

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós – Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

PPGEM

“Medição da Camada de Óxidos em Tubos de Superaquecedores de Caldeiras Aquatubulares por Ultrassom”

Rubem Manoel de Braga

Tese para Obtenção do Título de Doutor em Engenharia

Porto Alegre

2009

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós – Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

PPGEM

“Medição da Camada de Óxidos em Tubos de Superaquecedores de Caldeiras Aquatubulares por Ultrassom”

Rubem Manoel de Braga

Engenheiro Metalúrgico

Mestre em Engenharia

Trabalho realizado no Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGEM), como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre

2009

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do título de Doutor em Engenharia, área de concentração em Ciência e Tecnologia dos Materiais, e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Programa de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Afonso Reguly – UFRGS – RS.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. André Ronaldo Froelich UNISINOS - RS

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker – UFRGS – RS

Prof. Dr. Thomas Gabriel Rosauo Clarke – UFRGS - RS

Prof. Dr. Carlos Perez Bergmann
Coordenador do PPGEM

Dedico esta conquista à minha família pela compreensão e incentivo durante toda a minha vida.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Afonso Reguly, pela amizade, confiança, e orientação;

Ao Prof. Dr. Telmo R. Strohaecker pela amizade, apoio e ensinamentos;

Ao Prof. Dr. Bernardini pela sugestão desse assunto e apoio para a tese,

Ao Prof. Dr. André Froelich pela amizade e contribuição nesse trabalho;

À CGTEE em especial ao Eng. Antônio Siqueira e Inspetor de Equipamentos Flávio Avancini pelo apoio e cooperação para esse trabalho;

À COPESUL, em especial ao Eng. Luiz Carlos Greggianin pelo apoio e cooperação para esse trabalho;

À TRACTEBEL, em especial ao Eng. Luiz Fillippi pelo apoio e cooperação para esse trabalho;

Aos amigos do PPGEM e UFRGS, em especial a Beatriz e Aldoni pelo incentivo e cooperação;

Aos colegas e ex-colegas do LAMEF, em especial para: Gilnei, Rosa, Liane, Cerviéri, Susi e estagiários que participaram desses trabalhos Amon Reolon, Roberto Ramos, Filipe Goettems e Felipe Germano;

Ao ex-estagiário Jurani Júnior in memoriam;

Aos amigos Jorge Braz e Mario Wolfart pelo apoio, e amizade;

Ao Dr. Carlos Martins que, apesar de eventuais discordâncias, em várias ocasiões me ajudou;

Ao CNPq, FINEP, CAPES e ANP pelo apoio financeiro e confiança na pesquisa brasileira.

“Cada degrau que subimos é com base no conhecimento desenvolvido anteriormente por outros e nos ensinamentos daqueles que já subiram esse degrau ou simplesmente se dispuseram a nos ajudar e incentivar.”

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Desenho esquemático de uma caldeira flamatubular. Os gases passam pelo lado interno dos tubos [4].	4
Figura 2: Desenho esquemático com os componentes básicos de uma caldeira aquatubular com tubulão inferior e superior [41].	5
Figura 3: Ocorrências no fluxo de água-vapor num tubo vertical de parede d'água [4].	9
Figura 4: Tipos de fluxos de água-vapor que ocorrem num tubo vertical da fornalha [4].	10
Figura 5: Aspecto micrográfico das camadas de wustita (FeO), magnetita (Fe_3O_4) e hematita (Fe_2O_3) num aço com 1% de carbono exposto ao oxigênio a 700°C [9].	16
Figura 6: Diagrama Ferro-Oxigênio [9]. Com baixos teores de oxigênio apenas a magnetita pode existir abaixo de 570° . Acima dessa temperatura começa a aparecer a wüstita. Somente com altos teores de oxigênio (27,8%) se forma a hematita [9].	17
Figura 7: Magnetita não protetora formada em multicamadas em amostra de tubo de Caldeira.	22
Figura 8: Trincas devido à difusão do hidrogênio e formação de metano na parede de um tubo de caldeira.	25
Figura 9: Tensões e modos de falha em camadas de óxidos que crescem em superfícies curvas côncavas [18].	29
Figura 10: Trincas e lascamentos causados por tensões compressivas de óxidos pelos Modos 1 e 2 [18].	31

Figura 11: Espessura da camada de magnetita calculada pela Equação 1 em função do tempo e temperatura para temperaturas de 300, 350 e 400°C.....	33
Figura 12: Espessura da camada de magnetita calculada pela Equação 1 em função do tempo e temperatura para temperaturas de 450, 500, 550 e 600°C.	34
Figura 13: Vida remanescente de um tubo de aço ASTM A335 Gr. P22 em função da espessura da camada de óxido [6]	36
Figura 14: Previsão de vida remanescente de tubulações de caldeiras com base na classificação de microvazios e microtrincas [2].....	42
Figura 15: Ecograma do ensaio pulso-eco, no qual é emitida uma onda mecânica e detectado o eco do refletor [38].....	46
Figura 16: Transdutor normal monocristal do tipo utilizado nesta tese [38].....	49
Figura 17: Transdutor angular visto em corte. Esse tipo de transdutor não é utilizado para medir espessura [38].....	49
Figura 18: Transdutor duplo cristal [20].	51
Figura 19: Transdutor com multicristais (phased-array). Nessa configuração equivale a um transdutor angular [39].	52
Figura 20: Zonas definidas para o feixe sônico de um transdutor normal. O ensaio deve ser realizado após o campo próximo e as melhores condições de ensaio se situam no campo distante [38].	53
Figura 21: Relações entre diâmetro do transdutor, divergência do feixe sônico e distância focal [40].....	54
Figura 22: Redução (lado esquerdo) ou amplificação (lado direito) de um sinal de ultrassom em função da variação do ganho em dB.....	57

Figura 23: Desenho esquemático de um feixe sônico com onda longitudinal incidindo com ângulo θ_{Li} no meio 1 e passando para o meio 2, no qual são geradas duas ondas refratadas, sendo uma longitudinal e outra transversal (θ_{Lr} e θ_{Tr}).	58
Figura 24: Ensaio de ultrassom com varredura tipo B-Scan [40].	61
Figura 25: Ensaio de ultrassom com varredura tipo C-Scan [20].	61
Figura 26: Camada interna de óxidos de um tubo de caldeira observada no exame micrográfico.	65
Figura 27: Ecograma obtido ao medir a lâmina com 0,3mm de espessura.	70
Figura 28: Ecograma obtido ao medir a lâmina do calibre com 0,2mm de espessura.	71
Figura 29: Ecograma obtido ao medir a lâmina do calibre com 0,15mm de espessura.	71
Figura 30: Ecograma obtido ao medir a lâmina do calibre com 0,1mm de espessura. Essa medida não pôde ser realizada, o que indica que o limite da sensibilidade fica entre 0,10 e 0,15mm.	72
Figura 31: Medições da espessura da lâmina em função da amplitude do sinal com ganho mantido constante a 37,3dB.	73
Figura 32: Amostra de tubo do superaquecedor .da caldeira rompido em serviço.	75
Figura 33: Desenho esquemático mostrando o transdutor posicionado na superfície externa e os diversos percursos sônicos correspondentes.	77
Figura 34: Desenho esquemático mostrando o ecograma do ensaio, com ampliação da tela (zoom) na região da camada.	79
Figura 35: Desenho esquemático mostrando de onde foram extraídos os corpos de prova para exame micrográfico.	81

Figura 36: Medição da espessura de camada de magnetita da amostra identificada por S64T5.....	83
Figura 37: Medição da espessura de camada de magnetita da amostra identificada por S65T6.....	84
Figura 38: Medição da espessura de camada de magnetita da amostra identificada por S61T4.....	84
Figura 39: Medição da espessura de camada de magnetita da amostra identificada por S50T10.....	85
Figura 40: Medição da espessura de camada de óxido da Amostra S50T10 no Epoch 37DL.....	86
Figura 41: Camada de óxidos da amostra S68T2 com 158 μ m, observando-se a boa aderência ao metal base.....	88
Figura 42: Camada de óxidos no lado do vapor com 168 μ m da amostra S65T6, observando-se trincas e descolamento da camada.....	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Faixas de Pressão para Caldeiras Flamatubulares e Aquatubulares [8]. ..	10
Tabela 2: Mecanismos de Falha para Tubos de Caldeiras [2].	13
Tabela 3: Propriedades da magnetita	26
Tabela 4: Expressões para a cinética de crescimento de óxidos em aços Cr-Mo	32
Tabela 5: Espessura da Camada de Magnetita Calculada pelas Equações 1, 2 e 3.	35
Tabela 6: Técnicas de Inspeção e Principais Mecanismos de Falhas Esperados em Função da Área da Caldeira Avaliada [6]	39
Tabela 7: Frequência do Transdutor em Função da Aplicação. [24]	56
Tabela 8: Espessuras das Camadas de Óxidos Mostradas na Figura 26.	66
Tabela 9: Limites para Espessura de Camada de Óxidos em Caldeiras	68
Tabela 10: – Valores de Amplitude em Função da Espessura da Lâmina.....	72
Tabela 11: Valores Médios da Espessura de Camadas de Magnetita Medidas por Ultrassom com Aparelho Convencional (Epoch-4):	85
Tabela 12: Valores Médios da Espessura de Camadas de Óxido Medidas por Ultrassom com Aparelho Especializado (37-DL).....	86
Tabela 13: Espessura das Camadas de Óxidos Medida por Metalografia	87
Tabela 14: Valores médios da espessura de camadas de óxidos	89

LISTA DE EQUAÇÕES

$\log x = 0,00022(T + 460)(20 + \log t) - 7,25$ Equação 1 [15]	32
$\log x = -7,1438 + 2,1761 \times 10^{-4} T(20 + \log t)$ Equação 2 [6]:.....	32
$\log x = -6,8398 + 2,83 \times 10^{-4} T(13,62 + \log t)$ Equação 3 [6]:.....	32
$A = 1 - \left(1 - \frac{t}{t_r}\right)^{(\lambda'-1)/n\lambda'}$ Equação 4:	43
$2d = vt$ Equação 5	44
$V = \lambda F$ Equação 6	52
$N = \frac{D^2 F}{4V}$ Equação 7.....	55
$NIS = 20 \log \frac{A}{A_0}$ Equação 8	56
$\frac{V_{Li}}{\text{sen } \alpha} = \frac{V_{Lr}}{\text{sen } \theta_{Lr}} = \frac{V_{Tr}}{\text{sen } \theta_{Tr}}$ Equação 9.....	58
$\theta_{Tr} = \text{sen}^{-1} \left\{ \frac{V_T}{2730} \text{sen} \left[\text{sen}^{-1} (0,845 \cdot \text{sen } \theta_{\text{transdutor}}) \right] \right\}$ Equação 10	59
$e = E_{IOV} - EI_{IOA}$ Equação 11	77
$R = \frac{(Z_2 - Z_1)^2}{(Z_2 + Z_1)^2}$ Equação 12	78
$T = 1 - R$ Equação 13.....	78

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A	Amplitude final do sinal
A_0	Amplitude inicial do sinal
ASME	American Society of Mechanical Engineers
ASTM	American Society of Testing Materials
BI	tubulão inferior
BS	tubulão superior
D	diâmetro do cristal
ECO	economizador
EE	eco de entrada
EI_{OA}	eco da interface entre a camada de óxido e o aço
EI_{OV}	eco da interface entre a camada de óxido e o vapor
Gr.	Grau
M1	meio 1
M2	meio 2
MEV	microscópio eletrônico de varredura
N	distância do campo próximo
NIS	Nível de intensidade do sinal
PA	parede d'água
Q	queimador
R	energia refletida
RF	rádio frequência
SH1	superaquecedor 1
SH2	superaquecedor 2
SH3	superaquecedor 3
SHF	superaquecedor final
V_{Li}	velocidade da onda longitudinal incidente no meio 1
V_{Lr}	velocidade da onda longitudinal refratada no meio 2
V_{Tr}	velocidade da onda transversal refratada no meio 2
X	espessura da camada de óxido em mils
Z_1	impedância acústica do meio 1
Z_2	impedância acústica do meio 2
α	ângulo da onda incidente no meio
\varnothing_{min}	menor diâmetro de descontinuidade detectável
θ_{Lr}	ângulo da onda longitudinal refratada no meio 2
θ_{Tr}	ângulo da onda transversal refratada no meio 2
λ	comprimento de onda

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	V
LISTA DE FIGURAS.....	VII
LISTA DE TABELAS.....	XI
LISTA DE EQUAÇÕES	XII
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	XIII
RESUMO.....	XVI
1 Introdução	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	2
2.1 Caldeiras	2
2.1.1 Caldeiras flamotubulares (fumotubulares ou caldeira de “tubo de fogo”). 3	
2.1.2 Caldeiras aquatubulares.....	4
2.1.3 Fluxo de água-vapor num tubo vertical na fornalha.....	8
2.1.4 Mecanismos de degradação de caldeiras aquatubulares.....	11
2.2 Magnetita em caldeiras aquatubulares.....	14
2.2.1 Formação de óxidos de ferro na superfície dos aços ao carbono e baixa liga a altas temperaturas (acima de 570°C):	14
2.2.2 Camadas de óxidos de ferro formadas a temperaturas inferiores a 570°C na presença de água ou vapor em tubos de caldeiras:	18
2.2.3 Propriedades da magnetita	25
Oxidação em superfícies curvas:	28
Falhas por tensão de camadas de óxidos.....	28
2.3 Relação entre a camada de magnetita, o tempo e a temperatura de operação do equipamento:.....	31
2.4 Técnicas de inspeção de caldeiras	38
2.4.1 Escolha das técnicas em função do tipo de dano.....	38
2.4.2 Métodos Metalográficos de Avaliação da Vida Residual	40
2.5 Ensaio de ultrassom	44
2.5.1 Generalidades	44
2.5.2 Transdutores:.....	48
2.5.3 Conceitos teóricos básicos do ensaio de ultrassom:.....	52
2.5.4 Tipos de Ensaios de Ultrassom	59
2.6 Medição de espessuras de camadas por ultrassom	63
2.7 Medição da camada de óxido por exame micrográfico – Método Destrutivo 64	
2.8 Limites práticos para a espessura de camadas de óxidos	67
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	69
3.1 Experimentos preliminares com ultrassom.....	69
3.2 Metodologia	74
3.2.1 Amostras utilizadas	74
3.2.2 Metodologia para a medição de camada por ultrassom com aparelho convencional	76

3.2.3	Metodologia para a medição de camada por ultrassom com aparelho especializado.....	80
3.2.4	Metodologia para a medição de camada por metalografia	80
3.2.5	Cálculo da temperatura média de operação do tubo.....	81
4	RESULTADOS	83
4.1	Medições da camada de óxidos com aparelho universal de ultrassom:	83
4.2	Medição das camadas com aparelho especializado de ultrassom:.....	86
4.3	Medições da espessura de camadas por metalografia:.....	87
4.4	Cálculo da temperatura média de operação com base na espessura da camada de óxidos:	89
5	DISCUSSÃO	90
6	CONCLUSÕES:	93
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS:.....	95
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:	96

RESUMO

O principal objetivo desse trabalho foi *desenvolver um procedimento de medição para a espessura da camada de óxidos do interior de tubos de caldeiras aquatubulares utilizando o ensaio de ultrassom*. A fim de confirmar os resultados das medições por ultrassom foram também feitas medições dessas camadas por metalografia e, com base nos seus valores, foram calculadas as temperaturas médias de operação dos tubos e comparadas com a temperatura de projeto prevista. A medição da espessura dessa camada de óxidos faz parte de uma técnica para buscar informações das condições operacionais do tubo, uma vez que existe uma relação matemática entre a **espessura** dessa camada, o **tempo** e a **temperatura** de operação do tubo. Esse trabalho teve uma grande ligação com a prática, pois foi desenvolvido para ser aplicado como uma técnica para auxiliar na avaliação das causas de ruptura dos tubos do superaquecedor de uma caldeira em operação. Os estudos descritos nesse trabalho, feitos com amostras retiradas de uma caldeira e com base em informações de tempo de operação fornecidos pela empresa proprietária da caldeira, permitiram confirmar que é possível medir camadas de magnetita a partir de valores entre 0,10 e 0,15mm (100 e 150 μ m) por ultrassom, no entanto para as condições práticas de campo é mais seguro considerar o valor limite mínimo de 0,20mm (200 μ m). Foi constatado também que a medição de espessura da camada de óxido em um lote de tubos por meio do ensaio de ultrassom necessita ser confirmada em ao menos uma amostra de tubo por meio do exame metalográfico. Isso se deve ao fato que o exame metalográfico confirma ou refuta os resultados do ultrassom e permite obter várias informações adicionais importantes sobre o tipo de camada e microestrutura do material.

Palavras chaves: Ultrassom, óxidos, magnetita, caldeiras

ABSTRACT

The main aim of this work was to *develop a thickness measurement procedure for the internal oxide layer thickness of aquatubular boilers tubes by means of ultrasound test*. To confirm the measurement results by ultra-sound were also made layer measurements by means of metallography and, based on these values, the medium operation temperatures were calculated and compared with the temperatures of the project. The measurement of the oxide layer is part of a technique to obtain information about the operational conditions of the tube, because there is a mathematical relationship between the **thickness** of the layer, the **time** and the **temperature** of tube operation. This work was performed on samples extracted from an industrial boiler and could be used as a tool to aid in the analysis of superheater tubes that fail in service. The operational time data of the boiler was obtained from the industry and confirmed that it is possible to measure oxide layers from values between 0,10mm and 0,15mm (100µm and 150µm) by means of ultrasound testing, but for the practical field conditions it is more secure to consider the minimum limit value 0,20mm (200µm). It was also verified that the oxide layer thickness measurement of a lot of tubes by means of ultra-sound need to be confirmed in at least one tube sample by means of metallographic exam. This is due the fact that metallographic exam confirms or refutes the ultrasound test results and permits several additional important information about the layer type and material microstructure.

Key words: ultrasound – magnetite – oxide – boilers

1 Introdução

A avaliação de componentes tubulares de caldeiras é um dos principais parâmetros para se conhecer o grau de comprometimento das zonas quentes desse tipo de equipamento. Sendo os tubos os componentes que mais estão sujeitos a rupturas em serviço, o seu estudo é uma das principais premissas para evitar paradas não programadas da caldeira devido a rupturas dos mesmos.

Há diversos métodos para avaliar o grau de integridade de componentes tubulares de caldeiras, porém todos utilizam o mesmo parâmetro para avaliação: o *grau de degradação metalúrgico ou por corrosão dos tubos*, que é a principal causa das rupturas.

Os métodos mais seguros para essa avaliação e tradicionalmente utilizados para avaliar tubos de caldeiras envolvem a retirada de amostras para exame visual, análise metalográfica e ensaios de fluência [15]. As principais limitações desses métodos tradicionais são: a *dificuldade* para a retirada de amostras, que exige cortes de trechos de tubos, que têm que ser posteriormente substituídos por outros e a *demora* para obter os resultados das análises.

Um método alternativo muito utilizado é a execução de réplicas metalográficas, que permitem uma avaliação metalúrgica de uma área da superfície do tubo. Esse método não exige a retirada de amostra, no entanto é um ensaio caro e demorado para ser realizado numa quantidade suficiente de tubos. Sua informação é o grau de deterioração do tubo por fluência, o qual pode ser avaliado por comparação com um gráfico segundo Neubauer and Wedel [1]. Tem a desvantagem de, às vezes, o tubo estar aparentemente íntegro na superfície e praticamente em final de vida útil devido à corrosão na parte interna, como tem ocorrido em alguns casos práticos.

O método alternativo estudado nessa tese se baseou no fato de que a espessura da camada interna de óxidos, particularmente a magnetita, pode ser utilizada como um parâmetro para se avaliar tanto a condutividade térmica do tubo quanto seu grau de comprometimento [2]. O ultrassom é um ensaio não destrutivo rápido e confiável que torna possível medir camada de óxidos em um grande número de tubos, com baixo custo comparado com os métodos tradicionais.

O ultrassom apresenta a vantagem de seu baixo custo e de permitir uma grande amostragem com pouco tempo de ensaio quando comparado aos demais métodos. A dificuldade desse método está no desenvolvimento de técnicas e

procedimentos confiáveis de medições da camada interna de óxidos por ultrassom utilizando aparelhos convencionais de inspeção para manutenção, sendo este o objetivo desse trabalho.

O trabalho inicia descrevendo os tipos de caldeiras industriais aquatubulares de grande porte utilizadas na indústria de geração térmica de energia elétrica, petroquímica e química. A seguir, estuda a formação da magnetita no lado interno desses tubos em contato com a água ou vapor, cuja finalidade é proteger a parede interna do tubo contra a corrosão.

São estudadas também as propriedades químicas e físicas da camada de magnetita e sua influência na vida remanescente dos tubos, verificando-se qual a espessura limite para os tubos de baixa liga utilizados nas caldeiras em estudo a partir da qual se recomenda a limpeza química ou substituição dos tubos. O fato de se estudar a magnetita é por ser ela principal óxido do interior dos tubos de caldeiras aquatubulares. Em geral estão presentes também outros óxidos de ferro, porém sem um estudo específico como ocorre para a magnetita. A bibliografia também se refere principalmente à magnetita no interior de tubos de caldeiras, englobando todos os demais óxidos.

O foco desse trabalho foi a *medição da camada de óxidos por ultrassom*, que corresponde à parte experimental do trabalho. As amostras utilizadas foram extraídas do Superaquecedor 1 de uma caldeira utilizada em indústria termelétrica que apresentou diversas ocorrências de rupturas de tubos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Caldeiras

Caldeiras são equipamentos utilizados para a geração de vapor de água por meio da combustão em condições controladas de combustíveis sólidos, líquidos ou gasosos. São sempre equipamentos auxiliares ou de utilidades, que é o termo utilizado na indústria, pois o vapor gerado é conduzido por tubulações até outros equipamentos e utilizado de várias formas como, por exemplo:

- *Energia térmica* em processos industriais de trocas térmicas em indústrias químicas e petroquímicas;

- *Energia mecânica*, a fim de acionar outros equipamentos como turbo-compressores e turbogeradores;

- *Vapor de diluição* em processos químicos.

Exemplos característicos desses equipamentos industriais que utilizam vapor são os turbogeradores e turbocompressores. Os turbogeradores são utilizados nas usinas termelétricas para transformar o vapor em energia mecânica numa turbina e essa acionar geradores de energia elétrica. Há também os turbocompressores, utilizados nas petroquímicas, nos quais o vapor é transformado diretamente em energia mecânica para comprimir gases em processos termoquímicos industriais.

As caldeiras são equipamentos especializados e o seu projeto sempre leva em consideração o tipo de aplicação do vapor, que por sua vez define o volume e pressão necessários. As caldeiras são classificadas quanto ao tipo de troca térmica que ocorre na câmara de combustão em fumotubulares e aquatubulares.

Nas fumotubulares a água passa pelo lado externo dos tubos e os gases da combustão pelo lado interno. São menores e produzem no máximo 30t/h de vapor a 25kgf/cm² [4]. Esse tipo de caldeira é muito utilizado em indústria alimentícia e hospitais.

Nas aquatubulares a água passa pelo lado interno dos tubos e os gases da combustão pelo lado externo. Essas caldeiras são de grande porte e produzem grandes volumes de vapor a alta pressão, podendo chegar a 2500t/h de vapor a 350kgf/cm² de pressão [4]. No Brasil essas caldeiras de alta pressão chegam atualmente no máximo a um volume de 1110t/h de vapor a 180kgf/cm² de pressão e 536°C de temperatura numa usina termelétrica existente no sul do país.

2.1.1 Caldeiras flamatubulares (fumotubulares ou caldeira de “tubo de fogo”).

As caldeiras flamatubulares, conhecidas ainda como caldeiras fumotubulares ou caldeiras de tubo de fogo, possuem uma fornalha na qual é queimado um combustível que passa pelo lado interno dos tubos, enquanto a água passa pelo lado externo.

As caldeiras flamatubulares (Figura 1) são utilizadas em aplicações onde o volume, pressão e temperatura do vapor são mais baixos, como por exemplo na indústria de alimentos e em hospitais. São caldeiras de baixa produção e pressão,

em geral limitadas a 30t/h de vapor a 25kgf/cm² de pressão e com temperaturas de vapor inferiores a 350°C [4].

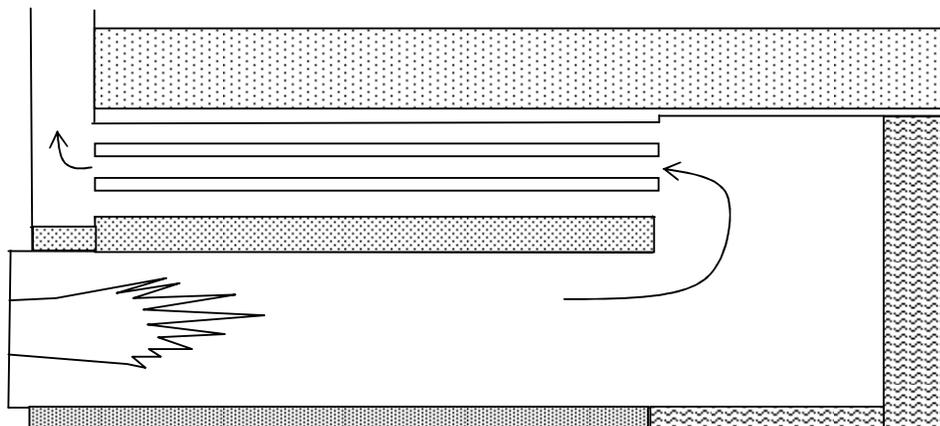


Figura 1: Desenho esquemático de uma caldeira flamotubular. Os gases passam pelo lado interno dos tubos [4].

Esse tipo de caldeiras, devido às temperaturas e pressões mais baixas, não apresentam muitos problemas de materiais se forem operadas corretamente e a água bem tratada. Os maiores problemas ocorrem devido a tratamento incorreto da água e falhas de manutenção ou operação, principalmente falta de água por queda de bomba. Os problemas de explosão desse tipo de caldeiras eram comuns antigamente, porém a legislação de segurança industrial exigiu cada vez mais tecnologia de inspeção, manutenção, treinamento de operadores e dispositivos eletrônicos de segurança. Isso fez com que os acidentes com esse tipo de caldeira fossem diminuindo a cada ano, pois quase todos os acidentes eram devido a falhas humanas de manutenção, operação e inspeção.

2.1.2 Caldeiras aquatubulares

As caldeiras aquatubulares possuem uma fornalha para a queima do combustível, que pode ser sólido, líquido ou gasoso. Em toda a volta dessa fornalha está a “parede d’água”, constituída por tubos pelos quais passa a água que é

aquecida até vaporizar. Nessas caldeiras, ao contrário das fumatubulares, o combustível passa pelo lado externo dos tubos, enquanto a água passa pelo lado interno.

As caldeiras aquatubulares são utilizadas em aplicações onde o volume, pressão e temperatura do vapor são altos, tendo como exemplos típicos a indústria de geração térmica de energia elétrica, indústria petroquímica e de papel. As caldeiras aquatubulares de grande porte e alta pressão produzem grandes volumes de vapor (até 2500t/h) a alta pressão (até 350kgf/cm²) e temperatura (até 600°C).

A Figura 2 é um desenho esquemático de um tipo de caldeira aquatubular. Nessa caldeira existem dois tubulões, o superior e o inferior. Existem, no entanto, caldeiras que possuem somente o tubulão superior e até caldeiras que não possuem nenhum tubulão, as chamadas caldeiras de passe único.

A caldeira avaliada neste estudo possui o tubulão e coletores inferiores.

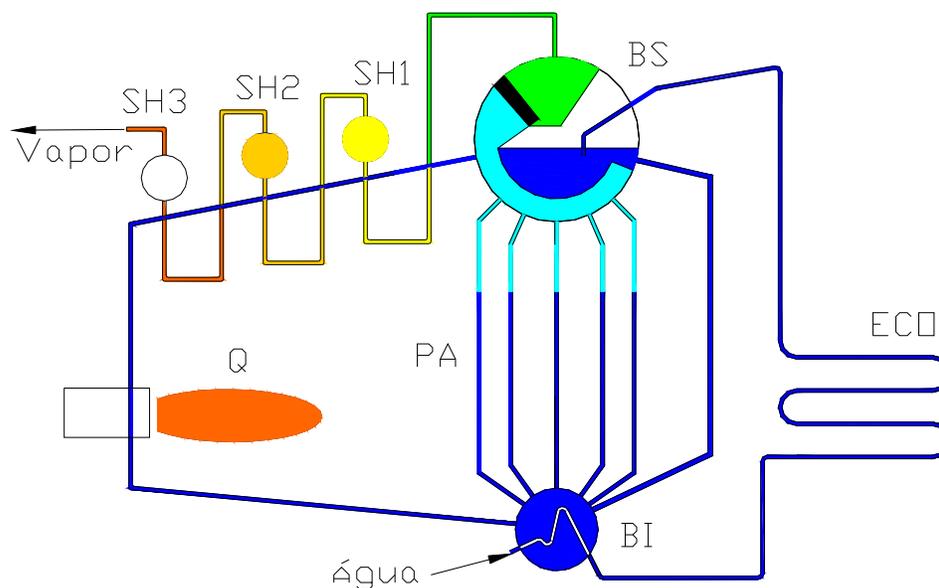


Figura 2: Desenho esquemático com os componentes básicos de uma caldeira aquatubular com tubulão inferior e superior [41].

A caldeira do desenho esquemático mostrado na Figura 2 apresenta os seguintes principais componentes:

- Economizador (ECO): Sistema por onde a água passa antes de entrar no tubulão e é pré-aquecida através da troca térmica com os gases quentes que saem da fornalha, passam pelos superaquecedores e são limpos nos precipitadores (no caso do carvão). Após o economizador os gases entram na chaminé, onde quanto menor a temperatura dos gases melhor o aproveitamento do calor;
- Tubulão ou balão superior (BS): Recebe a água pré-aquecida do economizador e distribui para o tubulão inferior (BI) ou coletores inferiores por termosifão, ao mesmo tempo que recebe o vapor úmido das paredes d'água (PA) e faz o processo de secagem do mesmo, juntando as gotículas d'água à água de alimentação e enviando o vapor seco aos superaquecedores (SH). No tubulão superior tem ainda o depósito de "lama", que retém os diversos detritos de produtos de tratamento d'água e corrosão do sistema em chicanas, evitando assim a sua recirculação ou envio até as turbinas ou outro tipo de aplicação. Essas chicanas têm que ser periodicamente limpas para possibilitar a eficiência do sistema. As caldeiras com tubulão possuem uma inércia relativamente alta, motivo pelo qual as caldeiras sem tubulão ou de passe único, com resposta mais rápida, são utilizadas nos casos em que o ciclo pode variar significativamente conforme o horário, como em termoelétricas que possuem maior demanda em horários de pico;
- Tubulão ou balão inferior (BI): Recebe a água que desce do tubulão superior através dos tubos de descida. Nos projetos atuais o tubulão inferior é pouco utilizado em caldeiras, sendo substituído por coletores;
- Parede d'água (PA): Está montada ao redor da fornalha (nas laterais as Paredes Norte, Sul, Leste e Oeste, em cima a Parede Superior ou Teto e em baixo a Parede Inferior. É através dela que a água pré aquecida passa até se transformar em vapor úmido ou condensado, o qual é enviado ao tubulão superior para ser retirada a umidade. Na parede d'água a troca térmica com o combustível ocorre mais por radiação e a água se transforma em vapor numa altura bem definida, na qual a temperatura aumenta significativamente, conforme será visto mais adiante;
- Superaquecedor 1 (SH1): É o primeiro superaquecedor de vapor, onde o vapor de baixa pressão é superaquecido e transformado em vapor de

média pressão. Nesse e nos demais superaquecedores a troca térmica ocorre mais por convecção dos gases quentes que saem dos queimadores situados mais abaixo na fornalha;

- Superaquecedor 2 (SH2): É o segundo superaquecedor, onde o vapor de média pressão é transformado em vapor de alta pressão;
- Superaquecedor 3 ou final (SH3): É o último superaquecedor, onde o vapor de alta pressão é transformado em vapor de super alta pressão ou superaquecido para ser enviado para a sua utilização final;
- Fornalha (Q): Onde estão os queimadores que queimam o combustível para aquecer a água e transformá-la em vapor num ambiente confinado pela parede d'água (PA). As caldeiras de grande porte possuem os tubos da parede d'água unidos entre si por membranas chamadas aletas, formando uma câmara ou fornalha fechada onde ocorre a troca térmica pela radiação da combustão dos queimadores;

Os componentes mostrados na Figura 2 são os componentes básicos de uma caldeira aquatubular, apenas para entender esse tipo de gerador de vapor, pois uma caldeira apresenta ainda um conjunto muito complexo de equipamentos para alimentação de água e combustível, de dispositivos de tratamentos de resíduos, reaquecedores, atemperadores, etc.

Mais informações sobre caldeiras podem ser encontradas na bibliografia pertinente, como por exemplo no livro do Shield [7].

A água sem vapor numa caldeira só existe no economizador, numa parte do tubulão e numa parte das paredes d'água, sendo que nas demais partes da caldeira só há vapor, podendo ser úmido ou seco, conforme a temperatura.

Há duas regiões de tubulações numa caldeira que necessitam de atenção especial:

- Paredes d'água: Nas paredes d'água existe uma região onde ocorre o pico de temperatura da troca de fase de água para vapor, representada na Figura 2 pela mudança de coloração de azul escuro para azul claro. Nessa área, cuja altura depende da carga da caldeira, podem ocorrer fenômenos de superaquecimento e corrosão com formação de depósitos e magnetita, principalmente em caldeiras sem tubulão ou de passe único, nas quais a limpeza da água é crítica, o que nem sempre é possível em função da própria corrosão dos componentes por onde passa a água.

Na Figura 7 se observa uma corrosão com formação de camada de óxido no lado da água numa caldeira de passe único nessa região onde ocorre a transformação;

- Superaquecedores: Nos superaquecedores o vapor já está seco e é a região da caldeira onde ocorrem as mais altas temperaturas. O aquecimento não deve ultrapassar os limites de temperatura dos tubos para a vida útil prevista no projeto. Os superaquecedores são em geral em número de 3 (Superaquecedor 1 – SH1, Superaquecedor 2 – SH2 e Superaquecedor 3 ou Final – SH3 ou SHF). Os superaquecedores têm a finalidade de superaquecer o vapor, transformando o mesmo no final do processo em vapor seco de super-alta pressão (VS), o qual não contém nenhum tipo de gotículas ou umidade. Esse é o único tipo de vapor que pode ser utilizado em turbinas para evitar a erosão das palhetas pelas gotículas de água. Os superaquecedores são alimentados pelo vapor retirado da parte superior do tubulão e aquecidos por convecção pelos gases quentes da combustão, sendo situados em geral na parte superior da câmara de combustão da caldeira. O vapor que sai do SHF vai direto para as turbinas.

O modelo apresentado no desenho é básico, pois os modelos de caldeiras variam muito, dependendo do combustível utilizado, seu fabricante, aplicação e ano de fabricação. Os projetos também evoluem e essa evolução ocorre tanto na concepção termodinâmica do projeto quanto com referência aos materiais utilizados.

O presente trabalho será desenvolvido com amostras retiradas de caldeiras aquatubulares de alta temperatura e pressão, utilizadas na geração térmica de energia elétrica e em petroquímica.

Os principais componentes estudados nos quais ocorre a camada de magnetita são os tubos de parede d'água e superaquecedores. Nos superaquecedores só há vapor seco e os fatores que definem a sua vida útil são basicamente temperatura e pressão, enquanto nas paredes d'água pode ocorrer corrosão ou erosão devido ao condicionamento inadequado da água ou problemas operacionais e a transformações no fluxo de água-vapor que serão estudadas com mais detalhes.

2.1.3 Fluxo de água-vapor num tubo vertical na fornalha

Nos tubos verticais da parede d'água de uma caldeira aquatubular é onde ocorrem as primeiras transformações de água em vapor. A Figura 3 mostra um tubo

com as etapas de transformações do vapor, enquanto a Figura 4 mostra com mais detalhes essas transformações.

A região crítica para a parede do tubo é o ponto onde ocorre a transformação de toda a água em vapor. Nessa região o tubo fica submetido a temperaturas bem mais altas que nas regiões vizinhas, tanto abaixo quanto acima, conforme se pode ver no gráfico mostrado no desenho esquemático apresentado na Figura 3.

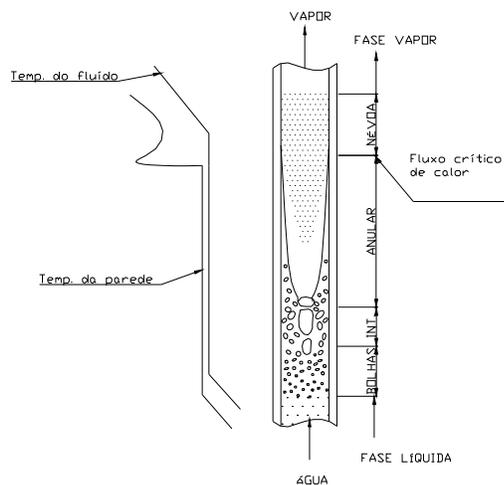


Figura 3: Ocorrências no fluxo de água-vapor num tubo vertical de parede d'água [4].

O fluxo pode ser dividido em 4 etapas básicas [4]:

Fluxo de bolhas: Formação discreta de bolhas de vapor na fase contínua do líquido, o que corresponde à ebulição do líquido subresfriado.

Fluxo intermediário: É uma parte entre o fluxo de bolhas e o fluxo anular. Início da formação de vapor em camadas na ebulição nucleada.

Fluxo anular: É a formação contínua de vapor na ebulição nucleada. Denomina-se ebulição convectiva.

Fluxo em névoa: Onde a formação contínua de vapor ainda carrega gotas de água, que se evaporam lentamente, na ebulição fílmica. É a presença dispersa de gotas d'água no vapor.

A Figura 4 mostra esses estes quatro tipos de fluxos.

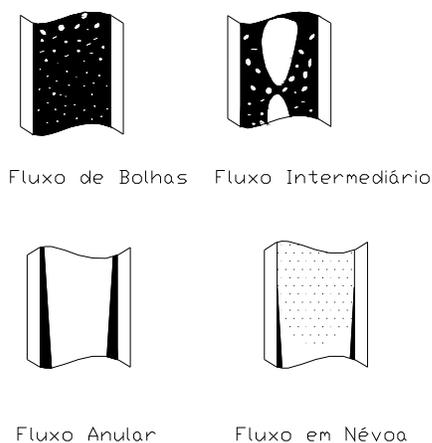


Figura 4: Tipos de fluxos de água-vapor que ocorrem num tubo vertical da fornalha [4].

A principal condição de fluxo que tem que ser mantida num tubo de parede d'água de caldeira é o **filme de água** para refrigerar a parede em toda a extensão onde a mesma ainda está vaporizando. Isso é necessário porque a condutividade térmica da água é o dobro da condutividade térmica do vapor. Se formar um filme de vapor na superfície do tubo com água no núcleo poderá ocorrer superaquecimento do tubo nessa região devido à maior dificuldade de troca térmica. Esse filme de água não ocorre nas caldeiras de baixa pressão, mas apenas a partir de 55kgf/cm^2 [4].

A Tabela 1 mostra a classificação do vapor quanto à pressão de operação:

Tabela 1: Faixas de Pressão para Caldeiras Flamaturbulares e Aquaturbulares [8].

Tipo de Caldeira	Pressão	
	PSI	Kgf/cm ²
Baixa Pressão	100 – 400	7 – 28
Média Pressão	400-800	29 – 57
Alta Pressão (até Crítica)	800 – 3200	58 – 225
Supercrítica	>3200	>225

Nota: A caldeira da qual foram retiradas as amostras para esse trabalho estão na classe de alta pressão e opera à pressão de 170kgf/cm^2 .

2.1.4 Mecanismos de degradação de caldeiras aquatubulares

Como qualquer outra máquina, uma caldeira está sujeita à degradação ao longo de sua vida útil. O grau dessa degradação depende de uma série de fatores, tais como do projeto da caldeira, da qualidade dos materiais utilizados, da competência na construção e montagem, da qualidade da inspeção e manutenção e, principalmente, da maneira como é operada durante toda a sua vida útil.

Sendo um equipamento complexo, no qual interagem diversos componentes e produtos que circulam no interior e exterior dos tubos, cada um influencia na degradação a uma taxa prevista pelo projeto. Qualquer alteração nos procedimentos de operação ou nas matérias primas pode levar a graus de deterioração diferentes dos previstos no projeto.

As caldeiras são projetadas e construídas normalmente para uma vida útil de 25 anos, no entanto certos componentes são projetados para períodos mais curtos, tais como as tubulações de superaquecedores, que são projetados para 100000h com base no Código ASME VIII, o que equivale a 11,4 anos de operação contínua ou aproximadamente 12 anos de vida, tirando os períodos de paradas para manutenção. Após esse período, inspeções freqüentes e manutenções permitem a adição de períodos de “*sobrevida*” às caldeiras, sendo que no Brasil existem caldeiras com mais de 50 anos ainda em operação.

O Código ASME VIII é um sistema de normas de projeto, fabricação e inspeção criado pela American Society of Mechanical Engineers, utilizado nos Estados Unidos e na maioria dos países do mundo como guia para orientar todas as fases de projeto e construção um equipamento até ser entregue para operar.

Durante o período de vida útil de uma caldeira é bastante provável que ocorram acidentes com danos ao equipamento, tais como falhas de bombas de alimentação que levam a superaquecimentos até ser contornada a situação, tratamento da água fora dos padrões previstos no projeto que pode resultar em sérios problemas de corrosão, problemas de materiais, soldas defeituosas ou até mesmo erros de projeto. O grau de deterioração ou estrago na caldeira ocasionado por um acidente ou parada não programada depende diretamente da sensibilidade dos sensores para detectar as possíveis falhas de um equipamento auxiliar como bomba d’água, por exemplo, e dos controladores das variáveis de operação tais

como temperatura e pressão. Depende também muito da agilidade da operação e qualidade da manutenção, tanto para minimizar a intensidade do dano quanto para diminuir as suas conseqüências na performance da caldeira. Numa situação ideal é possível uma caldeira passar por uma falha desse tipo sem nenhum dano grave, desde que os sistemas de detecção avisem antes e a operação ou manutenção tomem as devidas providências. No entanto dificilmente ocorre uma situação ideal, tanto que temos que considerar a possibilidade dos sensores não darem o alarme de imediato, do sistema de acionamento não conseguir acionar o equipamento de reserva com a devida rapidez, da operação não conseguir diminuir o ritmo da caldeira a tempo de evitar maiores danos e com mais de uma dessas ocorrências em conjunto pode acontecer até um acidente catastrófico.

Outro fator que pode alterar a vida útil de uma caldeira é a utilização de matérias primas diferentes das previstas no projeto, como carvão ou óleo de qualidade inferior à prevista e água com tratamento que resulta em alguma característica fora do padrão recomendado. Isso é crítico para as caldeiras a carvão no Brasil, pelo fato do nosso carvão apresentar características peculiares que resultam numa combustão muito diferente da combustão das caldeiras projetadas em países europeus ou nos Estados Unidos, onde o carvão apresenta teores de cinza mais baixos e poder calorífico mais alto. Como as caldeiras de grande porte construídas no Brasil são projetadas com base em normas daqueles países e na experiência prática dos mesmos e adaptadas para o Brasil, ainda não se desenvolveu uma tecnologia de queimadores e câmaras de combustão específicos para o nosso carvão.

Para que se conseguisse projetar e construir caldeiras adequadas aos nossos carvões seria necessário começar como ocorreu naqueles países: construindo inicialmente **caldeiras menores** e, com base na experiência com as mesmas, ir evoluindo para unidades maiores, ao invés de adaptar projetos desses países para caldeiras de grande porte feitos para o seu tipo de carvão. O resultado são dificuldades para controlar a combustão que resultam entre outras coisas em:

- Caldeiras que necessitam queimadores de óleo auxiliares durante 100% do tempo de operação, aumentando os custos;
- Caldeiras cuja altura da temperatura ótima da chama da radiação não condiz com o projeto das paredes d'água, ocorrendo mudanças de fase na parede d'água a alturas diferentes das previstas no projeto;

- Caldeiras com superaquecedores que necessitam ficar com o atemperador constantemente operando devido a esses descontroles da câmara de combustão;
- Caldeiras com sérios problemas de erosão e até corrosão por cinzas que não ocorrem nos projetos originais com a mesma gravidade.

Sendo um equipamento complexo, a qualidade do projeto e construção e a maneira como cada equipe desde a operação até a manutenção age com o mesmo vai influenciar diretamente na sua vida útil. Mesmo que todos os procedimentos tenham sido corretos, após certo tempo um determinado componente chegará ao final de sua vida útil prevista no projeto.

Os seguintes danos [6] são os previstos na bibliografia para uma caldeira com projeto de acordo com as normas técnicas pertinentes. Mesmo que todos os cuidados de operação e manutenção recomendados sejam seguidos, alguns desses danos ocorrem e são esperados após certo tempo de operação (Tabela 2):

Tabela 2: Mecanismos de Falha para Tubos de Caldeiras [2].

<p>Ruptura sob carga:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Superaquecimento instantâneo - Fluência a alta temperatura - Soldas dissimilares 	<p>Erosão:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Cinzas voláteis - Queda de escória - Sopradores de fuligem - Partículas de carvão
<p>Corrosão no lado água:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Corrosão cáustica - Ataque por hidrogênio - Corrosão localizada por pontos (pittings) - Corrosão sob tensão 	<p>Fadiga:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Vibração - Térmica - Corrosão
<p>Corrosão no lado fogo:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Devido à baixa temperatura (condensação) - Parede d'água - Cinzas de carvão - Cinzas de óleo 	<p>Falta de controle de qualidade:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Danos devido à limpeza incorreta após manutenção - Ataque por produtos químicos - Defeitos de material - Defeitos de soldas

O presente trabalho é mais centrado na camada interna de magnetita e sua influência na vida útil das tubulações de caldeiras, particularmente no superaquecimento e fluência, mecanismos de degradação diretamente influenciados

pela camada de magnetita. Por esse motivo esse óxido será a seguir estudado com mais detalhes.

2.2 Magnetita em caldeiras aquatubulares

A magnetita é um óxido de ferro que pode se formar a partir de diversos processos, sendo o mais conhecido o da exposição ao ar a alta temperatura. Esse não é o tipo de magnetita de maior interesse para o presente trabalho, mas será estudado a fim de se entender o mecanismo típico de formação e os principais tipos de óxidos de ferro que ocorrem nos processos corrosivos na superfície de peças de aço em presença de oxigênio ou ar a alta temperatura.

Nas caldeiras a magnetita é um óxido de ferro que se forma a partir da água de alimentação ou do vapor a temperaturas acima de 220°C [10]. Esse óxido no lado da água protege a superfície dos tubos contra a corrosão e, portanto, a sua formação é proposital. Por esse motivo na água de alimentação de caldeiras são adicionados produtos para que seja favorecida a formação da magnetita, sendo a hidrazina um dos mais utilizados.

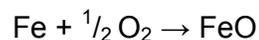
A magnetita que se forma na superfície interna dos tubos de aço em contato com a água a alta temperatura é o foco do presente trabalho, cujo interesse está na medição da espessura da camada e sua correlação com a vida útil do tubo.

Serão vistas as propriedades dos óxidos em geral e da magnetita em particular a fim de se entender os fenômenos que estão ocorrendo nos tubos das caldeiras em estudo, além de medir a espessura da camada de magnetita por ultrassom.

2.2.1 Formação de óxidos de ferro na superfície dos aços ao carbono e baixa liga a altas temperaturas (acima de 570°C):

O ataque do ferro pelo oxigênio contido no ar já ocorre à temperatura ambiente. À medida que a temperatura aumenta, a oxidação das ligas de ferro ao ar vai se tornando mais intensa, podendo ser observada, por exemplo, pelas cores de revenido e chegando a destacar camadas a partir de 570°C, dependendo do tempo de exposição.

A reação entre o oxigênio e o ferro do aço numa atmosfera oxidante a temperaturas acima de 570°C resulta na oxidação do aço de acordo com a seguinte reação [9]:



As caldeiras aquatubulares são aquecidas por queimadores que utilizam ar para a combustão dos combustíveis sólidos, líquidos ou gasosos. Dessa maneira, no interior da fornalha no lado do fogo os tubos são submetidos às altas temperaturas da radiação e ao oxigênio contido no ar utilizado para a combustão, estando sujeitos aos efeitos dessa oxidação a alta temperatura. Conseqüentemente, os maiores danos no lado externo dos tubos ocorrem nas regiões da fornalha mais próximas da combustão, devido às reações do ar (oxigênio) a alta temperatura na superfície do aço.

Três fases de óxidos de ferro podem estar presentes nas camadas de carepa obtidas a alta temperatura, dependendo do tempo de exposição: a wüstita (FeO), a magnetita (Fe₃O₄) e a hematita (Fe₂O₃). Suas características básicas são as seguintes [9]:

- *Wüstita* (FeO): É o óxido de ferro de menor valência e o primeiro a se formar a altas temperaturas. Apresenta estrutura cristalina cúbica e existe numa ampla faixa de composições que não incluem totalmente a composição estequiométrica FeO. Este desvio da composição estequiométrica é devido à presença de grandes concentrações de vacâncias na estrutura cristalina. Desse modo, esta fase é mais precisamente representada por Fe_{1-y}O onde y é a medida da concentração de vacâncias. A dureza desse óxido é de 250 a 350HV. É o óxido de ferro de menor dureza e mais instável, só se formando a temperaturas acima de 570°C.
- *Magnetita* (Fe₃O₄): É uma fase com estrutura cristalina cúbica e uma composição aproximadamente estequiométrica, podendo, no entanto, possuir um leve excesso de oxigênio. Sua dureza varia entre 450 e 550HV. Inicia a se formar a temperaturas abaixo de 570°C.
- *Hematita* (Fe₂O₃): É a forma α do Fe₂O₃ e possui uma estrutura cristalina romboédrica. É provável que seja levemente deficiente em íons de

oxigênio e sua dureza é sempre superior a 1000HV, sendo a mais alta dos óxidos de ferro. Da mesma forma que a magnetita, inicia a se formar a temperaturas abaixo de 570°C. É também a fase mais estável.

A Figura 5 apresentada a seguir mostra o aspecto micrográfico dessas camadas num corte passando ortogonalmente pelo plano das mesmas e do substrato de aço [9]. Nesse caso a amostra é um corpo de prova de aço com 1% de carbono submetido a uma atmosfera contendo apenas oxigênio à temperatura de 700°C. Na micrografia pode ser observado de baixo para cima:

- 1º) Substrato de aço com 1% de carbono;
- 2º) Camada de wüstita (FeO) que é a primeira camada formada a temperaturas acima de 570°C em contato com o substrato;
- 3º) Camada de magnetita (Fe_3O_4) que é a primeira transformação da wüstita;
- 4º) Camada de hematita (Fe_2O_3) que é a última fase da transformação do óxido de ferro, sendo também a mais externa e a mais estável.

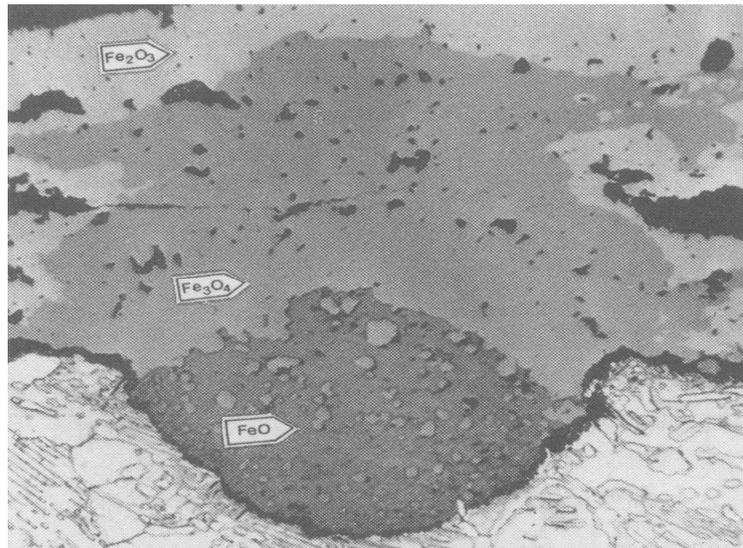


Figura 5: Aspecto micrográfico das camadas de wüstita (FeO), magnetita (Fe_3O_4) e hematita (Fe_2O_3) num aço com 1% de carbono exposto ao oxigênio a 700°C [9].

A Figura 6 apresenta o diagrama de equilíbrio do sistema Ferro – Oxigênio, podendo ser observado que, em condições de equilíbrio, a wüstita formada a altas temperaturas se decompõe ao esfriar o aço a temperaturas abaixo de 570°C em magnetita e ferro, de acordo com a transformação eutetóide. Esta transformação é mais rápida a aproximadamente 480°C, onde requer o tempo aproximado de 1h para se completar. Na prática, no entanto, um resfriamento muito lento se torna necessário para conseguir até uma transformação parcial da wüstita [9]. Além disso, a transformação não é tão simples. Dependendo do teor de oxigênio da wüstita e da velocidade de esfriamento, os produtos de decomposição podem incluir wüstita com teores mais baixos de oxigênio bem como magnetita e ferro sugeridos no diagrama Fe-O.

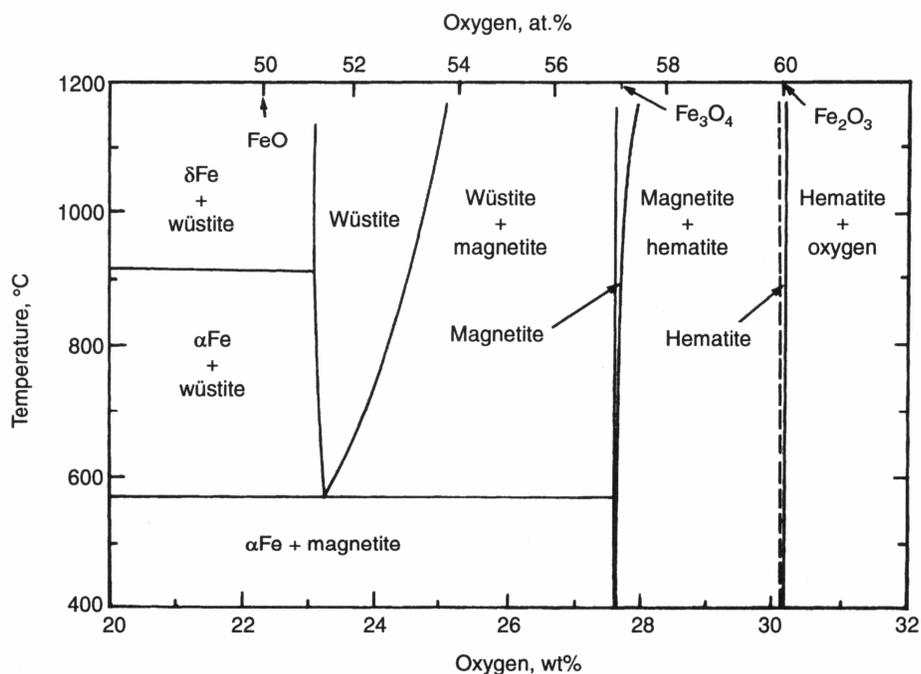


Figura 6: Diagrama Ferro-Oxigênio [9]. Com baixos teores de oxigênio apenas a magnetita pode existir abaixo de 570°. Acima dessa temperatura começa a aparecer a wüstita. Somente com altos teores de oxigênio (27,8%) se forma a hematita [9].

Só a magnetita e a hematita podem ser obtidas a temperaturas abaixo de 570°C, no entanto os três óxidos podem se formar a temperaturas acima de 570°C. Ao esfriar a peça ao ar esses óxidos são formados em camadas sucessivas, de acordo com o princípio de Le Chatelier: o óxido de mais baixa valência (wüstita) se forma mais próximo do metal, enquanto o óxido de valência mais alta (magnetita) se forma em contato com a atmosfera. Em condições de equilíbrio, a wüstita formada a altas temperaturas se decompõe a temperaturas abaixo de 570°C em magnetita e ferro α por transformação eutetóide.

A estrutura típica de camada formada entre 570°C e abaixo de 723°C (linha A_3 ou A_{cm}) consiste numa carepa superoxidada, constituída no início principalmente por magnetita em algumas áreas e uma mistura meio a meio de magnetita e wüstita em outras áreas.

O teor de oxigênio para formar carepa só com magnetita vai até cerca de 27,8% em peso, no diagrama Fe-O. Para teores maiores de oxigênio, há a formação de hematita. A temperaturas acima de 570°C há a formação de wüstita.

2.2.2 Camadas de óxidos de ferro formadas a temperaturas inferiores a 570°C na presença de água ou vapor em tubos de caldeiras:

No caso de caldeiras, a camada de magnetita é formada de maneira diferente, sendo o oxigênio substituído por água e as temperaturas sempre abaixo de 700°C e, muitas vezes, até abaixo de 570°C. A caldeira cujas amostras foram retiradas para o presente trabalho opera a uma temperatura de projeto para o vapor de 470°C.

A estrutura típica de camada formada abaixo de 570°C em um aço exposto ao ar consiste numa camada externa cinza azulada de hematita (Fe_2O_3) e uma camada intermediária cinza mais escura de magnetita (Fe_3O_4) aderida ao metal base. Porosidades estão também presentes, principalmente na camada de magnetita, no entanto a magnetita está *totalmente aderida* ao metal base [9].

Nas fornalhas das caldeiras aquatubulares onde é vaporizada a água, a temperatura da chama é superior a 1000°C. No lado externo (lado do fogo), junto aos tubos, a temperatura pode chegar em torno de 800°C, ocasionando a formação de óxidos de ferro, conforme descrito no item anterior. No lado interno dos tubos (lado água) também há a ocorrência de óxidos de ferro produzindo um tipo de

camada de óxido de ferro chamada magnetita. Porém como desse lado praticamente não existe oxigênio e a temperatura é bem menor, a camada protetora de magnetita é obtida diretamente a partir da água de alimentação da caldeira e de produtos adicionados à mesma desde que a temperatura esteja acima de 220°C [10].

Demonstra-se adiante que, para o caso da formação de magnetita em tubos de caldeiras construídos com aços baixa liga (ASTM A335 Gr. P22), podem ser consideradas como altas as temperaturas a partir de 450°C, a partir das quais a camada já começa a influenciar significativamente no desempenho do equipamento após um certo tempo de operação, que depende da temperatura e da qualidade do tratamento da água.

As condições para a formação da camada protetora de magnetita no lado interno de tubos de caldeiras aquatubulares é diferente da que ocorre quando o aço é exposto à atmosfera. Na presença de água e/ou vapor, que é o caso dos geradores de vapor ao qual se refere este trabalho, há a formação intencional de uma camada de magnetita na superfície interna do tubo, a qual não pode ser chamada de carepa, pois sua finalidade é contribuir na proteção do aço contra a corrosão. Para a formação dessa camada, são adicionados à água produtos especiais como, por exemplo, a hidrazina (N_2H_4) que, em função da temperatura, favorecem o seu desenvolvimento.

Algumas condições básicas têm que ser observadas para que se forme e seja mantida uma camada adequada protetora de magnetita:

- O **teor oxigênio** contido na água deve ser mantido a níveis muito baixos, conforme o tipo de projeto de caldeira. O teor máximo de oxigênio admissível para as caldeiras com tubulão que operam com pressões de 2000PSIG (140kgf/cm^2) e acima deve ser de 7ppb [4]. Como exemplo prático disso há as caldeiras de 280t/h de vapor utilizadas na indústria petroquímica, onde esse teor não deve ultrapassar 7ppb, pois com teores mais altos o oxigênio consegue atacar e destruir a camada protetora de magnetita [3]. Para diminuir o teor de oxigênio as caldeiras possuem equipamentos especiais chamados desaeradores.

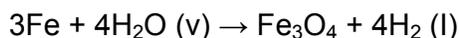
- Os **ciclos térmicos** de esfriamento e aquecimento devem ser lentos o suficiente para evitar a ruptura da camada, pois, além de ser muito frágil, o seu coeficiente de dilatação térmica é bem menor que o do aço. Essa pode ser uma das

causas de ruptura das camadas de magnetita em tubos de parede d'água de caldeiras de usinas termelétricas geradoras de energia elétrica, nas quais nos horários de pico pode ocorrer um gradiente térmico muito rápido e intenso.

Uma das primeiras conclusões a que se pode chegar em função do baixo teor de oxigênio tolerado para a água de alimentação de caldeiras é que no lado água não deve haver hematita, a qual só se forma com teores de oxigênio acima de 27,8%. Também não deve haver wüstita, tanto pela temperatura em geral inferior a 570°C quanto pelo teor de oxigênio baixo. Se for encontrado qualquer um desses dois produtos é sinal de que o teor de oxigênio na água está muito alto.

A seguir são apresentados os mecanismos de formação da camada de magnetita em presença de vapor a alta temperatura, que são as condições básicas para que essa camada se forme e se mantenha aderida à superfície do aço em contato com a água, protegendo o tubo contra a corrosão. O filme protetor de magnetita Fe_3O_4 tem os seguintes mecanismos de formação [12]:

- Oxidação direta pelo vapor:



- Hidrólise dos íons ferrosos:



- Redução dos óxidos férricos:

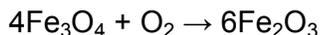


Nas caldeiras a reação (I) é a mais típica e ocorre a partir de 220°C [10], quando a água reage com o ferro do aço para formar magnetita e hidrogênio.

Nessa reação ocorre a produção de grande quantidade de hidrogênio e uma das maneiras de monitorar a formação da camada de magnetita é por meio da monitoração contínua do hidrogênio. Desse modo, é possível monitorar o teor de magnetita com um analisador contínuo de hidrogênio conectado ao vapor saturado que sai do balão superior da unidade. A camada de magnetita estará completa quando o teor de hidrogênio tiver atingido o nível de 2 a 3µg/litro de H_2 [10].

A reação III é a que ocorre quando se utiliza hidrazina para acelerar a formação da camada interna de magnetita.

A destruição da camada de magnetita decorre de sua reação com o oxigênio:



(magnetita + oxigênio → hematita)

Segundo Evandro Dantas [12], na presença de FeCl_2 ou NiCl_2 a parte superior da magnetita cresce anormalmente, na forma de *múltiplas camadas*, camadas estas denominadas de magnetita não protetora e correspondendo a 50% do metal corroído.

A magnetita *não protetora* é formada mais facilmente nas condições onde grande quantidade de ferro dissolvido está presente, como nos ataques ácidos e cáusticos localizados.

A magnetita chamada *protetora* corresponde aos 50% restantes e tem seu crescimento orientado *para o interior do metal*.

Entre outras citações de trabalhos consultados, uma refere-se à magnetita como protetora, porém porosa para soluções aquosas, permitindo corrosão por processo de concentração cáustica ou ácida.

O filme passivo do ferro em caldeiras deve ser constituído de uma camada de magnetita, F_3O_4 , *na interface do metal-óxido e de maghematita, $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$, na interface óxido-solução* [12].

A maghematita, $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ é difícil de diferenciar da magnetita, porquanto também é preta e magnética. Na difração por raios X possuem linhas idênticas. Esta semelhança pode explicar ter sido aceita, por tanto tempo, como óxido protetor em água de caldeira.

A Figura 7 mostra uma camada de magnetita de um tubo de parede d'água apresentando multicamadas. As camadas sobrepostas, de acordo com o que foi exposto, podem ser de *magnetita não protetora*, originada pela contaminação da água por resíduos de óxido de ferro.

A velocidade das reações de formação da magnetita aumenta com a temperatura. Os átomos de oxigênio se difundem para o interior através da camada de magnetita e os átomos de ferro se difundem para fora, de modo que a camada continua a crescer mesmo quando a superfície do tubo está completamente recoberta [9].

As camadas de magnetita (carepa externa no lado do fogo e camada interna no lado da água) atuam como isolantes térmicos no tubo, uma vez que a condutividade das camadas pode chegar a ser somente 5% da condutividade do aço. Quando o calor não consegue ser transferido de maneira eficiente da chama para o tubo e daí para o vapor interno, a parede do tubo será aquecida a temperaturas acima das estabelecidas para a faixa de operação. Em outras palavras, quando o vapor não consegue refrigerar suficientemente a parede do tubo ocorre o superaquecimento do mesmo.

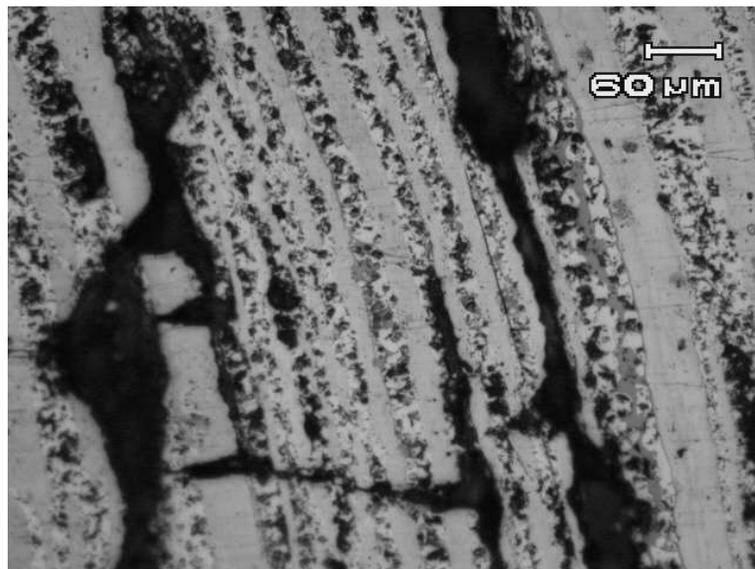


Figura 7: Magnetita não protetora formada em multicamadas em amostra de tubo de Caldeira.

Tendo apenas 5% da condutividade do aço, uma camada de magnetita equivale a uma perda na capacidade de extrair calor do tubo de 20 vezes a sua espessura, isto é, cada 100 μm (0,1mm) de magnetita equivale a 2000 μm (2mm de aço). Assim sendo, camadas de magnetita a partir de 300 μm (0,3mm) já têm uma influência muito grande na refrigeração do tubo pela água, pois equivalem a um aumento de 6mm na espessura de parede. O paper da Panametrics “Internal Oxide Scale in Boiler Tubes” [13] recomenda que a partir de 300 μm de camada de magnetita já devem ser tomadas providências porque pode estar ocorrendo ou em vias de ocorrer o superaquecimento dos tubos.

Segundo a fabricante de caldeiras Babcock & Wilcox [36], para cada 30µm de camada de óxido há um aumento de 0,6 a 1,1°C na temperatura do tubo. Com base nessa informação, pode-se prever que para uma camada de magnetita de 300µm há um aumento entre 6 e 11°C na temperatura. Apenas essa camada pode não dar superaquecimento se o tubo estiver operando com folga em relação à sua temperatura máxima admitida, no entanto se o tubo já estiver operando no seu limite de temperatura esse acréscimo de temperatura pode ser crítico. Em outras palavras, *a magnetita por si só em geral não é a causa do superaquecimento do tubo, mas é um indicador das condições operacionais do tubo:*

- Se o equipamento operou a uma temperatura média muito alta a camada será maior que a esperada e denunciará este fato;

- Se o equipamento operou sempre à temperatura correta e a camada for muito espessa significa que o tubo está próximo ao seu final de vida útil e nesse caso a própria camada de magnetita influenciará bastante no superaquecimento do tubo cujas propriedades já estão deterioradas.

Como a vazão de água é a de projeto e considera a espessura de parede do projeto original, isso faz com que a partir de certa espessura de camada o tubo fique exposto a temperaturas proporcionalmente mais altas, pois não há como aumentar a vazão a um nível tal que consiga evitar o superaquecimento do tubo. Com a dificuldade de extração de calor do tubo pela água de alimentação e a vazão de água não sendo suficiente para formar uma película com água na parede interna do tubo, o mesmo não poderá ser refrigerado suficientemente e ocorrerá o superaquecimento, o que leva a transformações metalúrgicas cujo resultado final é a formação de microvazios numa primeira fase, a seguir microtrincas e no final trincas, com possibilidade de ruptura por fluência devido às altas temperaturas e pressões.

Uma segunda questão é a esfoliação do óxido da camada, na qual pedaços de carepa de óxido quebram e se destacam, principalmente devido a tensões térmicas durante partidas e paradas. Quanto mais espessa a camada mais facilmente ocorre o seu trincamento e esfoliação. Esses pedaços duros e frágeis, transformados em partículas, são conduzidos pela corrente de vapor até a turbina, onde com o tempo causam *danos por erosão*.

O crescimento da camada de magnetita e o dano associado ao metal são os principais fatores limitantes com respeito à vida em serviço dos tubos. O processo começa lentamente e então acelera, pois à medida que a camada cresce a parede

do tubo aquece mais e isso, por sua vez, aumenta a velocidade tanto do crescimento da camada quanto do dano ao metal. Os estudos na indústria de geração de vapor indicam que o efeito da camada é relativamente insignificante até a espessura de 0,3mm, no entanto acima dessa espessura os efeitos negativos da camada crescem rapidamente [13]. Medições periódicas da espessura de camada podem permitir aos engenheiros da planta estimar a vida remanescente dos tubos em serviço, identificar rapidamente e substituir tubos que estão próximos ao final da vida útil.

Um tipo de camada de magnetita multilaminada se forma quando se perde o controle do oxigênio ou do pH da caldeira ou quando não há uma correta remoção periódica dos produtos de corrosão acumulados que se depositam sobre a camada. [14].

Nesse caso pode ocorrer a ruptura da camada protetora de magnetita e resultar na formação de uma camada multilaminada não protetora. Isso pode levar a uma falha por fragilização pelo hidrogênio liberado durante a formação da camada de magnetita. A Figura 8 ilustra uma microestrutura de um tubo de caldeira com fragilização por hidrogênio com trincas intergranulares. Nesse caso ocorreu uma fratura através da parede do tubo, causada pela acumulação de metano nos contornos de grãos. O metano foi produzido quando o hidrogênio gerado na interface do metal se difundiu através da parede do tubo devido à alta temperatura e reagiu com a cementita no aço, da qual retirou o carbono para formar o CH_4 (metano). As tensões geradas pela expansão do metano originaram as microtrincas que se propagaram até formar trincas e atravessar a parede do tubo, ocasionando o vazamento de vapor.

Esse tipo de trinca devido ao hidrogênio é frágil e a ruptura ocorre sem deformação, sendo observadas apenas reações com eliminação da cementita do aço para formar o metano. Além da trinca onde ocorre a ruptura, nesse tipo de fenômeno sempre se observa outras trincas menores próximas à ruptura.

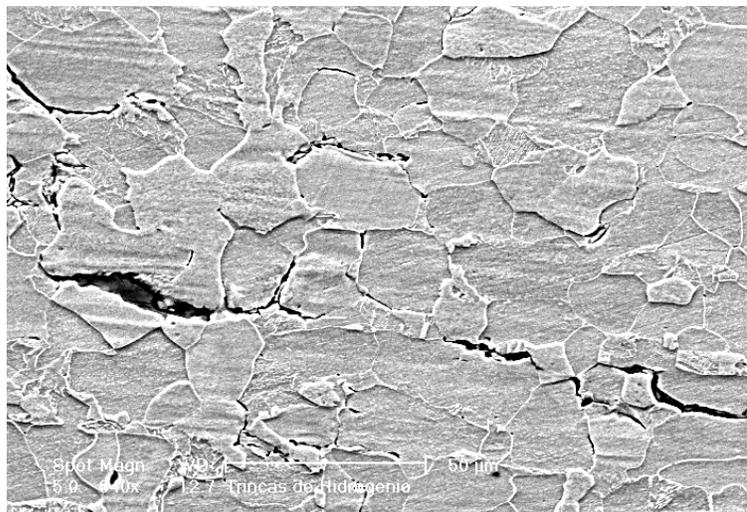


Figura 8: Trincas devido à difusão do hidrogênio e formação de metano na parede de um tubo de caldeira.

A camada de magnetita é mantida por meio do controle contínuo do *nível de oxigênio* dissolvido, do *pH da água* da caldeira e por meio da *remoção periódica* dos produtos de corrosão acumulados que se depositam sobre a mesma.

2.2.3 Propriedades da magnetita

Propriedades físicas básicas:

As propriedades físicas básicas da magnetita de interesse para o presente estudo estão representadas na Tabela 3.

Tabela 3: Propriedades da magnetita

Propriedade	Unidade	Valor		
		Aço	Magnetita	Relação aço/óxido
Condutividade térmica	W/m.K	24,5-44,7	2,9	8,5 a 15,4
Velocidade do som	m/s	5920	4910	1,2
Coeficiente de dilatação térmica 0 a 470°C	mm/mm	0,0336	0,0120	2,8
Tenacidade à fratura (K_{1C}) a 550°C	MPa.m ^{0,5}	140	1,1	127

Nota: Quanto à condutividade térmica existem informações diferentes conforme a bibliografia consultada, variando para uma relação entre aço e óxido de 8,5 a 15,4/1 [15] até 20:1. [13] (6,5% a 5%).

Considerações sobre propriedades mecânicas das camadas de óxidos:

As considerações apresentadas a seguir visam principalmente estudar as influências dos efeitos das tensões na oxidação a alta temperatura dos metais.

O que se observa freqüentemente em tubos de caldeiras que operam em altas temperaturas são *trincas, descolamentos e lascamentos* das camadas de magnetita. Algumas das possíveis explicações para esse tipo de ocorrências são colocadas nos itens apresentados a seguir.

A exposição de metais e ligas metálicas a um ambiente oxidante a alta temperatura resulta numa gradual oxidação de um ou mais elementos metálicos. A formação dos óxidos nessas camadas ocorre por difusão e esses óxidos necessitam formar uma camada relativamente espessa e aderente na superfície metálica.

Segundo Wagner [17], quase invariavelmente esses filmes protetores são formados por oxidação preferencial de um elemento associado que existe como um constituinte menor na liga. Isso é necessário para reter as propriedades mecânicas

aceitáveis em serviço mas, como consequência, a concentração do elemento pode reduzir significativamente na liga conforme a oxidação prossegue. Nessa situação, a capacidade protetora da camada de óxido pode ser perdida, como resultado de seu lascamento ou trinca e a formação de uma nova camada pode ficar difícil devido à diminuição do elemento que foi seletivamente oxidado. Como resultado, altas taxas de oxidação e perdas de metal associado ocorrem em áreas bem definidas na liga sob o local da falha [16]. *Na ocorrência de falha em larga escala da camada protetora de óxido, uma rápida oxidação do componente deve ser esperada.*

Situação similar ocorre em tubos de caldeiras a temperaturas mais baixas. Nesse caso, uma camada protetora de óxido é freqüentemente derivada de um elemento de liga em maior quantidade, no caso o ferro. Efeitos associados com a perda de elementos de liga nesse caso não são críticos mas defeitos na camada de óxido (magnetita) podem levar a altas taxas de oxidação.

Essas considerações enfatizam a importância da retenção de uma camada protetora de óxido para o uso com sucesso de ligas em ambientes corrosivos. Em geral, a falha da camada pode surgir de um grande número de causas como, por exemplo, remoção por fluxo em um ambiente químico agressivo, erosão por partículas, danos por fretting, trinca e lascamento resultante de tensões térmicas ou aquelas induzidas pelo crescimento da camada de óxido ou por fatores geométricos.

As trincas e lascamentos de camadas de óxidos devido às tensões térmicas em operação são de grande interesse para o estudo das camadas de magnetita em caldeiras. Nesse caso, as mudanças de carga com aporte brusco e excessivo de calor e, em alguns casos, as freqüentes paradas do equipamento, podem fazer com que ocorram trincas e lascamentos devidos às tensões térmicas diferentes entre camada de magnetita e o substrato de aço.

Essa área de estudo é bastante complexa e muita coisa não será vista nessa revisão. O objetivo aqui é concentrar unicamente nas áreas de interesse para entender mecanismos físicos de processos de *trincamento e lascamento* e as possíveis origens das tensões induzidas por oxidação e o efeito dessas na cinética da oxidação.

Oxidação em superfícies curvas:

Na oxidação de superfícies curvas, que é o caso da superfície interna dos tubos de caldeiras aquatubulares, ocorre sempre uma situação em que são geradas tensões na camada de óxido. O entendimento qualitativo da natureza do estado de tensões desenvolvido em casos simples está bastante estudado. Um sumário pode ser visto na Figura 9 [16] apresentada a seguir, que mostra o sinal das tensões tangenciais desenvolvidas nas camadas de óxido crescendo predominantemente por difusão catiônica ou aniônica em superfícies côncavas.

Falhas por tensão de camadas de óxidos

As camadas de óxidos podem estar submetidas a tensões de tração e de compressão. Em raras ocasiões elas podem ocorrer como resultado do esfriamento desde a temperatura de oxidação, sendo mais usual para as tensões de tração do óxido serem geradas durante o aquecimento acima da temperatura de oxidação. Outros fatores podem também produzir tensões internas, como, por exemplo, curvaturas, oxidação interna ou a solução de oxigênio no substrato da liga. É óbvio que cargas de serviço podem também gerar tensões. Nesse item os efeitos dessas tensões internas sobre a camada de óxido são considerados. Inicialmente considera-se a camada deformando elasticamente de modo que a única forma de relaxação das tensões é pela fratura.

As falhas que mais influem para a decoesão e lascamento da camada de óxido são as falha por compressão [18]. Na secção anterior foi visto que as tensões internas na camada de óxido podem facilmente produzir trincas através da camada mas que o lascamento do óxido nessas condições é difícil.

Apesar disso, o lascamento da camada freqüentemente ocorre, *particularmente sob condições de ciclos térmicos*, e causa uma severa ameaça à manutenção das condições de controle da oxidação protetora. Os estudos nessa área indicam que a perda de aderência ocorre em camadas de óxidos que são submetidas a tensões compressivas planares mas somente na década 1980-1990 que progressos significantes foram feitos na identificação dos modelos de trincamento para o processo de lascamento. É importante ressaltar que em estudos recentes o lascamento tem sido freqüentemente observado durante os ciclos de esfriamento, uma vez que o óxido fica sob compressão, como um resultado das *diferenças nos coeficientes de dilatação térmica entre o óxido e o metal*. Esta

situação é considerada em detalhe na discussão apresentada a seguir (Figura 9) na qual, para simplificar, a propriedade é examinada em amostras planas (ou, ao menos, aquelas para as quais a espessura do óxido é muito menor que o raio de curvatura do substrato) onde estão livres de tensões devido ao crescimento do óxido e que não são submetidas a tensões impostas.

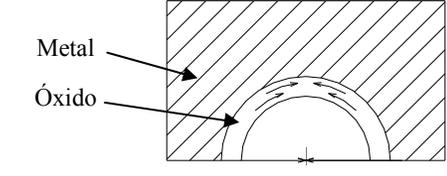
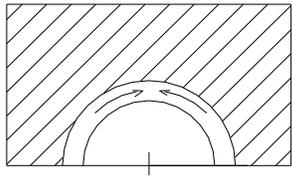
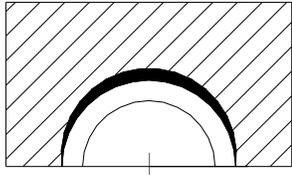
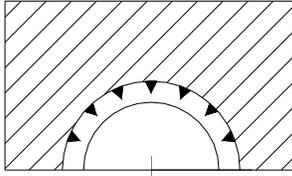
Camada por difusão catiônica em superfícies côncavas	Camada por difusão aniônica em superfícies côncavas	
Durante o crescimento o metal se retrai e reduz o crescimento de tensões compressivas no óxido, podendo eventualmente produzir tensões de tração	Tensões compressivas muito altas são induzidas durante o crescimento	
 <p>Metal Óxido</p>		
Falhas por:	Falhas por:	
		
a) <i>Desprendimento</i> se a força de adesão for baixa	b) <i>Trincas radiais</i> se as forças adesivas forem altas.	Conduz a falhas apenas por <i>cisalhamento</i> e nenhuma evidência de falta de adesão.

Figura 9: Tensões e modos de falha em camadas de óxidos que crescem em superfícies curvas côncavas [18].

Para produzir o lascamento é necessário *gerar trincas* através da camada de óxido em direção à interface na qual o lascamento ocorrerá e também produzir a *decoesão* (ou *descolamento*) ao longo dessa interface. Essa interface deve ser única entre camadas de óxidos de diferentes composições ou, pelo menos, um plano de baixa resistência entre uma simples camada de óxido e o substrato. Em seguida se assume que a interface é aquela entre o óxido e o metal para possibilitar estabelecer parâmetros.

Dois processos distintos de lascamento de uma camada de óxido com tensões compressivas foram identificados [16]. Se a interface metal/óxido tem uma alta resistência adesiva devido à força coesiva do óxido, trinca do óxido ocorrerá antes da decoesão, enquanto uma fraca adesão interfacial irá resultar em decoesão antes de trincar o óxido. Essas duas formas distintas que levam ao lascamento são mostradas esquematicamente na Figura 10. Quando a ligação entre o óxido e o metal é forte (modo 1), a ruptura inicial do óxido ocorre por trincas de cisalhamento por compressão. O posterior esfriamento da amostra resulta em tensões de contração diferencial, que originam cunhas na camada adjacente de óxido sob o seguimento limitado pelas trincas de cisalhamento e então produz um gradual descolamento ou decoesão da interface.

Se a adesão interfacial é pobre devido, por exemplo, a uma agregação de vazios ou segregação de elementos tais como enxofre, então tensões compressivas iniciarão a flambagem ou ondulação (“buckling”) dos óxidos (modo 2) nessas áreas de fraca adesão. Pode também ser possível para flambagens individuais se espalharem lateralmente por propagação de uma trinca ao longo da interface. O lascamento ocorre quando trincas passantes se formam em regiões de altas tensões internas no óxido. Esses diferentes tipos de lascamentos são denominados “cunha” e “flambagem” respectivamente.

As seqüências para trincamento são as seguintes:

Modo 1:

- a) Trincas de cisalhamento se desenvolvem;
- b) Trinca em cunha surge entre trincas de cisalhamento;
- c) Relaxação local atérmica de tensão;
- d) Relaxação térmica de tensão.

Modo 2:

- e) e f) Decoesão localizada pode conduzir a ondulação por empolamento (“buckling”);

- f) As bolhas podem se propagar lateralmente e se unirem, formando ondulações;
 g) e h) Trincas de tensões internas se desenvolvem nas regiões de tensões internas mais altas e levam ao lascamento.

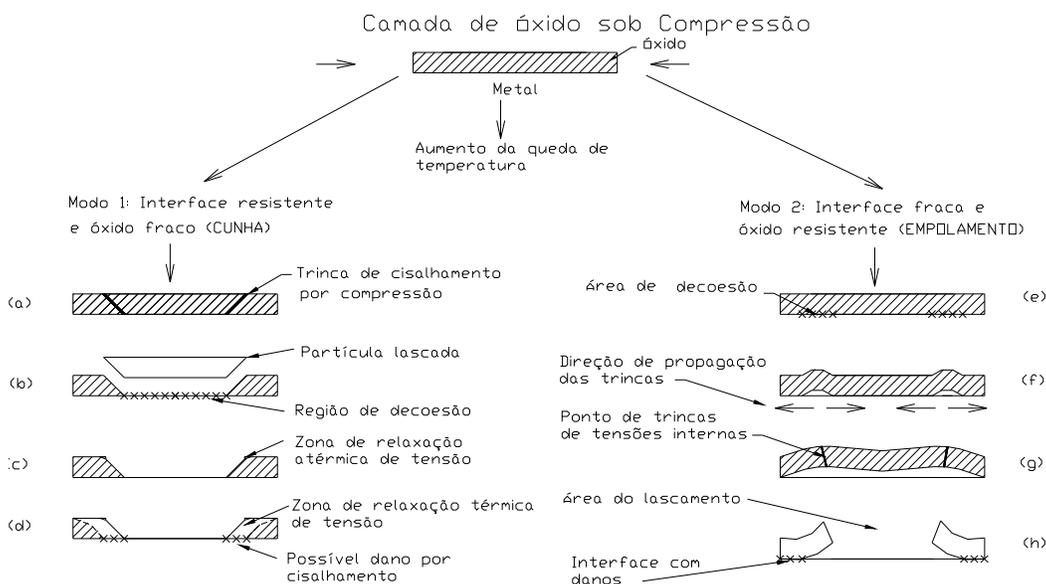


Figura 10: Trincas e lascamentos causados por tensões compressivas de óxidos pelos Modos 1 e 2 [18].

2.3 Relação entre a camada de magnetita, o tempo e a temperatura de operação do equipamento:

As pesquisas com base em dados de campo indicam que, com vapor relativamente puro, o crescimento das camadas de óxido é função apenas da temperatura e do tempo de exposição. Em função dessa constatação, foram sugeridas diversas fórmulas para estabelecer uma correlação entre camada de magnetita, temperatura e tempo de operação [33, 34, 35 e 36].

A adoção dessas fórmulas nos cálculos de temperatura deve ser feita com certas precauções, pois foram feitas com a suposição de uma operação da caldeira dentro dos parâmetros estabelecidos no projeto, com base na normalização pertinente, principalmente na ASME. Se, por exemplo, uma caldeira sofre um

superaquecimento por obstrução de tubos, excesso de resíduos em circulação ou insuficiência de água para refrigerar os mesmos, isto é uma anormalidade que não foi prevista no projeto e no cálculo com base nessas fórmulas vai aparecer uma temperatura média indicando o tubo operando todo o tempo a uma determinada temperatura média, enquanto o mesmo pode ter atingido, *por um período de tempo menor, uma temperatura bem mais alta que a média calculada.*

Três dessas expressões propostas são mostradas nas Equações 1 a 3 da Tabela 4 apresentada a seguir. Gráficos da espessura da camada de óxido versus tempo são construídos baseados nesse tipo de fórmulas. Todos os cálculos de espessura da camada de óxido em função da temperatura do vapor e tempo de operação do tubo contidos nesse trabalho foram feitos com base na fórmula da Equação 1 da Tabela 4. Para fins de comparação de resultados foram utilizadas as duas outras fórmulas correspondentes às Equação 2 e Equação 3.

Tabela 4: Expressões para a cinética de crescimento de óxidos em aços Cr-Mo

Nº	Expressão	Aço	Faixa de temper.	Unid.
1	$\log x = 0,00022(T + 460)(20 + \log t) - 7,25$ Equação 1 [15]	2¼Cr-1Mo	Não indicada	x:mils; T: °F
2	$\log x = -7,1438 + 2,1761 \times 10^{-4} T(20 + \log t)$ Equação 2 [6]:	1-3%Cr	<570°C	x:mils T:°R
3	$\log x = -6,8398 + 2,83 \times 10^{-4} T(13,62 + \log t)$ Equação 3 [6]:	2¼Cr-1Mo	429-649°C	x:mils; T:°R
<p>Observações:</p> <p>(a) x: Espessura da camada de óxido prevista;</p> <p>(b) T: Temperatura média de operação do tubo;</p> <p>(c) T: Tempo de operação do tubo em horas;</p> <p>(d) Todos os logaritmos são na base 10</p> <p>(e) °R=°F+460</p> <p>(f) 1mil=25,4µm</p>				

A fórmula da Equação 1 foi escolhida para os cálculos desse trabalho pelos seguintes motivos:

- a) É a fórmula adotada pela Babcock e Wilcox [36], um dos maiores fabricantes de caldeiras do mundo;
- b) É a fórmula recomendada pelo Metals Handbook [15];
- c) Os resultados dos cálculos com base nesta fórmula foram coerentes com as informações da operação de que o atemperador dessa caldeira tem que ficar ligado o tempo todo porque a temperatura do superaquecedor 1 sempre é muito alta;
- d) Todas as fórmulas indicadas para esse tipo de cálculo são algoritmos construídos com base em resultados experimentais e as diferenças ao se aplicar uma ou outra são em geral pequenas.

As Figura 11 e Figura 12 mostram os resultados do cálculo das espessuras de camadas de magnetita previstas para diversas faixas de temperatura de operação dos tubos de caldeiras quando utilizado o aço ASTM A335 Gr. P22 para condução de vapor ou o aço ASTM A213 Gr. T22, o seu equivalente para tubos internos.

Pode-se observar que para temperaturas até 450°C o crescimento da camada de magnetita para esse aço é muito lento, no entanto a partir de 500°C torna-se mais intenso.

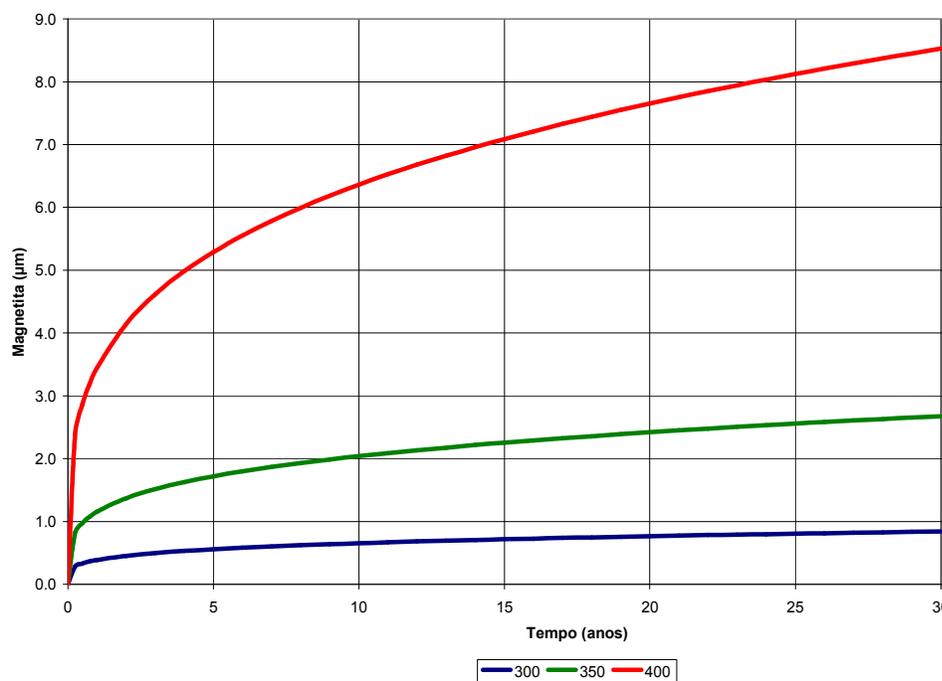


Figura 11: Espessura da camada de magnetita calculada pela Equação 1 em função do tempo e temperatura para temperaturas de 300, 350 e 400°C.

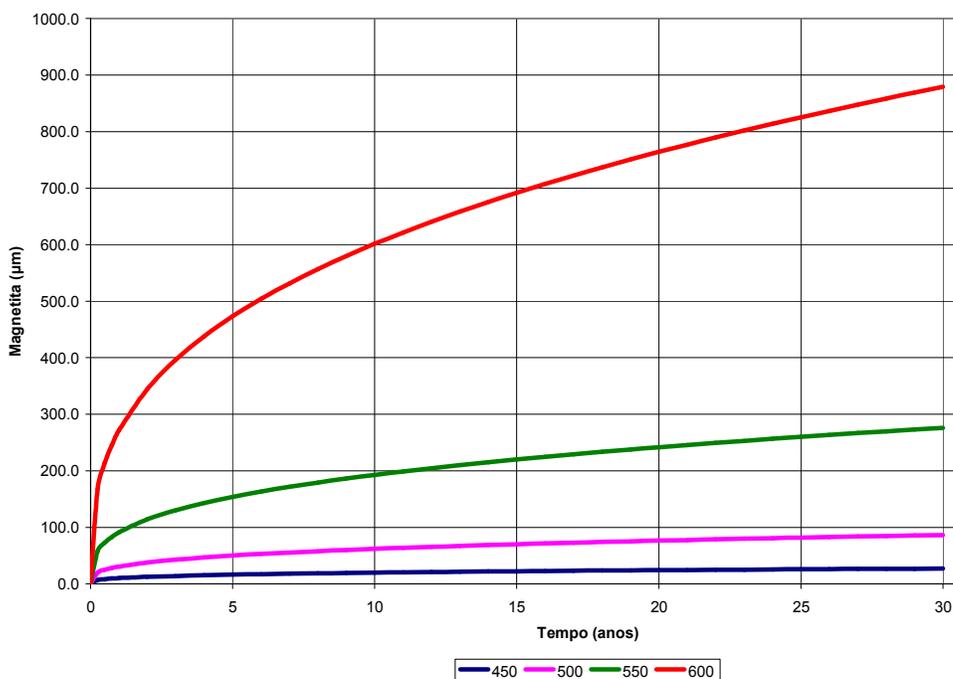


Figura 12: Espessura da camada de magnetita calculada pela Equação 1 em função do tempo e temperatura para temperaturas de 450, 500, 550 e 600°C.

Foram feitos também cálculos para as temperaturas de 450 e 600°C utilizando-se as 3 equações mostradas na Tabela 4, a fim de comparar os resultados das mesmas. Considerou-se tempos de 1, 5, 10, 15, 20, 25 e 30 anos de operação para o aço ASTM A335Gr. P22 (2.1/4Cr1Mo).

Observou-se que a diferença máxima ocorreu entre as Equações 1 e 3 para a temperatura de 600°C, com 30 anos de operação, com o valor de 201µm. Entre as equações 1 e 2 a diferença máxima ocorreu a 600°C, com o valor de 22µm. Foram calculados os valores para todas as faixas e as equações 1 e 2 deram valores bastante parecidos entre si mas com diferença considerável em relação à equação 3 indicada pela bibliografia.

Os valores calculados constam na Tabela 5 apresentada a seguir.

Tabela 5: Espessura da Camada de Magnetita Calculada pelas Equações 1, 2 e 3.

Tempo	Espessura de Camada Calculada (μm) à Temperatura de:					
(anos)	450°C			600°C		
	Eq. 1	Eq. 2	Eq. 3	Eq. 1	Eq. 2	Eq. 3
1	10.3	11.0	10.8	271.3	281.6	238.0
5	16.3	17.4	19.6	473.2	488.3	486.9
10	19.8	21.2	25.3	601.4	618.9	662.7
15	22.3	23.8	29.4	691.9	711.0	793.7
20	24.2	25.8	32.6	764.2	784.5	902.0
25	25.8	27.5	35.4	825.5	846.7	996.1
30	27.2	28.9	37.9	879.2	901.2	1080.3

A bibliografia sobre a magnetita considera essas camadas com possibilidade de interferir no desempenho das caldeiras a temperaturas acima de 400°C. Desse modo há pouca informação sobre a magnetita em tubos de caldeira formada na faixa de 300 a 350°C, que é o caso das paredes d'água das caldeiras de grande porte. Conclui-se que nas temperaturas das paredes d'água a espessura da camada de magnetita formada não deveria ser significativa, o mesmo ocorrendo para os tubos do economizador, que operam a temperaturas ainda mais baixas. Na realidade a magnetita se forma a essas temperaturas, mas necessitaria de muito mais tempo para ter uma espessura suficiente para influenciar no rendimento do equipamento. Se aparecer uma camada de magnetita com espessura superior a 200 μm num tubo de parede d'água que operou a 350°C significa que o mesmo *não operou nas condições previstas no projeto*. Isso pode ser verificado pela Figura 12, com base nos cálculos para da espessura da camada em função do tempo de operação para um aço ASTM A335 Grau P22. Observa-se que a camada de magnetita após 30 anos de operação a 550°C ainda não chegou a 300 μm e que a camada de magnetita a 350°C não atingiu nem 20 μm .

De acordo os cálculos mostrados graficamente nas figuras anteriores, a magnetita não deveria causar problemas numa caldeira com bom tratamento de água e operada corretamente a temperaturas até 550°C por um período de 30 anos. A magnetita aparece e é significativa no interior de todas as tubulações da caldeira que entram em contato com o vapor e realizam trocas térmicas a temperaturas acima de 400°C para os aços em geral e 450°C para o ASTM A335 Gr. P22 ou ASTM A213 Gr. T22.

Como foi demonstrado, quanto mais alta a temperatura, maior a espessura da camada de magnetita. Quando a espessura da camada de magnetita é inferior a 300µm a sua influência em serviço é mínima, no entanto quando a camada de óxidos ultrapassa 300µm a sua influência na diminuição de extração de calor do tubo passa a influenciar significativamente e a vida remanescente do tubo passa a cair rapidamente [6], conforme pode ser visualizado na Figura 13.

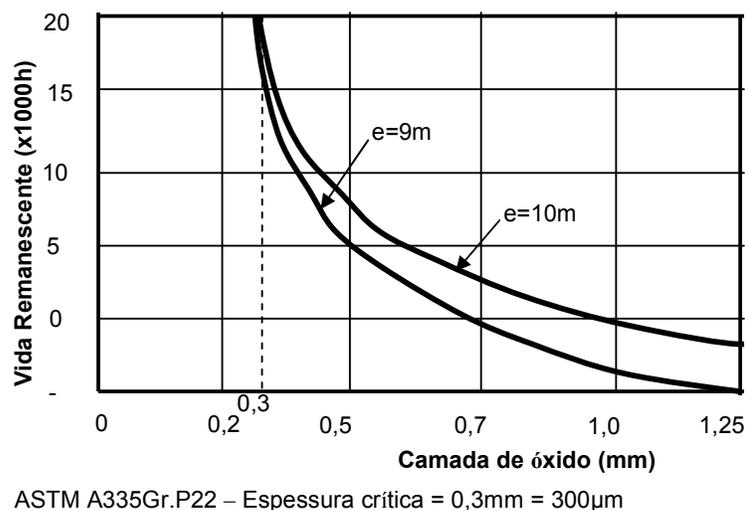


Figura 13: Vida remanescente de um tubo de aço ASTM A335 Gr. P22 em função da espessura da camada de óxido [6]

Desse modo, o controle da espessura da camada de magnetita ou óxidos permite uma estimativa das condições do tubo e conseqüentemente serve como parâmetro para estimar a sua vida remanescente. Observa-se, pelo gráfico acima,

que uma espessura próxima a 12,5mil (0,3mm) corresponde ao início de uma assíntota cujo valor que serve de parâmetro prático para que providências sejam tomadas porque a vida remanescente do tubo começa a diminuir drasticamente.

Desse modo, a avaliação da camada de magnetita permite:

- Definir a temperatura média de operação do tubo e orientar sobre a necessidade de modificações nas condições de operação que às vezes fazem com que o componente opere fora das condições de projeto;

- Prever com antecedência quando será necessária a substituição do tubo devido ao comprometimento de sua vida residual;

- Se for feita metalografia permite visualizar a camada e avaliar qualitativamente quanto à sua aderência, trincas, número e tipo de camadas sobrepostas, uniformidade de espessura, etc.

Algumas observações finais devem ser feitas com referência à camada de magnetita:

- a) No início de operação de um tubo de caldeira há a formação da camada inicial de magnetita protetora contra a corrosão, que é considerada completa quando a evolução do hidrogênio atinge valores entre 2 e 3 μ g/l;

- b) Caso ocorra algum acidente com a caldeira e o tubo atinja temperaturas muito mais altas que a prevista, podendo até ocorrer ruptura por superaquecimento instantâneo ("short time overheating"), o valor da camada de magnetita vai ser muito menor que o previsto, *o que indica que alguma anormalidade ocorreu*;

- c) As condições operacionais de um tubo de caldeira só poderão ser consideradas como dentro do previsto no projeto caso o cruzamento das informações de temperatura calculada com base na camada de magnetita com as informações da evolução de danos visíveis na microestrutura coincidam. Caso isso não ocorra e estejam ocorrendo rupturas de tubos há alguma anormalidade operacional, de material ou de manutenção que precisa ser descoberta para explicar o que está ocorrendo.

2.4 Técnicas de inspeção de caldeiras

2.4.1 Escolha das técnicas em função do tipo de dano

Existem diversos mecanismos de falhas que podem ser as causas de dano de uma caldeira. No presente estudo, o objetivo é estudar um método de ensaio não destrutivo baseado na medição da camada de magnetita. Para propor esse método, o mesmo tem que ser comparado com outros que também serão estudados.

Os principais mecanismos de falhas em caldeiras e as técnicas de inspeção recomendadas em função da área da caldeira são indicadas na Tabela 6 [6] apresentada a seguir. Em função da técnica de inspeção baseada na espessura da camada de magnetita ser relativamente recente, a tabela apresentada pela bibliografia não considera essa técnica. No entanto, conforme exposto no item anterior, sabe-se que a mesma pode ser utilizada principalmente nos tubos internos das caldeiras, em função de sua facilidade de execução permitir examinar uma grande quantidade de tubos em curto espaço de tempo.

No presente trabalho o interesse maior está nos mecanismos de degradação por fluência no trecho reto dos tubos, cuja evolução é diretamente proporcional à espessura da camada de óxido interna. Dentre os métodos de previsão da vida remanescente dos tubos podemos citar como os mais utilizados atualmente:

- Métodos de cálculos (ASME Code Case N-47);
- Extrapolação de estatísticas de falhas ocorridas;
- Medições dimensionais;
- Métodos baseados nas medições de dureza;
- Métodos baseados em testes de fluência e ruptura de tubos usados;
- Métodos metalográficos;
- Métodos baseados na estimativa de temperatura.

Na nossa indústria de geração de vapor a técnica mais utilizada para previsão da vida residual de tubulações são os Métodos Metalográficos, baseados em Réplicas Metalográficas, enquanto no presente trabalho é proposto um método alternativo baseado na Espessura da Camada de Óxido, medida pelo Ensaio de Ultrassom.

Tabela 6: Técnicas de Inspeção e Principais Mecanismos de Falhas Esperados em Função da Área da Caldeira Avaliada [6]

Área da Caldeira	Extração de amostras de tubos	Extração de cunha para teste	Réplica	Métodos de inspeção (a)	Principal mecanismo de falha (b)
Superaquecedor Secundário:					
Coletor de saída		X	X	ABCHEFK	123
Bancos de tubos	X			G	1237
Coletor de entrada			X	EHK	123
Atemperador				CF	125
Tubos de ligação		X	X	GM	123
Reaquecedor/ Superaquecedor					
Coletores de saída		X	X	ABCEHFK	123
Banco de tubos	X			G	12347
Coletor de entrada			X	EHK	123
Atemperador				CF	125
Tubos de ligação		X	X	GM	123
Superaquecedor Primário					
Coletor de saída			X	ABCEFHK	123
Banco de tubos	X			G	1234
Coletor de entrada			X	EHK	235
Tubos de ligação			X	GM	235
Economizador					
Coletor de entrada				AFK	2356
Banco de tubos	X			GL	2346
Coletor de saída				AF	2346
Tubos de fechamento da fornalha	X			DGL	2345
Fechamento do passe de convecção	X			DGL	234
Tubulão				EHJ	2356
Coletores das paredes d'água				AC	23
Tubos e conexões das paredes d'água	X			DL	23

(a) A- Amostra do coletor, remoção do cap do tubo de inspeção e inspeção interna. B- Medições das dimensões do coletor. C- Inspeção por ultrassom (transdutores angulares). D- Radiografia. E- Líquidos penetrantes. F- Fibra ótica. G- Medição de espessura por ultrassom. H- Partículas magnéticas. I- Analisador químico de campo. J- Partícula magnética fluorescente úmida. K- Partícula magnética em amostra de tubo. L- Remoção do tubo junto às conexões. M- Monitoração das tensões (dimensional).

(b) 1- Fluência. 2- Fadiga. 3- Corrosão. 4- Erosão. 5- Choque térmico. 6. Depósitos. 7. Corrosão na zona afetada pelo calor (DMW - Depletion in Metal Welding)

Chama-se atenção para o fato de que as réplicas metalográficas não são um ensaio representativo para deterioração por corrosão interna nas paredes d'água de alguns tipos de caldeiras de passe único quando tubos metalurgicamente são ficam inutilizados por processo corrosivo interno. Para esse caso uma avaliação da camada de óxido interna com base nos modelos matemáticos apresentados também não é um bom teste para prever a vida residual dos tubos porque as falhas ocorrem por um mecanismo de corrosão não previsto no projeto do equipamento.

A seguir são descritas as duas metodologias de avaliação da vida residual de tubulações de caldeiras mais utilizadas pelas nossas indústrias: Métodos Metalográficos e Ensaio de Ultrassom.

2.4.2 Métodos Metalográficos de Avaliação da Vida Residual

Conforme consta na Tabela 6 apresentada anteriormente, as réplicas metalográficas são utilizadas nos casos em que o dano mais provável é por fluência, que são os seguintes casos:

- Coletores de entrada e saída de superaquecedores e reaquecedores;
- Tubos de ligação de superaquecedores e reaquecedores;

Os métodos metalográficos foram desenvolvidos com a finalidade de correlacionar evolução de carbonetos e microvazios com a vida residual.

Podem ser usados de maneira quantitativa, com a contagem dos microvazios observados e utilizando formulas com esses valores para se chegar a uma vida residual. No entanto a prática mais corrente é apenas de avaliação qualitativa, inicialmente através de réplicas metalográficas e, caso se julgue necessário, a posterior extração de amostras para uma melhor avaliação metalúrgica no microscópio ótico.

A réplica metalográfica é um ensaio não destrutivo com o qual se consegue realizar uma metalografia da superfície de um componente. Inicia com um desbaste da superfície com rebolos abrasivos ou lixas grossas e vai evoluindo para lixas mais finas até chegar ao polimento final com pasta de diamante. Após polida a área é atacada com reativo apropriado, em geral o nital a 5% e para possibilitar o exame é extraída uma “réplica metalográfica”.

A extração da réplica metalográfica consiste inicialmente em amolecer uma película de acetato com um solvente tipo acetona e então pressionar essa película

sobre a superfície atacada, o que resulta numa cópia ou “negativo” na película de todos os relevos da superfície examinada. As partes mais atacadas aparecem como relevos na película, enquanto as menos atacadas aparecem como depressões, o que é o inverso do que ocorre com a superfície da peça. O exame dessas réplicas ao microscópio ótico permite revelar a microestrutura da superfície do material.

Com a réplica metalográfica não se sabe exatamente como está o núcleo do componente, mas se não existir microvazios ou microtrincas na superfície é pouco provável que estejam ocorrendo no núcleo da peça, a qual não precisou ser cortada com todas as implicações técnicas e de custos decorrentes desse tipo de intervenção.

A avaliação metalográfica de um componente é feita com base em dados experimentais que correlacionam a quantidade de microvazios ou microtrincas existentes na amostra com uma posição da microestrutura correspondente na curva de fluência para o material. Essa curva com as microestruturas correspondentes foi publicada pela primeira vez por Neubauer e Wedel [1] com a finalidade de classificar a evolução dos microvazios em quatro estágios: *microvazios isolados (I)* – *microvazios alinhados (II)* – *microvazios unidos formando microtrincas (III)* e *microtrincas unidas formando trincas maiores (IV)*.

Com base em ostensivas observações em tubulações de geradores de vapor na Alemanha eles estimaram os intervalos de tempo aproximado para o dano evoluir de um estágio a outro sob condições normais de operação. Usando essa experiência eles formularam recomendações correspondentes aos quatro estágios de degradação [1], conforme pode ser visualizado na Figura 14:

Estágio A: Nenhuma ação requerida (fase inicial da fluência);

Estágio B: Reinspecionar em intervalos de $1^{1/2}$ a 3 anos (fase intermediária da fluência);

Estágio C: Prever reparo para um prazo de 6 meses (início da fase final da fluência);

Estágio D: Substituir imediatamente (fase final da fluência e da vida útil do componente).

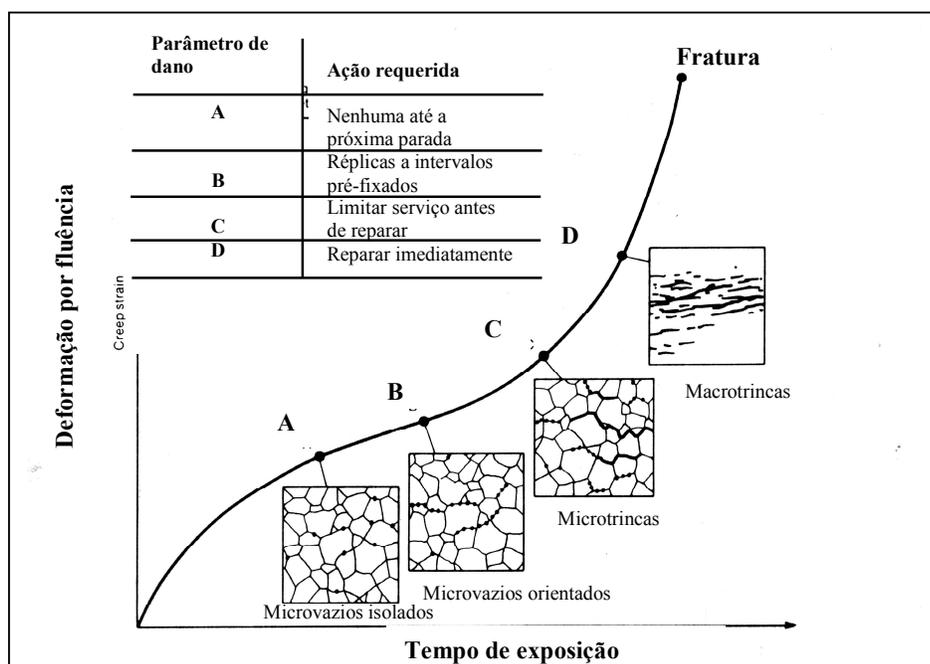


Figura 14: Previsão de vida remanescente de tubulações de caldeiras com base na classificação de microvazios e microtrincas [2].

Wedel e Neubauer foram bastante conservadores em suas recomendações e previram essa proposta mais como uma técnica de monitoramento do que uma técnica de previsão de vida remanescente. Mesmo assim, por sua simplicidade, acabou sendo a técnica mais utilizada para dar suporte à operação e manutenção de caldeiras, sendo inclusive utilizada como técnica para previsão de vida remanescente “qualitativa”.

O modelo apresentado na Figura 14 é, portanto, uma avaliação qualitativa, mas existem outras técnicas para dar uma base teórica mais quantitativa para a previsão de vida remanescente baseada na evolução dos microvazios. Essas teorias não são muito utilizadas, seja pela dificuldade em conseguir os valores para as fórmulas ou pela subjetividade em simular, em ensaios físicos de laboratório utilizando amostras extraídas dos componentes, as condições de operação em tempo normal.

Um exemplo desse grau de dificuldade pode ser visto pelo método numérico apresentado a seguir, proposto por Cane et al [19], que consiste num modelo matemático para crescimento de microvazios (Equação 4):

$$A = 1 - \left(1 - \frac{t}{t_r} \right)^{(\lambda' - 1) / n \lambda'} \quad \text{Equação 4:}$$

Onde:

A: Fração numérica dos contornos de microvazios;

t/t_r: Fração da vida em fluência dispendida;

n: Expoente de tensão para fluência;

$\lambda' = e_r / e_s$:

e_r é a tensão de ruptura e e_s é a tensão da fluência secundária.

Para valores assumidos de $\lambda' = 2,5$ e $n = 3$ ocorre boa correlação entre os modelos previstos teoricamente.

Existe uma grande dificuldade em obter e aplicar corretamente esses valores. As fórmulas se tornam ainda mais complexas à medida que evolui o cálculo e mais condições de contorno são exigidas para ser possível alguma aplicação prática. Comparando com a simplicidade do método apresentado anteriormente se conclui facilmente porque o mesmo é muito mais aceito em aplicações industriais de geradores de vapor.

O método de réplicas metalográficas, apesar de bastante utilizado, tem certas limitações pela quantidade de amostras que podem ser avaliadas e pelo fato de ser um estudo mais dedicado a coletores e tubos de ligação, não sendo sua aplicação aconselhável aos demais componentes. Além disso, devido ao seu custo, limitação de número de amostras e tempo de inspeção, surgiu o espaço que possibilitou o desenvolvimento do método de medição da camada de magnetita por ultrassom para dar uma idéia da vida residual do tubo e condições térmicas de operação do mesmo, já com um valor numérico, o qual será descrito a seguir, iniciando com os conceitos básicos do ensaio de ultrassom.

2.5 Ensaio de ultrassom

2.5.1 Generalidades

O som é uma onda mecânica que se propaga em todos os meios, exceto no vácuo. O som emitido por um material quando percutido representa um ensaio sônico na faixa audível e serve para verificar a sua qualidade há muitos séculos como, por exemplo: densidade, porosidades, partes ocas, se um vasilhame está cheio ou vazio, etc.

Na área de metalurgia, a utilização industrial mais antiga do ensaio sônico na faixa audível é conhecida como “ensaio do tinido”, utilizado para verificar a qualidade de peças fundidas, principalmente de sinos, segundo a história.

A faixa de som audível se situa entre de 20Hz a 20KHz, sendo que fora dessa faixa o som não é audível para o ser humano. Se for dado um tiro na serra serão ouvidos ecos e, se for medido o tempo que cada eco leva para retornar até o ponto de onde foi dado o tiro, será possível medir a distância do refletor de onde veio o eco simplesmente pela fórmula ($2d = vt$ Equação 5):

$$2d = vt \quad \text{Equação 5}$$

onde:

d = distância do refletor (m)

v = velocidade do som no ar (330m/s)

t = tempo que o som leva para chegar até o refletor e retornar até o emissor (s).

Essa é uma medida de distância baseada no som que se assemelha muito ao método de ensaio por meio ultrassom mais utilizado, o método *pulso-eco*: Um feixe sônico é emitido por um emissor e refletido pelo refletor cuja distância se deseja conhecer. Conhecendo a velocidade do som no meio onde o mesmo se propaga é possível descobrir a distância entre o emissor e o refletor. Na presente tese para os ensaios de ultrassom será utilizado esse método, motivo pelo qual o mesmo será mais estudado.

A grande dificuldade para medir sinais por esse método é a medição do tempo. Não é difícil perceber que, para uma peça de aço com espessura muito menor que a distância do exemplo citado e velocidade do som quase 20 vezes mais alta, os tempos entre a emissão e o retorno do sinal seriam muito curtos. Nessas

condições é impossível medir o tempo por meio de relógios ou cronômetros, sendo a única possibilidade a medição eletrônica. E foi a medição eletrônica desses tempos necessários para o sinal atingir o refletor e retornar ao emissor que possibilitou o desenvolvimento do ensaio por ultrassom, mediante a utilização de um equipamento muito parecido com um osciloscópio.

As frequências mais altas que o som audível utilizadas no ensaio de ultrassom se devem a dois motivos básicos: menores comprimentos de onda têm maior frequência e, portanto, geram mais ecos num mesmo período de tempo, conseguindo ter mais sensibilidade, detectando descontinuidades muito menores. Para os metais, as frequências utilizadas pela indústria depois de cerca de 50 anos de experiência com ensaio de ultrassom se situam na faixa entre 0,5MHz e 25MHz, bem acima do limite audível de 0,02MHz (de 25 a 1250x).

Para o ensaio de ultrassom tipo pulso-eco são necessários dois dispositivos básicos:

- Um *transdutor* com cristal piezelétrico que consiga transformar sinal elétrico em onda mecânica que se propaga no material no ciclo do pulso (quando recebe o sinal elétrico emitido pelo equipamento de ultrassom) e onda mecânica em sinal elétrico no ciclo do eco (quando o equipamento de ultrassom pára de emitir sinal elétrico e passa a captar o sinal elétrico emitido pelo transdutor ao ser atingido pelo eco que retorna dos refletores da peça).

- Um *aparelho de ultrassom* que consiga emitir o pulso, receber o eco e amplificá-lo.

A concepção do ensaio de ultrassom por pulso-eco se baseia no seguinte (Figura 15): Um transdutor emite uma onda mecânica no meio onde se deseja medir a distância até o refletor por um tempo igual a 1 ($t=1$). Então o transdutor pára de emitir o sinal e passa a receber os ecos de todos os refletores que retornam até o mesmo, transformando-os em sinal elétrico por um tempo igual a 3 ($t=3$). Todos os sinais dos refletores encontrados são refletidos de volta até o transdutor e os tempos transcorridos entre emissão e recepção são medidos pelo equipamento. Esses tempos dão as distâncias entre o emissor e os refletores, ou em linguagem de ultrassom os *percursos sônicos* que representam a informação básica do ensaio de ultrassom.

Para conseguir mostrar os ecos na tela o equipamento de ultrassom utiliza o ganho para amplificá-los, do mesmo modo que se utiliza o volume do rádio para aumentar o som.

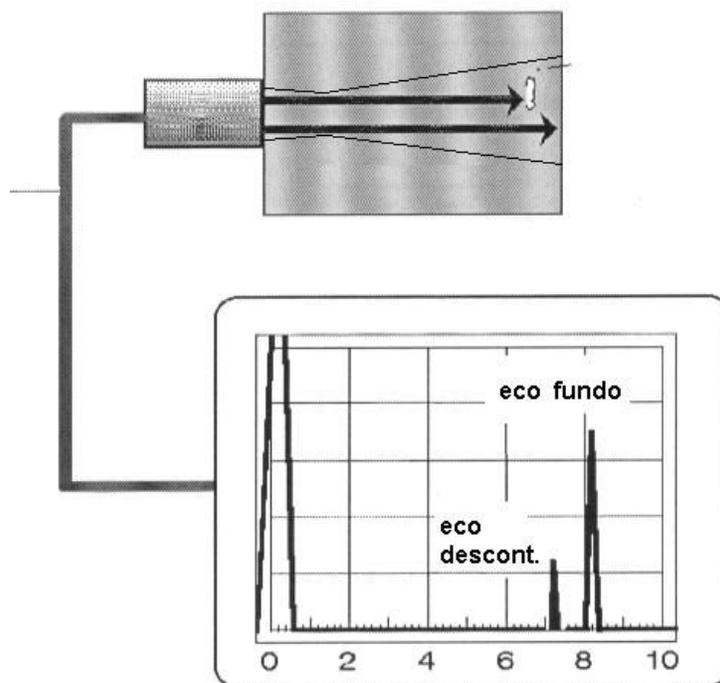


Figura 15: Ecograma do ensaio pulso-eco, no qual é emitida uma onda mecânica e detectado o eco do refletor [38]

Os primeiros ensaios por ultrassom utilizando meios eletrônicos ocorreram a partir de 1912, ano em que afundou o navio Titanic. Após esse acidente, foi desenvolvido um método de ensaio ultra-sônico para detectar icebergs. Mais tarde, na 2ª. Guerra Mundial, ecobatímetros baseados em ultrassom foram utilizados para medir o lastro de água e localizar submarinos. Em 1929 Sokolov (Rússia) utilizou o ensaio de ultrassom em indústria metalúrgica para inspecionar peças com base na atenuação sônica. Finalmente, em 1942, Firestone (EUA) construiu o primeiro equipamento para ensaio de ultrassom para uso na indústria baseado no pulso-eco que deu origem aos atuais [42].

As aplicações industriais típicas do ensaio de ultrassom são as seguintes:

- Como detector de descontinuidades internas;
- Como medidor de espessura;
- Para verificar propriedades de materiais.

Para as duas primeiras aplicações citadas o ensaio de ultrassom fornece as informações da distância ou percurso sônico até o refletor considerado e da altura do eco, a qual dá uma idéia de suas dimensões. Já as propriedades dos materiais podem ser verificadas sempre que possuem uma correlação com as propriedades do ultrassom tais como velocidade sônica do meio ou atenuação.

As principais vantagens do ensaio por ultrassom são a grande sensibilidade do ensaio a descontinuidades internas dos materiais, a possibilidade de ensaiar praticamente todos os tipos de materiais produzidos pela indústria, a rapidez do ensaio e ausência de qualquer tipo de restrição à segurança.

As principais desvantagens são a dificuldade para a elaboração dos procedimentos e interpretação dos ecogramas e o conseqüente risco de considerar sinais que aparecem na tela como “defeitos” quando não são ou não detectar defeitos quando existem mas não aparece o sinal na tela do aparelho. É um equilíbrio que tem que ser feito entre o ganho e o eco na calibração do equipamento para o ensaio, o que só se consegue com a prática, além dos cursos específicos: se for dado um ganho muito alto pode achar defeitos que são toleráveis e se for dado um ganho muito baixo pode não achar defeitos que condenariam a peça.

Isso significa que no ensaio de ultrassom uma de suas vantagens, a grande sensibilidade, é também um dos principais fatores de erros quando não se dispõe de padrões adequados e experiência prática com a peça que está sendo ensaiada e se detecta defeitos que poderiam ser tolerados e são confundidos com defeitos que condenariam a peça.

A evolução tecnológica se reflete no ensaio de ultrassom, introduzindo com muita rapidez novas tecnologias de eletrônica, informática e transdutores. Com os equipamentos digitais, a informática e com transdutores multicristais (“phased-array”) é possível que, talvez, antes de 2015, já se consiga aplicações industriais de ultrassom com imagem. Isso, caso venha a ocorrer, irá determinar uma transformação radical na tecnologia de ensaio industrial por ultrassom, principalmente nos procedimentos e qualificação de pessoal, uma vez que o ensaio será muito mais parecido com um exame visual que com o ensaio de ultrassom atual.

2.5.2 Transdutores:

Os transdutores são essenciais para o ensaio de ultrassom, que ocorre em duas fases no ensaio tipo pulso-eco:

1) Numa primeira fase o transdutor recebe o sinal elétrico que faz o cristal vibrar, produzindo a onda mecânica que se propaga na peça e reflete em todas as discontinuidades encontradas no seu trajeto, gerando os ecos;

2) Numa segunda fase o transdutor não recebe mais o sinal elétrico mas apenas os ecos da onda mecânica, que fazem o cristal vibrar novamente e essa vibração gera no cristal um sinal elétrico que é amplificado e aparece na tela do equipamento numa escala de tempo ou distância e intensidade ou altura.

Uma das classificações mais utilizadas para os transdutores é quanto à direção do feixe sônico, sendo os mesmos classificados em transdutores **normais** e **angulares**, conforme o feixe sônico incida ortogonalmente ou em ângulo em relação à superfície da peça. Na Figura 16 está um corte de um transdutor normal, do tipo que será utilizado no presente trabalho, no qual se pode observar cada componente. Em 1 está o cristal piezelétrico, elemento básico do transdutor. Este é protegido por uma sola 2 para evitar o contato direto com a peça e o desgaste. Um bloco de amortecimento 3 sobre o mesmo evita que entre em ressonância com a carcaça. O conector 4 permite a sua ligação com o aparelho de ultrassom.

Na Figura 17 está um transdutor angular em corte com todos os seus componentes, podendo ser observada a sapata (3) que define o ângulo do feixe sônico no aço em relação a um plano ortogonal à peça passando pelo ponto de saída do feixe sônico, na figura sendo de 70°. Esse transdutor não é utilizado para medir espessura e, portanto, não será utilizado para medir a espessura da camada de magnetita.

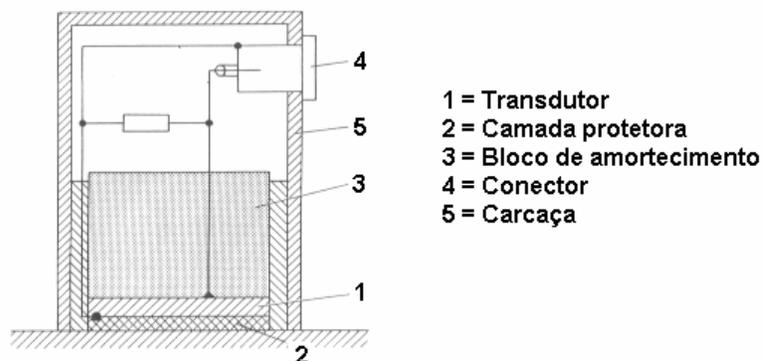


Figura 16: Transdutor normal monocristal do tipo utilizado nesta tese [38].

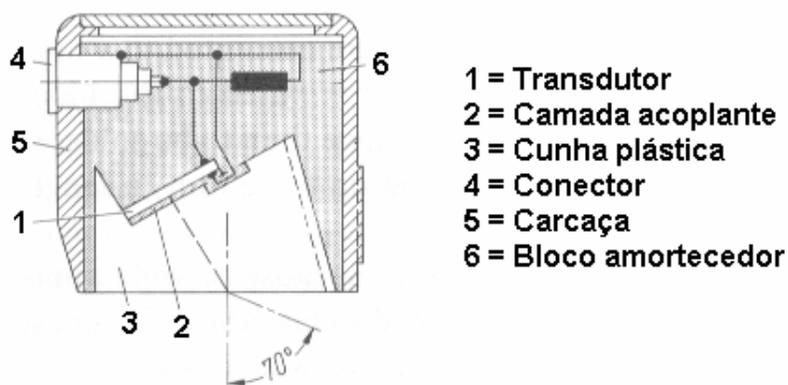


Figura 17: Transdutor angular visto em corte. Esse tipo de transdutor não é utilizado para medir espessura [38].

Outra classificação dos transdutores é pelo número de cristais. Nesse caso, os mesmos podem ser monocristais, duplo-cristais ou phase-arrayed. No presente trabalho os transdutores utilizados serão monocristais, isto é, possuem apenas um cristal piezoelétrico.

Os transdutores ultra-sônicos podem ainda ser classificados pelo tipo de acoplamento utilizado no ensaio em transdutores de contato e de imersão. Os

transdutores de contato entram em contato ou acoplam com a peça que está sendo inspecionada utilizando uma pasta como acoplante para permitir o ensaio. As pastas mais utilizadas na indústria são metil celulose e vaselina. Quanto mais rugosa a superfície da peça que está sendo ensaiada, mais viscoso tem que ser o acoplante. Para peças retificadas podem até ser utilizados acoplantes líquidos menos densos tais como vaselina líquida, glicerina e óleos.

Os transdutores de imersão podem trabalhar em qualquer meio líquido, sendo o mais utilizado a água. São amplamente utilizados em ensaios automatizados mas pouco utilizados em ensaios para inspeção de manutenção.

Os transdutores são fabricados em diversos tamanhos, tendo como principais variáveis o tamanho do cristal e a altura. O tamanho do cristal define o diâmetro e a altura é proporcional a esse diâmetro. Desse modo, existem transdutores comerciais com diâmetros de 3mm a 40mm e altura de 6mm a 50mm.

O cristal de um transdutor de ultrassom é fabricado a partir de materiais especiais com propriedades piezelétricas. Esses materiais podem ser naturais (como o quartzo) ou artificiais (como os metaniobatos). No processo de fabricação de transdutores o cristal piezelétrico, seu corte, ligações, proteção e propriedades são a parte mais crítica e onde se encontra toda a tecnologia que permite dominar o ensaio de ultrassom e obter sucesso ao utilizar o mesmo em inspeção. Dificilmente se consegue produzir um transdutor para ultrassom de qualidade equivalente aos existentes no mercado em países que não tem ainda experiência prática nesse tipo de produto devido aos segredos tecnológicos envolvidos.

Como foi dito anteriormente, os transdutores mais utilizados para aplicações gerais são monocristais, isto é, os que possuem apenas um cristal piezelétrico. Mas existem os transdutores duplocristais (Figura 18) muito utilizados em medições de espessura e para inspecionar peças muito finas ou com descontinuidades muito próximas à superfície, região invisível para os transdutores monocristais. Nesse tipo de transdutor um cristal só emite o sinal e outro só recebe.

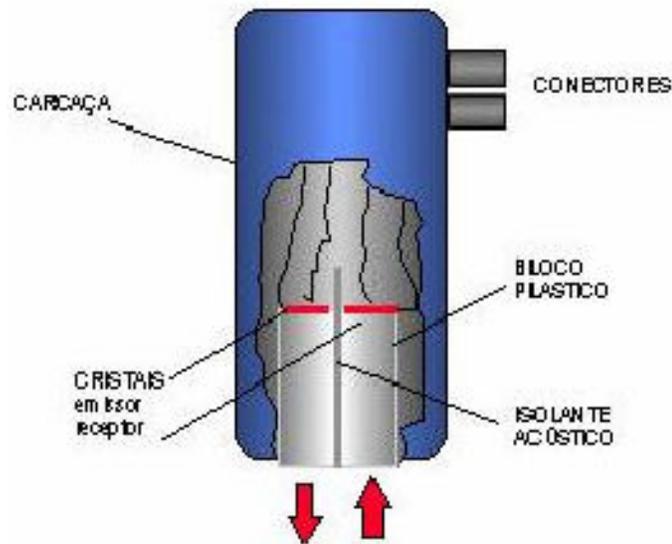


Figura 18: Transdutor duplo cristal [20].

Existe também os transdutores multicristais (“phased-array”), conforme mostrado na Figura 19, que estão sendo cada vez mais utilizados. Esses transdutores podem possuir até 256 cristais montados na mesma base e os equipamentos que trabalham com esse tipo de transdutores conseguem disparar um cristal de cada vez ou quantos e quais se programar conforme o formato do feixe sônico necessário, inclusive todos de uma única vez. Isso permite que esses transdutores operem como transdutores normais, angulares ou focalizados, conforme a programação feita com o equipamento. No caso da Figura 19 os cristais são disparados de tal forma que o transdutor multicristal opera como se fosse um transdutor angular.

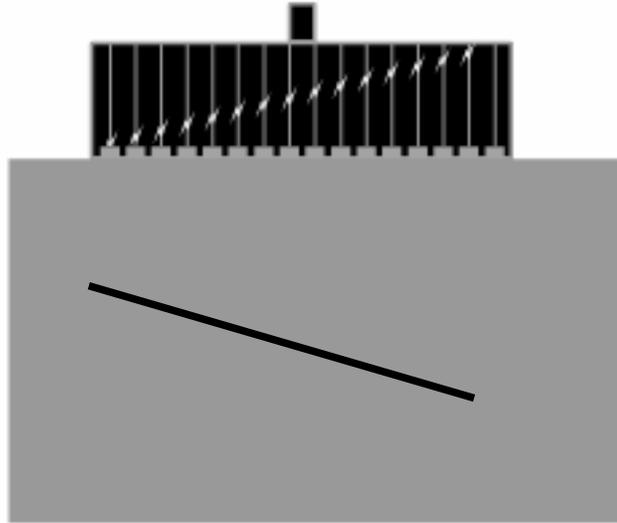


Figura 19: Transdutor com multicristais (phased-array). Nessa configuração equivale a um transdutor angular [39].

2.5.3 Conceitos teóricos básicos do ensaio de ultrassom:

A fórmula matemática básica utilizada no ensaio de ultrassom é ($V = \lambda F$
Equação 6):

$$V = \lambda F \quad \text{Equação 6}$$

onde:

V = Velocidade do som no meio onde o sinal se propaga

λ = Comprimento da onda sônica no meio onde sinal se propaga

F = Frequência do sinal (= frequência do transdutor)

Desse modo, mudando o material ou a frequência do transdutor, muda o comprimento de onda. Por exemplo, num ensaio com transdutor de 5MHz realizado no aço ($V=5900\text{m/s}$) o comprimento de onda do sinal é menor que no Inconel ($V=7820\text{m/s}$). Isso significa que se consegue detectar descontinuidades menores no aço que no Inconel com o mesmo transdutor, pois a menor descontinuidade detectável possui um diâmetro proporcional ao comprimento de onda ($\varnothing \geq \lambda/2$). Do

mesmo modo, se aumentar a frequência do transdutor para 10MHz o tamanho das discontinuidades detectadas será a metade do tamanho anterior com o transdutor de 5MHz.

Se, por exemplo, forem utilizados dois transdutores para ensaiar uma peça de aço, sendo um de 1MHz e outro de 10MHz, o comprimento de onda do de 1MHz será 10x maior e conseqüentemente a sua sensibilidade 10 vezes menor.

A Figura 20 mostra as 3 zonas definidas para um transdutor: campo próximo, zona de transição e campo distante.

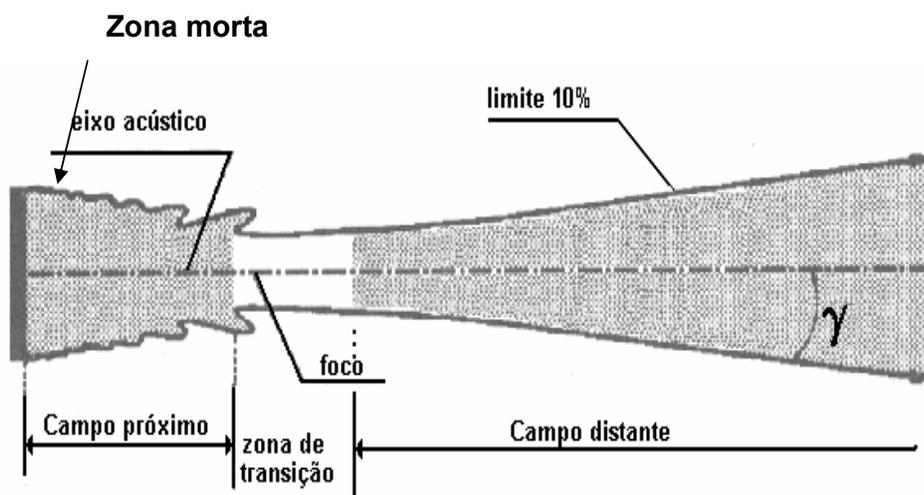


Figura 20: Zonas definidas para o feixe sônico de um transdutor normal. O ensaio deve ser realizado após o campo próximo e as melhores condições de ensaio se situam no campo distante [38].

Na zona morta, região do feixe sônico que fica logo abaixo da face do transdutor, não se consegue realizar o ensaio de ultrassom. Nessa zona o ensaio de ultrassom é “cego”. Sua profundidade para as frequências 0,5 a 25MHz utilizadas normalmente na indústria de varia de 1 a 3mm.

O campo próximo ou Zona de Fresnel é uma região de grande pressão sônica e grande variação na intensidade do feixe sônico, gerando grande turbulência. Não é recomendável confiar nas indicações obtidas no campo próximo.

Na zona de transição, que fica logo após o campo próximo, ainda não ocorre uma proporcionalidade entre ganho e distância semelhante às do campo distante, no entanto já se consegue detectar descontinuidades.

O campo distante é a melhor zona de utilização do transdutor, sendo a região do feixe sônico onde o ensaio é considerado confiável. Verifica-se também que é a partir do início do campo distante que começa a divergência do feixe sônico, que tem que ser levada em consideração principalmente no dimensionamento de descontinuidades. Muitas vezes uma descontinuidade pode aparecer na tela com amplitude (altura do sinal) mais baixa pelo fato de ter sido detectada por uma borda do feixe devido à divergência. Por esse motivo sempre temos que posicionar o transdutor de modo que detecte a descontinuidade com o seu eixo central. A esse procedimento se chama *maximizar o sinal*.

Existem relações entre freqüência, diâmetro e divergência:

- Diâmetro: Para um mesmo diâmetro a distância focal aumenta com a freqüência e a divergência diminui;
- Freqüência: Para uma mesma freqüência a distância focal diminui com o diâmetro e a divergência aumenta.

As relações acima podem ser visualizadas na Figura 21.

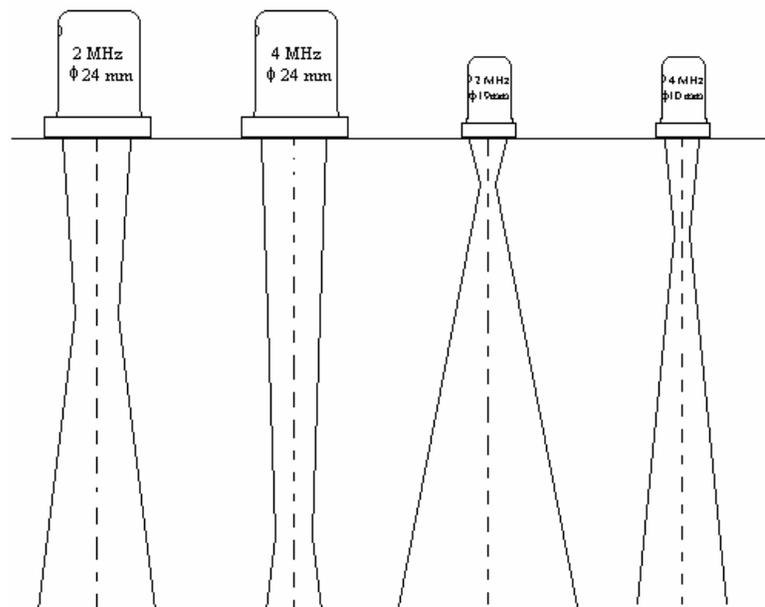


Figura 21: Relações entre diâmetro do transdutor, divergência do feixe sônico e distância focal [40].

Desse modo, os transdutores de baixa frequência possuem a detectabilidade menor que os de alta frequência e ainda apresentam maior divergência.

É importante considerar e conhecer as características de divergência dos transdutores utilizados e a geometria da peça, pois o feixe sônico quando se propaga recebe sinais de todos os refletores por onde passa, e alguns desses refletores podem ser confundidos com descontinuidades, sendo as reflexões de paredes, cantos vivos e outras mudanças de geometria as principais causas de erros na interpretação dos ensaios de ultrassom. Reflexões em paredes laterais com certos ângulos podem ocasionar mudanças de modo ou tipo de onda, frequência de repetição de pulso inadequada pode gerar os chamados “ecos fantasmas”.

A inspeção tem que ser realizada com o transdutor operando após o campo próximo, o qual pode ser calculado por ($N = \frac{D^2 F}{4V}$ Equação 7):

$$N = \frac{D^2 F}{4V} \quad \text{Equação 7}$$

onde:

N= Distância do campo próximo (m)

D= Diâmetro do cristal (m)

F= Frequência do transdutor (Hz)

V= Velocidade do som no meio (m/s)

No ensaio de ultrassom as propriedades do material são muito importantes na hora da escolha do transdutor. Muitas vezes não adianta utilizar um transdutor de alta frequência e sensibilidade numa peça com grão grosseiro porque o “ruído” ou “grama” na base do ecograma pode superar a altura dos ecos de interesse. Desse modo, transdutores de frequências mais baixas são utilizados para materiais de granulação mais grosseira e de frequências mais altas para materiais de granulação mais fina. A Tabela 7 dá uma idéia geral das frequências dos transdutores sugeridas para diversas aplicações.

Tabela 7: Frequência do Transdutor em Função da Aplicação. [24]

Faixa de frequência (MHz)	Aplicação
0,4 a 1,0	Peças fundidas: Ferro fundido cinzento, nodular e outros materiais de tamanho de grão grosseiro como cobre, bronze e aços inoxidáveis.
0,5 a 2,0	Plásticos em geral.
1,0 a 4,0	Peças fundidas: Aço, alumínio, latão e outros materiais de tamanho de grão um pouco mais refinado.
1,0 a 5,0	Produtos laminados: Chapas, placas e lingotes metálicos.
2,0 a 10,0	Produtos estirados, extrudados e forjados ferrosos e não ferrosos.
4,0 a 15,0	Vidros, alguns tipos de plásticos de alta densidade, cerâmicas e metais sinterizados.
2,0 a 15,0	Ensaio de manutenção, principalmente para detecção de trincas de fadiga.

O ganho em decibéis (dB) significa a amplificação do sinal dada no equipamento para possibilitar a detecção da descontinuidade, sendo definido pela

fórmula ($NIS = 20 \log \frac{A}{A_0}$ Equação 8):

$$NIS = 20 \log \frac{A}{A_0} \quad \text{Equação 8}$$

onde:

NIS = Ganho em amplitude ou nível de intensidade do sinal

A = Amplitude final do sinal (dB)

A_0 = Amplitude inicial do sinal (dB)

Essa equação permite calcular o quanto a altura do sinal (eco) é amplificada ou reduzida no equipamento de ultrassom em função da variação no ganho. A Figura 22 [21] demonstra graficamente o ganho utilizado no ensaio de ultrassom na faixa de -20dB a +20dB, que é a faixa mais utilizada na prática. A amplificação ou redução do sinal é uma função logarítmica, sendo que com valor positivo indica uma multiplicação e com valor negativo indica divisão. Por exemplo:

-6dB equivalem a dividir por 2 a altura do eco inicial;

+6dB equivale a multiplicar por 2 a altura do eco inicial.

Desse modo todos os valores da faixa mais utilizada podem ser visualizados no gráfico apresentado na Figura 22 como relação de multiplicação ou divisão, conforme se adicione ou subtraia um determinado valor de ganho em dB.

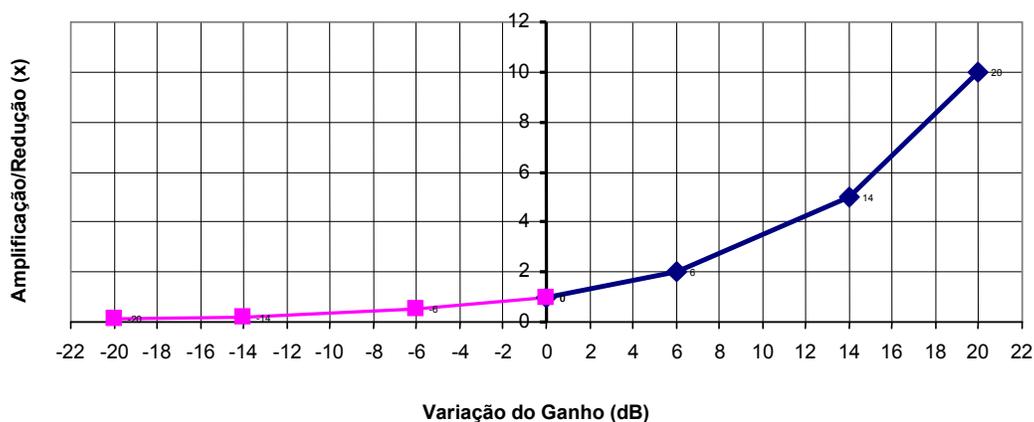


Figura 22: Redução (lado esquerdo) ou amplificação (lado direito) de um sinal de ultrassom em função da variação do ganho em dB [21].

Quando um feixe sônico longitudinal originado num meio 1 incide em ângulo num outro meio 2, há uma mudança de direção e são geradas duas outras ondas no meio 2, sendo uma longitudinal e outra transversal (Figura 23).

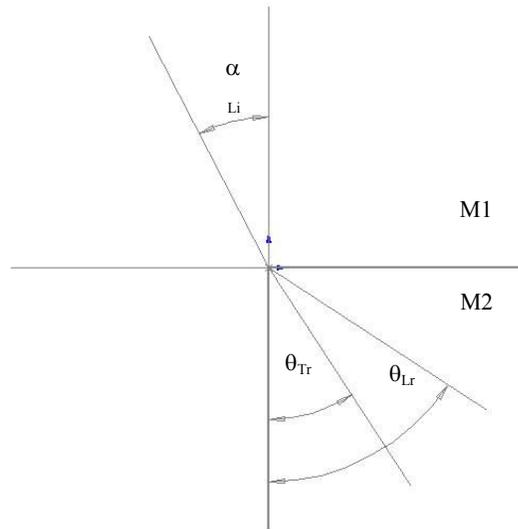


Figura 23: Desenho esquemático de um feixe sônico com onda longitudinal incidindo com ângulo θ_{Li} no meio 1 e passando para o meio 2, no qual são geradas duas ondas refratadas, sendo uma longitudinal e outra transversal (θ_{Lr} e θ_{Tr}).

Semelhante ao que ocorre com a luz do ambiente (ar) quando penetra na água, essas duas ondas mudam de direção com um ângulo de acordo com a lei de

Snell ($\frac{V_{Li}}{\text{sen } \alpha} = \frac{V_{Lr}}{\text{sen } \theta_{Lr}} = \frac{V_{Tr}}{\text{sen } \theta_{Tr}}$ Equação 9):

$$\frac{V_{Li}}{\text{sen } \alpha} = \frac{V_{Lr}}{\text{sen } \theta_{Lr}} = \frac{V_{Tr}}{\text{sen } \theta_{Tr}} \quad \text{Equação 9}$$

Onde:

V_{Li} = Velocidade da onda longitudinal incidente no meio 1 (2730m/s para o acrílico)

α = Ângulo da onda incidente no meio 1

V_{Lr} = Velocidade da onda longitudinal refratada no meio 2 (5900m/s para o aço)

θ_{Lr} = Ângulo da onda longitudinal refratada no meio 2

V_{Tr} = Velocidade da onda transversal refratada no meio 2 (3230m/s para o aço)

θ_{Tr} = Ângulo da onda transversal refratada no meio 2

A teoria acima exposta serve para projetar as sapatas de acrílico construídas de acordo com a Lei de Snell, onde são montados os transdutores angulares. O ângulo α é o ângulo da sapata de acrílico e o ângulo θ_{Tr} é o ângulo de incidência da onda transversal no aço. Apesar de não fazer parte do tipo de transdutores utilizados nessa tese, os transdutores angulares são de grande importância nos ensaios por ultrassom, principalmente nos ensaios de soldas e peças com geometria mais complexa.

Os transdutores angulares comercializados são com sapatas de acrílico ($V=2730\text{m/s}$) projetadas um determinado ângulo de incidência no aço ($V=5900\text{m/s}$). Quando for ensaiado um material com velocidade sônica muito diferente é aconselhável corrigir o ângulo do transdutor para evitar erros de posição das descontinuidades. Isso pode ser feito pela fórmula mostrada na

$$(\theta_{Tr} = \text{sen}^{-1} \left\{ \frac{V_T}{2730} \text{sen} [\text{sen}^{-1} (0,845 \cdot \text{sen} \theta_{\text{transdutor}})] \right\} \quad \text{Equação 10) [22]:}$$

$$\theta_{Tr} = \text{sen}^{-1} \left\{ \frac{V_T}{2730} \text{sen} [\text{sen}^{-1} (0,845 \cdot \text{sen} \theta_{\text{transdutor}})] \right\} \quad \text{Equação 10}$$

Onde:

θ_{Tr} : Ângulo real da onda transversal refratada no material

V_T : Velocidade da onda transversal no material a ser ensaiado

$\theta_{\text{transdutor}}$: Ângulo marcado no transdutor angular para o aço

2.5.4 Tipos de Ensaios de Ultrassom

O ensaio de ultrassom pode ser classificado em função do mostrador em três tipos básicos:

- A-Scan;

- B-Scan;
- C-Scan

O tipo **A Scan** é o mostrador do ensaio pulso-eco (Figura 15), que é o ensaio de ultrassom mais utilizado na prática. Refere-se a apenas uma região por onde passa o feixe sônico, como se o transdutor fosse uma lanterna e o feixe sônico um feixe de luz. A varredura é feita ponto a ponto e não são memorizados os pontos na tela do equipamento. Cada ponto seguinte apaga o anterior, que corresponde à nova posição do transdutor.

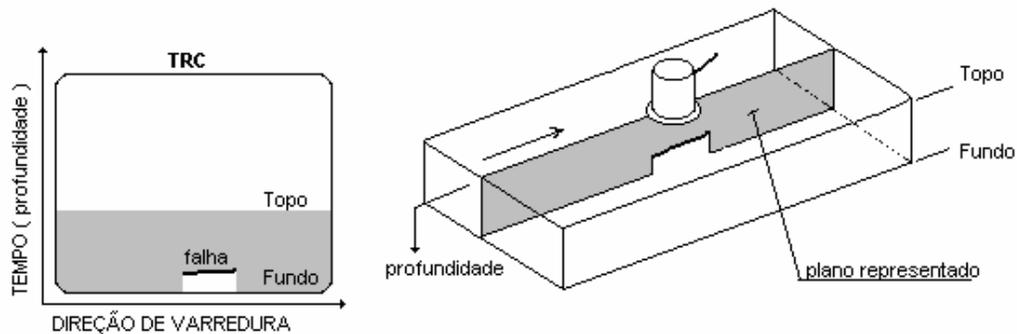
Refletores situados no eixo central do feixe sônico refletem o sinal e produzem ecos com maior amplitude na tela do aparelho, enquanto refletores nas bordas produzem ecos com menor amplitude, devido à abertura do feixe sônico. Por esse motivo, o transdutor tem que ser posicionado de maneira que o sinal da descontinuidade apresente a máxima amplitude possível e só nessa situação é que as medições podem ser feitas. Essas medições é que nos fornecem as informações básicas do ensaio de ultrassom tipo A-Scan num ponto:

- *Ganho* em dB (decibéis) com o qual a descontinuidade foi detectada;
- *Amplitude* do eco em % da altura da tela;
- *Percorso sônico* em mm do sinal desde a face do transdutor até a descontinuidade.

Existem ainda vários outros tipos de ensaios de ultrassom *com o mesmo princípio básico do A-Scan (pulso-eco)*, mas que diferem do mesmo devido a recursos de informática e eletrônica, que permitem memorizar as posições do transdutor e os ecos de cada ponto medido e, com isso, reproduzir na tela do equipamento linhas de varredura ou curvas de níveis. São o ultrassom tipo B-Scan e C-Scan.

No ensaio tipo **B-Scan** (Figura 24) a informatização e eletrônica do equipamento permitem memorizar cada ponto por onde passa o transdutor, sendo feita uma varredura num eixo e todos os pontos são memorizados juntamente com a posição correspondente, obtendo-se uma linha com todas as distâncias de cada refletor correspondente a cada ponto do eixo.

O B-Scan é um A-Scan instrumentado para registro contínuo das medições numa linha ou eixo de deslocamento. É muito utilizado na inspeção automatizada como, por exemplo, na técnica “Iris” de inspeção de tubos.



- MOSTRADOR TIPO B (B scan)

Figura 24: Ensaio de ultrassom com varredura tipo B-Scan [40].

No ensaio tipo **C-Scan** são registrados todos os pontos varridos num plano XY, dando o percurso sônico de cada ponto contido nesse plano (Figura 25). A representação pode ser feita em código de cores ou curvas de níveis. É um A-Scan com registro permanente de cada ponto inspecionado numa área por onde o transdutor vai fazendo a varredura. É utilizado em inspeção automatizada como, por exemplo, de chapas e fundo de tanques.

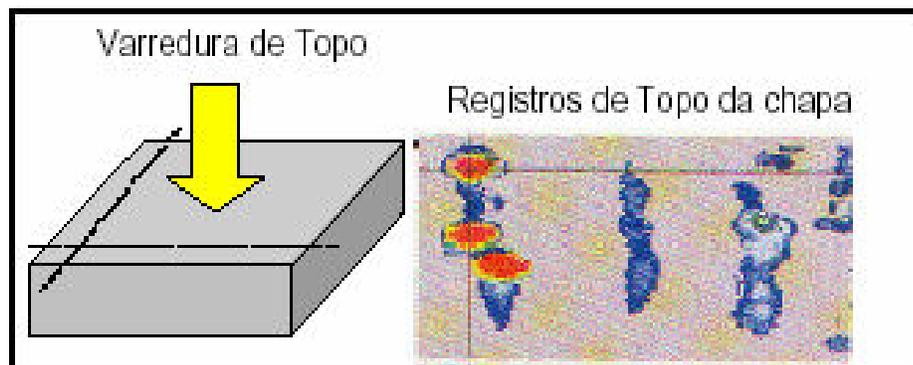


Figura 25: Ensaio de ultrassom com varredura tipo C-

Scan [20].

Com exceção do A-Scan, todos os outros tipos de mostradores são utilizados em processos com interpretação automatizada envolvendo alta tecnologia de informatização para localização da posição das descontinuidades. Existem outros tipos de varredura comerciais em equipamentos especiais que não estão sendo citados mas o sinal de ultrassom básico de todos é o mesmo do A-Scan, apenas possuindo recursos projetados para aplicações específicas.

Outros métodos de ensaio de ultrassom especializados e bastante utilizados em inspeções automatizadas são o TOFD (time of flight diffraction) e o o Phased Array. O TOFD utiliza dois transdutores angulares e mede, além da onda superficial, a distância da ponta da trinca detectada por difração. O phased array utiliza um único transdutor com diversos cristais piezoelétricos que podem ser disparados conforme se deseje uma onda normal, angular ou focalizada. Com essa técnica um único transdutor pode funcionar como normal, angular ou lente acústica.

A cada ano são lançados novos tipos de equipamentos e as técnicas evoluem muito rapidamente, ficando difícil até para quem trabalha na área de ultrassom acompanhar todos os avanços que ocorrem, o que leva a acreditar que essas técnicas vão conduzir rapidamente a um tipo de ensaio de ultrassom cujo resultado será uma imagem muito próxima da imagem do raio X ou talvez até mesmo da imagem visual mostrada numa fotografia.

A aplicação do ensaio de ultrassom dessa tese consiste numa medição de espessura com transdutor normal monocristal. Desse modo, o ensaio é tipo A-Scan e fornece como informação pontual o percurso sônico da interface da camada e da parte interna do tubo cuja diferença permite medir a espessura da camada;

O ecograma básico é semelhante ao de um ensaio tipo A-Scan (Figura 15). A camada reflete o sinal como se fosse a descontinuidade. Quando se detecta uma descontinuidade, a altura do pico (sinal) no ecograma dá uma idéia do tamanho ou orientação da mesma em função do eixo do feixe sônico mas não permite medir exatamente o seu tamanho, a menos que tenha uma orientação muito favorável (ortogonal ao feixe sônico) ou já se possua um procedimento calibrado para saber qual sua dimensão.

2.6 Medição de espessuras de camadas por ultrassom

O próprio aparelho para ensaio de ultrassom quando utiliza um transdutor normal é um medidor de espessura: o eco de fundo é a espessura do componente que está sendo ensaiado. No entanto o aparelho possui recursos para outras finalidades do ensaio que vão além da simples medição de espessura: é um detector de trincas, permite ver a qualidade do material pela atenuação do feixe sônico, permite trabalhar com transdutores angulares que não servem para medição de espessura e apresenta um ecograma que será interpretado em cada ensaio.

Existem aparelhos de ultrassom especializados e simples de operar, construídos especificamente para medição de espessura, os quais não são utilizados para a detecção de falhas. São muito utilizados na inspeção de indústria para medições de espessura em processos de corrosão em tubulações e equipamentos cuja espessura residual se deseja conhecer.

Esses aparelhos podem ser desde os tipos mais simples de medidores de espessura por ultrassom, só fornecendo um número correspondente à espessura medida, até medidores de espessura que fornecem um ecograma, o que permite ao inspetor ter mais certeza de que a espessura medida está correta pelo valor indicado no ecograma.

Os medidores de espessura normalmente utilizam transdutores com duplo-cristal, os quais permitem medições de espessura a partir de 0,7mm com precisão de $\pm 0,1$ mm, dependendo do fabricante. Os mais sofisticados conseguem medir espessura a partir de 0,5mm com precisão de $\pm 0,05$ mm. Chama-se atenção para o fato de que essa precisão é informação de catálogo e só é válida para peças com superfícies de acoplamento e refletora planas e retificadas.

O presente trabalho é uma contribuição à avaliação de tubos de caldeiras aquatubulares com base na espessura da camada de óxidos (magnetita) medida por meio do ensaio de ultrassom, que possibilita medir a camada sem necessidade de extrair amostra.

O ensaio de ultrassom é um método de ensaio não destrutivo com resposta rápida que permite medir a camada de uma grande quantidade de tubos de caldeira num curto espaço de tempo.

A informação conseguida no ensaio de ultrassom é a **espessura total da camada de óxidos**.

Ao contrário do exame metalográfico que permite uma caracterização qualitativa e quantitativa da camada ou camadas de óxidos, no ensaio por ultrassom a única informação conseguida é a espessura total de óxidos no lado da água.

No entanto, do ponto de vista do foco da inspeção, a espessura total da camada é a principal informação pretendida, pois com ela se consegue, através de cálculos matemáticos, uma informação crítica: **a temperatura média de operação do tubo**.

Conhecendo a temperatura média de operação do tubo, pode-se estimar a sua vida residual mediante consulta às curvas para cada temperatura para o tipo de material utilizado no tubo, mediante cálculos matemáticos ou, na prática, o que é mais utilizado: *quando a espessura de camada de magnetita atinge 300 μ m já se programa a limpeza ou substituição dos tubos*, conforme explicado na revisão bibliográfica.

Nesse trabalho, o foco da tese é medição da camada de óxido por ultrassom e a espessura de camada é medida com a utilização de *aparelho convencional* de ultrassom, para permitir um melhor entendimento do procedimento e até uma possível transferência desse método para inspetores de ultrassom de empresas que não disponham de equipamento de ultrassom com software especializado.

Existem instrumentos de ultrassom portáteis especializados que conseguem medições diretas da camada de óxidos interna. Segundo informações de um fabricante é possível medir até um mínimo de 0,125mm e os aparelhos podem ser operados por inspetores com pouca experiência em ultrassom. Nesse trabalho utilizou-se um desses aparelhos para confirmar os resultados obtidos com o procedimento desenvolvido para o equipamento convencional de ultrassom.

2.7 Medição da camada de óxido por exame micrográfico – Método Destrutivo

Conforme foi dito anteriormente, a camada de magnetita pode ser medida por método metalográfico. Este método consiste na extração de um trecho do tubo cuja

espessura de camada se quer medir a fim de ser levado ao laboratório para exame micrográfico.

No laboratório é extraído um corpo de prova metalográfico que, após embutido em resina acrílica e preparado por procedimento normal de metalografia, é examinado no microscópio ótico.

A camada de óxido tem que ser mantida aderida à superfície da amostra por procedimento cuidadoso de corte refrigerado com disco adequado, pois se a camada se desprender durante o corte ou no polimento a medição poderá sair errada ou terá que ser confeccionado um novo corpo de prova.

Após polido o corpo de prova metalográfico a camada pode ser medida caso tenha ficado aderida à superfície do tubo, pois sempre apresenta um bom contraste em relação ao metal base. A coloração da magnetita é cinza, em contraste com a do aço que é branca. Outros tipos de camadas podem ser mais claras, tendendo para uma coloração branca ou mais escuras, tendendo para uma coloração preta.

Na Figura 26 [23] apresentada a seguir é mostrada uma secção transversal da camada de óxidos da superfície interna de um tubo de caldeira, da maneira como aparece ao ser examinada no microscópio ótico.

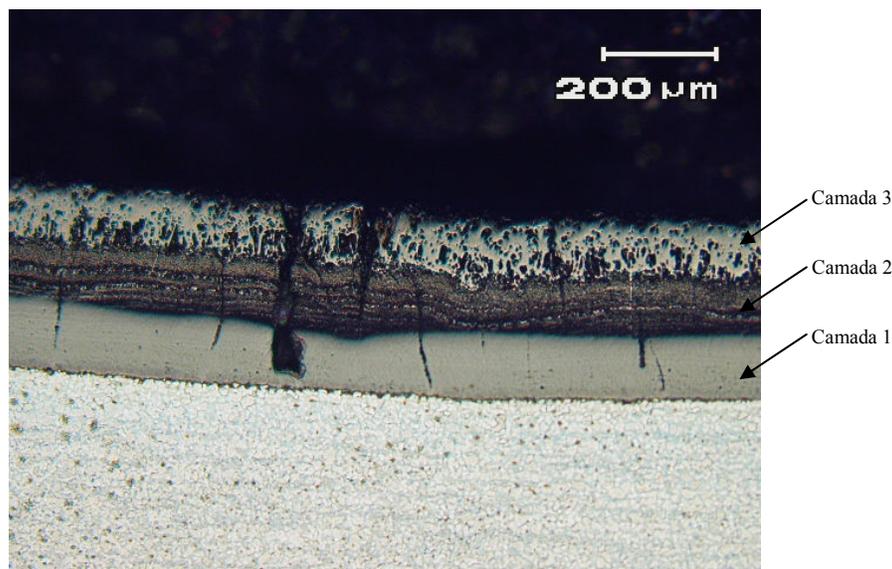


Figura 26: Camada interna de óxidos de um tubo de caldeira observada no exame micrográfico.

Observa-se que nesse caso há três camadas:

Camada 1: É a camada em contato com o metal no lado interno do tubo. Apresenta a cor cinza característica da magnetita. Nesse caso podem ser vistas trincas originadas nas outras camadas se propagando em direção à magnetita;

Camada 2: É uma camada multilaminada intermediária. Não foi estudado nesse trabalho o seu mecanismo de formação. Uma hipótese é que se forme a cada ciclo de parada e partida da caldeira;

Camada 3: É a camada em contato com o vapor e, portanto a mais nova camada formada no interior do tubo. Neste exemplo se apresenta porosa e também não foi estudado o seu mecanismo de formação nesse trabalho. Uma hipótese é que a porosidade seja devido a algum contaminante existente em circulação no interior do tubo ou não eliminado no tratamento de água.

Todas essas três camadas podem ser visualizadas no exame ao microscópio ótico e, se houver maior interesse no seu estudo, examinadas por diversas técnicas como, por exemplo, em microsonda de microscópio eletrônico de varredura (MEV) ou espectroscopia Raman. Nesse caso essas camadas foram examinadas na microsonda do MEV e se verificou que continham predominantemente ferro. Por esse motivo as mesmas foram consideradas como camadas de óxido 1, 2 e 3.

Com a visualização em secção transversal no microscópio essas camadas podem também ser medidas e, nesse caso, o resultado foi o seguinte (Tabela 8):

Tabela 8: Espessuras das Camadas de Óxidos Mostradas na Figura 26.

Camada	Espessura (μm)
1	121
2	107
3	107
Total	335

Conforme mostrado no exemplo acima, o exame micrográfico das camadas de óxidos é o mais completo possível e fornece, além da espessura, informações que nenhum tipo de ensaio não destrutivo para medir camada pode conseguir.

Observando-se a foto da metalografia apresentada na Figura 26 pode-se afirmar apenas com esse exame:

- Quantas camadas existem e qual a espessura de cada uma;
- A camada em contato com o vapor é mais porosa que as demais;
- A camada intermediária é multilaminada;
- Há trincas nas camadas, originadas na superfície interna em contato com o vapor, em algumas áreas quase atingindo o aço, o que indica que as mesmas surgem na superfície em contato com o vapor e não na interface com o aço.

O exame micrográfico orienta também outros tipos de exames destinados a caracterizar cada uma das camadas pelo fato de definir a localização e espessura de cada uma. Por esse motivo, independente da técnica utilizada para medir a espessura da camada de magnetita, o exame micrográfico **sempre deve ser utilizado** em pelo menos uma amostra para confirmar os resultados das demais medições e para fornecer informações qualitativas das camadas.

Apesar de ser o melhor tipo de avaliação de camada possível, o exame micrográfico é mais caro, demorado e impossível de ser realizado numa grande quantidade de amostras. Por esse motivo foi desenvolvida a técnica de medição de espessura da camada de óxidos por ensaio de ultrassom, ao qual passamos a nos referir a seguir.

2.8 Limites práticos para a espessura de camadas de óxidos

A espessura da camada de óxidos é proporcional à temperatura de operação do tubo, conforme pode ser visto nos gráficos apresentados nas Figura 11 e Figura 12, construídos com base em fórmulas indicadas pela bibliografia e utilizadas em inspeção de caldeiras. A bibliografia indica que a magnetita começa a influenciar significativamente no desempenho de um tubo de caldeira a partir da espessura de 300 μ m (0,3mm), espessura com a qual ainda se consegue fazer a limpeza química e também há tempo suficiente para substituir os tubos antes que estejam muito comprometidos.

Pelo exposto, vê-se que esse trabalho propõe uma metodologia para dar sustentação técnica para a *manutenção preventiva* com base na espessura da camada de magnetita, em substituição à metodologia muitas vezes utilizada de

substituir bancos de tubos de caldeiras com base no histórico de furos ou explosões. Utilizando essa metodologia se espera que a substituição dos tubos se antecipe e evite as ocorrências desses eventos que geram paradas de emergência.

Entre 600 e 800 μ m (0,6 e 0,8mm) essa camada de óxidos em tubos de superaquecedores compromete definitivamente a tubulação, ficando extremamente difícil a limpeza química [26]. Acima desses valores já é o fim de vida útil do equipamento. A Companhia Brasileira de Caldeiras – CBC determina a necessidade de lavagem química baseado nos resultados de espessura e quantidade dos depósitos, tomando como referência os valores da Tabela 9 [26].

Tabela 9: Limites para Espessura de Camada de Óxidos em Caldeiras

Combustíveis	Lavagem química	Espessuras em mm e quantidade de depósito em mg/cm ² em função da classe de pressão			Super Crítica
		80kgf/cm ²	120kgf/cm ²	180kgf/cm ²	
Carvão mineral	Necessária		0,30~0,45 (90~135)	0,25~0,35 (75~105)	
	Depende das condições		0,25~0,30 (75~90)	0,20~0,25 (60~75)	
Queima mista	Necessária	0,30~0,40 (90~120)	0,25~0,35 (75-105)	0,20~0,30 (60~90)	
	Depende das condições	0,25~0,30 (75~90)	0,20~0,25 (65~70)	0,15~0,20 (45~75)	0,08~0,12 (24~36)
Óleo pesado	Necessária	0,25~0,35 (75~105)	0,20~0,30 (60~90)	0,15~0,25 (45~75)	0,08~0,12 (24~36)
	Depende das condições	0,20~0,25 (75~90)	0,15~0,20 (45~60)	0,10~0,15 (30~45)	0,06~0,08 (18~24)

Notas:

- (1) Os valores acima são válidos para as caldeiras em estudo que operam com carvão mineral a 177kgf/cm²;
- (2) Para caldeiras de passe único que operam com o mesmo combustível e à mesma pressão, adotam-se valores equivalentes a 2/3 da tabela acima. Nesse caso os valores de camadas de óxidos admissíveis ficariam entre 0,17 e 0,23mm.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Experimentos preliminares com ultrassom

Os experimentos preliminares descritos a seguir correspondem à medição da espessura de lâminas de um calibre de aço utilizado para calibrar a folga de válvulas automotivas. O calibre é conhecido como “Chave de Bremen” e possui 20 lâminas com espessuras a partir de 0,05mm até 1,00mm, em intervalos de 0,05mm em 0,05mm.

Os valores de espessura indicados foram medidos em laboratório com certificado (Qualipar – Laudo nº LAB-0002/09) e verificou-se que os erros máximos de espessura de lâmina em relação ao valor indicado foram de -0,0108 para menos e +0,0127mm para mais. Para medições por ultrassom que tem sensibilidade máxima de 0,01mm esses valores podem ser considerados satisfatórios.

Os experimentos foram feitos nas seguintes condições:

- Transdutor utilizado: M2017 – Panametrics
- Tipo: Normal monocristal
- Ondas: Longitudinais
- Diâmetro do cristal: 6mm
- Frequência: 20MHz
- Equipamento de ultrassom utilizado: Epoch 4 - Panametrics

O transdutor foi utilizado sem o bloco de atraso de acrílico, sendo posicionado diretamente sobre cada uma das lâminas medidas. O acoplante utilizado foi vaselina líquida.

A finalidade dessas medições foi definir qual era a sensibilidade máxima do procedimento adotado considerando esse calibre como padrão de espessuras. A menor espessura de lâmina possível de medir por ultrassom seria o limite de

espessura do ensaio de ultrassom com o transdutor e procedimento adotado no trabalho.

Foram feitas as medições em todas as lâminas do calibre, tendo sido possível medir a espessura a partir de 0,15mm, para a qual se obteve um erro de 0,01mm. Os ecogramas apresentados nas figuras Figura 27 a Figura 30 indicam as medições a 0,3 – 0,20 – 0,15 e 0,1mm. Observa-se pelos ecogramas que a partir de 0,1mm não foi mais possível realizar as medições, o que indica que o limite de sensibilidade para medição da espessura das lâminas fica entre 0,15mm e 0,10mm com esse transdutor e procedimento.

Esse é um valor esperado pelo fato de que 0,15mm é a metade do comprimento de onda para o aço e esse é o limite de sensibilidade para o ultrassom no aço com o transdutor utilizado.

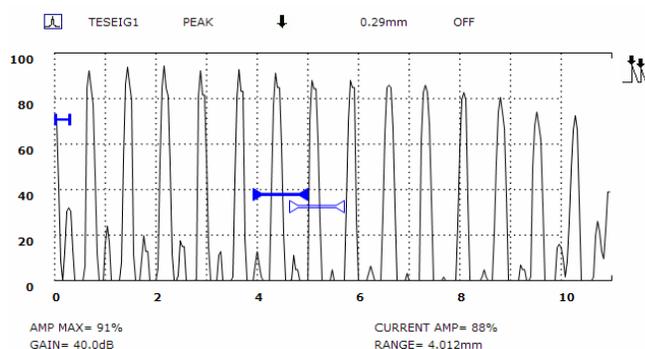


Figura 27: Ecograma obtido ao medir a lâmina com 0,3mm de espessura.

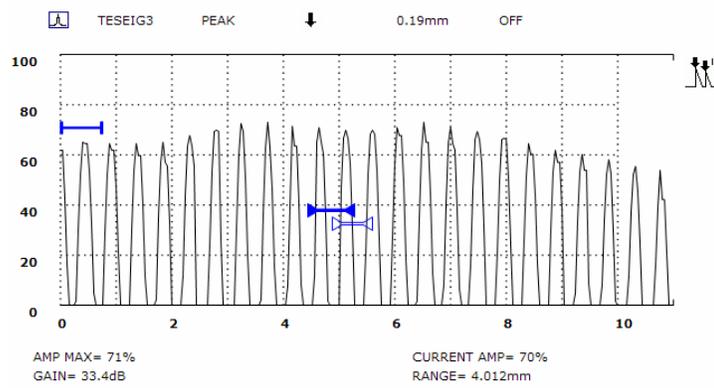


Figura 28: Ecograma obtido ao medir a lâmina do calibre com 0,2mm de espessura.

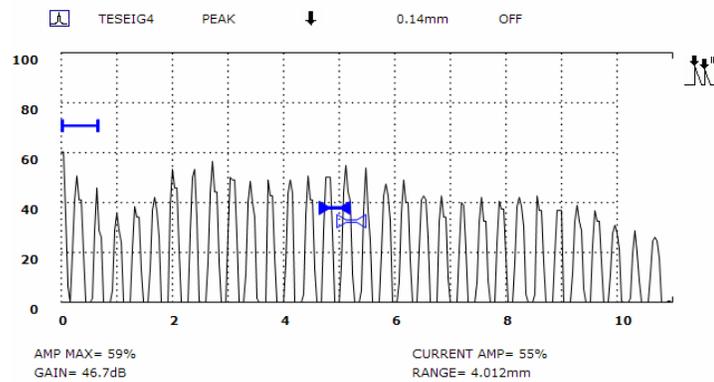


Figura 29: Ecograma obtido ao medir a lâmina do calibre com 0,15mm de espessura.

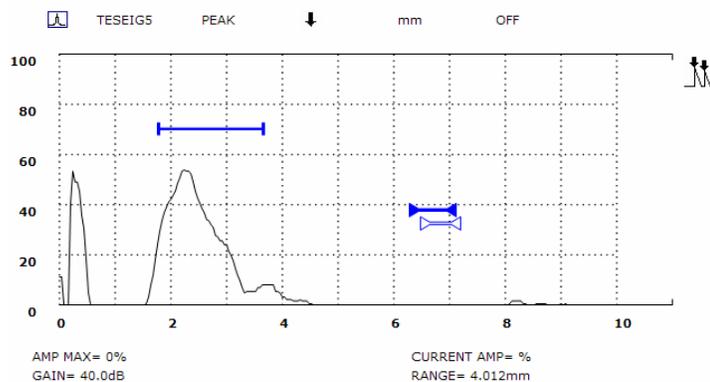


Figura 30: Ecograma obtido ao medir a lâmina do calibre com 0,1mm de espessura. Essa medida não pôde ser realizada, o que indica que o limite da sensibilidade fica entre 0,10 e 0,15mm.

A Tabela 10 e a Figura 31 apresentam os valores das amplitudes para cada espessura de lâmina entre 0,5mm e 0,15mm, com ganho de 37,3dB mantido constante, observando-se a tendência da amplitude diminuir à medida que a espessura da lâmina diminui, até um limite de 20% quando a lâmina é de 0,15mm. A espessura da lâmina de 0,10mm já não foi possível medir, estando o limite de sensibilidade entre 0,10 e 0,15mm.

Tabela 10: – Valores de Amplitude em Função da Espessura da Lâmina

Espessura da lâmina (mm)	Amplitude do sinal (%)
0,5	
0,4	
0,3	
0,2	
0,15	0,15
0,10	ND

Notas:

a) Ganho mantido constante em 37,3dB;

b) ND = Não detectada (não foi possível medir a espessura).

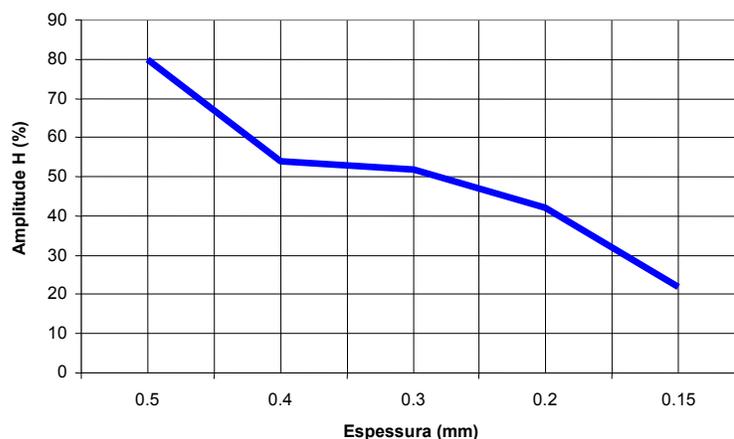


Figura 31: Medições da espessura da lâmina em função da amplitude do sinal com ganho mantido constante a 37,3dB.

Essa experiência foi também feita com o equipamento de ultrassom USD-15 da Krautkrämer, com os mesmos resultados. Com o transdutor V205 de 15MHz e o Epoch-4 deu resultado similar, com o mesmo limite de espessura de lâmina. Isso significa que *o ensaio de ultrassom com transdutor com frequência de 15MHz ou 20MHz tem sensibilidade para medir espessura de lâminas de aço a partir de um valor entre 0,10 e 0,15mm.*

Uma outra opção para a medição de espessura de camadas de magnetita seria utilizar um transdutor normal de ondas transversais. A vantagem de utilizar esse tipo de ondas seria o menor comprimento de onda, o que possibilita detectar camadas com menor espessura. A bibliografia [13] informa que esse tipo de transdutor consegue viabilizar medições até um mínimo de 0,125mm de camada (125 μ m).

Experiências realizadas com um transdutor normal com ondas transversais (transdutor M2091 – Panametrics) confirmaram uma melhor sensibilidade, no entanto esse transdutor é bem mais sensível à preparação de superfície e o acoplante utilizado necessita possuir uma viscosidade compatível com esse tipo de onda para conseguir penetrar a peça em ângulo reto, tendo sido utilizado melado como acoplante.

O nosso trabalho visava medir a camada com um mínimo de preparação, isto é, apenas com escovamento, para retirar resíduos de cinzas e alguns óxidos que estavam depositados sobre a superfície externa do tubo e essa preparação não era suficiente para o método com transdutor com ondas transversais.

Outro fator que influenciou na decisão de não utilizar o transdutor de ondas transversais é que a intenção do trabalho não era conseguir medir a camada mínima, mas sim descobrir quando a camada se aproximava de 300 μm , que é o limite a partir do qual tem que ser pensada alguma providência operacional ou de manutenção. Se a operação e manutenção começarem a se preocupar com a camada a partir dos 300 μm ainda dá tempo para, com toda a segurança, tomar providências para contornar o problema.

Quando numa inspeção a camada for muito inferior a esse valor, isto é, abaixo do limite mínimo de medição de espessura do aparelho, a recomendação é retirar uma amostra de tubo para metalografia, quando será medida a espessura da camada de magnetita com precisão. Caso esteja muito acima do previsto pelo cálculo é sinal de que a temperatura média está muito alta e convém pensar em alguma providência operacional.

3.2 Metodologia

Após feito o estudo inicial para verificar a limitação de espessura e definir o procedimento de ensaio as camadas foram medidas por três métodos distintos:

- Ultrassom com aparelho convencional
- Ultrassom com aparelho especializado
- Metalografia

As amostras utilizadas e os métodos de ensaios são descritos a seguir.

3.2.1 Amostras utilizadas

As amostras utilizadas correspondem a tubos do superaquecedor 1 de uma caldeira aquatubular que iniciou a operar em 1974 e apresenta as seguintes características de projeto:

- Potência..... 60MW
- Volume de vapor..... 250t/h
- Pressão..... 177kgf/cm²
- Temperatura..... 530°C
- Fabricante: Ansaldo (Itália)

Os tubos do superaquecedor 1 apresentaram rupturas em serviço, conforme pode ser observado na Figura 32.



Figura 32: Amostra de tubo do superaquecedor .da caldeira rompido em serviço.

A identificação das amostras corresponde ao número da serpentina no superaquecedor e do tubo. Por exemplo, a amostra S64T5 corresponde ao tubo número 5 da serpentina 64.

Uma das hipóteses para essas rupturas foi a possibilidade desses tubos estarem atingindo o final de vida útil e as rupturas estarem ocorrendo por fluência. Para isso ocorrer a espessura da camada interna de magnetita deveria estar acima da prevista para esse tipo de tubo.

Segundo informações da engenharia da empresa, esses tubos operaram por 12 anos (de 1974 a 2006) e a temperatura prevista para os mesmos no projeto era de 470°C, sendo ainda admitidos picos de até 520°C por curtos intervalos de tempo entre ajustes de carga da caldeira. Se a temperatura fosse 470°C operando por 12 anos, a espessura da camada de magnetita deveria ser de 33µm, calculada de acordo com o presente estudo.

3.2.2 Metodologia para a medição de camada por ultrassom com aparelho convencional

No presente trabalho o procedimento de ensaio adotado foi desenvolvido com base nas medições preliminares com o calibre de válvulas, tendo sido utilizado o seguinte equipamento e transdutor:

- Equipamento de ultrassom: Epoch 4 - Panametrics
- Transdutor: M2017 – Panametrics
- Diâmetro: ¼”
- Frequência: 20MHz
- Tipo de onda: Meia onda negativa
- Atraso de acrílico: 8mm
- Preparação da superfície: Por escovamento
- Acoplante: Vaselina em pasta

Para desenvolver o procedimento, o tubo de aço foi considerado como se fosse um “*bloco de atraso*” para medir a camada de magnetita e foi posicionado um “gate” ou porta lógica e um “loop” ou amplificação localizada da tela na região da camada. A Figura 33 apresentada a seguir mostra a montagem do ensaio com a camada interna, a parede do tubo e o transdutor posicionado no lado externo do tubo e os diversos percursos sônicos do sinal.

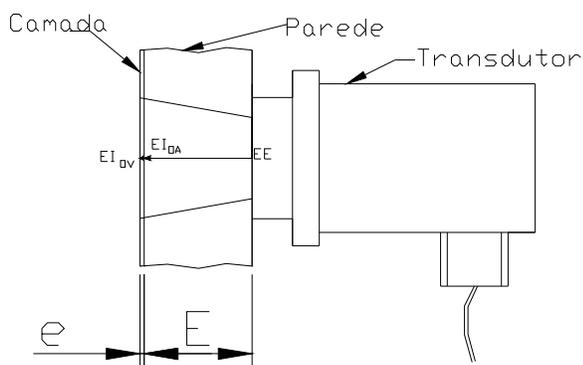


Figura 33: Desenho esquemático mostrando o transdutor posicionado na superfície externa e os diversos percursos sônicos correspondentes.

E_E : Eco de entrada do sinal na interface transdutor/tubo de aço

E_{IOA} : Eco da interface entre a camada de óxido e o tubo de aço

E_{IOV} : Eco da interface entre a camada de óxido e o vapor

E : Espessura da parede residual do tubo de aço

e : Espessura da camada de óxido

Considerando-se o tubo de aço como o “atraso”, a espessura da camada de óxido é fornecida diretamente pelo sinal dessas interfaces medidas pelo equipamento de ultrassom ($e = E_{IOV} - EI_{IOA}$ Equação 11):

$$e = E_{IOV} - EI_{IOA} \quad \text{Equação 11}$$

Onde:

e = Espessura da camada de óxido

E_{IOV} = Eco da interface óxido/vapor

E_{IOA} = Eco da interface óxido/aço

O ecograma do ensaio aparece no desenho esquemático da Figura 34, na qual se pode verificar os ecos da interface óxido/vapor e da interface óxido/aço. A

interface óxido/vapor corresponde ao tubo em operação e as medições foram feitas com o tubo fora de operação, sendo a interface sempre óxido/ar.

O primeiro eco que aparece no ecograma é da interface óxido/aço e a sua altura é menor do que o eco da interface óxido/vapor ou óxido/ar porque os valores de impedância acústica entre o aço e o óxido são próximos, enquanto os valores de impedância acústica entre o óxido e o ar são muito diferentes. Sendo diretamente proporcional à diferença de impedâncias acústicas, a reflexão do feixe sônico pela interface óxido/aço é menor do que a reflexão pela interface óxido/ar.

Os valores de onda refletida e transmitida através de uma interface dependem da impedância acústica entre os dois meios, que pode ser calculada pelas seguintes

fórmulas ($R = \frac{(Z_2 - Z_1)^2}{(Z_2 + Z_1)^2}$ Equação 12 e $T = 1 - R$ Equação 13):

$$R = \frac{(Z_2 - Z_1)^2}{(Z_2 + Z_1)^2} \quad \text{Equação 12}$$

e

$$T = 1 - R \quad \text{Equação 13}$$

Onde:

R = Energia refletida

Z_1 e Z_2 = Impedâncias acústicas dos meios 1 e 2

T = Energia transmitida

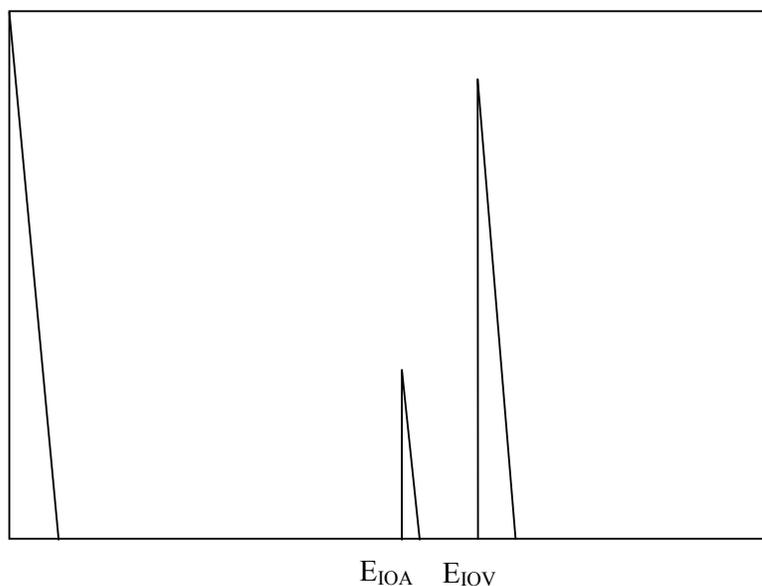


Figura 34: Desenho esquemático mostrando o ecograma do ensaio, com ampliação da tela (zoom) na região da camada.

É possível se concluir pelo exposto que quanto mais alta a diferença de impedância acústica entre dois meios, maior a reflexão da onda e, portanto, menor a transmissão. Desse modo a reflexão é muito maior entre o óxido e o ar que entre o óxido e o aço e, conseqüentemente, o sinal da interface óxido/aço é menor.

As medições de camada de óxidos dos tubos do superaquecedor 1 da caldeira foram feitas com o procedimento similar ao utilizado para medir a espessura de lâminas do calibre, apenas modificando a posição dos gates devido à espessura de parede do tubo.

A medição foi feita com dois aparelhos, Epoch 4 da Panametrics e o USD-15 da Krautkrämer, no entanto são mostrados os ecogramas obtidos com o Epoch 4 devido à possibilidade de transferência dos mesmos para o computador, enquanto os ecogramas do USD-15 necessitam serem fotografados para aparecerem no relatório.

3.2.3 Metodologia para a medição de camada por ultrassom com aparelho especializado

A medição de camada utilizando aparelho especializado de ultrassom é facilitada pelo fato do mesmo já possuir um software específico para camada, o que torna a sua operação similar à de um medidor de espessura.

- Aparelho utilizado: 37-DL
- Fabricante: Panametrics
- Transdutor utilizado: M2017
- Diâmetro: 1/4"
- Frequência: 20MHz
- Atraso de acrílico: 8mm

3.2.4 Metodologia para a medição de camada por metalografia

De cada amostra foram extraídos dois corpos de prova para serem embutidos, preparados para metalografia e examinados no microscópio. As regiões escolhidas foram o lado dos depósitos de cinza e o lado oposto (Figura 35), pois se sabia que o lado dos depósitos de cinza normalmente apresenta a espessura de camada mais alta. O embutimento foi feito em secção transversal.

Na metalografia uma amostra é primeiramente extraída do tubo com o devido cuidado para que a camada não seja danificada nem alterada pelo aquecimento no corte, o que é difícil para os procedimentos normais de corte. Em seguida a amostra é embutida em resina acrílica ou epóxi e polida até se conseguir visualizar e medir no microscópio óptico numa secção ortogonal ao plano da camada.

A camada de óxido foi mantida aderida à superfície da amostra por procedimento cuidadoso de corte refrigerado com disco adequado para evitar o seu desprendimento no corte e polimento.

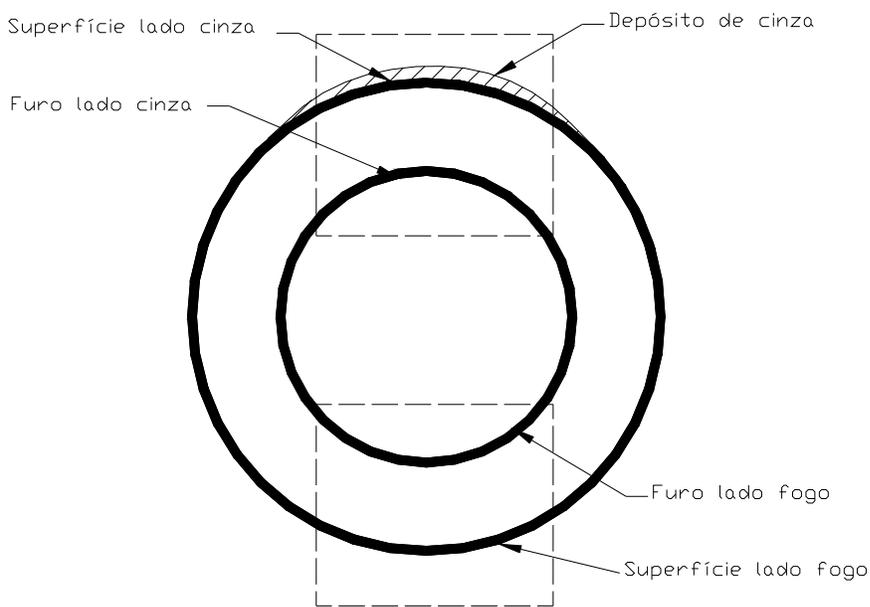


Figura 35: Desenho esquemático mostrando de onde foram extraídos os corpos de prova para exame micrográfico.

Após polido o corpo de prova metalográfico as camadas foram medidas. A coloração da magnetita era cinza, em contraste com a do aço que é branca. Outros tipos de óxidos apresentaram camadas de colorações diferentes.

3.2.5 Cálculo da temperatura média de operação do tubo

A temperatura média de operação de um tubo foi calculada com base na espessura da camada de magnetita no lado do vapor, conforme indicado no item 2.3 deste relatório. Nesse item tem três fórmulas utilizadas para o cálculo da espessura da camada de magnetita em função do tempo e temperatura, tendo sido escolhida a da Equação 1 da Tabela 4, por motivos já explicados no item citado.

$$\log X = 0,00022(T + 460)(20 + \log t) - 7,25 \quad [15]$$

Onde:

X = Espessura da camada de óxido em mils;

T = Temperatura em graus Fahrenheit

$(T + 460)$ = Temperatura em graus Rankine;

t = Tempo em horas

Com base nas informações da empresa, o tempo de operação foi calculado para 12 anos, resultando em 105120h para todas as amostras. A espessura foi medida pelos três métodos adotados e a temperatura calculada pela fórmula apresentada acima.

4 RESULTADOS

4.1 Medições da camada de óxidos com aparelho universal de ultrassom:

Os ecogramas apresentados nas figuras 36 a 39 indicam como aparecem na tela do Epoch 4 as camadas internas de magnetita de algumas amostras de tubos do superaquecedor 1 da caldeira:

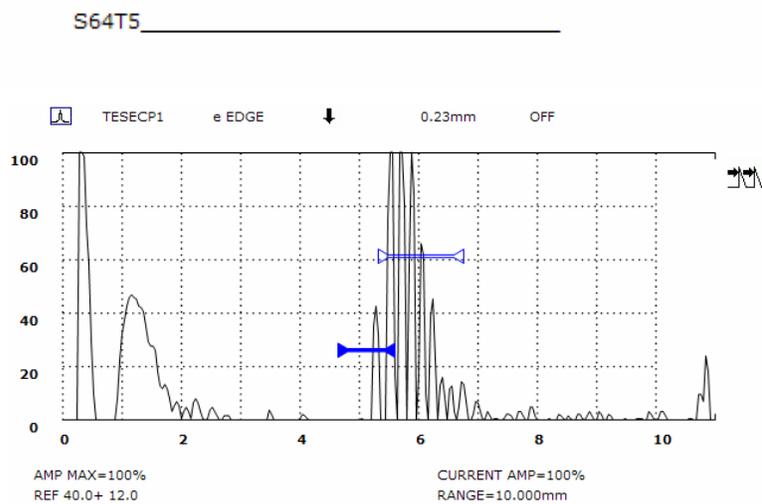


Figura 36: Medição da espessura de camada de magnetita da amostra identificada por S64T5.

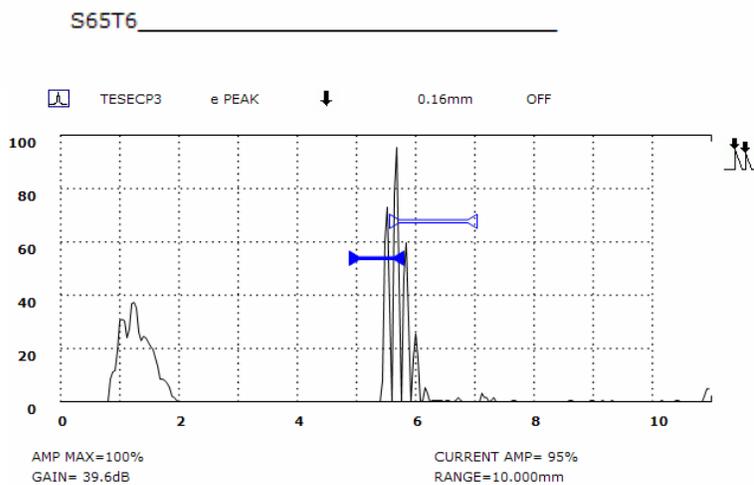


Figura 37: Medição da espessura de camada de magnetita da amostra identificada por S65T6.

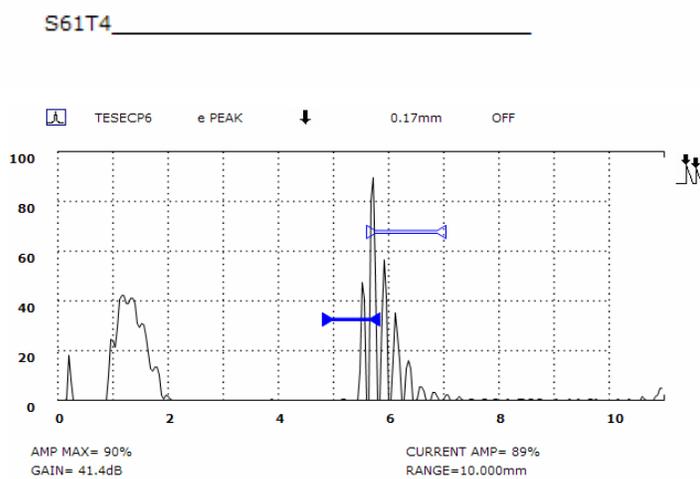


Figura 38: Medição da espessura de camada de magnetita da amostra identificada por S61T4.

S50T10

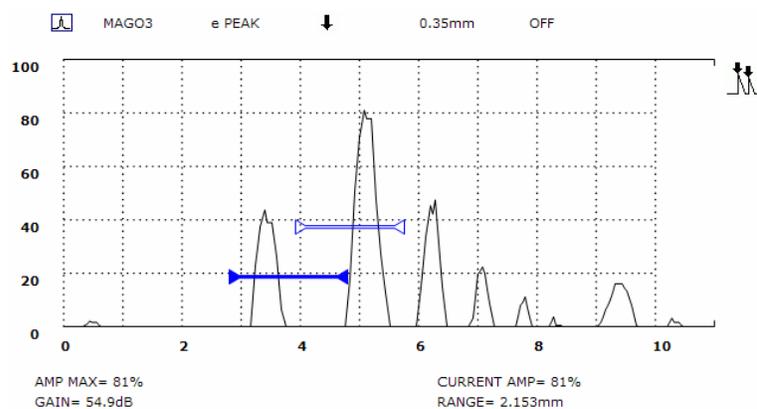


Figura 39: Medição da espessura de camada de magnetita da amostra identificada por S50T10.

A Tabela 11 apresenta os valores médios das camadas de óxido das amostras medidas por ultrassom.

Tabela 11: Valores Médios da Espessura de Camadas de Magnetita Medidas por Ultrassom com Aparelho Convencional (Epoch-4):

Identificação da Amostra	Espessura média da camada (µm)
S50T10	350
S61T4	ND
S61T5	ND
S64T5	227
S65T6	ND
S68T2	ND

Observações:

- (1) A espessura medida por ultrassom corresponde à média de 4 medições;
- (2) ND: Não detectada

4.2 Medição das camadas com aparelho especializado de ultrassom:

Os resultados das medições das mesmas amostras medidas no aparelho convencional são apresentados na Tabela 12 e o ecograma obtido com esse aparelho é apresentado na Figura 40.

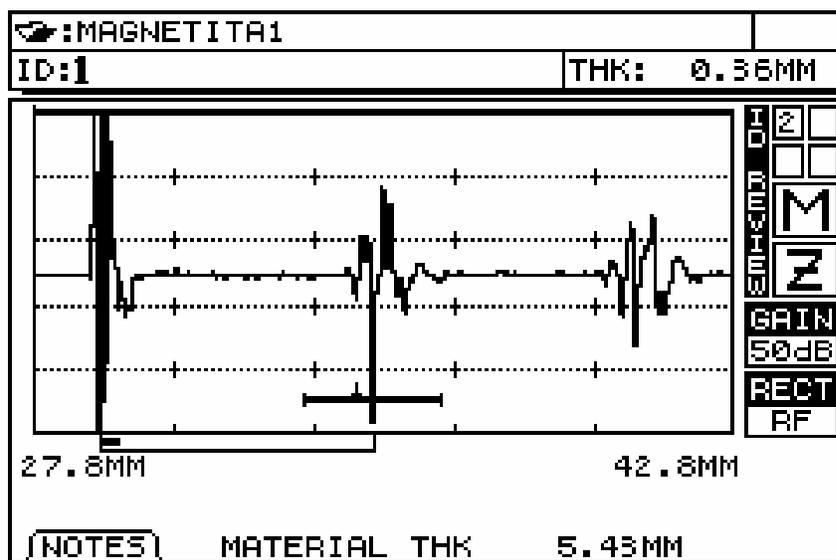


Figura 40: Medição da espessura de camada de óxido da Amostra S50T10 no Epoch 37DL.

Tabela 12: Valores Médios da Espessura de Camadas de Óxido Medidas por Ultrassom com Aparelho Especializado (37-DL)

Identificação da Amostra	Espessura média da camada (µm)
S50T10	360
S61T4	ND
S61T5	ND
S64T5	270
S65T6	ND
S68T2	ND

Notas:

- 1) A espessura medida por ultrassom corresponde à média de 4 medições;
- 2) ND: Não detectada

4.3 Medições da espessura de camadas por metalografia:

Na Tabela 13 apresentada a seguir estão os resultados das medições de camada das amostras de tubos do superaquecedor 1 da caldeira por metalografia dos dois corpos de prova extraídos de cada amostra, sendo um no lado dos depósitos de cinzas e outro do lado oposto.

Tabela 13: Espessura das Camadas de Óxidos Medida por Metalografia

Amostra	Espessura da camada (μm)	
	Lado fogo	Lado cinza
S50T10	350	350
S61T4	81	93
S61T5	96	72
S64T5	108	216
S65T6	168	168
S68T2	108	158
S68T5	156	168

Nota: A espessura medida por metalografia corresponde à média de 4 medições;

As Figuras 41 e 42 apresentam às micrografias das amostras S68T2 e S65T6, respectivamente.



Figura 41: Camada de óxidos da amostra S68T2 com 158μm, observando-se a boa aderência ao metal base.

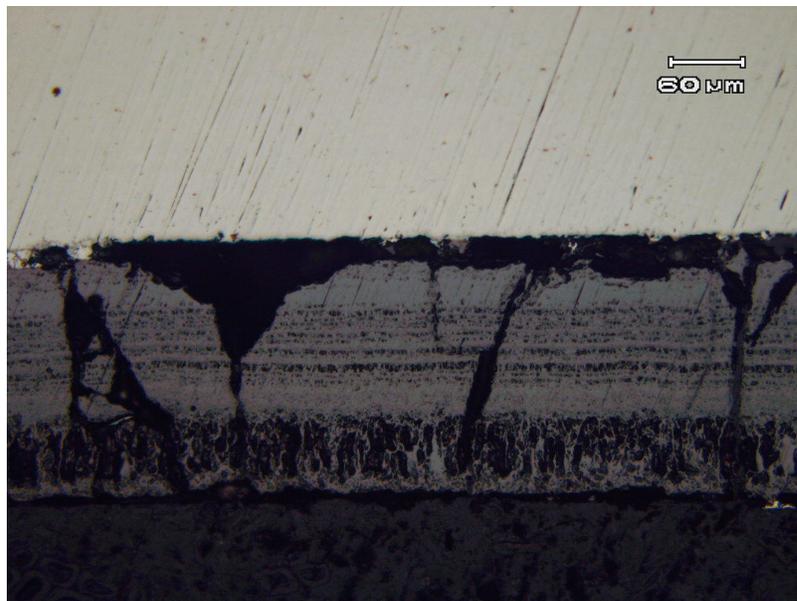


Figura 42: Camada de óxidos no lado do vapor com 168μm da amostra S65T6, observando-se trincas e descolamento da camada.

4.4 Cálculo da temperatura média de operação com base na espessura da camada de óxidos:

Foram feitos os cálculos para a temperatura média de operação calculada com base na espessura de camada medida por cada método. Os resultados estão na Tabela 14.

Tabela 14: Valores médios da espessura de camadas de óxidos

Amostra	Espessura (μm)			Temperatura calculada ($^{\circ}\text{C}$)		
	Epoch 4	37-DL	Metalogr.	Epoch 4	37-DL	Metalogr.
S50T10	350	360	350	573	574	573
S61T4	ND	ND	93	---	---	515
S61T5	ND	ND	72	---	---	504
S64T5	227	270	216	554	562	552
S65T6	ND	ND	168	---	---	541
S68T2	ND	ND	158	---	---	538

Notas

a) ND = Não detectada.

b) Temperatura de operação prevista: 470°C e máxima por curtos períodos de tempo 520°C .

5 DISCUSSÃO

Considerando o fato de que a velocidade do som no aço é 5900m/s, os valores mínimos de espessura encontrados para o aço no padrão de lâminas poderão ser medidos também em camadas de óxidos que apresentam velocidade sônica de 4900m/s. Isso se deve ao fato de que, para velocidades sônicas menores, o ecograma é mais alongado e, para as mesmas espessuras, tem-se uma base de tempo maior, o que facilita a medição eletrônica do equipamento.

Desse modo, camadas de óxidos a partir de 0,15mm podem ser medidas por ultrassom com transdutores de frequências a partir de 15MHz utilizando-se aparelhos convencionais de ultrassom utilizados em inspeção industrial. Na realidade o valor exato da camada mínima deve estar entre 0,10 e 0,15mm mas a incerteza é porque os meios de aferição só permitem medir em intervalos de 0,05mm.

Deve-se considerar que esse limite encontrado para as lâminas não é o mesmo esperado para a espessura da camada de óxidos em tubos de caldeiras. Isso porque as lâminas são retificadas e com faces planas e paralelas entre si, o que corresponde a um refletor ortogonal plano, que é a situação ideal para o ultrassom. Por outro lado, a camada de óxido dos tubos tem superfície de acoplamento circular e podem apresentar irregularidades que dificultam o acoplamento e a reflexão, o que significa que *só a prática poderá dizer qual é a menor espessura de camada detectável em cada caso.*

A nossa experiência prática nessas medições tem indicado que para medição de camadas com preparação apenas com escovamento, sem retirar a camada de óxidos externa, o valor mínimo de camada fica entre 0,20 e 0,30mm (200 e 300 μ m). Desse modo, pode-se considerar como valor seguro 0,30mm (300 μ m), que é também o valor a partir do qual se inicia a programar providências para limpeza química ou substituição dos tubos.

Para a medição de camadas de óxidos em tubos utilizados em caldeiras com preparação apenas por escovamento, a comparação dos resultados das medições por metalografia e ultrassom mostram que as medições de camadas de óxidos inferiores a 0,20mm apresentam erro, o que significa que a medição de camadas abaixo de 0,20mm não é totalmente confiável em trabalhos de campo com o procedimento adotado.

Os principais fatores que podem influenciar nesses erros para medições por ultrassom em trabalhos de campo são:

- Camada descolada ou exfoliada, o que faz com que seja considerada abaixo da espessura mínima;
- Irregularidades da superfície de acoplamento devido à corrosão, que podem dar sinal que interfere no resultado medido;
- Desalinhamento do transdutor em relação à camada, que pode fazer o sinal ficar muito fraco e até se perder.
- Camada é menor que a sensibilidade do ensaio (abaixo de 0,15mm ou 150 μ m).

Todos esses casos poderão resultar em erros de medição. Isso não tem como evitar no ensaio de ultrassom, mas apenas monitorar em pelo menos uma amostra por metalografia.

Outro fator que tem que ser levado em conta é quais as áreas da caldeira são de interesse para medir a espessura da camada de óxidos. Isso depende basicamente da temperatura de operação e das trocas térmicas.

As zonas de interesse nas quais ocorrem os fenômenos de acordo com o descrito nesse trabalho são os tubos que operam a temperaturas acima de 400°C, o que corresponde aos tubos dos superaquecedores de vapor (SH1, SH2 e SHF). Não há interesse em medir a espessura de óxidos em tubos de paredes d'água das caldeiras porque as temperaturas previstas para as mesmas não conseguem produzir camadas de óxidos suficientemente espessas para influenciar no desempenho do equipamento e causar superaquecimento e rupturas. Não há também interesse em medir camadas de óxidos em coletores e atemperadores porque esses componentes não realizam trocas térmicas com o combustível.

Pode haver uma quantidade de óxidos excessiva e ocorrer ruptura em tubos de paredes d'água devido aos óxidos. Nessa situação, o que deve ser procurada é a origem da camada anormal de óxidos. Óxidos com espessura excessiva em parede

d'água de caldeira aquatubular não podem ocorrer numa situação normal com projeto, operação, manutenção e tratamento de água corretos.

Atualmente existem equipamentos de ultrassom que são comercializados com softwares que possibilitam a medição da espessura da camada de óxidos. Esse trabalho teve como objetivo o entendimento da base dessa técnica, sem a utilização desses equipamentos com softwares específicos, a fim de permitir que a inspeção pudesse ser feita com os aparelhos de ultrassom digitais comuns utilizados na inspeção de manutenção das empresas. Foi utilizada a configuração de ecograma típico usada no ensaio de ultrassom de manutenção industrial, ao invés do ecograma com a onda tipo RF que é normalmente utilizada nos papers sobre esse assunto e nos aparelhos especializados.

Em geral se utiliza transdutores com diâmetro de 6mm (1/4") com bloco de acrílico ("atraso") devido às condições de superfície e diâmetro dos tubos. No nosso caso os testes foram feitos com um transdutor M2017 da Panametrics, recomendado por essa empresa para camadas acima de 150 μ m.

Para camadas abaixo de 150 μ m o transdutor indicado pela Panametrics é o M2091. Esse transdutor opera com ondas transversais, ao contrário do M2017 que opera com ondas longitudinais. Para utilizá-lo tem que ter acoplante especial de alta densidade, o que dificulta a sua aplicação prática. Como o limite mínimo de camada de 150 μ m é suficiente para os objetivos propostos para o nosso trabalho não foi desenvolvida uma pesquisa para diminuir esse valor.

Nenhum dos nossos equipamentos de ultrassom dispõe do software "wave analysis", motivo pelo qual foi desenvolvido o procedimento utilizando inicialmente o equipamento de ultrassom USD-15 da Krautkrämer, com um "loop" na região dos picos de interesse e colocando 2 "gates" para medir a distância entre os mesmos por diferença de percurso sônico. Posteriormente foi feito um trabalho semelhante com o Epoch-4 deslocando num "loop" a região dos picos de interesse para uma escala conveniente e colocando "gates" nos mesmos, o que possibilitou medir a distância entre os mesmos por diferença de percurso sônico.

6 CONCLUSÕES:

a) O ensaio de ultrassom utilizando aparelhos convencionais e transdutores com frequências de 15MHz ou superiores torna possível medir espessuras de camadas de óxidos a partir de 0,20mm (200 μ m) em tubos de superaquecedores de caldeiras aquatubulares. Para esses valores de camada mínima a medição por ultrassom pode ser feita com preparação da superfície apenas por escovamento, sem necessidade de remover a camada de óxidos externa;

b) Os cálculos feitos com base nas espessuras de camadas medidas e tempo de operação do tubo possibilitam chegar à temperatura média de operação do tubo. Isso permite saber se o tubo operou dentro da faixa de temperaturas previstas no projeto. Se estiver muito acima os tubos correm o risco de apresentarem rupturas antes do tempo de vida útil previsto;

c) A medição de espessura da camada de magnetita é uma ferramenta auxiliar muito útil para a manutenção preventiva programar a limpeza química ou substituição de tubos quando a camada ultrapassa 0,3mm (300 μ m), evitando com isso as paradas de emergência originadas por rupturas devido ao superaquecimento por longos períodos que faz com que os tubos tenham vida útil inferior ao tempo previsto;

d) Os tubos do superaquecedor 1 da caldeira à qual se referiu esse estudo operaram uma temperatura média cerca de 70°C acima da temperatura de projeto e 20°C acima da temperatura máxima de operação permitida por curtos intervalos de tempo. Com isso se conclui que as rupturas estão ocorrendo devido ao superaquecimento;

e) A medição da espessura de camada de óxidos por ultrassom é uma metodologia viável tecnicamente para avaliar a integridade de tubos de caldeiras, no entanto está sujeita aos erros de medição em função de falhas na camada e limitações da técnica de ultrassom. Por esse motivo, o exame micrográfico para medir a espessura e avaliar metalurgicamente as camadas de óxidos é

recomendável em pelo menos uma amostra quando se faz avaliação da integridade de tubos de caldeiras com base na espessura da camada de óxidos;

f) O valor apenas da espessura da camada de óxido de um tubo de caldeira não pode ser tomado como parâmetro isolado e conclusivo para avaliar a integridade da mesma, mas sim como um alerta de como está a temperatura média de operação e o tratamento de água. Se um desses parâmetros estiver fora das previsões de projeto por tempo suficiente para alterar a espessura e morfologia da camada de óxidos com certeza terá influência direta na vida útil dos tubos e isso aparece de maneira muito clara nas medições e análises metalográficas das camadas de óxidos;

g) Essa metodologia para avaliação da temperatura média de operação de tubos de caldeiras por meio da espessura da camada de óxidos interna pode também ser utilizada para avaliar a temperatura média de operação de tubos de condução de vapor, coletores e outros componentes não sujeitos a trocas térmicas com o combustível construídos com aços similares pelo fato da cinética de formação da magnetita ser a mesma nos dois casos.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS:

a) Na área de caldeiras:

a1) Descobrir, através de métodos de análise apropriados, os tipos de produtos além da magnetita presentes nas camadas internas dos tubos de caldeiras aquatubulares;

a2) Descobrir de onde se originam esses produtos ou qual o seu processo de formação.

b) Na área de camadas:

Desenvolver técnicas de medição para outros tipos de camadas que apresentam diferenças de impedâncias acústicas, tais como:

b1) Camadas cementadas e temperadas em aços;

b2) Camadas autofretadas.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- [1] B. Neubauer and U. Wedel, Restlife Estimation of Creeping Components by Means of Replicas, in *Advances in Life Prediction Methods*, D. A. Woodford and J. R. Whitehead, Ed. American Society of Mechanical Engineers, New York, 1983, p. 307-314.
- [2] R. Viswanattan, J. R. Foulds, and D. A. Roberts, Methods for Estimating the Temperature os Reheater and Superheater Tubes in Fossil Boilers, in *Proceedings of the International Conference on Life Extension and Assessment*, The Hague, June 1988.
- [3] Fonte: Manual de Operação de Caldeiras da Companhia Petroquímica do Sul (*Copesul*).
- [4] Apostila Curso de Inspeção de Caldeiras do IBP – 07 a 11/11/2005 – Prof. Virgílio Lagemann
- [5] G. Bottrel Coutinho – *Materiais Metálicos para Engenharia*.
- [6] R. Viswanathan, Damage Mechanisms and Life Assesment of High-Temperature Components, ASM International, Metals Park, Ohio, 1993 (pg. 188).
- [7] Carl D. Shield – *Calderas, Tipos, Características y sua Funciones* – Compañia Editorial Continental S.A. – 1965 – ENG621.18s555b-e
- [8] Apostila Curso de Inspeção de Caldeiras do IBP – 07 a 11/11/2005 – Prof. Marcelo Sales
- [9] Leonard E. Samuels - Optical Microscopy of Carbon Steels -- Pg. 477(ref.:R. Collonges, R.Sifferlen, and G.Chaudron, Rev. Mét, 1953, 50, 727)
- [10] Antônio Sérgio Barbosa Neves – A Formação de Camada Protetora de Magnetita em Caldeira – 6ª Coteq – Salvador – Bahia – 2002
- [11] G.J.Theus and P.L.Daniel – *Corrosion in Steam Generating Systems* – Babcock & Wilcox Co. Research and Development Division – Aliance – Ohio – USA
- [12] Evandro Dantas – *Geração de Vapor e Água de Refrigeração – Falhas - Tratamentos – Limpeza Química* – Edit. José Olympio – 1988

- [13] Paper da Panametrics “Internal Oxide Scales in Boiler Tubes”, baseado em David N. French - Metallurgical Failures in Fossil Fired Boilers - John Wiley & Sons – 1983.
- [14] Electric Power Research Institute (EPRI) – Manual for Investigation and Correction of Boiler Tube Failures – San Antonio – Texas – 1985.
- [15] David N French, Failures of Boilers and Related Equipment – Metals Handbook – Vol. 10 - Failure Analysis and Prevention - ASM – 1975
- [16] H.E.Evans – Stress effects in high temperature oxidation of metals - International Materials Reviews – 1995 – Vol. 40 – N° 1
- [17] C. Wagner, Atom Movements, Cleveland, OH, ASM, 1951
- [18] H.E.Evans, Stress Effects in High Temperature Oxidation of Metals, International Materials Reviews, Vol. 40, N° 1, 1995
- [19] S.R. Paterson and T.W. Rettig, Remaining Life Estimation of Boiler Pressure Parts – 2¹/₄Cr-1Mo Superheater and Reheater Tubes, Project RP 2253-5, Final Report, Electric Power Research Institute, Palo Alto, CA, 1987.
- [20] Ricardo Andreucci, Ensaio por Ultrassom, ABENDE, nov./05]
- [21] Rubem M. Braga – Treinamento em Ultrassom – Lamef - Ufrgs – Maio/2006.
- [22] Rubem M. Braga – Treinamento em Ultrassom – Madal - Dezembro/2006].
- [23] Rubem M. Braga, Relatório de avaliação da camada de óxidos de amostra de tubo da parede d’água da Caldeira 3 da CGTEE, 2001
- [24] Catálogo da ASTRAM transdutores
- [25] J. Krautkrämer, Ultrasonic Testing of Materials, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1983.
- [26] Asdrubal Alvim, Limpeza Química de Caldeiras, TT243 - 9^a Coteq, 2007
- [27] Labreck, Steve; Kass, Dan, and Nelligan, Tom, Ultrasonic Thickness Measurement of Internal Oxide Scale in Steam Boiler Tubes, Olympus NDT, Waltham MA, USA - www.ndt.net/article/ecndt2006/doc/Mo.2.8.3.pdf
- [28] Measurement of Wall Thickness of Steam Boilers Tubes with EMAT Transducers – Artigo da Olympus. - www.olympus-ims.com/.../183-id.209715208.html
- [29] Wright, Ian G; Howe, Jane Y.; Sabau, Adrian S. - Morphological Evolution of Oxide Scales Grown on Ferritic Steels in Steam – Material at High Temperature, Volume 26, Number 2, July 2009, pp. 105-111 - www.ingentaconnect.com/content/stl/maht/2009/.../art00001?...
- [30] Hoehenberger, Ludwig – Waterside Scaling, Deposition and Corrosion in Steam Generators - TÜV SÜD, IS-1TW1, Munich - gtz.org.vn/.../Waterside%20Scaling%20Deposition%20and%20Corrosion%20in...

- [31] Huijbregts, V.M.M., Snel, A. – The Protection Effectiveness of Magnetite Layers in Relation to Boiler Corrosion – 5th International Congress on Metallic Corrosion, Tokio, 1972. - www.hbscc.nl/publications/.../tokio2.htm
- [32] Djukic, M.; Sijacki Zeravcic, V.; Bakic, G.; Milanovic, D.; Andjelic, B. – Model of Influencing Factors for Hydrogen Damages of Boiler Evaporator Tubes – Faculty of Mechanical Engineering, University of Belgrade, Serbia - www.icf11.com/proceeding/EXTENDED/5012.pdf
- [33] Wright, I.G.; Schütze, M.; Paterson, S.R.; Tottorelli, P.F.; Dooley, R.B. - Progress in Prediction and Control of Scale Exfoliation on Superheater and Reheater Alloys – EPRI, 3412 Hillview Avenue, Palo Alto, California. - www.ms.ornl.gov/researchgroups/corrosion/staff/.../IGW-0419.pdf
- [34] Neves, D.L.C.; Seixas, J.R.C.; Tinoco, E.B.; Rocha, A.C.; Abud, I.C. - Stress and Integrity Analysis of Steam Superheater Tubes of a High Pressure Boiler – Petrobrás – 2002. - www.scielo.br/scielo.php?pid=S1516...script...
- [35] Measuring Internal Oxide Scale in Boiler Tubes – Olympus – www.olympus-ims.com/.../183-id.209715221.html
- [36] Wardle, T.J. – Creep-Rupture Assessment of Superheater Tubes Using Nondestructive Oxide Thickness Measurements – Babcock & Wilcox – Barberton, Ohio, U.S.A. – Presented to: ICOLM (International Conference on Life Management and Life Extension of Power Plant) – Xi'an, P.R. China, May 2000 - <http://www.babcock.com/library/pdf/BR-1697.pdf>
- [37] Boiler System Failures – Chapter 14 – GE Water & Process Technologies - www.gewater.com/.../boiler.../ch_14_systemfailure.jsp
- [38] Berke, Michael - Nondestructive Material Testing with Ultrasonics – Introduction to the Basic Principles - Krautkrämer
- [39] GE NDT – Apresentação em Powerpoint sobre a Técnica Phased Array.
- [40] Richter, Manfred Ronald – Treinamento em ultra-som – Setembro/2000.
- [41] Desenho esquemático feito pelo autor.
- [42] Santin, Jorge L. – Ultra-Som Técnica e Aplicação – Artes Gráficas e Editora Unificado – Curitiba – PR - 2003