

Copyright 2014, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2014, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade dos autores.

## Ocorrência do “*Metal Dusting*” nos Tubos de Caldeira Flamotubular de uma Unidade de Geração de Hidrogênio

Paulo Pio Alvisi<sup>a</sup>, Leandro de Souza Schiara<sup>b</sup>

### **Abstract**

The video inspection and the internal surface visualization of the C-1/2Mo tubes' of a fire-tube boiler from a Hydrogen Generation Unit (HGU), allowed conclude that tubes perforation was due to metal dusting, having as main consequence the passage of the boiler water to the gas circuit and the formation of carbonic acid. Considering the nature of the gaseous mixture which in operation contacts the metallic surface, temperature and chemical composition (partial pressure of its components), the paper discusses the mechanism attributed to such failure as well as another one considered equally possible, but that did not prevail. It try to justify the reasons of the of the occurrence which requires the establishment of a temperature level which would only be possible to reach in case of overheating due to fouling, reason why it is concluded as vital to keep the “quality” of the refrigeration of the tubes.

**Keywords:** fire-tube boiler, hydrogen generation unit, metal dusting.

### **Resumo**

O emprego de um videoscópio e a visualização da superfície interna dos tubos A-209GrT1 (C-1/2Mo) de uma caldeira flamotubular de uma Unidade de Geração de Hidrogênio (UGH), permitiu atribuir ao “*metal dusting*” a perfuração sofrida por 5 de seus 166 tubos, tendo-se por principal consequência a passagem do fluido refrigerante (água de caldeira) para o circuito de gases com a formação do ácido carbônico. Considerando as características da mistura gasosa que em operação faz contato com a superfície metálica, temperatura e pressão parcial de seus componentes, o trabalho discute o mecanismo associado a tal modo de falha bem como outro julgado igualmente possível, mas que não prevaleceu. Procura justificar as razões da ocorrência a qual requer o estabelecimento de um nível de temperatura nos tubos que só seria possível alcançar no caso de sobreaquecimentos produzidos por incrustações externas, razão pela qual se concluí como crítico manter a “qualidade” da refrigeração dos tubos em serviços como esse e similares.

**Palavras-chave:** caldeira flamotubular, unidade de geração de hidrogênio, *metal dusting*.

<sup>a</sup> Mestre em Eng. Química, Engenheiro de Equipamentos – PETROBRAS SA

<sup>b</sup> Engenheiro de Equipamentos - PETROBRAS SA

## **Introdução**

---

Após operar por cerca de 30 anos, uma caldeira flamotubular pertencente ao sistema de geração de vapor superaquecido de uma UGH, passou a apresentar claros sinais de falha. Tais indícios decorreram de um progressivo resfriamento do gás efluente da caldeira que alimenta um reator que é posicionado imediatamente a jusante. A passagem de água para o circuito de gases foi inferida, e posteriormente comprovada (por drenagem realizada na própria caldeira), pela necessidade do aumento do aporte de água de alimentação.

São duas as possíveis consequências. O umedecimento tende a provocar a redução da resistência mecânica do catalisador do reator (magnetita) e, eventualmente, possibilitar sua fragmentação devido ao peso próprio (aumentado pela incorporação de água) exercido pelo leito; uma vez que o gás contém significativas quantidades de CO<sub>2</sub>, é possível de formação do ácido carbônico e a corrosão promovida pelo ácido à tubulação (A-335Gr11) que interliga a caldeira ao reator bem como ao casco do próprio reator (A-204GrB).

Assim, dado o grande número de UGHs e, portanto, de sistemas similares existentes no parque de refino da Petrobras; dada a gravidade da ocorrência e a surpresa ocasionada pelo modo de falha, o trabalho objetiva divulgá-lo e discuti-lo.

## **Histórico**

---

Em outubro de 2007, durante o procedimento de partida da bomba de fundo da Torre de Vácuo de uma Unidade de Destilação, deu-se o refluxo de hidrocarboneto através do dispositivo de injeção de vapor que se encontrava alinhado, o que resultou em importante contaminação do condensado. Uma vez que o condensado compõe o inventário das águas que alimentam a totalidade das caldeiras da Refinaria, tal contaminação terminou por se propagar para a UGH.

Então, após 24 anos de operação sem que houvesse registros de ocorrências dessa natureza e magnitude, a água de alimentação do sistema de geração de vapor da UGH foi contaminada com hidrocarboneto pesado, o que foi efetivamente confirmado durante a parada para manutenção subsequente dessa Unidade, em outubro de 2009. Nesta mesma oportunidade, fez-se uma tentativa de limpeza do sistema, tubulão e caldeira, mediante aplicação de um procedimento especificamente preparado para esse fim (1).

Entretanto, dada as características do equipamento em questão, e em particular, devido à “quase” inacessibilidade ao feixe pelo seu lado externo, a eficácia dessa limpeza deixou margens a dúvidas, particularmente quanto à capacidade de remoção de eventuais filmes de material orgânico que pudesse estar recobrando os tubos em algumas posições. Figura 1.



**Figura 1 - Vista parcial do feixe da caldeira após limpeza.**

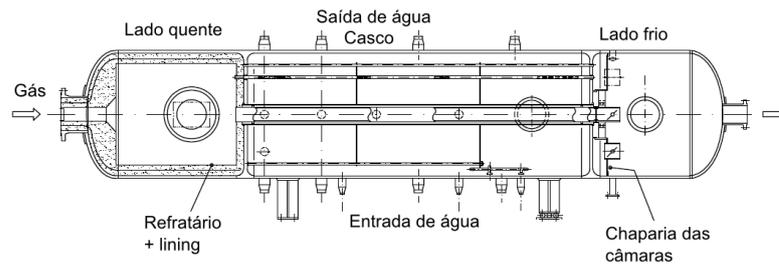
### **Geração de Vapor Superaquecido**

O casco da caldeira é interligado ao tubulão por uma tubulação onde flui água de alimentação a  $\sim 200^{\circ}\text{C}$  e pressurizada a  $\sim 1960\text{kPa}$  ( $20\text{kgf/cm}^2\text{man}$ ). Por ser procedente do sistema de geração de vapor de alta pressão da Refinaria, essa água, entre outras características, deve ser pobre em oxigênio ( $\leq 7\text{ppb}$ ) e ter um pH próximo a 9,2. É ainda interligado ao tubulão por duas tubulações de “subida”, por onde escoam vapor saturado úmido, condição alcançada pela água ao fazer contato com o feixe tubular da caldeira por onde, internamente aos tubos, circula gás rico em hidrogênio eflúente de um forno de reforma a vapor de gás natural (GN) a  $\sim 750^{\circ}\text{C}$  (na entrada) e com  $\sim 1470\text{kPa}$  ( $15\text{kgf/cm}^2\text{man}$ ) de pressão. Tal característica permite o estabelecimento de um escoamento caldeira-tubulão-caldeira em “circulação natural” unicamente devido à diferença de densidades existente entre os fluidos. Então, não é esperado haver formação, e assim a separação gás-líquido no casco da caldeira. Do tubulão, o vapor saturado segue em direção aos superaquecedores posicionados no duto dos gases de combustão do forno. Produz-se então vapor de média pressão superaquecido a  $\sim 490^{\circ}\text{C}$ , cujo emprego é feito no próprio sistema, nas reações de reforma do gás natural.

O gás deve deixar a caldeira a uma temperatura de  $\sim 350^{\circ}\text{C}$ . Essa temperatura pode ser ajustada pela atuação em uma válvula borboleta localizada na saída de um tubo central que é mantido isolado do fluido do casco por um sistema de dupla-camisa, permitindo direcionar o fluxo de gases para uma maior ou menor área de troca térmica.

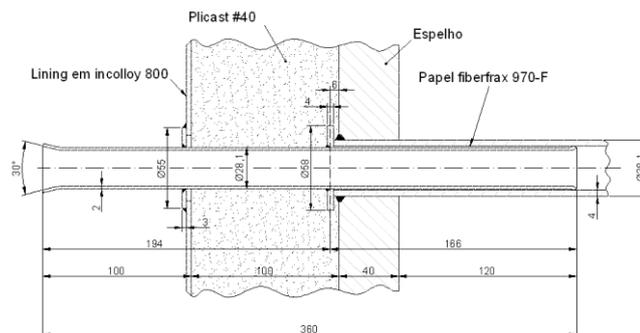
### **Caldeira: Descrição e Metalurgia**

A caldeira, com  $\sim 10\text{m}$  de extensão e  $\sim 1,8\text{m}$  de diâmetro, é composta por três compartimentos com casco em aço A-204GrA estanques e soldados entre si. O gás, uma mistura contendo  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  e vapor, acessa a caldeira pelo compartimento posicionado em seu “lado quente”. Esse compartimento é integralmente refratado com material de alta alumina e baixo ferro (com cerca de  $100\text{mm}$  de espessura), o qual, por sua vez, é protegido por chapas em Incoloy 800H® (Fe-32Ni-20Cr). Figura 2.



**Figura 2 - Arranjo da caldeira com seus três compartimentos: quente, intermediário e frio.**

O gás acessa o compartimento intermediário através de 166 tubos com especificação A-209GrT1 (com diâmetro externo de 38,1mm e espessura de parede de 4mm), selados ao espelho (A-182GrF11, com 40mm de espessura). De forma a proteger e evitar o contato dos tubos com o gás na entrada, todos eles são montados com “ferrules” em Incoloy 800H®. Por sua vez, esse componente, com 360mm de comprimento, não faz contato direto com os tubos por ser envolto com papel-isolante; se projeta do espelho no sentido do compartimento intermediário (trecho já refrigerado) em mais 120mm, estendendo assim a proteção aos tubos. Do mesmo modo, se projeta para dentro do compartimento quente, a partir do concreto, por cerca de 100mm. Além dos tubos, o trocador possui um tubo central em Incoloy 800H®, isolado do contato com a água, mas em permanente contato com o gás, cuja função já se fez referência. Figura 3.



**Figura 3 - Detalhe da montagem existente no “lado quente” da caldeira; concreto refratário, ferrule, tubo, espelho e suas dimensões.**

Após trocar calor com o fluido do casco, o gás acessa o “lado frio” da caldeira. Diferentemente do lado quente, esse compartimento não é refratado, mas também tem os tubos selados ao espelho (A-182GrF11) com apenas uma pequena fração deles diretamente exposta. A maior parte dos tubos permanece confinado em três câmaras, cada uma delas providas de tubos com válvulas borboleta de atuação manual. Todo o conjunto é construído com chapas em aço inoxidável AISI 310.

### **Características do Gás Efluente do Forno de Reforma**

O forno de reforma, com 15 queimadores no teto e 32 tubos dispostos verticalmente, é alimentado com GN pelo topo a uma vazão de  $\sim 1900 \text{ Nm}^3/\text{h} \approx 79 \text{ kmol CH}_4/\text{h}$

$[(1900\text{Nm}^3/\text{h}) \times (0,67\text{kg}/\text{m}^3) \times 16^{-1}\text{kmol}/\text{kg}]$ , juntamente com  $\sim 7000\text{kg}/\text{h} \approx 389\text{kmol}/\text{h}$  de vapor de média  $[(7000\text{kg}/\text{h}) \times (18^{-1}\text{kmol}/\text{kg})]$ , tendo-se assim um total de  $468\text{kmol}/\text{h}$ . Como resultado, estabelece-se uma razão molar “vapor/carbono” de  $\sim 5/1$ .

Após a reforma do GN, o gás efluente do forno segue para os tubos da caldeira a  $\sim 750^\circ\text{C} / \sim 1570\text{kPa}$  ( $16\text{kgf}/\text{cm}^2$ ), imediatamente após deixar o sistema que recolhe o gás em sua parte inferior. Essa mistura é composta pelos produtos das reações que se passam em leito de catalisador (NiO) à temperatura de  $\sim 850^\circ\text{C}$ ,  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$  e  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ , sendo a primeira fortemente endotérmica. Se por hipótese todo o  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}$  reagirem, poderão ser produzidos até cerca de  $316\text{kmol}/\text{h}$  de hidrogênio  $[(3 \times 79\text{kmol}/\text{h}) + (79\text{kmol}/\text{h})]$ , deixando de ser consumidos  $230\text{kmol}/\text{h}$  de vapor  $[(389\text{kmol}/\text{h} - 2 \times 79\text{kmol}/\text{h})]$ .

Com base em uma carga similar à estipulada inicialmente e de acordo com dados obtidos de aplicativo apropriado (2), as frações molares e, portanto as pressões parciais de cada componente do gás efluente do forno a “nível” da caldeira serão respectivamente:  $X_{\text{H}_2\text{O}} \approx 0,28 \rightarrow p_{\text{H}_2\text{O}} \approx 451\text{kPa}$ ,  $X_{\text{H}_2} \approx 0,40 \rightarrow p_{\text{H}_2} \approx 628\text{kPa}$ ,  $X_{\text{CO}} \approx 0,11 \rightarrow p_{\text{CO}} \approx 177\text{kPa}$ ,  $X_{\text{CO}_2} \approx 0,04 \rightarrow p_{\text{CO}_2} \approx 59\text{kPa}$  e  $X_{\text{N}_2} \approx 0,16 \rightarrow p_{\text{N}_2} \approx 245\text{kPa}$ .

Sendo ainda conhecidas as vazões molares, as vazões volumétricas  $Q$  ( $\text{m}^3/\text{h}$ ) de cada componente, presumindo um comportamento ideal, poderão ser estimadas. Assim,  $Q_{\text{H}_2} \approx (313,3\text{kmol}/\text{h}) \cdot (8,3\text{kPa} \cdot \text{m}^3/\text{kmol} \cdot \text{K}) \cdot (750 + 273)\text{K} / (16\text{kgf}/\text{cm}^2 \cdot \text{a}) \cdot (98\text{kPa}/\text{kgf}/\text{cm}^2) \approx 1700\text{m}^3/\text{h}$ ,  $Q_{\text{N}_2} \approx 685\text{m}^3/\text{h}$ ,  $Q_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1210\text{m}^3/\text{h}$ ,  $Q_{\text{CO}} \approx 466\text{m}^3/\text{h}$  e  $Q_{\text{CO}_2} \approx 165\text{m}^3/\text{h}$ , o que leva a um total de cerca de  $4220\text{m}^3/\text{h}$ .

### Refrigeração dos tubos (3)

Sendo  $q$  (W) a taxa de transferência de calor gás  $\rightarrow$  água associada a, 1) transferência convectiva que se passa na superfície interna do tubo (de coeficiente de película  $h_1$  e raio interno  $r_1$ ), 2) transferência por condução ao longo da parede de condutividade térmica  $k$  ( $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ) e, 3) transferência convectiva realizada a partir da superfície externa do tubo (com coeficiente de película  $h_2$  e raio externo  $r_2$ ), dado por,  $q = \Delta T / R_{\text{total}}$ , onde  $\Delta T = (T_{\text{gás}} - T_{\text{água}})$  e  $R_{\text{total}}$  ( $\text{K}/\text{W}$ ) é a resistência térmica total. Então, tem-se que  $q = \Delta T / [(1/(2\pi L r_1 h_1)) + (\ln(r_2/r_1)/(2\pi L k)) + (1/(2\pi r_2 L h_2) + R_f)]$ , onde  $R_f$  ( $\text{m}^2 \cdot \text{K}/\text{W}$ ) corresponde a resistência térmica conjunta, interposta por incrustação externa e interna.

Fazendo referência a  $1\text{m}^2$  da superfície interna e aplicando  $2\pi L r_1 = 1\text{m}^2$  a cada um dos termos da taxa, obtém-se:  $q'' = \Delta T / [(1/h_1) + (r_1/k)(\ln(r_2/r_1)) + (1/h_2)(r_1/r_2) + R_f]$ , em que  $q''$  ( $\text{W}/\text{m}^2$ ) é o fluxo de calor e os  $h$ 's ( $\text{W}/\text{m}^2 \cdot \text{K}$ ) são os coeficientes de transferência convectivos. Assim, conhecidos os coeficientes (Anexo) e, portanto o fluxo  $q''$ , a temperatura da superfície interna  $T_1$  do tubo poderá ser determinada, pois,  $q'' = h_1(T_{\text{gás}} - T_1) \therefore T_1 = T_{\text{gás}} - [q''/h_1]$ , observando-se que o fluxo de calor é o que deve se estabelecer nas proximidades de um ferrule (uma vez que se impõe  $T_{\text{gás}} = 750^\circ\text{C}$ ).

Então, arbitrando  $R_f = 0,0002\text{m}^2 \cdot \text{K}/\text{W}$  (típico em água de caldeira), com,  $k = 48\text{W} \cdot \text{m}/\text{K}$  e  $h_1 \approx 286\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ , o fluxo de calor será da ordem de,  $q'' = (750 - 200) / [(1/286) + 15 \times 10^{-3} / 48 (\ln(19/15)) + (1/3951)(15/19) + 0,0002] \approx 138\text{kW}/\text{m}^2$ . Logo, a temperatura na superfície do lado do gás será de,  $T_1 = T_{\text{gás}} - (q''/h_1) = 750 - (138/0,286) \approx 267^\circ\text{C}$ .

---

## Falhas Potenciais

---

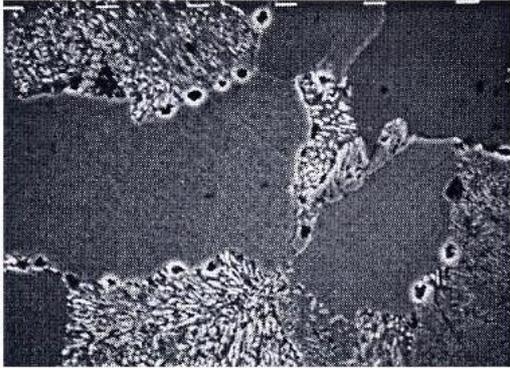
A partir das pressões parciais dos gases efluentes do forno, pode-se inferir: sendo  $p_{H_2} > 451$  kPa, a mistura pode ser dada como potencialmente hidrogenante; sendo  $p_{CO} > p_{CO_2}$ , a mistura pode ser dada como potencialmente carbonetante.

### - Ataque pelo Hidrogênio em Alta Temperatura (HTHA) (4)

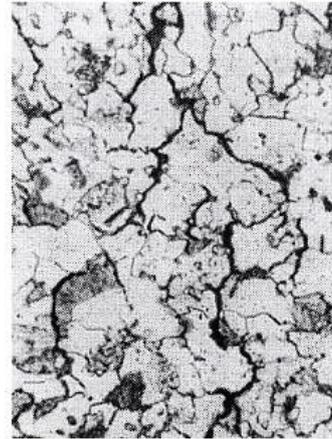
À temperaturas superiores a cerca de 200°C, o contato do aço com uma massa gasosa contendo hidrogênio com  $p_{H_2} > 451$  kPa deve ocasionar a absorção do átomo. Atingido o equilíbrio, o processo de dissolução pode ser representado por  $H_2 = 2[H]$ , com o colchete designando o átomo dissolvido. Assim, a concentração do hidrogênio no aço,  $c_H$ , segue a lei de Sievert,  $c_H = k\sqrt{p_{H_2}}$ , justificando o fato de que a dissolução só se torna importante a partir de um dado  $p_{H_2}$  e uma dada temperatura. A temperatura T é considerada incorporando-se um termo de Arrhenius no lugar da constante k, obtendo-se:  $c_H = \exp(-Q/RT)\sqrt{p_{H_2}}$ , onde Q designa a energia de ativação requerida para que se dê a passagem  $H_2 \rightarrow 2H$  e R é a constante dos gases.

Entretanto, a taxa de permeação do hidrogênio é controlada por difusão em lugar dos processos superficiais de adsorção, dissociação da molécula e absorção do átomo, os quais tendem ocorrer de forma rápida relativamente ao transporte do hidrogênio através da rede cristalina do aço.

Satisfeitas as condições que acarretam a hidrogenação, um "dano" HTHA é ocasionado pela formação e crescimento de cavidades de metano no aço, o que, usualmente, ocorre em interfaces que tendem a reter e acumular o gás na microestrutura, como são os contornos de grão. Esse processo é acompanhado por um tensionamento interno e finaliza com a interligação das cavidades e a formação de fissuras intergranulares. Assim, o HTHA tem início com a formação de metano a partir da reação,  $MC + 4[H] \rightarrow M + CH_4$ , onde MC no aço carbono (particularmente) é o  $Fe_3C$  possuidor de uma reatividade relativamente elevada com o hidrogênio. Decorre daí, que a formação do metano é acompanhada por um processo de descarbonetação interna e o fato de que os aços contendo elementos formadores de carbonetos mais estáveis ou menos reativos do que o de ferro (por exemplo,  $Mo_2C$ ,  $V_4C_3$ , NbC,  $Cr_{23}C_6$ , etc), serão aqueles que irão oferecer maior resistência ao HTHA. É o caso dos aços ligados ao Cr-Mo. Figuras 4 e 5.



**Figura 4 - Cavidades de metano nucleadas em interfaces ferrita-perlita evidenciada por microscopia eletrônica de varredura. (5)**



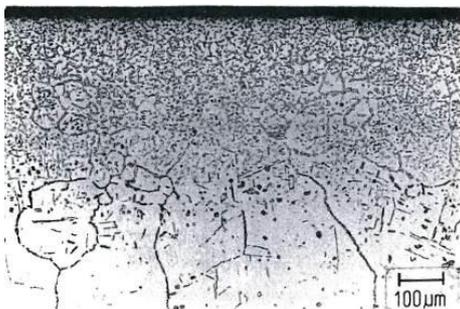
**Figura 5 - Micrografia do aço carbono fissurado intergranularmente devido ao HTHA. (5)**

A sequência iniciada com a formação do metano e finalizada com a nucleação de microfissuras é, evidentemente, função do tempo. Assim, o tempo  $t$  (h) de exposição ao ambiente hydrogenante deve também ser levado em conta. Essa variável, juntamente com a pressão parcial de hidrogênio e com a temperatura são reunidas no parâmetro  $P_V$  indicador da propensão do aço ao HTHA,  $P_V = \log(p_{H_2}) + 3,09 \times 10^{-4} T (\log(t) + 14)$ . Para o aço C-1/2Mo recozido, o valor que indica uma forte propensão é  $P_V > 4,9$ ; nenhuma susceptibilidade será indicada se,  $P_V \leq 4,7$ .

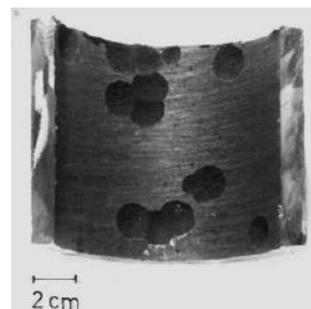
Tendo-se  $T = 267^\circ\text{C}$ ,  $p_{H_2} = 628\text{kPa}$  ( $6,4\text{kgf/cm}^2$ ) e  $t = 30$  anos ( $2,6 \times 10^5\text{h}$ ), a aplicação do  $P_V$  fornece:  $P_V = \log(6,4) + 3,09 \times 10^{-4} \times (267 + 273) [\log(2,6 \times 10^5) + 14] = 4,0 < 4,7$ . Consequentemente, na ausência de sobreaquecimentos, os tubos não deverão encontrar-se sujeitos ao HTHA.

#### - A Carbonetação e o *Metal Dusting* (MD)

O contato do aço carbono, do aço baixa liga, do aço inoxidável das séries 300 e 400 e das ligas a base de níquel e de cobalto, com atmosferas carbonetantes pode dar origem a dois fenômenos: carbonetação ou ao “*metal dusting*” (MD). Enquanto a carbonetação deteriora a ductilidade à temperatura ambiente e a resistência à oxidação em altas temperaturas, o MD pode acarretar a formação de alvéolos e a perfuração do componente metálico. Figuras 6 e 7.



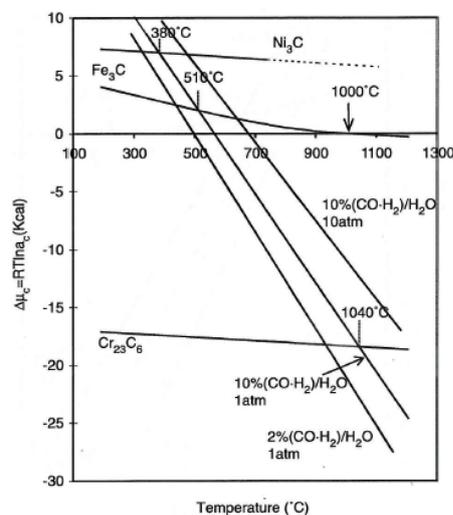
**Figura 6 - Alteração microestrutural imposta pela carbonetação ao Incoloy 800 (6)**



**Figura 7 - Presença de alvéolos produzidos por MD no aço HK-40 (Fe-25Cr-20Ni-0,4C) (7)**

Tanto a carbonetação como o MD envolve a transferência do carbono do meio gasoso para a matriz metálica do aço via difusão e, atingida a saturação, acarretam a precipitação de carbonetos. No entanto, além de operarem em diferentes faixas de temperaturas, a carbonetação se encerra com a precipitação do carboneto ao passo que o MD não.

Uma atmosfera contendo CO-CO<sub>2</sub> em que  $2\text{CO}=[\text{C}]+\text{CO}_2$  e  $a_{\text{C}}=K[(p_{\text{CO}})^2/p_{\text{CO}_2}]$ , ou, contendo CO-H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub> em que  $\text{CO}+\text{H}_2=[\text{C}]+\text{H}_2\text{O}$  e  $a_{\text{C}}=Kp_{\text{CO}}(p_{\text{H}_2})$ , onde  $a_{\text{C}}$  é a atividade do carbono e  $K$  a constante de equilíbrio da reação, será carbonetante ao aço se o potencial químico do carbono na mistura gasosa,  $\Delta\mu_{\text{C}}$  ( $=RT\ln(a_{\text{C}})$ ) for maior do que o potencial químico associado à precipitação do carboneto,  $\Delta\mu_{\text{carboneto}}$ , ou,  $\Delta\mu_{\text{C}} > \Delta\mu_{\text{carboneto}}$  (8). Pode-se então notar no gráfico  $\Delta\mu_{\text{C}} \times T$ , Figura 8, que para o Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> e uma mistura com 10% (CO.H<sub>2</sub>)/H<sub>2</sub>O a 1atm, essa condição é atingida em praticamente toda a faixa de temperaturas (<1040°C). Entretanto, para o Fe<sub>3</sub>C não. Apenas abaixo de 510 °C a desigualdade é satisfeita ao passo que para níquel (de muito baixa afinidade com o carbono), apenas à temperaturas inferiores a 380 °C.



**Figura 8 - Superposição do potencial químico do carbono da mistura CO-H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub> a duas pressões totais e razões (CO.H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O) ao potencial químico dos carbonetos de Ni, de Fe e de Cr com a temperatura. (9)**

Uma atmosfera carbonetante pode associar-se a atividades de carbono com diferentes magnitudes. A figura 8 mostra a existência de duas regiões que se separam em  $\Delta\mu_{\text{C}}=0 \rightarrow a_{\text{C}}=1$ , essa a atividade do carbono quando o mesmo se encontra em equilíbrio com a grafita: acima, em que se tem  $a_{\text{C}} > 1$ , sendo assim mais agressivas, e abaixo com  $a_{\text{C}} < 1$ , ambas podendo atuar como força motriz na formação de carbonetos (desde que se tenha  $a_{\text{C}} > a_{\text{carboneto}}$ ). Além disto, a figura serve para mostrar que o abaixamento da temperatura acarreta o aumento da atividade do carbono nas misturas CO-H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub> independentemente da pressão total e das frações molares de seus constituintes; o mesmo se passa com aquelas contendo misturas CO-CO<sub>2</sub>.(8)

Constata-se que o MD deve ser esperado apenas quando se tiver  $a_{\text{C}} > a_{\text{carboneto}} > 1$ , o que se passa com a deposição de carbono na superfície do aço e que equivale a afirmar que para que haja o MD é necessário atender a condição de carbonetação.

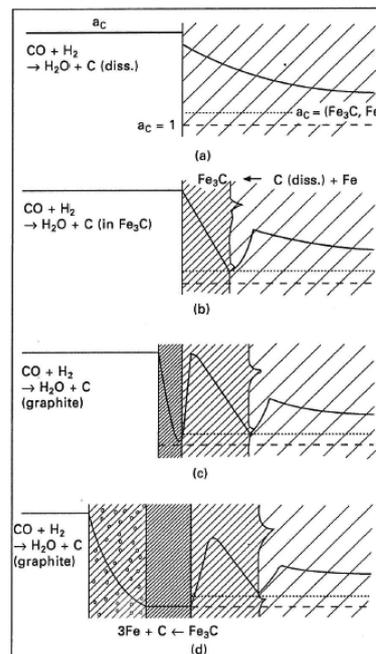
Para as ligas ferrosas e em particular, para o aço carbono ou C-1/2Mo em que o carboneto predominante é o Fe<sub>3</sub>C ( $a_{\text{carboneto}} \equiv a_{\text{Fe}_3\text{C}}$ ), isso se deve ao fato de que a decomposição do Fe<sub>3</sub>C,

etapa adicional do MD relativamente à carbonetação, é termodinamicamente favorecida quando se tem o contato do carbono acumulado na superfície com o  $\text{Fe}_3\text{C}$ , ou seja, a  $\text{Fe}_3\text{C}( >1) \rightarrow a_c (=1)$ , o que equivale a ter-se:  $\text{Fe}_3\text{C} \rightarrow 3\text{Fe} + \text{C}(=\text{grafita})$ , produzindo-se como resultado uma mistura de pó de ferro e grafita (8). Decorre daí, a necessidade de que se tenha  $a_{\text{carboneto}} > 1$  no MD.

Em resumo, as etapas do MD ao aço carbono ou  $\text{C}-\frac{1}{2}\text{Mo}$  são (10):

- há a transferência do carbono do gás ( $a_c > 1$ ) para a superfície do metal, difusão do carbono (processo cuja extensão é criticamente dependente da temperatura), e atingida a saturação, a precipitação do carboneto,  $3\text{Fe} + [\text{C}] \rightarrow \text{Fe}_3\text{C}$ ;
- forma-se uma fina camada de carboneto que limita a continuidade da difusão do carbono para o aço. Há então o acúmulo de carbono nas regiões superficiais;
- o contato do carbono com o carboneto o torna instável e induz sua decomposição,  $\text{Fe}_3\text{C} \rightarrow 3\text{Fe} + \text{C}(\text{grafita})$ ;
- produz-se então uma mistura de pó de ferro e grafita facilmente desagregável. Há então a formação de alvéolos com o desgaste do aço.

Essas etapas são ilustradas a seguir. Figura 9.



**Figura 9 - Representação esquemática das etapas envolvidas no MD em atmosferas contendo  $\text{CO}-\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ . Inicia com a exposição do aço a uma atmosfera com  $a_c > 1$  e finaliza com a decomposição da cementita. (10)**

As matrizes ferríticas e austeníticas apresentam diferentes níveis de dificuldade em permitir a dissolução inicial do carbono, e dessa forma, apresentam diferentes níveis de propensão ao MD. As ferríticas, por apresentarem maior difusividade e menor solubilidade ao carbono relativamente às austeníticas, são mais propensas ao MD. Paralelamente, ao contrário dos austeníticos, os aços ferríticos não formam filmes superficiais que venham a se constituir em barreira efetiva à penetração do carbono. Seriam essas as razões pelas quais o aço carbono e o

aço baixa liga (ferríticos) serem vulneráveis à deterioração pelo MD em uma faixa mais ampla de temperaturas, entre 350 °C a 800 °C, quando nos austeníticos é de 650 °C a 800 °C (6).

A inexistência de barreiras à difusão do carbono faz com que o carbono depositado na superfície dos aços carbono e baixa liga, tenda a produzir alvéolos menos definidos do que os produzidos nos aços austeníticos. Nestes, apenas nos pontos em que a matriz se encontra exposta por falhas nos filmes há difusão do carbono. Produzem assim alvéolos mais bem definidos (Figura 6).

### **Inspeção e Constatação do MD**

Em agosto de 2013, a UGH parou para intervenção na caldeira. Após se viabilizar o acesso aos tubos através da remoção do concreto, procedeu-se uma tentativa de visualizar a superfície interna de alguns tubos previamente selecionados, aqueles que apresentavam indícios da presença prévia de água, Figura 10, utilizando-se um videoscópio (GE® – XLG3). O resultado é mostrado a seguir. Figura 11.



**Figura 10 - Evidência da presença de água num dos tubos selecionados para investigação com videoscópio.**



**Figura 11 - Furo e evidência do MD (alvéolos aproximadamente hemisféricos).**

Como pode ser notado, existem semelhanças entre o aspecto do MD encontrado na literatura (Figura 7) com o mostrado na Figura 11, mesmo considerando tratar-se de aços com diferentes formulações. Serve ainda para corroborar essa conclusão a ausência de alternativas, isto é, o simples fato de que tais alvéolos foram produzidos em uma atmosfera composta pelo CO-H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>.

A verificação dos tubos comprometidos com furos foi finalizada mediante emprego de água, pressurizada e não pressurizada, no casco. Ao final, um total de 5 tubos foram indicados para o tamponamento. Não obstante, os indícios são os de que o comprometimento da condição física dos tubos por MD é generalizado. A condição da superfície interna de um tubo que não apresentou furo (não sendo assim tamponado) é mostrada abaixo. Embora não haja evidência direta (alvéolos) há uma significativa presença de depósito que se entende como sendo indicador do MD. Figura 12.



**Figura 12 - Presença de incrustação na superfície interna.**

Dessa constatação (MD), segue-se que a existência de pontos sobreaquecidos se faz necessário. Se a temperatura nessas posições se manteve apenas próxima a 350°C entre os anos de 2007 e 2012, o entendimento é o de que o HTHA ainda não se encontrava operativo, pois  $P_v(350^\circ\text{C}, 5 \text{ anos}) = 4,4 < 4,7$ . Entretanto, deve-se observar que tal fato poderia ser facilmente constatado mediante simples exame metalográfico, o que incluí a confirmação do MD (infelizmente, por questões de prazo, a remoção de um tubo da caldeira deixou de ser feita).

### **Conclusão**

Em 2013, após se manter em operação por cerca de 30 anos, deu-se a perfuração de 5 tubos em aço C-1/2Mo do feixe tubular de uma caldeira flamotubular de uma UGH. Devido à morfologia dos alvéolos e por manter contato com uma atmosfera carbonetante, tal perfuração foi atribuída ao *metal dusting*. Tal mecanismo teria se tornado operante a partir de 2007, ocasião em que se verificou contaminação da água de alimentação da caldeira com hidrocarboneto pesado, ocorrência que teria proporcionando a elevação da temperatura do tubo nas posições atingidas a valores superiores a cerca de 350°C, temperatura apontada na literatura como sendo aquela em que o *metal dusting* passa a ser possível nos aços carbono e baixa liga. Como resultado, conclui-se que a confiabilidade desses equipamentos é criticamente dependente da qualidade da refrigeração de seus tubos.

### **Referências bibliográficas**

- (1) DUARTE M. V., Comunicação Interna - Regap.
- (2) FERNANDES N. F., Comunicação Interna – Regap.
- (3) INCROPERA F. P., DEWITT D. P., **Fundamentos de transferência de calor e massa**, Ed. Guanabara Koogan, 1992.
- (4) TIMMINS P. F., **Solutions to hydrogen attack in steels**, ASM International, 1997.
- (5) KAWANO K., **Recent activities on high temperature hydrogen attack**, Idemitsu Engineering Company, Chiba, Japan, 2004 (to be published).
- (6) GRABKE H. J. and SIEGEL M., “**Occurrence of metal dusting – referring to failure cases**”. *Materials and Corrosion* 2003, 54, No 10.

- (7) GRABKE H. J., **Carburization – A high temperature corrosion phenomenon**, Materials Technology Institute, 1998.
- (8) YIN R., **Thermodynamic roles of metallic elements in carburization and metal dusting**, Oxidation of Metals, v 61, 2004.
- (9) YIN R., **Thermodynamic aspects of iron in metal dusting**, Oxidation of Metals, v 60, 2003.
- (10) GRABKE H. J., **Carburization, carbide formation, metal dusting, coking**. Materiali in Tehnologije, 36 (2002) 6.

## Anexo

### Coeficientes de Transferência Convectivos (3)

. lado dos gases ( $h_1$ )

O coeficiente  $h_1$  deriva de um processo de convecção forçada completamente desenvolvido após o gás ultrapassar a extensão de um ferrule (pois,  $350\text{mm}/24\text{mm} > 10$ , sendo 24 mm o diâmetro interno do ferrule). A partir da vazão de gás total, pode-se estimar a vazão por tubo na caldeira como sendo da ordem de  $4220/172 \approx 24\text{m}^3/\text{h}$ , valor já corrigido pela presença do tubo central. Logo, a velocidade de escoamento  $v$  do gás em cada tubo será:  $v = 4 \times 24 / \pi (30 \times 10^{-3})^2 \approx 3,4 \times 10^4 \text{m/h} \approx 9,4 \text{m/s}$ . Assim, o processo de transferência se passa num regime de escoamento turbulento (pois,  $Re = vD\rho/\mu \approx 9,4 \times 30 \times 10^{-3} \times 2/4 \times 10^{-5} = 14.150 > 10.000$ , onde  $D$  (m) é o diâmetro interno do tubo,  $v$  (m/s) a velocidade,  $\rho$  ( $\text{kg/m}^3$ ) a densidade e  $\mu$  ( $\text{Ns/m}^2$ ) a viscosidade dinâmica da mistura de gases a  $750^\circ\text{C}$ ).

O  $h_1$  é determinado através do número de Nusselt,  $Nu = h_1 D / k$ . No caso de um escoamento turbulento completamente desenvolvido,  $Nu = (f/8) Re Pr / (1,07 + 12,7(f/8)^{1/2} (Pr^{2/3} - 1)) = h_1 D / k$ , onde  $Pr = \mu c_p / k$  é o número de Prandtl e  $c_p$  (kJ/kgK) o calor específico a pressão constante da mistura gasosa e  $f$  é o fator de atrito a ser obtido do gráfico de Moody,  $f(Re, e/D)$ . Fazendo as substituições para  $f \approx 0,04$  e  $Pr = 4 \times 10^{-5} \times 2 \times 10^3 / 0,2 = 0,4$ , vem:  $Nu = (0,04/8) \times 14.150 \times 0,4 / (1,07 + 12,7(0,04/8)^{1/2} (0,4^{2/3} - 1)) \approx 43 = h_1 D / k \rightarrow h_1 = 43 \times k / D = 43 \times 0,2 / 30 \times 10^{-3} \approx 286 \text{W/m}^2\text{K}$ .

. lado da água ( $h_2$ )

O coeficiente  $h_2$  corresponde à transferência de calor por convecção livre feita a partir da superfície externa do tubo a um fluido (água+vapor) que se movimentava transversalmente aos tubos da caldeira em regime laminar (unicamente por diferença de densidade).

Por conseguinte, o coeficiente convectivo  $h_2$  será determinado a partir do emprego da correlação  $Nu = h_2 D / k = (0,6 + (0,387 Ra^{1/6} / (1 + (0,559 / Pr)^{9/16})^{8/27}))^2$ , onde  $Ra$  é o número de Rayleigh,  $Ra = g\beta(T_s - T_\infty)L / \nu\alpha$ , e  $g$  ( $\text{m/s}^2$ ) é a aceleração da gravidade,  $\beta$  ( $1/\text{K}$ ) é o coeficiente de expansão térmica,  $L$  (m) é um comprimento característico,  $T_\infty$  (K) é a temperatura na corrente livre,  $T_s$  (K) é a temperatura na superfície externa. Substituindo,  $Nu = (0,6 + (0,38 \times (1,1 \times 10^{10})^{1/6} / (1 + (0,559 / 0,94)^{9/16})^{8/27}))^2 = 273 \rightarrow h_2 = 273(0,55 / 38 \times 10^{-3}) = 3.951 \text{W/m}^2\text{K}$ .