INTERCORR2008_081

Copyright 2008, ABRACO
Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2008, em Recife/PE, no mês de maio de 2008.
As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

CORROSÃO POR FADIGA EM TUBULAÇÃO DE CALDEIRA

Sidney Oswaldo Pagotto Júnior[1], Zehbour Panossian[2], Rafael Barreto[3] e Adriano Buhr[4]

Abstract

The objective of the present work is to determine the causes of perforations occurred in tubes of a recovery boiler. Some of these tubes, one of which was perforated, were submitted to characterization tests. Based on the results obtained from these tests, it was concluded that the perforation was due to the propagation of cracks, initiated from the external surface of the tube, reaching corrosion pits present in the internal surface. The internal pits were attributed to the aggressiveness of internal water, as sulfur was detected in the corrosion products. The external cracks were caused by fatigue corrosion. The cyclic stresses that provoked it were attributed to the thermal stresses, which are common in boilers especially in welded areas.

Resumo

Este estudo teve como objetivo determinar as causas de falhas ocorridas na tubulação de uma caldeira de recuperação. Para tal, foram realizados diversos exames, ensaios e análises em tubos pertencentes a esta caldeira, um dos quais havia sido perfurado. A partir dos ensaios e análises realizados, concluiu-se que a falha ocorrida no tubo da caldeira foi devida à propagação de uma trinca, a partir da superfície externa do tubo, que se uniu a um ponto de corrosão localizada presente na superfície interna, determinando a perfuração do tubo. A ocorrência de corrosão localizada na superfície interna pode ser atribuída à agressividade do meio, no qual foi encontrado o elemento enxofre, agressivo ao aço-carbono. A presença de trincas foi resultado de um mecanismo de corrosão sob fadiga. As tensões cíclicas, responsáveis pela ocorrência de corrosão sob fadiga, foram atribuídas às tensões geradas por flutuações térmicas, comuns em tubos de caldeira, especialmente em soldas.

Palavras-chave: *tubulação; caldeira; aço-carbono; corrosão; perfuração.*

Introdução

No presente estudo, uma caldeira de recuperação de álcalis, utilizada apenas nas ocasiões de parada da caldeira principal, teve sua utilização comprometida em função de vazamentos detectados quando a mesma estava em condição de hibernação.

1 Mestre, Pesquisador – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de S. Paulo
2 Doutora, Chefe de Laboratório – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de S. Paulo
3Técnico em metalurgia – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de S. Paulo
4 Engenheiro Mecânico, formado pela Universidade Federal de Santa Catarina

Para a realização deste trabalho, foram analisadas seis amostras da tubulação de aço-carbono desta caldeira, uma das quais apresentava um ponto de perfuração da parede do tubo. As amostras da tubulação que não apresentavam perfuração foram identificadas como “tubo 1” a “tubo 5”. A amostra que apresentava perfuração foi identificada como “tubo 6”.

A metodologia utilizada para determinar as causas da falha incluiu exames visuais e metalográficos, análise dos produtos de corrosão por energia dispersiva com auxílio de microscópio eletrônico de varredura e análise dos produtos de corrosão por difração de raios X.

Exames, ensaios e análises realizados

Inicialmente, foi realizado um exame visual nas superfícies externa e interna das amostras de tubo disponíveis. Para o exame da superfície interna, as amostras foram seccionadas em sua seção longitudinal.

O exame visual realizado na superfície externa dos tubos permitiu constatar que:

- todos apresentavam uma camada de produtos de corrosão marrom-alaranjados cobrindo toda a superfície externa de maneira uniforme;
- a amostra denominada “tubo 4” era, na realidade, composta por dois tubos, interligados por uma haste de aço-carbono que foi soldada aos dois (ver Figura 1). O “tubo 6”, também, apresentava uma pequena haste metálica soldada à superfície externa, além de um pequeno furo (ver figura 2).

Na superfície interna dos tubos, foi possível observar que:

- todos apresentavam uma camada de produtos de corrosão cobrindo a superfície interna, além de pequenos pontos de corrosão localizada;
- no “tubo 4”, pôde-se contatar que os pontos de corrosão localizada estavam presentes de forma mais intensa na região onde havia sido realizado um trabalho de solda na superfície externa do tubo (ver Figuras 3 e 4);
- no “tubo 6”, pôde-se observar que a perfuração do tubo ocorreu na região onde foi realizado trabalho de solda (ver Figuras 5 e 6).

Para caracterizar a estrutura metalográfica dos tubos analisados, foram retirados corpos-de-prova e preparados metalograficamente. O exame metalográfico permitiu caracterizar a presença de pontos de corrosão localizada na superfície interna de todos os tubos analisados, como no caso do “tubo 2” (ver Figura 7). Além de pontos de corrosão localizada, também foi constatada a presença de trincas, iniciadas na superfície externa, nos tubos "4" e "6". No caso do “tubo 4”, havia duas trincas paralelas, iniciando-se na superfície externa deste tubo (ver Figuras 8 e 9). Observando a Figura 10, pode-se constatar que a trinca mais distante da região de solda se propaga perpendicularmente à parede do tubo, de forma intergranular e sem ramificações. Também a trinca mais próxima da região de solda se propaga de forma intergranular e com discretas ramificações, perpendicular à parede do tubo (ver Figura 11).

No caso do “tubo 6”, as metalografias realizadas na região onde foi detectado o vazamento permitiram observar claramente a trinca passante responsável pelo vazamento e a presença de diversos pontos de corrosão localizada na superfície interna do tubo e, ainda, partindo do lado externo, uma trinca que se propaga perpendicularmente à parede do tubo (ver Figuras 12 e 13). As Figuras 14 e 15 apresentam detalhes desta trinca, onde se pode constatar que é de natureza intergranular e com discretas ramificações. Nos demais tubos (“1”, “2”, “3” e “5”) não foi constatada a presença de trincas.

Com base em todos os resultados dos exames metalográficos apresentados até o momento, poder-se-ia inferir que a trinca que deu origem ao vazamento teve início na superfície externa. Esta conclusão é obtida observando a trinca detectada no “tubo 4” (Figura 9) e no próprio “tubo 6” (Figura 12 – ponto C), as quais, claramente, tiveram início na superfície externa. No entanto, com o objetivo de confirmar esta conclusão, alguns exames metalográficos adicionais foram realizados. O corpo-de-prova retirado do “tubo 6” (Figura 12) foi novamente preparado, sendo cortado antes do furo e preparado de forma a verificar se o mesmo começava do lado externo ou interno (ver esquema da Figura 16).

Após uma primeira seqüência de lixamento e polimento, foi possível observar a presença de duas trincas, paralelas, iniciando no lado externo da parede do tubo e se propagando perpendicularmente, sem ramificações (ver Figura 17). Dentro de uma destas trincas, pôde-se observar a presença de produtos de corrosão (ver Figura 18).

Fazendo uma segunda seqüência de lixamento e polimento, foi possível observar que a trinca seguia em direção a um dos pontos de corrosão localizada presentes no interior do tubo, até se unir com ele (ver Figura 19). A Figura 20 apresenta o aspecto geral da seção transversal deste corpo-de-prova, neste estágio da preparação. Finalmente, após a terceira e última seqüência de lixamento e polimento, foi possível verificar que a trinca sofreu um alargamento (ver Figura 21).

Ainda no “tubo 6”, em uma região afastada do furo, foi observada a presença de outra trinca, a qual se propagou de forma intergranular, perpendicularmente à parede do tubo, a partir da superfície externa. As Figuras 22 e 23 apresentam o início e a ponta desta trinca. A Figura 24 apresenta a região central da trinca, com maior aumento.

Após a caracterização metalográfica, foram realizadas análises por energia dispersiva nos produtos de corrosão presentes na superfície interna dos tubos “1” a “5” e nas superfícies interna e externa do “tubo 6”, com o objetivo de identificar os elementos químicos presentes. O resultado destas análises está apresentado na Tabela 1.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 2, verifica-se a presença de uma grande quantidade de elementos na superfície interna dos tubos, a saber: oxigênio, ferro, cobre, alumínio, silício, fósforo, enxofre, potássio, cálcio e manganês. Entre os elementos citados, destaca-se o enxofre, presente em todas as amostras analisadas e considerado agressivo ao aço-carbono. Na superfície externa, foram detectados apenas os elementos oxigênio, ferro e manganês.

Para determinar os compostos presentes nos produtos de corrosão encontrados na superfície interna das amostras de tubo fornecidas, foram realizadas análises qualitativas por difratometria de raios X. O resultado obtido está apresentado na Tabela 2.

Análise dos resultados

O exame visual realizado nos tubos de aço-carbono da caldeira permitiu constatar que havia uma camada de produtos de corrosão cobrindo uniformemente a superfície externa. O “tubo 3” apresentava ainda alguns dos pontos de corrosão localizada pouco profundos na sua superfície externa e o “tubo 6” apresentava um ponto de perfuração. A superfície interna destes tubos também estava coberta por uma camada de produtos de corrosão, sendo observada ainda a presença de diversos pontos de corrosão localizada em todas as amostras. No “tubo 4”, constatou-se que estes pontos de corrosão localizada estavam presentes de forma

mais intensa na região onde havia sido realizado um trabalho de solda na superfície externa do tubo.

O exame metalográfico realizado nos tubos fornecidos permitiu constatar que todos apresentavam pontos de corrosão localizada na superfície interna. No “tubo 4” foi verificada, também, a presença de duas trincas paralelas, de natureza intergranular e pouco ramificadas, em uma região onde foi realizado trabalho de solda no lado externo. Ambas as trincas tinham início na superfície externa, propagando-se perpendicularmente à parede do tubo.

O “tubo 6” apresentava um furo em uma região onde houve trabalho de solda, além de trincas partindo de sua superfície externa. Diante dos resultados obtidos nos exames metalográficos realizados previamente no “tubo 4” e no próprio “tubo 6”, poder-se-ia inferir que a trinca que deu origem ao vazamento também teve início na superfície externa. Para confirmar esta conclusão, exames metalográficos adicionais foram realizados e pôde-se constatar que, de fato, uma trinca, iniciada na superfície externa do “tubo 6”, se propagou até encontrar um dos pontos de corrosão localizada presentes na sua superfície interna, o que ocasionou a perfuração do tubo. Também foi possível constatar a presença de produtos de corrosão no interior destas trincas, conforme observado na Figura 18 deste trabalho. Cabe aqui ressaltar que, nos exames metalográficos realizados nos demais tubos (“1”, “2”, “3” e “5”), não foi observada a presença de trincas.

As análises por energia dispersiva realizadas nos produtos de corrosão presentes no interior dos tubos, permitiram constatar a presença do elemento enxofre em todas as amostras analisadas. A análise realizada na superfície externa do tubo furado mostrou a presença apenas dos elementos oxigênio, ferro e manganês.

As análises por difração de raios X realizadas no produtos de corrosão presentes no interior dos tubos mostraram a presença, na maioria dos tubos, de óxido de ferro e ferro metálico. No entanto, nos produtos de corrosão do “tubo 3” e “tubo 6”, foi constatada a presença de sulfeto de ferro.

Com base com os resultados obtidos, pôde-se concluir que a perfuração do “tubo 6” ocorreu devido à ocorrência de dois eventos distintos: corrosão localizada no interior do tubo e propagação de trincas, que tiveram início na superfície externa deste mesmo tubo.

Os pontos de corrosão localizada encontrados no interior de todos os tubos avaliados podem ter sua origem atribuída à agressividade do meio ao qual a superfície interna do tubo esteve exposta durante sua vida útil, fato comprovado pela presença do elemento enxofre e o composto sulfeto nos produtos de corrosão analisados. Pôde-se constatar ainda, no exame visual, que estes pontos de corrosão eram encontrados com maior intensidade nas proximidades de regiões onde havia sido realizado trabalho de solda, o que já era esperado, uma vez que regiões submetidas a processos de soldagem são mais susceptíveis à ocorrência de corrosão. Os mecanismos envolvendo esta corrosão não foram explorados.

As trincas iniciadas na superfície externa nos tubos “4” e “6” apresentam pontos em comum:

- nos dois tubos havia trincas de natureza intergranular;
- nos dois tubos havia trincas paralelas, que se propagavam perpendicularmente à parede do tubo a partir da superfície externa;
- no interior destas trincas, havia produtos de corrosão.

Além das duas trincas paralelas, o “tubo 6” apresentava ainda outras trincas, com as mesmas características citadas acima.

A presença de trincas paralelas, de natureza transgranular sem ramificação ou com ramificações muito discretas, preenchidas com produtos de corrosão e iniciadas em pites são típicas de trincas provocadas pelo mecanismo de corrosão sob fadiga[1,2,3]. Este tipo de corrosão ocorre quando o metal é submetido a tensões cíclicas num meio que é capaz de atacar o metal. No entanto, a natureza transgranular e a presença de pites não são pré-requisitos para a ocorrência de corrosão sob fadiga. Algumas vezes, as trincas provocadas por este mecanismo são intergranulares e não se iniciam em pites[4].

No presente caso, as trincas observadas, apesar de serem intergranulares e não iniciarem em pites, são típicas de trincas provocadas pelo mecanismo de corrosão sob fadiga. As tensões cíclicas, responsáveis pela ocorrência de corrosão sob fadiga, podem ter sua origem atribuída às tensões tais como as geradas pelas flutuações térmicas, comuns em tubos de caldeira. Outro ponto importante a ser lembrado é que surgiram trincas apenas nos dois tubos (“4” e “6”) que apresentavam hastes metálicas soldadas aos tubos, com objetivo de fixá-los à estrutura do trocador de calor. Processos de corrosão por fadiga são comumente associados à vigas/pontos de fixação[4]. Além disto, a presença de tensões internas, como por exemplo as tensões originadas por soldas que não foram convenientemente aliviadas, aumenta consideravelmente a possibilidade de ocorrência de corrosão sob fadiga. O meio corrosivo, no caso, é a própria atmosfera presente na superfície externa da tubulação da caldeira.

Conclusões

A partir dos exames e ensaios realizados, concluiu-se que a perfuração do tubo da caldeira em estudo ocorreu devido à propagação de uma trinca, a partir da superfície externa do tubo, que se uniu a um ponto de corrosão localizada presente na superfície interna deste tubo, determinando a perfuração do mesmo.

A ocorrência de corrosão localizada foi observada na superfície interna de todas as amostras de tubo analisadas e pode ser atribuída à agressividade do meio, no qual foi encontrado o elemento enxofre, agressivo ao aço-carbono.

A presença de trincas foi observada apenas em duas amostras de tubo (um dos quais foi perfurado), sendo resultado de um mecanismo de corrosão sob fadiga. As tensões cíclicas, responsáveis pela ocorrência de corrosão sob fadiga, podem ter sua origem atribuída às tensões tais como as geradas pelas flutuações térmicas, comuns em tubos de caldeira, associadas às tensões internas.

Referências Bibliográficas

[01] PANOSSIAN, Z. **Corrosão e proteção com a corrosão em equipamentos e estruturas metálicas**. 1. Ed. São Paulo: IPT, 1993. 2 v. V1. P. 218-241; 253-263. V2 p. 483-490.

[02] ROBERGE, PIERRE R. **Handbook of Corrosion Engineering**. McGraw-Hill, New York, 1999, p. 349.

[03] ASM – AMERICAN SOCIETY FOR METALS. **Metals Handbook:** *Failure Analysis and Prevention.* Vol. 11. 1987.

[04] ASM – AMERICAN SOCIETY FOR METALS. **Metals Handbook:** *Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection.* Vol. 13A. 2003. p. 831, p. 1723.

Figura 1: aspecto visual da superfície externa do "tubo 4".

Figura 2: aspecto visual da região da superfície externa do "tubo 6", evidenciando o furo existente (indicado pela seta).

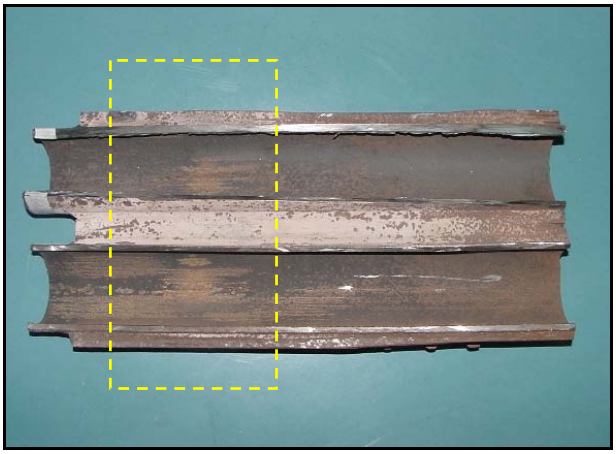

Figura 3: aspecto visual da superfície interna do "tubo 4", destacando a região que sofreu os efeitos da soldagem e que apresentava mais pontos de corrosão localizada.

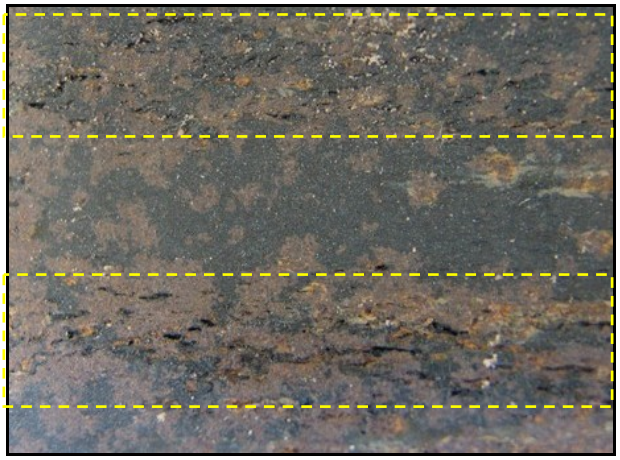

Figura 4: detalhe da Figura anterior, evidenciando os pontos de corrosão localizada existentes na região que sofreu os efeitos da soldagem.

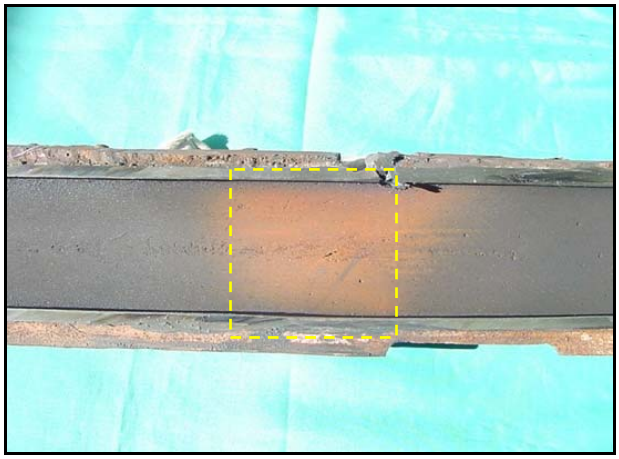

Figura 5: aspecto visual da superfície interna do "tubo 6", na região onde ocorreu a perfuração.

Figura 6: detalhe da Figura anterior, evidenciando o furo na superfície interna do "tubo 6".

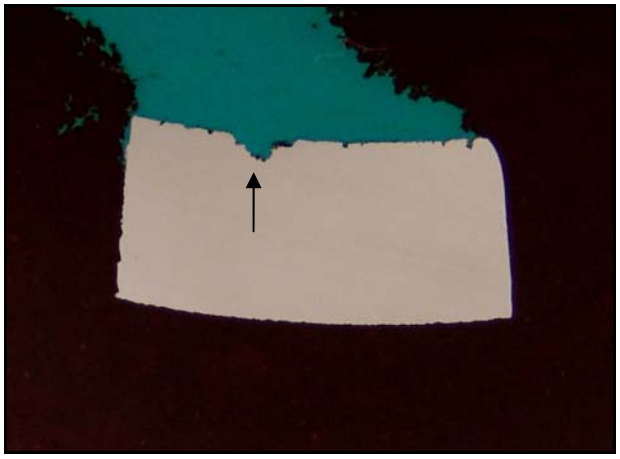

Figura 7: aspecto da seção transversal de um trecho do "tubo 2", evidenciando a presença de um ponto de corrosão localizada (indicado pela seta).

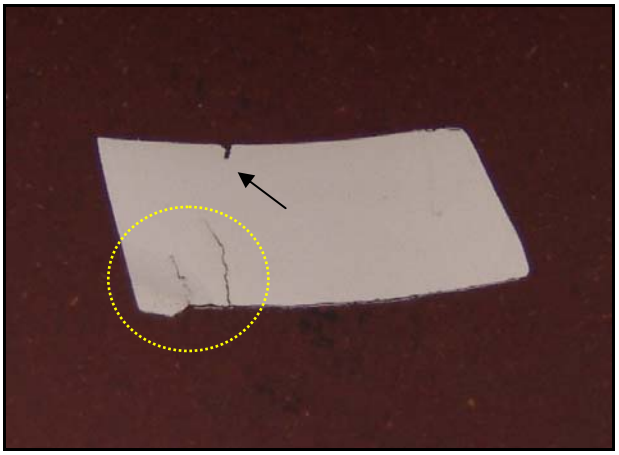

Figura 8: aspecto da seção transversal de um trecho do "tubo 4", evidenciando a presença de trincas paralelas iniciadas na superfície externa e de um ponto de corrosão localizada iniciado na superfície interna do tubo (indicado pela seta).

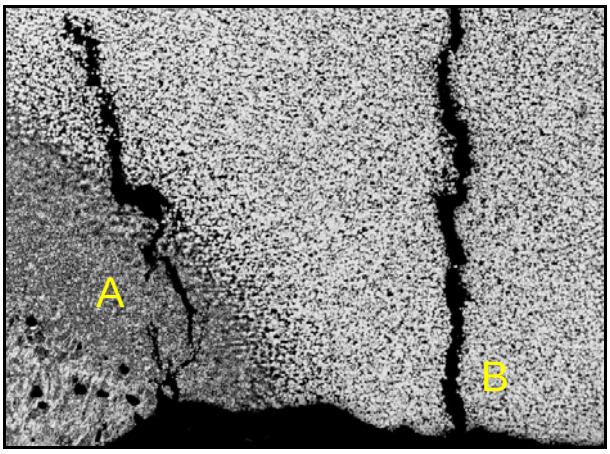

Figura 9: detalhe da Figura anterior, evidenciando as duas trincas paralelas iniciadas na superfície externa, uma delas mais próxima à região de solda (A) e a outra, mais distante (B). Aumento: 50x Ataque: Nital 10%.

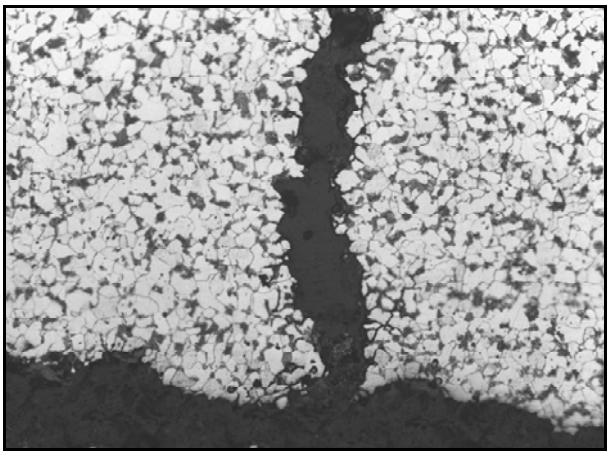

Figura 10: detalhe da Figura 9, evidenciando a trinca mais distante. Observa-se que é do tipo intergranular e se propaga perpendicularmente à parede do tubo. Aumento: 200x Ataque: Nital 10%.

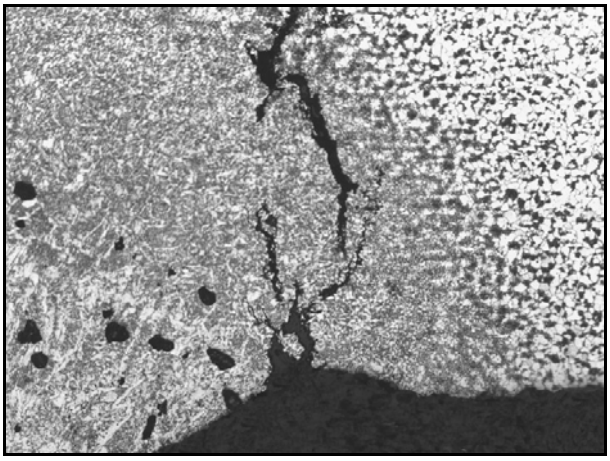

Figura 11: detalhe da Figura 9, evidenciando a trinca mais próxima à região de solda. Observa-se que a trinca se propaga perpendicularmente à parede do tubo, apresentando discreta ramificação. Aumento: 200x Ataque: Nital 10%.

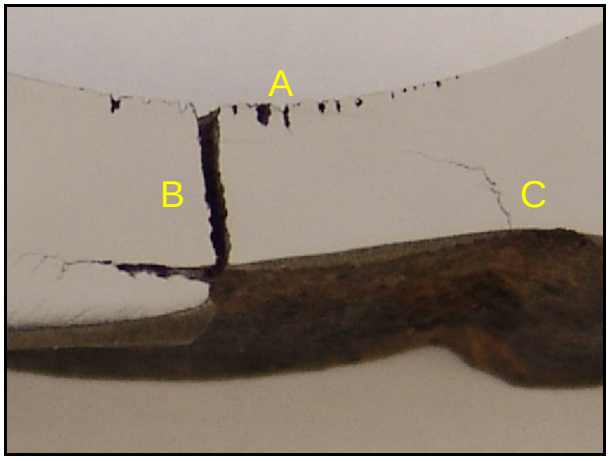

Figura 12: aspecto da seção transversal de um trecho do "tubo 6", evidenciando a presença de diversos pontos de corrosão localizada na superfície interna (A) , o ponto onde houve a perfuração (B) e a presença de uma trinca , mais próxima à região de solda (C).

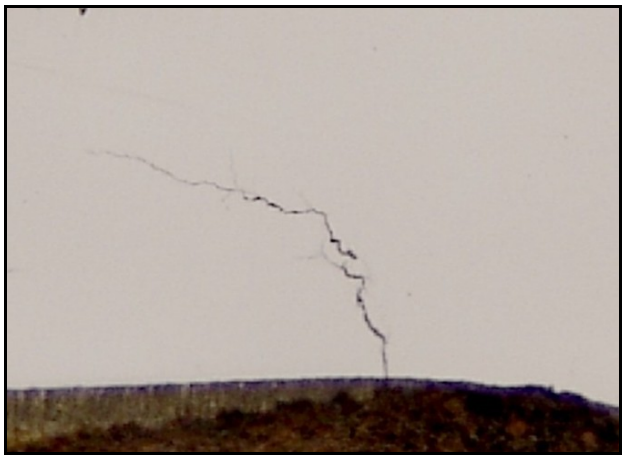

Figura 13: detalhe da Figura 12, evidenciando a trinca mais próxima à região de solda. Observa-se que a trinca se propaga perpendicularmente à parede do tubo, a partir da superfície externa.

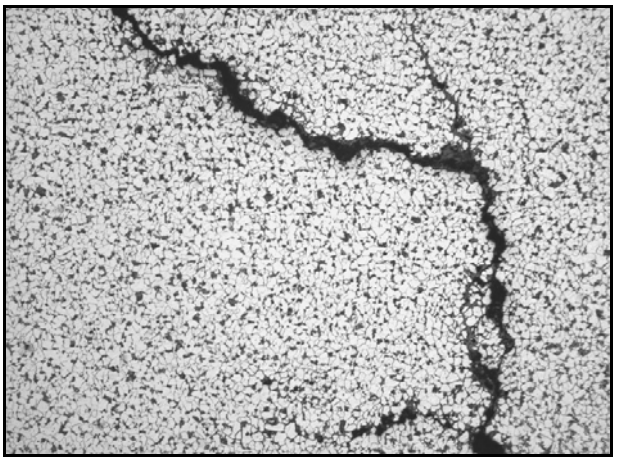

Figura 14: detalhe da Figura 13. Observa-se a região central da trinca, de natureza intergranular e pouco ramificada. Aumento: 50x Ataque: Nital 10%.

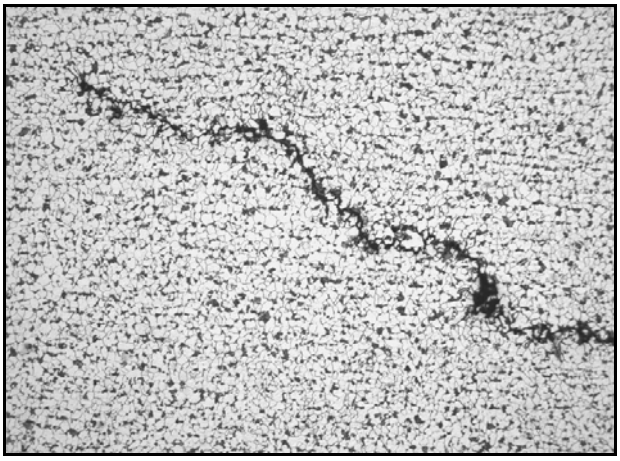

Figura 15: detalhe da Figura 13. Observa-se a ponta da trinca, de natureza intergranular. Aumento: 50x Ataque: Nital 10%.

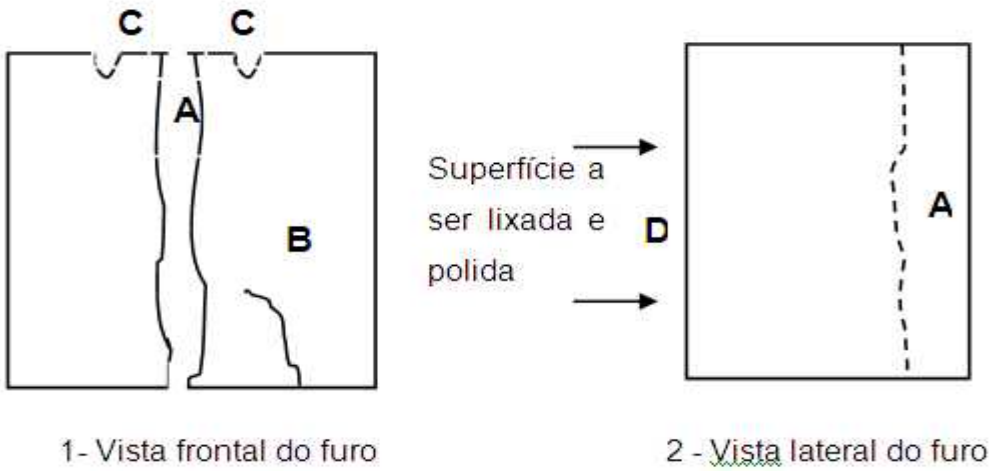

Figura 16: aspecto frontal (1) e lateral (2) da região do furo. São observados o furo (A), a trinca lateral (B), os pontos de corrosão localizada (C) e a nova área a ser preparada para exame metalográfico (D).

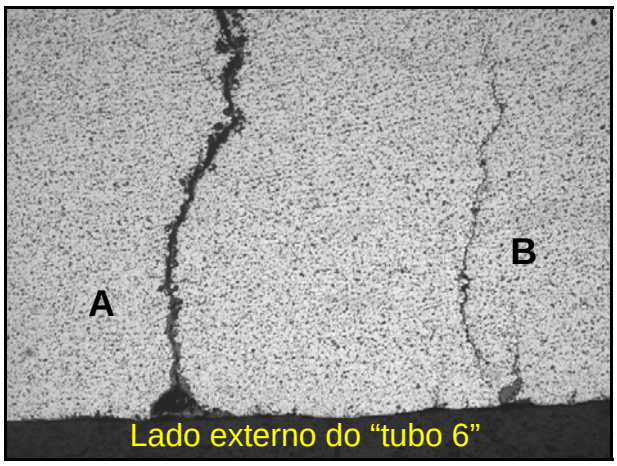

Figura 17: aspecto da seção transversal do "tubo 6" após a primeira seqüência de lixamento e polimento. Observa-se a presença de duas trincas paralelas (A e B), iniciadas na superfície externa do tubo e propagando perpendicularmente, de forma pouco ramificada. Aumento: 50x. Ataque: Nital 10%.

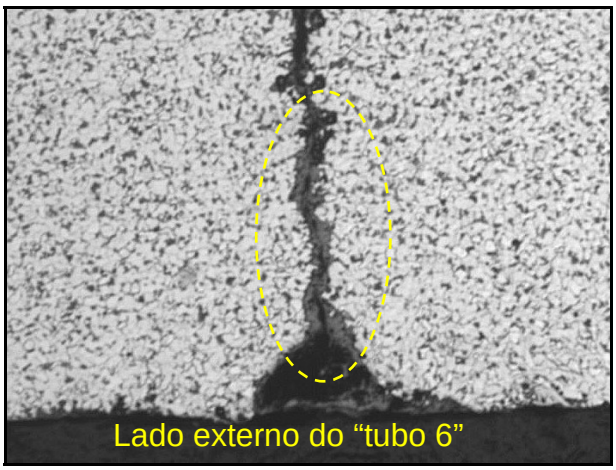

Figura 18: detalhe da figura anterior. Observa-se a presença de produtos de corrosão no interior de uma das trincas. Aumento: 50x. Ataque: Nital 10%.

Figura 19: aspecto visual da seção transversal do"tubo 6", após a segunda seqüência de lixamento e polimento. Observa-se o início da trinca "A", no lado externo do tubo (A); a propagação desta trinca em direção ao lado interno do tubo, onde ela se une ao ponto de corrosão localizada (B); o ponto de corrosão localizada, na superfície externa do "tubo 6" (C). Aumento: 50x. Ataque: Nital 10%.

A C

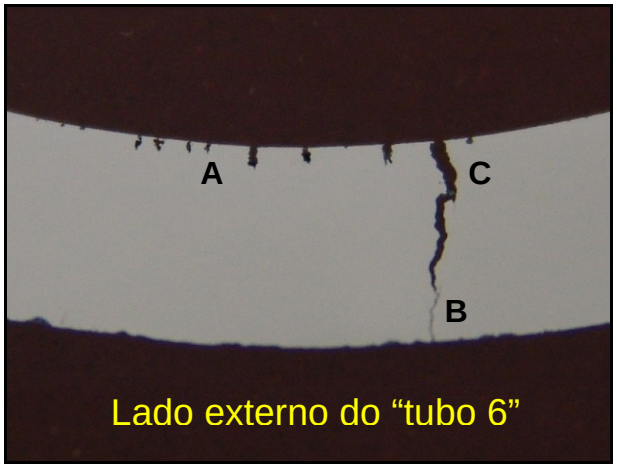

Figura 20: aspecto da seção transversal do “tubo 6” após a segunda seqüência de preparação. Observam-se vários pontos de corrosão localizada na superfície interna do tubo (A) e a trinca (B), propagando-se a partir da superfície externa e emendando no ponto de corrosão localizado (C), na superfície interna do tubo.

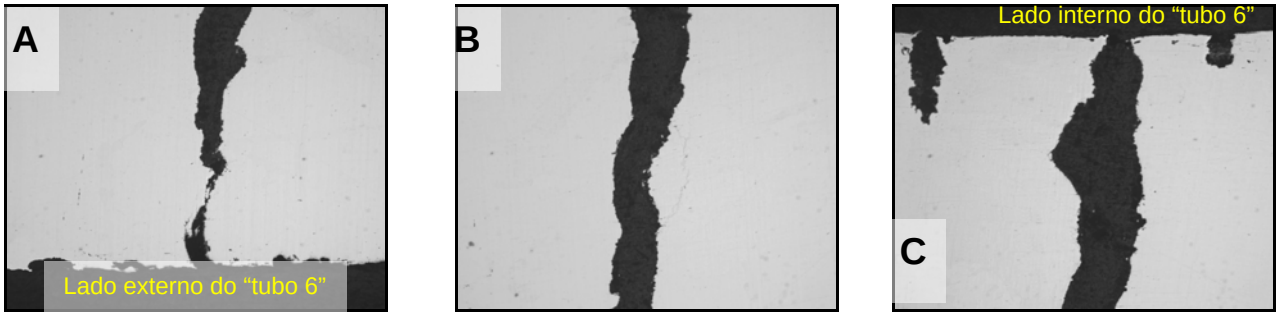

Figura 21: aspecto visual da seção transversal do“tubo 6”, após a terceira seqüência de lixamento e polimento. Observa-se o início da trinca “A”, no lado externo do tubo (A); a propagação desta trinca em direção ao lado interno do tubo, onde ela se une ao ponto de corrosão localizada (B); o ponto de corrosão localizada, na superfície externa do “tubo 6” (C). Aumento: 50x. Ataque: Nital 10%.

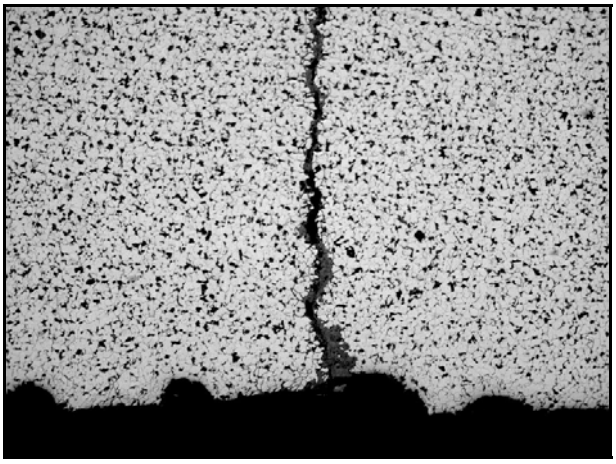

Figura 22: aspecto da uma trinca presente no “tubo 6”, em outra região do tubo, distante do ponto de perfuração. Observa-se o início da trinca. Aumento: 100x. Ataque: Nital 10%.

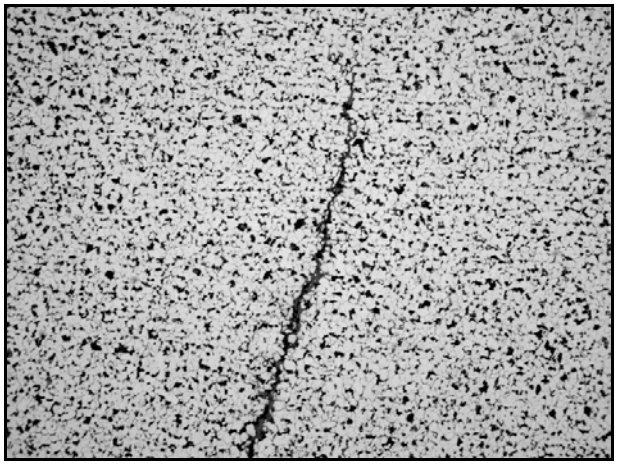

Figura 23: aspecto de uma trinca presente no “tubo 6”, em outra região do tubo, distante do ponto de perfuração. Observa-se o final da trinca. Aumento: 100x. Ataque: Nital 10%.

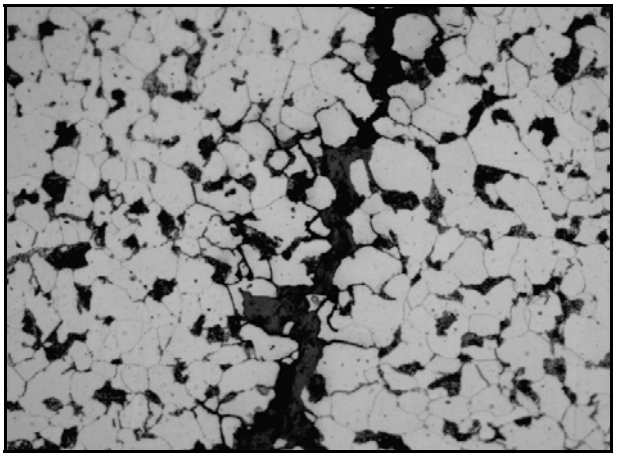

Figura 24: aspecto da uma trinca presente no "tubo 6", em outra região do tubo, distante do ponto de perfuração. Observa-se a parte central da trinca, que se propaga de forma intergranular. Aumento: 500x. Ataque: Nital 10%.

Tabela 1 – Resultados da análise por energia dispersiva realizada nos produtos de corrosão presentes na superfície interna dos tubos "1" a "5" e na superfície interna e externa do "tubo 6".

Amostra	Região	Elementos identificados*
"Tubo 1"	Interna	Oxigênio, ferro, cobre, alumínio, silício, fósforo, enxofre, potássio, cálcio e manganês.
"Tubo 2"	Interna	Oxigênio, ferro, cobre, alumínio, silício, fósforo, enxofre, potássio, cálcio e manganês.
"Tubo 3"	Interna	Oxigênio, ferro, cobre, alumínio, silício, fósforo, enxofre, potássio e manganês.
"Tubo 4"	Interna	Oxigênio, ferro, alumínio, silício, enxofre, cálcio e manganês.
"Tubo 5"	Interna	Oxigênio, ferro, sódio, alumínio, silício, fósforo, enxofre, potássio, cálcio, manganês e cobre.
"Tubo 6"	Interna	Oxigênio, ferro, alumínio, silício, fósforo, enxofre, potássio e, cálcio.
	Externa	Oxigênio, ferro e manganês.

* Nota: normalmente o elemento carbono é identificado em baixas concentrações neste tipo de análise, devido à metodologia utilizada. Assim, ele é só apresentado se estiver presente em altos teores, pois neste caso sua presença não pode ser atribuída apenas ao método de análise.

Tabela 2 - Resultados da análise qualitativa por difratometria de raios X realizada nos produtos de corrosão presentes na superfície interna dos tubos “1” a “6”.

Amostra	Compostos presentes
“Tubo 1”	Óxido de ferro (II,III) (magnetita) Óxido de ferro II (wustita) Ferro metálico Óxido básico de ferro (III) (goethita) Óxido básico de ferro (III) (lepidocrocita)
“Tubo 2”	Óxido de ferro (II,III) (magnetita) Óxido de ferro II (wustita) Ferro metálico Óxido básico de ferro (II) (hematita)
“Tubo 3”	Óxido de ferro (II,III) (magnetita) Ferro metálico Óxido de ferro II (wustita) Óxido básico de ferro (III) (lepidocrocita) Óxido básico de ferro (III) (goethita) Sulfeto de ferro (pirita) Sulfeto de ferro (greigita)
“Tubo 4”	Óxido de ferro (II,III) (magnetita) Óxido de ferro II (wustita) Ferro metálico Óxido básico de ferro (III) (goethita) Óxido básico de ferro (III) (lepidocrocita) Óxido básico de ferro (II) (hematita)
“Tubo 5”	Óxido de ferro (II,III) (magnetita) Óxido básico de ferro (II) (hematita) Óxido básico de ferro (III) (goethita) Óxido de ferro II (wustita) Ferro metálico Óxido básico de ferro (III) (maghemita)
“Tubo 6” **Produto de corrosão preto**	Óxido de ferro (II, III) (maghemita) Óxido de ferro II (wustita) Ferro metálico Sulfeto de ferro (II) (troilita)
“Tubo 6” **Produto de corrosão vermelho**	Óxido de ferro (II, III) (maghemita) Óxido de ferro II (wustita) Ferro metálico Sulfeto de ferro (II) (troilita) Óxido de ferro (III) (hematita) Sulfeto de ferro (greigita)