

# CORROSÃO DE JUNTA TUBO-ESPELHO SOLDADA PELO PROCESSO TIG COMPOSTA POR AISI 316L E AISI 444 EM MEIO CONTENDO CLORETO<sup>1</sup>

Luis Henrique Guilherme<sup>2</sup>  
Marcelo Falcão de Oliveira<sup>3</sup>

## Resumo

O presente estudo teve por objetivo avaliar a corrosão em meios contendo cloretos de junta tubo-espelho dissimilar composta pela liga AISI 316L e AISI 444 soldada no processo TIG, utilizadas em trocadores de calor. Avaliou-se a corrosão intergranular através de ensaios de sensitização, conforme ASTM A-262 prática A. Ensaios de imersão foram conduzidos na solução de 0,5 mol/L de HCl conforme ASTM G-31, nas temperaturas 30°C, 50°C, 70°C e 90°C. Ensaios eletroquímicos de polarização potenciodinâmica foram realizados à temperatura ambiente. Os resultados indicaram a corrosão galvânica da junta tubo-espelho, caracterizando-se a liga AISI 444 como a região anódica, e com uma severa perda de massa nos ensaios de imersão, principalmente em temperaturas acima da ambiente. A zona afetada pelo calor do tubo caracterizou-se como a região preferencial de corrosão, e como fatores destacam-se, além do mecanismo galvânico, a deformação a frio pelo processo de mandrilamento do tubo, o que reduz a resistência à corrosão. Até a temperatura de 50°C considerou-se satisfatório o desempenho da junta tubo-espelho soldada.

**Palavras-chave:** Corrosão; Soldagem TIG; Aço inoxidável.

## CORROSION OF WELDED TUBE-TO-TUBESHEET: A COMPARATIVE EVALUATION PERFORMANCE

### Abstract

The aim of this work was to evaluate the corrosion of dissimilar tube-to-tubesheet welded joint in chloride solution used in heat exchangers. The welded joint was composed by stainless steel AISI 316L (sheet) and stainless steel AISI 444 (tubes), and the TIG process was done with consumable weld AWS ER316L. The susceptibility to precipitation of chromium carbide was evaluated by optical microscopy. The uniform corrosion was evaluated through immersion corrosion tests in a 0,5 mol/L HCl concentration, with temperature of 30°C, 50°C, 70°C and 90°C. Electrochemical corrosion tests were performed at room temperature using the same concentration. The results showed galvanic corrosion in the welded joint, and AISI 444 SS was characterized as an anodic surface with a critical mass loss, mainly at high temperature. The heat affected zone of the tubes was characterized as a preferential corrosion surface because it is the anodic surface in the galvanic corrosion, and because when the joint is assembled, the plastic deformation that reduces the corrosion resistance occurred. The performance of the dissimilar tube-to-tubesheet welded joint was classified satisfactory on temperatures of up to 50°C.

**Key words:** Corrosion; TIG process; Stainless steel.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 67º Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>2</sup> Engenheiro, Doutorando em Ciência e Engenharia de Materiais, SMM/ EESC, USP.

<sup>3</sup> Engenheiro, Dr., Professor da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC), USP.

## 1 INTRODUÇÃO

Plantas industriais utilizam equipamentos de processos para inúmeras operações e com distintos objetivos. Existem, por exemplo, diversos tipos de equipamentos que são responsáveis pela troca térmica de produtos e subprodutos durante sua industrialização. Estes equipamentos, denominados trocadores de calor, podem ser do tipo casco-feixe tubular. Entre os problemas apresentados por esse tipo de trocador de calor, de origem mecânica ou de corrosão, uma parcela significativa ocorre nas juntas tubo-espelho soldada.<sup>(1)</sup>

Para aplicações industriais onde o fluido processado possui caráter corrosivo, projetos de equipamentos normalmente utilizam-se da liga AISI 316L. Este material, segundo Padilha e Guedes,<sup>(2)</sup> classifica-se como aço inoxidável austenítico e possui excelentes propriedades mecânicas e de resistência à corrosão em função de sua composição química e estrutura cúbica de face centrada (CFC). Entretanto, de acordo com Botton<sup>(3)</sup> essa liga apresenta um custo elevado, principalmente em decorrência do teor de níquel presente em sua composição química.

Devido ao fator custo, o aço inoxidável superferrítico AISI 444, que possui excelentes propriedades de soldabilidade e resistência à corrosão, tem sido selecionado para diversas aplicações em meios corrosivos. A liga AISI 444 possui uma estrutura cúbica de corpo centrada (CCC), composição química primária de 18%Cr – 2%Mo e teor de carbono abaixo de 0,02% (em peso), além de um baixo nível de impurezas intersticiais. Obtém-se, desse modo, um material com excelente resistência à corrosão a um custo significativamente inferior ao da liga AISI 316L.<sup>(3-5)</sup>

Atualmente há projetos que estão combinando a aplicação da liga AISI 316L com a liga AISI 444 em trocadores de calor, utilizando a liga austenítica nas chapas do espelho e a liga superferrítica no feixe tubular.<sup>(6)</sup> Como em alguns trocadores de calor é feita a união dessas partes por soldagem, existe a preocupação da atuação de mecanismos de corrosão devido à formação de uma superfície galvânica.

Os processos corrosivos tratam-se das principais formas de degradação de equipamentos fabricados em aço inoxidável, e segundo a literatura<sup>(7-9)</sup> podem ocorrer através de apenas um mecanismo de corrosão ou por uma combinação de diferentes mecanismos de corrosão.

Dentro deste contexto, o objetivo do presente trabalho foi avaliar a corrosão em junta tubo-espelho dissimilar soldada pelo processo TIG composta pela liga AISI 316L e AISI 444.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Materiais Utilizados

Os corpos de prova foram preparados de forma idêntica ao projeto do equipamento, conforme estabelece o código ASME seção IX requisito QW-193<sup>(10)</sup> para a qualificação do procedimento de soldagem. Utilizou-se da liga AISI 316L para compor a chapa do espelho de espessura de 16,8 mm (ASTM A-240), e a liga AISI 444 para compor o tubo de  $\varnothing$  38,10 mm e espessura de parede de 1,20 mm (ASTM A-268). A Tabela 1 apresenta a composição química das ligas.

**Tabela 1.** Composição química dos aços inoxidáveis ensaiados

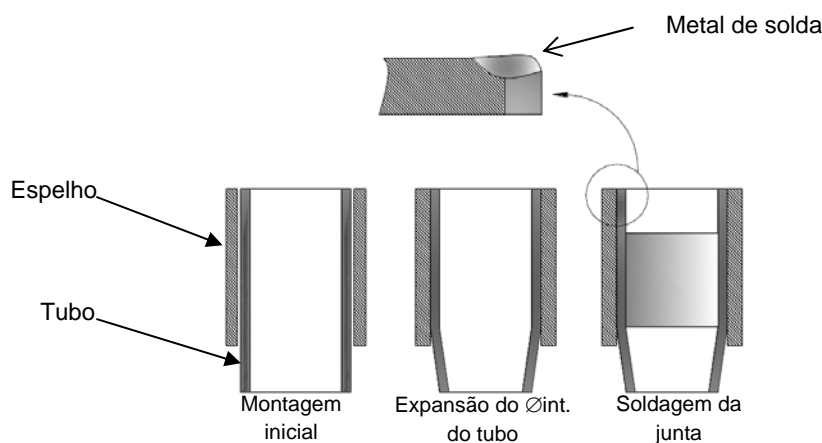
Amostra	Elementos (% em peso)									
	C	Cr	Ni	Mo	Mn	P	S	Si	Ti	N <sub>2</sub>
Chapa AISI 316L	0,023	16,66	10,02	2,011	1,33	0,032	0,001	0,44	0,00	0,00
Tubo AISI 444	0,008	17,60	0,20	1,871	0,150	0,033	0,001	0,48	0,1389	0,0138

Fonte: Certificado de qualidade do material fornecido pelo fabricante.

## 2.2 Montagem e Soldagem da Junta Tubo-Espelho

As dimensões da junta tubo-espelho atenderam às especificações do projeto do trocador de calor avaliado, sendo que a chapa do espelho foi furada com  $(38,35 \pm 0,05)$  mm, e os tubos foram montados faceando o espelho; executou-se a expansão do diâmetro interno do tubo com o uso de uma mandriladora elétrica com controle de torque, e posteriormente as juntas foram soldadas. Um esboço da montagem da junta tubo-espelho é mostrada na Figura 1.

A soldagem foi realizada com a deposição da vareta AWS ER316L, e os parâmetros de soldagem foram discutidos em publicações anteriores.<sup>(11,12)</sup>



**Figura 1.** Montagem da junta tubo-espelho.

## 2.3 Ensaio de Sensitização

A susceptibilidade à corrosão intergranular foi avaliada de acordo com a norma ASTM A-262 prática A. O ensaio consistiu em um ataque eletrolítico em solução aquosa contendo 10% H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (ácido oxálico), a uma densidade de corrente de 1 A/cm<sup>2</sup> durante aproximadamente 1,5 minutos. Para a realização do ensaio utilizou-se de uma fonte eletrolítica marca Elektrolyser mod. ELYN1. Após o ataque com ácido oxálico, foi realizada análise microestrutural por microscopia ótica (MO) com sistema digital de aquisição de imagem.

A obtenção da face para o ensaio de sensitização foi realizada através de um corte transversal da amostra, de modo que o detalhe “A” da Figura 1 fosse à superfície de ensaio. A Figura 2 mostra a amostra embutida em resina epóxi com um fio de cobre para o contato elétrico.

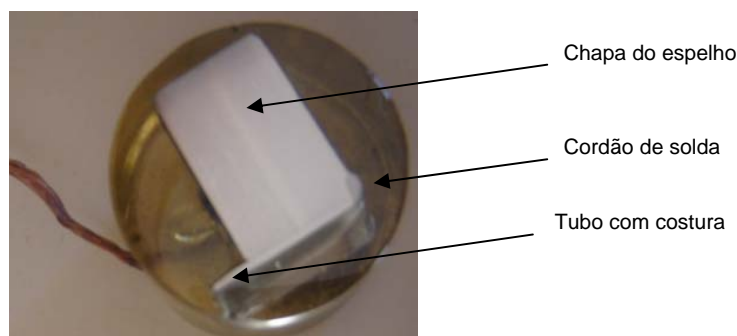


Figura 2. Preparação da junta tubo-espelho soldada para o ensaio de sensibilização.

## 2.4 Perda de Massa por Imersão

Ensaio de perda de massa por imersão foram feitos com base na norma ASTM G-31, e na solução de 0,5 mol/L de ácido clorídrico (HCl) nas temperaturas de 30°C, 50°C, 70°C e 90°C. A limpeza pré-teste e pós-teste das amostras foram realizadas conforme ASTM G-1, e efetuou-se a pesagem da massa das amostras em uma balança de precisão analítica da marca Mettler modelo H54AR (precisão de 0,01 mg). A perda de espessura em função do tempo de imersão foi determinada durante um período de 1 hora, e os resultados foram tratados de forma a fornecer a taxa de corrosão em mm/ano (milímetros por ano) (Equação 1). Após o ensaio de perda de massa por imersão, a corrosão foi caracterizada através da observação de macrografias com ampliações de até 40 vezes.

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

Onde:

- K: 8,76x10<sup>4</sup> (constante);
- W: perda de massa (g);
- A: Área (cm<sup>2</sup>);
- T: duração do ensaio (horas); e
- ρ: densidade (g/cm<sup>3</sup>).

## 2.5 Ensaio Eletroquímico de Corrosão

Os ensaios eletroquímicos de polarização potenciodinâmica foram realizados para a obtenção dos principais parâmetros de corrosão, como potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ), potencial de pite ( $E_p$ ), corrente de corrosão ( $i_{\text{corr}}$ ), corrente crítica ( $i_{\text{crit}}$ ), e corrente de passivação ( $i_{\text{pass}}$ ).

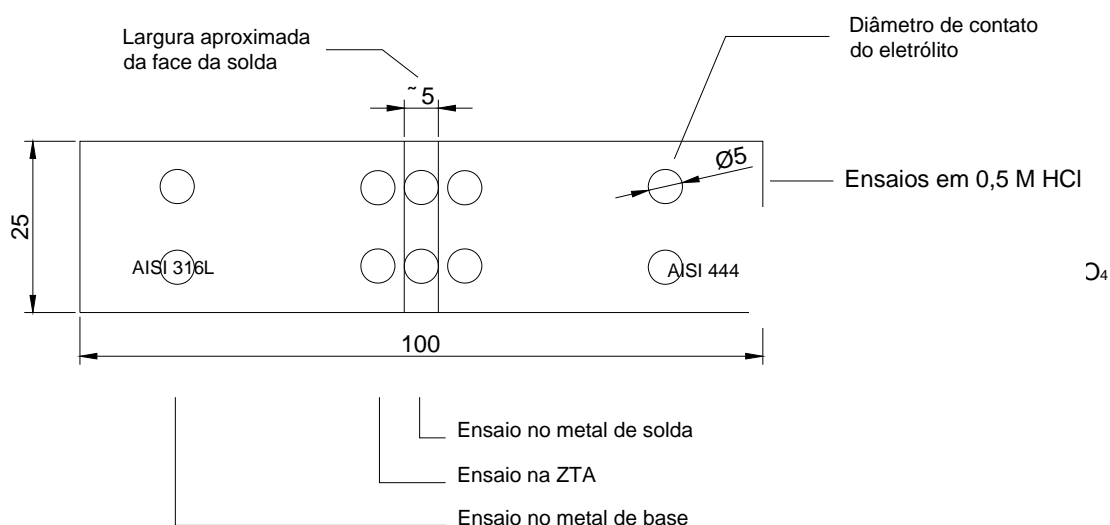
O equipamento utilizado foi um potenciostato marca Autolab mod. PGSTAT302 com interface eletroquímica ao software GPES (*general purpose electrochemical system*). A execução do ensaio utilizou-se de uma célula eletroquímica com área molhada de 0,20 cm<sup>2</sup> (∅ 5,0 mm na ponta do capilar), o que permitiu a avaliação de específicas regiões da junta soldada (zona afetada pelo calor e metal de solda), e compará-las com os parâmetros eletroquímicos do metal de base. Utilizou-se de um eletrodo de calomelano saturado (ECS) como referência, para medir o potencial do eletrodo de trabalho, e o contra-eletrodo de platina de 6,25 cm<sup>2</sup> foi utilizado para promover a corrente entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo. A Figura 3 mostra a célula eletroquímica utilizada.

O procedimento consistiu em iniciar o ensaio após 30 minutos de potencial de circuito aberto (OCP), para uma faixa de tensão de -800 mV a 1.200 mV, com uma taxa de varredura de 1 mV/s. O eletrólito utilizado foi a solução de 0,5 mol/L de HCl a temperatura de 27°C. Para cada condição realizou-se o ensaio em triplicata, de modo a garantir a reprodutividade dos resultados.



**Figura 3.** Célula eletroquímica utilizada nos ensaios de corrosão.

A preparação dos corpos de prova foi realizada com o uso de chapas de aço inoxidável AISI 316L e AISI 444 com espessura de 3 mm e dimensões de 25 mm x 100 mm, montadas em uma junta de chanfro reto sem abertura, e soldadas no processo TIG. As amostras foram lixadas até a granulometria de 600 mesh, e a limpeza pré-teste e pós-teste foram realizados conforme ASTM G-1. Obtiveram-se curvas de polarização em três diferentes regiões: metal de base, zona afetada pelo calor (ZAC) e sob o metal de solda. A Figura 4 mostra o posicionamento da área molhada no metal de base, na ZAC e no metal de solda, para realização dos ensaios eletroquímicos de corrosão.



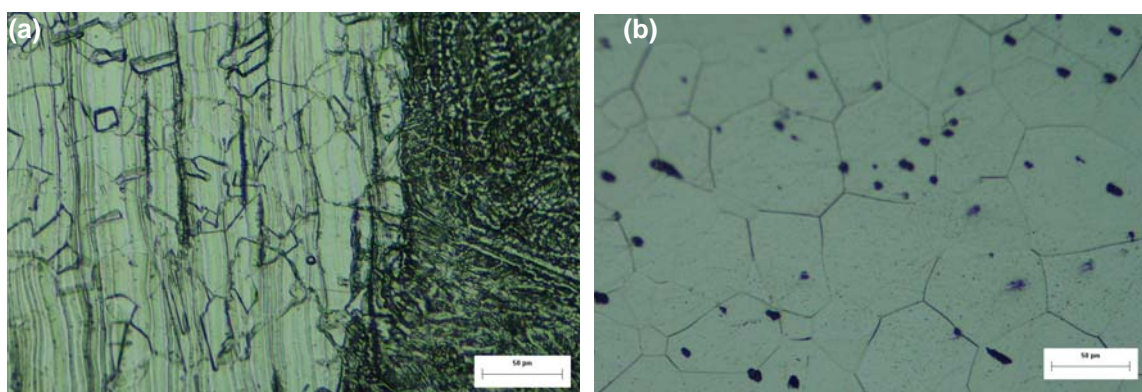
**Figura 4.** Localização da área molhada dos ensaios eletroquímicos de corrosão.



### 3 RESULTADOS

#### 3.1 Sensitização

O ciclo térmico de soldagem causou a precipitação de carbonetos de cromo nos contornos de grão da chapa do espelho AISI 316L, localizados próximos da fronteira da linha de fusão do metal de solda. Essa formação de valas intergranulares, no entanto, não foi observada em todo contorno de pelo menos um grão, indicando que a estrutura não foi sensitizada. O metal de solda solidificado em ferrita em espinha não apresentou ataque das dendritas, indicando que não houve precipitação significativa de carbonetos de cromo. No tubo AISI 444 foi observado uma estrutura de degraus nos contornos de grão, demonstrando que não houve precipitação de carbonetos de cromo (ao microscópio ótico). Destaca-se o significativo aumento no tamanho de grão da liga AISI 444 na ZAC, obtendo um tamanho de grão ASTM igual a 5,5, enquanto que no metal de base o tamanho de grão ASTM é igual a 8. A Figura 5 mostra a micrografia do ensaio de sensitização.



**Figura 5.** Fotomicrografia do ensaio de sensitização, (a) AISI 316L e solda; e (b) ZAC da liga AISI 444.

#### 3.2 Perda de Massa por Imersão

A Figura 6 mostra os resultados das taxas de corrosão obtidas para a junta tubo-espelho dissimilar em 0,5 mol/L HCl, onde os valores de taxa de corrosão são mostrados nos rótulos da curva em cada temperatura ensaiada. Os resultados demonstraram que a taxa de corrosão foi influenciada de forma significativa pelo aumento da temperatura, atingindo o valor máximo para a taxa de corrosão de 203,59 mm/ano a 90°C.

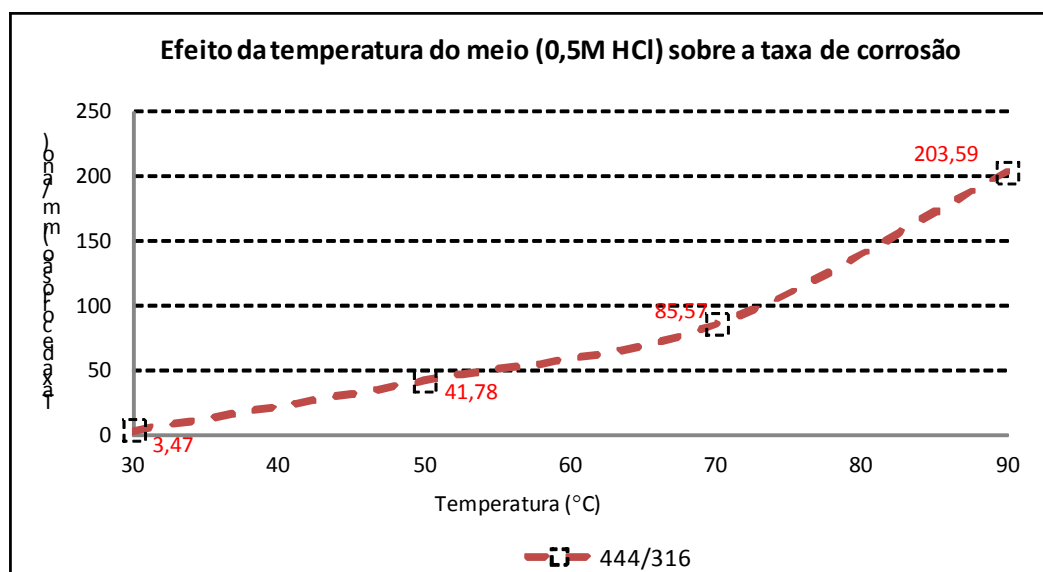


Figura 6. Variação da taxa de corrosão em função da temperatura de ensaio.

As fotomicrografias indicaram que a superfície da liga AISI 444 tornaram-se, após o ensaio de imersão, opacas e houve um aumento de sua rugosidade superficial, indicando a atuação da corrosão generalizada. Na margem do metal de solda com o tubo observou-se uma corrosão localizada, inclusive com a nucleação de *pites*. Destaca-se também que no metal de solda ocorreu corrosão localizada, e a ZAC da costura do tubo foi preferencialmente atacada pela corrosão generalizada. A 90°C houve uma maior severidade da corrosão no metal de solda, através da formação de valas, e a ZAC do tubo também apresentou uma maior severidade quanto à corrosão generalizada na margem da solda.

As fotomicrografias da junta soldada tubo-espelho dissimilar são apresentadas na Figura 7.

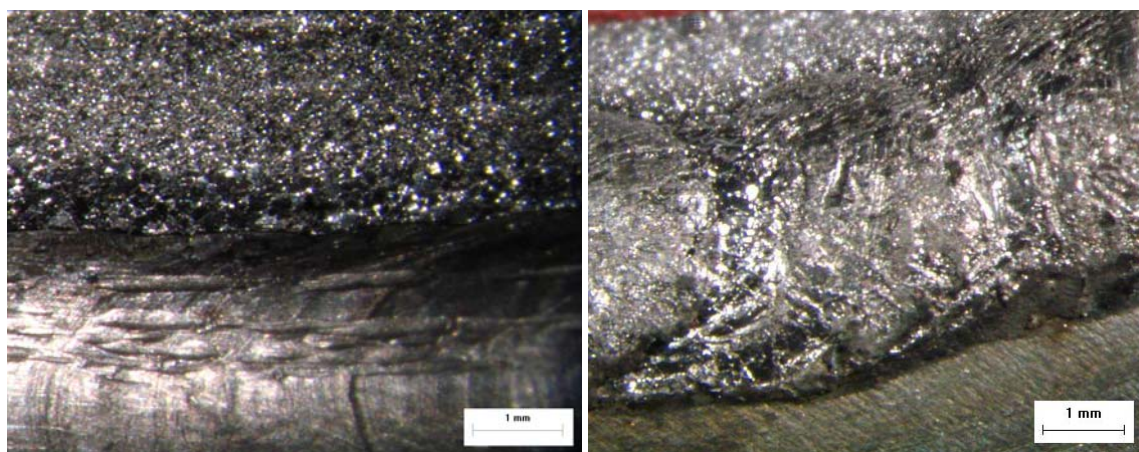


Figura 7. Macrografia após ensaio de perda de massa por imersão.

### 3.3 Ensaio de Polarização Potenciodinâmica

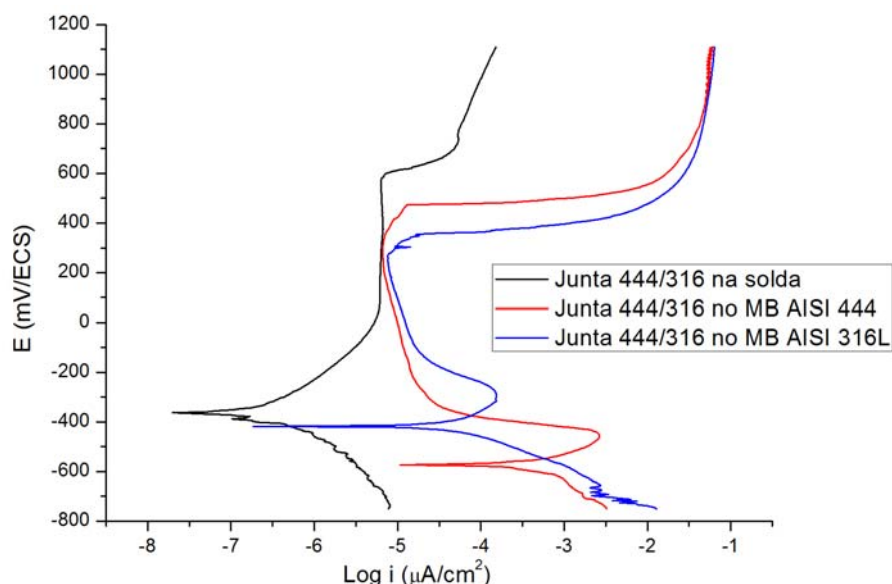
Consideraram-se cinco diferentes regiões do corpo de prova: metal de base AISI 316L; metal de base AISI 444; metal de solda; ZAC 316L; ZAC 444. E para uma melhor visualização das curvas, dois gráficos foram plotados, e mantendo a curva do metal de solda em ambos os gráficos, adotando-a como referência.

A análise dos resultados, de forma comparativa, mostrou que o metal de solda AWS ER316L obteve as menores densidades de  $i_{corr}$  e  $i_{crit}$ , e o mais elevado  $E_{corr}$ , demonstrando ser a região de maior resistência à corrosão. A nucleação de pites ocorreu para um  $E_{pit}$  de aproximadamente 581 mV<sub>ECS</sub>.

Os resultados dos metais de base indicaram que a liga AISI 316L possui o potencial de corrosão mais nobre do que o metal de base AISI 444. Entretanto, o  $E_{pit}$  obtido para a liga AISI 444 (475 mV<sub>ECS</sub>) foi 200 mV superior ao da liga AISI 316L (275 mV<sub>ECS</sub>). Desse modo, a liga AISI 316L mostrou-se mais susceptível à nucleação de pites.

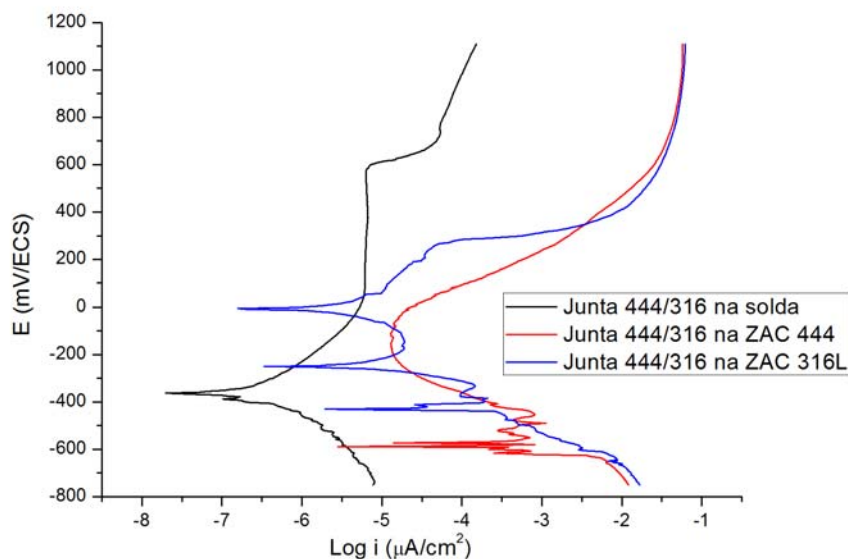
A zona afetada pelo calor (ZAC) da liga AISI 316L apresentou regiões de crescimento de filmes de óxidos, com filmes do tipo Fe-Cr e Fe-Ni. De acordo com Olsson e Landolt<sup>(13)</sup> em cloreto inicialmente é atacado o ferro, depois o cromo e finalmente o níquel. A oscilação mostrada na Figura 9 antes do primeiro pico é devida à formação dos óxidos de Fe, que estão sofrendo corrosão generalizada (referente ao Fe<sup>+2</sup> e Fe<sup>+3</sup>). O primeiro pico está relacionado à formação de óxidos de ferro-cromo e o segundo pico está relacionado com a formação de óxidos de ferro-níquel, sendo que ambos os filmes sofrem ataque por pites. As formações desses filmes elevaram o potencial de corrosão da ZAC da liga 316L, entretanto, após atingir este potencial, o material demonstrou não ser capaz de passivar, continuando com o processo de corrosão.

Os parâmetros eletroquímicos da ZAC da liga AISI 444 indicam que esta região inicia rapidamente o processo de corrosão, e com uma velocidade significativamente maior que a ZAC 316L ou o metal de solda. Observou-se para a ZAC da liga AISI 444 uma grande região de transpassivação, em um potencial próximo de -66 mV<sub>ECS</sub>. As Figuras 8 e 9 mostram as curvas de polarização potenciodinâmica, apresentando os resultados para os metais de base e para a ZAC, respectivamente.



**Figura 8.** Curva de polarização potenciodinâmica obtida para os metais de base AISI 316L e AISI 444 e para o metal de solda depositado AWS ER316L.





**Figura 9.** Curva de polarização potenciodinâmica obtida para as zonas afetadas pelo calor (ZAC) AISI 316L e AISI 444 e para o metal de solda depositado AWS ER316L.

A Tabela 2 apresenta os parâmetros eletroquímicos de corrosão das curvas de polarização das cinco diferentes regiões da junta tubo-espelho soldada.

**Tabela 2.** Parâmetros eletroquímicos de corrosão

Eletrólito	Parâmetros eletroquímicos	Junta tubo-espelho dissimilar soldada				
		Metal de solda	Metal de base 316L	Metal de base 444	ZAC 316L	ZAC 444
0,5 mol/L de HCl	$E_{corr}$ (mV)	-362	-417	-573	-5,19	-588
	$i_{corr}$ ( $\mu A.cm^{-2}$ )	0,02	0,20	10,74	0,16	2,80
	$i_{crit}$ (A) ( $\mu A.cm^{-2}$ )	4,04	152	2660	...	823
	$i_{pass}$ ( $\mu A.cm^{-2}$ )	...	14,3	6,7	...	13

#### 4 DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

As seqüências de ensaios (ensaio de sensibilização, ensaio de imersão, e ensaio eletroquímico de corrosão) complementaram-se para fundamentar as conclusões desse trabalho, sendo:

- a união por soldagem entre a liga AISI 316L e AISI 444 acarreta na corrosão galvânica, sendo a liga AISI 444 a região anódica;
- a corrosão generalizada foi extremamente severa para a liga AISI 444, preferencialmente na ZAC;
- a temperatura influencia de forma significativa na taxa de corrosão dessa junta soldada, e a perda de massa concentra-se no tubo AISI 444;
- a liga AISI 316L é mais susceptível a corrosão por pite do que a liga AISI 444, como observado na ocorrência da ZAC da liga AISI 316L e do metal de solda composto por vareta AISI 316L; e
- a liga AISI 316L é mais susceptível a corrosão intergranular do que a liga AISI 444.

## Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer ao SMM/ EESC/ USP, à Fapesp pelo suporte financeiro processo nº. 2010/04586-1 e a empresa Citrotec pela preparação das amostras.

## REFERÊNCIAS

- 1 TELLES, P.C.S.T. Vasos de pressão. 2<sup>nd</sup>ed. Rio de Janeiro: LTC, 2005.
- 2 PADILHA, A.F.; GUEDES, L.C. Aços inoxidáveis austeníticos: microestrutura e propriedades. Curitiba: Hemus, 2004.
- 3 BOTTON, T. Estudo comparativo em meio ácido e em meio contendo cloreto dos aços inoxidáveis UNS S44400, S30403 e S31603, obtidos por laminação a quente. Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
- 4 MODENESI, P.J. Soldabilidade dos aços inoxidáveis. São Paulo: Senai (Coleção Tecnologia de Soldagem), 2001.
- 5 FOLKHARD, E. Welding metallurgy of stainless steel. New York, Springer-Verlag, 1988. 279p.
- 6 ECOVIN - evaporador de concentração de vinhaça. Araraquara: CITROTEC, 2011. Disponível em: < <http://www.citrotec.com.br/ecovin/>>. Acesso em: 15 jan. 2011.
- 7 GENTIL, V. Corrosão. 4.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2003.
- 8 SEDRIKS, A.J. Corrosion of stainless steel. 2.ed. New York: John Wiley, 1996. 435p.
- 9 FONTANA, M.G. Corrosion engineering. 3<sup>th</sup>ed. New York: McGraw-Hill, 1987.
- 10 THE AMERICAN SOCIETY OF MECHANICAL ENGINEERS. ASME Seção IX: boiler and pressure vessel code - welding and brazing qualifications - international code. New York, 2010.
- 11 GUILHERME, L.H.; OLIVEIRA, M.F. Estudo da sensitização de juntas soldadas similares e dissimilares compostas por aços inoxidáveis AISI 316L e AISI 444 utilizadas em trocadores de calor. In.: Congresso Nacional de Soldagem (XXXVI CONSOLDA), 2010.
- 12 GUILHERME, L.H.; OLIVEIRA, M.F. análise da sensitização em juntas soldadas compostas por aço inoxidável austenítico AISI 316l e ferrítico AISI 444. In.: Congresso Brasileiro de Engenharia de Ciência dos Materiais (19<sup>o</sup> CBECiMat), 2010.
- 13 OLSSON, C.O.A; LANDOLT, D. Passive films on stainless steels - chemistry, structure and growth. Electrochimica acta, v.48, p.1093-1104, 2003.