

ENG 02298 TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

CORROSÃO SOB TENSÃO EM AÇO INOXIDÁVEL CAUSADA POR POLIURETANO

Aluno: Carlos Henrique Schulz
Matrícula: 0473/98-0

Professor Orientador: Jane Zoppas Ferreira

Janeiro de 2004

ÍNDICE

RESUMO	1
1. INTRODUÇÃO	2
2. OBJETIVOS	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 – EQUIPAMENTO	4
3.2 – POLIURETANO	6
3.3 – AÇO INOXIDÁVEL	8
3.4 – CORROSÃO EM AÇOS INOXIDÁVEIS	10
3.5 – CORROSÃO SOB TENSÃO FRATURANTE	12
3.6 – DESCRIÇÃO DA OCORRÊNCIA	17
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	23
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	25
5.1 – ANÁLISE DO MATERIAL	25
5.2 – ANÁLISE DAS TRINCAS	26
5.3 – ANÁLISE DO POLIURETANO	31
6. CONCLUSÕES	36
7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	37
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	38

RESUMO

Um vaso de aço inoxidável isolado com espuma rígida de poliuretano apresentou vazamento durante a lavagem para liberação para inspeção. Observação mais detalhada detectou inúmeras trincas, algumas passantes, ao longo de todo o corpo do equipamento.

Investigação metalográfica, análise química do aço, análise química e termogravimétrica do isolamento, somadas a conhecimentos teóricos e dados de operação do vaso permitiram identificar o problema como corrosão sob tensão fraturante ocasionada por cloretos presentes na composição do isolamento térmico.

1. INTRODUÇÃO

Na indústria, na maioria das vezes, a solução imediata de um problema é mais importante do que o completo entendimento de suas causas. Fazem-se necessárias, entretanto, avaliações mais profundas de algumas ocorrências, a fim de compreendê-las mais profundamente e evitar que se repitam ou se apresentem sob formas semelhantes.

O problema de corrosão sob tensão em aços inoxidáveis não é novo, tampouco desconhecido nos meios industrial e acadêmico, mas pode apresentar-se em variadas situações, tornando-se ocorrência mais freqüente do que recomendaria o conhecimento geral a respeito do assunto.

O caso do vaso 37V02 é relativamente incomum. O isolamento térmico de espuma rígida de poliuretano, largamente utilizado na indústria, é normalmente inofensivo ao aço inoxidável. Quando aquecido acima de sua temperatura de trabalho, no entanto, pode ser o responsável por falha catastrófica de equipamentos e tubulações.

As páginas seguintes descrevem a ocorrência, juntamente com breve revisão técnica do assunto. Os ensaios apresentados comprovam a corrosão sob tensão, levando à conclusão de que só extensivo conhecimento técnico, análise detalhada e bom senso, características inerentes à Engenharia de Materiais, são capazes de evitar problemas desta ordem.

2. OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho é comprovar a ocorrência de corrosão sob tensão causada por cloretos presentes no isolamento térmico de espuma rígida de poliuretano em um vaso de pressão construído em aço inoxidável.

São também objetivos desta discussão a apresentação do fenômeno de corrosão sob tensão, especialmente em aço inoxidável, e a exposição das principais características do isolamento térmico de espuma rígida de poliuretano.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 – EQUIPAMENTO

Em plantas petroquímicas existem sistemas para garantir a integridade dos equipamentos e a segurança das instalações em casos de desvios operacionais. Um dos principais componentes destes sistemas é o *flare* ou tocha, no qual são queimados gases. Essa queima é realizada quando a produção ocorre fora da especificação comercial, quando há a necessidade de descartar algum produto armazenado. Também são lançadas à tocha correntes vindas de válvulas de segurança, drenos e *vents* (“drenos” para gases). Tal procedimento é uma medida de segurança, a fim de evitar que gases explosivos sejam lançados na atmosfera.

A tocha só pode queimar gases. Assim, é necessário que haja um sistema para coletar os produtos descartados em uma determinada área e vaporizá-los, eliminando a possibilidade de líquido ser lançado à tocha. Na Copesul, o vaso 37V02 é chamado um *vaso de tocha*. Este vaso recebe correntes vindas de drenos e válvulas de segurança da área de armazenamento e expedição de etileno. Através da associação com um trocador de calor, o conteúdo do vaso é vaporizado, para então ser enviado ao *flare*.

O etileno é armazenado a -104°C . assim, descargas ao vaso 37V02 podem ocorrer em temperaturas muito baixas, não suportadas por aço carbono. Por esse motivo, seu corpo é construído em aço inoxidável (ASTM A240 TP304L). Algumas características do equipamento encontram-se na tabela 1:

Tabela 1 - Características do Equipamento

Temperatura de Projeto	-104/143 °C
Pressão de Projeto	3,0 kgf/cm ²
Diâmetro Interno	1,4 m
Comprimento	3,5 m
Capacidade	6000 litros
Material do Casco	ASTM A240 TP304L
Isolamento Térmico	Poliuretano, 4”

Na figura 1 é apresentado o vaso 37V02, após a substituição (ver seção 3.6, *Descrição da Ocorrência*), já sem isolamento térmico.



Figura 1 - Vaso 37V02

3.2 – POLIURETANO

O poliuretano é um polímero obtido pela reação de um diálcool com um diisocianato¹. Os produtos de poliuretano incluem espumas rígidas, espumas flexíveis, elastômeros, adesivos e tintas. A aplicação destes produtos é bastante ampla, abrangendo colchões e estofados, revestimentos, calçados, isolamento térmico, construção civil, componentes no setor automotivo, entre outros.

Ao longo do presente trabalho é utilizada várias vezes a palavra *poliuretano*, de forma isolada. Entenda-se o termo como forma abreviada de *espuma rígida de poliuretano*, a correta nomenclatura para o material. A forma abreviada é usada no meio industrial, e, para fins de clareza, é também empregada nesta dissertação.

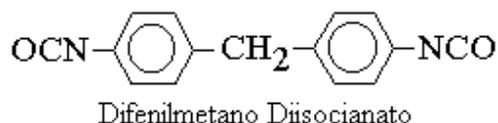
A *espuma rígida de poliuretano*, de agora em diante *poliuretano*, é aplicada como isolamento térmico em dutos e equipamentos industriais. Pode-se utilizar poliuretano na forma de placas pré-moldadas para a montagem do isolamento térmico. É mais comum, no entanto, utilizar-se poliuretano expandido no local de aplicação.

O poliuretano é geralmente obtido pela reação de um poliisocianato com um álcool (poliol), conforme a reação a seguir:



Paralelamente à reação de polimerização ocorre a expansão do material em decorrência da evaporação dos agentes de expansão adicionados.

Os principais isocianatos utilizados comercialmente são o tolueno diisocianato, TDI, e o difenilmetano diisocianato, MDI, cujas estruturas são mostradas esquematicamente a seguir:



Uma grande variedade de polióis é utilizada na fabricação de poliuretano. Os mais utilizados são polióis poliéteres com alto teor de hidroxilas e funcionalidade igual ou superior a quatro².

A densidade do produto formado é influenciada pela proporção entre os componentes, natureza do gás de expansão, temperatura de reação, entre outros, e varia entre 30 a 150 kg/m³. O coeficiente de condutibilidade térmica varia entre 0,018 e 0,024 kcal/h·m·°C. A temperatura de aplicação vai geralmente de -40°C a +80°C. Os poliuretanos são praticamente impermeáveis à água, mas apresentam média permeabilidade ao vapor d'água³.

Os agentes de expansão mais comuns são clorofluorcarbonos (CFC) ou clorofluorcarbonos hidrogenados (HCFC). Têm-se buscado alternativas para o uso de CFCs, devido aos problemas ambientais a ele associados, notadamente o ataque à camada de ozônio. Os HCFCs são menos danosos à natureza, mas não são totalmente inofensivos. Alguns agentes com potencial de esgotamento de ozônio igual a zero vêm sendo utilizados, como por exemplo pentanos e compostos fluorados (HFC).

O relevante para a presente discussão é atentar para o fato de que os agentes de expansão comumente utilizados no poliuretano contêm cloro e flúor, cujos íons em contato com o aço inoxidável tornam a corrosão sob tensão bastante favorável.

O poliuretano normalmente não causa corrosão sob tensão em aços inoxidáveis, pois os íons cloreto e fluoreto não se encontram na forma livre, não atacando o metal. Na ocorrência de queima do isolamento de poliuretano, como ocorreu no caso descrito nesse trabalho, pode ocorrer a liberação desses íons, que, em contato direto com a superfície do equipamento, podem causar a formação de trincas de corrosão sob tensão.

3.3 – AÇO INOXIDÁVEL

A principal característica dos aços inoxidáveis é a excelente resistência à corrosão atmosférica, devida à formação de uma película estável e protetora de óxidos, fenômeno conhecido como *passivação*. Outra característica marcante dos aços inoxidáveis é a presença de níquel e cromo em suas composições químicas, sendo este último o responsável pela passivação.

Os aços inoxidáveis podem ser classificados em cinco famílias: ferríticos, martensíticos, austeníticos, duplex e endurecíveis por precipitação⁴.

O vaso 37V02 foi construído segundo o código A240 da ASTM, *Standard Specification for Heat-Resisting Chromium and Chromium-Nickel Stainless Steel Plate, Sheet, and Strip for Pressure Vessels*. O tipo utilizado é o 304L (austenítico), cuja composição nominal é apresentada na tabela 2:

Tabela 2 - Composição química do aço A240 TP304L⁵

Elemento	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Mo	N
% (em peso)	0,030	2,000	0,045	0,030	0,750	18,00 a 20,00	8,00 a 12,00	-	0,100

Dentre as principais propriedades dos aços inoxidáveis austeníticos devem-se destacar a excelente ductilidade, formabilidade e resistência à corrosão. Estes aços têm excelentes propriedades a baixas temperaturas, devido à ausência de uma temperatura de transição dúctil-frágil⁶. A resistência mecânica dos aços inoxidáveis austeníticos é obtida através de extensiva solubilização, permitindo que estes aços sejam trabalhados a frio a tensões bastante altas (a tensão de escoamento do aço 304 trabalhado a frio pode atingir 970Mpa). A figura 2 apresenta uma micrografia de um aço inoxidável do tipo 304, onde se podem perceber grãos equiaxiais de austenita e seu formato típico após tratamento térmico de solubilização.

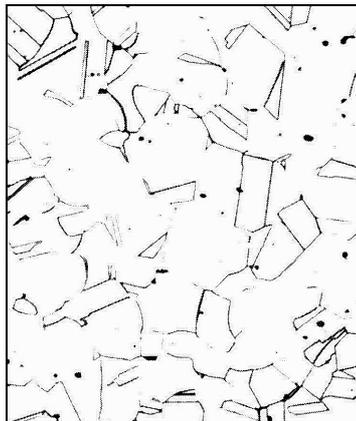


Figura 2 - Aço Solubilizado. 250X⁷

Há ainda uma característica dos aços inoxidáveis austeníticos que não poderia deixar de ser destacada: sua susceptibilidade à corrosão sob tensão fraturante quando expostos a soluções aquosas de cloretos⁸. Deve-se ainda ressaltar que os aços inoxidáveis ferríticos são muito mais resistentes à corrosão sob tensão fraturante do que os aços inoxidáveis austeníticos quando expostos a cloretos⁹. Mais detalhes são discutidos na seção 3.5, *Corrosão sob Tensão Fraturante*.

3.4 – CORROSÃO EM AÇOS INOXIDÁVEIS

Este trabalho apresenta muitas considerações a respeito da corrosão sob tensão fraturante. A fim de evitar que um leitor mais incauto seja levado a pensar que esta é a única forma de corrosão em aços inoxidáveis, apresentam-se agora brevemente as principais formas de corrosão nestes metais, enfatizando aquelas que poderiam ter ocorrido no equipamento estudado.

Os aços inoxidáveis recebem este nome justamente por não apresentar corrosão superficial como a verificada em aços carbono, por exemplo. Essa “imunidade” à oxidação é devida à formação de uma película fina e aderente de óxido em suas superfícies. Esta película funciona como barreira, impedindo o contato com eletrólito e evitando a corrosão do metal.

Assim, deve-se notar que não é observada, nos aços inoxidáveis, a chamada corrosão atmosférica, generalizada (ou uniforme), como seria de se esperar em metais ferrosos. Se o material não formasse a película passiva, seria de se esperar corrosão entre áreas cobertas por isolamento térmico e áreas expostas.

Há, entretanto, íons (principalmente cloreto e, em menor escala, brometo e iodeto) que destroem total ou parcialmente a camada passiva ou impedem sua formação. Estes íons penetram na rede cristalina da película e a dispersam, aumentando sua permeabilidade. Deve-se notar que a destruição da película não ocorre de forma uniforme, em toda extensão da película, e sim em pontos. Isso provavelmente ocorre devido a pequenas variações na estrutura e espessura da película. Estes pequenos pontos formados comportam-se de forma ativa (anodos) em relação à região passivada (catodo). Assim, com áreas anódicas muito pequenas em relação à área catódica, ocorre corrosão acelerada, chamada corrosão *puntiforme* ou por *pites*. A formação de pites pode ser responsável, como discutido na seção a seguir, *Corrosão sob Tensão Fraturante*, pela nucleação de trincas de corrosão sob tensão.

Outro problema de ocorrência comum em equipamentos é a corrosão por contato ou corrosão em frestas. Neste caso, frestas no equipamento ou entre o equipamento e tubulações ou suportes podem servir para acúmulo de eletrólito. O eletrólito acaba ficando mais concentrado no interior da fresta, provocando a formação de uma pilha de concentração iônica. O caso é preocupante para aços inoxidáveis quando o eletrólito em questão (seja ele fluido de processo ou originado pela atmosfera) contém cloretos, que acabam por ocasionar corrosão por pites.

3.5 – CORROSÃO SOB TENSÃO FRATURANTE

Em 1985, após treze anos em operação, o teto de concreto de uma piscina aquecida desabou repentinamente em Uster, Suíça, matando doze pessoas. Caso semelhante ocorreu na Holanda em 2001, felizmente sem vítimas¹⁰. Há relatos de casos de ruptura de tubulações de gasodutos de alta pressão, ruptura de equipamentos de processo (como o 37V02), explosão de caldeiras e até destruição de refinarias de petróleo e centrais elétricas¹¹. A relação entre os casos citados acima reside no fenômeno causador de todos: *Corrosão sob Tensão Fraturante*.

Ao versar sobre corrosão sob tensão fraturante, praticamente todos autores utilizam o termo “sinergia” para definir a interação entre tensão e meio corrosivo, responsável pela ocorrência da corrosão sob tensão. Buscam, com o emprego deste termo, explicar que a fratura ocorre em um tempo menor do que a soma das ações isoladas da tensão e do meio corrosivo. Entenda-se, então, como base para a discussão sobre o fenômeno, a necessidade da presença combinada de tensões e de meios corrosivos.

É muito importante perceber, neste ponto, que as tensões necessárias para ocasionar corrosão sob tensão são bastante inferiores às tensões que causariam deformação ou rompimento do material, se aplicadas em um meio inerte. É um engano bem comum acreditar que a concentração de tensões causada por defeitos gerados por corrosão seja responsável pelo rompimento do material. Esta afirmação errônea admite que o fator de concentração de tensões (K) excede o valor crítico para fratura do material (K_{crit}). No entanto, o que ocorre é que a concentração de tensões relacionada às imperfeições causadas por corrosão (K_{CST}) não é suficiente para causar propagação de trincas (ou seja, $K_{CST} < K_{crit}$)¹². O rompimento ocorre devido à ação combinada de tensão e meio corrosivo.

Deve-se também notar que, ao contrário do caso de corrosão sob fadiga, as tensões aplicadas são estáticas e não cíclicas. Estas tensões podem ser aplicadas (resultantes de condições operacionais como pressurização de equipamentos) ou residuais (resultantes de operações como soldagem, estampagem e dobramento).

Quanto ao meio corrosivo, deve-se estabelecer que certos ânions podem ser prejudiciais para alguns metais e inertes para outros. Assim, íons cloreto causam corrosão sob tensão em aços inoxidáveis austeníticos, mas íons nitrato não têm esse efeito. Já em aços de baixa liga, o contrário é verdadeiro. Ligas de cobre são muito sensíveis a meios contendo aminas, que não causam problemas a ligas de alumínio. Mudanças de temperatura, de grau de aeração ou de concentração de íons podem transformar um meio inócuo em um meio causador de corrosão sob tensão. Uma liga pode ser imune em um determinado tratamento térmico e atacada em outro. Desta forma, a lista de possíveis combinações metal-meio capazes de provocar corrosão sob tensão está em constante expansão, com possibilidades virtualmente infinitas. As associações mais comuns são apresentadas na tabela a seguir:

Tabela 3 - Associações propícias à ocorrência de Corrosão sob Tensão¹³

Metal	Meio
Aços de baixo carbono	NO_3^- , OH^-
Aços inoxidáveis austeníticos	Cl^- , OH^- , Br^-
Latão	NH_3 , aminas
Ligas de Titânio	Cl^- , Br^- , I^-
Ligas de Alumínio	H_2O , soluções de NaCl

O acidente em Uster ocorreu devido ao ataque de barras de aço inoxidável por cloretos. A sustentação do teto de concreto suspenso era feita por barras tensionadas. Como normalmente ocorre em piscinas, os produtos desinfetantes utilizados continham cloro. A alta temperatura ambiente, própria de uma piscina interna, somada à circulação de ar normalmente feita para economia de energia criou uma atmosfera rica em íons cloreto. A condensação de vapor junto ao teto e sobre as barras de sustentação, somada à dificuldade de acesso para limpeza regular, criaram depósitos bastante concentrados de cloretos. Combinados a concentração de cloretos e o tensionamento das barras de aço inoxidável, criou-se o cenário apropriado para o desastre.

Outro fator que contribuiu para a tragédia, bem característico da corrosão sob tensão, é a ausência de perda de massa, o que torna o fenômeno praticamente imperceptível sem a realização de investigação mais detalhada.

A nucleação de uma trinca em corrosão sob tensão normalmente é associada à formação de pites de corrosão ou ao surgimento, na superfície do metal, de discordâncias sucessivas que rompem as camadas protetoras, expondo ao ataque, pelo meio corrosivo, de regiões ativadas do cristal⁸.

A propagação das trincas nucleadas pode ocorrer de forma intergranular (também chamada intercrystalina) ou intragranular (também chamada transgranular).

A compreensão do modo de propagação intergranular é relativamente simples. Sabe-se que as regiões de contornos de grão são normalmente as de maior energia em um metal. Isso faz com que normalmente estas regiões sejam corroídas preferencialmente. Esse excesso de energia é devido à estrutura desordenada dos átomos na região limítrofe entre um grão e outro, ao acúmulo de grupos de discordâncias e átomos de impurezas. É possível experimentalmente demonstrar-se em muitos casos o caráter anódico dos contornos de grão em relação à matriz⁸. Mesmo sem a aplicação de tensões esse comportamento é observado.

Quando há aplicação de tensão trativa, ocorre separação mecânica das faces da trinca, rompendo camadas protetoras e causando despolarização, promovendo a propagação da trinca. É também bastante provável que ocorra, devido à concentração de tensões em frente à trinca, escoamento do material, aumentando sua reatividade.

A figura 3 apresenta uma fratura perfeitamente intergranular, ocorrida em um tubo de trocador de calor fabricado em aço Inconel.



Figura 3 - Fratura intergranular. 500X¹⁰

O modo de fratura transgranular, por sua vez, é de compreensão bem mais complicada. O mecanismo de corrosão neste caso não ocorre na ausência de tensões. Metais puros são aparentemente imunes, embora já existam provas em contrário¹². Na maioria dos casos, a estrutura cristalina é do tipo cúbica de face centrada, como ocorre no latão, ligas de alumínio e aços inoxidáveis austeníticos.

Um fator que torna a compreensão mais complicada é o fato de se dever explicar o surgimento de trincas em materiais de reconhecida ductibilidade. É possível provar que este tipo de trinca está associado a fenômenos eletroquímicos, uma vez que podem ser impedidas sua formação e propagação através da aplicação de correntes catódicas⁸.

Um grande desafio para teorias que visam explicar a propagação transgranular é determinar os caminhos preferenciais, na malha cristalina, para sua propagação. Embora não haja uma explicação reconhecida como definitiva pelo meio científico, pode-se demonstrar que estes caminhos estão normalmente associados a planos cristalográficos do grupo {111}. Estes são os planos de deslizamento nessa classe de cristais, o que leva à suposição de que a região de discordâncias seja mais propensa ao ataque químico. Essa

suposição é reforçada pela observação comum da deformação plástica como pré-requisito para a fratura transgranular⁸.

A figura 4 apresenta uma fratura transgranular em aço inoxidável do tipo 316.



Figura 4 - Fratura Transgranular. 50X¹⁰

3.6 – DESCRIÇÃO DA OCORRÊNCIA

A Norma Regulamentadora NR-13, *Caldeiras e Vasos de Pressão*, estabelece uma periodicidade para a inspeção de equipamentos. Assim, todos equipamentos enquadrados nesta norma são periodicamente inspecionados internamente. A última inspeção interna no 37V02 tinha sido realizada em maio de 1996, ocasião em que não foram encontrados defeitos. A ocorrência aqui descrita iniciou-se durante a lavagem do equipamento para liberação para nova inspeção interna, em maio de 2003. Observou-se vazamento de água por aberturas existentes no isolamento (bocais e furos para aplicação do poliuretano).

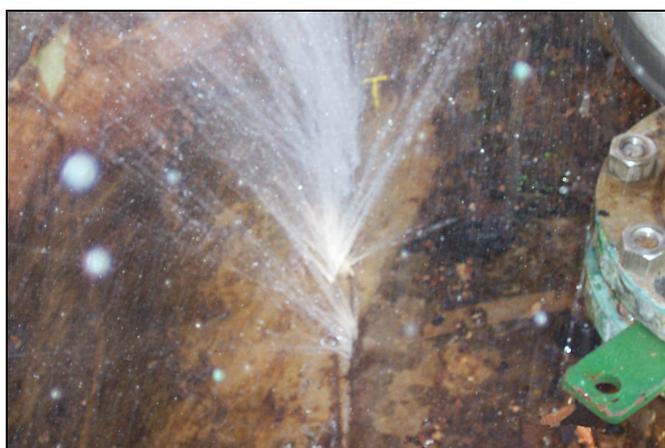


Figura 5 - Vazamento do equipamento durante lavagem

Tendo sido constatados os vazamentos, removeu-se o isolamento para identificação de suas origens. Foi identificada uma trinca de aproximadamente 500mm, mostrada na figura 6.



Figura 6 - Trinca imediatamente identificada

O equipamento foi então retirado para a Oficina de Manutenção, a fim de se realizar uma avaliação mais minuciosa e corrigir defeitos encontrados. Depois de removido todo o isolamento de poliuretano e lavado o vaso com solvente, foi realizado ensaio de líquido penetrante para identificação de novas trincas. O teste revelou a existência de inúmeras trincas, algumas passantes, sem orientação preferencial, com formato característico de trincas causadas por corrosão sob tensão, conforme figuras 7 a 11.



Figura 7 - Trincas identificadas por ensaio de Líquido Penetrante



Figura 8 - Trincas identificadas por ensaio de Líquido Penetrante



Figura 9 - Trincas identificadas por ensaio de Líquido Penetrante



Figura 10 - Trincas identificadas por ensaio de Líquido Penetrante



Figura 11 - Trincas identificadas por ensaio de Líquido Penetrante

Decidiu-se, em virtude da necessidade de retorno do vaso à área operacional enquanto o novo vaso encomendado não estivesse disponível, pela execução de reparos através de soldagem de chapas no interior e exterior do costado do equipamento, nas regiões de ocorrência de trincas. O material utilizado foi o mesmo do costado do equipamento, aço inoxidável ASTM A240 TP304L, com espessura de 3/16”.

Durante a soldagem das chapas de reparo, ocorreu um fato que em muito contribuiu para a aceitação da hipótese de corrosão sob tensão como verdadeira: o surgimento de novas trincas. Em regiões próximas à soldagem, devido ao tensionamento do material, novas trincas se formaram. Isso se deve ao fato de que a propagação de trincas de corrosão sob tensão é proporcional à carga aplicada¹³. Sob uma maior carga aplicada, trincas surgiram e se propagaram rapidamente. O aspecto visual do vaso após o reparo é apresentado na figura 12.



Figura 12 - Interior do vaso após soldagem de chapas

Após a soldagem das chapas, foi realizado um teste de estanqueidade, pressurizando-se o vaso com água a uma pressão de $1,0 \text{ kgf/cm}^2$. Foram detectados trinta e três novos pontos com trincas passantes. Novas chapas foram adicionadas para corrigir os defeitos. Assim como na última tentativa, novas trincas foram formadas.

Um novo teste de estanqueidade nas mesmas condições do anterior foi realizado, e foram detectados dez novos pontos com trincas passantes. Desta vez, decidiu-se pela utilização de massa de vedação *Durmetal*, como mostrado na figura 13, para garantir a estanqueidade do vaso. Essa condição foi considerada possível pelo fato da pressão no interior do vaso atingir valores normalmente muito baixos, da ordem de alguns gf/cm^2 .



Figura 13 - Reparo com massa *Durmetal*

Após os reparos, o vaso foi retornado à operação, para ser substituído na chegada do novo equipamento. Com a chegada do vaso novo, o antigo foi disponibilizado para análise e posterior sucateamento.

O novo vaso 37V02 foi instalado sem isolamento térmico, devido à não necessidade de conservação de calor em um sistema de envio de gases para queima na tocha.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A fim de estabelecer a validade da hipótese de corrosão sob tensão, os primeiros ensaios realizados foram exames metalográficos das trincas. Para tanto, foram cortadas regiões distintas do costado. As trincas, no entanto, apresentaram aspecto muito semelhante ao longo de todo o corpo do equipamento, independentemente da localização. Assim, os ensaios foram conduzidos com uma amostra em corte transversal retirada de uma região próxima a um dos bocais do equipamento.

As amostras foram preparadas conforme método metalográfico tradicional antes de serem atacadas eletroliticamente com ácido oxálico a 10% por 10 segundos com tensão de 6 Volts em aparelho de marca Polectrol (Struers, Dinamarca). Utilizou-se microscópio ótico de modelo BX51M (Olympus, Japão) para visualização das amostras.

A primeira análise química do aço teve como objetivo comprovar, através da composição química, que o material em questão era o mesmo registrado na folha de dados do equipamento. Para tanto, realizou-se análise de uma parte não atacada por cloretos em um espectrômetro de marca ARL 3460 (AES, Suíça). Conforme recomendação do manual de operação do equipamento, a única preparação realizada foi abrasão com lixa 50.

Buscou-se, em seguida, identificar a presença de cloretos. Para isto, foi feita uma análise espectrométrica (EDS) com o uso de uma microsonda eletrônica QX2000 (Link, Inglaterra). Foi realizada apenas limpeza superficial com álcool etílico. A análise teve um enfoque qualitativo, não procurando estabelecer concentrações, apenas a presença de cloretos.

Procurou-se então identificar uma relação entre as trincas encontradas e os cloretos. Assim, com o auxílio de um microscópio eletrônico DSM 940 (Zeiss, Alemanha) e uma microsonda QX2000 (Link, Inglaterra), foi realizado um mapeamento de cloro sobre a superfície. A superfície foi preparada apenas com limpeza superficial com álcool etílico.

As análises do poliuretano envolveram duas amostras: uma nova e outra que permaneceu em uso durante a vida do equipamento (aproximadamente vinte anos de operação).

A fim de validar a hipótese de liberação de cloretos pelo poliuretano, buscou-se comprovar a presença de cloro no mesmo. Para tanto, foi realizada espectrometria EDS, com o uso de uma microsonda EDS XL20 (Philips, Holanda), acoplada a um microscópio eletrônico de varredura. A preparação envolveu metalização das amostras com ouro. Como o enfoque foi apenas qualitativo, não foram tomados maiores cuidados com os parâmetros de metalização.

Para confirmar a composição química do poliuretano, foi feita análise de espectroscopia de infravermelho (FTIR) das duas amostras estudadas, utilizando-se um aparelho modelo Spectrum 1000 (Perkin Elmer, EUA).

Finalmente, para verificar a possibilidade de decomposição do poliuretano sob temperatura de operação do equipamento e conseqüente liberação de cloretos, conforme proposto, foram feitas análises termogravimétricas (TGA) das amostras. Utilizou-se um aparelho TGA 2050 (TA Instruments, EUA). As análises foram realizadas em atmosfera de N₂ com rampa de aquecimento de 20°C/min.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 – ANÁLISE DO MATERIAL

A composição química do aço é apresentada na tabela 4:

Tabela 4 - Composição química do aço analisado por espectrometria

Elemento	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Mo	Co	Cu	N
% (em peso)	0,026	-	0,025	0,008	0,499	18,904	8,645	0,123	0,188	0,108	-

Comparando-se a composição encontrada com aquela apresentada na tabela 2, na página 8, conclui-se que, apesar de algumas diferenças, se trata realmente do aço A240 TP304L. De acordo com a especificação da ASTM, não deveriam ser encontrados molibdênio, cobalto ou cobre. Os elementos mais importantes em termos de concentração são, no entanto, o carbono, cromo, níquel, silício e fósforo, que se encontram dentro dos valores máximos permitidos. O que se pode deduzir é que a qualidade do aço poderia ter sido melhor observada durante sua fabricação, a fim de evitar a contaminação com os elementos observados.

5.2 – ANÁLISE DAS TRINCAS

As figuras 14 e 15 apresentam as micrografias obtidas a partir do microscópio ótico. Pode-se visualizar a estrutura do aço inoxidável, bem como a forma das trincas encontradas.

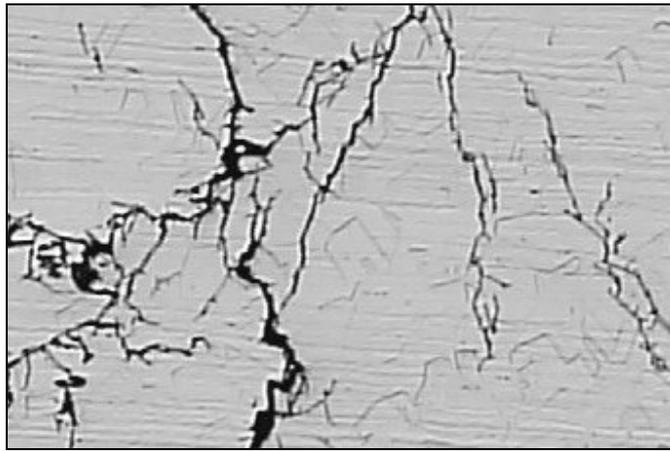


Figura 14 - Grãos solubilizados e trincas. 50X

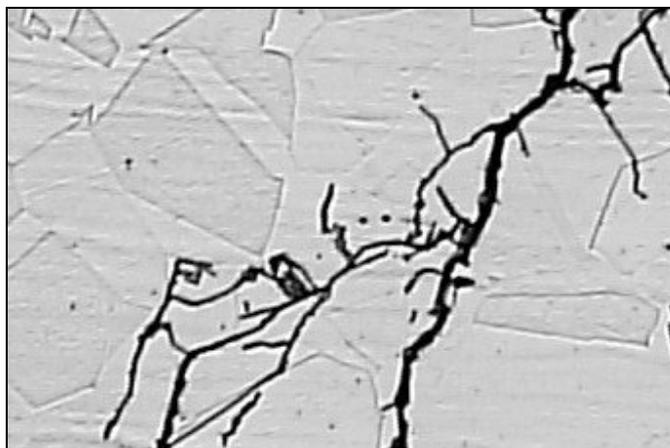


Figura 15 - Grãos solubilizados e trincas. 200X

Percebe-se nas imagens acima a mesma estrutura de grãos equiaxiais solubilizados apresentada na figura 2 na página 9. A forma das trincas é bastante característica de corrosão sob tensão, com propagação transgranular, conforme a figura 4 apresentada na página 16.

A figura 16 mostra uma trinca iniciando-se na superfície externa (parte superior da fotografia) do equipamento, como esperado.

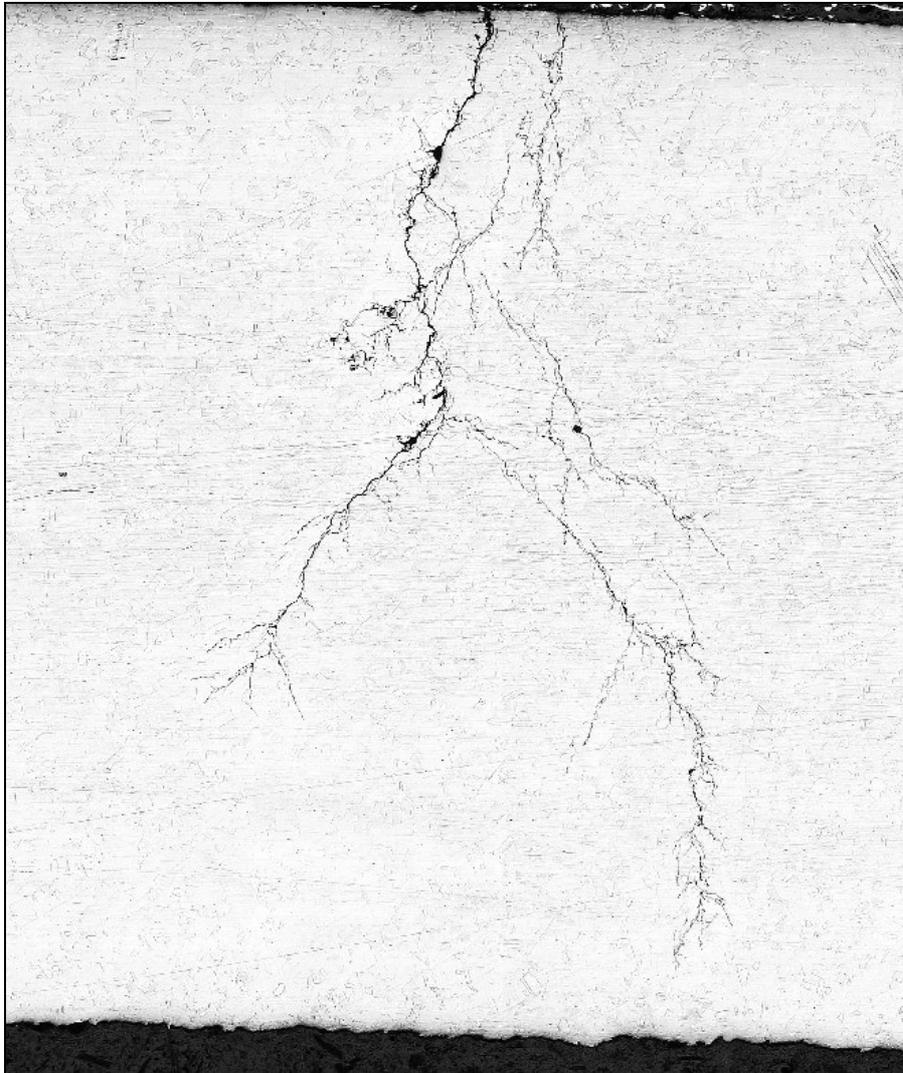


Figura 16 - Trinca iniciando na parte externa do equipamento. 30X

Note-se que a trinca quase atinge a parte interna do equipamento. Com um pouco mais de tempo, esta se tornaria mais uma trinca passante no corpo do vaso. A partir desta imagem, conclui-se que as trincas iniciaram na superfície externa do equipamento, sustentando a idéia de ataque por agentes presentes no poliuretano.

Uma análise por EDS foi realizada na região de uma trinca. A figura 17 apresenta o espectrograma obtido, onde pode ser observada a presença de, além dos elementos pertencentes ao material metálico, flúor e cloro.

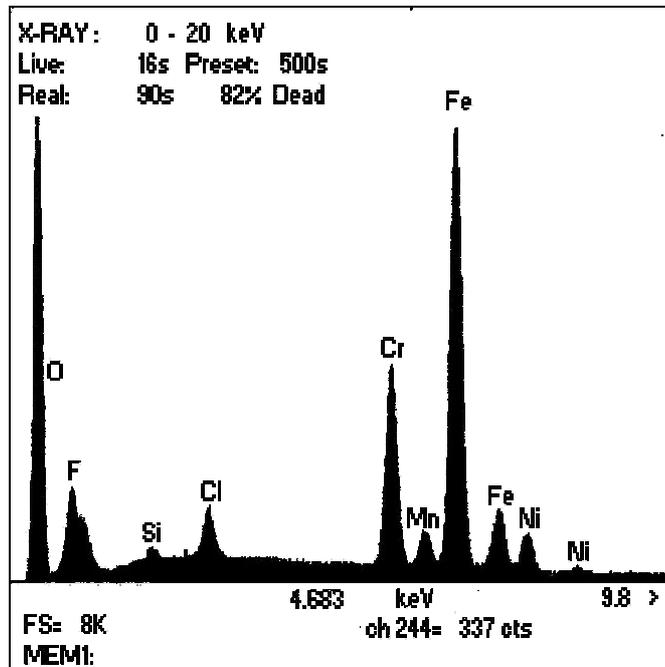


Figura 17 - Espectrograma apresentando cloro e flúor

Apesar de não estarem sendo consideradas as concentrações de cada elemento, fica evidente o pico relativo ao cloro. Como não há cloro presente na composição do aço, segundo a análise apresentada na tabela 5, pode-se concluir que o cloro tem origem em um agente externo, muito provavelmente o poliuretano.

A relação entre as trincas e o cloro é evidenciada nas imagens das figuras 18 e 19, fruto de um mapeamento de EDS sobre uma trinca:

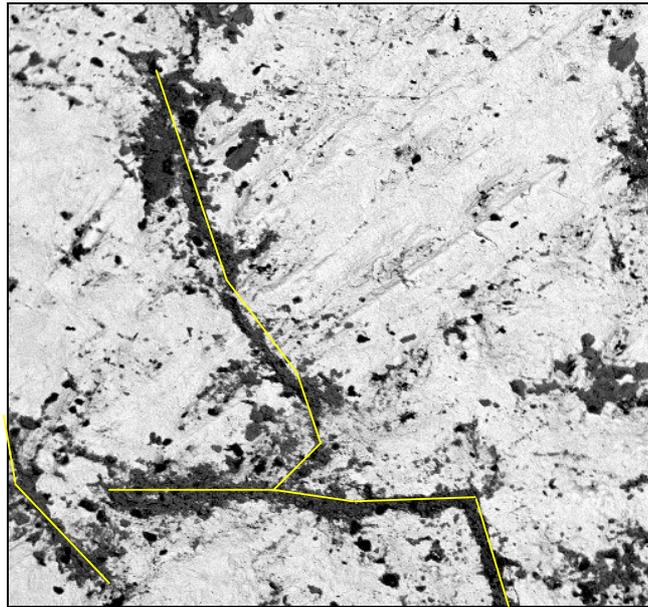


Figura 18 - Região analisada

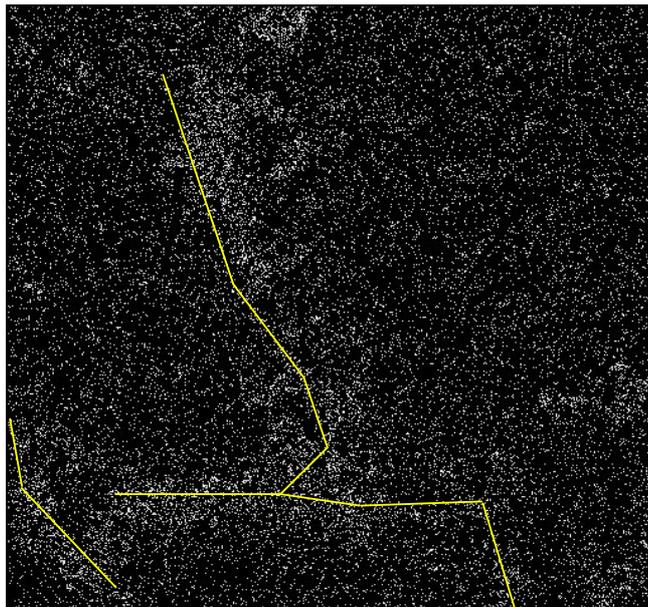


Figura 19 - Mapeamento de Cloro na região analisada

É facilmente percebido que as regiões com maior concentração de cloretos coincidem com as trincas (realçadas pelo traçado amarelo). Deve-se observar ainda que mesmo as regiões onde não ocorreram trincas indicam a presença de cloro. Esta observação torna o poliuretano ainda mais suspeito, porque este estava em contato com toda a superfície metálica. Se uma contaminação por cloretos tivesse acontecido devido a

outro fator, não se deveria encontrar cloro em toda superfície, apenas nas regiões contaminadas. Como foram encontradas trincas (e assim evidência de contaminação) em todo o corpo do vaso, fica quase comprovado que o poliuretano foi o responsável pelo ataque.

5.3 – ANÁLISE DO POLIURETANO

A presença de cloro nas amostras de poliuretano é demonstrada nos espectrogramas:

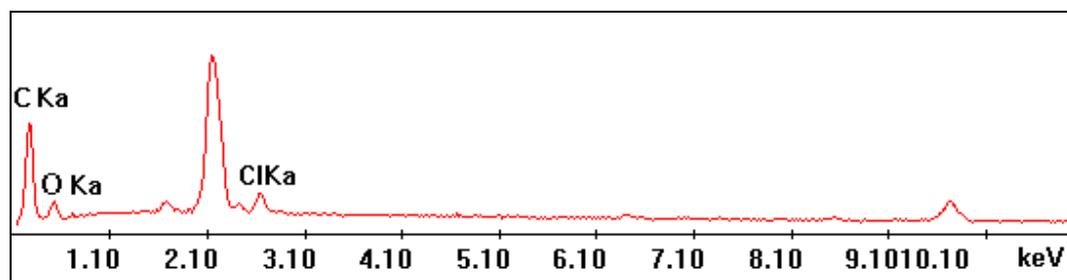


Figura 20 - Análise química qualitativa da amostra nova de poliuretano por EDS

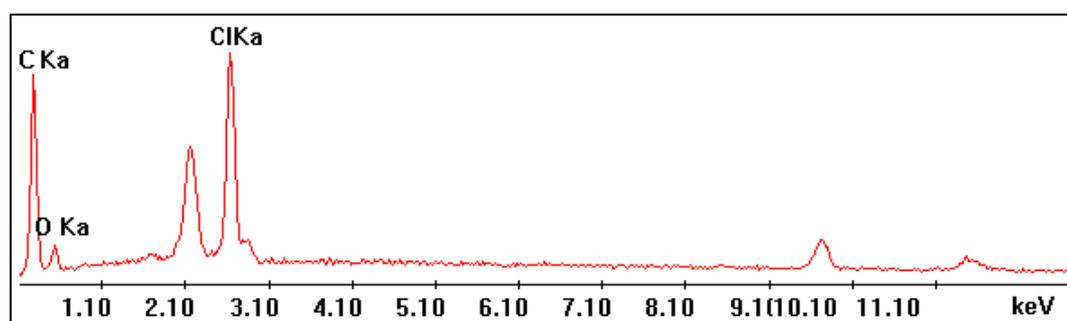


Figura 21 - Análise química qualitativa da amostra usada de poliuretano por EDS

Como esperado, foram encontrados picos relativos ao cloro para ambas amostras (região próxima a 2.60keV). O cloro é proveniente, conforme explicado na seção 3.2, *Poliuretano*, dos agentes de expansão empregados na injeção do isolamento térmico. Além disso, foram encontrados picos relativos ao carbono e oxigênio. Não foram encontrados picos relativos ao nitrogênio, também presente na estrutura do poliuretano, por se tratar de um elemento muito leve para ser identificado pelo aparelho utilizado. Os picos não discriminados nos espectrogramas (próximos a 2.10 e 9.70keV) são relativos ao ouro utilizado para metalização das amostras.

Como não foram tomados cuidados quanto à preparação e metalização das amostras, não é possível relacionar a altura dos picos com a concentração de cada elemento.

Confirmando a composição do poliuretano, a figura 22 apresenta o resultado da análise de espectroscopia de infravermelho (FTIR):

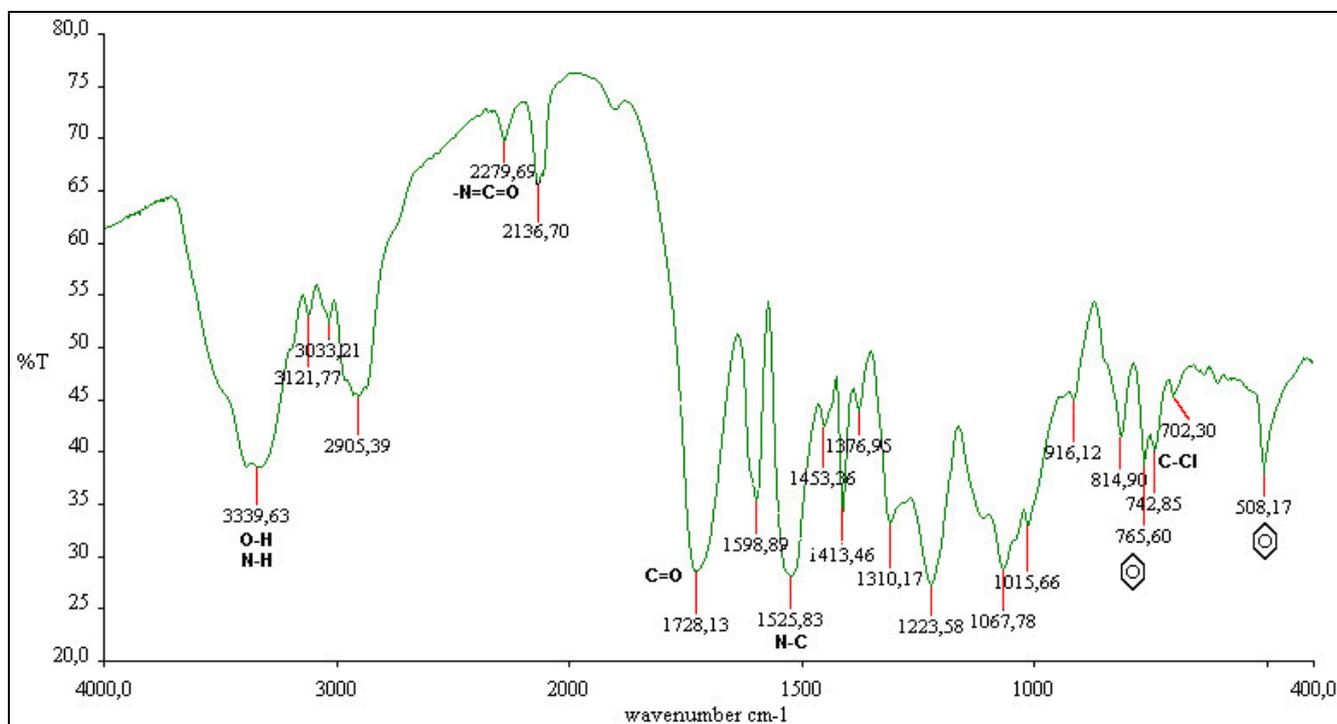


Figura 22 – Espectrograma FTIR - amostra nova de poliuretano

O objetivo da análise de infravermelho não foi a completa caracterização do polímero, mas a verificação de que a composição era realmente poliuretano. Assim, somente as principais bandas de absorção foram discriminadas, como se pode ver na figura 22.

No item 3.2, *Poliuretano*, foi apresentada a estrutura genérica de um poliuretano, além das estruturas dos principais isocianatos comerciais, o TDI e o MDI. As bandas mais importantes para a identificação do poliuretano são a ligação C=O ($1728,13\text{cm}^{-1}$), N-C ($1525,83\text{cm}^{-1}$) e N-H ($3339,63\text{cm}^{-1}$). Essa última também pode ter sido causada pela ligação O-H, presente em alguma parte de polioliol não-reagido. Bem à direita no espectrograma encontram-se bandas provavelmente causadas pelos anéis benzênicos e pela ligação C-Cl presente nos gases de expansão (CFC ou HCFC). A banda em $2279,69\text{cm}^{-1}$ é

muito provavelmente devida à ligação $-N=C=O$, presente em alguma parte de isocianato não-reagido.

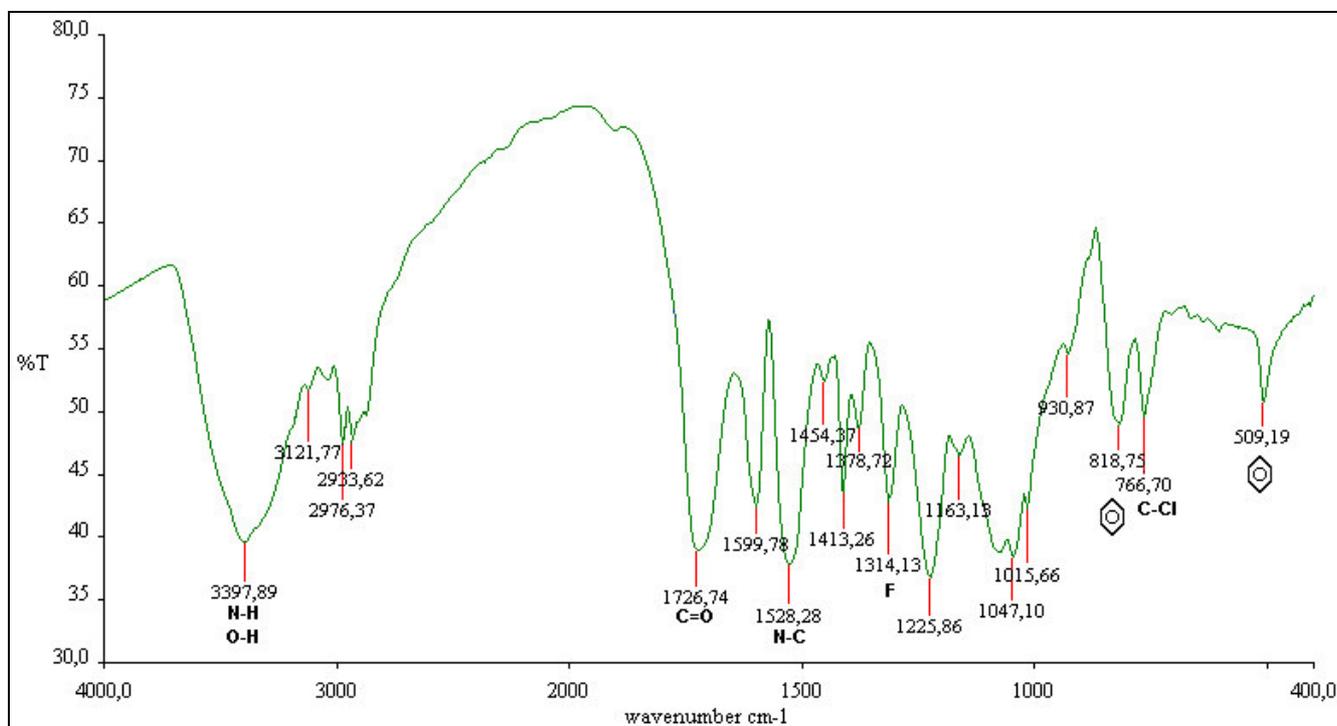


Figura 23 – Espectrograma FTIR - amostra usada de poliuretano

Como se pode perceber na figura 23, o espectrograma da amostra usada é praticamente igual ao da nova. Uma diferença marcante é a ausência das bandas entre 2300cm^{-1} e 2100cm^{-1} . Este fato é muito provavelmente explicado pela ausência de isocianatos não-reagidos, que podem ter volatilizado ao longo da vida útil do poliuretano.

As figuras 24 e 25 apresentam os resultados da análise termogravimétrica:

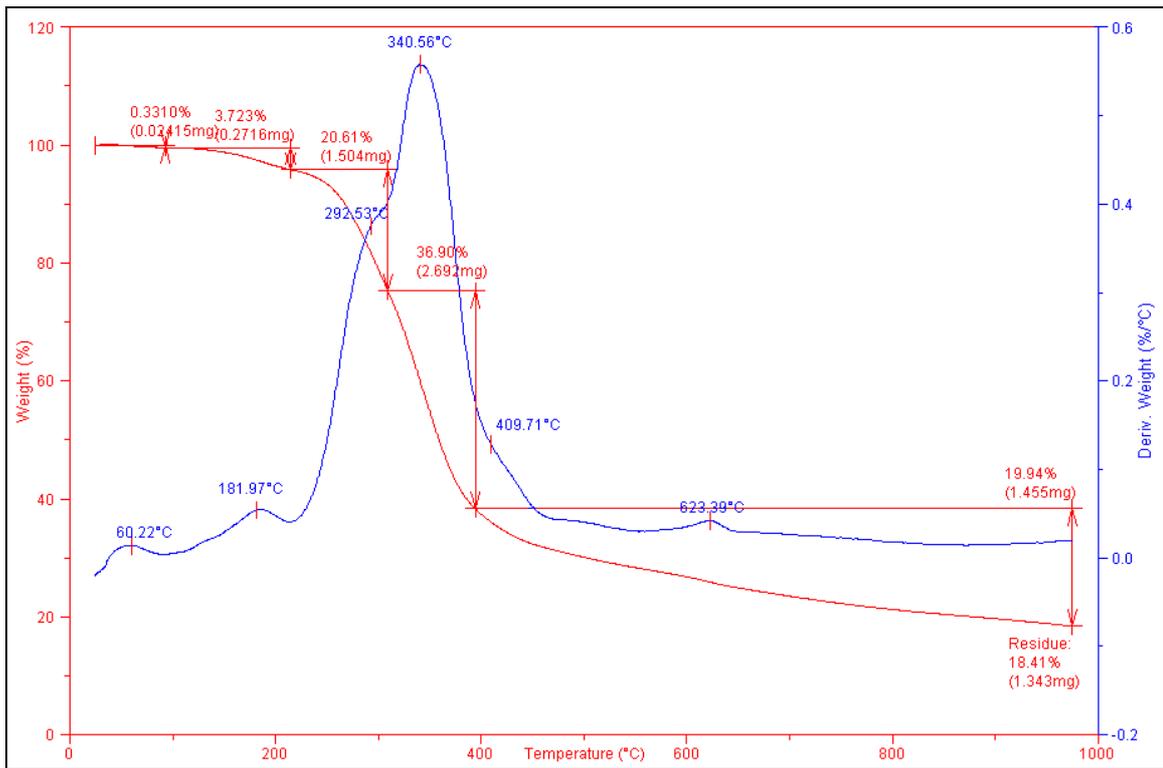


Figura 24 – Análise termogravimétrica da amostra de poliuretano novo

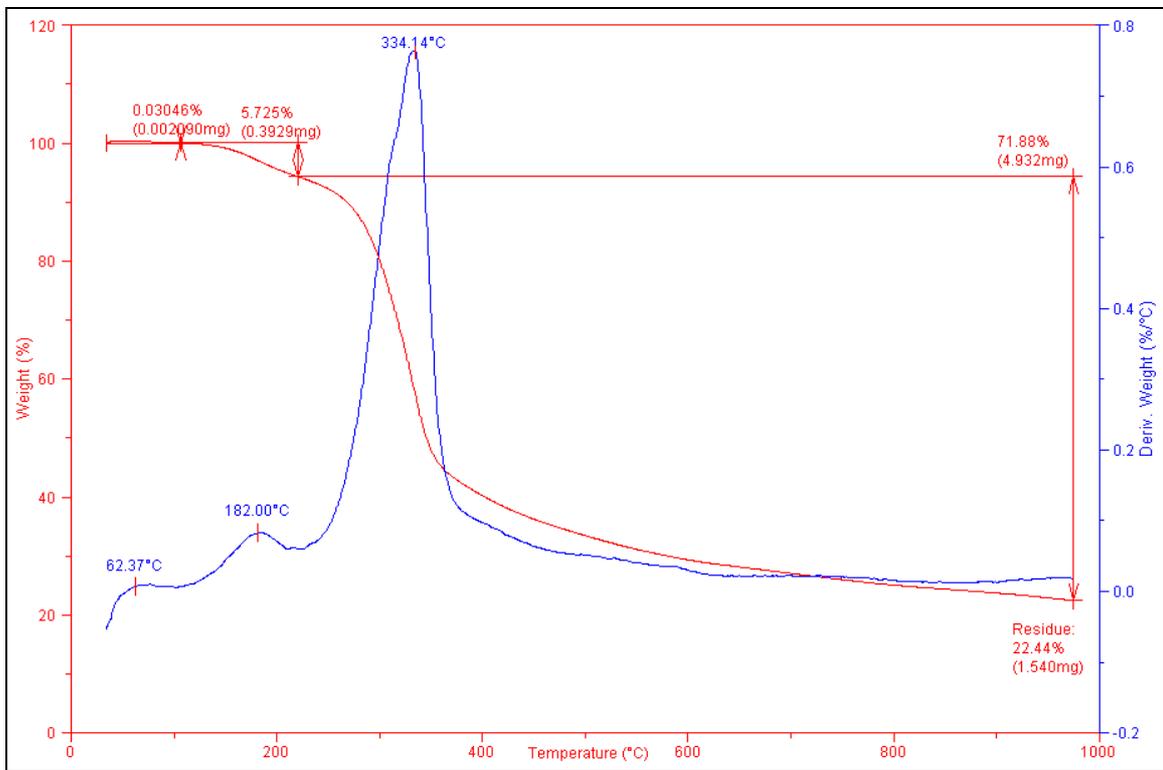


Figura 25 – Análise termogravimétrica da amostra de poliuretano usado

Como se pode perceber a partir dos gráficos, não há diferença significativa no comportamento das duas amostras. O dado mais importante é a perda de massa percebida em uma faixa próxima a 180°C em ambas as amostras. Na amostra nova, a perda foi, conforme indicada, de cerca de 3,7%, enquanto na usada, em torno de 5,7%. Essa perda pode ter sido causada pela liberação de cloretos, que em contato com o aço podem ter causado o fenômeno discutido ao longo deste trabalho. Embora a temperatura seja superior à faixa de trabalho nominal do equipamento, é provável que tenha ocorrido alguma descarga elevando a temperatura a esse patamar.

Seriam necessárias outras análises para comprovar que a perda de massa referida diz realmente respeito à liberação de cloretos. No entanto, se não tivesse sido detectada perda de massa nessa faixa de temperatura, a hipótese aqui proposta teria de ser reconsiderada.

Percebe-se ainda um “ombro” próximo a 290°C no termograma da amostra nova, indicando uma perda de massa de cerca de 20% nesta região. Há alguns componentes, como por exemplo alguns isocianatos, que volatilizam durante a vida útil do isolamento. Assim, é possível detectá-los em uma amostra nova, mas não em uma amostra usada. A presença destes componentes pode ser a explicação para a perda de massa observada.

Comprova-se assim, a partir do conjunto de resultados apresentados, que a corrosão sob tensão no aço do vaso 37V02 foi oriunda da presença de cloretos no poliuretano utilizado para isolamento térmico.

6. CONCLUSÕES

Com base nos resultados das diversas análises efetuadas, pode-se concluir que:

- O fenômeno observado no vaso 37V02 trata-se realmente de corrosão sob tensão fraturante;
- Havia cloretos presentes no isolamento térmico de poliuretano em contato com o equipamento;
- Pode ter havido desprendimento de cloretos com o aquecimento do poliuretano acima de sua temperatura de serviço, sustentando a conclusão de corrosão sob tensão fraturante causada por cloretos em contato com o aço inoxidável.

7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Investigações semelhantes envolvendo isolamento térmico de outro tipo;
- Determinação da concentração máxima de cloretos no poliuretano para evitar uma possível corrosão sob tensão;
- Determinação do tipo de composto liberado na decomposição do poliuretano observada em torno de 180°C na análise termogravimétrica;
- Detalhamento dos espectrogramas FTIR;
- Investigação de métodos para evitar o problema de corrosão sob tensão causada por poliuretano na indústria.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Painter, P.C.; Coleman, M. M. Fundamentals of Polymer Science - An Introductory Text, 2nd Edition. Technomic, Pensilvânia, EUA, 1997.
2. Vilar, Walter Dias. Química e Tecnologia dos Poliuretanos, 3^a Edição. Vilar Consultoria, Rio de Janeiro, 2002.
3. Soares, M. M. Curso Sobre Materiais Refratários e Isolantes Térmicos. Copesul, 1998.
4. www.infomet.com.br, em 08/11/2003.
5. American Society for Testing and Materials. Standard Specification for Heat-Resisting Chromium and Chromium-Nickel Stainless Steel Plate, Sheet, and Strip for Pressure Vessels, A240.1996 Annual Book of ASTM standards volume 01.03.
6. Askeland, D. R. The Science and Engineering of Materials, Third Edition. PWS, Boston, EUA, 1994.
7. Metals Handbook, Volume 9 - Metallography and Microstructures, 9^a edição. American Society for Metals, EUA, 1989.
8. Gentil, V. Corrosão, 3^a edição. LTM, Rio de Janeiro, 1996.
9. Metals Handbook, Volume 10 - Failure Analysis and Prevention,. American Society for Metals, EUA, 1979.
10. Stress Corrosion Cracking, www.corrosion-doctors.org, em 30/11/2003
11. Guides to Good Practice in Corrosion Control - Stress Corrosion Cracking. National Physical Laboratory, Inglaterra, 2000.
12. Metals Handbook, Volume 13, - Corrosion, 9^a edição. American Society for Metals, EUA, 1979.
13. Uhlig, H. H. Corrosion and Corrosion Control - An Introduction to Corrosion Science and Engineering. Third Edition. John Wiley & Sons, EUA, 1985.