MERCURY CORROSION OF CRYOGENIC ALUMINUM HEAT EXCHANGERS

**A CORROSÃO POR MERCÚRIO EM TROCADORES DE CALOR
CRIOGÊNICOS DE ALUMÍNIO**

João Marcos Hohemberger, Carlos Pérez Bergmann and Lavinel G. Ionescu *

**Departamento de Materiais, Escola de Engenharia,
Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Porto Alegre, RS - BRASIL**

ABSTRACT

The present article is a brief review of the current understanding of mercury induced Liquid Metal Embrittlement (LME), with particular emphasis on the corrosion and failure of aluminum cryogenic heat exchangers.

KEYWORDS: Aluminum, Mercury, Corrosion, Cryogenic Heat Exchangers, Liquid Metal Embrittlement (LME)

RESUMO

O presente artigo é uma breve resenha da corrosão por mercúrio em trocadores de calor criogenico de alumínio. Em particular o mecanismo de corrosão por esfarelamento causado por metal líquido (LME – Liquid Metal Embrittlement) é descrito em detalhe.

INTRODUÇÃO

O mercúrio, Hg, é um elemento conhecido desde a antiguidade. É encontrado livre na natureza em quantidades pequenas. O mineral mais comum é HgS, cinábrio, presente

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: lavinel@ibest.com.br or lavinel@pop.com.br

frequentemente em regiões vulcânicas. É produzido em quantidades significativas na Rússia, México, China, Argélia, Espanha, Peru e Califórnia (USA).

O mercúrio possui dois estados de oxidação, +1 e +2. É monovalente em compostos mercuriosos, Hg_2O , óxido negro, e Hg_2Cl_2 , e bivalente nos compostos mercúricos, HgO , vermelho ou amarelo, cloreto mercúrico ou sublimado e corrosivo, HgCl_2 , sulfeto ou cinábrio ou vermelhão, HgS , e fulminato, $\text{Hg}(\text{OCN})_2$, usado como detonador em explosivos.

Compostos orgânicos de mercúrio são muito raros na natureza. Os alquilmercúrios R_2Hg são encontrados em quantidades pequenas no petróleo.

O mercúrio é obtido por combustão do seu sulfeto ao ar livre e usado em termômetros, barômetros, bombas de vácuo, lâmpadas e retificadores a vapor de mercúrio. Serve para o revestimento de espelhos, para a fabricação de corantes e de fulminato de mercúrio.

As atividades industriais e a utilização de combustíveis fósseis geralmente são acompanhadas de grandes derramamentos de mercúrio nos meios naturais. Quando um curso de água é poluído por mercúrio, parte deste se volatiliza na atmosfera e depois torna a cair em seu estado original, com as chuvas. Uma outra parte, absorvida direta ou indiretamente por plantas ou animais aquáticos, circula e se concentra em grandes quantidades ao longo das cadeias alimentares. Além disso, a atividade microbiana transforma o mercúrio metálico em compostos orgânicos de mercúrio, altamente tóxicos. É assim que se explica o forte conteúdo de tiometil-mercúrio encontrado nos peixes da baía de Minamata no Japão. No homem os efeitos químicos da intoxicação mercurial são conhecidos como hidrargirismo.

O mercúrio foi empregado na terapêutica desde a antiguidade. Atualmente ele está sendo substituído por outros medicamentos mais potentes e menos tóxicos. Hoje ainda são usados o dicloreto de mercúrio, como anti-séptico, o monocloreto, como colagogo e purgativo, e os óxidos amarelo e vermelho, em pomadas dermatológicas e oftalmológicas. O cianeto de mercúrio foi utilizado em alguns casos de sífilis visceral e os diuréticos mercuriais estão praticamente fora de uso. O mercúrio cromo e o mercúrio butol são ainda usados como anti-sépticos em ferimentos.

O mercúrio faz parte da família do Zinco junto com o cádmio. Algumas propriedades dos três elementos estão ilustrados na tabela a seguir.

Tabela I – Algumas propriedades da família do zinco.

Propriedade	Zn	Cd	Hg
Número Atômica	30	48	80
Número de isótopos naturais	5	8	7
Massa atômica	65,39	112,411	200,59
Configuração eletrônica	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ²	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ²	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²
Eletronegatividade	1,6	1,7	1,9
Raio do metal (pm)	134	151	151
Raio iônico efetivo (pm) II	74	95	102
I	-	-	119
Potencial de ionização kJ/mol 1°	906,1	876,5	1007
2°	1733	1631	1809
3°	3831	3644	3300
E° (M ⁺⁺ /M)/V	-0,7619	-0,4030	0,845
Ponto de fusão (°C)	419,5	320,8	-38,9
Ponto de ebulição (°C)	907	765	357
□H _{fus} (kJ/mol)	7,28	6,4	2,30
□H _{vap} (kJ/mol)	114,2	100	59,1
□H _{gás monoatômico} (kJ/mol)	129,3	111,9	61,3
Densidade (25°C) (g/cm ³)	7,14	8,65	13,53
Resistência elétrica (20°C) (□ohm/cm)	5,8	7,5	95,8

CORROSÃO POR MERCÚRIO

O mercúrio é um elemento altamente corrosivo. Ele fragiliza ligas de alumínio, cobre, titânio, níquel, ferro e zinco.¹⁻⁹

De acordo com fontes bem informadas, o mercúrio poderia ser usado desgastar e destruir estruturas de alumínio incluindo colunas de sustentação de edifícios, aeronaves e trocadores de calor. Aparentemente, durante a Segunda Guerra Mundial, o governo dos Estados Unidos estava muito preocupado com sabotagem dos Japoneses envolvendo as estruturas de alumínio de arranha-céus de Los Angeles e São Francisco na Califórnia.

Conforme outro relato, os Americanos durante a Segunda Guerra Mundial enviaram comandos para aplicar pastas com mercúrio em aeronaves no território da Alemanha e causar a “falha total” de aviões de combate.

Atualmente é expressamente proibido levar mercúrio a bordo de aeronaves e somente representantes de serviços meteorológicos oficiais podem levar barômetros a bordo.

A Figura 1 ilustra um exemplo dos efeitos de mercúrio sobre uma coluna de alumínio. Como pode ser visto a coluna mostra uma degradação profunda, apresentando um esfarelamento drástico.

Figura 1 – Efeito corrosivo do mercúrio sobre uma coluna de alumínio.

“Liquid Metal Embrittlement” (LME) – esfarelamento por metais líquidos – é um processo complexo que fratura a estrutura de metais e acontece repentinamente, sem aviso. Há mais de quatro décadas é conhecido o efeito devastador do mercúrio sobre alumínio, e a acumulação do mercúrio em plantas de gás natural e na indústria do petróleo levou a consequências graves. O mesmo tipo de problema também acontece ocasionalmente em trocadores de calor na indústria petroquímica.^{1-5, 7, 8, 10}

As condições necessárias para LME acontecer são as seguintes:

- 1) a presença de um metal líquido; dentro dos quais o mercúrio é o mais conhecido e atua mais intensamente sobre ligas de alumínio;
- 2) a presença de um valor limiar de tensão, que pode ser inferior a 5% do campo de tensão para algumas condições para ligas de alumínio;
- 3) molhamento da liga pelo metal líquido, que no caso de liga de alumínio requer a ruptura da película de óxido.

FORMA DE ATAQUE DO Hg EM TROCADORES DE ALUMÍNIO

O mercúrio está presente em quantidades muito pequenas no gás natural e nas correntes de refinaria, e as vezes pode acumular em quantidades suficientes para causar corrosão e falha em trocadores criogênicos de calor. O sistema de resfriamento, no processo de separação de gases usa um trocador de calor de placas aletadas de alumínio. Normalmente o núcleo do trocador é uma liga de alumínio 3003, com cabeçotes, admissões e tubulações de alumínio 5083 (a mais comum) ou 6061. O mercúrio degrada as caixas frias de alumínio provavelmente por três mecanismos. A Figura 2 ilustra um trocador de calor criogênico típico ilustrando as suas conexões.

Figura 2 – Vista esquemática de um trocador de calor criogênico mostrando distribuidores (a) e bocais (b).¹

MECANISMOS DE DEGRADAÇÃO DE ALUMÍNIO

Amalgamação

A amalgamação é um processo através do qual o mercúrio forma soluções com vários metais, incluindo Al, Au, Ag e Zn. No caso do alumínio a concentração do mesmo no amalgama é muito baixa e a profundidade do ataque é limitada. Além disso, o alumínio impede o contato direto com o mercúrio através de uma superfície protetora de óxido (Al_2O_3). A reação de amalgamação do mercúrio acontece através do molhamento da superfície metálica do alumínio. O óxido de alumínio não é homogêneo, contém muitos defeitos e o mercúrio normalmente não penetra através destes defeitos e rachaduras microscópicas para poder atingir a camada metálica subjacente. Porém, se a extensão e a severidade destes defeitos é aumentada por tensão mecânica ou térmica, abrasão ou alguma mudança química no ambiente, o risco de dano por mercúrio aumenta.

Corrosão por amalgama

A corrosão por amalgama acontece na presença de mercúrio e umidade e o processo se propaga com quantidades minúsculas de mercúrio. A reação é a seguinte:

Quantidades pequenas de alumínio podem dissolver-se no mercúrio líquido, difundir na interface mercúrio-ar úmido e subsequentemente oxidar de maneira rápida. Como o processo de oxidação retira alumínio do mercúrio, mais alumínio pode dissolver-se e este processo pode continuar até quando todo o alumínio tenha sido oxidado. Na prática, podem ser observados *whiskers* (bigodes) volumosos de óxido e *pits* (sulcos) profundos. A velocidade de oxidação depende da presença de umidade e a reação é lenta no caso de ambientes secos.

Vários pesquisadores descreveram o amalgama de Al e Hg como um produto branco, fibroso que pode ter a forma amorfa de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, uma forma hidratada de alumina (Al_2O_3) ou hidróxido de alumínio. A presença de íons na água é necessária para a corrosão do amalgama. Aparentemente, os íons desestabilizam a camada protetora de óxido permitindo ao mercúrio entrar em contato com o metal. Não há dúvida que o mercúrio pode causar ataques catastróficos no alumínio na presença de água. Isto, porém não acontece em trocadores de calor criogênicos, onde a presença de água é extremamente rara e até agora não foi constatada em nenhum caso de falhas.^{1-5, 7, 8, 9}

Esfarelamento por metal líquido (Liquid Metal Embrittlement – LME)

LME de ligas de alumínio por mercúrio é um exemplo de um processo comum onde metais líquidos esfarelam ou deterioram outros metais ou ligas. Por exemplo, o mercúrio deteriora ligas de Al, Cu, Ti, Fe e Zn. O mercúrio não afeta ligas de Mg. Por outro lado, ligas de Al são afetadas também por Ga, In, Pb, Sn, Cd e Na líquidos. Existem vários tipos de LME e com mecanismos diferentes. Na maioria dos casos, os átomos dos metais que causam a deterioração adsorvem-se em superfícies com muita tensão ou com fraturas. Este é o caso do sistema Al-Hg.

LME é um processo muito mais severo que outros tipos de fragilização como por exemplo: fragilização por hidrogênio e fratura causada em peças corroídas sob tensão. No caso do LME, uma vez que as trincas foram iniciadas acontecem muito rapidamente fraturas subcríticas até em caso de tensões muito baixas. As fraturas acontecem preferencialmente ao longo da fronteira de grãos da dupla Al:Hg, porém fraturas transgranulares podem também acontecer. Metais líquidos penetram nas fraturas crescentes. Desta maneira a ponta da trinca está sempre em contato com os átomos do metal que fragiliza. O processo que controla a velocidade de fratura está ainda em debate, porém em alguns casos, não há dúvida que a velocidade de escoamento do líquido nas trincas controla a velocidade de fratura.

A adsorção de átomos fragilizantes nas trincas debilita as ligas interatômicas do substrato e auxilia o crescimento de fraturas facilitando a ruptura ou o deslizamento das ligações interatômicas mais facilmente que no caso de ambientes inertes. Adsorção preferencial na fronteira do grão/interseções na superfície resulta preferencialmente em fraturas intergranulares.

Normalmente, os processos de fraturas em ambientes com metais líquidos exibem menor plasticidade do que no ar. Portanto, as superfícies de fratura, na presença de metal líquido, exibem pouca ou nenhuma ondulação, ao contrário das fraturas no ar onde as ondulações são profundas e grandes.

Películas finas de metal líquido ficam atrás da frente de avanço de uma fratura e conseqüentemente as superfícies fraturadas são cobertas por uma película de metal líquido. Para o sistema Al:Hg o processo de secagem (*de-wetting*) pode acontecer, de tal forma, produzindo gotículas de mercúrio nas superfícies fraturadas.

A presença de mercúrio nas mesmas pode também levar a formação de *whiskers* de óxido depois da fratura.

Para iniciação de fraturas através de LME deve existir um contato íntimo entre o metal líquido e o metal sólido, sem a presença de uma película de óxido que previne o molhamento e adsorção. Todas as ligas são cobertas por uma película fina protetora de óxido e as superfícies as vezes podem ficar cobertas por mercúrio líquido por tempo indefinido sem nenhuma reação até o momento em que a película de óxido seja danificada. As películas de óxidos podem ser quebradas por processos mecânicos, riscamento ou abrasão, processo químicos, por exemplo, corrosão, ou por deformação do alumínio resultando em degraus de deslizamento na superfície. Este tipo de processo é comum em plantas de liquefação de gás natural e na indústria petroquímica.

Os trocadores de calor criogênicos são comumente fabricados com a liga Al5083 uma liga de alumínio e magnésio. O siliceto de magnésio pode contribuir para endurecer as ligas pelo envelhecimento. À temperatura ambiente o alumínio pode conter em solução aproximadamente 1% de magnésio, porém, os trocadores de calor contém 4,5%, são ligas meta estáveis que as vezes precipitam Al_3Mg_2 . Este fenômeno é muito lento a temperaturas ambiente e criogênica, porém, se esta liga sofre processos de soldagem a zona termicamente atingida (ZTA) apresentam uma diminuição considerável no fator k (fator de concentração de tensões), aumentando consideravelmente a sensibilidade ao ataque por metais líquidos.

Uma caixa fria em um trocador de calor criogênico tipicamente inclui distribuidores com vários bocais. Os distribuidores e os bocais são fabricados utilizando-se junções soldadas. LME pode causar fraturas extensivas por delaminação nos distribuidores e fraturas intergranulares no campo circunferencial das soldas. As Figuras 3 (a) e 3 (b) mostram exemplos típicos de fraturas longitudinais e delaminação.

Figura 3 – (a) Fotografia mostrando a superfície da fratura longitudinal e das fraturas de delaminação. (b) secção transversal da fratura após polimento mostrando a natureza e o comprimento da trinca.¹

Detalhes amplificados do mesmo tipo de fraturas estão ilustrados nas Figuras 4 (a) e 4 (b). Alguma das fraturas mostradas na Figura 3 atingiram profundidades de 50mm e como pode ser visto nas micrografias da Figura 4 a fratura apresentou ramificações. Mais detalhes macroscópicos estão ilustrados nas Figuras 5 e 6.

Figura 4 – Secção mostrando as múltiplas trincas próximas da superfície da fratura longitudinal (a) e próximo do fim da fratura por delaminação (b) (aumento de 165 X).¹

Detalhes das fraturas apresentadas nas Figuras 5 e 6 são apresentadas em micrografias nas Figuras 7 (a) e 7 (b). Nelas podemos observar a fratura associada com a solda circunferencial. Estruturas granulares equiaxiais da solda são evidentes. Também podem ser observadas fraturas secundárias que tem origem na fratura inicial ou primária. O desenvolvimento da fratura acontece a partir do interior para a superfície externa.

As Figuras 8 (a) e 8 (b) ilustram micrografias que foram obtidas na área circumferencial da solda após limpar a superfície com ácido nítrico para remover os produtos de corrosão e o mercúrio contaminante. A fratura na superfície através da solda circumferencial revelou estruturas granulares e também algumas trincas intergranulares.

Vistas mais detalhadas de fraturas superficiais longitudinais em um margem elevada (patamar) mostrando fraturas adicionais através da lamela e rupturas com imagens visíveis estão ilustradas nas Figuras 9 (a) e 9 (b).

Figura 5 – Exemplos de fraturas de delaminação que desviou e cruzou a superfície interna, com *whiskers* de alumina marcando claramente as trincas.¹

Figura 6 – Vista macroscópica de uma secção da solda cicunferencial, mostrando fratura intergranular pronunciada e ramificada.¹

Figura 7 – Trincas na superfície externa da solda circunferencial (a) e no interior dela (b), ilustrando fratura intergranular ramificada (aumento de 141X).¹

Figura 8 – Superfície de fratura na solda circunferencial, mostrando a natureza intergranular e ramificada das trincas.¹

Figura 9 – (a) Superfície de fratura longitudinal no topo de margem elevada e (b) ilustrando fratura lamelar.¹

O processo LME fratura ligas de alumínio por mercúrio e requer a presença de mercúrio no estado líquido, tensão acima do valor limiar que pode ser abaixo de 5% para a liga de Al5083-0 e molhamento da superfície do material pelo metal líquido. O molhamento requer a ruptura da película de óxido entre o substrato e o metal líquido as superfícies fraturadas sempre mostravam a presença de gotas de mercúrio, associadas com a formação de *whiskers* de óxido de alumínio. Estas duas características, quando observadas em superfícies fraturadas indicam LME como mecanismo de falha.

Em plantas de processamento de gás natural e na petroquímica, quantidades consideráveis de mercúrio podem ser coletadas nos trocadores de calor criogênicos. As quantidades substanciais de mercúrio (quilos por ano) tem a sua origem em traços de mercúrio no gás natural e no petróleo. O mercúrio condensa e acumula nas partes de resfriamento do sistema se não é removido na entrada. Tipicamente o mercúrio condensa nas superfícies na forma sólida a temperaturas inferiores a $-39\text{ }^{\circ}\text{C}$. Este mercúrio sólido funde formando mercúrio líquido que acumula nas partes baixas das tubulações e bocais dos sistema do trocador de calor quando a planta é parada.

Sem dúvida alguma as altas tensões próximas as regiões soldadas e a tendência do mercúrio acumular-se nos rebaixos deixados pela solda, indicam que na maioria das vezes o ponto de iniciação da LME é nas soldas.

Uma vez iniciadas as fraturas na liga Al5083-0 elas crescem muito rápido (até dezenas de milímetros por segundo). Existe uma grande variação no tempo de iniciação de fraturas e isso explica porque as vezes alguns bocais são altamente danificados e outros paralelos, apesar de ter mercúrio, não exibem fraturas. É justamente por isto que é muito difícil a inspeção e prevenção de fraturas induzidas por LME. Por exemplo, a detecção de fraturas por ultrassom requer que a planta seja parada. Radiografia pode localizar os pontos onde o mercúrio acumulou e permitir a remoção do mesmo e a inspeção destas regiões. A desvantagem é que uma vez as trincas foram infiltradas por mercúrio a falha é eminente.^{1,6,8}

Entre outras coisas, a extensão e a quantidade de fraturas depende da quantidade de mercúrio presente na matéria prima. Obviamente a remoção do mercúrio na entrada diminui a probabilidade de falha nos trocadores de calor.

Mercúrio líquido em contato com o alumínio pode causar falhas rápidas e sérias. Mercúrio, presente até em quantidades muito pequenas no gás natural e no petróleo, pode ser concentrado em sistemas de destilação criogênica. Se o mercúrio está presente na forma líquida (por exemplo durante períodos de interrupção ou paradas das plantas), ele pode causar danos catastróficas em trocadores de calor de alumínio. As fraturas podem acontecer sem aviso e por causa do crescimento rápido das mesmas através do LME não existe nenhuma técnica adequada e não-destrutiva para monitorar e proteger as instalações.

REFERÊNCIAS

1. R. Coad and D. Coldham, *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, 83, 336-343 (2006).
2. S. Coleman, J. Ries, D. Campbell and K.R. Clark, "Mercury Removal from Cracked Gas and Liquid Streams", presented at 2005 AIChE Spring National Meeting, 17th Annual Ethylene Producers' Conference, Session TA009 – Ethylene Plant Operations, Atlanta, GA, April 12, 2005.
3. T.Y. Yan, *Ind. Eng. Chem.*, 33,3010-3014 (1994).
4. S. Mark Wilhelm and N. Bloom, *Fuel Processing Technology*, 63, 1-27 (2006).
5. Z. Spirc, "Innovative Approach to the Mercury Control During Natural Gas Processing", Proceedings of ETCE 2001, Engineering Technology Conference on Energy, February 5-7, 2001, Houston Texas, USA.
6. S. J. Pawel, J.R. DiStefano and E.T. Manneschildt, "Effect of Surface Conditions and Heat Treatment on Corrosion of Type 316L Stainless Steel in A Mercury Thermal Convection Loop", ORNL/TM-2001/195, Report Prepared for the U.S. Department of Energy, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge Tennessee, 2001.
7. J. S. Thompson and J. H. Pavlish, *Fuel Processing Technology*, 65-6,167-175 (2000).
8. K. Ina and H. Koizumi, *Materials Science and Engineering*, A387-389, 390-394 (2004).
9. Y.B. Xu, Y. Zhang, Z.G. Wang and Z.Q. Hu, *Scripta Metallurgica et Materialia*, 33(2), 179-183 (1995).
10. K. Crippen and S. Chao, "Mercury in Natural Gas and Current Measurement Technology" 1997 Gas Quality and Energy Measurement Symposium, February 3-5, Orlando, Florida, pp. 1-16.