. Quando ocorre a exposição a um ambiente corrosivo, os próprios carbonetos não seriam atacados, mas sim a fina região empobrecida de cromo, pois esta é menos resistente à corrosão (7, 8).

O uso de tubos com costura em trocadores de calor do tipo casco-feixe tubular da liga AISI 316L, quando soldados, podem apresentar problemas relacionados à corrosão. Sendo assim, o objetivo do presente trabalho foi avaliar os mecanismos de corrosão intergranular e generalizada na costura de tubos da liga AISI 316L, soldados pelo processo HFIW.

Metodologia

O tubo com costura utilizado foi o AISI 316L com um diâmetro de 38,1 mm, fabricado em conformidade com a norma ASTM A249 / 249M (2010). A Tabela 1 apresenta a composição química do material, segundo certificado do fabricante.

Tabela 1 - Composição química do tubo com costura AISI 316L

Amostra	Elementos (% em peso)									
	C	Cr	Ni	Mo	Mn	P	S	Si	Ti	N ₂
Tubo AISI 316L	0,023	16,73	10,00	2,022	1,33	0,031	0,002	0,59	0,00	0,0286

Preparação da amostra para ensaio de sensitização

A seleção da superfície para a realização do ensaio foi cuidadosamente estudada, com o objetivo de obter a melhor posição referente à solda. No tubo com costura, efetuou-se um corte transversal de modo a posicionar uma vista frontal do metal de solda, da zona afetada pelo calor (ZAC) e do metal de base.

As amostras foram embutidas em resina acrílica e polidas manualmente em lixas de 120 até 2000 mesh, e posteriormente polidas em óxido de cromo de granulação de 0,2 µm. Em seguida, foram lavadas com álcool etílico absoluto, desengorduradas com o auxílio de um ultra-som durante 5 minutos, na solução de álcool e secas com o auxílio de um jato de ar quente. A Figura 1 mostra uma amostra embutida para o ensaio de sensitização.

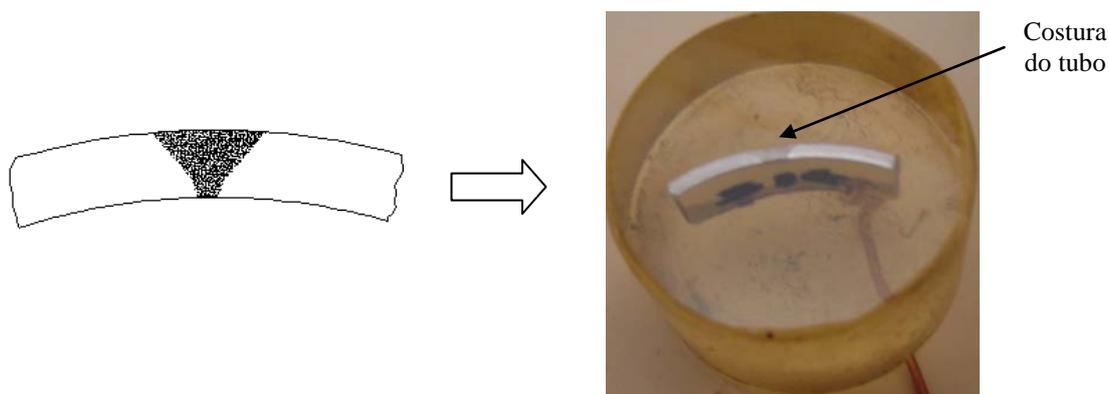


Figura 1 - Preparação do tubo com costura para o ensaio de sensitização.

Procedimento do ensaio de sensitização

O ensaio de sensitização foi executado conforme ASTM A-262 (2010) prática A. Executou-se o ensaio através de um ataque eletrolítico em solução aquosa contendo 10% $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ (ácido oxálico), a uma densidade de corrente de $1 A/cm^2$ durante aproximadamente 90s. Para a realização do ensaio utilizou-se de uma fonte de corrente marca Elektrolyser mod. ELYN1. Após o ataque com ácido oxálico, foi realizada análise microestrutural por microscopia ótica (MO), sendo que as fotomicrografias foram obtidas através do uso de um microscópio ótico de luz refletida Olympus mod. BX41M-LED.

Preparação da amostra para ensaio de perda de massa por imersão

As dimensões utilizadas para os tubos com costura no ensaio de perda de massa por imersão foram com diâmetro externo de 25,4 mm e com espessura de parede de 1,2 mm. Para assegurar a corrosividade da solução durante o ensaio (9), o comprimento do tubo (12 mm) foi definido em função da área máxima possível de ser utilizada no dispositivo para ensaio de corrosão por imersão, garantindo a relação entre o volume de eletrólito com a área exposta da amostra em aproximadamente 0,25 mL/mm². As amostras foram cortadas com serra manual e o acabamento da aresta foi obtido por usinagem. A Figura 2 mostra esquematicamente as dimensões dos corpos de prova utilizados.

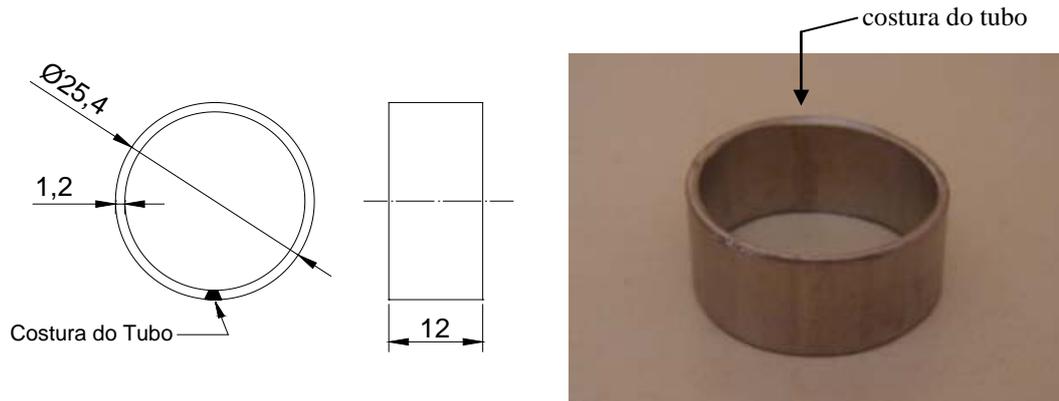


Figura 2 - Preparação do tubo para ensaio de perda de massa por imersão

Procedimento de ensaio de perda de massa por imersão

Os ensaios de perda de massa foram realizados conforme ASTM G-31 (2004) nas soluções de 0,5 mol/L de ácido sulfúrico (H₂SO₄) e 0,5 mol/L de ácido clorídrico (HCl), e nas temperaturas: 30°C, 50°C, 70°C e 90°C. Utilizou-se três amostras para cada condição de ensaio, tendo por objetivo garantir a reprodutividade dos resultados. O procedimento de limpeza das amostras pré-teste e pós-teste foram executados conforme requisitos da norma ASTM G-1, consistindo em lavar cada amostra em água corrente, com escova de cerdas não-metálicas e com aplicação de álcool etílico absoluto durante a escovação. Em seguida, os corpos de prova foram desengordurados com auxílio de ultra-som durante 10 minutos e secos ao ar quente em um secador de amostras metalográficas.

A perda de espessura em função do tempo de imersão foi determinada durante um período de 1 hora para os ensaios em ácido sulfúrico e de 2 horas para os ensaios em ácido clorídrico. Os resultados foram tratados de forma a fornecer a taxa de corrosão em mm/ano (milímetros por ano), conforme a Equação 1. A pesagem da massa das amostras foi realizada em uma balança analítica de precisão da marca METTLER modelo H54AR (precisão de 0,01 mg). A avaliação da corrosão da junta tubo-espelho foi realizada por macrografia, com ampliações de até 40 vezes.

$$\text{Taxa de corrosão} \cdot (\text{mm} / \text{ano}) = \left[\frac{KW}{AT\rho} \right] \quad \dots(1)$$

Onde:

K: 8,76x10⁴ (constante)

W: perda de massa (g)

A: Área (cm²)

T: duração do ensaio (horas)

ρ: densidade (g/cm³)

Resultados e discussão

Susceptibilidade à corrosão intergranular

A análise microestrutural do tubo com costura AISI 316L revelou a presença de precipitados dispersos nos contornos de grãos, localizados próximos à margem da linha de fusão da solda. Nessa região houve a formação de valas parciais nos contornos de grãos, e isto indica a precipitação de carboneto de cromo, entretanto, nenhum grão foi completamente contornado por valas. Afastando-se da margem da linha de fusão da solda, a zona afetada pelo calor (ZAC) e o metal de base apresentaram uma estrutura formada por degraus, indicando que não ocorreu a precipitação de carbonetos de cromo nessas regiões. O metal de solda bruto de fusão apresentou uma estrutura do tipo dendrítica, e observou-se a formação de degraus nessa microestrutura, indicando a ausência de precipitados de carboneto de cromo. A Figura 3 mostra as fotomicrografias do ensaio de sensitização na costura do tubo AISI 316L.

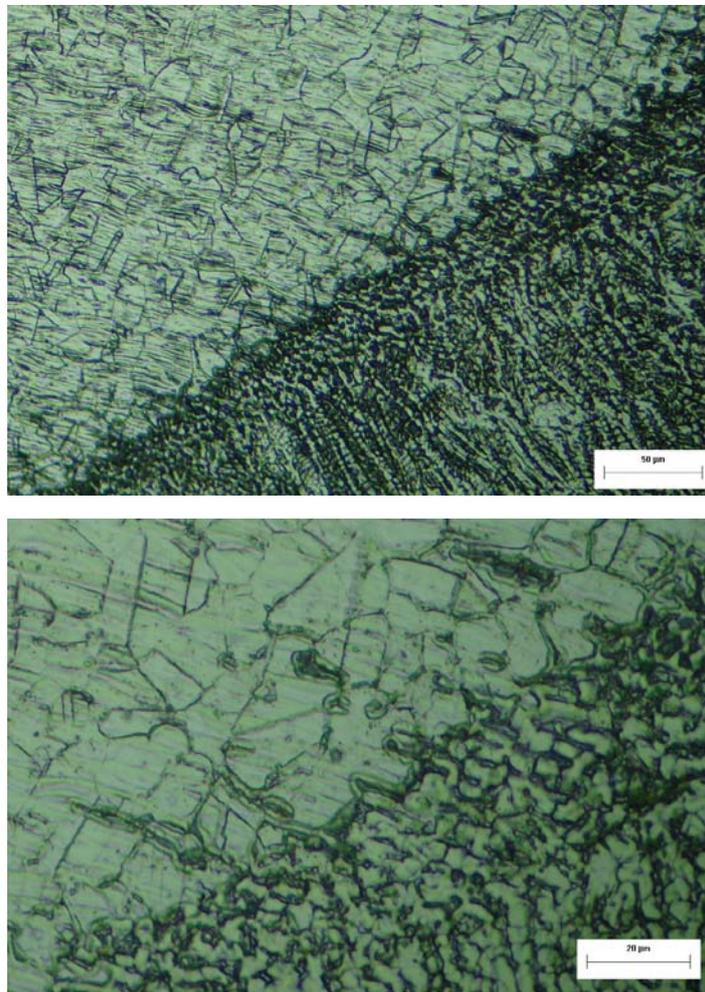


Figura 3 - Fotomicrografia do ensaio de sensitização do tubo AISI 316L em (a) a linha de fusão do metal e solda; (b) a formação de valas nos contornos de grão localizados na margem da linha de fusão da costura do tubo.

Perda de massa por imersão em 0,5 mol/L H₂SO₄

As taxas de corrosão obtidas dos ensaios de perda de massa por imersão em 0,5 mol/L H₂SO₄ são apresentadas na Figura 4. É possível notar a significativa influência da temperatura no aumento da taxa de corrosão.

Foi adotado o critério de perda de massa por corrosão de acordo com a norma Petrobrás N-253 (10), onde define-se uma taxa de corrosão admissível de 0,3 mm/ano. Desse modo, os resultados das taxas de corrosão indicam um satisfatório desempenho até a temperatura de 50 °C. Nas temperaturas de 70 °C e 90 °C as taxas de corrosão foram superiores ao critério adotado, alcançando valores de 2,27 mm/ano e 15,43 mm/ano, respectivamente.

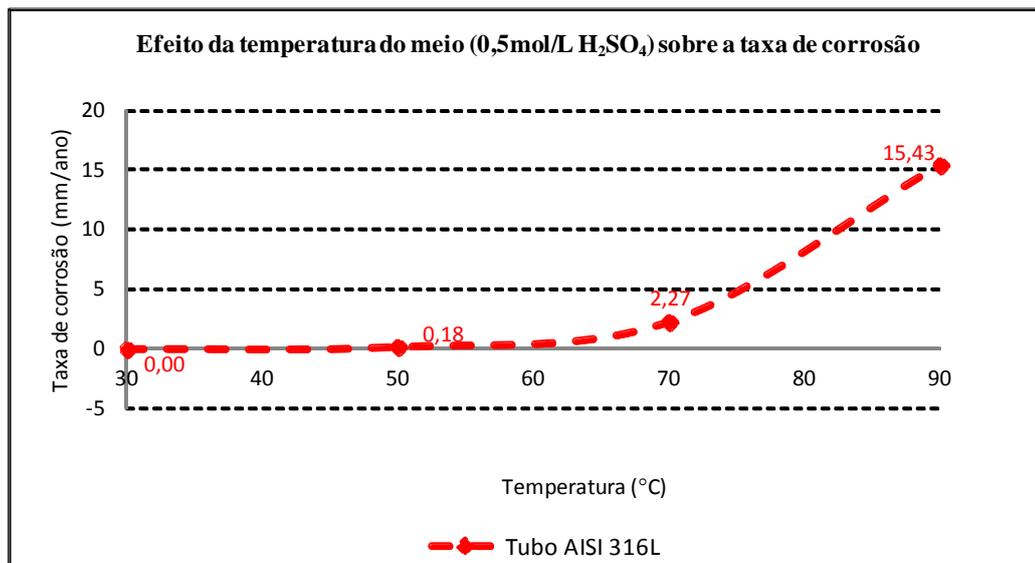


Figura 4 - Variação da taxa de corrosão da junta tubo-espelho em 0,5 mol/L H₂SO₄

O ensaio macrográfico indicou que até a temperatura de 50 °C não ocorreu corrosão localizada na superfície da amostra, apenas destacando-se que a taxa de corrosão de 0,18 mm/ano provavelmente foi devido à corrosão preferencial nos riscos superficiais da amostra. Na temperatura de 70 °C observou-se que a corrosão foi preferencial nos riscos e defeitos superficiais existentes na amostra (aparentemente riscos do processo de conformação do tubo). Destaca-se que o brilho do acabamento superficial não foi alterado, mas as amostras apresentaram sua rugosidade alterada após o ensaio. A perda de massa provavelmente ocorreu devido à corrosão localizada nos riscos superficiais, sendo estes facilitadores dos mecanismos de corrosão.

Os resultados dos ensaios de perda de massa por imersão na temperatura de 90 °C indicaram a fragilização da camada passiva, visto o aspecto opaco e rugoso da amostra após o ensaio, e a ocorrência de corrosão localizada no centro da costura do tubo. A corrosão localizada foi notada nesta temperatura, sendo formada principalmente sobre o cordão de solda e próxima à linha de fusão com o metal de base. Observou-se também que ocorreu corrosão na linha de fusão do metal de solda, formando valas de forma intermitente ao longo do cordão de solda. O aumento da severidade da corrosão localizada pode ser explicado pelo fato que, a 90°C, a corrosão generalizada atuou em toda a superfície da amostra, mas a rugosidade do metal de solda é mais elevada devido à microestrutura dendrítica (típica dos aços inoxidáveis austeníticos solidificados mais rapidamente). Com uma rugosidade mais elevada, a corrosão

localizada atuou preferencialmente no metal de solda e na linha de fusão. A Figura 5 mostra a macrografia do tubo AISI 316L.

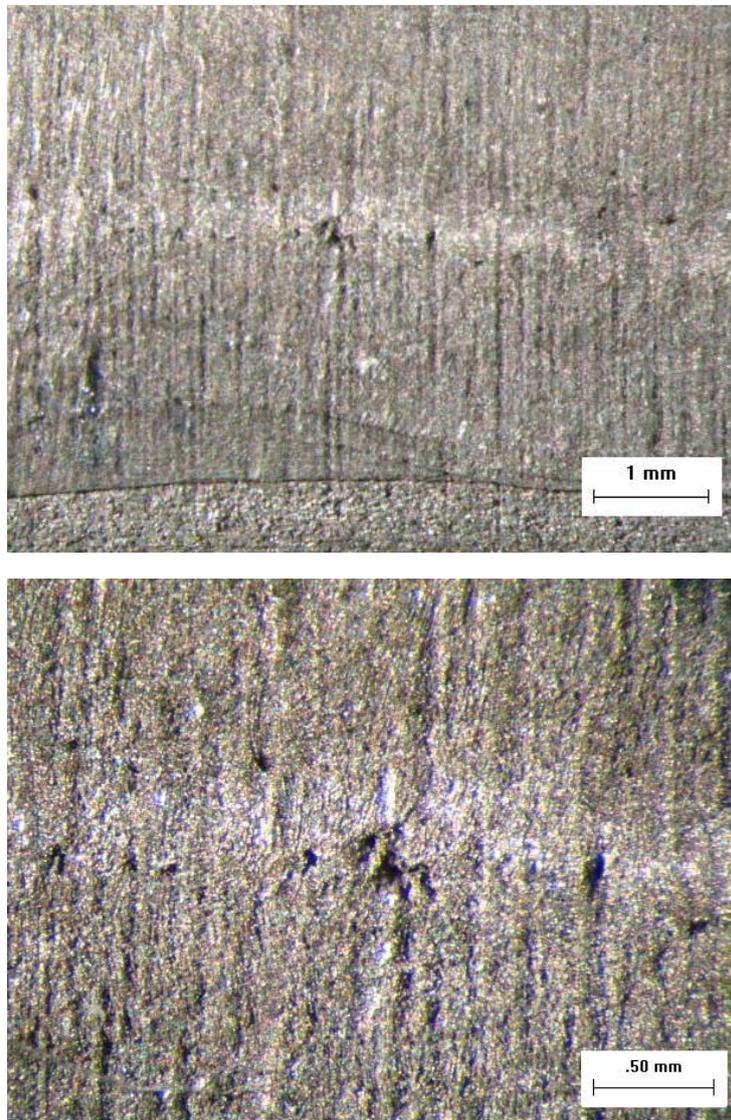


Figura 5 - Fotomacrografia da costura do tubo em 0,5 mol/L H_2SO_4 mostrando a corrosão localizada no centro da costura do tubo.

Perda de massa por imersão em 0,5 mol/L HCl

A Figura 6 apresenta as taxas de corrosão para os ensaios de perda de massa por imersão em 0,5 mol/L de HCl. De acordo com a literatura (9, 11), em meio contendo cloretos os aços inoxidáveis são mais susceptíveis à corrosão, e observa-se essa condição devido as taxas de corrosão mais elevadas em 0,5 mol/L de HCl, quando comparadas com 0,5 mol/L de H_2SO_4 . Apenas na temperatura de 30 °C a taxa de corrosão foi inferior ao critério adotado como aceitável (0,3 mm/ano), sendo que se alcançou a taxa de corrosão máxima de 84,50 mm/ano à temperatura de 90 °C.

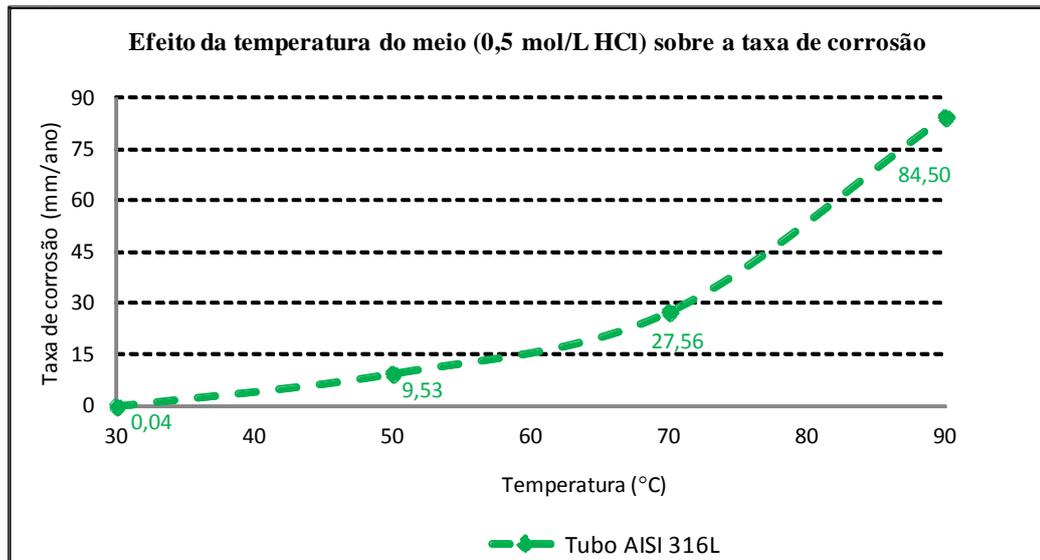


Figura 6 - Variação da taxa de corrosão da junta tubo-espelho em 0,5 mol/L HCl

Nas temperaturas de 30 °C e 50 °C a forma de corrosão predominante foi a corrosão generalizada. Após o ensaio as amostras apresentaram uma superfície opaca e rugosa, evidenciando que a camada passiva havia sido fragilizada, e conseqüentemente, tinha sua resistência à corrosão reduzida. Ainda, próximo aos riscos superficiais, observou-se a aderência do produto de corrosão na superfície dos tubos. Nessas regiões observou-se um aumento mais expressivo da rugosidade da superfície das amostras.

Os ensaios a 70 °C e 90 °C do tubo AISI 316L resultaram em uma taxa de corrosão de 27,56 mm/ano e 84,50 mm/ano, respectivamente. Nessas temperaturas obtiveram-se as mais significativas degradações do material pela corrosão, resultando em uma elevada rugosidade e aspecto opaco das amostras, além da nucleação de pites. As manchas observadas nos ensaios a temperaturas inferiores, não foram notadas no ensaio a 90°C, e supõe-se que a maior severidade do processo corrosivo impediu a fixação do produto de corrosão na superfície do tubo. A análise do processo corrosivo pelo ensaio macrográfico demonstrou uma atuação dos mecanismos de corrosão generalizada e por pite. A formação de pites ocorreu de forma significativa e preferencial sobre o cordão de solda e na linha de fusão da solda. Na margem da linha de fusão do metal de solda observou-se a formação de pites alinhados, podendo resultar em uma trinca de margem de solda com o decorrer do processo corrosivo. Destaca-se ainda que os pites na linha de fusão podem estar associados aos precipitados de carbonetos de cromo observados no ensaio de sensitização. A Figura 7 mostra a macrografia do tubo AISI 316L.

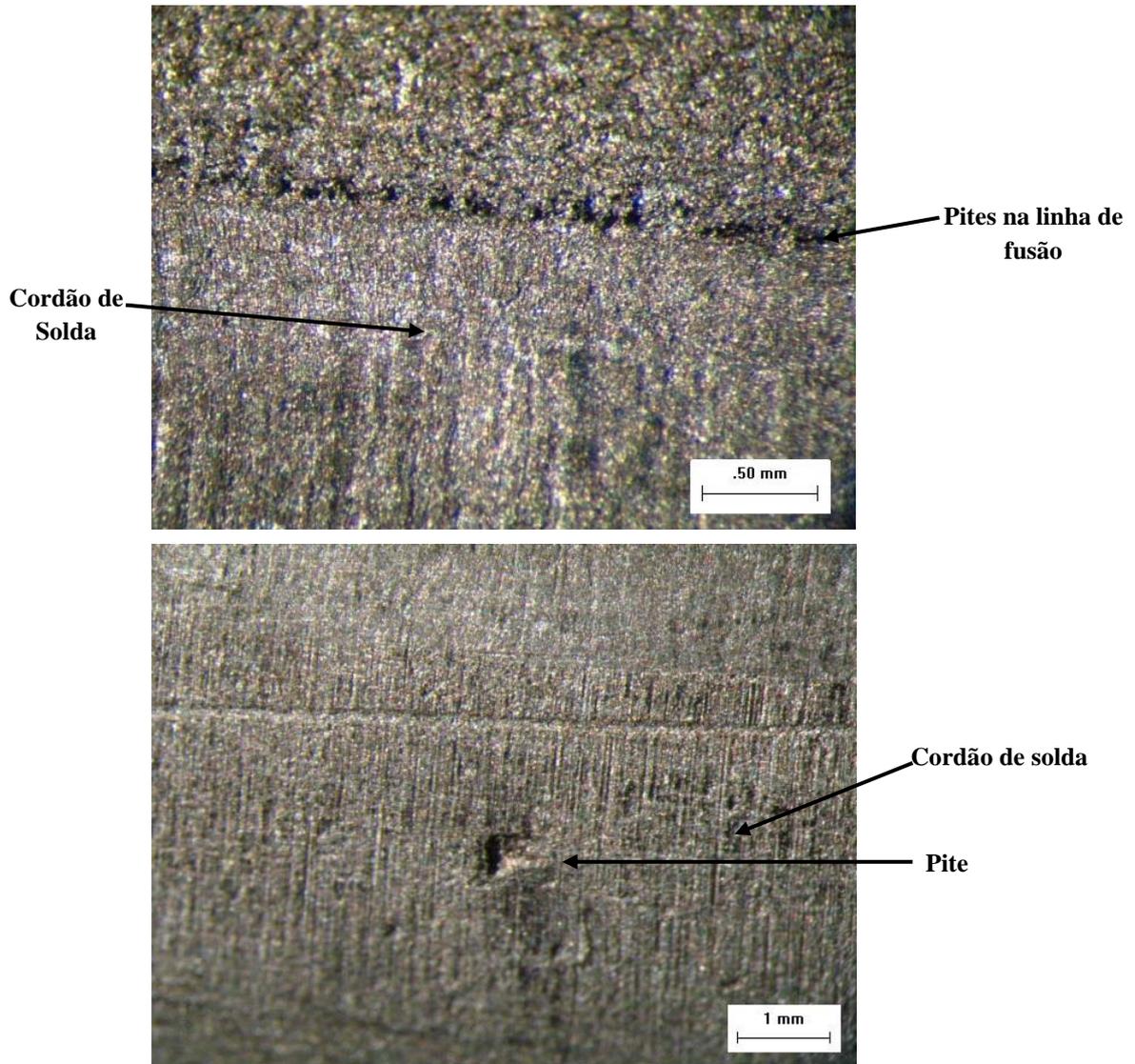


Figura 7 - Fotomicrografia da costura do tubo AISI 316L em 0,5 mol/L HCl apresentado em (a) Corrosão por pite na linha de fusão do metal de solda no ensaio a 70 °C; (b) Corrosão por pite no centro do cordão de solda a 90 °C.

Conclusões

As principais conclusões obtidas no presente trabalho foram:

- A soldagem pelo processo HFIW dos tubos com costura AISI 316L causa a precipitação de carbonetos de cromo localizados próximo à linha de fusão do metal de solda, sem contudo causar sua reprovação segundo a norma ASTM A-262;
- Em 0,5 mol/L H_2SO_4 a taxa de corrosão aumenta com a temperatura, e a principal forma de corrosão é a generalizada, apesar de algumas ocorrências de corrosão localizada no centro do cordão de solda;
- Em 0,5 mol/L HCl ocorreu uma severa corrosão por pites na linha de fusão do metal de solda e nas regiões centrais da solda. Destaca-se ainda que a taxa de corrosão foi

mais elevada nessa solução, pela perda de massa causada pela corrosão generalizada, principalmente nas regiões de aderência do produto de corrosão;

- Em 0,5 mol/L de HCl a taxa de corrosão à 90 °C foi 5,5 vezes maior do que em H₂SO₄;
- A forma de solidificação do metal de solda com “ferrita em espinha”, de estrutura dendrítica, provavelmente facilita a nucleação de pites, quando comparada com a microestrutura de grão equiaxiais do metal de base;
- Considera-se que até a temperatura de 50 °C não houve uma taxa de corrosão acentuada em ambas as condições (H₂SO₄ e HCl).

Agradecimentos

Os autores gostaria de agradecer à Fapesp pelo apoio financeiro processo nº. 2010/04586-1 e à empresa Citrotec pela preparação das amostras.

Referências bibliográficas

- (1) TELLES, P.C.S.T. **Vasos de pressão**. 2nded. Rio de Janeiro: LTC, 2005.
- (2) SEDRIKS, A.J. **Corrosion of stainless steel**. 2nded. New York: John Wiley, 1996.
- (3) MARSHALL, P. **Austenitic stainless steels: microstructure and mechanical properties**. England: Elsevier, 1984.
- (4) MARIANO, N.A. **Corrosão sob tensão de um aço inoxidável austenítico em soluções aquosas contendo cloretos**. 1997. 194p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1997.
- (5) FOLKHARD, E. **Welding metallurgy of stainless steel**. New York: Springer-Verlag, 1984.
- (6) WEST, J.M. **Basic corrosion and oxidation**. 2nded. New York: Ellis Horwood, 1986.
- (7) FONTANA, M.G. **Corrosion engineering**. 3thed. New York: McGraw-Hill, 1987.
- (8) ROBERGE, P.R. **Handbook of corrosion engineering**. New York: McGraw-Hill, 2000.
- (9) GUILHERME, L.H. **Estudo da corrosão em junta tubo-espelho soldada por SATG entre as ligas AISI 316L e AISI 444**. 2011. 181p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.
- (10) PETRÓLEO BRASILEIRO S.A (PETROBRÁS). **N-253: projeto de vasos de pressão**. Rio de Janeiro, 1999.
- (11) GENTIL, V. **Corrosão**. 6.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.