



Processo de utilização da Metalografia na Avaliação de Falha em Válvula de Segurança de Aço Inoxidável

Nestor Ferreira Carvalho, Marcus Vinícius de O. Gonçalves, Roberto Egon Heinrich, Aldo Ramos Santos e Deovaldo de Moraes Junior

*Unisanta – Universidade Santa Cecília – Departamento de Pós-Graduação
Programa de Mestrado em Engenharia Mecânica
Rua Oswaldo Cruz- Santos-SP, Brasil
E-mail: deovaldo@unisanta.br
Received January, 2014, revised september, 2014*

Resumo: Para o atendimento de exigências legais que visam a segurança das pessoas, meio ambiente e equipamentos, todas as caldeiras e vasos que contém fluido sob pressão interna ou externa, para operarem no Brasil, devem dispor de dispositivo de segurança automático contra sobre pressão. A maioria das empresas adota, para essa finalidade, válvulas de segurança de pressão chamadas de PSV (*pressure safety valve*). Nos casos em que a PSV está sujeita a uma contrapressão variável acima de 10% da pressão de abertura, são usadas válvulas balanceadas que utilizam um fole para proteger a sede da válvula e evitar o efeito da contra-pressão. Este artigo faz uma revisão do material e detalhes da fabricação do fole de PSVs balanceadas, bem como do processo de corrosão sob tensão associado a aços inoxidáveis e chega à causa da falha usando a metalografia, como uma das ferramentas para confirmar o mecanismo de deterioração envolvido.

Palavras chave: Válvula de Segurança; Fole de PSV; Metalografia; Aço Inox; Corrosão.

Metallography utilization process for Stainless Steel PSV Failure Assessment

Abstract: To meet legal requirements aimed at the safety of people, environment and equipment, all boilers and vessels containing fluid under external or internal pressure, to operate in Brazil, should have automatic safety device against overpressure. Most companies adopt for this purpose Pressure Safety Valves, PSV calls. Where the PSV is subject to a variable back pressure over 10% of the opening pressure, balanced valves, which use bellows for protecting the valve seat and prevent the effect of the back pressure. This article reviews the material and manufacturing details of balanced bellows PSV's as well as the stress corrosion process associated with stainless steel and comes the cause of failure using metallography as a to confirm the mechanism of deterioration involved.

Keywords: Safety Valve; Bellows PSV; Stainless Steel; Metallographic; Stress Corrosion.

1. Introdução

Vasos de pressão, caldeiras, fornos e tubulações são equipamentos normalmente usados em empresas de todos

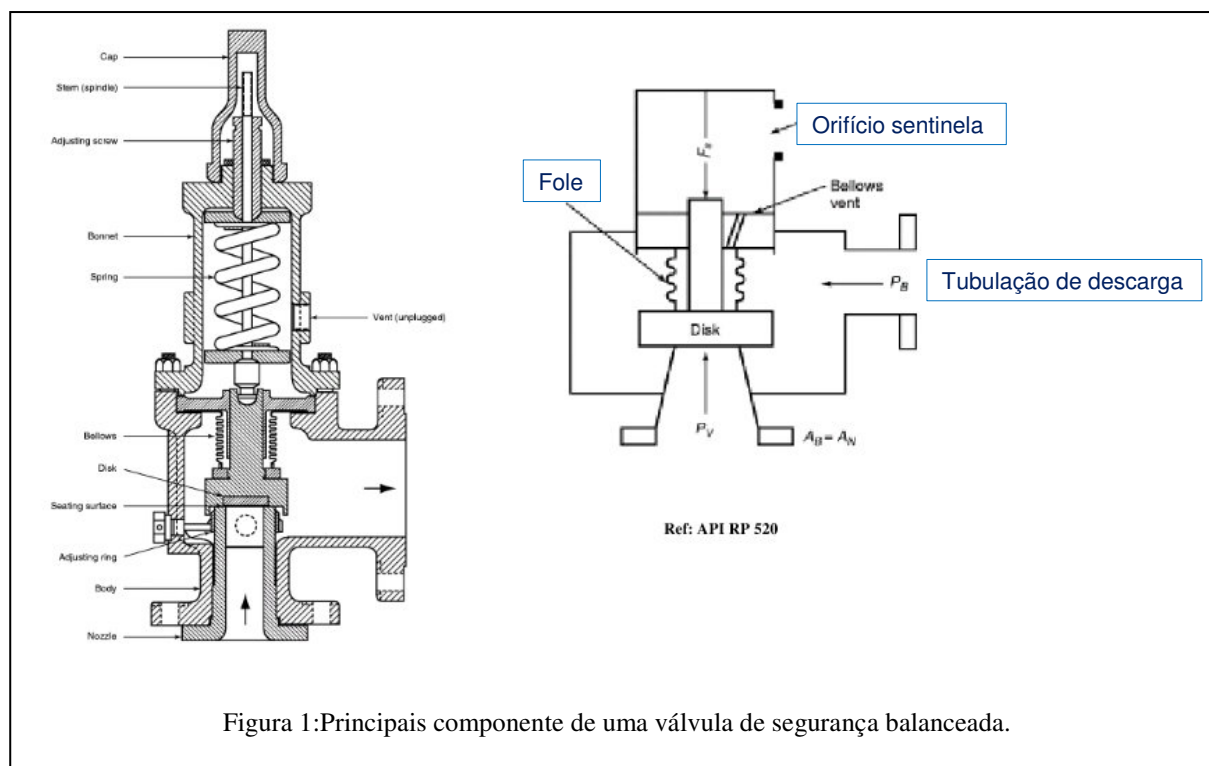
os ramos de atividade para armazenar, processar e transferir fluidos sob pressão interna ou externa. Para atendimento das exigências legais, esses equipamentos devem ser protegidos com dispositivo automático para evitar sobre-pressão (MTE, 2014)

As válvulas de segurança são os dispositivos mais usados pela indústria para essa finalidade, porque fecham automaticamente após a despressurização, possibilitando a continuidade operacional, enquanto outros métodos similares de proteção, como o disco de ruptura, não tem a mesma flexibilidade operacional.

Válvulas de segurança são dispositivos automáticos calibrados para abrirem na Pressão Máxima de Trabalho Admissível (PMTA) do equipamento protegido.

Quando abrem, proporcionam despressurização e fecham quando a pressão fica cerca de 10% abaixo da abertura.

Quando a abertura é para um sistema fechado, haverá contrapressão na descarga, o que influencia no funcionamento da válvula. Para contrapressão superior a 10% da pressão de abertura é comum a utilização de fole que isola a sede da válvula e a contrapressão é desprezada, Figura 1 (API Standard 520, 2008).



As ligas ferro-cromo, com teor de cromo maior ou igual a 11% em peso, são chamadas de aço inoxidável (Núcleo Inox, 2014). No presente trabalho a liga Fe-Cr envolvida é um aço inoxidável, com adição de molibidênio, baixo teor de carbono e microestrutura austenítica.

Essa especificação tem como principal característica

uma boa resistência à corrosão em meios oxidantes, aliada a uma boa tenacidade e excelente soldabilidade. As principais normas de especificação de materiais, como a ASTM, chamam essa liga de aço inoxidável tipo 316L. A Tabela 1 mostra a composição química dessa liga (ASTM A 240, 2007).

Tabela 1: Composição química da liga ASTM-A-240 Tipo 316L (UNS-S31603) (ASTM A 240, 2007)*.

% C	% Mn	% P	% S	% Si	% Cr	% Ni	% Mo	% N
0,08	2,0	0,045	0,030	0,75	16 a 18	10 a 14	2 a 3	0,10

*Os valores da tabela são máximos, exceto onde indicado ao contrário. O balanço restante é do elemento ferro, a menos de outros elementos que aparecem em quantidades desprezíveis.

Experiências conduzidas por Ding et al. (Ding, 2013), mostraram que o aço inoxidável tipo 316L, quando soldado com consumível homogêneo pode ter, na zona de ligação, a precipitação de carbonetos de cromo nos contornos de grãos. Os carbonetos reduzem localmente a capacidade de passivação do metal e favorecem a formação de *pitting* de corrosão.

A associação desses pontos com tensões de tração e um meio com sulfeto de hidrogênio (H_2S), dióxido de carbono (CO_2), cloretos (Cl^-) e temperaturas acima de $90^\circ C$, possibilita o aparecimento de micro-trincas que propagam numa velocidade proporcional à tensão. Após algum tempo, as micro-trincas transformam-se em trincas transgranulares, veja Figura 2.

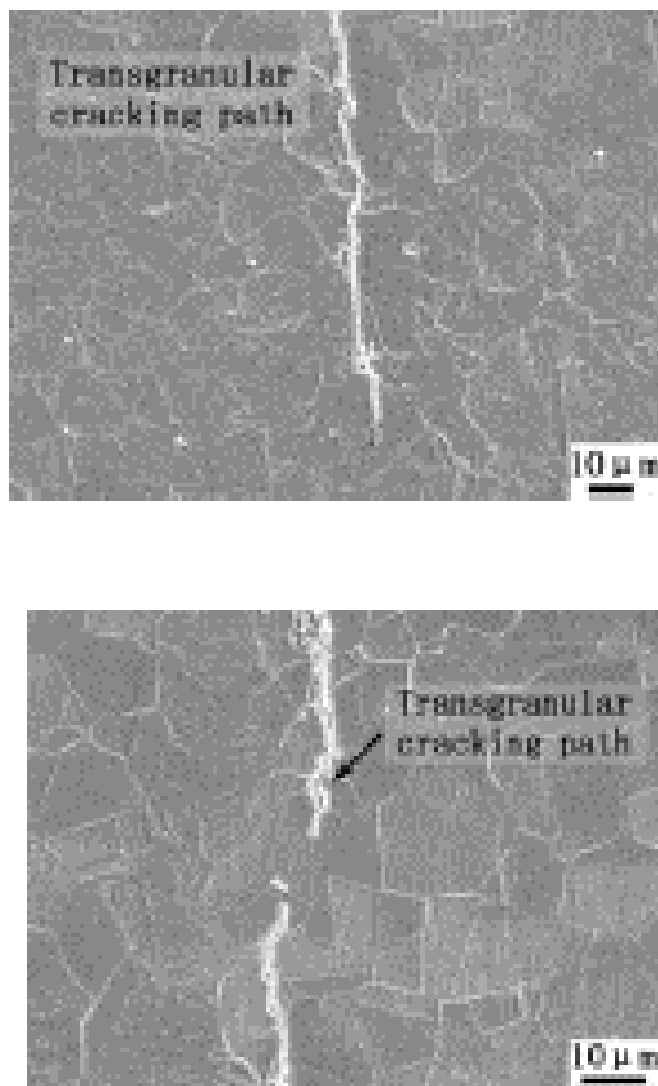


Figura 2: Imagens obtidas com um microscópio eletrônico de varredura, após exposição do aço inox tipo 316L a um meio com H_2S - CO_2 e uma tensão de tração de 600 KPa (Ding, 2013).

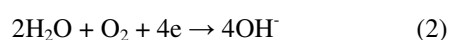
A resistência à corrosão dos aços inoxidáveis é diretamente proporcional ao teor de cromo e está associada à formação de um filme protetor, que isola o metal do meio através da formação de compostos, constituídos por elementos químicos presentes no metal e no meio, que se unem após as reações anódicas e catódicas; esse fenômeno é chamado de passivação.

No caso do cromo em meio não ácido ou ácido e oxidante, as reações mais prováveis do processo são as apresentadas nas Equações (1), (2), (3) e (4) (Fontana & Greene, 1982):

Reação Anódica:



Reação Catódica (meio não ácido):



Reação Catódica (meio ácido oxidante):



Filme de Passivação:



A corrosão sob tensão (CST) consiste em um tipo de corrosão na qual ocorre uma sinergia entre um meio corrosivo específico, tensões de tração e a susceptibilidade do metal a reagir com o meio. Após um tempo de exposição ao meio, sobre tensões de tração, ocorre a nucleação de microtrincas que se propagam até a formação de trincas, sempre perpendiculares à direção da tensão de tração (Shvartzman, 2009).

As falhas associadas à tensão ocorrem pela propagação de uma ou mais trincas a partir de sua nucleação num ponto de concentração de tensões, chamado de entalhe. Portanto, toda propagação de trinca pode ser dividida em 3 etapas: nucleação, propagação estável e propagação instável.

Na corrosão sob tensão, a fase de nucleação é mais prolongada do que as demais (ASM Handbook - vol. 1, 1990), veja a Figura 3.

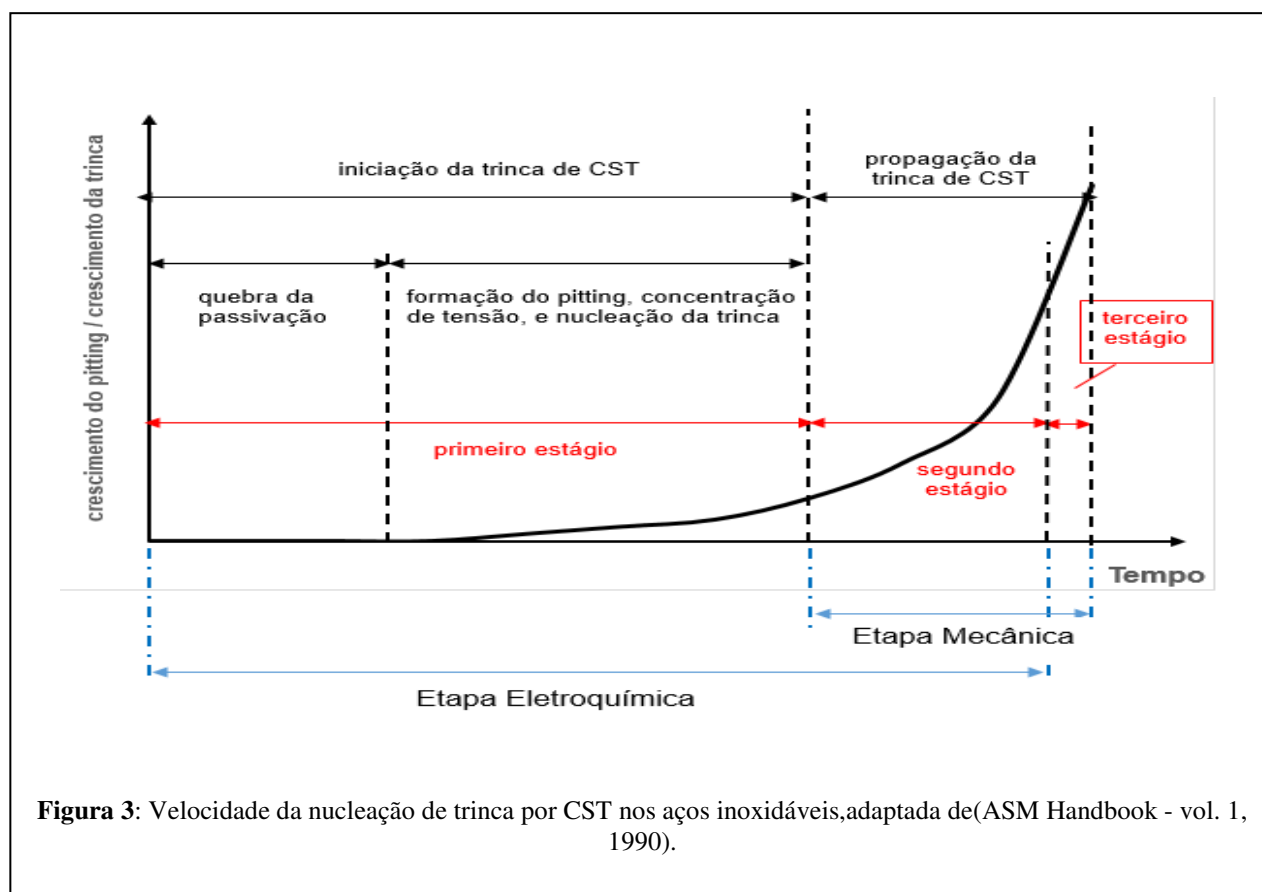


Figura 3: Velocidade da nucleação de trinca por CST nos aços inoxidáveis, adaptada de (ASM Handbook - vol. 1, 1990).

Apesar de não existir uma única versão de como ocorre a nucleação de trincas nos aços inoxidáveis passivos, as teorias mais aceitas mostram que o entalhe é gerado por corrosão localizada (*pitting*), provocada por sucessivas quebras e reconstituição da passivação.

Nos aços inoxidáveis austeníticos a tendência a CST está associada a presença de níquel na composição química da liga, como mostra a Figura 4, onde teores de níquel entre 7 e 16 % levam o aço à falha em pouco tempo, quando carregados com tensão de tração, na presença de cloretos (Shvartzman, 2009).

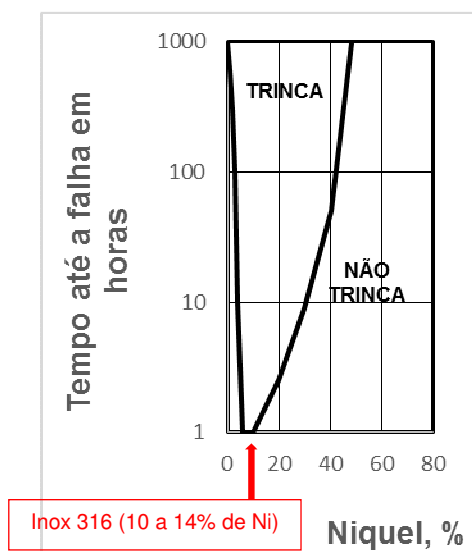


Figura 4: Influência do níquel no aço inox na CST, adaptada de (Shvartzman, 2009).

Após a remoção da válvula para a bancada de testes, esta foi pressurizada com ar comprimido para confirmação do vazamento.

Com a válvula desmontada, fez-se o acesso para uma primeira avaliação visual das partes internas do equipamento, inclusive do fole. O exame visual foi realizado a olho desarmado e com o uso de lente (lupa), com até 5 vezes de aumento, nos locais onde foi importante avaliar com maior detalhe.

Para a confirmação das especificações do material do fole, foi utilizado um analisador de ligas por XRF (fluorescência de raios x), modelo Niton XL3t, que tem a vantagem de fornecer uma informação rápida e precisa. A microestrutura das amostras removidas da seção transversal do fole, nas regiões onde foram constatadas deteriorações, foi realizada com um microscópio óptico Nikon Optiphot.

O fluido que está em contato com o fole da PSV, bem como o armazenado no interior do vaso protegido, são similares e a caracterização deles foi feita através do ba-

lanço de massa do vaso, considerando as análises de laboratório do fluido realizadas entre os dias de 06 a 07/11/2012, com o vaso em condição normal de operação (Neto, 2010).

2. Resultados

Durante o exame visual do fole, verificou-se que o mesmo foi fabricado a partir de um cilindro calandrado de uma chapa laminada, com uma solda longitudinal. Contatou-se, também, a presença de várias pequenas trincas localizadas próximas da solda do fole. A metalografia do local realizada após um ataque químico, com uma solução aquosa de cloreto férrico e ácido clorídrico e aumento de 200 vezes, mostrou que as trincas estavam localizadas na Zona Termicamente Afetada pelo calor da solda (ZTA). A Figura 5 mostra um fole novo e o fole deteriorado.

Na análise do material, foi confirmada a especificação de aço inoxidável austenítico, com composição química conforme a Tabela 1. O exame metalográfico identificou a presença de trincas transgranulares numa matriz austenítica e a presença de ramificações na ponta das trincas, conforme a Figura 6.

O balanço de massa caracterizou o fluido como uma mistura de hidrocarbonetos leves e pesados com presença de água, contendo aproximadamente: 1,6 ppm de cloretos (Cl⁻), 47 ppm de dióxido de carbono (CO₂) e 2600 ppm de sulfeto de hidrogênio (H₂S), dissolvidos no meio, numa temperatura operacional média de 320°C e 294 kPa de pressão manométrica.

3. Discussão

A falha em avaliação foi constatada no fole de uma válvula de segurança (PSV) balanceada instalada num vaso de pressão, que opera com hidrocarboneto contendo H₂S, CO₂ e Cloretos e ocorreu após várias aberturas da válvula em aproximadamente 6 anos de operação contínua, onde variações na pressão operacional acima da PMTA provocaram abertura da PSV.

A descarga dessa PSV é para um sistema fechado onde existe um contato permanente do fole com o meio descrito.

Sempre que a válvula abre, ocorre um aumento da tensão no fole, provocada pela movimentação da sede e pelo produto descarregado, esta tensão se soma a tensão residual de soldagem na solda longitudinal do fole. Só a tensão residual de soldagem em espessuras pequenas, como nesse caso, tem uma magnitude de $\frac{1}{2}$ até $\frac{2}{3}$ do limite de escoamento do material, dependendo do procedimento de soldagem utilizado, ou seja, valores que devem variar entre 125 a 165 MPa (Brickstad, 1998).

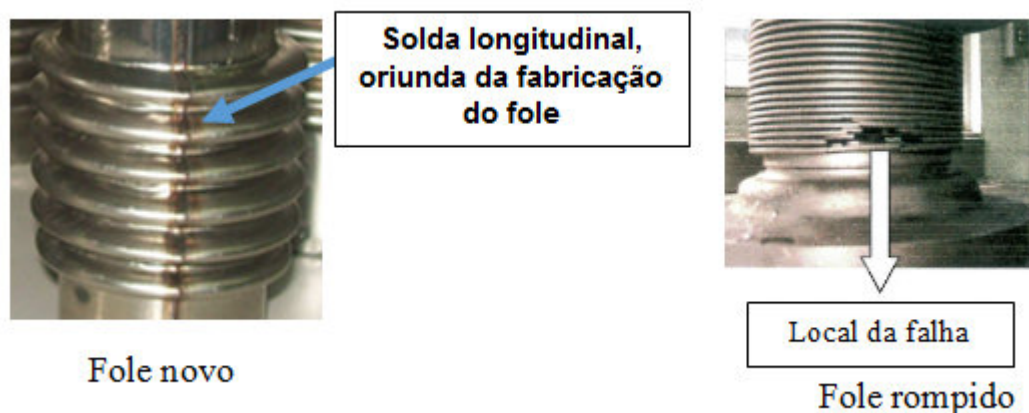


Figura 5: Foles novo e rompido

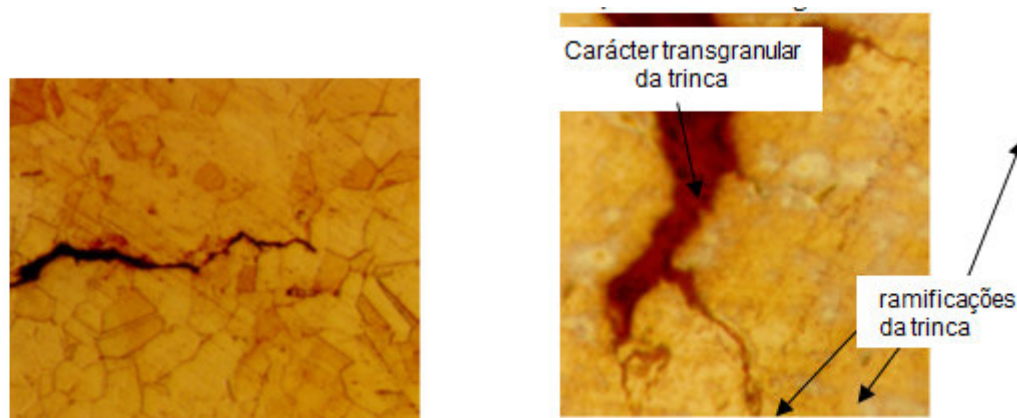


Figura 6: Característica transgranular e ramificada da trinca. Ataque com solução de cloreto férrico e ácido clorídrico e aumento de 200X.

A cada abertura da PSV ocorre quebra e recomposição da passivação e após várias aberturas alguns locais ficam com um *pitting* de corrosão. Na ZTA da solda, a concentração de tensão provocada pelos *pitting* se soma à tensão residual de soldagem provocando a nucleação de microtrincas. Em aberturas sucessivas da PSV, essas microtrincas tem propagação estável até atingirem o tamanho crítico, onde a propagação torna-se rápida até a ruptura, como mostrado na Figura 3.

Deve ser ressaltado também que o início do processo de *pitting* deve ter ocorrido em algum local da ZTA no qual o calor da soldagem tenha levado a formação de carboneto de cromo. O carboneto minimiza o efeito da passivação favorecendo a corrosão localizada.

O aspecto transgranular e ramificado da trinca mostrado na figura 6, associado as características relatadas do meio, com a presença de sulfeto de hidrogênio, dióxido de carbono e cloretos, em contato com uma solda com corrosão localizada (*pitting*) e tensões residuais da solda somadas as tensões impostas pelo funcionamento da válvula, formaram uma sinergia que levou à nucleação e propagação de trincas até a ruptura do fole.

4. Conclusões

A fratura do fole da PSV foi provocada pelo mecanismo de corrosão sob tensão, no qual a trinca foi nucleada

na zona termicamente afetada pelo calor da solda longitudinal do fole. A identificação desse mecanismo de corrosão foi confirmada pelo uso da metalografia, que revelou o aspecto transgranular e ramificado da trinca e pela comprovação da existência dos fatores necessários para que ocorra esse mecanismo de deterioração, ou seja, pontos para iniciação da trinca, tensões de tração e a presença de um meio que leva essa liga a esse tipo de falha. Recomenda-se o emprego de foles sem solda e ligas com teor de níquel acima de 40% para evitar essa deterioração.

Agradecimentos

Ao Eng. Cláudio Neves Borges, pelas informações de processo fornecidas.

Ao Professor MSc. Willy Ank de Moraes pela orientação e correções implementadas.

5. Referências Bibliográficas

- MTE, Ministério do Trabalho e Emprego - NR13:** Caldeiras, vasos de pressão e tubulações – Portaria N^o 594 de 28/04/2014 do Ministério do trabalho e Emprego – item 13.3.1 – acesso em 20 maio 2014. Disponível em: <http://www.portalmte.gov.br>.
- API Stantard 520**, eighth edition – sizing, selection, and installation of pressure-relieving devices in refineries – Part I – Sizing and Selection – December 2008.
- NÚCLEO INOX** – Coletânea de informações técnicas – Aço Inoxidável – acesso em 27 maio de 2014. Disponível em: <http://www.nucleoinox.com.br>.
- ASM Handbook** – vol.1 – 10th Edition Metals Handbook – 1990.
- ASTM International designation A 240** – Standard Specification for Chromium and Chromium-Nickel Stainless Steel Plate, Sheet, and Strip for Pressure Vessel and for General applications – 2007.
- DING J.**, Zhang L., Li D., Lu M., Xue J., Zhong W. – Corrosion and stress corrosion cracking behavior of 316L austenitic stainless steel in high H₂S-CO₂-Cl-environment – 2013.
- FONTANA MARS G. & GreeneNorbert D.** – Corrosion Engineering – 2th ed. – McGraw - Hill - p. 103-105 – 1982.
- SCHVARTZMAN M. M. A. M.**, Quinan M. A. D., Campos W. R. C., Lima L. I. L. – Avaliação da suscetibilidade à corrosão sob tensão da ZAC do aço inoxidável AISI 316l em ambiente de reator nuclear PWR – 2009.
- NETO, A.C.S.**; Oliveira, C.M.Jr.; Costa, D.F.; Neto, J.M.S.; Santos, M.C.; Carvalho, M.A.A.; et al. – Balanço Global de Massa e Ene – 2010.
- Brickstad B.**, Josefson B.L. – A parametric study of residual stresses in multi-pass butt-welded stainless steel pipes – International Journal of Pressure Vessels and Piping 75 (1998).