

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL



ESCOLA DE ENGENHARIA  
ENGENHARIA DE MATERIAIS



---

ENG02298 – Trabalho de Diplomação

**ESTUDO DE MATERIAL E ANÁLISE DE FALHA EM JUNTA DE  
EXPANSÃO DE UNIDADE DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO  
FLUIDIZADO DE RESÍDUO DE PETRÓLEO**

Maurício Peroni de Moraes  
129053

Orientadora:  
Jane Zoppas Ferreira

Dezembro de 2012.

MAURÍCIO PERONI DE MORAES

ESTUDO DE MATERIAL E ANÁLISE DE FALHA EM JUNTA DE  
EXPANSÃO DE UNIDADE DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO  
FLUIDIZADO DE RESÍDUO DE PETRÓLEO

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado à banca do Curso de  
Engenharia de Materiais da UFRGS  
2012/2, para obtenção do título de  
Engenheiro de Materiais.

Orientadora: Profa. Dra. Jane Zoppas  
Ferreira

Porto Alegre, Dezembro de 2012.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul pelas oportunidades e pelo excelente ensino disponibilizado.

À Profa. Dra. Jane Zoppas Ferreira pela oportunidade, disponibilidade, e auxílio durante todo o desenvolvimento do trabalho. Também aos colegas do Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR) e do Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados (LAPMA) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

À Refinaria Alberto Pasqualini (REFAP) por permitir o desenvolvimento deste trabalho, em especial ao Gerente de Craqueamento Eng. Sandro Barboza Donini e ao Gerente de Inspeção de Equipamentos Eng. Edemir Bressan e ao Tec. de Inspeção Marciano Ehle Pacheco, pelo apoio e atenção.

À minha esposa amada, Lisandra Arend de Moraes, pelo amor e cumplicidade, por entender os momentos de ausência e compartilhar das minhas dificuldades e vitórias.

À minha família, por terem ensinado o que sei de melhor, meus avós, Alcione Bento Pedroso de Moraes e Ignês Maria de Moraes, Ervin Peroni e Aldacy Pandolfo Peroni; meus pais, Paulo Roberto Pedroso de Moraes e Mônica Peroni de Moraes, por serem minha base e meus irmãos André Peroni de Moraes e Ana Paula Peroni de Moraes, companheiros inseparáveis.

A todos os amigos que acompanharam e participaram desta conquista.

Muito obrigado a todos por se fazerem presente, incentivando, para que eu siga meus objetivos.

## RESUMO

Com o avanço da indústria, fica cada vez maior a exigência por materiais que suportem as condições de processo pelo maior tempo possível, isso requer estudos com o intuito de conhecer as falhas possíveis e desenvolver e adequar materiais.

Neste trabalho, foram estudados os mecanismos que levaram a falha do fole metálico, de uma junta de expansão da Unidade de Craqueamento Catalítico Fluidizado de Resíduo (URFCC) na Refinaria Alberto Pasqualini (REFAP). Assim como, algumas propriedades desta liga metálica, INCONEL 625 LCF, ampliando os conhecimentos sobre a mesma e contribuindo para melhorar a confiabilidade deste equipamento.

Esta junta de expansão, identificada como SXB-300003, possui um fole metálico de dupla camada, feito de INCONEL 625LCF. A vida útil esperada para este equipamento é de cerca de 20 anos, contudo com apenas 5 anos de operação ocorreu a perfuração da primeira chapa do fole metálico.

Em um primeiro momento verificou-se que a falha foi em uma região bem localizada e uma das causas propostas foi a de corrosão por condensação ácida, o que serviu para direcionar este estudo na expectativa de comprovar esta hipótese. Contudo, após verificar as características do INCONEL 625 LCF, dentre elas a alta resistência a corrosão em ambientes agressivos, e realizar diferentes análises, constatou-se que sua microestrutura não sofreu alterações, concluindo que a corrosão ácida não foi a causa fundamental para a falha da SXB-300003.

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	9
2	OBJETIVOS.....	11
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	12
3.1	URFCC - Unidade de Craqueamento Catalítico Fluidizado de Resíduos.....	13
3.1.1	Conversor.....	14
3.1.2	Seção de Fracionamento.....	15
3.1.3	Recuperação de Gases.....	15
3.1.4	Tratamentos.....	15
3.2	Juntas de Expansão.....	16
3.2.1	SXB-300003 – Junta de Expansão Estudada.....	17
3.3	Ligas a Base de Níquel.....	20
3.3.1	Desenvolvimento Histórico.....	20
3.3.2	Principais Características e Aplicações.....	21
3.3.3	INCONEL 625 LCF.....	22
3.4	Ensaio e Análise.....	25
3.4.1	Análise Micrográfica.....	25
3.4.2	Polarização Potenciostática.....	26
3.4.3	Difração de Raios X.....	29
3.5	Corrosão.....	31
3.5.1	Corrosão Localizada.....	32
3.5.2	Corrosão Intergranular ou Transgranular.....	33
3.5.3	Corrosão por Célula Oclusa.....	33
3.5.4	Corrosão pelo CO <sub>2</sub> e Ácidos Politiônicos.....	34
3.5.5	Sulfetação.....	35
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
4.1	Estudo de Caso:.....	37
4.2	Obtenção das Amostras.....	38
4.3	Métodos de Análises.....	39
4.3.1	Metalografia.....	39
4.3.2	Medições de Temperatura.....	41
4.3.3	Ensaio Eletroquímico.....	43
4.3.4	Análise por Raios X.....	44

	5
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES DOS RESULTADOS .....	45
5.1 Inspeção Visual .....	45
5.2 Medições de Temperatura.....	47
5.3 Análise Metalográfica .....	48
5.4 Ensaio Eletroquímico.....	50
5.5 Raios X .....	52
6 CONCLUSÕES.....	55
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	57
REFERÊNCIAS.....	58

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma Geral da Refinaria Alberto Pasqualini. ....	12
Figura 2 - Fluxograma típico de processo da Unidade de Craqueamento Catalítico Fluidizado de Resíduos (U-300) <b>(8)</b> . ....	13
Figura 3 - Conversor PAC (U-300), apresentação dos principais elementos <b>(7)</b> .....	14
Figura 4 – Desenho ilustrativo de dois tipos de junta de expansão: (a) junta com fluído de purga; (b) junta seca <b>(9)</b> . ....	17
Figura 5 - Imagem com a posição da junta no duto de gás de combustão (maquete 3D, sem escala) <b>(9)</b> . ....	18
Figura 6 - Recorte do desenho da junta de expansão SXB-300003 e seus principais elementos <b>(10)</b> . Desenho sem escala, dimensões citadas em mm.....	19
Figura 7 - Foto da junta SXB-300003 em estudo, removida do duto na parada de manutenção de 2010.....	20
Figura 8 - Intervalos de ciclos de resistência à fadiga das ligas de Níquel 625 e INCONEL 625 LCF em temperaturas de 480 a 650°C <b>(4)</b> . ....	24
Figura 9 - Influência do tipo de seção na análise micrográfica <b>(13)</b> . ....	25
Figura 10 - Dispositivo de medida de curvas de polarização potencioestática (ET=Eletrodo de Trabalho; ER=Eletrodo de Referencia; EA=Eletrodo Auxiliar <b>(14)</b> . ....	28
Figura 11 - Representação gráfica da Lei de Tafel <b>(1)</b> .....	29
Figura 12 - Exemplos de processos corrosivos: (a) peça com espessura nominal; (b) corrosão uniforme; (c) corrosão localizada alveolar; (d) corrosão localizada puntiforme; (e) corrosão intergranular; (f) corrosão transgranular; (g) trincamento por hidrogênio e (h) empolamento por hidrogênio. <b>(2)</b> .....	32
Figura 13 - Influência do teor de cromo e níquel na oxidação de ligas Fe-Cr-Ni <b>(2)</b> . ....	36
Figura 14 - SXB-300003 nova instalada em 2010; (a) sem isolamento térmico adicional; (b) após instalação do isolamento térmico adicional.....	38
Figura 15 – Recortes realizados na SXB-300003 para avaliação e remoção de material para análises. ....	39
Figura 16 - Micrografia de uma liga INCONEL 625 forjada (200x). [Adaptado de ASM - Micrograph Center Powered by Granta Design]. <b>(20)</b> .....	41
Figura 17 – SXB-300003 - Desenho esquemático dos pontos de medição de temperatura. ....	42
Figura 18 - Ponto de orvalho de gases de combustão ácidos <b>(21)</b> . ....	43
Figura 19 - Desenho indicando a região mais atacada e posição dos furos. ....	45

Figura 20 - Desenho indicando a posição dos furos. ....	46
Figura 21 - Micrografia da amostra de INCONEL 625LCF retirada do fole externo da SXB-300003 (300x).....	49
Figura 22 - INCONEL 625 LCF (1500x): (a) amostra da região corroída do fole; (b) amostra da região intacta do fole. ....	50
Figura 23 - Curva de polarização potencioestática do INCONEL 625 LCF. Média das amostras após 10min de imersão em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1M.....	51
Figura 24 - INCONEL 625 LCF. Determinação das retas de Tafel através de software para obtenção da corrente de corrosão. ....	52
Figura 25 - Difratoograma de depósito presente sobre a chapa de INCONEL 625 LCF na região danificada. ....	53

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química da superliga INCONEL 625 LCF (% em peso). **(5)** 22

Tabela 2 - Medições de temperatura externa, em alguns pontos da junta antiga e junta nova, em operação: .....47

# 1 INTRODUÇÃO

A Refinaria Alberto Pasqualini (REFAP), localizada na cidade de Canoas/RS, integrante do sistema PETROBRAS, agrega diferentes unidades de refino, sendo uma destas, a Unidade de Craqueamento Catalítico Fluido de Resíduo (URFCC). A URFCC transforma a parte mais pesada do petróleo em produtos mais leves e de maior valor comercial, como gasolina, diesel e GLP, tendo a capacidade de produção de 7 mil m<sup>3</sup>/dia.

Nas unidades de refino de petróleo, os equipamentos estão expostos a condições extremas de temperatura e pressão, bem como a constante ação de diversas substâncias, como ácidos, sulfetos, cloretos, carbonatos, hidrocarbonetos, etc., que levam à diminuição de sua vida útil.

A escolha dos materiais utilizados nas unidades de processo de refino deve considerar a influência de cada substância e as variáveis de cada sistema operacional, para garantir a máxima confiabilidade e operabilidade dos equipamentos empregados. Contudo, devido a severidade e variabilidade dos processos, podem ocorrer falhas inesperadas, trazendo além do risco as pessoas e instalações, um custo adicional de manutenção.

Um dos principais causadores de falha nas unidades industriais são os processos de corrosão. As perdas econômicas por corrosão que atingem as atividades que utilizam produtos metálicos acabados são classificadas como diretas (substituição, reparação, etc.) ou indiretas (acidentes, perda de produto, perda de eficiência, etc.) **(1)(2)**. Com base em estudos realizados nos Estados Unidos podemos, de modo grosseiro, estimar custos da corrosão no Brasil, próximos a 20 bilhões de dólares por ano **(2)**. Para minimizar este impacto, estudos relacionados aos processos de corrosão e desenvolvimentos dos materiais, estão cada vez mais sendo realizados.

Neste trabalho, foram estudados os mecanismos que levaram a falha do fole metálico, de uma junta de expansão da URFCC na REFAP. Assim como, algumas propriedades desta liga metálica, INCONEL 625 LCF, ampliando os conhecimentos sobre a mesma e contribuindo para melhorar a confiabilidade deste equipamento.

O INCONEL 625 LCF é uma adequação da superliga de Níquel INCONEL 625, associando a esta a alta resistência a fadiga de baixo ciclo e fadiga térmica até 650°C. A liga apresenta um elevado desempenho e tem aplicações importantes e diversas, como, equipamentos de processos químicos, motores de aeronaves, componentes de turbinas, microchips, partes de submarinos, reatores nucleares entre outras **(3)(4)(5)(6)**. Outra característica importante desta liga é sua alta resistência a corrosão em atmosferas agressivas, o que é um dos fatores que nos levou a estudar este caso.

No desenvolvimento deste trabalho foi realizado um estudo das características do INCONEL 625 LCF, assim como a avaliação da junta de expansão, tentando associar os aspectos da falha aos mecanismos de corrosão possíveis para o meio em que o material está inserido. Para tal, foram realizadas análises micrográficas, eletroquímicas e de raios-x do material, relacionando os resultados e conclusões, para contribuir com o entendimento do problema e possíveis tratativas a serem adotadas.

## **2 OBJETIVOS**

O presente trabalho tem por objetivos avaliar as possíveis causas e mecanismos que levaram a falha do fole metálico, de uma junta de expansão da Unidade de Craqueamento Catalítico Fluido de Resíduo da REFAP. Dentro deste contexto, estudar as características da superliga INCONEL 625 LCF, material empregado no fole.

Interpretar os resultados obtidos pelas análises micrográficas, eletroquímicas e de raios-x do material, relacionando os resultados e conclusões, para contribuir com o entendimento do problema e possíveis tratativas a serem adotadas.



Para melhor entendimento deste estudo, será destacada a seguir a Unidade de Craqueamento Catalítico Fluidizado de Resíduo (URFCC), a qual processa principalmente o Resíduo Atmosférico (RAT), que são as frações mais pesadas do petróleo, retirado no fundo da torre fracionadora da Unidade de Destilação Atmosférica (U-50).

### 3.1 URFCC - Unidade de Craqueamento Catalítico Fluidizado de Resíduos

Na Unidade de Craqueamento Catalítico Fluidizado de Resíduo o resíduo atmosférico (RAT) oriundo da destilação atmosférica, o gasóleo pesado e o gasóleo extra pesado da unidade de coque são transformados em produtos mais leves de maior valor comercial, como gasolina, gás liquefeito de petróleo (GLP), propeno e gás combustível, através da quebra de suas moléculas de alto peso molecular, em presença de um catalisador em leito fluidizado. A URFCC foi desenvolvida inteiramente com tecnologia da Petrobras e teve seu início de operação em 2006, o que permite a utilização de petróleos nacionais que, por serem mais pesados, requerem processos sofisticados que modificam quimicamente as moléculas. Tem a capacidade de produção de 7 mil m<sup>3</sup>/dia (7). Podemos ver o esquema geral da unidade na Figura 2 abaixo:

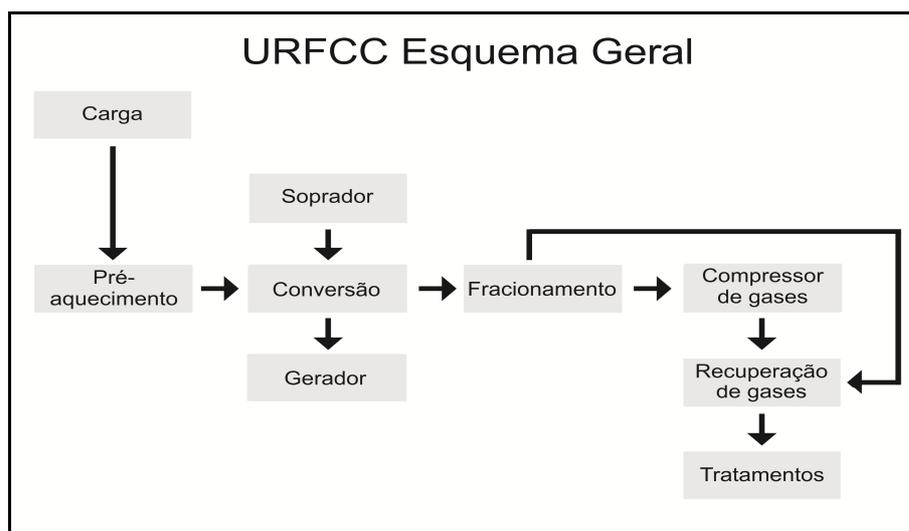


Figura 2 - Fluxograma típico de processo da Unidade de Craqueamento Catalítico Fluidizado de Resíduos (U-300) (8).

Nos itens a seguir veremos uma breve descrição de suas principais seções.

### 3.1.1 Conversor

É onde ocorrem as transformações químicas de craqueamento. A configuração do conjunto conversor, (Figura 3), é do tipo *side by side* (lado a lado) e consiste dos seguintes elementos:

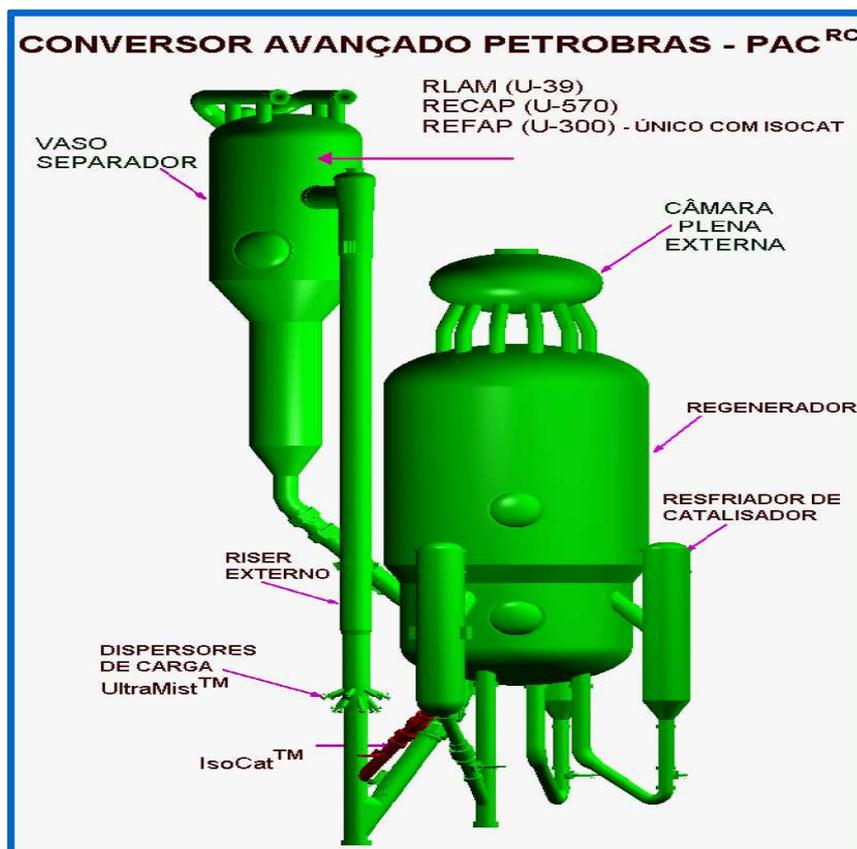


Figura 3 - Conversor PAC (U-300), apresentação dos principais elementos (7).

- **Riser:** Tubulão vertical onde ocorre a maior parte da conversão. No Riser ocorre a atomização da carga de gasóleos e estes, em contato com o catalisador, vaporizam e "craqueiam", formando produtos leves.
- **Vaso separador *side by side*:** localizado no alto do conversor, este vaso tem como função separar os hidrocarbonetos (HC) do catalisador, cessando assim com a conversão. Para que ocorra a separação, existe um "T" na terminação do Riser e ainda dois pares de ciclones dispostos em dois estágios.
- **Vaso Regenerador:** regenera o catalisador através da queima do coque. O coque é resultado da deposição de HC pesados na superfície do catalisador, tirando assim a sua atividade. O regenerador possui três pares de ciclones em dois estágios, uma grelha para maximizar a fluidização do catalisador

(*Pipe-Grid*) e dispositivos de segurança, para evitar temperaturas extremas. O regenerador é com combustão total.

- **Retificador:** também chamado de *Stripper*, retifica o catalisador, removendo algum HC leve arrastado pelo catalisador.
- **Resfriadores de catalisador- *Cat-Collers*:** resfriam o catalisador com água de caldeira gerando vapor de alta pressão.

Este sistema é de enormes dimensões e trabalha com temperaturas internas na ordem dos 700°C. Quando do seu resfriamento, devido a paradas ou por oscilações do processo, ocorre a dilatação do metal do conjunto exigindo então a utilização de juntas de expansão para interligar as tubulações do conjunto **(7)(8)**.

Os principais equipamentos auxiliares são: Soprador de ar (possui um manual específico), forno aquecedor de ar, resfriadores de catalisador, terceiro estágio de ciclones, turbo expensor, câmara de orifícios, recuperadora de calor dos gases de combustão, silos de catalisador: virgem, gasto e *flushing* **(7)(8)**.

### 3.1.2 Seção de Fracionamento

Onde os HC oriundos do craqueamento são separados em óleo clarificado de petróleo (OCLA), óleo leve (LCO) e produtos de topo **(7)**.

### 3.1.3 Recuperação de Gases

Onde são separados da gasolina, e purificados, os produtos gasosos (Gás Combustível e GLP) **(7)**.

### 3.1.4 Tratamentos

No Craqueamento ocorrem quatro tratamentos específicos:

- **Tratamento DEA do GC:** onde a DEA absorve o H<sub>2</sub>S do GC.
- **Tratamento DEA do GLP:** onde a DEA absorve algum H<sub>2</sub>S contido no GLP.
- **Tratamento cáustico do GLP:** remove os mercaptídeos do GLP através da absorção pela soda.
- **Tratamento cáustico da Nafta:** remove os mercaptídeos da Nafta, através de lavagem cáustica.

### 3.2 Juntas de Expansão

Juntas de expansão são elementos instalados em sistemas de tubulações que apresentam funcionamento e função específicos de acordo com o seu projeto **(9)**. No geral, as juntas são consideradas equipamentos, variando desde um simples projeto, até uma complexa montagem com várias partes e materiais de alto desempenho, de acordo com suas exigências de operação.

Os principais propósitos de juntas de expansão instaladas em sistema de tubulação são: prover flexibilidade, absorvendo os movimentos e permitindo o sistema se dilatar livremente; absorver parte das cargas decorrentes da dilatação do sistema, sobre equipamentos mais sensíveis **(9)**.

Com relação aos movimentos a serem absorvidos pelas juntas, esses podem ser: axial; axial e lateral; axial, lateral e rotação em um plano; rotação em um plano; axial e rotação em um plano; rotação em qualquer plano **(9)**.

As juntas ainda podem ser consideradas a seco, ou com fluido de purga. Nas juntas com fluido de purga é injetado um fluido externo, normalmente vapor d'água ou ar, para proteger o fole da ação do fluxo interno (corrosão, vibração induzida, temperatura), um exemplo é apresentado na Figura 4 (a). Porém, um inconveniente deste tipo de junta é que a depender dos contaminantes do vapor, por exemplo, sais de cloretos, pode ocorrer o ataque do fole pelo fluido de purga **(9)**.

As juntas secas, como o próprio nome diz, não utilizam fluido de purga, e surgiram como solução aos problemas crônicos das juntas com purga. Nessas juntas a vedação do espaço anular, entre a camisa interna e o fole, é garantida por um mangote metálico flexível, que atua como selo, Figura 4 (b). Durante a operação o risco é o mangote se soltar ou se romper, expondo o fole a ação do fluido interno **(9)**.

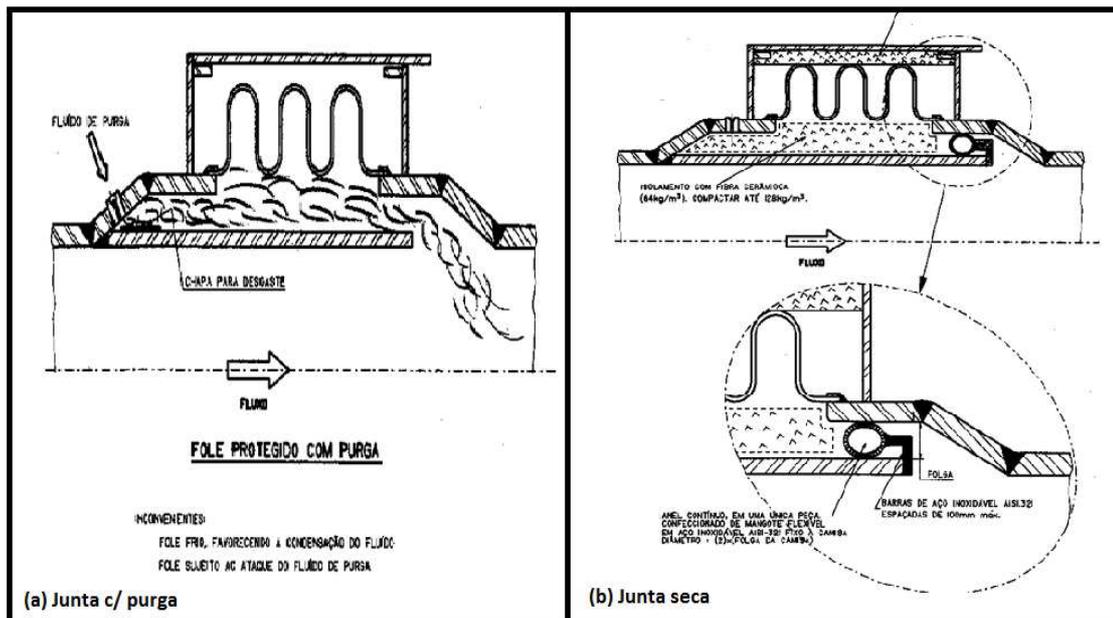


Figura 4 – Desenho ilustrativo de dois tipos de junta de expansão: (a) junta com fluido de purga; (b) junta seca (9).

A junta de expansão estudada neste trabalho é do tipo junta seca, com fole de dupla lâmina, admitindo o movimento de rotação em um plano.

### 3.2.1 SXB-300003 – Junta de Expansão Estudada

A junta de expansão SXB-300003 é um equipamento instalado no duto de gás de combustão, entre o regenerador R-300004 e o terceiro estágio de ciclones V-300011, Figura 5:

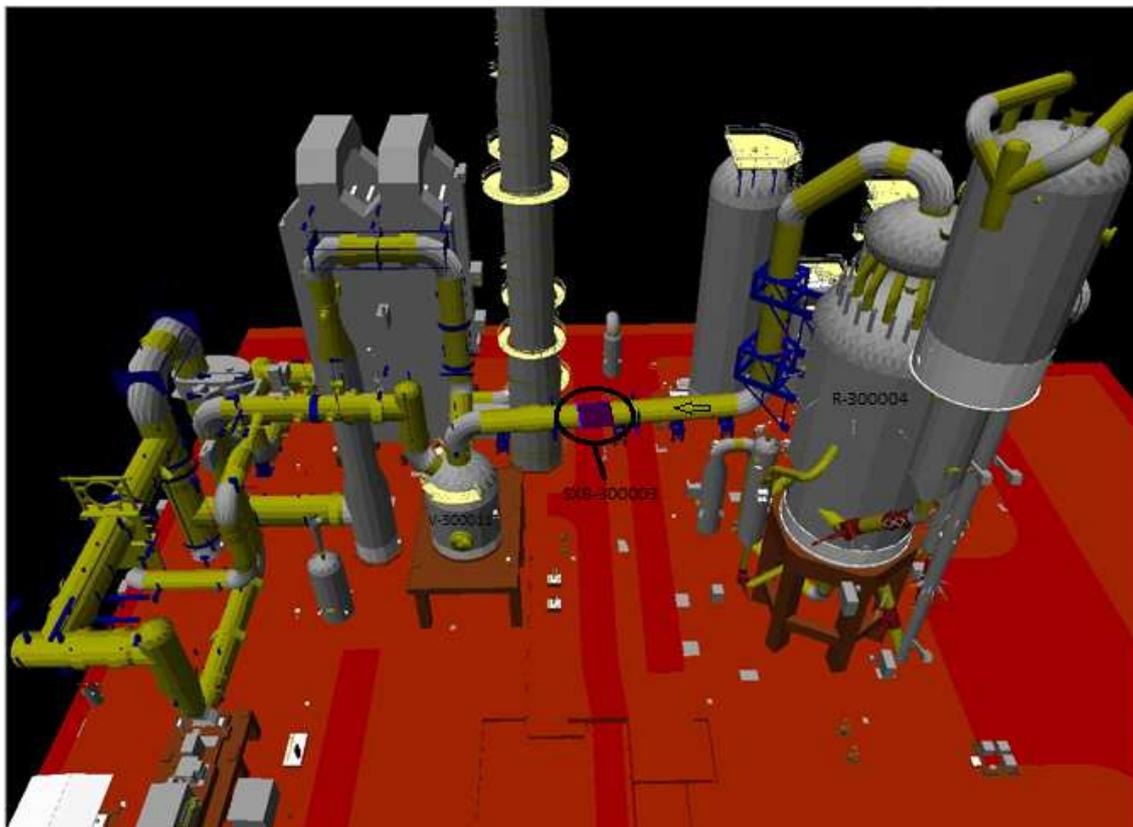


Figura 5 - Imagem com a posição da junta no duto de gás de combustão (maquete 3D, sem escala) **(9)**.

O gás de combustão é resultante da queima do coque aderido ao catalisador, em conversor de URFCC, composto praticamente de  $\text{CO}_2$ , com traços de  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{SO}_x$  e  $\text{NO}_x$  **(7)**. Esta junta absorve o movimento angular proveniente da dilatação e oscilação deste duto. De acordo com as especificações de projeto, pode admitir um movimento angular de até + ou -  $3^\circ$  em relação ao eixo horizontal **(10)**. A junta em questão é um equipamento complexo e formado por vários componentes, conforme podemos ver no desenho de projeto, Figura 6:

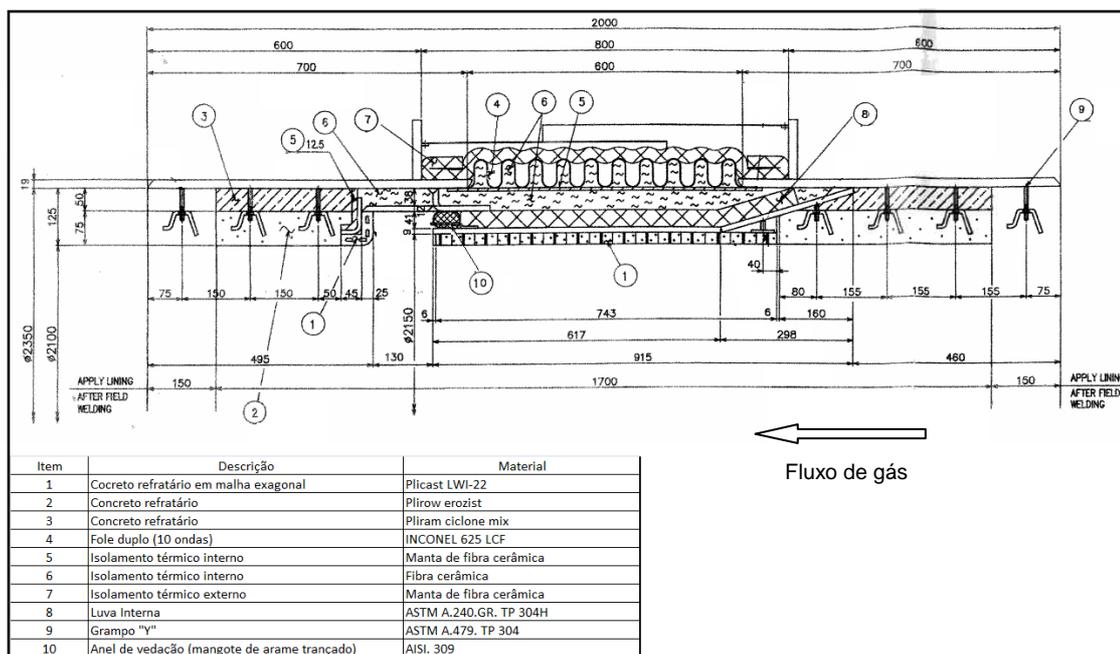


Figura 6 - Recorte do desenho da junta de expansão SXB-300003 e seus principais elementos (10).  
Desenho sem escala, dimensões citadas em mm.

A montagem da junta é feita de maneira a permitir o movimento ao qual se destina. Vemos que internamente ela possui camadas de revestimento térmico, concreto refratário nas partes fixas e manta refratária cerâmica nas partes móveis, junto ao fole. Um anel de vedação permite o movimento relativo entre as duas partes, porém este anel não é totalmente estanque e permite a entrada de gás para a região do fole. Contudo, note que não há fluxo de gás em contato com o fole, apenas uma atmosfera de gás residual. O fole é de dupla camada, com 10 ondas, feito em INCONEL 625LCF (11)(12), com um manômetro indicador de pressão entre as camadas para sinalização de falha. Na Figura 7 temos a junta SXB-300003 em estudo. Esta foi removida do duto na parada de manutenção de 2010. Ela está em um depósito dentro da REFAP, fora de sua posição de operação (opera na posição horizontal).



Figura 7 - Foto da junta SXB-300003 em estudo, removida do duto na parada de manutenção de 2010.

Devido a sua complexidade e alto custo, era esperado que esta junta operasse por cerca de 20 anos sem apresentar problemas, porém com menos de 5 anos, em sua primeira campanha, ocorreu a perfuração da primeira camada do fole e, por isso, é atualmente um caso de estudo.

### 3.3 Ligas a Base de Níquel

#### 3.3.1 Desenvolvimento Histórico

Níquel e suas ligas têm sido usados desde os primórdios da civilização. Análises químicas de artefatos antigos tem mostrado que as armas, ferramentas e moedas contem níquel em quantidades variáveis. Talvez a mais antiga liga contendo níquel seja o chamado cobre branco. Por volta de 1745 AF Cronstedt, trabalhando para o Departamento Sueco de Minas, foi capaz de separar e identificar um novo elemento que ele chamou de níquel **(5)(6)**. A separação do metal Níquel do minério era muito difícil, e isso limitava sua utilização no século XIX. Vários estudos foram

feitos e com o aperfeiçoamento da obtenção de Níquel viu-se a necessidade de ampliar sua utilização. Foi então que o inventor John Gamgee, para substituir o ferro fundido em unidades de refrigeração, descobriu o aço do Níquel e isso levou a outras combinações de níquel-ferro, resultando em ligas para aplicações criogênicas e resistentes placas para armaduras metálicas. A partir daí mais estudos foram feitos e as ligas de Níquel passaram a ser utilizadas em blindagem militar. O interesse militar por essas ligas elevou muito a demanda deste metal, e alavancou a melhoria dos processos de produção. Após 1948, desenvolveram-se os processos pirometalúrgicos, hidrometalúrgicos e vapormetalúrgico de refino, os quais são utilizados até hoje, sendo aplicados de acordo com as características do minério e as fontes energéticas disponíveis **(5)(6)**.

### **3.3.2 Principais Características e Aplicações**

Níquel e suas ligas são utilizados para uma grande variedade de aplicações, a maioria das quais envolve a resistência à corrosão e / ou a resistência ao calor **(5)(6)**. Algumas delas incluem:

- Turbinas a gás para aeronaves: discos, câmaras de combustão, parafusos, carcaças, eixos, sistemas de exaustão, estojos, lâminas, pás, queimadores, turbinas, reversores;
- Turbinas usinas a vapor: parafusos, lâminas, reaquecedores;
- Motores alternativos: turbocompressores, válvulas de escape, velas, assento de válvula;
- Processamento de metal: trabalho-quente, ferramentas e matrizes;
- Aplicações médicas: usos Odontológicos, prótese;
- Veículos espaciais: carenagens aerodinâmicas aquecidas, peças do motor de foguete;
- Equipamentos para tratamento térmico: bandejas, correias transportadoras, cestas, ventiladores, fornos;
- Sistemas de energia nuclear: mecanismos de controle, hastes de válvulas, molas, dutos;
- Nas indústrias química e petroquímica: parafusos, ventiladores, válvulas, vasos de reação, tubulações, bombas;
- Fábricas de processamento de metais: fornos, turbinas, exaustores;

- Nas fábricas de celulose e papel: tubos, equipamentos do circuito de branqueamento, purificadores;

Além destas, existem ainda outras superligas de níquel com propriedades especiais, tais como: baixo coeficiente de expansão térmica; resistência elétrica; memória de forma, entre outras. Dentre estas superligas estão as denominadas INCONEL. Criadas com a adição de Ferro Cromo as ligas INCONEL são conhecidas pela sua elevada resistência em altas temperaturas, resistência a oxidação e resistência à cementação **(5)**.

### 3.3.3 INCONEL 625 LCF

O INCONEL 625 LCF é uma adequação da superliga de Níquel Inconel 625, associando a esta a alta resistência a fadiga de baixo ciclo e fadiga térmica até 650°C, indicada pela nomenclatura LCF, do inglês, *low-cycle fatigue*. A liga apresenta um elevado desempenho e tem aplicações importantes e diversas, como, equipamentos de processos químicos, motores de aeronaves, componentes de turbinas, microchips, partes de submarinos, reatores nucleares entre outras **(3)(4)(5)(6)**.

O INCONEL 625 LCF apresenta tamanho de grão de ASTM N°5 (0,0025 in/0.064 mm) ou mais fino. As propriedades de alta resistência a fadiga de baixo ciclo e resistência a fadiga térmica derivam-se principalmente deste controle da microestrutura do material **(4)**.

A superliga a base de níquel INCONEL 625 possui uma estrutura cúbica de face centrada (CFC), austenítica. Sua densidade é de 8,44 g/cm<sup>3</sup> (21°C). O módulo de elasticidade a tração e a torção são respectivamente 208 e 81 GPa, ambos a 21°C **(3)(5)**. Sua composição química é apresentada na Tabela 1 abaixo:

Tabela 1 - Composição química da superliga INCONEL 625 LCF (% em peso). **(5)**

Composição Química Provável - INCONEL 625 LCF (% peso)													
Elemento	Ni	Cr	Fe	Mo	Nb+Ta	C	Mn	Si	P	S	Al	Ti	Co
Min	58	20	0	8	3,15	0	0	0	0	0	0	0	0
Max	**	23	5	10	4,15	0,1	0,5	0,5	0,02	0,02	0,4	0,4	1

A função dos elementos mencionados na Tabela 1 são as seguintes:

- Cromo (Cr): Aumenta a resistência à corrosão e à oxidação. Diminui a usinabilidade devido à sua forte presença na formação de carbonetos;
- Ferro (Fe): O acréscimo de ferro tende a baixar a resistência à oxidação devido à baixa escala de aderência de óxido (elemento desoxidante);
- Molibdênio (Mo): É um metal refratário. É acrescido para aumentar a resistência mecânica e à corrosão em altas temperaturas. Forma carbonetos resistentes à abrasão;
- Nióbio (Nb): Também é considerado refratário. Modera o endurecimento da liga quando associado ao alumínio e ao titânio;
- Tântalo (Ta): É outro metal refratário. Adicionado em forma de solução sólida aumenta a resistência da liga. Prejudica a usinabilidade, pois propicia a formação de carbonetos;
- Carbono (C): É um elemento intersticial de aumento de resistência do níquel. Possui grande influência na formação de carbonetos;
- Manganês (Mn): Reduz a plasticidade de forma moderada. Aumenta a capacidade de endurecimento do material;
- Silício (Si): Aumenta a fluidez. Favorece a fratura a quente da liga;
- Fósforo (P): É um elemento indesejável para a liga devido sua capacidade de fragilização em temperaturas médias;
- Enxofre (S): Idem ao fósforo;
- Alumínio (Al): Possui o maior o potencial de endurecimento da liga. Fragiliza o material. Responsável pela formação de carbonetos complexos junto ao titânio, bem como o  $Al_2O_3$ , que possui alta resistência à corrosão em temperaturas elevadas;
- Titânio (Ti): Modera a capacidade de endurecimento da liga, quando substitui em volume o alumínio. Presente na formação de carbonetos;
- Cobalto (Co): Aumenta a resistência em altas temperaturas. Diminui a usinabilidade. Reduz a solubilidade do alumínio e do titânio na matriz CFC austenítica. Possui maior solubilidade para o carbono do que para o níquel,

logo para uma quantidade equivalente de carbono, menos carbonetos estarão presentes na matriz.

As ligas a base de Níquel tem alta resistência a corrosão em atmosferas agressivas, sendo que a combinação dos elementos Ni–Cr proporciona resistência a atmosfera e produtos oxidantes, enquanto que Ni–Mo fornece alta resistência em ambientes não oxidantes (4). Comprovaremos isso através das curvas de polarização realizadas neste trabalho (cap.5.3).

Quanto ao seu comportamento a fadiga de baixo ciclo, vemos o gráfico a seguir (Figura 8):

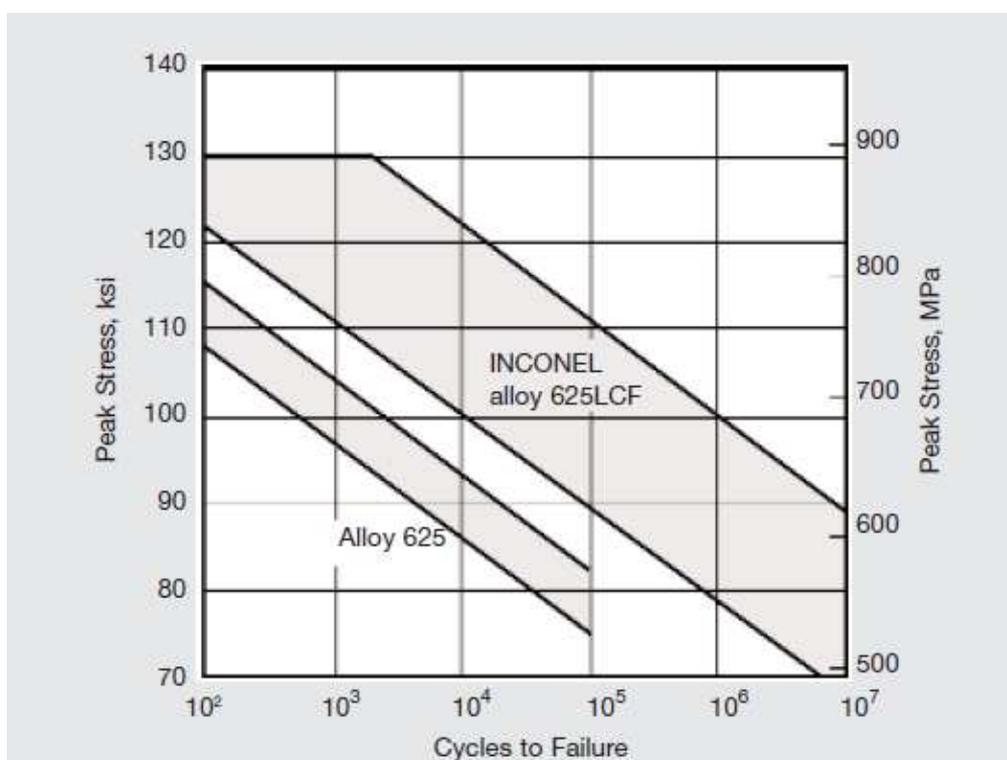


Figura 8 - Intervalos de ciclos de resistência à fadiga das ligas de Níquel 625 e INCONEL 625 LCF em temperaturas de 480 a 650°C (4).

Na Figura 8, vemos a comparação da resistência à fadiga para as ligas de Níquel 625 e INCONEL 625 LCF, onde notamos que o INCONEL 625 LCF apresenta melhor resultado para todos os pontos verificados.

### 3.4 Ensaios e Análise

#### 3.4.1 Análise Micrográfica

A micrografia consiste no estudo dos produtos metalúrgicos através do uso do microscópio, permitindo a determinação de seus constituintes e da sua textura, bem como sua granulação, natureza, arranjo e formato dos microconstituintes, inclusões entre outros. Estas observações são de grande utilidade prática, uma vez que as propriedades dos aços são diretamente afetadas pela sua microestrutura.

Em amostras homogêneas, a escolha do local e tipo de seção é indiferente, no entanto para peças conformadas (laminadas, estampadas, trefiladas,...) o aspecto da seção transversal difere da seção longitudinal **(13)**, ou seja, na mesma direção de conformação (Figura 9). O primeiro revela a natureza do material, sua microestrutura, homogeneidade da seção, tratamento térmico superficial; enquanto no segundo é possível observar se a peça é fundida ou conformada, solda, segregações, alongamento das inclusões na direção de conformação, tratamento térmico entre outros. É possível também que se deseje analisar áreas específicas, como pontos de solda, corrosão, junções etc.

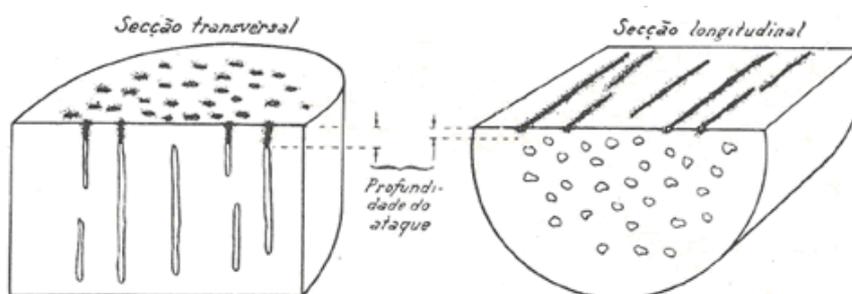


Figura 9 - Influência do tipo de seção na análise micrográfica **(13)**.

Durante o corte ou desbaste da peça deve-se tomar cuidado para evitar o calor excessivo ou a deformação plástica da amostra. Toda a camada encruada em decorrência do corte deverá ser retirada durante o polimento. Deve-se também tentar obter uma superfície plana nesta etapa, para facilitar o posterior polimento.

O embutimento a quente é recomendado quando a temperatura de cura da resina não introduz efeitos significativos na microestrutura, por ser mais rápido que o embutimento a frio. O lixamento remove uma camada de material que pode ter sido

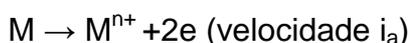
encruado no corte ou desbaste, deixando a superfície plana e isenta de deformações. É o processo essencial para a obtenção de uma superfície lisa e plana. Em sequência é realizado o polimento, visando eliminar os riscos da última lixa, deixando uma superfície especular. O polimento é realizado em uma politriz, sobre um pano de polimento adequado com um abrasivo apropriado. A natureza do pano e do abrasivo irá depender da natureza (dureza) da amostra.

Sobre a superfície plana e especular obtida após o polimento é então feita a observação das inclusões na amostra. Como mostra a Figura 9, a seção transversal foca as inclusões de frente, mostrando sua distribuição ao longo da seção, enquanto que a longitudinal mostra as inclusões em seu comprimento.

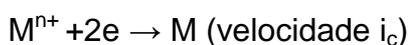
É realizado, então, o ataque químico seletivo, visando melhorar o contraste da superfície. O reagente utilizado vai depender da amostra e do nível de detalhamento desejado. A finalidade de todo o processo é atingida durante o exame ao microscópio, onde pode se obter as conclusões sobre o material em função da estrutura observada.

### 3.4.2 Polarização Potenciostática

O potencial reversível de um eletrodo é o potencial que um metal puro apresenta quando imerso em uma solução homogênea não-oxidante contendo seus íons. Supondo-se que um metal (M), que não contém qualquer heterogeneidade física ou química, é imerso em uma solução de seus sais (MCl ou  $MSO_4$ ), isenta de poluentes, íons de  $M^{n+}$  irão passar para a solução e a superfície metálica ficará com cargas elétricas negativas **(14)**:

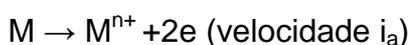


A velocidade  $i_a$  da reação é limitada no tempo, pois, para deixar o metal, os íons devem vencer a repulsão dos íons já existentes na solução e a atração dos elétrons em excesso que carregam o metal. A partir de um determinado instante, íons metálicos podem se redepositar:

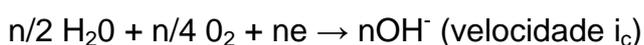


Quando as velocidades de dissolução e deposição se igualam, o potencial de eletrodo atinge um valor estacionário chamado de potencial reversível **(14)**.

O potencial reversível de um eletrodo somente é obtido em laboratório. Na prática os eletrólitos podem conter diversos íons e gases oxidantes dissolvidos e os materiais metálicos usuais não são isentos de heterogeneidades físicas e químicas. Nesse caso, o potencial medido será o potencial de corrosão, ou seja, o potencial que determina as intensidades de corrente responsáveis pela corrosão. O que é extremamente válido, já que peças metálicas utilizadas em aplicações reais possuem heterogeneidades intrínsecas e estão sujeitas a diferentes eletrólitos **(14)**. Se no exemplo anterior do metal M imerso em uma solução de seus sais fosse introduzido um poluente na solução ( $O_2$ , por exemplo), o metal começaria a se oxidar continuamente:



A interface eletrodo/eletrólito mudaria com o tempo por causa da reação de redução do oxigênio sobre o mesmo eletrodo:



O potencial de eletrodo, que antes da introdução do oxigênio era o potencial reversível, passa a variar com o tempo, após a introdução do oxigênio, até atingir um valor estacionário, chamado de potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ). Nesse potencial, a corrente elétrica que circula entre a área anódica e a área catódica do eletrodo é chamada de corrente de corrosão ( $I_{corr}$ ). O potencial medido no voltímetro (com circuito aberto) é o potencial de corrosão. A densidade de corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ) que circula no eletrodo é igual a  $i_{corr}=i_a=-i_c$ , sendo a densidade de corrente total igual a zero,  $i_a+i_c=0$ , no equilíbrio cinético **(14)**.

Como vimos, a corrente de corrosão é igual a corrente anódica que circula no metal no potencial de corrosão e não pode ser medida diretamente, pois existe uma corrente catódica de mesma intensidade e sentido contrário que a anula. Logo, um método aplicado para determinar a corrente de corrosão ( $I_{corr}$ ), baseia-se na extrapolação das retas de Tafel nas curvas de polarização **(1)**.

#### 3.4.2.1 Extrapolação de Tafel

O método da extrapolação de Tafel, ou método potencioestático, é realizado com o auxílio de um circuito equivalente ao mostrado na (Figura 10), através do qual são obtidas as curvas anódicas e catódicas.

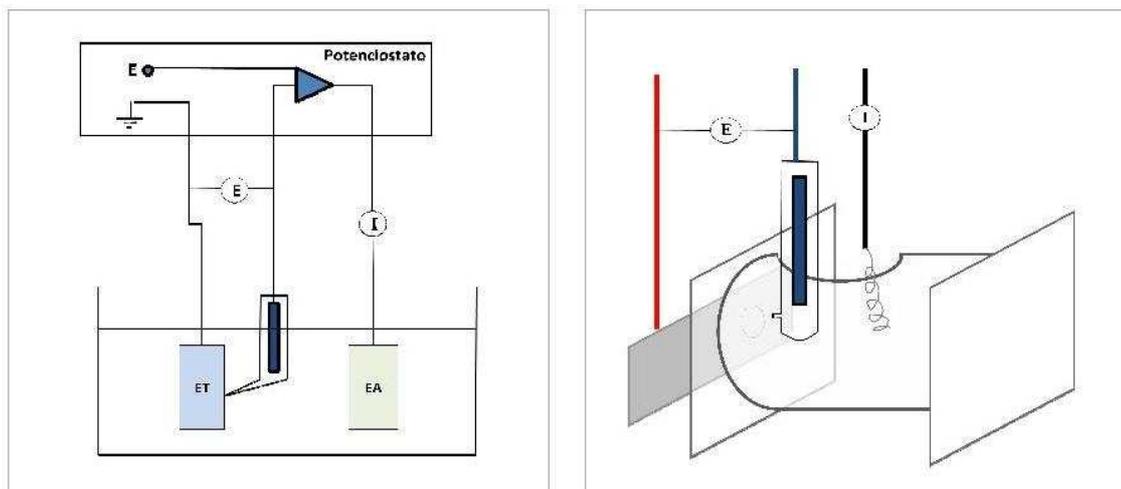


Figura 10 - Dispositivo de medida de curvas de polarização potencioestática (ET=Eletrodo de Trabalho; ER=Eletrodo de Referencia; EA=Eletrodo Auxiliar **(14)**).

M. Pourbaix, através das relações de De Donder, mostrou que é válida a relação  $(E - E_0) i > 0$  para as reações eletroquímicas. O valor da sobretensão imposta na polarização é denominado  $E$  e o potencial de equilíbrio, misto ou de repouso,  $E_0$ . Já a densidade de corrente no equilíbrio ou no repouso, é chamada de  $i_{corr}$  **(2)**. Desta forma, temos:

$E > E_0$  então  $i_a > 0$ ; ocorrerá oxidação ou ausência de redução. A redução é impossível.

$E < E_0$  então  $i_c < 0$ ; redução ou ausência de oxidação. A oxidação é impossível.

Portanto, a corrente resultante dos processos anódicos e catódicos será  $i_{corr}$ . No caso de dissolução anódica,  $i_{corr}$  pode representar a taxa de corrosão deste processo eletroquímico **(2)**.

A representação gráfica da lei de Tafel pode ser feita em um diagrama  $E$  vs  $\log i$ , conforme pode ser visto na Figura 11. A medida que a polarização avança, os dois fenômenos (catódico e anódico) tornam-se independentes e aproximam-se das retas de Tafel previstas pela equação. A extrapolação dessas retas ao potencial de corrosão possibilita a obtenção da corrente de corrosão **(1)**.

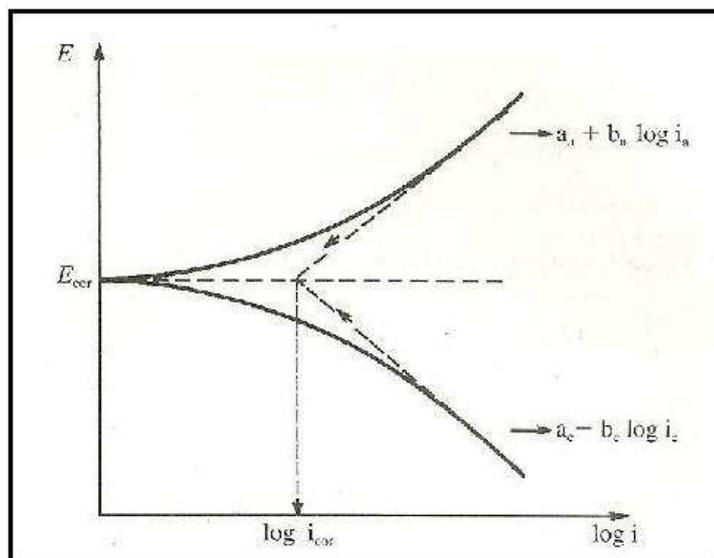


Figura 11 - Representação gráfica da Lei de Tafel (1)

Com o gráfico de polarização, obtemos a corrente de corrosão da seguinte maneira:

Traçamos uma reta tangente ao trecho reto do início da polarização por concentração da curva anódica e a prolongamos até esta passar por  $E_0$  (no caso, mesmo que  $E_{corr}$ ), que é o potencial de abandono ou repouso;

Idem para a curva catódica;

Da intersecção entre  $E_0$  e essas retas, descemos até o eixo da corrente e determinamos a densidade de corrente de corrosão  $i_{corr}$ .

De posse de  $j_{corr}$ , podemos calcular a taxa de corrosão por intermédio da lei de Faraday (2).

$$m = eit$$

Sendo:  $m$  = massa corroída;  $e$  = equivalente eletroquímico;  $i$  = densidade de corrente;  $t$  = tempo.

### 3.4.3 Difração de Raios X

Raios-X são radiações eletromagnéticas com comprimento de onda da ordem de  $1\text{\AA}$ , que devido ao seu campo elétrico associado, interagem com partículas carregadas, como elétrons em um sólido. Essa interação faz com que os elétrons

emitam radiação e quando estas radiações interagem uma com a outra de forma construtiva, ocorre difração.

Para que ocorra interferência construtiva dois critérios devem ser satisfeitos. O primeiro é satisfazer a lei de Bragg:

$$\lambda = 2 d \sin \Theta$$

Sendo:  $\lambda$  - comprimento de onda da radiação incidente no material ( raio-x);  $d$  - espaçamento entre dois planos de átomos do material;  $\Theta$  - ângulo de incidência da radiação na amostra;

O segundo critério é relacionado ao posicionamento dos átomos na célula unitária do sólido a ser examinado. Esse posicionamento deve permitir a ocorrência de interferência construtiva para determinados espaçamentos interplanares  $d$ . Como exemplos podem ser citados os planos com  $h$ ,  $k$  e  $l$  todos pares ou todos ímpares como {111}, {200} e {220}, etc., para a estrutura cristalina CFC, ou para a estrutura cristalina CCC, os planos com  $h+k+l$  par, como {110}, {200}, {211}, {220}, etc. Esses planos possuem átomos posicionados de forma que ocorrerá interferência construtiva para determinados ângulos de incidência.

O ângulo de incidência  $\Theta$  onde ocorre difração permite portanto, a determinação do espaçamento interplanar  $d$ , que está relacionado com os parâmetros de rede  $a$ ,  $b$  e  $c$ , para cada tipo de célula unitária.

Através destes parâmetros de rede é possível distinguir em qual fase ocorreu a difração. Com estes parâmetros é possível também avaliar mudanças de parâmetros de rede devido a tensões residuais, formação de solução sólida, expansão térmica, textura do material, ou orientação preferencial de grãos do material.

O tipo de difratômetro mais comum é basicamente constituído de uma fonte de raios-x característicos do material alvo selecionado, um detector de raios-x que se move em ângulo  $2\Theta$  e a amostra posicionada no centro que se move em ângulo  $\Theta$ . A movimentação conjunta da amostra em  $\Theta$  e do detector em  $2\Theta$  mantêm o ângulo de incidência e o ângulo de difração de um possível raio que tenha sofrido interferência construtiva iguais. O ângulo  $2\Theta$  onde o detector encontra intensidade elevada é a chamada linha de difração, e cada fase do material terá linhas de

difração em diferentes ângulos  $2\Theta$ , característicos dos planos cristalinos da fase, o que permite a identificação das fases presentes na amostra **(15)(16)**.

### **3.5 Corrosão**

Estudos relacionados a corrosão são de fundamental importância na indústria moderna, tendo em vista a complexidade das instalações, os riscos associados e o alto custo relacionado a projetos e falhas provocadas por este mecanismo. Sendo que estes custos podem ser diretos ou indiretos.

Os custos diretos são aqueles associados às perdas de materiais, produtos e equipamentos ocasionados pela corrosão. São atribuídos aos proprietários ou operadores das estruturas, fabricantes de produtos e fornecedores de serviços. Os custos oriundos da inspeção de equipamentos, assim como as perdas devido ao reprocessamento, manutenção e lucro cessante também podem ser considerados como custos diretos da corrosão **(2)**.

Os custos associados à prevenção dos danos causados pela corrosão às pessoas, meio-ambiente e instalações são chamados indiretos. São também indiretos custos previsíveis e, por vezes de difícil mensuração ou intangíveis, como desgaste à imagem, multas, indenizações, custos compensatórios, etc **(2)**.

Com base em estudos realizados nos Estados Unidos podemos, de modo grosseiro, estimar custos da corrosão no Brasil, próximos a 20 bilhões de dólares por ano **(2)**.

A maneira como classificamos a corrosão depende da forma como ela se manifesta no material **(17)**, sendo que em muitos casos temos mais de um mecanismos associados. Na Figura 12, vemos alguns exemplos de processos corrosivos:

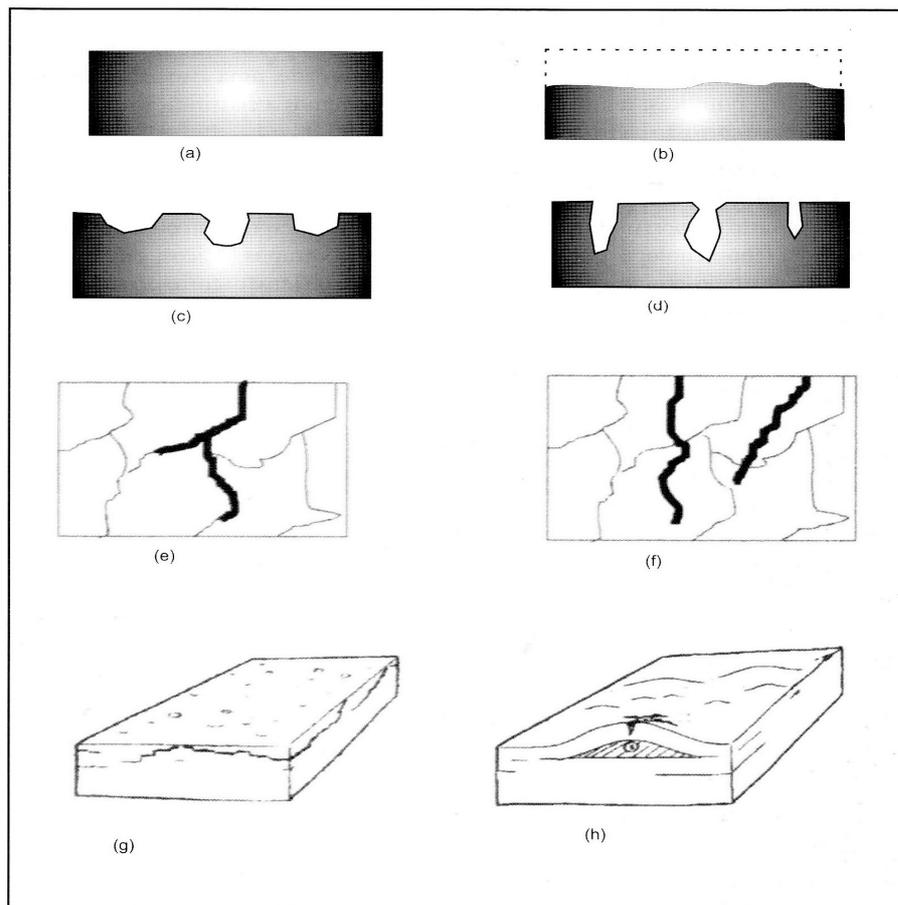


Figura 12 - Exemplos de processos corrosivos: (a) peça com espessura nominal; (b) corrosão uniforme; (c) corrosão localizada alveolar; (d) corrosão localizada puntiforme; (e) corrosão intergranular; (f) corrosão transgranular; (g) trincamento por hidrogênio e (h) empolamento por hidrogênio. **(2)**

A seguir destacaremos, de forma resumida, alguns mecanismos de corrosão relacionados com este trabalho.

### 3.5.1 Corrosão Localizada

Ocorre quando apenas uma região ou regiões isoladas são corroídas ou apresentam processo corrosivo diferenciado em relação à uma área maior exposta ao meio corrosivo. Essa forma de corrosão pode apresentar aspecto alveolar, quando o diâmetro médio da região corroída é maior ou comparável com a sua profundidade. Apresentará, por outro lado, aspecto puntiforme quando a profundidade da região corroída for bem maior que o seu diâmetro médio. Neste caso, normalmente, a relação diâmetro/profundidade situa-se em torno de 1/3 **(2)**.

Esse tipo de corrosão acontece principalmente em materiais chamados de ativo-passivo, ou seja, aqueles que tem sua proteção contra corrosão em função do filme passivo formado na sua superfície. Devido a falhas no filme ou solubilização local a corrosão se intensifica nessa pequena área anódica formada. Portanto, ligas de Fe, Cr, Ni, Ti e Al são suscetíveis a pites **(17)**.

### **3.5.2 Corrosão Intergranular ou Transgranular**

Em alguns casos a corrosão pode acontecer em regiões bem definidas da estrutura metálica. Quando ela se localiza preferencialmente ao longo dos contornos de grão dizemos que ocorreu uma corrosão intergranular, a qual, quando não associada à tensão, é basicamente uma corrosão galvânica. Quando associadas a tensões (pode ser chamada *corrosão sob tensão*), as microtrincas ramificadas, intergranulares ou transgranulares, avançam para o interior do metal, sem deixar nenhum tipo de produto de corrosão. É possível, no entanto, ocorrer fratura transgranular em aços austeníticos. Isto dependerá de vários fatores, tais como condições de tensão, processo de fabricação, meio corrosivo etc. Os aços carbono e os aços baixa liga, em certas situações, podem apresentar corrosão transgranular em meios contendo sulfetos de hidrogênio, assim como em outras soluções que contenham compostos solúveis de hidrogênio, tais como as de ácido fluorídrico, sulfídrico e sulfúrico **(2)(17)**.

Esse tipo de corrosão acontece com frequência em aços inoxidáveis submetidos a tratamentos térmicos ou solda **(17)**.

### **3.5.3 Corrosão por Célula Oclusa**

Este processo de corrosão pode ser subdividido, dependendo da forma como se apresenta, em corrosão *por frestas* e corrosão *sob depósito*. Este fenômeno está associado à diferença de potencial eletroquímico entre uma região com uma determinada concentração de íons ou oxigênio e outra com concentração diferente. A região menos aerada, por exemplo, apresenta característica anódica, enquanto que a região mais aerada apresenta comportamento catódico **(2)**. Então, no caso da existência de uma *fresta*, pequena o suficiente para permitir a entrada do eletrólito, mas não a sua saída, haverá a formação de uma pilha galvânica ocasionando a corrosão **(17)**. O mesmo ocorrerá se houver sob a superfície metálica algum

*depósito*, orgânico ou não, que propicie a ocorrência de diferença de aeração entre as regiões sob depósito (região anódica) e sem depósito (região catódica). O eletrólito pode ser a umidade do ar ou qualquer outro meio iônico no qual o metal esteja imerso. A corrosão por frestas e a corrosão sob depósito são, portanto, casos particulares da corrosão por células oclusas que têm como força motriz a aeração diferencial entre as regiões sob e fora do depósito ou dentro e fora da fresta (2).

### **3.5.4 Corrosão pelo CO<sub>2</sub> e Ácidos Politiônicos**

Esses mecanismos são casos especiais de corrosão, visto que não são comumente encontrados. Contudo, nas unidades de processamento de petróleo eles estão presentes. Separamos os dois processos para melhor explicá-los.

#### **3.5.4.1 Corrosão Pelos Ácidos Politiônicos**

Os ácidos politiônicos, H<sub>2</sub>S<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, incluindo-se o ácido sulfúrico, são formados, durante o resfriamento, pela reação de oxigênio e água em contato com sulfetos de ferro e níquel das peças feitas em aços inoxidáveis que operaram em condições de sulfetação (item 3.6). Normalmente esse fenômeno ocorre durante as paradas de unidades após purga com vapor ou até mesmo através da exposição à atmosfera (2).

As unidades de processo mais susceptíveis ao ataque pelos ácidos politiônicos são as de craqueamento catalítico, posto que em várias regiões dessas unidades é possível a existência de oxigênio mesmo em operação, tais como: regeneradores e seus acessórios de injeção de ar incluindo-se juntas de expansão e ciclones. Também é comum este tipo de corrosão em unidades de hidrotreatamento principalmente em tubos de fornos e de trocadores de calor.

Os ácidos politiônicos atuam promovendo a *corrosão sob tensão* em aços austeníticos e ligas Cr-Ni-Fe sensibilizados, tendo portanto, trincamento tipicamente intergranular (2).

#### **3.5.4.2 Corrosão pelo CO<sub>2</sub>**

O CO<sub>2</sub> dissolvido em água, assim como o H<sub>2</sub>S, forma um ácido fraco, cuja primeira hidratação gera o ácido carbônico, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, formando um filme. A cinética do

processo corrosivo depende de variáveis que controlam a formação e estabilidade do filme gerado. No caso de aços, tal filme é denominado siderita ( $\text{FeCO}_3$ ), que poderá ser protetor ou não. As principais variáveis que influenciam na cinética de reação e estabilização do filme formado são: temperatura, pH, tipo de fluxo, presença de  $\text{H}_2\text{S}$  e bicarbonatos, relação gás/óleo/água e velocidade.

Em sistemas aquosos  $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{S}$ , por exemplo, o filme formado em aços possui, além das camadas de siderita, camadas de sulfeto de ferro e magnetita que, dependendo das suas concentrações, possui cinética de formação diferente daquelas apresentadas pelos sistemas aquosos que contêm apenas o  $\text{CO}_2$ . Assim, para níveis muito baixos de  $\text{H}_2\text{S}$  ( $< 0,01$  psi abs) sua presença não é relevante na cinética de reação e formação do filme de  $\text{FeCO}_3$ . Para sistemas onde a concentração de  $\text{CO}_2$  é dominante, a presença de  $\text{H}_2\text{S}$  interfere na geração do filme de carbonato predominantemente em temperaturas entre 25 e 120 °C, com um efeito benéfico do filme de sulfeto de ferro formado conjuntamente com o de  $\text{FeCO}_3$ . Esse efeito é constatado através da redução da taxa de corrosão, que ocorre de forma acentuada em torno de 60 °C. Finalmente, em sistemas dominados pelo  $\text{H}_2\text{S}$  (razão entre pressões parciais de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S} < 200$ ), há formação preferencial de um filme de sulfeto metaestável, quando é verificada proteção entre 60 e 240 °C. Entretanto, abaixo de 60 °C e acima de 240 °C há elevação das taxas de corrosão por instabilidade de filmes formados.

A temperatura tem um significativo impacto na corrosividade de sistemas  $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{S}$ , sendo o fator determinante em processos corrosivos acima de 150 °C, face ao decréscimo de solubilidade da siderita e do próprio  $\text{CO}_2$ .

O aumento do pH contribui para a polarização de reação catódica e tendência à precipitação de filme com conseqüente redução de velocidade da dissolução anódica. Já a ausência de fluxo turbulento contribui para minimização de processos erosivos e estabilização do filme, posto que a corrosão por  $\text{CO}_2$  é tipicamente corrosiva-erosiva (2).

### 3.5.5 Sulfetação

A reação de sulfetação é extremamente lenta a temperatura ambiente, formando camadas de sulfeto muito finas e aderentes. Contudo, com o aumento da

temperatura, esta reação torna-se cada vez mais intensa. A oxidação pelo enxofre, a sulfetação, pode ser considerada mais destrutiva do que a oxidação pelo oxigênio. Em alguns casos a sulfetação apresenta um processo linear oriundo da não formação de filme. Em outros, dependendo da temperatura, poderá haver a formação de eutéticos que invariavelmente possuem pontos de fusão inferiores aos dos óxidos. Por exemplo, o ponto de fusão para o eutético Fe/S é 985 °C, enquanto que para o do Ni/S é de 645 °C. O mecanismo da sulfetação é bem parecido com o da oxidação ao ar. Por exemplo, o aumento do teor de cromo aumenta a resistência à sulfetação em ligas Fe-Cr e em aços austeníticos. A presença benéfica do cromo normalmente sobrepuja a do Ni, que é facilmente atacado pelo enxofre. Ligas à base de Ni devem ser evitadas em atmosferas sulfurosas. Da mesma forma que uma depleção do teor de cromo expõe a liga à oxidação ao ar, o mesmo ocorrerá em uma atmosfera sulfurosa. Simplificadamente, o aumento do teor de cromo é mais significativo do que a contribuição negativa do níquel, conforme observado na Figura 13. A adição de pequenos teores de alumínio aumenta consideravelmente a resistência a sulfetação das ligas Fe-Cr-Ni **(2)**.

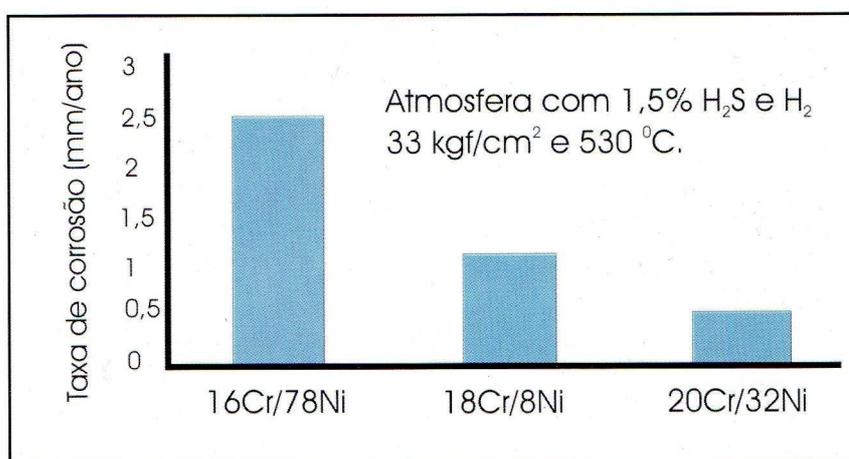


Figura 13 - Influência do teor de cromo e níquel na oxidação de ligas Fe-Cr-Ni **(2)**.

A forma na qual o enxofre está presente na atmosfera oxidante irá afetar significativamente a cinética da sulfetação. O enxofre pode apresentar-se na forma de vapor de enxofre, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub> e sulfetos orgânicos. Quando o oxigênio está presente será formado um filme de corrosão misto sulfeto-óxido com propriedades normalmente mais protetoras do que o sulfeto isolado como aqueles formados pelo H<sub>2</sub>S ou hidrocarbonetos sulfurados **(2)**.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Estudo de Caso:

A junta de expansão SXB-300003 foi fabricada pela empresa japonesa TOYO ENGINEERING CORPORATIO, tendo início de sua operação na Unidade de Craqueamento Catalítico Fluidizado de Resíduos – URFCC - em 2006, ano do condicionamento e partida da unidade.

Devido a complexidade de seu projeto, as dimensões da peça e aos materiais especificamente aplicados esta junta é de um custo elevado de fabricação. Tais fatores combinados sugeririam um tempo de operação elevado, esperando-se uma vida útil de cerca de 20 anos.

Contudo, no final de 2009 o fole da junta, que é de chapa dupla, apresentou falha em campanha, pressurizando o manômetro de acompanhamento da estanqueidade. A chapa externa do fole não apresentava vazamento. A temperatura em que o fole se encontrava operando na ocasião era de 170°C **(18)**, conforme informações constantes nos relatórios dos técnicos de operação da unidade e relatório de inspeção de equipamentos.

O fole desta junta é de INCONEL 625 LCF, de dupla camada, com um manômetro indicador da pressão entre as camadas. Durante a primeira campanha da unidade, após 5 anos de operação, o manômetro indicou aumento de pressão entre as camadas, o que levou a concluir que a primeira camada havia furado. Foi emitida a solicitação de compra de uma junta nova para substituição durante a parada geral de outubro/2010, e assim foi executado. A junta removida foi armazenada no Suprimento, a céu aberto, para onde retornou após os serviços e onde se encontra até hoje, Figura 7. Também foi criada solicitação de apoio para inspeção desta junta, a fim de verificar qual mecanismo levou à sua falha em operação **(11)**. Após a avaliação da junta pela equipe de inspeção de equipamentos, foi recomendado proteger a junta com um barraco de lona a fim de não agravar os danos.

A nova junta instalada na parada geral de 2010 é de idêntica construção da junta estudada, porém foi fabricada pela Sênior do Brasil LTDA e está em operação

até hoje sem apresentar problemas. Sendo a única diferença a instalação de isolamento térmico extra em suas extremidades externas, por solicitação da equipe de inspeção de equipamentos, conforme Figura 14.

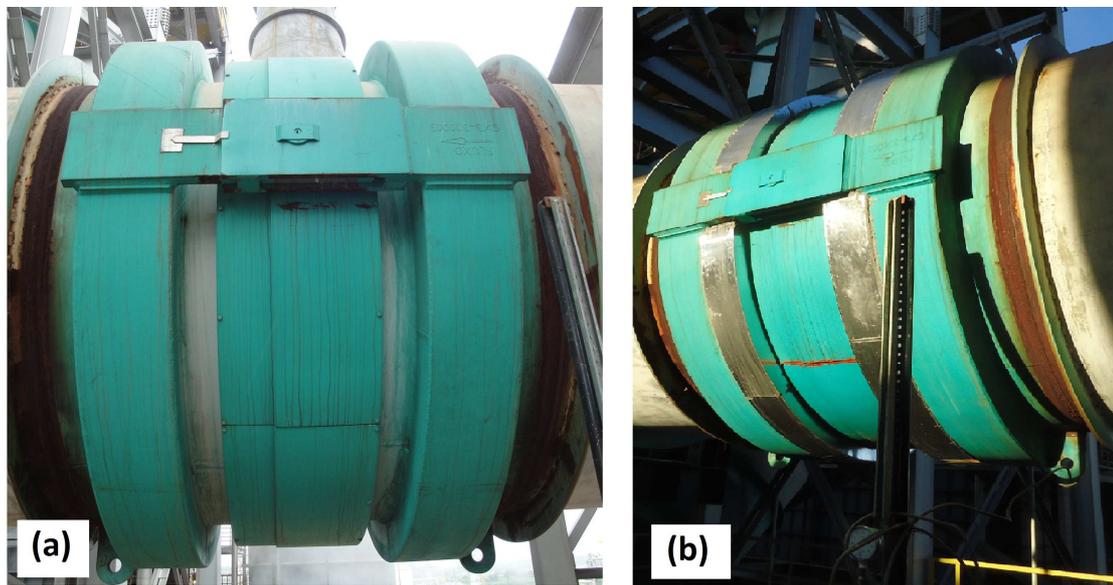


Figura 14 - SXB-300003 nova instalada em 2010; (a) sem isolamento térmico adicional; (b) após instalação do isolamento térmico adicional.

## 4.2 Obtenção das Amostras

As amostras de material do fole foram retiradas, da junta, após a sua remoção da unidade na parada de manutenção de 2010. Primeiramente foram removidos todos os componentes internos, refratários e isolantes térmicos, para acesso e visualização do fole interno a ser avaliado. Infelizmente não acompanhei esta etapa, a qual foi realizada antes do desenvolvimento deste trabalho, porém seria importante observar as condições e o acomodamento dos internos para auxiliar a avaliar sua influência no mecanismo de falha.

Com realização de uma inspeção visual, pelo lado interno da junta, foi localizada a região mais danificada do fole, de onde foi removido material para as análises a serem realizadas, foi cortado um pedaço do fole com dimensões aproximadas de 35 x 12 cm [A], conforme Figura 15. Também foi removido outro pedaço do fole, em outra região aparentemente intacta, com dimensões aproximadas de 35 x 35 cm [B], (Figura 15).

A partir destes recortes foram retiradas amostras de material e corpos de prova para as análises feitas posteriormente, tais como, micrografia, ensaios eletroquímicos e difração de raios-x.



Figura 15 – Recortes realizados na SXB-300003 para avaliação e remoção de material para análises.

### 4.3 Métodos de Análises

#### 4.3.1 Metalografia

A partir da metalografia várias caracterizações são possíveis. Este tópico será dividido no procedimento geral de preparação dos corpos para metalografia e nas diferentes análises realizadas.

##### 4.3.1.1 Embutimento

O embutimento foi realizado a quente, em resina de baquelite. A temperatura e pressão utilizadas foram respectivamente de aproximadamente 150°C e 30MPa. O tempo do processo foi de 10min. A amostra embutida foi esfriada sob pressão, antes de ser retirada, por mais 15 min.

#### 4.3.1.2 Lixamento

Para amostras com deformações significativas na superfície de análise, um lixamento para desbaste foi necessário, usando lixa de granulometria 100.

O lixamento em si envolveu 4 granulometrias de lixa: 220, 320, 400 e 600. A troca de lixas ocorreu sucessivamente, com rotação de 90° em cada troca e lubrificação das lixas com água corrente. O critério para troca da lixa foi a obtenção de todos os riscos em uma única direção e ausência de abaulamentos antes de seguir para a próxima lixa.

#### 4.3.1.3 Polimento

Para o polimento foram utilizados panos apropriados e pasta a base de diamante e água como lubrificante. O polimento foi realizado em máquina politriz e envolveu 4 granulometrias de pasta: 30, 9, 4 e 1µm. O critério para finalizar o polimento foi a obtenção de superfície especular.

A superfície polida foi limpa em água corrente para remover os resíduos do processo e seca, com uso de álcool e secador a quente, para evitar oxidação.

#### 4.3.1.4 Análise Micrográfica

Para observar as microestruturas foi necessária a revelação das mesmas pelo ataque com Gliceregia (solução 60% HCl, 20% HNO<sub>3</sub>, 40% glicerol), por cerca de 25 minutos **(19)**. Após a amostra foi enxaguada, limpa e seca com álcool e secador, para evitar oxidação. Nos casos de observações realizadas em datas posteriores, a superfície foi recoberta com esmalte para a preservação da mesma. As observações foram realizadas com a visualização no microscópio óptico Versamet 2 Union7860.

Após a obtenção das imagens comparou-se a microestrutura obtida com a micrografia obtida do site da ASM International **(20)** para uma liga INCONEL 625 forjada, Figura 16 - Micrografia de uma liga INCONEL 625 forjada (200x). [Adaptado de ASM - Micrograph Center Powered by Granta Design]. **(20)**Figura 16.

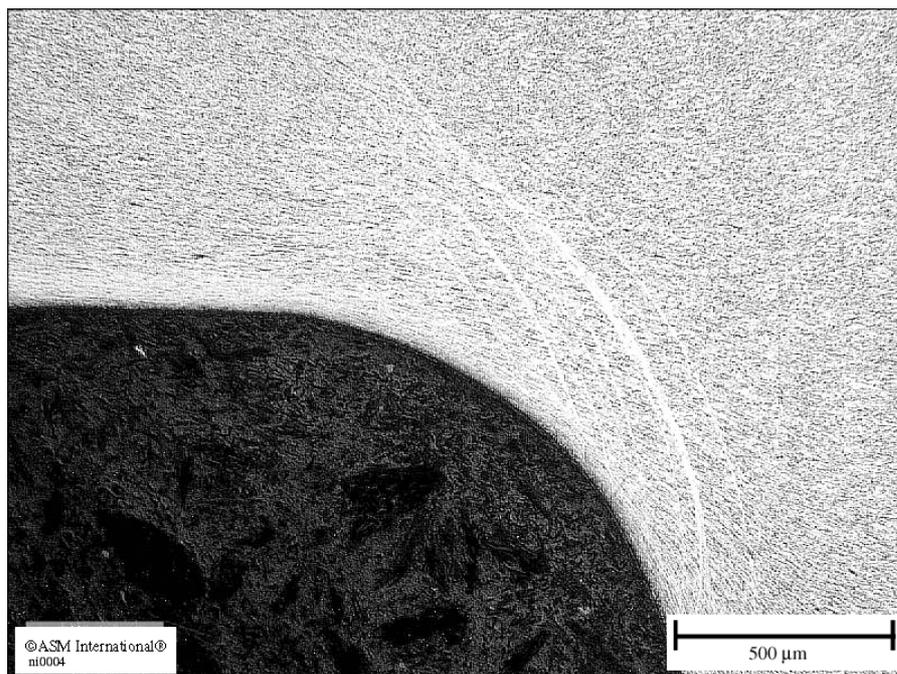


Figura 16 - Micrografia de uma liga INCONEL 625 forjada (200x). [Adaptado de ASM - Micrograph Center Powered by Granta Design]. **(20)**

Na Figura 16 observa-se uma microestrutura homogênea com uma série de pontos pretos indicando carbetos não dissolvidos na matriz. Também nota-se bandas de cisalhamento, ou seja, áreas de deformação grave devido ao processo de forjamento, onde o metal não fluiu corretamente, aparecendo como linhas brancas **(20)**.

#### 4.3.2 Medições de Temperatura

Os dados de temperatura foram obtidos através do relatório de inspeção, já que as medições foram realizadas anteriormente a execução deste trabalho.

Também foram realizadas medições de temperatura, no lado externo da junta atualmente em operação, na superfície de aço carbono, em pontos mais próximos ao fole, os quais se tem acesso. A Figura 17, apresenta um desenho esquemático dos pontos de medição de temperatura.

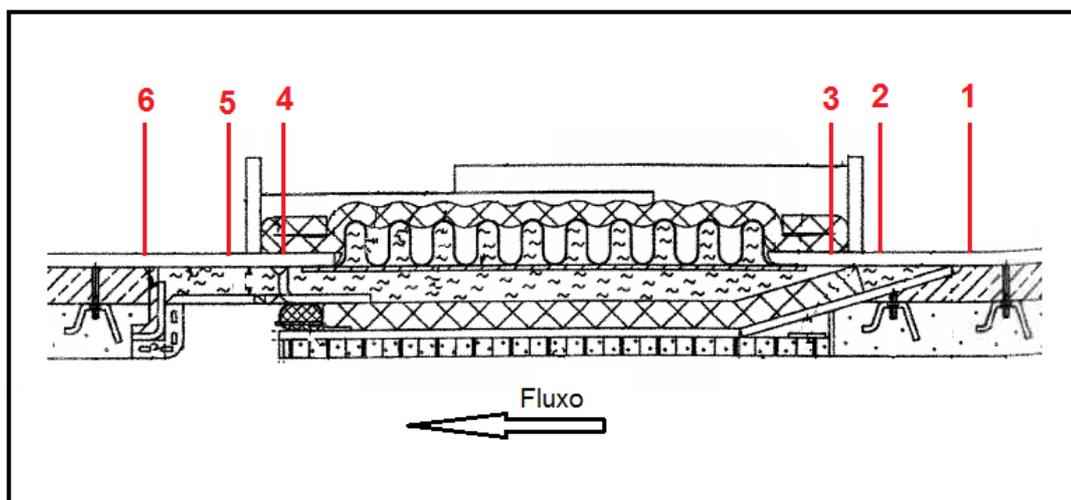


Figura 17 – SXB-300003 - Desenho esquemático dos pontos de medição de temperatura.

Foram feitas medições antes da sua remoção em 2009, para verificar as condições de operação da mesma. Também foram feitas medições de temperatura nos mesmos pontos da junta nova instalada em substituição da danificada. No caso da junta nova as medições foram feitas antes e depois da instalação do isolamento externo extra, instalado por solicitação da inspeção de equipamentos REFAP, conforme Figura 14. As medições de temperatura foram realizadas com um termômetro digital de contato SALVTERM 1200K.

A Figura 18, indica a temperatura de ponto de orvalho par gases de combustão ácidos, relacionando excesso de ar na queima e percentual de Enxofre no óleo combustível utilizado (21).

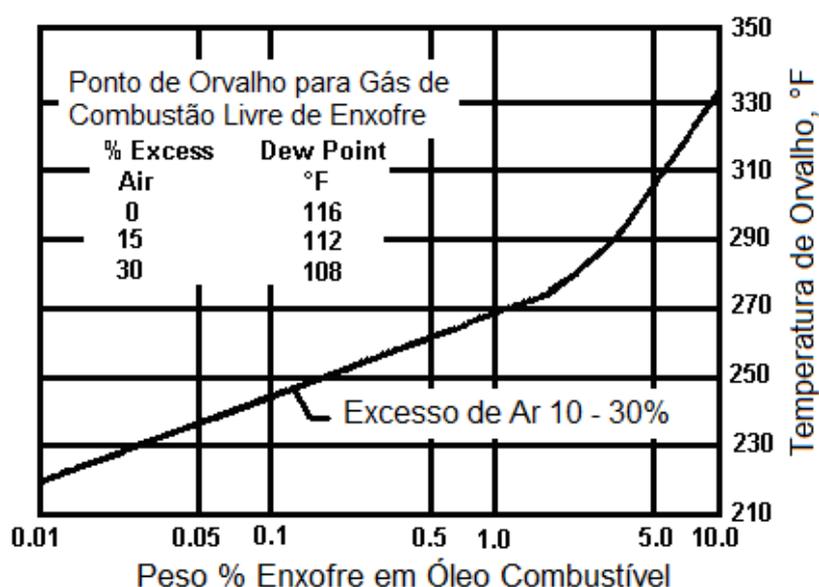


Figura 18 - Ponto de orvalho de gases de combustão ácidos (21).

Com base nisto, foi feita relação com os gás de combustão do regenerador e proposta uma temperatura para o ponto de orvalho deste gás.

#### 4.3.3 Ensaios Eletroquímicos

Para a realização dos ensaios eletroquímicos, foram preparados dois corpos de prova com aproximadamente 2x5cm. Estas amostras passaram por um desengraxe com Saloclean 667N, lixamento, decapagem com  $H_2SO_4$  1M e enxague.

Os ensaios eletroquímicos realizados foram: Potencial de Circuito Aberto (OCP) e Polarização Potenciostática. Os ensaios eletroquímicos foram realizados com um equipamento AUTOLAB PGSTAT 302 e uma célula convencional de três eletrodos, sendo o eletrodo de trabalho o INCONEL 625 LCF, eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) e o contra-eletrodo de platina. Todas as medidas foram realizadas em solução aerada de  $H_2SO_4$  0,1M sendo  $0,63cm^2$  a área exposta do eletrodo de trabalho.

O Potencial de Circuito Aberto (OCP) foi medido durante 10 minutos de imersão com intervalo de medida de 1s. O ensaio de polarização potenciostática foi realizado após o ensaio de OCP, ou seja, após 10min de imersão na solução para estabilização do potencial. O intervalo de varredura foi de -500 mV abaixo do

potencial de circuito aberto até 500 mV acima desse potencial, com velocidade de varredura de  $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  e incremento de potencial de 0,3mV.

Com as curvas de polarização obtidas, foi empregado o método da extrapolação de Tafel, para obter a corrente de corrosão e possibilitar o cálculo da taxa de corrosão.

#### **4.3.4 Análise por Raios X**

Para a análise por difração de raios-x, foi utilizado uma porção do material em pó obtido por meio de uma raspagem da superfície do fole na região mais corroída do mesmo. O equipamento utilizado, do Instituto de Física, foi um Difratorômetro Siemens D500, operado com um tubo de Cu e usando uma configuração com monocromador de grafite. O espectro do tipo contagem foi realizado varrendo  $2\theta$  de  $10^\circ$  a  $90^\circ$  com incremento de  $0,05^\circ$ . Também foi utilizado o software Crystallographica Search-Match - Versão 3.0.1.1 e seu banco de dados para a determinação dos resultados.

O objetivo desta análise era verificar a existência ou não de produtos de corrosão do INCONEL 625 LCF, na superfície do fole.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES DOS RESULTADOS

### 5.1 Inspeção Visual

Após a remoção do material refratário, mantas de isolamento térmico e componentes internos, a junta foi inspecionada visualmente. Pode-se observar que a região dos primeiros gomos (de acordo com o sentido de fluxo) foi a mais danificada, apresentando um aspecto opaco, rugoso e desgaste considerado do INCONEL. Também foram localizados os pontos de perfuração da primeira lâmina do fole, sendo o maior, um rasgo de aproximadamente 10 x 1cm, transversal ao sentido de fluxo, no primeiro gomo do fole (Figura 19), em uma região radial entre 240° e 300° (Figura 20). A partir do 4º gomo, praticamente não se observou alterações no aspecto do material.

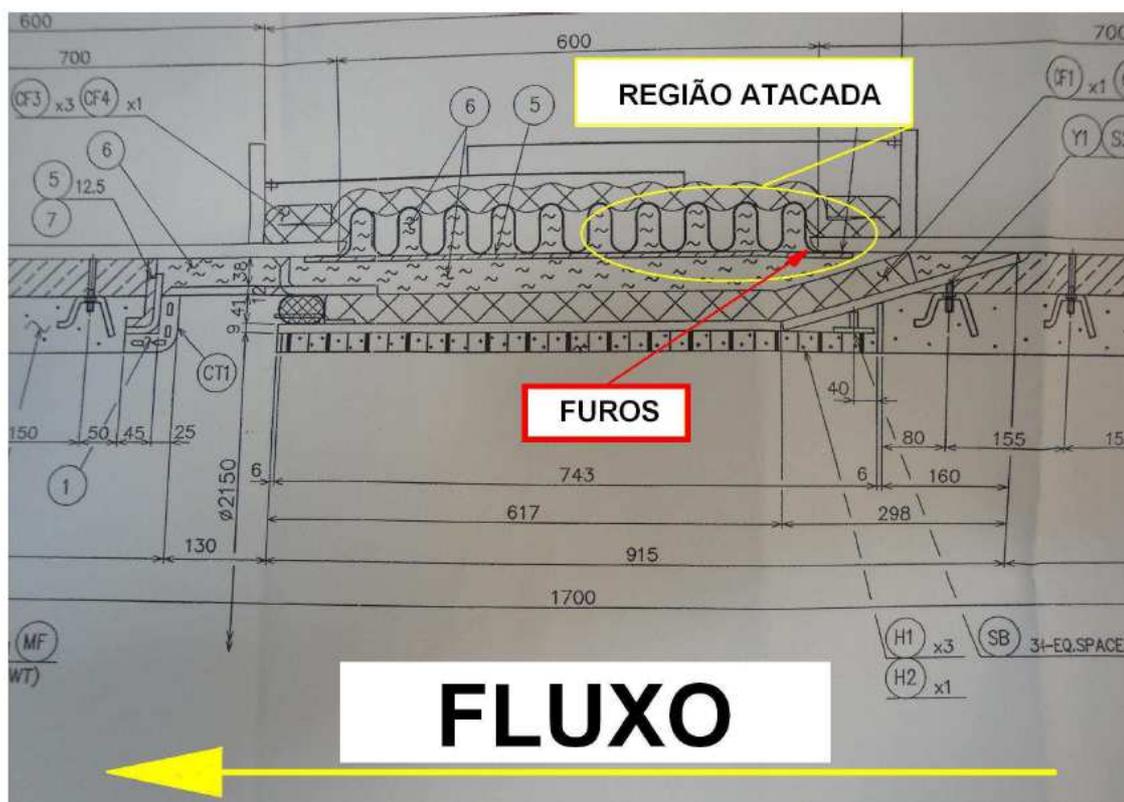


Figura 19 - Desenho indicando a região mais atacada e posição dos furos.

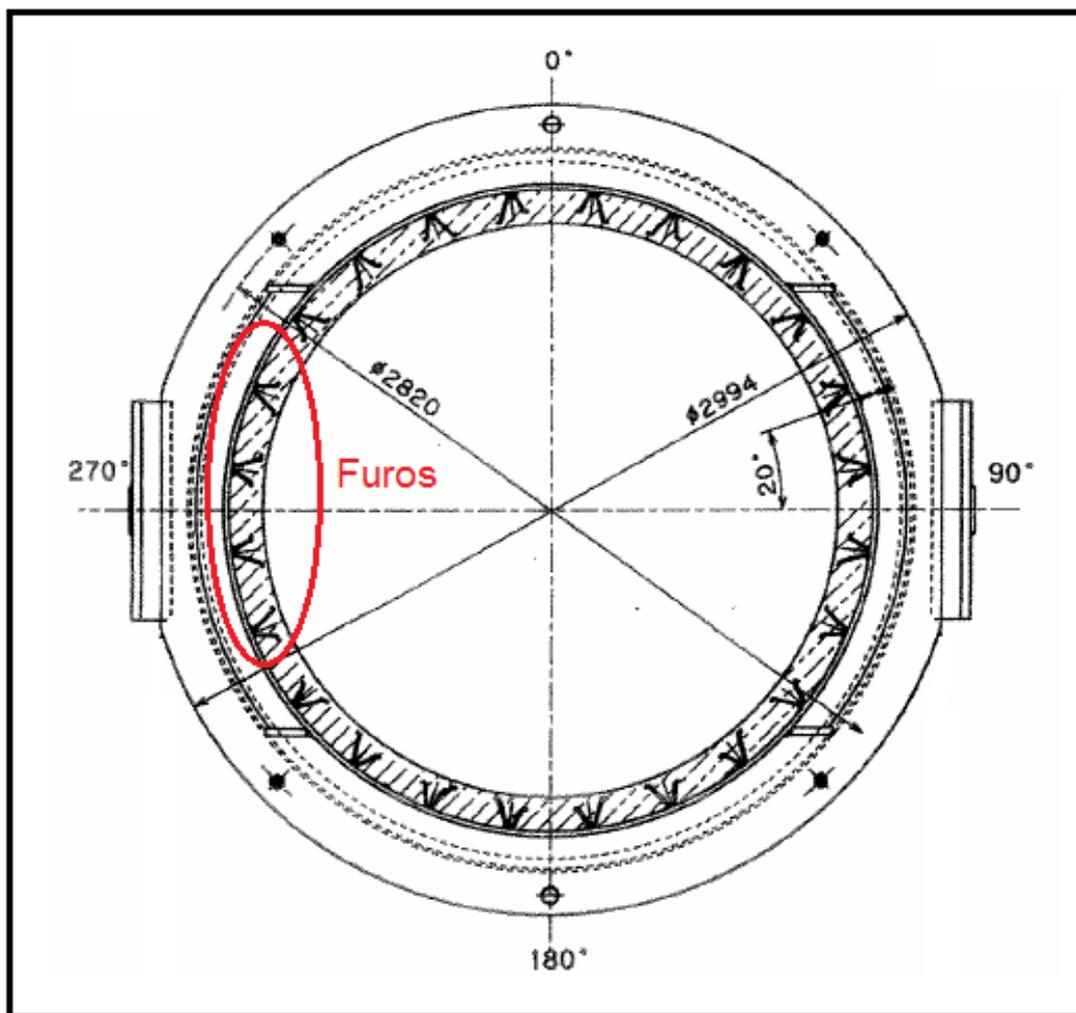


Figura 20 - Desenho indicando a posição dos furos.

Com a realização dos recortes, indicados na Figura 15, verificou-se que a perda de espessura aconteceu apenas na região dos primeiros gomos (recorte A, Figura 15) na chapa interna do fole. Nos gomos acima (recorte B, Figura 15) não se observou perda de espessura considerável.

Isto nos levou a crer que existiu algum fator, ou um conjunto de fatores que ocasionaram a corrosão localizada, na região do fole citada acima. Para maiores conclusões, outras análises foram desenvolvidas no decorrer do estudo.

## 5.2 Medições de Temperatura

Os resultados das tomadas de temperatura são apresentados na Tabela 2, abaixo:

Tabela 2 - Medições de temperatura externa, em alguns pontos da junta antiga e junta nova, em operação:

MEDIÇÕES DE TEMPERATURA EM °C			
Pontos	Junta danificada antiga (2009)	Junta nova s/ isolamento (2010)	Junta nova c/ isolamento (2012)
1		141	126
2		165	199
3	163	162	206
4	170	172	205
5		170	201
6		142	144

Os pontos indicados são crescentes de acordo com o sentido do fluxo, sendo 1 e 2 a montante do fole; 3 e 4 nas extremidades do fole; 5 e 6 a jusante do fole, conforme foi apresentado na Figura 17.

Vemos que antes da instalação do isolamento térmico adicional as chapas do fole operavam a temperaturas abaixo dos 170°C, sendo que o ponto de menor temperatura, ponto 3, é a região mais protegida do fole, onde há menor contato com o fluxo de gás quente. Justamente nesta região (consideremos o primeiro e segundo gomo do fole) foi onde ocorreu a falha do material INCONEL 625 LCF do fole da junta.

De acordo com a engenharia da REFAP responsável pela queima de combustível em fornos, podemos comparar os gases de combustão do regenerador com os gases exaustos da combustão de fornos, para obter informações sobre o ponto de orvalho deste gás. Sabe-se que a concentração de SO<sub>2</sub> nos gases exaustos do regenerador, são da ordem de 830 mg/Nm<sup>3</sup> o que comparando com a combustão em fornos equivale a composição de gases de exaustos de combustíveis com cerca de 0,5% de enxofre e 3% de Oxigênio. Sendo assim, conforme indicado

na Figura 18, mostrada na seção 4.3.2, a temperatura de orvalho proposta para este gás é em torno de 260 °F, ou seja, 127°C.

Com base nestes dados é considerada grande a possibilidade de ter ocorrido condensação de ácido nos pontos de menor temperatura, principalmente em situações de parada da unidade, quando a temperatura é reduzida e ocorre a injeção de vapor no regenerador. Sendo os primeiros gomos do fole os mais protegidos do fluxo de gás, esta pode ser considerada a região mais suscetível ao acúmulo deste ácido condensado e por isso, tenha sido a mais atacada, sofrendo maior corrosão ácida. Porém há um contraponto a esta teoria, o de que o delta de temperatura ao longo do fole é de apenas 10°C, e visto que não sabemos a composição exata do gás de combustão, este delta pode não justificar a condensação apenas na região descrita. Outro fator intrigante para esta hipótese é o fato da falha não ter ocorrido na parte inferior do duto, e sim em uma zona lateral (Figura 20).

De qualquer forma, por esta suspeita de corrosão ácida, foi instalado um isolamento térmico adicional nas regiões mais expostas e, portanto, de menor temperatura, para minimizar este efeito, proporcionando temperaturas mais elevadas. Observando a Tabela 2, vemos que houve um incremento de temperatura da ordem de 35°C aproximadamente após a instalação deste isolamento. Vale ressaltar que o aumento da temperatura pode contribuir para a ocorrência de sulfetação dos metais.

Sendo assim, é importante que os verdadeiros efeitos desta modificação sejam estudados nas próximas oportunidades de inspeção da SXB-300003.

### **5.3 Análise Metalográfica**

A análise metalográfica procedeu-se com a visualização ao microscópio óptico Versamet 2 Union7860 das amostras, retiradas da chapa interna corroída e da chapa externa íntegra do fole, polidas e atacadas com Gliceregia. A aquisição das imagens metalográficas mostradas nas figuras que seguem, foram realizadas com a câmera Sony Cyber-shot – DSC W530.

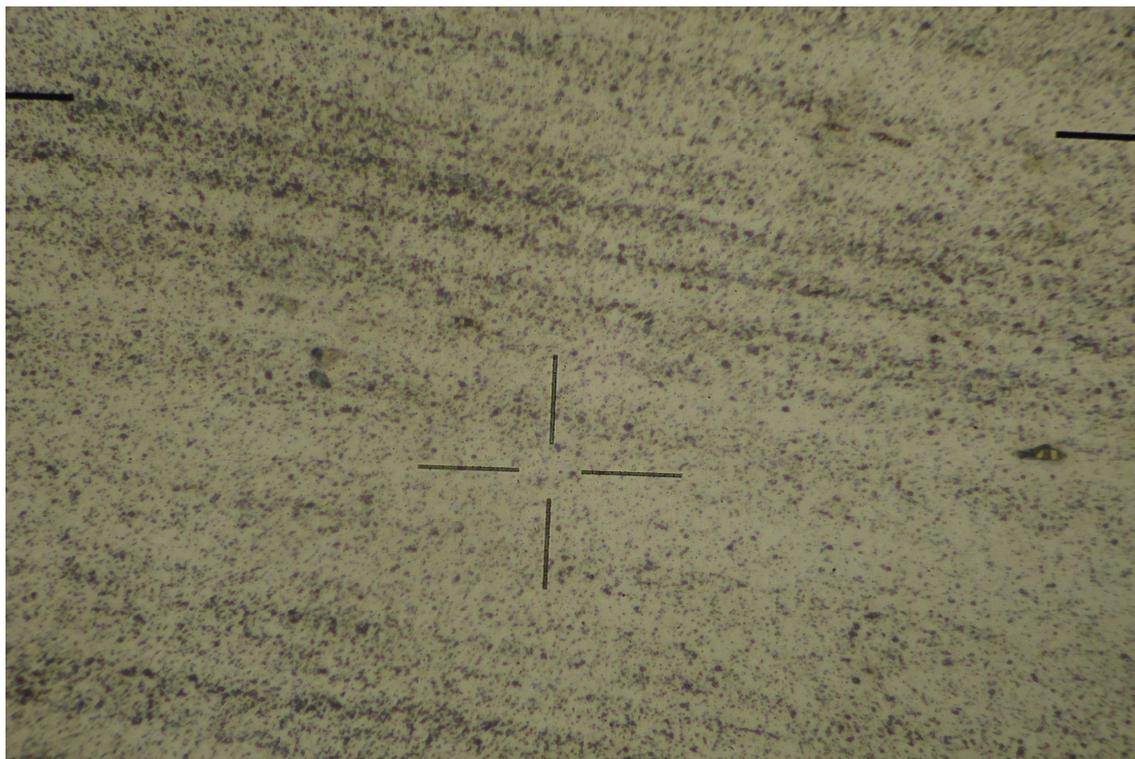


Figura 21 - Micrografia da amostra de INCONEL 625LCF retirada do fole externo da SXB-300003 (300x)

Observando a Figura 21, e comparando com a Figura 16, da seção 4.3.1.4, pode-se concluir que as chapas possuem microestrutura homogênea, não possuindo nenhum tratamento térmico superficial. Podemos observar, também, a presença de um número elevado de pontos escuros, provavelmente referentes a carbeto não dissolvidos na matriz. Note que a distribuição destes pontos pretos sugere a formação de linhas, as quais são provenientes do processo de conformação mecânica da chapa para confecção do fole.

A presença destes carbeto é própria destas ligas de Níquel e no caso do INCONEL 625 constituem-se, essencialmente, de carbeto de Titânio **(6)**.

Na Figura 22 é possível comparar as imagens de duas regiões diferentes do fole, uma região corroída e a outra intacta do fole.

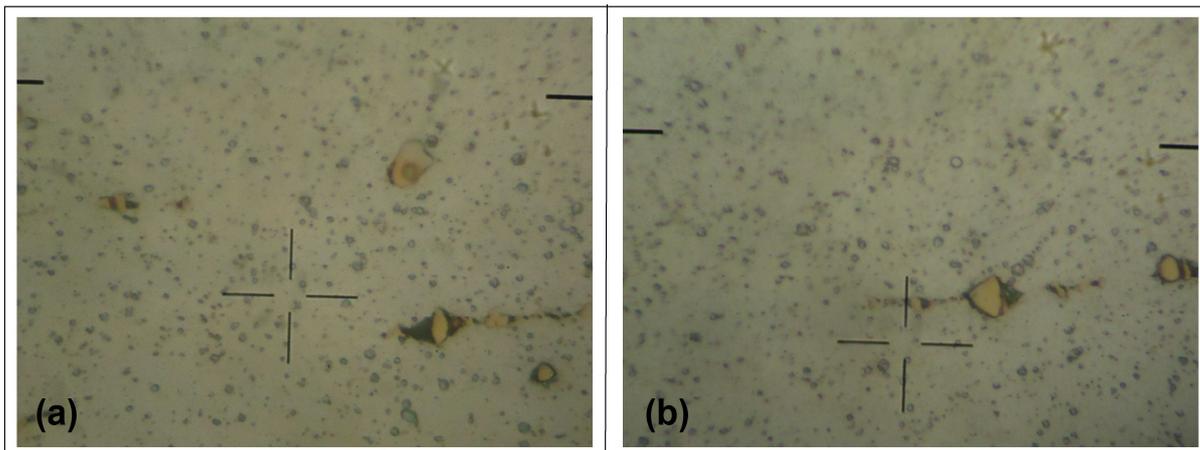


Figura 22 - INCONEL 625 LCF (1500x): (a) amostra da região corroída do fole; (b) amostra da região intacta do fole.

Embora o ataque realizado não tenha sido eficiente para revelar mais a fundo a microestrutura do material, já é possível verificar que não há diferença entre as amostras corroída (Figura 22a) e não corroída do fole (Figura 22b). Outro ponto importante a se destacar, foi a inexistência de trincas ao longo de toda a amostra observada, o que dá indícios de que o material não sofreu mecanismos de corrosão por Hidrogênio, CO e/ou CO<sub>2</sub> (cap. 3.5). Além de trincas por empolamento, a atmosfera a qual o material está exposto, poderia ter provocado corrosão transgranular e intergranular, todavia, estes aspectos também não foram percebidos nas micrografias realizadas.

Com base no exposto acima, concluí se que o material INCONEL 625 LCF não sofreu alterações em sua microestrutura.

#### 5.4 Ensaio Eletroquímico

A Figura 23 apresenta a curva de polarização média, obtida para a amostra de INCONEL 625 LCF, após 10 minutos de imersão em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1M.

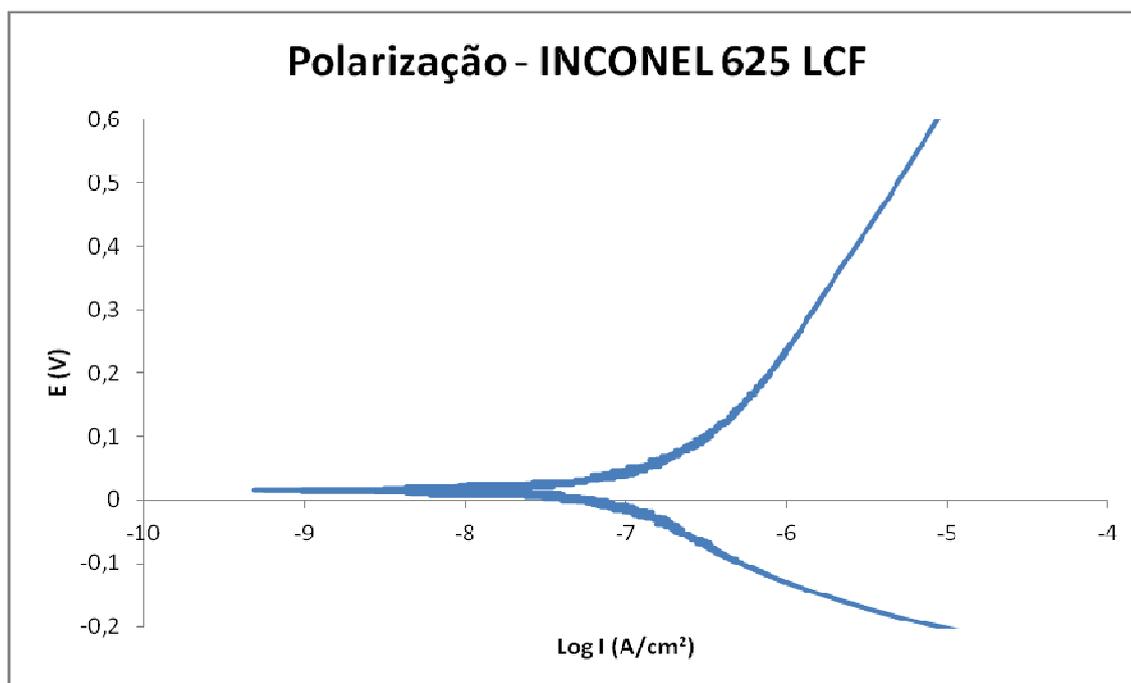


Figura 23 - Curva de polarização potencioestática do INCONEL 625 LCF. Média das amostras após 10min de imersão em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1M.

Nota-se que o INCONEL 625 LCF apresenta um potencial de corrosão positivo, em torno de 0,03 V. Quanto mais positivo o potencial de corrosão, mais nobre é o metal, o que significa dizer que mais difícil é a sua oxidação.

Também se observou que não há indicativos de passivação do metal, visto que não existe uma zona de estabilização da corrente. Porém, fica evidente que a corrente de corrosão é muito baixa, em torno de  $8 \times 10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup>. Este valor de densidade de corrente é uma média dos valores encontrados nas curvas de polarização realizadas e foi determinado conforme o método da extrapolação de Tafel, descrito no item 3.4.2.1 deste trabalho, através do software GPES Manager. Abaixo, na Figura 24, duas curvas traçadas com o auxílio do software para obtenção da densidade de corrente de corrosão.

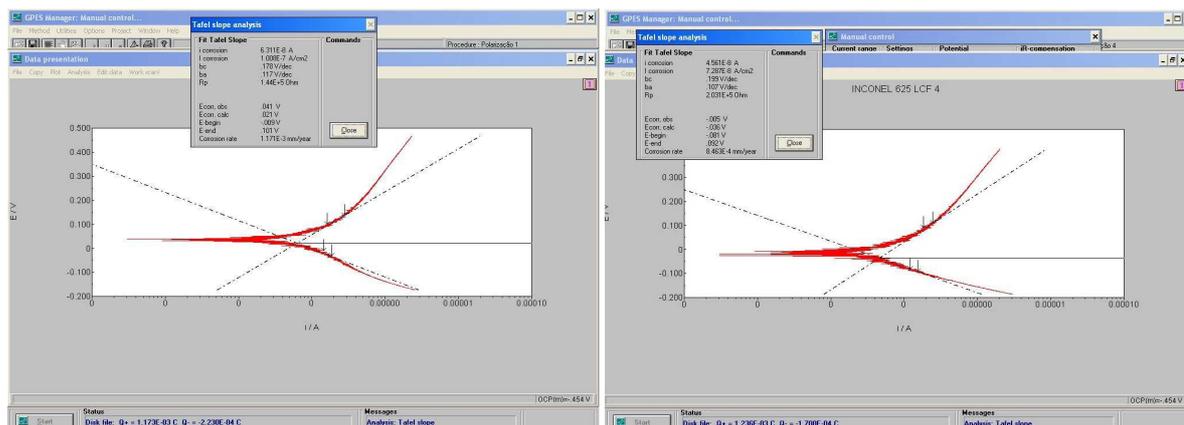


Figura 24 - INCONEL 625 LCF. Determinação das retas de Tafel através de software para obtenção da corrente de corrosão.

Devido a complexidade desta liga é bastante difícil determinar a taxa de corrosão exata, porém, para este meio e tendo em vista a densidade de corrente encontrada, é possível propor valores na ordem de dezenas de micrometros por ano.

Através destes ensaios, fica claro que o ataque químico sofrido pelo INCONEL 625 LCF, a temperatura ambiente, neste meio corrosivo é bastante lento e levaria dezenas de anos para perfurar uma chapa de 2mm de espessura, por exemplo.

Contudo, este ensaio representa um meio ideal para conferir a grande resistência do INCONEL 625 com relação a corrosão, mas vale lembrar que no meio real, onde a junta está instalada, com o aumento da temperatura e a variação da composição do gás de combustão por fatores desconhecidos, pode levar ao aceleração desta taxa de corrosão. Neste caso, seria necessário desenvolver um acompanhamento da composição dos gases de URFC, por um período suficientemente longo, para realizar estudos corrosivos mais aprofundados e específicos.

## 5.5 Raios X

Com a análise de difração por raios-x, do depósito retirado da superfície da chapa de INCONEL 625 LCF, foi obtido o seguinte espectro de contagens por  $2\theta$  (Figura 25):

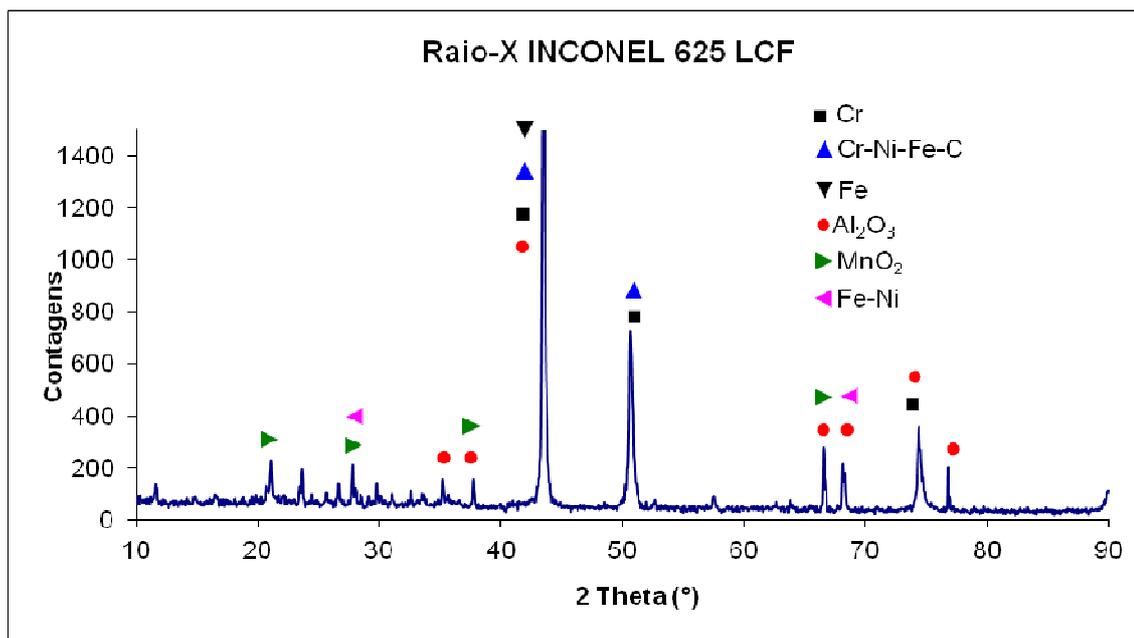


Figura 25 - Difratoograma de depósito presente sobre a chapa de INCONEL 625 LCF na região danificada.

Analisando o espectro, nota-se principalmente a existência de picos referentes a elementos de ligas metálicas e óxidos. É possível atribuir a existência dos picos das ligas, Aço-Carbono-Ferro-Níquel (Cr-Ni-Fe-C), Ferro-Níquel (Fe-Ni), Ferro Gama (Fe) e Cromo (Cr), há própria constituição do INCONEL 625 LCF. É importante ressaltar que a grande intensidade dos picos posicionados em  $2\theta$   $43,5^\circ$  e  $50,7^\circ$  pode ter prejudicado a identificação de picos menores que pudessem ser relacionados a amostra. Um dos fatores que pode ter influenciado o aumento destes picos é o de que a ferramenta utilizada para raspagem do depósito foi de Aço-Carbono e esta pode ter se desgastado e provocado um adicional de Ferro à amostra.

Com o intuito de verificar a possível oxidação do INCONEL, procurou-se no espectro, picos relativos a existência de óxidos metálicos e foram encontrados referências apenas de Óxido de Alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e Óxido de Manganês ( $\text{MnO}_2$ ), os quais, principalmente o Óxido de Alumínio, também chamado de Alumina, pode ser oriundo do material de revestimento refratário da junta, visto que, a Alumina é um constituinte comumente encontrado em materiais cerâmicos refratários. Não foram encontrados picos que justificassem a existência de Óxidos de Cromo, o que, acredita-se, deveria existir no caso da oxidação do INCONEL, já que o Cromo está presente no espectro. De acordo com estudos relacionados a corrosão do

INCONEL, como o artigo de Janusz Adamiec, um dos principais produtos induzidos pela corrosão das ligas de Níquel são Óxidos de Cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) **(22)**.

Outro ponto que vale destacar é a inexistência de picos que identifiquem sulfetos metálicos. Sulfetos de Níquel ou de Ferro são produtos que deveriam ser encontrados no caso do metal ter sofrido processos de sulfetação (item 3.5.5). Com base nisto e também de que não foram visualizadas trincas na microestrutura do material, é possível deduzir que o mesmo não sofreu processos de sulfetação significativos para provocar sua falha.

## 6 CONCLUSÕES

No início deste estudo com a realização da inspeção visual da peça verificou-se que houve falha do fole metálico, do material INCONEL 625 LCF, da junta de expansão SXB-300003, na forma de um rasgo encontrado no primeiro gomo do fole. Isto levou a crer que existiu algum fator, ou um conjunto de fatores que ocasionaram a corrosão localizada do fole e que com exceção dos primeiros gomos o restante pode ser considerado intacto.

Medições de temperatura indicaram valores de 160 a 170°C ao longo do fole. A estas temperaturas existe uma suspeita de que possa haver condensação de ácidos na parede do fole, entretanto, a diferença de apenas 10°C dificilmente seria responsável por provocar o ataque apenas no lado mais frio (primeiro gomo, Figura 19). Outro fator contraditório a teoria de ataque por condensação de ácido é o fato da falha não ter ocorrido na parte inferior do duto, e sim em uma zona lateral (Figura 20). De qualquer forma, um isolamento térmico externo foi adicionado, por solicitação da inspeção de equipamentos, e isso provocou uma elevação de cerca de 35°C nas temperaturas ao longo do fole. Vale ressaltar que o aumento da temperatura pode contribuir para a ocorrência de sulfetação dos metais. Os verdadeiros efeitos desta modificação deverão ser estudados nas próximas oportunidades de inspeção da SXB-300003.

Através das análises micrográficas realizadas, foi constatado que o material possui microestrutura homogênea com a presença de um número elevado de carbeto não dissolvidos na matriz, apresentados como uma série de pontos escuros, o que está de acordo com o esperado para este metal. E indiretamente, a alta resistência desta liga ao ataque químico, visto que mesmo com um reagente altamente ácido não se conseguiu revelar completamente a microestrutura da amostra.

Comparando as micrografias de diferentes pontos do material, pode-se concluir que o material INCONEL 625 LCF não sofreu alterações em sua microestrutura. Também não foram observadas qualquer tipo de trinca na estrutura do metal, tanto intergranular, quanto transgranular, o que é indicativo de que não houveram

significativos processos corrosivos como, corrosão sob tensão, corrosão por ataque do  $\text{CO}_2$  e ácidos politiônicos, empolamento por Hidrogênio e sulfetação.

Através dos ensaios eletroquímicos constatou-se que o INCONEL é uma liga metálica relativamente nobre, bastante resistente ao ataque químico sofrido pelo  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , e que, a temperatura ambiente, em concentração de 0,1M, levaria dezenas de anos para perfurar uma chapa de 2mm de espessura, por exemplo.

Com a análise por raios-x verificou-se a existência de fases relacionadas as ligas Ni-Cr-Fe. Também, a presença de Óxido de Alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e Óxido de Manganês ( $\text{MnO}_2$ ), os quais podem ser provenientes da oxidação destes elementos, presentes no INCONEL, ou do material de revestimento refratário da junta. Contudo, não foram encontrados picos relacionados a existência de Óxidos de Cromo, o que, acredita-se, deveria existir no caso da oxidação do INCONEL, já que este é um dos principais produtos formados pela corrosão das ligas de Níquel.

No difratograma de raios-x realizado, não foram encontradas fases referentes a sulfetos metálicos. Baseado nisto e também na inexistência de trincas na microestrutura do material, se conclui que o mesmo não sofreu processos de sulfetação significativos para provocar sua falha.

Sendo assim, fica entendido que a causa principal da falha ocorrida no fole metálico, INCONEL 625 LCF, da SXB-300003, não foi puramente um mecanismo de ataque químico provocado por condensação de ácidos. Mas, que houve um mecanismos de desgaste mecânico, com possibilidade de aceleração devido a corrosão por célula oclusa, provavelmente associado a algum desarranjo dos elementos internos da junta, e isso provocou a falha localizada na região já descrita.

## **7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Verificar histórico de ocorrências semelhantes em outras unidade de URFCC e acompanhar, nas próximas oportunidades, a desmontagem completa dos internos da junta (revestimentos refratários e mantas) para verificar possíveis desajustes e causadores de desgaste.

Avaliar os verdadeiros efeitos causados pela instalação do isolamento térmico externo, instalado em 2012 na junta atualmente em operação, nas próximas oportunidades de inspeção da SXB-300003.

Realizar MEV e EDS das amostras para verificar a composição dos carbeto visualizados nas micrografias ópticas realizadas.

Desenvolver um acompanhamento da composição dos gases de URFCC, por um período suficientemente longo, para realizar estudos corrosivos mais aprofundados e específicos para o meio de operação, inclusive simulando as condições de temperatura existentes.

Realizar uma análise por raios-x do INCONEL 625 LCF, sem contaminantes, para obter seu difratograma original e assim poder compará-lo com o realizado neste trabalho e outros que possam ser feitos.

## REFERÊNCIAS

1. **Gentil, Vicente** – *Corrosão* - Rio de Janeiro : LTC, 1996.
2. **Jambo, Hermano Cezar Medaber; Fófano, Sócrates** - *Corrosão – Fundamentos, Monitoração e Controle* - Rio de Janeiro: Editora Ciência Moderna Ltda., 2008.
3. **ASM, Metals Handbook** – Properties and Selection: Stainless Steels, Tool materials and Specials Purpose metals - Ninth Edition, Volume 3, 1980.
4. **U.S.A. Special Metals Corporation** – *Catálogo de produto* – Disponível em – <http://www.specialmetals.com>, consultado em 2012.
5. **ASM, METALS HANDBOOK** – Properties and Selection : Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials - Tenth Edition, Volume 2, 1990.
6. **American Society for Metals International**, – Disponível em: <http://products.asminternational.org/hbk/index.jsp> - consultado em 2012.
7. **REFAP, MO - 1R1 - 00116-0 URFCC** - *Manual Básico da Unidade de Craqueamento Catalítico Fluidizado de Resíduo U-300* – consultado em 2012.
8. **REFAP** - Programa de Formação de Operadores de Produção e Refino de Petróleo e Gás – Apostilas, 2011.
9. **REFAP** – *Juntas de Expansão* - consultado em 2012.
10. **REFAP, DE – 0300 – 24 – ZZZ – 8605** - *Desenho de montagem do refratário da SXB-300003* - TOYO ENGINEERING CORPORATIO, 2002.
11. **REFAP, CF\_0965/12** – *Relatório de Inspeção* – Realizado em (09/03/2012).
12. **REFAP, DE – 0300 – 24 – ZZZ – 8602** - *Desenho de montagem da SXB-300003* - TOYO ENGINEERING CORPORATIO, 2002.
13. **COLPAERT, Hubertus** - *Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns* - 3ª Edição. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, 1983.
14. **Gemelli, Eroni** - *Corrosão dos Materiais Metálicos e sua Caracterização* - Rio de Janeiro: LTC, 2001.
15. **Cullity, B. D., Stock, S. R.**, *Elements of X-ray Diffraction*, 3<sup>rd</sup> Edition., Prentice Hall, 2001.
16. **ASM International, ASM Handbook** - *Materials Characterization* - Ninth Edition, Volume 10, 1986.
17. **Ferreira, Jane Zoppas** – *Disciplina Corrosão I, material de aula*, 2010.
18. **REFAP, CF\_05213/09** – *Relatório de Inspeção* – Realizado em (30/12/2009).

19. **ASM, METALS HANDBOOK** – *Metallography and Microstructures* - Ninth Edition, Volume 9, 1985.
20. **ASM International** - *Micrograph Center Powered by Granta Design* - Disponível em: <http://products.asminternational.org/mgo/index.jsp> - Consultado em 2012.
21. **Heat Recovery Steam Generator Desing** – *Prosses, Acid dew point of flue gas* - Disponível em: <http://www.hrsgdesign.com/design0.htm>, consultado em 2012.
22. **Adamiec, Janusz** - *High temperature corrosion of power boiler components cladde with nickel alloys* - Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1044580309001740#fig8>, consultado em 2012.