

Copyright 2016, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2016, em Búzios/RJ no mês de maio de 2016.

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

Análise de falha em parafusos de válvula esfera - corrosão sob tensão por cloreto
André da Silva Pelliccione^a, André Freitas Ribeiro^b, Angélica Dias Salvador^c, Orlandemberg Pereira da Silva^d, Patrícia Iris da Silva Peres^e, Leandro Guimarães de Oliveira^f, Rafael Silveira Barbosa^g

Abstract

During plant shutdown, austenitic stainless steel bolts of a ball valve body fractured after small load applied. Failure analysis was performed by visual inspection, chemical composition analysis, metallography and fractography (by using a stereo microscope and a scanning electron microscope). It was found that the bolts had multiple cracks at screw threads caused by chloride stress corrosion cracking. The bolts failed by ductile overload after small load applied. The skin temperature of the bolts was about 50 °C, as measured after returning to operation. Crevices between the bolts and valve body favored stress corrosion cracking. Other factors of the material such as high sulfur content and high degree of strain hardening may have contributed to localized corrosion and nucleation of stress corrosion cracks.

Keywords: stress corrosion cracking, chloride, austenitic stainless steel

Resumo

Durante uma parada de manutenção, parafusos de uma válvula esfera, fabricados em aço inoxidável austenítico, falharam após aplicação de pequeno carregamento. Análise de falha foi realizada por meio de inspeção visual, análise de composição química, metalografia e análise de fratura (por meio de lupa estereoscópica e microscópio eletrônico de varredura). Foi verificado que os parafusos possuíam múltiplas trincas nos filetes de rosca, causadas por corrosão sob tensão por cloreto. A temperatura de parede dos parafusos era cerca de 50 °C, medida após o retorno à operação. Frestas entre o corpo da válvula e os parafusos favoreceram a corrosão sob tensão. Outros fatores do material, como elevado teor de enxofre e elevado grau de encruamento podem ter contribuído para corrosão localizada e nucleação de trincas de corrosão sob tensão.

Palavras-chave: corrosão sob tensão, cloreto, aço inoxidável austenítico

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

^bDoutor-Engenheiro de Terminais e Dutos - Petroleo Brasileiro S.A.

^cTécnica de Inspeção de Equipamentos - Petroleo Brasileiro S.A.

^dMestre-Engenheiro de Petróleo - Petroleo Brasileiro S.A.

^eTécnica de Operação - Petroleo Brasileiro S.A.

^fTécnico em Metalurgia - Centro de Tecnologia SENAI de solda

^gTécnico em Mecânica - Centro de Tecnologia SENAI de solda

Introdução

Corrosão sob tensão (CST) por cloreto é um mecanismo que leva ao trincamento de componentes fabricados principalmente em aços inoxidáveis austeníticos, podendo também ocorrer em aços inoxidáveis duplex e algumas ligas de níquel, sendo que estes últimos são mais resistentes à ocorrência deste dano. Teor de cloreto, temperatura, presença de oxigênio, nível de tensão trativa (residual e/ou aplicada), pH e composição química da liga são fatores críticos para ocorrência de CST (1).

Elevação da temperatura e do teor de cloreto aumenta a susceptibilidade ao trincamento. Este mecanismo geralmente ocorre acima de 60 °C, apesar de alguns casos ocorrerem em temperaturas mais baixas (2).

Foram reportados trincamentos em parafusos fabricados em aço inoxidável austenítico AISI 303 devido à corrosão sob tensão por cloreto. As trincas foram atribuídas a cloretos oriundos da atmosfera e nuclearam nos filetes de rosca, provavelmente envolvendo corrosão por frestas no estágio de iniciação. O material possuía elevado teor de inclusões, sugerindo elevado teor de enxofre na composição química (3). Além disto, baseado em testes realizados, foi verificada corrosão sob tensão transgranular em parafusos de AISI 303 em temperatura ambiente, associado à corrosão por pites e corrosão por frestas. As trincas nuclearam predominantemente em pites de corrosão. Foi verificado que elevadas inclusões de sulfeto na superfície favoreceram a corrosão localizada e, conseqüentemente, nucleação de trincas de CST nestas regiões. Também foi verificada que a corrosão na martensita α' , originada por deformação mecânica (trabalho a frio), era muito superior à da austenita e concluiu-se que, com a corrosão seletiva da martensita α' , houve formação de pites. Nestes sítios ocorreu redução de pH e aumento de concentração de cloreto, levando à formação de trincas de CST (3).

O presente estudo é referente à análise de falhas de parafusos de uma válvula esfera que romperam após aplicação de um pequeno esforço. Por meio das análises realizadas, foi verificado que os parafusos falharam devido ao mecanismo de corrosão sob tensão por cloreto e também foram identificadas as causas da falha.

Metodologia

Para análise de falha foram realizadas inspeção visual, identificação de composição química por fluorescência de raios-x, metalografia e análise de fratura por meio de lupa estereoscópica e por meio de microscopia eletrônica de varredura.

Resultados e discussão

A válvula esfera possuía quatro parafusos. Foram enviados para análise de falha três parafusos, contendo uma parte da fratura (Foto 01). As outras partes das fraturas dos três parafusos, que correspondem à região próxima à cabeça, não foram enviadas para análise. Nas Fotos 02 a 04 é mostrada uma válvula similar à que falhou. Para facilitar a análise, os trechos dos parafusos enviados foram intitulados de parafuso 1, parafuso 2 e parafuso 3, conforme Foto 01.



Foto 01 - Parafusos enviados para análise. Ausência de deformação plástica macroscópica. Grande quantidade de graxa nos fundos do filete de rosca.



Foto 02 – Válvula similar à que falhou. Observa-se grande quantidade de graxa nos parafusos.

1. Identificação de composição química

Conforme relatado anteriormente, não foram enviadas as cabeças dos parafusos que falharam. Na válvula similar enviada, é possível observar a marcação localizada na cabeça dos parafusos, indicando especificação A2-70 (Fotos 03 e 04). Esta especificação de material é referente à norma BS EN ISO 3506-1 (4). A letra “A” é referente a aço inoxidável austenítico. A composição química do grau A2 é indicada na Tabela 1, extraída da norma BS EN ISO 3506-1:2009 (4).



Foto 03 – Mesma válvula, indicada na Foto 02.



Foto 04 – Detalhe da marcação na cabeça dos parafusos A2-70.

Tabela 1 – Composição química de componentes de fixação de aços inoxidáveis, definida na norma BS EN ISO 3506-1:2009 (4)

Steel group	Steel grade	Chemical composition ^a mass fraction, %									Footnotes
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu	
Austenitic	A1	0,12	1	6,5	0,2	0,15 to 0,35	16 to 19	0,7	5 to 10	1,75 to 2,25	bd
	A2	0,10	1	2	0,05	0,03	15 to 20	— ^e	8 to 19	4	fg
	A3	0,08	1	2	0,045	0,03	17 to 19	— ^e	9 to 12	1	h
	A4	0,08	1	2	0,045	0,03	16 to 18,5	2 to 3	10 to 15	4	gi
	A5	0,08	1	2	0,045	0,03	16 to 18,5	2 to 3	10,5 to 14	1	hi
Martensitic	C1	0,09 to 0,15	1	1	0,05	0,03	11,5 to 14	—	1	—	i
	C3	0,17 to 0,25	1	1	0,04	0,03	16 to 18	—	1,5 to 2,5	—	—
	C4	0,08 to 0,15	1	1,5	0,06	0,15 to 0,35	12 to 14	0,6	1	—	bi
Ferritic	F1	0,12	1	1	0,04	0,03	15 to 18	— ^j	1	—	kl

O número 70 é uma designação de classe de propriedade, sendo referente a componente trabalhado a frio, com limite de resistência mínimo de 500 MPa, conforme tabela 2 extraída da norma BS EN ISO 3506-1:2009 (4). Na especificação não é detalhado processo de fabricação e nem tratamento térmico.

Tabela 2 – Propriedades mecânicas dos componentes de fixação, definida na norma BS EN ISO 3506-1:2009 (4)

Steel group	Steel grade	Property class	Tensile strength R_m^a min. MPa	Stress at 0,2 % permanent strain $R_{p0,2}^a$ min. MPa	Elongation after fracture A^b min. mm
Austenitic	A1, A2,	50	500	210	0,6d
	A3, A4,	70	700	450	0,4d
	A5	80	800	600	0,3d
^a The tensile stress is calculated on the stress area (see Annex A).					
^b This is determined according to 7.2.4, on the actual screw length and not on a prepared test piece.					

Para identificação de composição química, foi realizada a técnica de fluorescência de raios x. Na tabela 3, são indicadas as médias dos percentuais em massa de cada elemento para cada parafuso. De acordo com a especificação BS EN ISO 3506-1 grau A2, foi verificado que os teores de níquel dos três parafusos estavam ligeiramente abaixo do mínimo e os teores de enxofre muito acima do máximo especificado. Além disso, o teor de fósforo do parafuso 3 estava acima do máximo especificado.

Tabela 3 – Composição química dos parafusos 1, 2 e 3

Elemento	P1	P2	P3
Fe (%)	70,844	70,844	68,54
Cr (%)	17,746	17,71	15,902
Ni (%)	7,966	7,884	7,798
Mn (%)	1,95	1,892	1,882
Cu (%)	0,678	0,684	0,582
Si (%)	0,41	0,526	0,89
S (%)	0,12	0,25	0,79
V (%)	0,104	0,128	0,144
P (%)	0,052	0,0124	0,1096
Pb (%)	0,0478	0,0482	0,154
Mo (%)	0,079		0,0836
Bi (%)		0,0052	
Zn (%)		0,02	2,936
Ti (%)			0,194

2. Análise de fratura

2.1 Inspeção visual e por meio de lupa estereoscópica

Dois trechos dos parafusos enviados para análise (intitulados parafuso 1 e parafuso 2) possuíam o mesmo comprimento, sendo o terceiro trecho menor (intitulado parafuso 3), conforme observado na Foto 01. Comparando os comprimentos dos trechos enviados com os parafusos da válvula esfera similar, foi verificado que as fraturas ocorreram próximas à cabeça dos parafusos.

Verificou-se fratura de aspecto frágil, ou seja, o componente não sofreu deformação plástica macroscópica (Fotos 05 a 11).

Os parafusos estavam com um produto impregnado de difícil remoção, principalmente nos fundos dos filetes de rosca. Foi realizada limpeza com ultrassom e ainda assim não foi possível a remoção completa do produto aderido. Optou-se por não efetuar decapagem ácida para não haver risco de descaracterização das amostras antes da realização de metalografia.

Por meio de análise utilizando lupa estereoscópica, foram observadas trincas secundárias nas superfícies de fratura dos parafusos 1 e 2 (Fotos 06, 07, 08 e 09).

Nos parafusos 2 e 3 também foram observadas trincas finas adjacentes à superfície de fratura (Fotos 10 e 12) e uma trinca na superfície de um filete de rosca do parafuso 2 (Foto 10), sendo indicativo de que existiam trincas previamente à fratura.

A ausência de deformação plástica e trincas secundárias (na superfície de fratura e adjacente a ela, e nos filetes de rosca) podem ser indicativos de corrosão sob tensão. Se a falha fosse devida somente à sobrecarga, os parafusos deveriam apresentar deformação plástica significativa, especialmente se tratando de aço inoxidável austenítico. No estudo em questão, as trincas secundárias na superfície de fratura são correspondentes a ramificações da trinca de CST que levou à fratura.



Foto 05 – Fratura de aspecto frágil



Foto 06 – Parafuso 01. Superfície de fratura. Trinca secundária na superfície de fratura.



Foto 07 – Parafuso 01 – Superfície de fratura. Trinca longitudinal secundária.



Foto 08 - Parafuso 2 – Trinca secundária na superfície de fratura.



Foto 09 - Parafuso 02 – Trinca secundária.

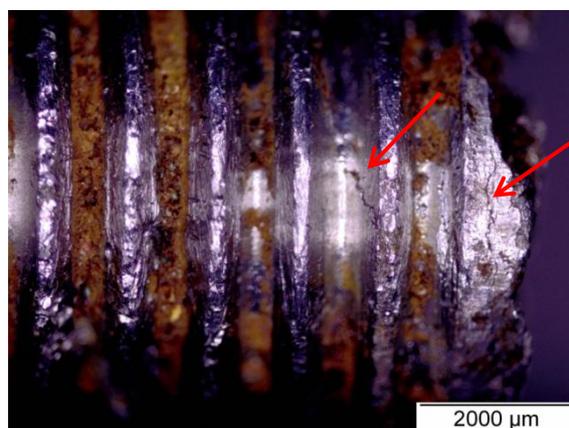


Foto 10 - Parafuso 2 – Trincas finas na região adjacente à superfície de fratura e em um dos filetes de rosca.



Foto 11 – Parafuso 3 – Superfície de fratura

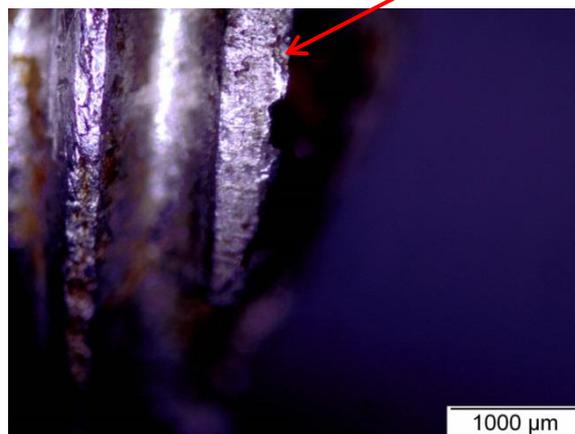


Foto 12 – Parafusos 3 – Trinca fina em região adjacente à superfície de fratura

2.2. Análise no microscópio eletrônico de varredura (MEV)

Todas as fraturas analisadas no MEV estavam com amassamento e/ou com produto aderido na superfície (Fotos 13 e 14) em praticamente toda região fraturada.

Na superfície de fratura do parafuso 3, foi possível observar uma região distinta (Região 5, indicada Foto 15). Por meio de análise com MEV, foi possível evidenciar micromecanismo de propagação por *dimples* (Foto 16) nesta região, caracterizando que o final de propagação da trinca ocorreu por sobrecarga dúctil.

Foram observadas trincas secundárias nas superfícies de fratura dos parafusos 1 e 3. Nas fotos 15 e 17 são mostradas essas características do parafuso 3.

No parafuso 1, em uma pequena região, foi possível observar fratura transgranular com características de clivagem (Foto 18). Fratura por corrosão sob tensão por cloreto em aço inoxidáveis austeníticos pode ter aspecto de clivagem.

Por meio de análise da superfície de fratura do parafuso 3 (Foto 15), é possível verificar a sequência de falha. Em uma primeira etapa, houve propagação da trinca pelo mecanismo de CST da esquerda para a direita, apresentando ramificações no sentido de propagação (trincas secundárias observadas na superfície de fratura). Após o esforço aplicado, ocorreu a fratura final do parafuso por sobrecarga dúctil (região 5, indicada na Foto 15), com micromecanismo de propagação por *dimples* (foto 16).

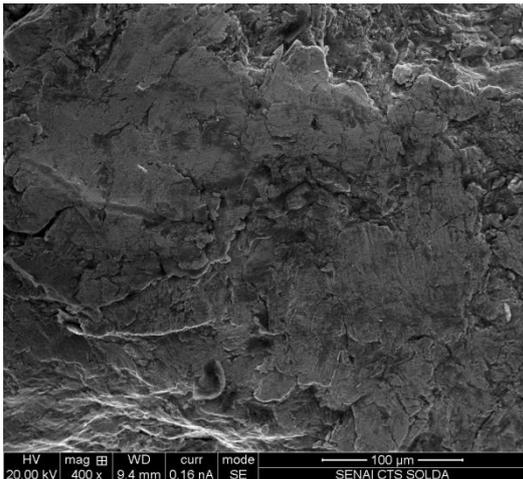


Foto 13 – Parafuso 2 – MEV - Amassamento na superfície de fratura.

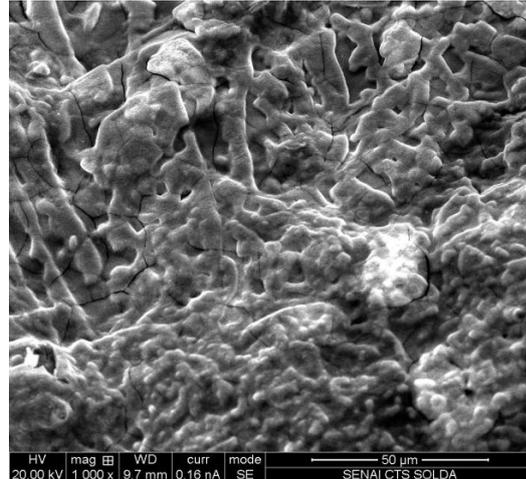


Foto 14 – Parafuso 2 - Produto depositado na superfície de fratura.

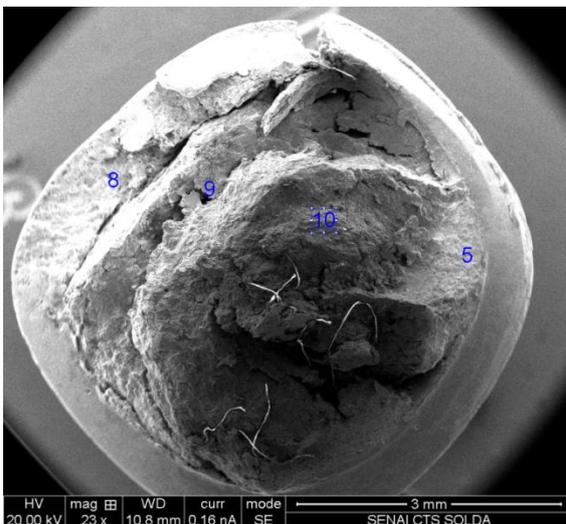


Foto 15 – Parafuso 3 – Superfície de fratura com trincas secundárias.

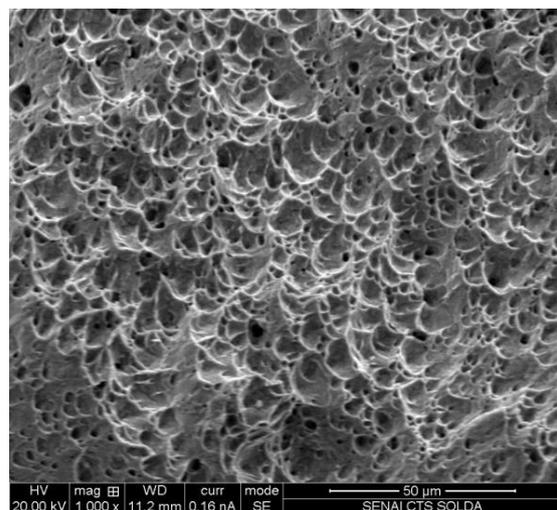


Foto 16 - Parafuso 3 – *Dimples* observados na região 5 indicada na foto anterior.

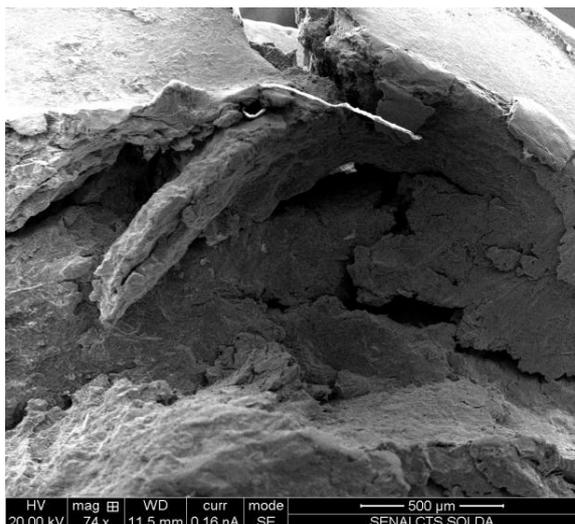


Foto 17 – Parafuso 3 - Trincas secundárias na superfície de fratura (ramificação da trinca principal que levou à fratura).

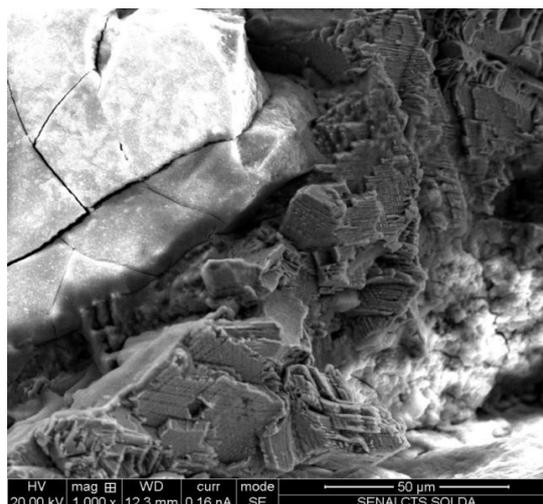


Foto 18 – Parafuso 1 – Produto aderido na região superior à esquerda e na região inferior à direita. No restante, propagação transgranular com características de clivagem.

3. Análise metalográfica

Em função do pequeno diâmetro, as amostras dos parafusos foram embutidas no sentido longitudinal e em seguida foi realizado lixamento e polimento para observação no microscópio.

3.1 Sem ataque

Foram observadas diversas trincas ramificadas em várias direções, sendo a maioria delas transversais (Fotos 19, 20, 21, 22, 24, 25, 27, 30 e 31).

Nas superfícies dos filetes de rosca havia pites de corrosão e defeitos de fabricação, como *rolling seam* (dobras de rolamento). Fotos 20, 26 e 27.

3.2 Com ataque

Foi realizado ensaio eletrolítico com ácido oxálico 10% para revelar a microestrutura e para evidenciar melhor as trincas (Fotos 23, 28, 29, 32, 33 e 34). Conforme Fotos 33 e 34 verificou-se que as trincas eram transgranulares.

Foi observada microestrutura predominantemente austenítica, com linhas de deformação (e possível martensita α'), indicando encruamento (fotos 23, 28, 29, 32, 33, 34 e 35). Verificou-se maior quantidade de grãos austeníticos com linhas de deformação e possível martensita α' próxima aos filetes de rosca (fotos 23, 28 e 32), indicando maior grau de encruamento nessa região, em função do processo de rolamento das rosca.

Foi possível verificar que os parafusos foram fabricados por rolamento, em função de o fibramento estar na direção dos filetes de rosca (Fotos 28, 29 e 32).

Trincas ramificadas e predominantemente transgranulares em aços inoxidáveis austeníticos podem ser originadas por corrosão sob tensão por cloreto.

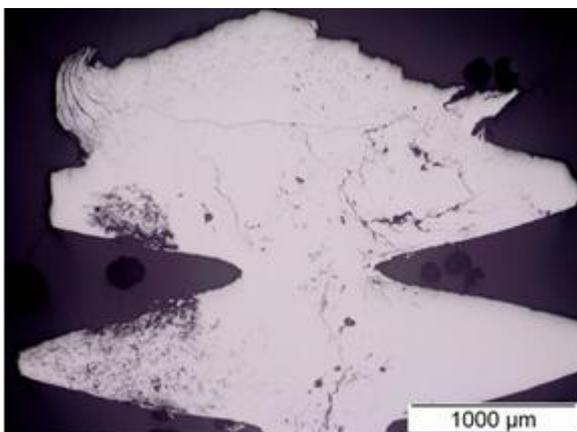
Parafuso 1

Foto 19 – Trincas ramificadas em várias direções. Trincas secundárias na superfície de fratura (ramificações da trinca principal que levou à fratura) e trincas nucleadas em outras regiões.

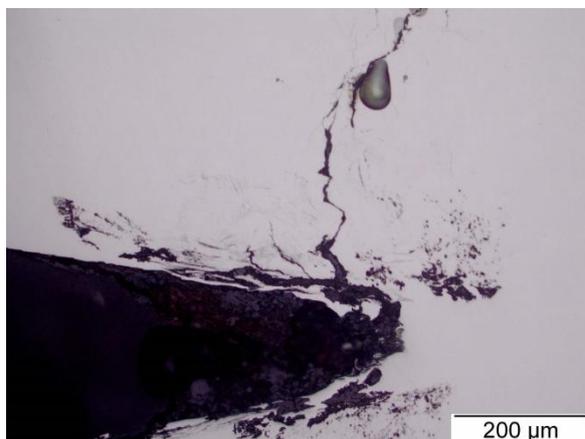


Foto 20 – Defeito de fabricação (*rolling seam*). Trincas em várias direções na região do fundo de filete de rosca.

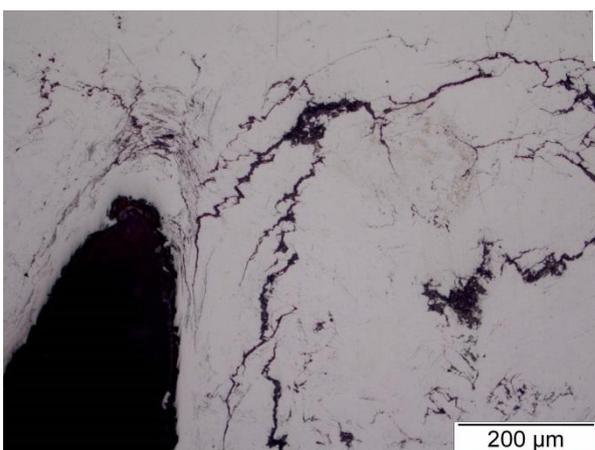


Foto 21 - Fundo do filete de rosca. Trincas em várias direções na região do fundo do filete de rosca.

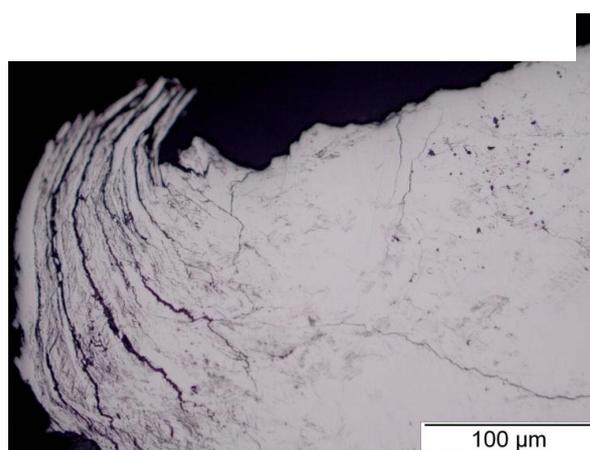


Foto 22 – Região adjacente à superfície de fratura. Trincas secundárias na superfície de fratura (ramificações da trinca principal que levou à fratura).

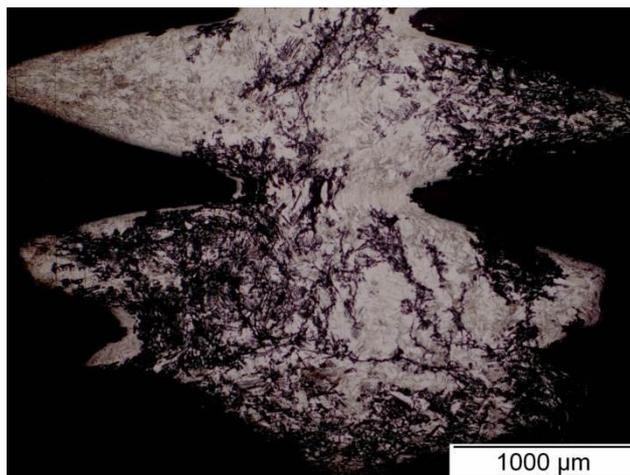


Foto 23 – Trincas ramificadas em várias direções. Microestrutura de austenita com linhas de escorregamento e possível martensita α' . Ataque eletrolítico com ácido oxálico 10%.

Parafuso 2

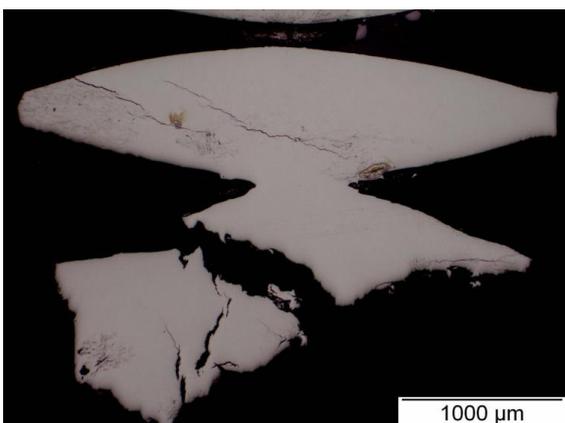


Foto 24 - Trincas secundárias na superfície de fratura e próximas às cristas de filetes de rosca.

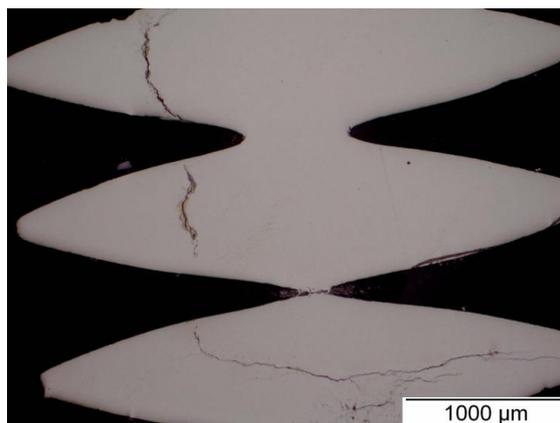


Foto 25 - Trincas em várias direções.

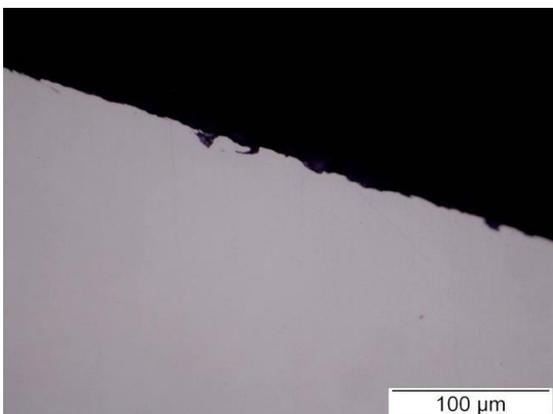


Foto 26 – Defeito de fabricação (*rolling seam*) e pites de corrosão.

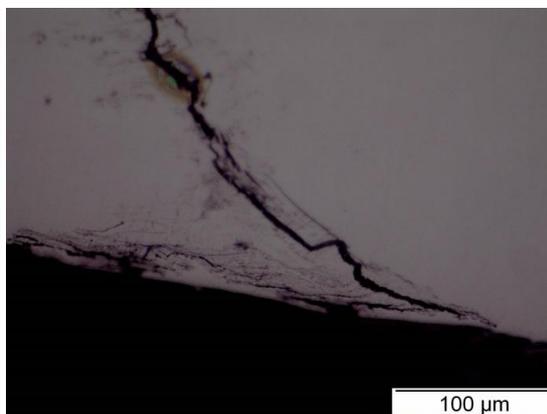


Foto 27 – Defeitos superficiais na superfície do filete de rosca e trincas que nuclearam a partir desses defeitos.

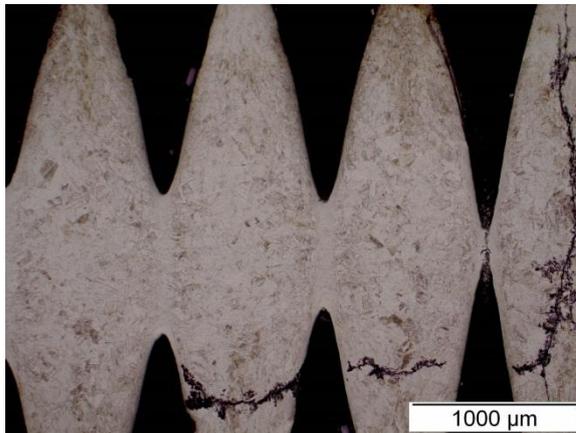


Foto 28 – Trincas ramificadas em várias direções. Observa-se que as roscas foram fabricadas por rolamento (fibras acompanhando a direção das roscas). Microestrutura de austenita com linhas de escorregamento e possível martensita α' . Ataque eletrolítico com ácido oxálico 10%.

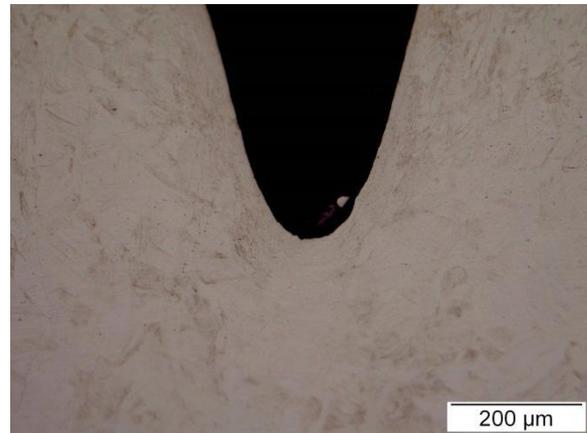


Foto 29 – Microestrutura de austenita com linhas de escorregamento e possível martensita α' . Observa-se que as roscas foram fabricadas por rolamento (fibras acompanhando a direção das roscas). Ataque eletrolítico com ácido oxálico 10%.

Parafuso 3

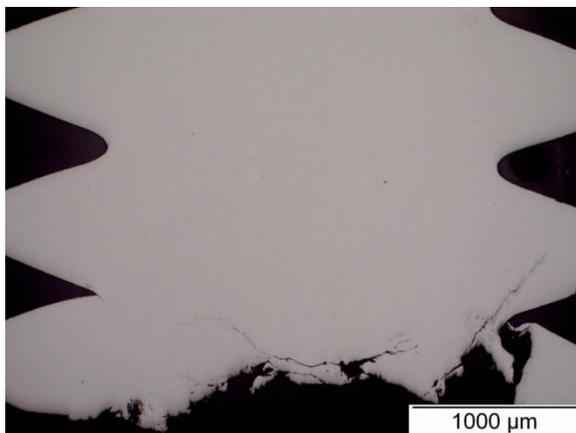


Foto 30 – Trincas secundárias na superfície de fratura (ramificações da trinca principal que levou à fratura).

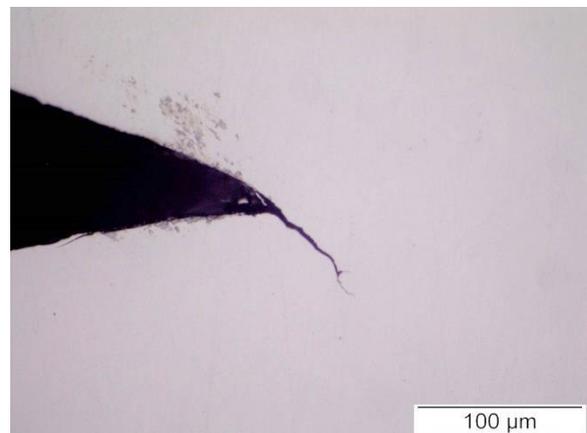


Foto 31 – Trinca nucleada em fundo de filete de rosca.

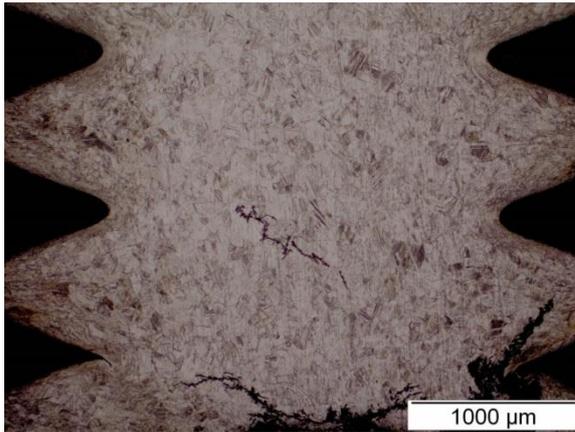


Foto 32 –Trincas em várias direções. Observa-se que as roscas foram fabricadas por rolamento (fibras acompanhando a direção das roscas). Microestrutura de austenita com linhas de escorregamento e possível martensita α' . Ataque eletrolítico com ácido oxálico 10%.

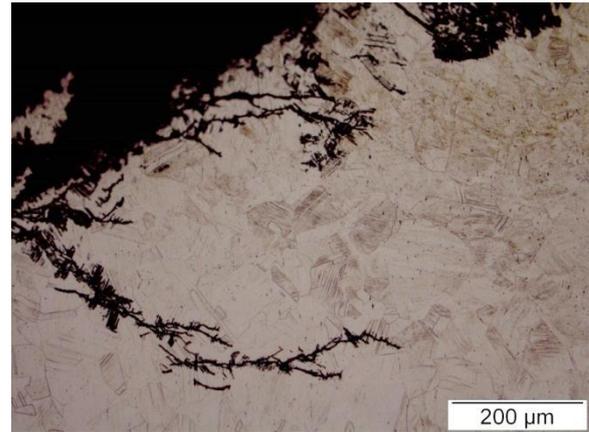


Foto 33 – Trincas transgranulares e ramificadas. Microestrutura de austenita com linhas de escorregamento e possível martensita α' .

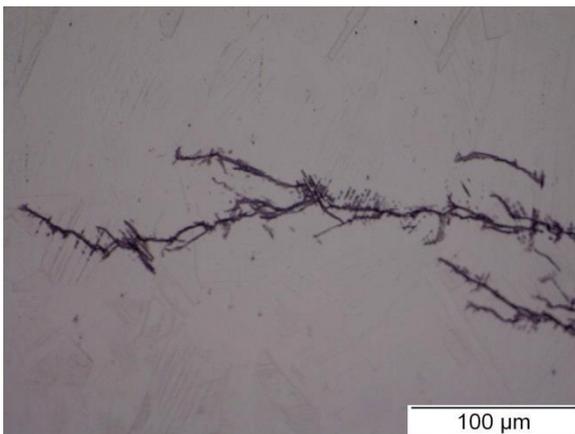


Foto 34 –Trincas transgranulares e ramificadas. Microestrutura de austenita com linhas de escorregamento e possível martensita α' .

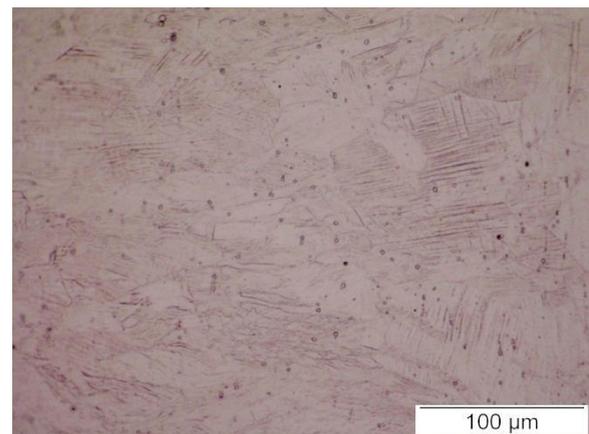


Foto 35 – Microestrutura de austenita com linhas de escorregamento e possível martensita α' .

Conclusões

- Antes da ocorrência da falha, os parafusos da válvula estavam trincados, devido à ocorrência de corrosão sob tensão por cloreto, com tensão trativa oriunda principalmente do aperto e cloreto oriundo da atmosfera marinha. Com a aplicação de pequeno esforço, ocorreu a propagação das trincas de CST, levando à falha por sobrecarga dúctil.
- Pites de corrosão e defeitos de fabricação nos filetes de rosca favoreceram a nucleação de trincas de CST. Entretanto, havia trincas que não estavam associadas a pites de corrosão ou defeitos de fabricação.
- A composição química do material não estava de acordo com o especificado pela BS EN ISO 3506-1 grau A2 (especificação dos parafusos da válvula similar à que falhou). O elevado teor de enxofre, levando a formação de inclusões de sulfetos, deve ter favorecido a corrosão localizada e, conseqüentemente, a nucleação de trincas de CST. Além disto, possível martensita α' , em função do encruamento também pode ter levado a um processo de corrosão seletiva localizada, favorecendo a nucleação de trincas de CST.
- O rolamento das roscas introduz tensões compressivas, o que dificulta a nucleação de trincas de corrosão sob tensão. Portanto, o torque aplicado gerou tensões trativas elevadas o suficiente para superar as tensões residuais compressivas geradas pelo rolamento, propiciando a ocorrência de CST.
- As frestas existentes entre o corpo da válvula e os parafusos podem ter levado um acúmulo de eletrólito, aumento localizado do teor de cloreto e ocorrência de corrosão por célula oclusa nestas regiões. Todos estes fatores podem ter favorecido a ocorrência de CST por cloreto. Além disto, os primeiros filetes de rosca são os mais tensionados, em função do torque. Possivelmente, a falha ocorreu próximo às cabeças dos parafusos e não das porcas (onde também existia fresta), em função do maior acúmulo de graxa próximo às porcas, isolando esta região do meio corrosivo. Um acúmulo de graxa no fundo dos filetes de rosca pode ter isolado essa região e, com isso, ter favorecido maior número de trincamentos em regiões próximas às cristas dos filetes de rosca, conforme observado na micrografia.

Referências bibliográficas

- (1) PELLICCIONE, A.S., MORAES, M.F., GALVÃO, J.L.R., MELLO, L.A., DA SILVA, E.S., Análise de Falhas em Equipamentos de Processo – Mecanismos de Danos e Casos Práticos, 2ª edição revista, 2014, Editora Interciência
- (2) API 571 – Damage Mechanisms Affecting Fixed Equipment in the Refining Industry, Second Edition, 2011
- (3) Chloride stress corrosion cracking in austenitic stainless steel, Prepared by the Health and Safety Laboratory for the Health and Safety Executive 2011, <http://www.hse.gov.uk/research/rrpdf/rr902.pdf>, acesso em janeiro de 2016.
- (4) BS EN ISO 3506-1:2009 - Mechanical properties of corrosion-resistant stainless steel fasteners