

A. CIGADA, B. MAZZA, P. PEDEFERRI

Fenomeni di tensocorrosione in scambiatori di calore a piastre in acciaio inossidabile

Un maggior interscambio di esperienze tra produttori di collanti e guarnizioni ed utilizzatori potrebbe portare ad una riduzione dei rischi di corrosione connessi con la pratica di esercizio delle apparecchiature considerate.

Negli ultimi anni gli scambiatori di calore a piastre, in genere realizzati in acciaio inossidabile AISI 316, hanno trovato larga applicazione soprattutto nel campo dell'industria alimentare. Sulle piastre di tali scambiatori si sono tuttavia a volte verificate varie forme di corrosione, fra cui ricordiamo:

— corrosione per sfregamento (*fretting corrosion*) nelle zone di contatto tra piastra e piastra, dovuta alle vibrazioni causate dal pompaggio dei fluidi di processo (1);

— corrosione per vaiolatura (*pitting corrosion*), causata dall'eventuale presenza di tenori non trascurabili di cloruri e localizzata soprattutto nelle zone ove i fenomeni di fretting corrosion determinano un indebolimento del film di passività (2, 3);

— corrosione in fessura (*crevice corrosion*) all'interno delle sedi ove sono incollate le guarnizioni (4);

— corrosione sotto sforzo (*stress corrosion cracking*) di tipo transgranulare ramificato, da noi riscontrata in due diverse condizioni e cioè nelle canalette ove vengono incollate le guarnizioni di tenuta (Fig. 1) (in presenza perciò di tensioni interne residue dallo stampag-

gio a freddo e di sforzi dovuti al serraggio delle piastre) ed inoltre nelle zone centrali delle piastre (Fig. 2) (in presenza di sole tensioni interne).

Le condizioni in cui si sono verificati i fenomeni di corrosione sopra citati possono essere varie (5); nei casi da noi esaminati gli scambiatori lavoravano con acqua di pozzo (utilizzata per lo scambio termico) contenente tenori variabili di cloruri (dell'ordine delle decine di ppm), ad una temperatura di esercizio di circa 140 °C. Nel presente lavoro sono esposti i risultati di due serie di prove volte a studiare le cause e i possibili rimedi ai fenomeni di tensocorrosione da noi riscontrati.

Parte sperimentale e risultati

Tensocorrosione sotto le guarnizioni

Per questa serie di prove sono stati messi a punto particolari provini (Fig. 3), ottenuti mediante stampaggio a freddo di laminette di dimensioni 130x20x1 mm di tre diversi tipi di acciaio inossidabile: austenitico AISI 316, austenitico AISI 304 e ferritico a basso contenuto di interstiziali ELI 18-2 Cr Mo.

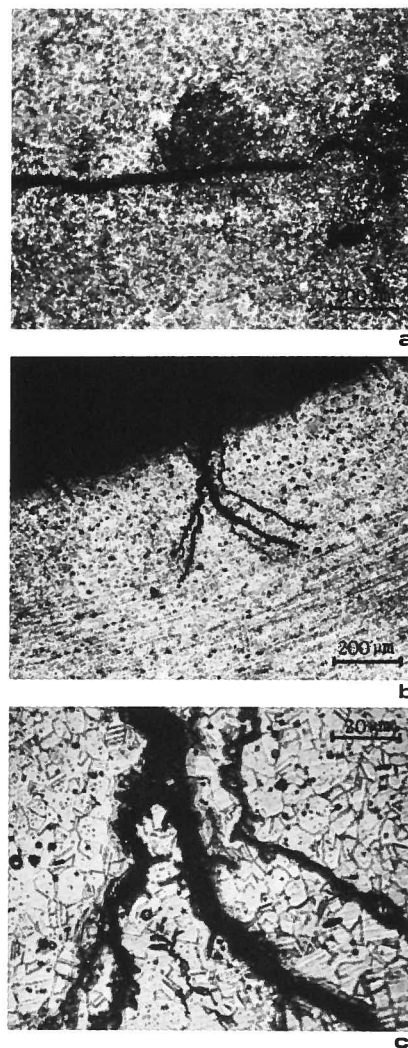


Fig. 1 — Cricca di tensocorrosione osservata sotto una guarnizione di tenuta in uno scambiatore di calore a piastre in acciaio inossidabile austenitico (acqua di pozzo con alcune decine di ppm di cloruri, $T = 140$ °C): a) vista dall'alto, b) e c) viste in sezione dopo attacco metallografico.

Le guarnizioni sono state incollate nelle loro sedi (eccetto che per la prova 1), dopo sgrassaggio delle sedi stesse con acetone, utilizzando tre diversi collanti di uso industriale

con le seguenti caratteristiche dichiarate dai produttori:

— collante A, composto da polimeri organici in soluzione e parti solide disperse in solventi organici;

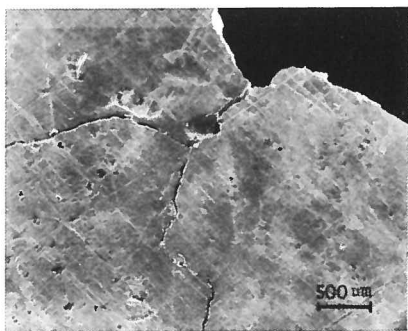
— collante B, composto da gomma nitrilica con aggiunta di chetoni come solvente;

— collante C, composto da epossido modificato con aggiunta di ammina modificata come accelerante.

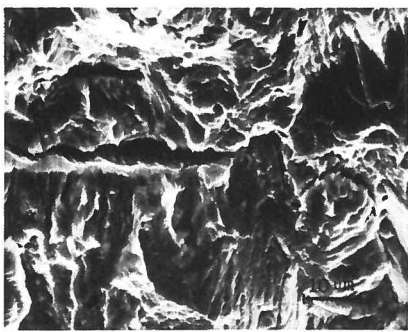
Dopo l'incollaggio, le guarnizioni sono state vulcanizzate per 90 min in acqua alla temperatura di 145 °C. Tale operazione è stata effettuata mantenendo separati i provini in cui le guarnizioni erano state fissate con collanti diversi. Solo per i provini contenenti il collante A ed utilizzati nella prova 5, la vulcanizzazione è stata effettuata insieme ai provini contenenti i collanti B e C.

Nella Tab. 1 è riportato il quadro riassuntivo delle prove ef-

Fig. 2 — Cricca di tensocorrosione osservata al SEM (microscopio elettronico a scansione) nella zona centrale di una piastra di uno scambiatore di calore in acciaio inossidabile austenitico (acqua di pozzo con alcune decine di ppm di cloruri, $T = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$): a) vista dall'alto, b) superficie di frattura.



a



b

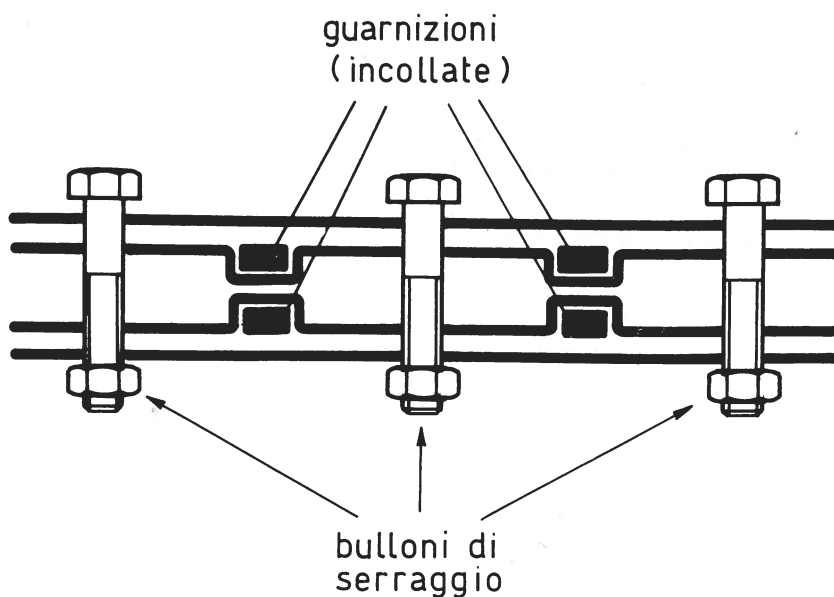


Fig. 3 — Assemblaggio per le prove di tensocorrosione sotto le guarnizioni.

fettuate (generalmente in acqua contenente 50 ppm di cloruri, a 140 °C) e dei relativi risultati. In Fig. 4 è mostrata la vista in sezione di una cricca formatasi nella prova 3: la morfologia è del tutto simile a quella delle cricche riscontrate in esercizio.

Tensocorrosione nelle zone centrali delle piastre

I provini per le prove di corrosione sotto sforzo da autotensioni sono stati ricavati direttamente da due piastre, aventi configurazione e geometria locale simili, ma dimensioni complessive diverse, e precisamente la piastra 1: 150x43x0,12 cm e la piastra 2: 90x30x0,12 cm. Le due piastre erano state ottenute da due differenti partite di acciaio inossidabile austenitico AISI 316, le cui composizioni chimiche sono riportate in Tab. 2.

I provini sono stati ricavati dalle due piastre mediante taglio con una troncatrice a dischi di spezzoni simili di dimensioni approssimativamente 20x40x1,2 mm. Tali spezzoni sono stati sottoposti ad un trattamento termico di distensione a 400 °C per tempi di 0, 2,5, 5, 10, 20 h e, dopo sgrassaggio in acetone, sono stati

immersi in una soluzione di cloruro di magnesio ($\approx 42\%$ in peso) bollente a 155 °C per complessivi 15 giorni, con estrazione periodica e rapido esame ottico.

Le prove hanno messo in evidenza una maggior resistenza alla corrosione sotto sforzo da autotensioni degli spezzoni ricavati dalla piastra 2 (di dimensioni inferiori) rispetto a quelli ricavati dalla piastra 1, che si sono infatti criccati prima ed hanno presentato cricche di dimensioni maggiori. Inoltre, per ognuna delle due piastre si sono trovati tempi di innesco delle cricche tanto minori (e dimensioni delle cricche tanto maggiori), quanto maggiore è stato il tempo di distensione a 400 °C degli spezzoni.

Considerazioni sui risultati

Grande attenzione deve essere prestata nella scelta del collante da utilizzare per fissare le guarnizioni nelle loro sedi; una non oculata scelta è stata infatti la causa principale dei casi di tensocorrosione riscontrati in scambiatori a piastre in acciaio inossidabile sotto le guarnizioni stesse. Le prove effettuate hanno infatti messo in evidenza che:

Tabella 1 — Quadro riassuntivo delle prove effettuate per lo studio della tensocorrosione sotto le guarnizioni (incollate), mediante i provini di Fig. 3. SCC = Stress Corrosion Cracking = presenza di cricche di tensocorrosione; NC = No Cracking = assenza di cricche di tensocorrosione

Prova	Materiale	Collante	Ambiente	Temperatura (°C)	Durata (giorni)	Risultati
1	AISI 316	Guarnizione non incollata	H ₂ O + 50 ppm Cl ⁻	140	21	NC
2	AISI 316	A	H ₂ O + 50 ppm Cl ⁻	140	7	SCC
	ELI 18-2	A			7 + 35	NC
3	AISI 316	A	H ₂ O distillata	140	7	SCC
4	AISI 316	A	H ₂ O + 50 ppm Cl ⁻	100	91	NC
5	AISI 316	A, vulcanizzazione con B e C	H ₂ O + 50 ppm Cl ⁻	140	91	NC
6	AISI 316	A	H ₂ O + 50 ppm Cl ⁻	140	7	SCC
	AISI 304	A				SCC
	ELI 18-2	A				NC
	AISI 316	B				NC
	AISI 304	B				SCC
	ELI 18-2	B				NC
7	AISI 316	A	H ₂ O + 50 ppm Cl ⁻	140	7 + 7	NC
	AISI 304	A				NC
	ELI 18-2	A				NC
	AISI 316	C				NC
	AISI 304	C				NC
	ELI 18-2	C				NC
8	AISI 316	B	H ₂ O + 50 ppm Cl ⁻	140	42	SCC non sotto la guarnizione
	ELI 18-2	B				NC
9	AISI 316	C	H ₂ O + 50 ppm Cl ⁻	140	42	NC
	ELI 18-2	C				NC

— il collante A ha sempre determinato tensocorrosione (anche in acqua distillata ed in meno di 7 giorni) quando è stato usato da solo sugli acciai AISI 316 e 304;

— il collante B probabilmente non promuove tensocorrosione, anche se tale forma è stata riscontrata sull'AISI 304 ed in un caso (ma non sotto la guarnizione) sull'AISI 316;

— il collante C non solo non determina corrosione sotto

sfuerzo, ma sembra esercitare un effetto di protezione. Infatti, allorquando (prove 5 e 7) provini contenenti il collante C siano stati sottoposti all'operazione di vulcanizzazione delle guarnizioni oppure siano stati introdotti in autoclave per le prove insieme ai provini contenenti il collante A, la presenza del collante C ha inibito l'insorgenza di tensocorrosione anche su questi ultimi provini.

È quindi opportuno sottolineare come la inguaribile ritrosia dei produttori di collanti e di guarnizioni a dichiarare con precisione la composizione dei loro prodotti, da un lato determini la necessità di prove sperimentali prima della scelta da parte dell'utilizzatore, e dall'altro impedisca quel reciproco scambio di esperienze che può portare ad una diminuzione dei rischi di corrosione connessi con la pratica di esercizio delle apparec-

chiature qui considerate. Un ulteriore aspetto da evidenziare, legato al precedente, è quello della mancanza di garanzia che non abbiano a prodursi nel tempo modificazioni nella composizione di base di tali prodotti (collanti e guarnizioni), con conseguenti variazioni negli effetti sui fenomeni di corrosione.

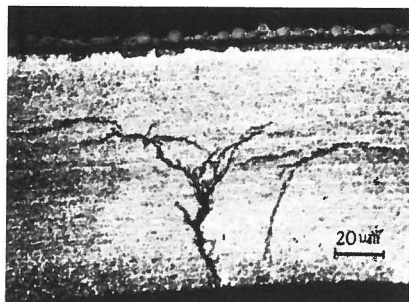
Per quanto riguarda i materiali utilizzati si può concludere che:

— l'acciaio inossidabile ferritico a basso contenuto di interstiziali ELI 18-2 Cr Mo non ha mai presentato fenomeni di corrosione sotto sforzo;

Tabella 2 — Composizione chimica (% in peso) dell'acciaio inossidabile austenitico AISI 316 delle due piastre utilizzate nelle prove per lo studio della tensocorrosione nelle zone centrali delle piastre stesse

Piastre	C	Cr	Ni	Mo
1	0,055	17,1	10,6	2,1
2	0,036	17,1	11,1	2,3

Fig. 4 — Cricca di tensocorrosione osservata sotto una guarnizione del provino di Fig. 3 (condizioni di prova 3 in Tab. 1): vista in sezione dopo attacco metallografico.



— l'acciaio inossidabile austenitico AISI 304 resiste meno dell'AISI 316.

Fenomeni di corrosione sotto sforzo si sono manifestati alla temperatura di 140 °C, mentre non si sono manifestati a 100 °C, anche quando è stato utilizzato il collante A.

Un breve commento meritano da ultimo i fenomeni di tenso-corrosione riscontrati nelle zone centrali delle piastre. A questo riguardo, notevole cura deve essere posta nella scelta delle modalità di stampaggio a freddo; le prove hanno infatti mostrato che piastre simili come composizione chimica ed uguali come geometria, ma di dimensioni complessive diverse e pertanto stampate con pressioni e velocità diverse, presentano diversa resistenza alla corrosione sotto sforzo da autotensioni.

Un trattamento termico di distensione a 400 °C non solo non migliora, ma sembra peggiorare la resistenza alla corrosione sotto sforzo da autotensioni.

Bibliografia

- 1) R.B. Waterhouse "Fretting Corrosion" Materials Science and Technology Vol. 10, Pergamon Press, Oxford 1972.
- 2) J. Jelinek, P. Neufeld, G.A. Pickup "Plastic Deformation and Pitting Corrosion of Mild Steel in Neutral Media", British Corrosion Journal, Vol. 13, n. 3, 112-117, 1978.
- 3) B. Mazza et al. "Pitting Resistance of Cold-Worked Commercial Austenitic Stainless Steels in Solution Simulating Seawater" Journal Electrochemical Society, Vol. 126, n. 12, 2075-2081, 1979.
- 4) B. Wallén, J. Olsson "Corrosion Resistance in Aqueous Media" Handbook of Stainless Steels, Cpt. 16, McGraw-Hill, New York, 1977.
- 5) G.J. Theus, R.W. Staehle "Review of Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement in the Austenitic Fe-Cr-Ni Alloys" International Corrosion Conference Series NACE-5, 845-892, NACE, Houston 1977.

A. Cigada, B. Mazza, P. Pedferri - Dipartimento di Chimica-Fisica Applicata, Politecnico di Milano.