



**IB-NDT**  
Nondestructive Evaluation  
www.ibndt.com

**Brasil**  
■ 2017 ■

# ANÁLISE DE CAMADA DE OXIDO EM TUBOS DO SUPERAQUECEDOR DE CALDEIRA

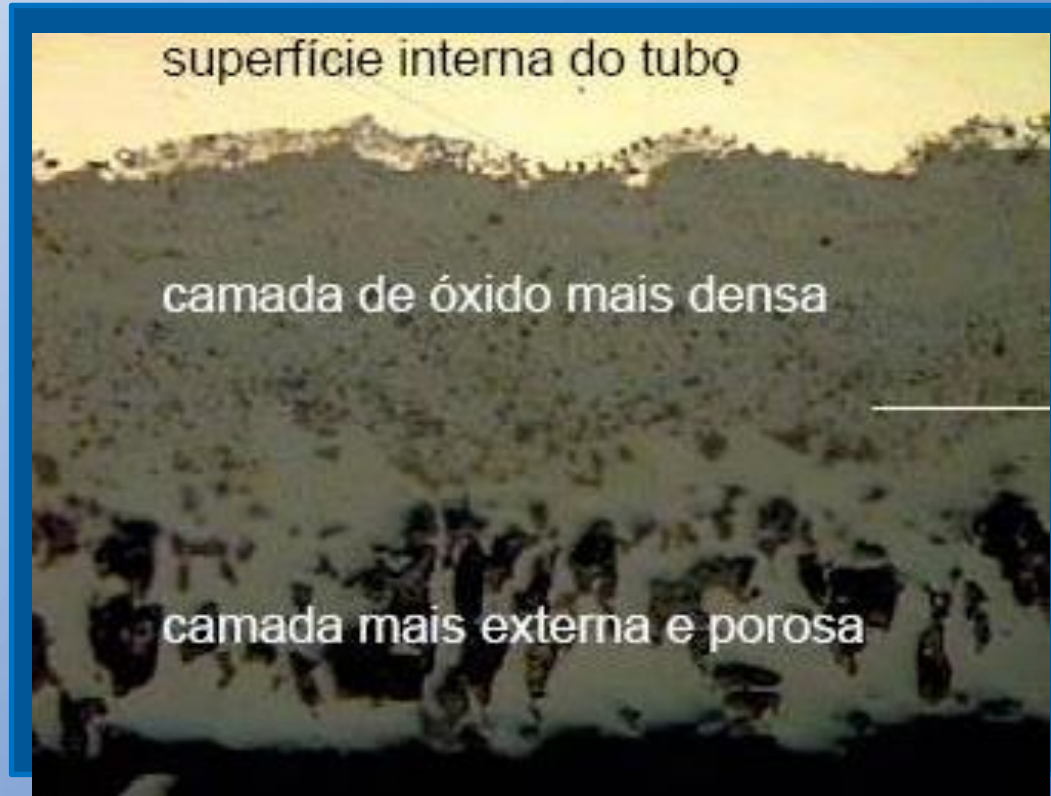




**IB-NDT**  
Nondestructive Evaluation  
www.ibndt.com

## ANÁLISE DE CAMADA DE OXIDO EM TUBOS DO SUPERAQUECEDOR DE CALDEIRA

# ANÁLISE DE CAMADA DE OXIDO EM TUBOS DO SUPERAQUECEDOR DE CALDEIRA





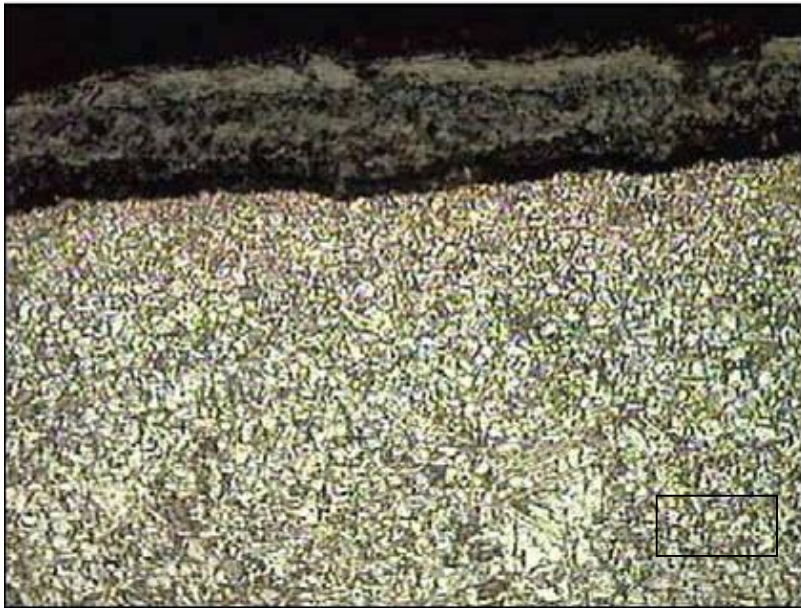
## ANÁLISE DE CAMADA DE OXIDO EM TUBOS DO SUPERAQUECEDOR DE CALDEIRA

Essa apresentação resume o desenvolvimento de análise metalúrgica sobre o efeito da camada de óxido na vida útil do superaquecedor secundário, sua composição e os resultados das medições de espessura da camada de óxido realizadas através de ultrassom em campo.

Segundo dados de fabricantes de caldeiras, para  $30\mu\text{m}$  de camada de óxido há um aumento de  $0,6$  a  $1,1^{\circ}\text{C}$  na temperatura de pele do tubo, ou seja, para espessuras de  $300\mu\text{m}$  podemos ter  $6$  a  $11^{\circ}\text{C}$  de aumento. Para tubos que estejam operando com folga em relação a temperatura máxima permitida não será problema, mas pode se tornar crítico para tubos operando nos limites da temperatura máxima. Em ambos os casos há uma redução na vida útil dos tubos, o que torna importante o controle da espessura da camada de óxido.

## ANÁLISE DE CAMADA DE OXIDO EM TUBOS DO SUPERAQUECEDOR DE CALDEIRA

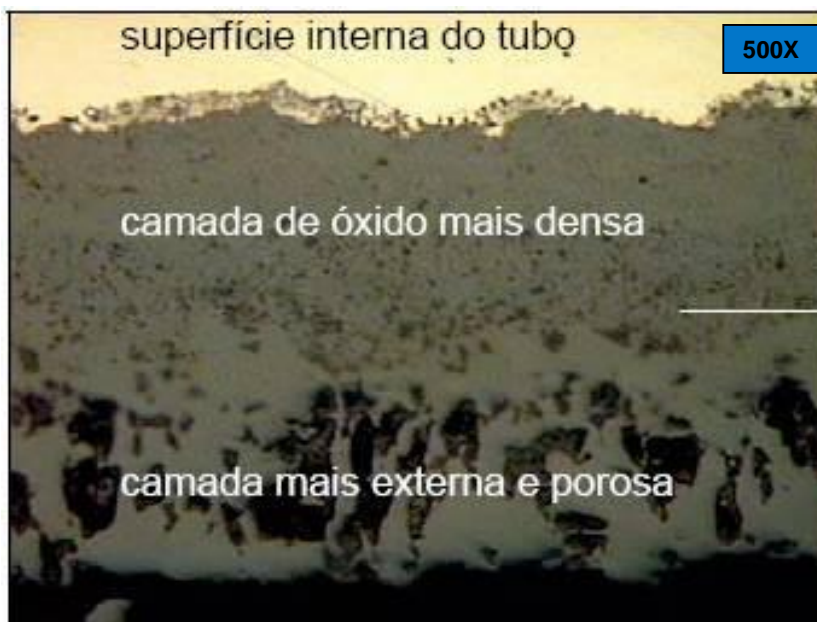
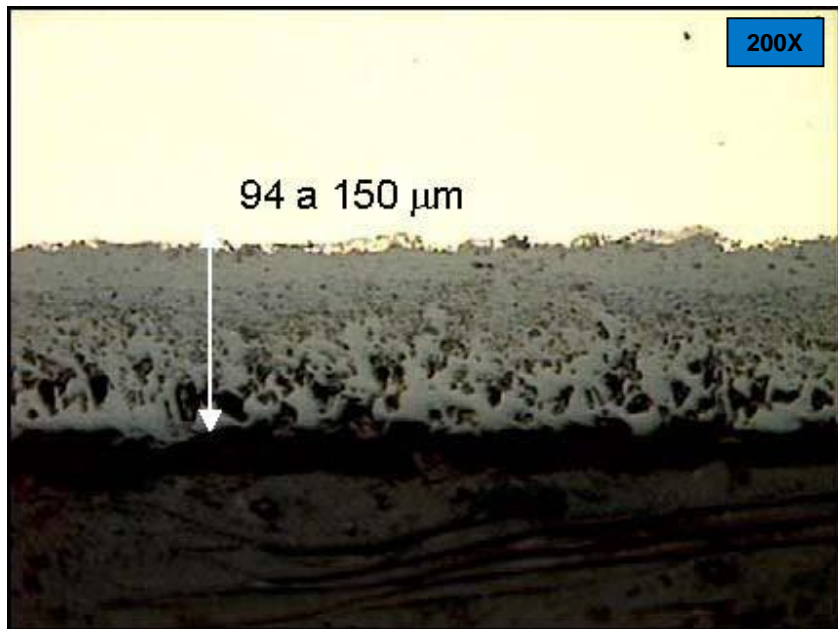
A amostra avaliada é um tubo tipo ASTM A213 T91 (9Cr1Mo) e apresenta resistência mecânica e microestrutura que atende aos requisitos mínimos desta norma sem evidenciar alterações em função do serviço em alta temperatura



Características microestruturais do tubo 1 - Martensita revenida.  
Ataque de Kalings. Microscopia ótica.

# ANÁLISE DE CAMADA DE OXIDO EM TUBOS DO SUPERAQUECEDOR DE CALDEIRA

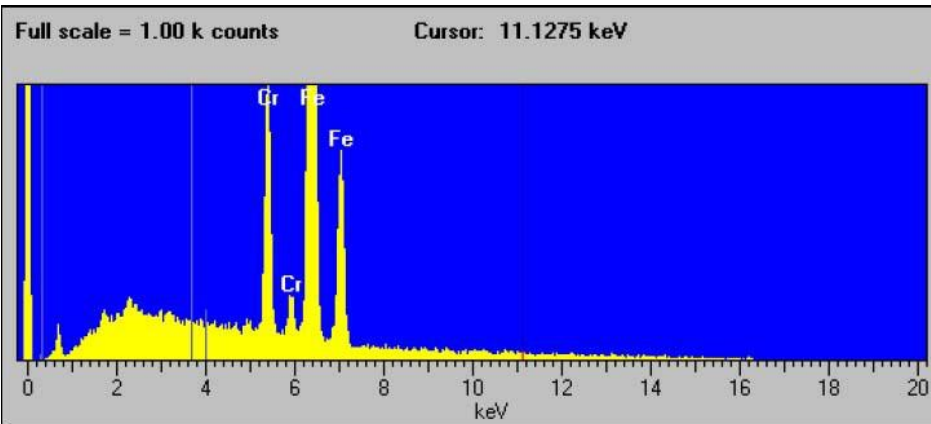
As figuras abaixo apresentam o aspecto por microscopia ótica da camada de óxido existente no lado interno do tubo, onde se observa a existência de duas sub camadas, uma mais externa e porosa e outra mais densa e aderida à superfície interna do tubo. A espessura total da camada de óxido interna no tubo variou entre 94 e 150  $\mu\text{m}$ .



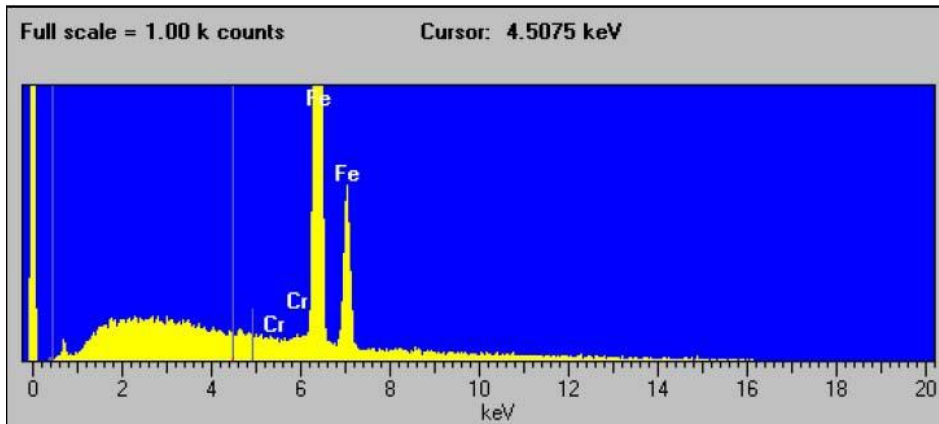
Detalhe da camada de óxido existente no lado interno do tubo - presença de uma dupla camada uma mais externa e porosa e outra mais densa próxima a superfície do tubo

## ANÁLISE DE CAMADA DE OXIDO EM TUBOS DO SUPERAQUECEDOR DE CALDEIRA

A análise por EDS (microscopia eletrônica de varredura), realizada no departamento de materiais e metalurgia da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC (Relatório em anexo), evidenciou que a sub camada mais externa é rica em ferro e a camada mais interna possui teores equivalentes de cromo e ferro.



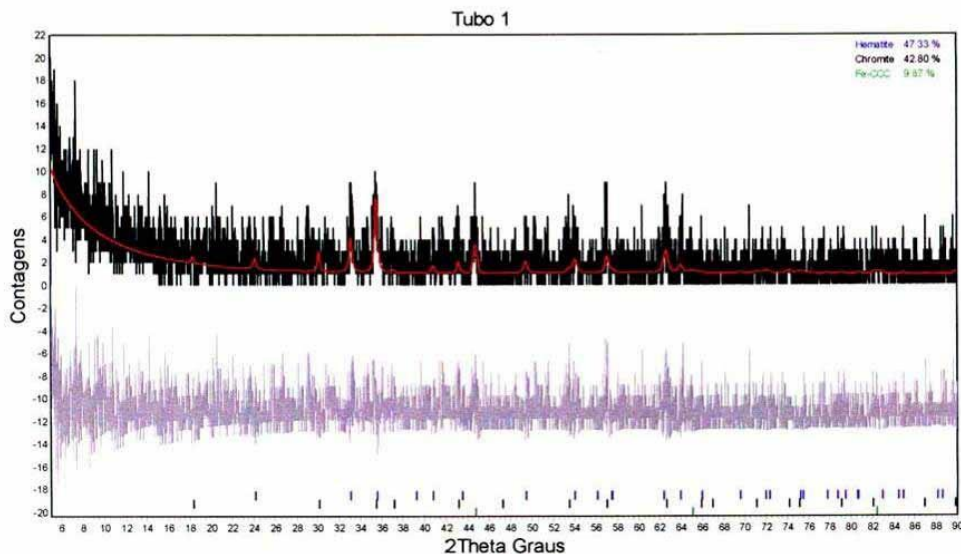
Elementos presentes na parte mais interna da camada de óxido de Cr e Fe.



Elementos presentes na parte mais externa da camada de óxido de Cr e Fe em maior quantidade que a camada mais interna.

## ANÁLISE DE CAMADA DE ÓXIDO EM TUBOS DO SUPERAQUECEDOR DE CALDEIRA

Após a abertura longitudinal do tubo a camada de óxido foi removida, através de raspagem, e submetida a uma análise por difração de Raios X (para a determinação do tipo de óxido). Os resultados estão apresentados abaixo e mostram a presença de dois tipos de óxidos 48% de Hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e 42% de Cromita ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ). Este último é uma variação da Magnetita em função da presença de cromo no aço. Não foram encontrados picos que pudessem ser associados a presença direta Magnetita.



Espectro de difração de R-X de óxidos removidos do interno do tubo 1 evidenciando a presença de Cromita ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) e Hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) o espectro vermelho é o espectro de ajuste para a Cromita e Hematita. Não foi verificado a presença de Magnetita

Estes resultados indicam que a camada de óxidos existente no lado interno do tubo é formada por duas sub camadas, uma mais externa e porosa rica em ferro (Hematita) e outra mais densa aderida à superfície interna do tubo e rica em cromo (Cromita). A espessura total desta camada de óxido variou entre 94 e 150  $\mu\text{m}$ .



## ANÁLISE DE CAMADA DE OXIDO EM TUBOS DO SUPERAQUECEDOR DE CALDEIRA

Dados encontrados na literatura indicam que a Cromita possui igual ou maior ação isolante quando comparada com a Magnetita, indicando que a formação deste tipo de óxido também favorece o aumento da temperatura de operação dos tubos. A Hematita não possui a mesma ação isolante mas sua presença na camada de óxido pode ser questionada em função do tempo em que os tubos permaneceram fora de operação antes da análise, é possível que a camada tenha sido inicialmente de Magnetita e tenha evoluído para Hematita em função das condições de armazenamento.

A cinética desta reação varia em função das condições de operação do tubo (temperatura, quantidade de vapor d'água do meio e tensões externas) e com a composição química do material do tubo (teores de silício, molibdênio, tungstênio e manganês).

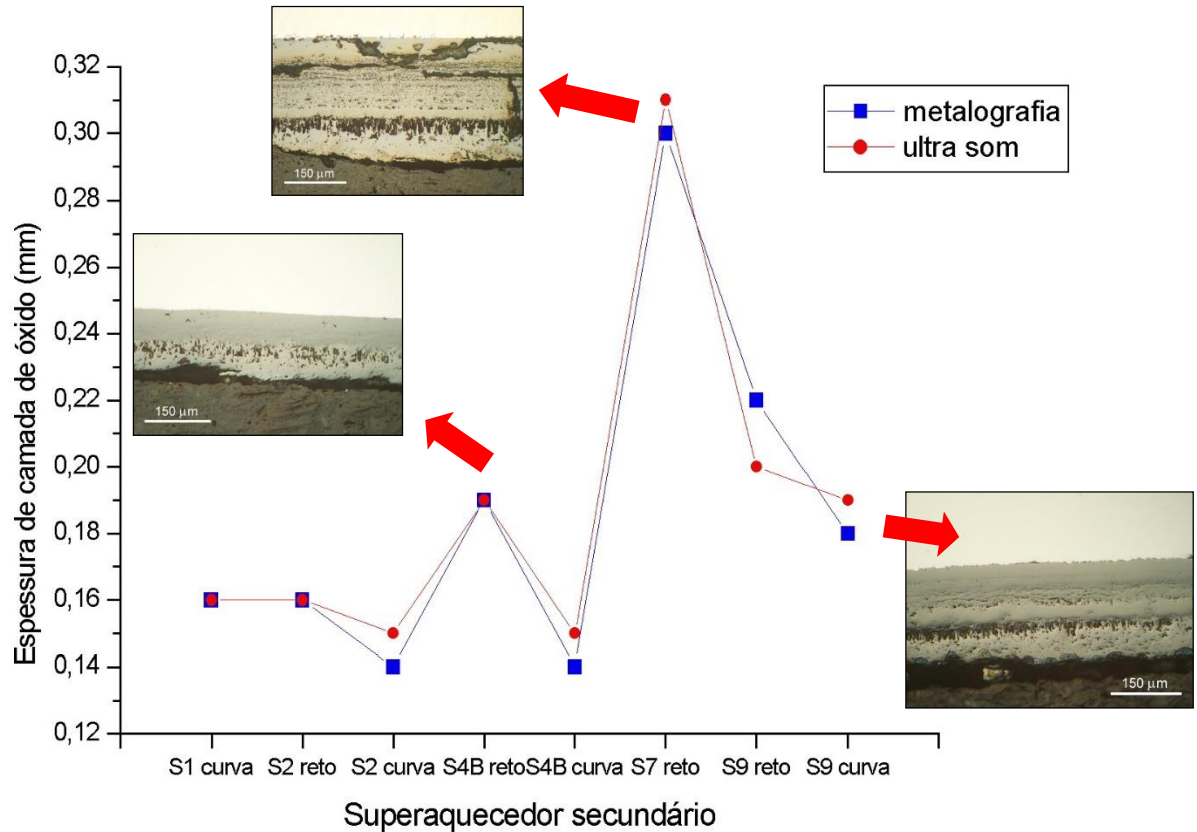
A oxidação interna de tubos do tipo Cr-Mo (como os tipos T91 e T22) que trabalham com vapor em alta temperatura segue o seguinte mecanismo:

- a. Para aços de alto cromo inicialmente forma-se uma camada fina de óxido rica em cromo e passiva, mas que provoca a perda de cromo do material do tubo logo abaixo desta camada de óxido;
- b. Em função de tensões de serviço (térmicas ou mecânicas) esta camada de óxido protetora se quebra e expõe o material com baixo cromo, existente logo abaixo, ao meio, provocando uma rápida oxidação com a formação de óxidos ricos em ferro (breakaway oxidation);
- c. A camada de óxido não protetora cresce e cria-se um ciclo de formação de camadas de óxido mais ricas e mais pobres em cromo e em ferro.



# ANÁLISE DE CAMADA DE OXIDO EM TUBOS DO SUPERAQUECEDOR DE CALDEIRA

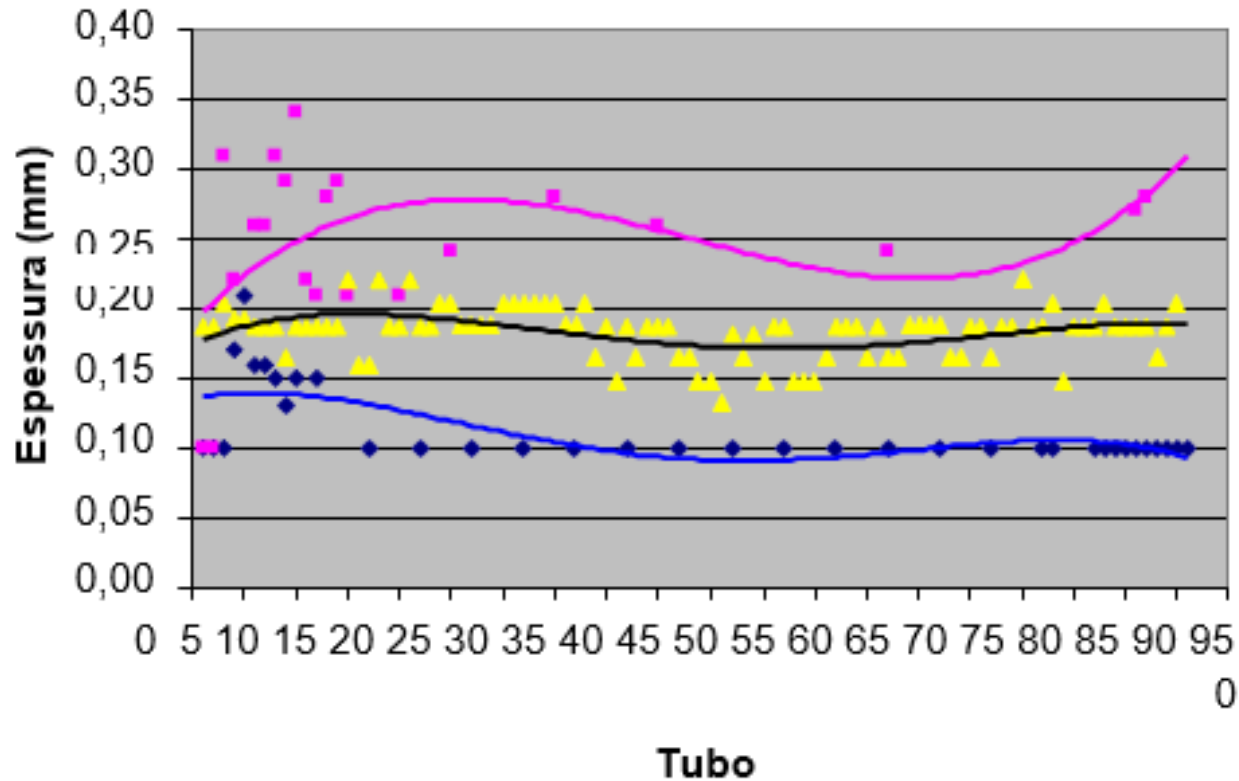
A comparação das espessuras da camada de óxido nas amostras medidas através de microscopia e ultrassom permitiram validar o procedimento para medição de campo. A figura abaixo ilustra estes resultados. O limite mínimo mensurável foi de 0,12μm.





# ANÁLISE DE CAMADA DE OXIDO EM TUBOS DO SUPERAQUECEDOR DE CALDEIRA

A IB-NDT desenvolveu procedimento de ultrassom para medição em campo da camada de óxido. O procedimento foi elaborado e aprovado por profissional Nível 3.





## ANÁLISE DE CAMADA DE OXIDO EM TUBOS DO SUPERAQUECEDOR DE CALDEIRA

A avaliação da vida remanescente foi realizada tomando como base os resultados das espessuras da camada de óxido do interior do tubo, utilizando a equação de PATERSON.

Esta metodologia está baseada no fato de que a temperatura de operação do tubo será função da espessura da camada interna de óxido. Para cada condição de serviço (temperatura e tensão) o tubo terá uma vida útil e o tempo de operação nestas condições definirá a fração da vida do componente que foi consumida.

Existem várias equações para se estimar a temperatura de operação do tubo em função da camada de óxido interna. A mais utilizada é a equação de PATERSON (1):

$$\log x = -6,8398 + 2,83 \times 10^{-4} T(13,62 + \log t)$$

onde x - espessura da camada de óxido,

T – temperatura de operação do tubo t – tempo de operação



## ANÁLISE DE CAMADA DE OXIDO EM TUBOS DO SUPERAQUECEDOR DE CALDEIRA

Conhecendo-se a espessura da camada de óxido e o tempo de operação pode-se estimar a temperatura de operação do tubo. A nova condição de serviço - Temperatura e Tensão (calculada em função da espessura do tubo e das condições de operação do equipamento). Será utilizada para estimar a vida útil do tubo através da equação de LARSON – MILLER.

A fração total de vida já consumida será igual ao somatório das frações parciais de vida consumida, ou seja

$$\text{Vida total consumida} = \sum(V_p/V_u)$$

onde  $V_p$  – tempo de operação na condição

$V_u$  - vida útil calculada para a mesma condição.



## ANÁLISE DE CAMADA DE OXIDO EM TUBOS DO SUPERAQUECEDOR DE CALDEIRA

### CONCLUSÃO:

Com base nessa metodologia é possível determinar a parcela de vida útil consumida em função da camada de óxido.

Podemos avaliar o melhor momento e eficiência de lavagem química em caldeiras.

O procedimento de medição de camada de óxido através de ultrassom Phased Array em campo mostrou-se viável no controle deste mecanismo.

**Contatos:**

**Serra-ES**

**Tel: +55 27 3348-0370**

**[contato@ibndt.com](mailto:contato@ibndt.com)**

**Comercial:**

**Fábio Cerqueira**

**Cel.: 27 981820950**

**[fabio@ibndt.com](mailto:fabio@ibndt.com)**

**Técnico:**

**Igor Kozyrev**

**Cel.: 27 981827255**

**[igor@ibndt.com](mailto:igor@ibndt.com)**

**Obrigado!**