

ANÁLISE DE FALHA EM PLACAS DE PERMUTADORES DE CALOR DE TITÂNIO COMERCIALMENTE PURO SUBMETIDOS À CORROSÃO: UMA REVISÃO

Eduarda Lucion Tasca
Tiago Vieira da Cunha
Kleber Vieira de Paiva
Jorge Luiz Goes Oliveira

Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico de Joinville, SC, Brasil
tascaeduarda37@gmail.com, t.cunha@ufsc.br, kleber.paiva@t2f.ufsc.br, jorge.goes@t2f.ufsc.br.

Resumo: O titânio comercialmente puro é empregado com frequência na fabricação de trocadores de calor por placas (PHE) da indústria petroquímica, devido principalmente, a sua conformabilidade suficiente para a criação do complexo perfil das placas, alta resistência à corrosão, graças à criação de um filme protetivo de óxidos (usualmente TiO_2), alta resistência mecânica e relativo baixo custo. Contudo, é observado que em determinadas condições, como altas temperaturas e ambientes sujeitos a alta salinidade e concentração de ácidos, o TiCP ainda é suscetível a esse tipo de desgaste. Com a finalidade de compreender como a corrosão ocorre nesse material, e os processos que a amplificam e podem levar à falha em tais trocadores de calor, o presente trabalho tem por objetivo consolidar em um único documento as informações disponíveis na literatura que tratam sobre a suscetibilidade do titânio comercialmente puro à corrosão, principalmente quando se tem a ação de água do mar. Constata-se que, sob as condições propostas, o TiCP é suscetível principalmente à corrosão por frestas, já que a manutenção da camada apassivadora de óxidos torna-se menos eficiente devido à falta de oxigenação na fresta. Em menor incidência, a corrosão por pitting, caracterizada por pequenos furos com pouca perda de material, a corrosão promovida por fretting, relacionadas com vibrações no sistema e a retirada da camada passiva pela fricção e a erosão também podem acometer o TiCP. Além disso, temperaturas elevadas, baixo pH, excesso de oxigênio e altas concentrações de Cl⁻ na água do mar, assim como a presença de incrustação biológica, aumentam a taxa de corrosão. Usualmente, a união de dois ou mais desses fatores apresentados podem levar os trocadores de calor desse tipo à falha por corrosão. Uma das formas de controlar o aparecimento dessas falhas é evitar regiões com baixa velocidade de fluido nas corrugações das placas, além de vibrações no sistema.

Palavras-chave: Corrosão; TiCP; Trocador de calor; Temperaturas elevadas; Análise de falha.

1. INTRODUÇÃO

O Titânio Comercialmente Puro Grau 2 (TiCP G2) é um dos materiais mais empregados na confecção de placas de trocadores de calor PHE devido a suas características particulares. Estas dizem respeito à grande conformabilidade, fator necessário devido à complexa forma das placas, e sua maior resistência à corrosão, que para altas vazões de água do mar é maior do que de outros materiais, como a liga 70/30 Cu-Ni (Lutjering e Williams, 2007). A susceptibilidade do TiCP a corrosão está diretamente relacionada à resistência de seu filme protetivo de óxidos, formado principalmente por TiO_2 , além de Ti_2O_3 e TiO , que pode variar dependendo das condições do ambiente em questão (Prando *et al.*, 2017).

O emprego desse material nos trocadores de calor reduz significativamente a incidência da corrosão como causa de falha ou diminuição da eficácia na troca de calor. Contudo, placas que apresentam defeitos são retiradas com maior frequência do que o esperado nos trocadores de calor do tipo PHE fabricados com TiCP. Segundo Faes *et al.* (2019), os tipos de corrosão encontrados em trocadores de calor são a corrosão uniforme, corrosão por *pitting*, por frestas, por estresse, por erosão, corrosão intergranular, corrosão galvânica, lixiviação seletiva, fragilização por hidrogênio e micro biologicamente induzida. Contudo, em seus estudos os autores consideraram vários tipos de trocadores confeccionados de diversos materiais. Com o uso de trocadores de calor do tipo PHE, tendo o TiCP G2 como material das placas, muitos desses tipos de corrosão não são significativos. Deste modo, serão abordados no presente trabalho apenas os tipos de corrosão que podem ser relevantes para esse tipo específico de trocador de calor, que foram considerados por Faes *et al.* como sendo Corrosão por frestas, por *pitting*, com o auxílio de erosão e induzida por *fretting*. Assim, o presente trabalho tem por objetivo consolidar num único documento as informações disponíveis na literatura acerca da ocorrência de corrosão em placas de TiCP, principalmente em trocadores de calor do tipo PHE, avaliando suas possíveis causas e condições de surgimento. Por fim, são apresentadas algumas soluções propostas com o objetivo de minimizar os problemas causados por esse defeito.

2. MECANISMOS DE CORROSÃO ENCONTRADOS NO TiCP

2.1 Corrosão por frestas/ Crevice

A Corrosão por Frestas é um tipo de corrosão localizada comumente associada com fluidos estagnados devido a presença de furos, gaxetas, depósitos superficiais e espaços sobre a cabeça de parafusos (Fontana, 1987). O processo ocorre quando a redução do oxigênio, que inicialmente acontece uniformemente em todo material, cessa na área da fresta, ocasionando o aumento da diferença de potencial entre a fresta e a região adjacente e, portanto, do efeito galvânico.

Os metais passivos, como o TiCP, são particularmente afetados por esse tipo de corrosão, dado que o oxigênio dissolvido responsável pela manutenção da camada passiva do material torna-se rarefeito devido a geometria da fresta, tornando o metal mais suscetível à corrosão. Dessa forma, a Corrosão por frestas é o mecanismo de corrosão mais provável de acometer o TiCP e, portanto, o mais abordado em estudos (Shreir, 1976). Observa-se, na Fig. 1, que a dissolução do Ti ocorre com o auxílio da redução do O_2 fora da fresta, fazendo com que o Cl^- penetre na fresta para manter a neutralidade de carga da concentração. No decurso disso, ocorre a hidrólise dos íons Ti e a acidificação no interior da fresta.

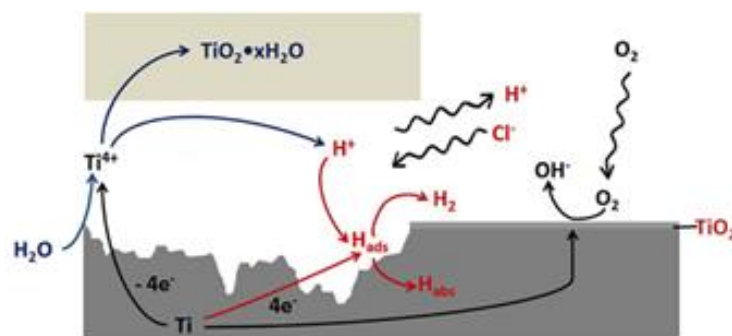


Figura 1. Ilustração do processo de Corrosão por frestas do TiCP.
(Standish *et al.* 2019)

Quando as ligas de Titânio e o TiCP começaram a ser empregados, acreditava-se serem resistentes à corrosão por frestas, no entanto, estudos mostraram que, mesmo que isso seja verídico para concentrações de Cl^- , I^- , Br^- e SO_4^{2-} a temperaturas ambientes, esses metais são capazes de sofrer corrosão quando expostos a temperaturas maiores que 95° C (Shreir, 1976), pois é nessa temperatura que a camada protetiva de óxidos é quebrada. Contudo, esta informação altera-se entre estudos, já que depende das características do fluido e do metal em questão, conforme abordado mais adiante.

No que diz respeito às características do metal e sua influência na Corrosão, Noel *et al.* (2001) alegam que ligas de Ti com maior teor de Ni e Mo (G12) apresentam maior resistência à corrosão. Além disso, Brossia e Cragnolino (2001) estudaram o efeito de Pd (TiCP-G16 e G7) na corrosão localizada e observaram um aumento significativo na resistência à corrosão com a adição desse material. Ademais, Covington e Schutz (1981), Ikeda *et al.* (1990), He *et al.* (2004), averiguaram a dependência da corrosão com a presença de Fe no TiCP-G2 usualmente utilizando a técnica de acoplamento galvânico. Os estudos apresentaram resultados conflitantes. Enquanto Covington e Schutz (1981) e Ikeda, *et al.* (1990) observaram uma diminuição da corrosão por frestas entre as concentrações de 0 e 0,2% de massa de Fe, He *et al.* (2004) observaram um aumento da propagação da corrosão de 0,042% para 0,078% de massa de Fe, mas uma diminuição quando aumentada até 0,12% de massa. Para concentrações acima deste valor, a corrosão aumentou sua intensidade novamente. Os autores concluíram que a mudança no comportamento é justificada pela diferença na forma de distribuição do Fe no material, enquanto em concentrações baixas e altas o Fe agiu como partículas intermetálicas precipitadas, dificultando a corrosão, em concentrações médias o Fe comportou-se como estabilizador da fase β e propiciou a corrosão intermetálica do material.

No que diz respeito à dependência da corrosão por frestas com as características do fluido de trabalho, Prando *et al.* (2017) fazem uma revisão sobre a exposição do Ti em diversos ambientes, como água do mar e soluções contendo F^- , Cl^- , Br^- , HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 e $NaCl$. Segundo seus estudos, a corrosão por frestas não acontece em temperaturas menores que 70 °C independentemente do pH e para $pH > 10,0$ ela acontece independentemente da temperatura. No caso das temperaturas maiores que 70 °C, o Ti é suscetível a corrosão em concentrações de Cl^- , Br^- , F^- e SO_4^{2-} .

Noel *et al.* (2002) estudaram os efeitos da mudança de temperatura na corrosão localizada do TiCP-G2 em uma solução com concentração de 0,27 mol/L de $NaCl$. Os autores utilizaram a técnica de acoplamento galvânico. A Figura 2 mostra um de seus resultados. A amplificação da diferença entre E_p e E_c evidenciam o início da corrosão. Observa-se que o estudo concluiu que há uma temperatura específica em que a camada apassivadora é quebrada, neste caso em 65°C e, após isso, conforme aumenta-se a temperatura, observa-se micro transientes mais frequentes.

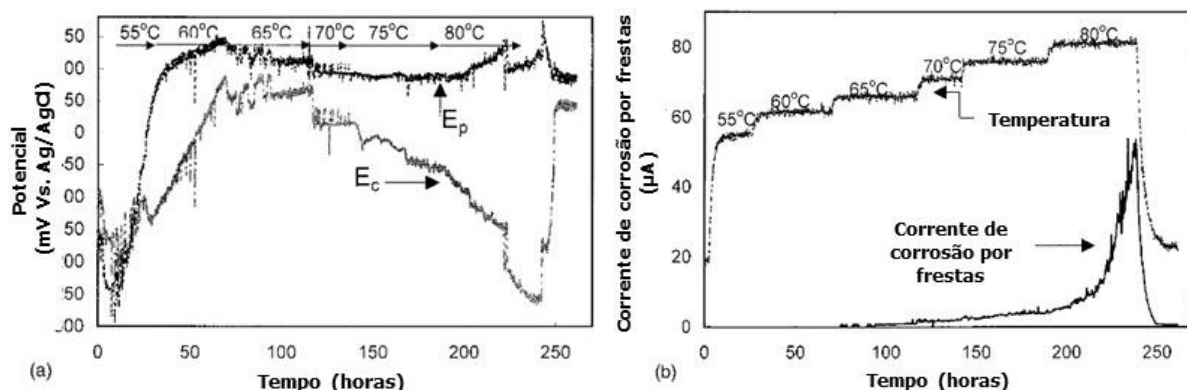


Figura 2. a) Potencial de corrosão por frestas (E_c) e potencial planar (E_p), b) Corrente de corrosão por frestas. (Adaptado pelos Autores de Noel et al., 2002)

Standish *et al.* (2019) estudaram esse tipo de corrosão usando uma concentração de 1 mol/L de NaCl em 120°C e 150°C com diversas concentrações de oxigênio. Foi utilizada nos experimentos a técnica de acoplamento galvânico, com o objetivo de testar o uso do TiCP-G2 para barris de depósito de lixo nuclear. Um dos resultados obtidos por Standish *et al.* (2019), apresentados na Fig. 3, evidenciam que para a temperatura de 150°C a corrosão começou a acontecer consideravelmente mais rápido que em 120°C. No entanto, a camada passiva se estabilizou após sete dias, utilizando menos de 10% da concentração disponível de O_2 , essa concentração, mesmo que alterada, não teve efeitos significativos no controle da corrosão por frestas. Já os experimentos a 120°C, mesmo que com um início da corrosão menos abrupto, não apresentou restituição da camada protetora até o fim do experimento. Dessa forma, concluiu-se que, por mais que a corrosão ocorra mais rapidamente na amostra submetida a 150°C, a submetida a 120°C apresentou mais danos.

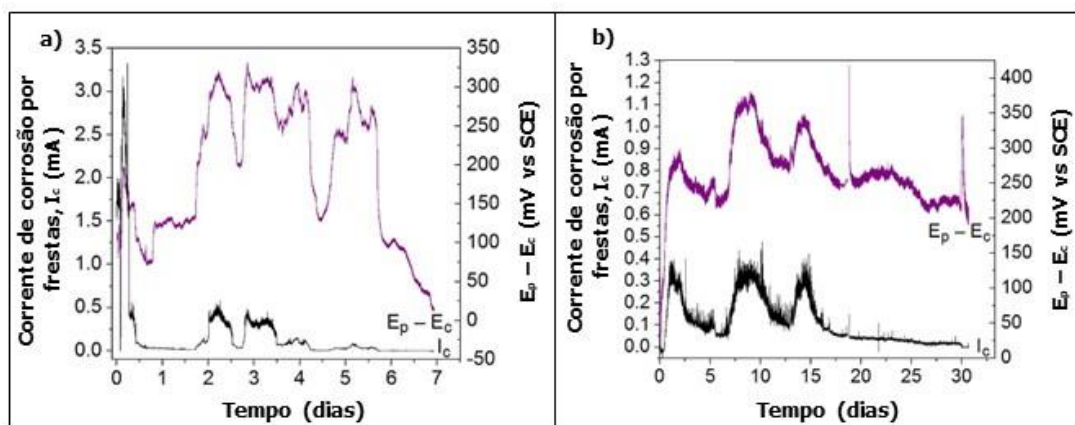


Figura 3. Corrente de Crevice (I_c) e Diferença entre potencial Crevice e planar ($E_p - E_c$) durante a corrosão do TiCP-G2 aerado naturalmente a 1 Mol de NaCl em a) 150°C e b) 120°C. (Adaptado pelos Autores de Standish *et al.* 2019)

Para aplicações que envolvem a água do mar como um dos fluidos de trabalho, a composição da água do mar e seus constituintes iônicos (Tab. 1) é fator importante para compreender a corrosão nesse ambiente. Observa-se que os principais agentes corrosivos encontrados na água do mar é o Cl^- e o SO_4^{2-} .

Tabela 1. Composição da água do mar (Libes, 1992).

Ion	$g \cdot kg^{-1}$ de H_2O (35‰)	$g/kg/Cl\%$
Cl^-	19,344	-
Na^+	10,773	0,556
SO_4^{2-}	2,712	0,1400
Mg^{2+}	1,294	0,0668
Ca^{2+}	0,412	0,02125
K^+	0,399	0,02060
Br^-	0,0674	0,00348
Sr^{2+}	0,0079	0,00041
B^{3+}	0,00445	0,00023
F^-	0,00128	$6,67 \cdot 10^{-5}$

Na Tabela 2 encontram-se os fatores que influenciam na corrosão quanto ao fluido de trabalho, em conjunto com a bibliografia encontrada para cada caso.

Tabela 2. Fatores que afetam a corrosão na água do mar. (Adaptado pelos autores de Schumacher, 1979).

Aspectos	Fatores	Trabalhos
Químicos	Gases dissolvidos (O ₂ e CO ₂)	Pang e Blackwood (2016); Griess (1968); Standish et al. (2019);
	Salinidade	
	pH	
	Solubilidade a carbonatos	
Físicos	Velocidade	Bermúdez e Carrión (2005);
	Temperatura	Mochizuki et al. (2007); Noel et al. (2002); Pang e Blackwood (2015); Griess (1968) Standish et al. (2019);
	Pressão	Fan et al. (2019);
Biológicos	Incrustação Biológica	Gong et al. (2012).
	Plantas e Animais	

Em um ambiente com temperatura elevada e quase anaeróbico, a camada protetiva de óxidos pode ser lentamente dissolvida. Tal efeito é explicado pelo aumento da constante de equilíbrio que controla a concentração de íons hidroxila e prótons na água, além do aumento da solubilidade os íons Ti³⁺/TiO²⁺. Neste contexto, Pang e Blackwood (2015) analisaram a corrosão do TiCP G2, G5 e G7 em água do mar artificial com pH de 8.2, de acordo com a ASTM D1141-98, quase anaeróbica (<1 ppm) e entre 25°C e 200°C, num material que continha sítios propensos à corrosão por frestas. A Tabela 3 mostra a quantidade de sítios atacados em cada temperatura e a profundidade deles nos experimentos para o TiCP G2. Como resultado foi concluído pelos autores que o número de sítios atacados aumentou com a temperatura. O TiCP-G2 foi o material que mais apresentou sítios atacados dentre os três avaliados, seguido pelo TiCP G5.

Tabela 3. Resultados dos experimentos para a Corrosão de Crevice do TiCP G2 para água do mar anaeróbica. (Adaptado pelos autores de Pang e Blackwood, 2015).

Temperatura	Número de sítios atacados entre 40	Profundidade da corrosão (µm)	
		Mínima	Máxima
60 °C	0	-	-
80 °C	1	17,4	17,4
120 °C	22	21,0	55,4
160 °C	31	27,8	68,0
200 °C	40	55,9	89,8

Na Figura 4a é apresentado um diagrama relacionando pH e o potencial elétrico desenvolvido por (Pourbaix, 1974), mostrando as regiões em que a corrosão pode acontecer. Segundo seus estudos, o TiCP torna-se suscetível a corrosão apenas em condições altamente oxidantes ou de extrema redução. As linhas pontilhadas da Fig. 4a mostram os potenciais de equilíbrio do Hidrogênio a 25°C e a linha vermelha a 200°C, mostrando a influência da temperatura nesse diagrama. Já a Figura 4b apresenta a relação do pH vs. Temperatura, mostrando em quais situações a corrosão é possível de acontecer, além da área suscetível a absorção de hidrogênio (Schultz e Thomas, 1987).

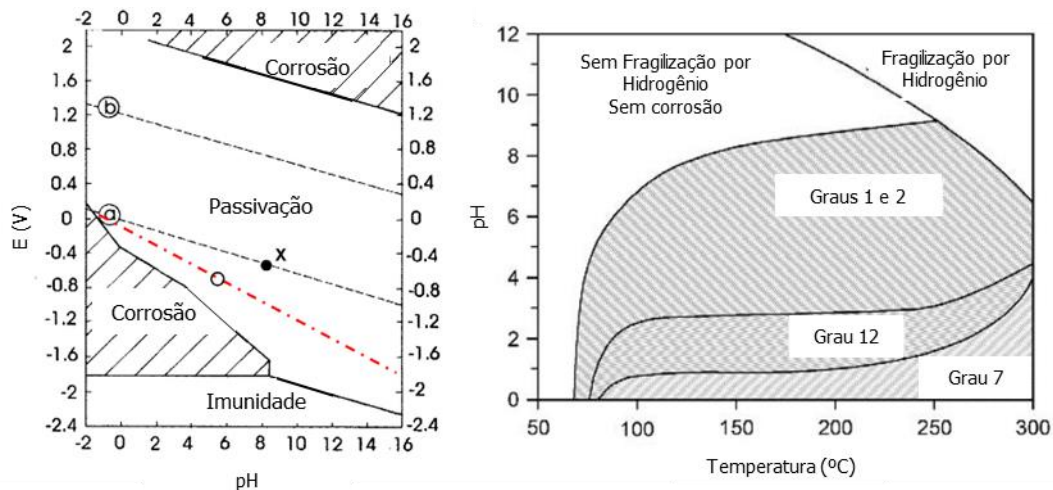


Figura 4.a) diagrama Pourbaix para o titânio; b) limites da temperatura e pH para a corrosão por Frestas do TiCP-G1, G2, G7 e G12 em uma solução de NaCl (Pourbaix, 1974) (Schutz e Thomas, 1987).

2.2. Corrosão por pitting

Pitting é um tipo de corrosão localizada, similar à corrosão por frestas, em que são formados pequenos furos na superfície da peça com pouca perda de material. Estes furos geralmente passam despercebidos, até a ocorrência de falha (Callister, 2001). Se tratando de pitting em trocadores de calor, Deen *et al.* (2010) analisaram as falhas frequentes em placas de aço inoxidável confeccionadas de 316L de um trocador de calor. Os pites apresentavam irregulares e variavam de tamanho entre 0,80 e 0,95 mm. Ao analisarem a água da torre de resfriamento de entrada e saída do trocador, os autores concluíram que os elevados índices de cloretos (142 a 709 ppm, respectivamente) em conjunto com uma alta TDS (2020 e 3060 ppm) contribuíram para a falha.

White (1993) analisou a corrosão por *pitting* do TiCP com uma camada de óxido com cerca de 5 nm de espessura em concentrações de Íons Bromo (Br^-). É importante mencionar que a densidade de pites é uma função da concentração de haletos, espessura da camada de óxidos e cristalinidade e potencial do eletrodo. O autor conseguiu identificar os locais de formação de corrosão antes mesmo da formação do pite, que correspondem aos locais em que a taxa de oxidação do Br^- é maior. Neste contexto, Basame e White (2000) estudaram as causas de algumas misturas com concentração de Br^- serem menos efetivas em quebrar o filme protetivo de óxidos e gerar pites que as mesmas concentrações de Cl^- e I^- , diferentemente do que suas propriedades indicam. Foi observado que a E_p do Br^- e Cl^- , pode ser predita com a isoterma de Langmuir e, assim, pode ser utilizada para prever a absorção dos haletos no filme de óxidos. Ademais, foi observado pelos autores que a adição de um segundo ânion em uma concentração de Br^- diminui a ocorrência de pites no material, devido a adsorção de ânions competitiva.

Por fim, foi observado pelos autores do presente trabalho supostos pites na região adjacente de uma falha (orifício que surgiu após operação próximo a região do bocal do trocador), em placas de trocadores de calor do tipo PHE, confeccionadas de TiCP G2, conforme mostra a Fig. 5. Foi concluído pelos autores que, possivelmente, o furo originou-se de diversos pites agravados por erosão.

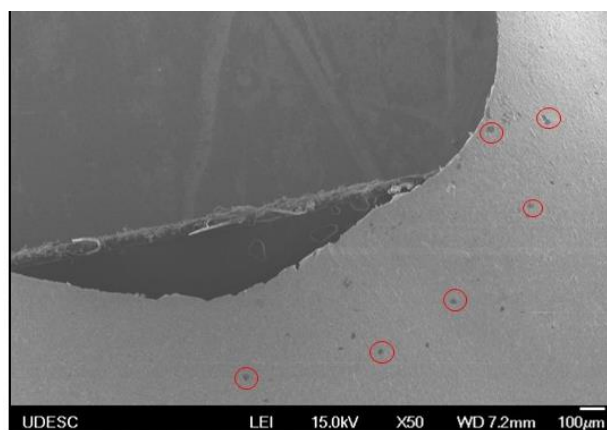


Figura 5. Supostos pites em uma placa de um trocador de calor PHE de TiCP G2.
(Autores, 2022)

2.3. Corrosão com o auxílio de erosão

Gong *et al.* (2012) estudaram falhas em trocadores de calor de tubos em uma usina nuclear chinesa. De acordo com os autores, os principais fatores que priorizaram a falha foram a incrustação biológica, que levou ao entupimento e erosão. Gong *et al.* (2012), também observaram *fretting* e dano mecânico. Ainda em se tratando de corrosão com o auxílio de erosão, Bermúdez e Carrión (2005) estudaram os efeitos da erosão-corrosão no aço inoxidável, titânio, tântalo e zircônia a fim de observar qual seria mais resistente a esse tipo de desgaste. Os autores submeteram as amostras em uma solução com 10% de HCl e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a 1000 rpm por 168h na temperatura ambiente. A Figura 6 mostra a perda de massa de cada material. Observou-se que os aços inoxidáveis sofreram erosão-corrosão com perda da camada protetiva de óxidos e do metal de base, já o Ti, Ta e Zr apresentaram perda apenas da camada protetiva de óxidos.

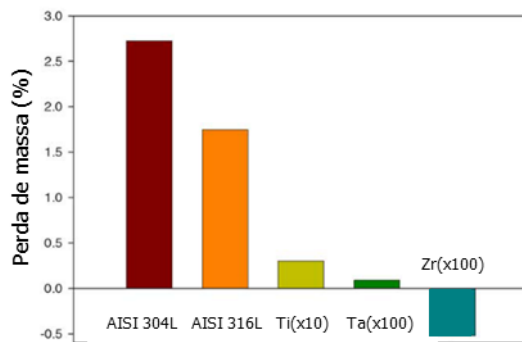


Figura 6. Gráfico de perda de massa por erosão de diversos materiais.
(Bermúdez e Carrión, 2005)

Com o intuito de melhor compreender as falhas em equipamentos hidráulicos, Mochizuki *et al.* (2007) estudaram os efeitos da temperatura na erosão por cavitação do TB270H (equivalente a CP G1), TB340H (CP G2), TB480H (CP G3) e Ti-6Al-4V a 30, 45 e 60°C utilizando por critério a perda de material. Foi utilizado um disco rotativo a 4750 rpm em água do mar circulando a 20 l/min. A máxima perda de volume observado para o TB340H em função da temperatura é apresentada na Fig. 7. Foi concluído pelos autores que o aumento de temperatura exerce efeitos na erosão comparáveis ao uso de jatos de fluido e equipamentos vibratórios.

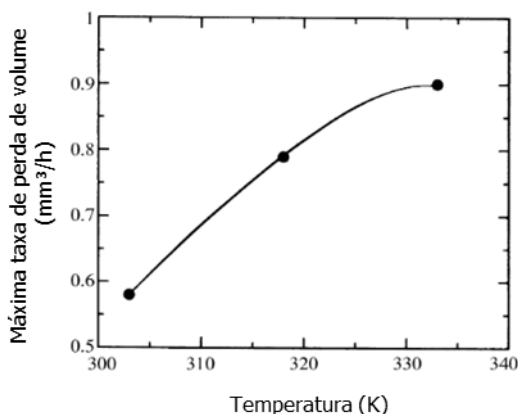


Figura 7. Relação entre máxima perda de volume e temperatura para o TiCP G2.
(Mochizuki et al., 2007)

2.4. Corrosão induzida por *fretting*

Fan *et al.* (2019) analisaram as falhas num trocador de calor por placas de aço inoxidável 316L de uma usina de cogeração. Segundo os autores, as falhas iniciaram-se com o mecanismo de *fretting* ocasionado pela diferença de pressão de cada lado da placa, o que removeu a camada passiva de óxidos e criou um sítio para a corrosão por frestas promovida pelo Cl⁻. O mecanismo de desgaste é elucidado pelas Fig. 8e e Fig. 8f. Já na Figura 8a e 8b observam-se os pites e perfurações do lado de passagem do fluido de baixa temperatura, tais pites foram formados na região de contato entre as duas placas (Fig. 8d) e apresentavam formato de bacia. Estes eram maiores que os encontrados no lado de passagem do fluido de alta temperatura (Fig. 8c)

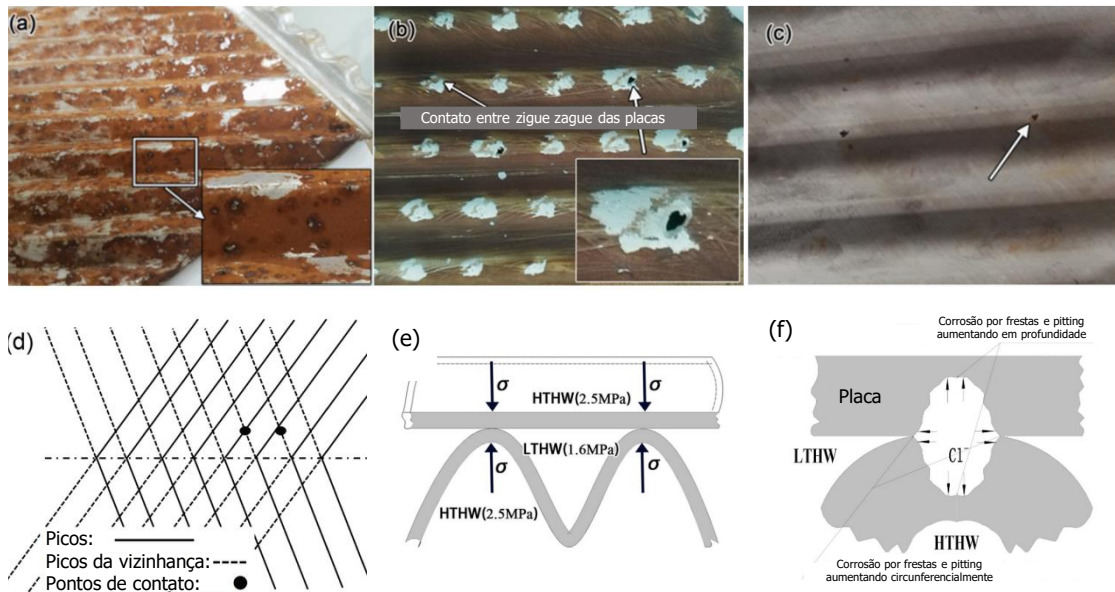


Figura 8. Placa de um trocador de calor PHE que apresentou falha e o respectivo mecanismo de falha. (Fan *et al.*, 2019)

Nas observações de Gong *et al.* (2012), um dos mecanismos geradores de defeitos encontrados nos tubos de trocadores de calor de TiCP G2 foi o *fretting*, foi formado partículas de metais abrasivas (Fig. 9a), pites abrasivos e rechaduras (Fig. 9b).

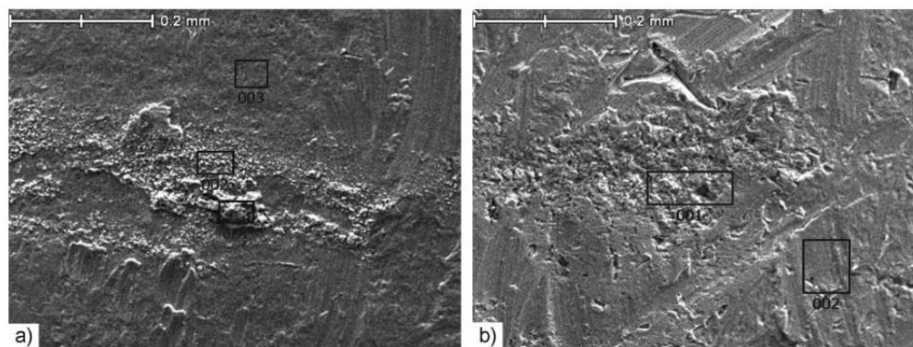


Figura 9. Imagem MEV de defeitos em um tubo de um trocador de calor provocados por *fretting*. (Gong *et al.*, 2012)

Waterhouse e Dutta (1973) analisaram a corrosão do TiCP em um ambiente com 1% de NaCl com e sem *fretting* e sua interferência na resistência à fadiga. Como resultado, os autores verificaram que o material sofreu redução da resistência à fadiga de 16% apenas com corrosão e de 60% exposto também ao *fretting*. Seus estudos confirmaram que materiais que dependem do filme protetivo de óxidos sofrem significativa deterioração devido ao *fretting*, já que há a retirada do filme.

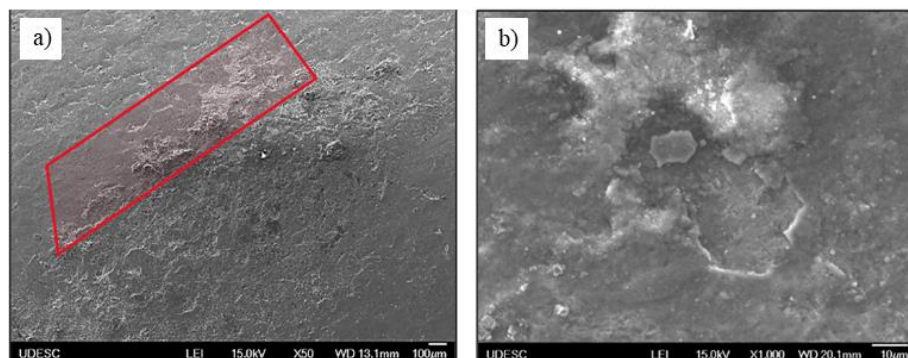


Figura 10. Análise MEV da região de *fretting* da placa de um trocador de calor PHE de TiCP. Autores (2022).

Os autores do presente trabalho estudaram um suposto defeito causado por *fretting* nas placas de um trocador de calor PHE de TiCP G2. Assim como o observado por Gong *et al.* (2012), observou-se um aumento da rugosidade na região afetada pelo mecanismo (Fig. 10a), além de perda de material (Fig. 10b).

3. FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO

Em ambientes extremos, onde o pH e a temperatura encontram-se na região referenciada por “hydrogen pick-up” na Fig. 4b, o TiCP torna-se suscetível à fragilização por hidrogênio. Esse fenômeno ocorre quando há absorção suficiente de H_2 pelo material para a formação híbrida de TiH_2 , que apresenta estrutura cúbica de corpo centrado e é uma fase frágil. Se a tensão máxima da fase híbrida é superada, trincas formam-se no metal e propagam-se na fase α . Ademais, a mudança para a fase híbrida conta com um aumento do volume de 18%, que precisa ser compensado pelo restante de material, causando loops de deslocamento (Lutjering e Williams, 2007). Neste contexto, Wang *et al.* (1998) comparam a absorção de hidrogênio pelo TiCP-G2 e G3 em uma solução com 6% de NaCl, pH 1 e 70°C. Diferentemente do TiCP-G3, o TiCP-G2 não apresentou indícios da fase híbrida. A diferença de comportamento foi justificada pela maior concentração de oxigênio no G3.

Um equipamento usado para indicar o nível de líquido (mistura de neobutano, isobutano e neopentano) presente em um tanque foi o objeto de estudo de Tawancy (2017). O medidor era fabricado de TiCP-G2 e possuía soldas. O material apresentou perfurações, rachaduras e bolhas na região próxima ao cordão de solda, principalmente na região em contato com o líquido. O autor concluiu que a absorção de hidrogênio pelo material e rápido resfriamento durante a soldagem alteraram a morfologia da peça, criando uma fase híbrida composta por α -Ti, β -Ti e a fase frágil δ -Ti, que submetida a esforços gerados pela pressão do líquido, acabou degradando o medidor. A Figura 11 apresenta um exemplo das rachaduras encontradas.

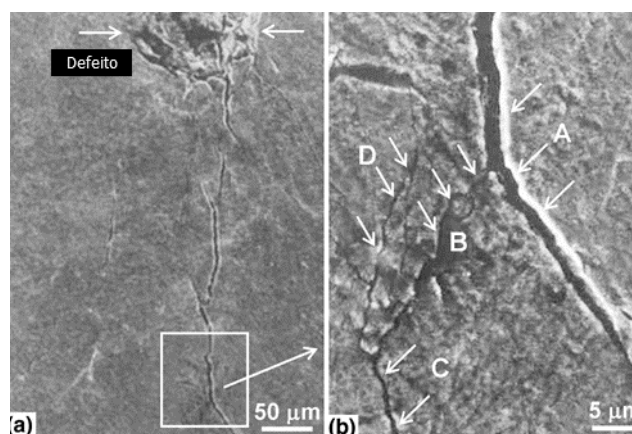


Figura 11. Imagem MEV de rachaduras encontradas em um flutuador: a) de uma rachadura conectada com uma bolha; b) da ramificação de uma rachadura. (Tawancy, 2017)

Hruska *et al.* (2017) compararam a absorção de hidrogênio pelo TiCP com microestrutura formada por grãos grosseiros com uma amostra do mesmo material, porém, com grãos ultra refinados utilizando espectroscopia de aniquilação de pósitrons. Em seus resultados, o TiCP com microestrutura formada com grãos grosseiros foi completamente convertido na fase δ - TiH_x quando submetido a H_2 a uma temperatura de 500°C após 50h, enquanto o TiCP com microestrutura ultra refinada foi quase completamente transformado a 150°C, confirmando que uma estrutura mais refinada facilita a penetração de hidrogênio no material.

4. ALTERNATIVAS PARA AMENIZAR A CORROSÃO DO TiCP

A maioria dos problemas envolvendo corrosão nos trocadores de calor podem ser evitadas com a adequada escolha do material e tipo de funcionamento do trocador (Faes *et al.*, 2019). Os trocadores de calor por placas, por exemplo, são mais versáteis e a corrosão por erosão nesses também é menor que a em trocadores casco e tubo, também usados na indústria petroquímica (Lutjering e Williams, 2007).

Deyab (2018) testou a hipótese de que componentes nitro aromáticos, 4-nitro-o-fenilenodiamina (NI), 3-Nitro-p-hidroxietilaminofenol (NII) e N,N'-bis(2-hidroxietil)-2-nitro-p-fenilenodiamina (NIII) são eficazes em inibir a corrosão do TiCP em um trocador de calor por tubos sujeito a limpezas periódicas de 1 Mol de H_2SO_4 . Seus estudos concluíram que esses componentes são apropriados para esse fim, e sua eficiência é inversamente proporcional a temperatura e proporcional a sua concentração. A Figura 12 ilustra as diferentes eficiências dos componentes obtidas em diferentes temperaturas. O efeito de inibição parcial da corrosão é esclarecido pelo aumento da barreira de energia de ativação da corrosão quando adicionado o componente e absorção desses compostos pelo TiCP pode ser explicada aplicando o modelo de Langmur.

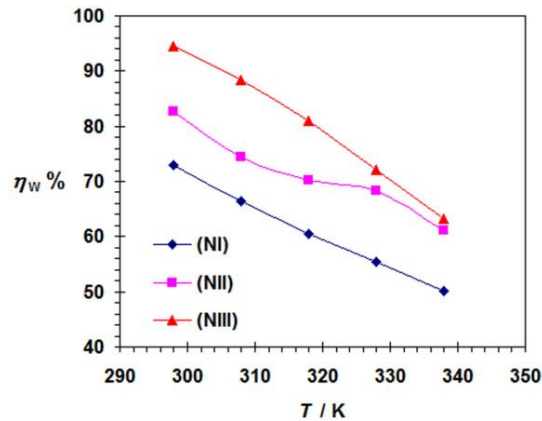


Figura 12. Variação da eficiência de inibição de componentes nitro aromáticos com a temperatura. (Deyab, 2018)

Neste contexto, Faes *et al.* (2019) mencionam o revestimento como mecanismo de atenuação da corrosão em trocadores de calor. Os autores citam também que no projeto de trocadores de calor por placas, cantos devem ser evitados quando possível já que podem causar corrosão localizada. Além disso, deve-se atentar também à forma com que o fluido escoia pelas placas, a fim de evitar regiões com baixa velocidade, que podem gerar o acúmulo de material e a corrosão por frestas ou *pitting*. A forma com que o fluido escoia também pode gerar vibrações que levam ao *fretting*, o que também deve ser evitado. Quando é inadmissível a mistura de fluidos caso haja um furo, pode-se empregar trocadores de calor com pratos duplos.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A elevada resistência à corrosão do TiCP está relacionada à camada protetiva de óxidos formada em sua superfície, no entanto, existem fatores que desestabilizam a manutenção desse filme, tornando o TiCP susceptível à corrosão. Em suma, tais fatores estão relacionados com as características do fluido de trabalho, como temperaturas maiores que 70 °C, pH, oxigenação, salinidade e concentração de íons Cl^- , Br^- , F^- e SO_4^{2-} e às características do material, no que diz respeito à concentração de Ni e Mo, que aumentam a resistência à corrosão e de Fe, que possui influência não linear na corrosão. Ademais, a corrosão pode ser influenciada por fenômenos físicos relacionados ao funcionamento e design do equipamento, como vibrações, erosão e deposição de detritos. Dessa forma, o TiCP requer um certo cuidado quando utilizado em condições relacionadas a esses fatores, requerendo, em aplicações extremas, a utilização de tratamentos para aumento da resistência à corrosão.

Para o caso dos trocadores de calor por placas da indústria petroquímica, as falhas por corrosão ocorrem usualmente quando dois ou mais mecanismos de corrosão agem em conjunto. De fato, ainda não é de total entendimento como esses mecanismos decorrem, no entanto, sabe-se que pode haver relação com as seguintes possibilidades:

- pites com pouca perda de material podem ser agravados por mecanismos adicionais, como a erosão;
- *fretting* pode remover a camada apassivadora e gerar um sítio suscetível a corrosão;
- as corrugações podem gerar deposição de material, que por sua vez pode levar à corrosão por frestas;
- as mudanças de velocidade provocadas pelos padrões das placas também podem assistir a corrosão.

Dessa forma, para o projeto das placas dos trocadores de calor PHE deve-se considerar a corrosão na escolha do formato das rugosidades das placas.

Também pode-se mencionar que quando se trata de um trocador de calor soldado, existe um risco adicional de falha caso não se tome as devidas precauções a fim de evitar a absorção de hidrogênio e rápido resfriamento da peça durante o processo de fabricação.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à PETROBRAS, pelo apoio financeiro com o fornecimento da bolsa de iniciação científica. Agradecem também ao Laboratório de Tecnologia da Soldagem e ao Thermal Fluid Flow Group (UFSC - Joinville).

7. REFERÊNCIAS

- Adeppali, S., Eiroa, D., Lieotrakool, S., François, A.-L., Guisset, J., & Sanjaime, D., 2015. Degradation study of heat exchangers. *he Fourth International Conference on Through-life Engineering Services* (p. 137 – 142). Elsevier.
- Basame, & White., 2000. Pitting Corrosion of Titanium, The Relationship Between Pitting Potential and Competitive Anion Adsorption at the Oxide Film/Electrolyte Interface. *Journal of The Electrochemical Society*, p. 147-154.

- Bermúdez, M. D., e Carrión, F. J., 2005. Erosion–corrosion of stainless steels, titanium, tantalum and zirconium. *Wear*, 693-700.
- Brossia, e Cragnolino, 2001. Effect of Pd on the Localized and Passive Dissolution of Titanium. *Corrosion*.
- Callister, W. D., 2001. *Fundamentals of Material Science and Engineering*. New York: John Wiley and Sons.
- Covington, e Schutz, 1981. Effects of Iron on the Corrosion Resistance of Titanium. *Industrial Applications of Titanium and Zirconium*, p. 163.
- Deen, K. M., Virk, M., Haque, C., Ahmad, R., e Khan, I., 2010. Failure investigation of heat exchanger plates due to pitting corrosion. *Engineering Failure Analysis*, 886–893.
- Deyab., 2018. Corrosion inhibition of heat exchanger tubing material (titanium) in MSF desalination plants in acid cleaning solution using aromatic nitro compounds. *Desalination*, pp. 73-79.
- Faes, W., Lecompte, S., Ahmed, Z., Van Bael, J., Salenbien, R., e Verbeke, K., 2019. Corrosion and corrosion prevention in heat exchangers. *Corrosion Review*, 25.
- Fan, Z., Du, J. S., Zhang, Z. B., Ma, Y. C., Cao, S. Y., Niu, K., e Liu, C. X., 2019. Internal leakage of plate heat exchangers caused by cooperation of pitting, crevice corrosion, and fretting. *Engineering Failure Analysis*, 340-347.
- Fontana, M. G., 1987. *Corrosion Engineering*. New York: McGraw-Hill.
- Gong, Y., Yang, Z., e Yuan, J., 2012. Failure analysis of leakage on titanium tubes within heat exchangers in a nuclear power plant. Part II: Mechanical degradation. *Materials and Corrosion*, 18-28.
- Griess, J. C., 1968. Crevice Corrosion of Titanium in Aqueous Salt Solutions. *Corrosion*, 24-34.
- He, Noel, e Shoesmith, 2004. Effects of Iron Content on Microstructure and Crevice Corrosion of Grade-2 Titanium. *Corrosion*, pp. 378-386.
- Hruska, Cízek, Knapp, Lukac, Melikhova, e Maskova, 2017. Characterization of defects in titanium created by hydrogen charging. *International Journal of Hydrogen Energy*, pp. 22557-22563.
- Ikeda, Baley, Cann, Shoesmith, Isaacs, e Bertocci., 1990. *Advances in Localized Corrosion*. (p. 439). Houston: NACE International.
- Khalid, S. E., Al-Malahy, e Hodgkiess, T., 2003. Comparative studies of the seawater corrosion behaviour of a range of materials. *Desalination*, 35-42.
- Lutjering, G., e Williams, J. C., 2007. *Titanium*. New York: Springer Berlin Heidelberg New York.
- Mochizuki, H., Yokota, M., e Hattori, S., 2007. Effects of materials and solution temperatures on cavitation erosion of pure titanium and titanium alloy in seawater. *WEAR*, 522–528.
- Noel, J. J., He, X., e Shoesmith, D. W., 2002. Temperature Dependence of Crevice Corrosion Initiation on Titanium Grade-2. *Journal of The Electrochemical Society*, 149-159.
- Noel, J. J., Shoesmith, e Ikeda, 2001. Localized Corrosion. *Proceedings of the Topical Research Symposium, Corrosion* (p. 65). NACE International: G. S. Frankel and J. R. Scully.
- Pang, J. J. e Blackwood, D., 2015. Corrosion of Titanium Alloys in High Temperature Seawater. *Corrosion Science and Technology*, 195-199.
- Pang, J. e Blackwood, D. J., 2016. Corrosion of titanium alloys in high temperature near anaerobic seawater. *Corrosion Science*, 17–24.
- Pourbaix, M., 1974. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*. Houston: NACE International Cebelcor.
- Prando, D. et al. Corrosion of Titanium: Part 1: Aggressive Environments and Main Forms of Degradation. *Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials*, v. 15, n. 4, p. e291–e302, jan. 2017.
- Schultz, e Thomas, 1987. *Metals Handbook: Corrosion*. Metals Park: ASM.
- Schumacher, M., 1979. *Seawater Corrosion Handbook*. United States.
- Schutz, Grauman, e Hall., 1984. Effect of Solid Solution Iron on the Corrosion Behavior of Titanium. *Conf. on Titanium Science and Technology*, p. 2617.
- Shreir, L. L., 1976. *Corrosion*. London: Newnes - Butterworths.
- S.M. Libes. An introduction to marine biogeochemistry. xv, 734 p. John Wiley and Sons, 1992. Price £45–95. (1992). *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom*, 72(3), 731-731. doi:10.1017/S0025315400059518.
- Standish, Yari, Shoesmith, e Noel., 2019. Crevice Corrosion of Grade-2 Titanium in Saline Solutions at Different Temperatures and Oxygen Concentrations. *Journal of The Electrochemical Society*, p. 788-795.
- Tasca, E. L., e da Cunha, T. V., 2022. Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de placas de titânio de trocadores de calor do tipo PHE gaxetados.
- Tawancy, H., 2017. On the Hydrogen Embrittlement of Commercially Pure Alpha Titanium: An Example from the Petrochemical Industry. *ASM International*, 504-513.
- Wang, Briant, e Kumar, 1998. Hydrogen Embrittlement of Grade 2 and Grade 3 Titanium in 6% Sodium Chloride Solution. *Corrosion*, p. 553-560.
- Waterhouse, R. B. e Dutta, M. K., 1973. The fretting fatigue of titanium and some titanium alloys in a corrosive environment. *Wear*, 171-175.
- White, H. S., 1993. Scanning Electrochemical Microscopy of Precursor Sites for Pitting Corrosion on Titanium. *Journal of the Electrochemical society*, 140-149.

Yan, Noel, e Shoesmith, 2011. Hydrogen absorption into Grade-2 titanium during crevice corrosion. *Electrochimica Acta*, p. 1810–1822.

8. RESPONSABILIDADE PELAS INFORMAÇÕES

Os autores são os únicos responsáveis pelas informações incluídas neste trabalho.

FAILIURE ANALYSIS OF COMMERCIALLY PURE TITANIUM HEAT EXCHANGER PLATES UNDER CORROSION CONDITIONS: A REVIEW

Eduarda Lucion Tasca
Tiago Vieira da Cunha
Kleber Vieira de Paiva
Jorge Luiz Goes Oliveira

Federal University of Santa Catarina, Joinville, SC, Brazil

tascaeduarda37@gmail.com, t.cunha@ufsc.br, kleber.paiva@t2f.ufsc.br, jorge.goes@t2f.ufsc.br.

Abstract. *Commercially pure Titanium is frequently employed in the fabrication of plate heat exchangers (PHE) used in the petrochemical industry, mostly, due to its high formability, enough for the formation of the complex pattern of the plates, high corrosion resistance, as result of the creation of a protective oxide layer (usually TiO₂), besides its strength and relatively low cost. However, in some conditions, like high temperature, high salinity and acid concentration in the ambient, TiCP proved to still be susceptible to corrosion. With the purpose of understanding how corrosion occurs in this material and the causes that can amplify it and may induce failure in heat exchangers, this paper aims to gather the available information that address the susceptibility of commercially pure titanium to corrosion, mostly when in contact with sea water. It is found that, in the conditions proposed, TiCP is susceptible mainly to crevice corrosion, since the maintenance of the passive layer is less effective due to the lack of oxygenation in the crevice. Besides that, pitting corrosion, characterized by small perforations with little material loss, fretting corrosion, related with vibrations in the system and, thus, the removal of the oxide layer by friction, and erosion can also attack TiCP. Furthermore, elevated temperature, low pH, excess of oxygen and high concentrations of Cl⁻ in the sea water, as well as biofouling increase the corrosion rate. Usually, the union of many of these factors can induce this kind of heat exchanger to corrosion failure. One of the ways to control the incidence of this fails is to avoid low fluid speed regions and vibrations in the system.*

Keywords: Corrosion; Titanium; Heat Exchanger; High Temperatures; Failure Analysis.

RESPONSIBILITY NOTICE

The authors are the only responsible for the printed material included in this paper.