

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Corrosão sob tensão em meio cáustico de tubulação de unidade de processo

André da Silva Pelliccione^a, Jorge Luiz Rezende Galvão^b, Milton Franco Moraes^c

Abstract

This paper describes a failure analysis performed in a pipe. The material of the pipe is carbon steel. The fluid is steam, the operation temperature is 130 °C and the operation pressure is 0,34 MPa. The pipe failed after one year of operation. Visual inspection, penetrant testing, metallography, chemical analysis of the pipe, and chemical and pH analysis of the deposit have been performed.

The results point out that the failure started on the inner surface of the pipe. It occurred due caustic embrittlement caused by steam contamination with sodium hydroxide. Intergranular cracks, deposit of caustic soda and 130 °C operation temperature showed that the damage mechanism was caustic embrittlement.

Keywords: Stress corrosion cracking, Caustic embrittlement, Caustic environment.

Resumo

O presente trabalho apresenta um estudo de análise de falha em uma tubulação de 6" de diâmetro de aço carbono. O fluido circulante era vapor, a temperatura de operação 130 °C e a pressão de operação 0,34 MPa (3,5 Kgf/cm²). A linha de vapor de baixa pressão apresentou vazamento após 1 ano de operação. O sistema foi retirado de operação e após remoção do isolamento térmico da linha para inspeção visual foram detectadas trincas passantes em várias juntas soldadas. Foram realizados inspeção visual, ensaio com líquido penetrante, análise de pH e composição química de depósito, identificação de material e micrografia. Os resultados indicaram que os trincamentos nas juntas soldadas tiveram origem na superfície interna da tubulação em virtude de contaminação do vapor com hidróxido de sódio (NaOH). O mecanismo causador da falha foi corrosão sob tensão por soda cáustica (fragilização cáustica), sendo evidenciado pela ocorrência de trincas intergranulares, presença de soda cáustica e temperatura de operação de 130 °C.

Palavras-chave: Corrosão sob tensão, Fragilização cáustica, CST em meio cáustico, Soda cáustica.

^aMestre-Engenheiro de Equipamentos - Petróleo Brasileiro S.A.

^bEngenheiro-Técnico de Inspeção de Equipamentos - Petróleo Brasileiro S.A.

^cTécnico-Técnico de Inspeção de Equipamentos - Íntegra - Integridade de Equipamentos

Introdução

O estudo de análise de falhas têm recebido atenção especial nas últimas décadas, devido ao aumento da complexidade dos processos e às implicações decorrentes de eventuais falhas em equipamentos.

Estas falhas implicam risco à segurança dos trabalhadores, possibilidade de impactos ambientais, perda de confiabilidade operacional e aumento de custos diretos e indiretos.

Neste trabalho é apresentado um estudo de análise de falha, sendo indicadas todas as etapas realizadas.

Também foi feita uma revisão bibliográfica sobre o mecanismo de dano que ocasionou a falha, abrangendo descrição, materiais afetados, fatores críticos, equipamentos afetados, morfologia do dano, formas de prevenção e metodologias de inspeção para o mecanismo em questão.

O principal objetivo deste trabalho é difundir conhecimentos sobre o mecanismo de dano em questão para que novas ocorrências sejam evitadas, além de mostrar como foi conduzido o estudo de análise do mecanismo da falha.

Revisão bibliográfica

Descrição do dano

Fragilização cáustica é uma forma de corrosão sob tensão caracterizada por trincamento iniciado a partir da superfície de tubulações e equipamentos expostos a meios cáusticos, principalmente em regiões adjacentes a soldas não tratadas termicamente.

Materiais afetados

Aços carbono, aços baixa liga e aços inoxidáveis austeníticos são susceptíveis a este mecanismo. Ligas a base de níquel são mais resistentes.

Fatores críticos

A susceptibilidade à fragilização cáustica em soluções de NaOH e KOH é função da concentração destas, do nível de tensões e da temperatura. O aumento da concentração cáustica e temperatura, aumenta a probabilidade e severidade do trincamento. Condições que levam ao trincamento estabelecidas a partir de experiências são mostradas na figura 1.

O trincamento pode ocorrer em baixas concentrações cáusticas, desde que haja possibilidade de ocorrer maior concentração em determinadas regiões. Em tais casos, concentrações de 50 a 100 ppm são suficientes para causar o trincamento.

Tensões que promovem o trincamento podem ser residuais (provenientes de soldagem ou trabalho a frio) ou aplicadas.

É geralmente aceito que tensões próximas do limite de escoamento são necessárias para causar CST. Então, tratamento térmico de alívio de tensões costuma ser eficiente para prevenção do mecanismo. Já houve ocorrência de falhas em tensões baixas em relação ao limite de escoamento, porém é mais rara.

A velocidade de propagação do trincamento aumenta bastante com a temperatura e pode progredir através da espessura em questões de horas ou dias, especialmente se as condições promovem concentração cáustica em determinadas regiões. Concentração localizada pode ocorrer caso o equipamento fique úmido e seco alternadamente, caso haja pontos quentes localizados ou caso seja efetuada limpeza com vapor em alta temperatura.

Cuidado especial tem que ser tomado em relação a projetos de “steam tracing” e limpeza com vapor (“steamout”) de soldas não tratadas termicamente de tubulações e equipamentos de aço carbono.

Falhas podem ocorrer em tubos e serpentinas de aquecimento ou outros equipamentos de transferência de calor.

Fragilização cáustica pode ocorrer caso o equipamento tenha operado em serviço cáustico e seja realizada limpeza com vapor.

Traços de componentes cáusticos podem se concentrar em água de alimentação de caldeira e resultar em fragilização cáustica de tubos de caldeira que alternam entre condições seca e úmida devido a descontrole na queima de combustível.

Morfologia do dano

O trincamento normalmente se propaga paralelamente a solda no metal base adjacente, mas também pode ocorrer no metal de solda ou na zona termicamente afetada.

A forma de trincamento observado na superfície do aço é, algumas vezes, descrita como uma rede de trinca tipo “teia de aranha”, que frequentemente inicia-se ou se interligam com imperfeições de soldas que funcionam como concentradores de tensão.

O trincamento pode ser confirmado por meio de ensaio metalográfico e normalmente é intergranular. Ocorre em aço carbono soldados como uma rede de trincas finas e preenchidas com óxido.

Trincamento em aço inoxidáveis série 300 é normalmente transgranular e é muito difícil distinguir de trincamento devido à CST por cloretos, sendo o melhor meio de distinção uma análise química do fluido de serviço.

Prevenção

O trincamento pode ser efetivamente prevenido com tratamento térmico de alívio de tensões (TTAT). Um TTAT a 621 °C é considerado efetivo para aço carbono.

Aço inoxidáveis série 300 são ligeiramente mais resistentes ao trincamento que os aço carbono.

Ligas a base de níquel são mais resistentes ao trincamento e podem ser requeridas em altas temperaturas e/ou altas concentrações cáusticas.

A limpeza com vapor em equipamentos de aço carbono com soldas não tratadas termicamente deve ser evitada. Os equipamentos devem ser lavados com água antes da limpeza com vapor.

Onde esta limpeza com vapor é requerida, apenas vapor de baixa pressão deve ser utilizado por curto período de tempo para minimizar exposição.

Inspeção e monitoração

Embora algumas vezes as trincas possam ser observadas visualmente, a detecção é melhor realizada por meio de partícula magnética fluorescente via úmida, correntes parasitas, radiografia ou ACFM (Alternating Current Field Measurement).

Líquido penetrante pode não ser eficiente para detecção de trincas finas e preenchidas com óxidos.

A profundidade da trinca pode ser medida com técnica de ultrassom apropriada.

Emissão acústica pode ser usada para monitorar crescimento e localizar regiões que contêm trincas.

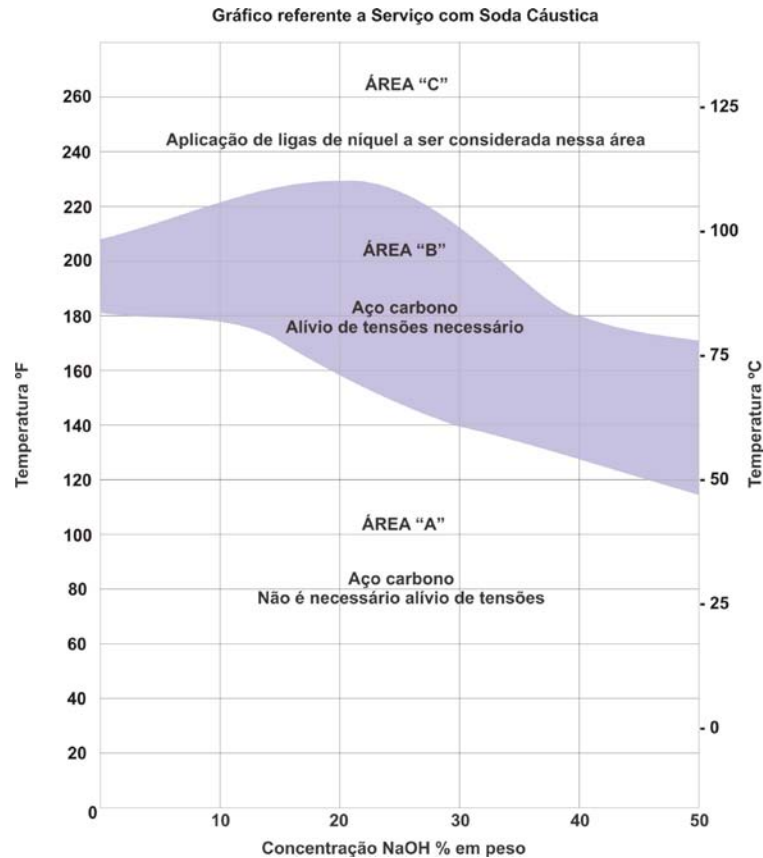


Figura 1 – Limites operacionais de temperatura e concentração de NaOH para uso de aço carbono.

Metodologia

Para análise do mecanismo de falha foram realizados inspeção visual, ensaio por líquido penetrante, análise de pH e de composição química por fluorescência de raios-x do depósito e ensaio metalográfico.

Resultados e discussão

Histórico

Uma linha de vapor de baixa pressão (temperatura de 130 °C e pressão de 0,34 MPa) pertencente a uma unidade de processo apresentou vazamento durante operação (figura 02). O sistema foi retirado de operação e após remoção do isolamento térmico da linha para inspeção visual foram detectadas trincas passantes em várias juntas soldadas de curvas, reduções e trechos retos de tubulação de 6 polegadas de diâmetro.

Removidos dois trechos de tubulação e enviados para análise do mecanismo de falha. Foi relatado pelo setor de operação que houve contaminação do sistema de vapor e condensado com soda cáustica oriunda de outra unidade de processo, um mês antes da ocorrência dos trincamentos da tubulação.

O material da tubulação era aço carbono e o início de sua operação ocorreu 1 ano antes da falha.



Figura 02 – Vazamento em uma das juntas soldadas da tubulação

Inspeção visual

Externamente foi observada corrosão alveolar generalizada, sendo os alvéolos com profundidades menores do que 0,3 mm (figura 03). Após corte dos componentes para inspeção, observou-se corrosão alveolar interna generalizada, sendo os alvéolos com profundidade menor do que 0,3 mm (figura 04).

Foi observado na unidade operacional depósito de cores branca e marrom, localizado na superfície externa da tubulação e junto a uma das trincas. Este depósito foi proveniente de um pequeno vazamento do fluido através da trinca, e se formou após a evaporação do mesmo (figura 05). O produto foi recolhido e enviado ao laboratório visando identificar a sua composição química (figura 06).

Observou-se que as trincas que deram origem aos vazamentos eram longitudinais e transversais em relação ao cordão de solda. Estavam localizadas na zona fundida, zona termicamente afetada e metal base (figuras 07 e 08).



Figura 03 – Trechos da tubulação enviados para análise. Corrosão alveolar generalizada.



Figura 04 – Superfície interna da tubulação. Corrosão alveolar generalizada. Ampliação por meio de lupa estereoscópica.



Figura 05 – Aspecto do depósito encontrado sobre a superfície externa junto à trinca.

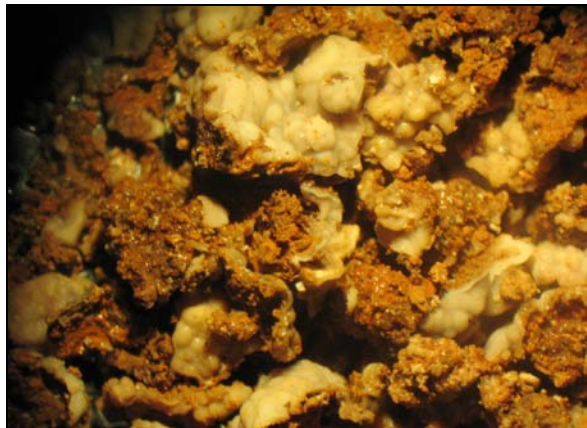


Figura 06 – Mesmo depósito da foto 04. Ampliação por meio de lupa estereoscópica.

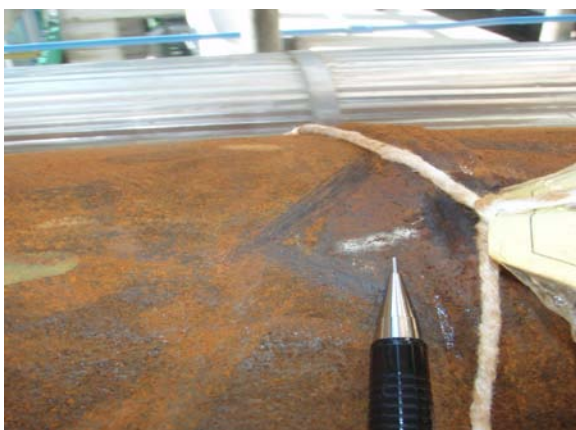


Figura 07 – Trinca transversal ao cordão de solda.

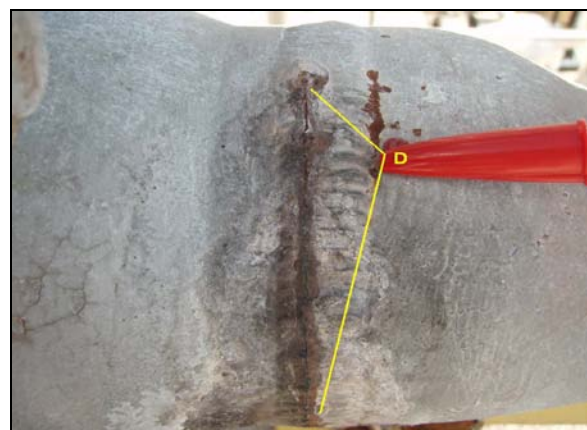


Figura 08 – Trinca longitudinal ao cordão de solda.

Ensaio com líquido penetrante

Este ensaio foi realizado na superfície interna e externa, com finalidade de melhor evidenciar as trincas passantes e revelar outros danos não visíveis a olho nu (figuras 09 e 10).

O ensaio evidenciou as trincas passantes e revelou outras trincas na superfície interna, onde se ramificavam em alguns casos. Estas trincas estavam localizadas no metal de base, na zona termicamente afetada e na zona fundida.

Não foram reveladas, além das trincas passantes, outras trincas na superfície externa. Todas as trincas passantes apresentavam maior comprimento na superfície interna.



Figura 09 - Trinca na superfície externa.

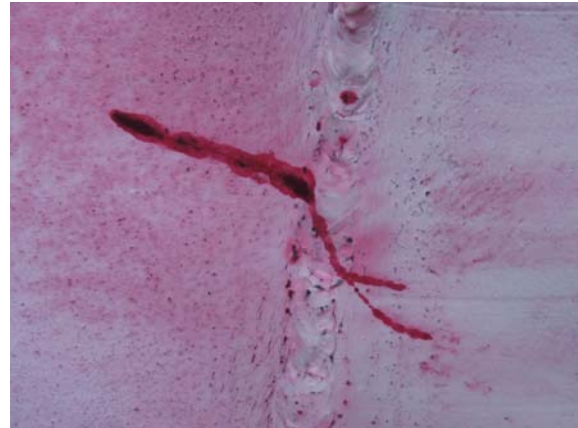


Figura 10 – Trincas ramificadas na superfície interna.

Análise do depósito

Determinação do pH

O depósito recolhido sobre a tubulação foi dissolvido em água destilada para a determinação do pH, conforme procedimento padrão. Utilizou-se papel de tornassol para determinar o pH da água destilada antes e depois da dissolução do depósito com água destilada.

Os valores de pH obtidos foram : Água destilada: pH = 6

Solução (água + depósito): pH = 12.

Análise da composição química

Foi realizada análise semi-quantitativa dos elementos por fluorescência de raio-x. A análise constatou presença de 60% de sódio no depósito.

Identificação de Material

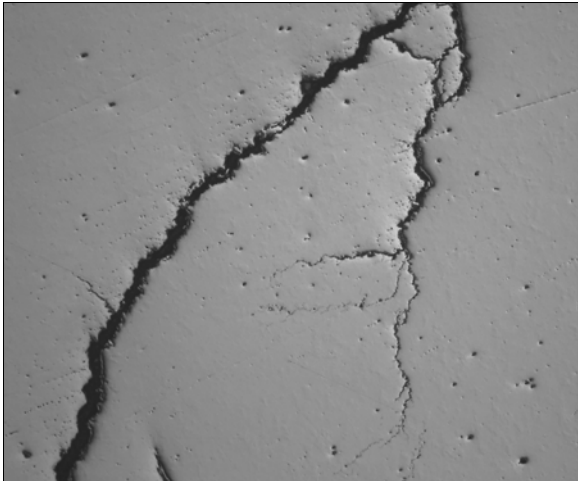
Realizada análise de composição química por meio de espectrometria de raios-x. O material da tubulação foi identificado como sendo aço carbono.

Análise Metalográfica

Realizada análise micrográfica em duas juntas soldadas (figura 03). Foram observadas as superfícies internas e seções transversais ao cordão de solda.

Após preparação, sem ataque químico, observaram-se trincas ramificadas na superfície interna e na seção transversal das juntas (figuras 11 e 12).

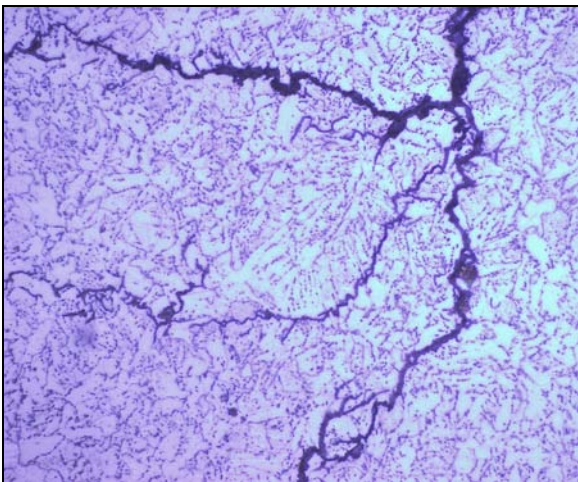
Após ataque químico com o reagente de Nital a 2%, verificou-se que as microestruturas das zonas fundidas e termicamente afetadas das juntas não possuíam martensita. As trincas eram intergranulares (figuras 13 e 14).



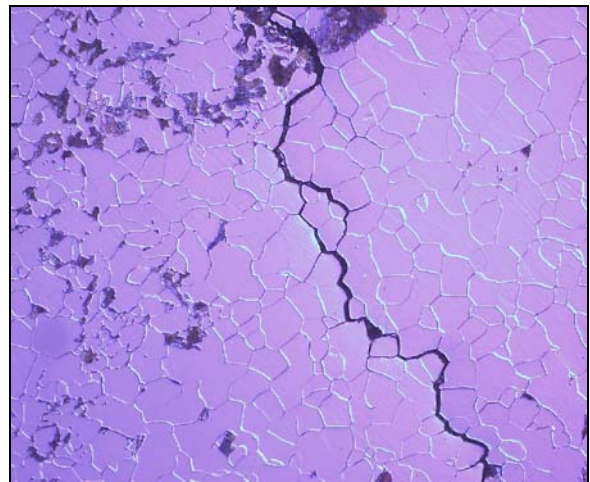
**Figura 11 - Trinca ramificada. Superfície interna.
Sem ataque - Aumento original: 105 x.**



**Figura 12 – Seção transversal ao cordão de solda.
Trinca ramificada nucleada na superfície interna.
Sem ataque - Aumento original: 105 x.**



**Figura 13 - Trinca intergranular no metal
depositado.
Ataque: Nital a 2% - Aumento original 525x.**



**Figura 14 - Trinca intergranular no metal de
base.
Ataque: Nital a 2% - Aumento original 260x.**

Conclusões

- A composição química do material da tubulação em aço carbono encontrava-se em conformidade com o especificado pelo projeto.
- Os trincamentos das juntas soldadas da tubulação de vapor de baixa pressão tiveram origem

na superfície interna em virtude da contaminação do vapor com hidróxido de sódio (NaOH) no interior da tubulação. As evidências encontradas na análise do depósito, pH = 12 e a presença de 60% de sódio, confirmaram a contaminação do sistema em serviço.

- O mecanismo causador da falha foi corrosão sob tensão por soda cáustica (fragilização cáustica), sendo evidenciado pela ocorrência de trincas intergranulares, sendo algumas ramificadas, presença de soda cáustica e temperatura de operação de 130 °C.
- Para ocorrência deste mecanismo são necessários 3 fatores: material susceptível (aço carbono), meio propício (soda cáustica) e tensão de tração (neste caso, tensões residuais de soldagem). Isto justifica a ocorrência da falha apenas nas juntas soldadas.
- Conforme figura 4.2, para temperatura de 130 °C, aços carbono mesmo com tratamento térmico de alívio de tensões não são indicados, independente da concentração de NaOH.

Referências bibliográficas

(1) API RP 571 – 2003 – “Damage Mechanisms Affecting Fixed Equipment in Refining Industry” - First Edition, American Petroleum Institute, Washington, D.C.