

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Dissertação de Mestrado

“Reposição de espessura por soldagem em tubos de caldeira de recuperação e seu efeito nas propriedades mecânicas, metalúrgicas e de corrosão”

Autora: Camila Pontes Pena
Orientador: Paulo José Modenesi

Abril/2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Camila Pontes Pena

**REPOSIÇÃO DE ESPESSURA POR SOLDAGEM EM TUBOS DE CALDEIRA
DE RECUPERAÇÃO E SEU EFEITO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS,
METALÚRGICAS E DE CORROSÃO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Universidade Federal
de Minas Gerais

Área de Concentração: Metalurgia de Transformação
Orientador: Paulo José Modenesi

Belo Horizonte
Universidade Federal de Minas Gerais
Escola de Engenharia

2016

P397r

Pena, Camila Pontes.

Reposição de espessura por soldagem em tubos de caldeira de recuperação e seu efeito nas propriedades mecânicas, metalúrgicas e de corrosão [manuscrito / Camila Pontes Pena. - 2016.
xiv, 88 f., enc.: il.

Orientador: Paulo José Modenesi.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais,
Escola de Engenharia

Anexos: f. 88.

Bibliografia: f.85-87.

1. Engenharia metalúrgica - Teses. 2. Metalurgia de transformação - Teses. 3. Caldeiras - Soldagem - Teses. 4. Caldeiras - Corrosão - Teses. I. Modenesi, Paulo José. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 669(043)

À minha mãe pelo exemplo de vida, sobretudo
de luta, independência e honestidade.

AGRADECIMENTOS

Ao ISQ Brasil, em especial aos meus diretores Gonçalo Pimentel e Ricardo Caldeira pela confiança e incentivo para a realização desse projeto e também à minha equipe RBI pelo companheirismo e entendimento durante as minhas ausências. A todos os demais colaboradores da empresa que não mediram esforços para me auxiliar nos ensaios e recolha de amostras.

À Cenibra, particularmente ao Flávio Paoliello pela oportunidade de desenvolver esse trabalho e também pelo fornecimento dos materiais e apoio técnico.

Ao responsável e aos funcionários do LABMAF da BRASKEM UNIB1-BA pela grande ajuda na preparação das amostras.

Aos alunos do laboratório de Metalografia do DEMET/UFMG pela enorme ajuda e pela disponibilidade constante em me auxiliar nos ensaios.

Ao professor Dagoberto Santos pelo constante apoio e à Patrícia Azevedo pelo carinho, amizade e ajuda no MEV.

Ao professor Paulo Modenesi pela dedicada orientação, apoio técnico e sugestões apresentadas.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1 Caldeira de recuperação química	5
3.2 Corrosão e proteção.....	14
3.3 Influência do processo de soldagem	22
3.4 Reposição de espessura por soldagem	24
4. METODOLOGIA.....	28
4.1 Introdução	28
4.2 Materiais e equipamentos.....	28
4.2.1 Materiais	28
4.2.2 Equipamentos	34
4.3 Procedimento Experimental	34
4.3.1 Preparação das Amostras.....	34
4.3.2 Análise química do aço por espectrometria óptica.....	34
4.3.3 Macrografias.....	35
4.3.4 Microscopia	35
4.3.5 Medição de dureza Vickers	35
4.3.6 Ensaio de corrosão.....	36
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	38
5.1 Introdução	38
5.2 Análise química por espectrometria óptica	38
5.3 Caracterização por macrografia	40
5.4 Caracterização microestrutural.....	41
5.4.1 Metais Base	41
5.4.2 Soldas	45
5.4.3 Outros aspectos.....	65
5.5 Dureza	66
5.6 Ensaio de corrosão	69
6. CONCLUSÕES	81
7. RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS.....	83

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	84
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85
10. ANEXOS	88

LISTA DE FIGURAS

Figura 3-1 - Caldeira de recuperação de uma planta de celulose (ISQ BRASIL, 2014)..	5
Figura 3-2 - Diagrama esquemático simplificado da polpação <i>kraft</i> (GUIMARÃES, 2013).	6
Figura 3-3 - Processo <i>Kraft</i> (TRAN e VAKKILAINNEN, 2012). Adaptada.	6
Figura 3-4 - Representação esquemática simplificada da estrutura do licor preto (CARDOSO <i>et al.</i> , 2009). Adaptada.	8
Figura 3-5 - Diagrama esquemático dos processos ocorridos na parte baixa da fornalha (VAKKILAINEN, 2007) Adaptada.....	10
Figura 3-6 - Reação água-smelt e outras reações de grande liberação de energia como explosivos e sódio em água (DECAIGNY, 2013). Adaptada.....	12
Figura 3-7 - Registros de explosão em caldeiras de recuperação nos Estados Unidos e no Canadá do Comitê da BLRBAC desde 1960 (GRACE, 2012).....	12
Figura 3-8 - Explosões em caldeira de recuperação na América do Norte (BLRBAC, 2007).	13
Figura 3-9 - Tubos pinados da fornalha de uma caldeira de recuperação química (ISQ BRASIL, 2014).	15
Figura 3-10 - Camada espessa de smelt solidificado mantida sobre os tubos com pinagem protetora (PAOLIELLO <i>et al.</i> , 2005).	15
Figura 3-11 - Pinos corroídos (ISQ BRASIL, 2014).	16
Figura 3-12 - Tubos de área repinada conforme procedimentos corretos (PAOLIELLO <i>et al.</i> , 2005).	17
Figura 3-13 - Reações inorgânicas em uma caldeira de recuperação (PÖYRY, 1992)..	18
Figura 3-14 - Reposição de espessura por soldagem feita em uma caldeira de recuperação (ISQ BRASIL, 2014).	27
Figura 4-1 - Esquema geral do procedimento experimental.....	28
Figura 4-2 - Amostra 1: Tubo novo sem pinos.....	30
Figura 4-3 - Amostra 2: tubo usado com pinos que estava em operação na caldeira sem a reposição de espessura.	31
Figura 4-4 - Amostra 2: detalhe transversal.....	31
Figura 4-5 - Amostra 2: detalhe de onde foi feito o corte para o embutimento.....	31

Figura 4-6 - Amostra 5: tubo usado da caldeira de recuperação com pinos onde foi feita a reposição da espessura por soldagem dentro da caldeira e que continuou em operação durante mais 1 ano.	32
Figura 4-7 - Amostra 5: detalhe transversal.....	32
Figura 4-8 - Amostra 5: detalhe de onde foi feito o corte para o embutimento.....	32
Figura 4-9 - Amostra 3: tubo novo da Amostra 1 que serviu de corpo de prova para fazer a reposição de espessura por soldagem.....	33
Figura 4-10 - Amostra 4: tubo usado da Amostra 2 que serviu de corpo de prova para fazer a reposição de espessura por soldagem.....	33
Figura 4-11 - Aspecto do licor preto forte....	37
Figura 5-1 - SD-A: macrografia contendo a região da solda. Ataque: nital 10%. (a) corte transversal (b) corte longitudinal.	40
Figura 5-2 - SD-B: macrografia contendo a região da solda. Ataque: nital 10%. (a) corte transversal (b) corte longitudinal.	41
Figura 5-3 - SD-C: macrografia contendo a região da solda. Ataque: nital 10%. (a) corte transversal (b) corte longitudinal.	41
Figura 5-4 - MB-A: microestrutura no MO. Ataque: nital 2%. (a) 200X (b) 500X.	42
Figura 5-5 - MB-A: microestrutura no MEV. Ataque: nital 2%. (a) 1000X (b) 3000X.	42
Figura 5-6 - MB-B: microestrutura no MO. Ataque: nital 2%. (a) 200X (b) 500X.	43
Figura 5-7 - MB-B: microestrutura no MEV. Ataque: nital 2%. (a) 3000X (b) 5000X.	43
Figura 5-8 - MB-C: microestrutura da região A da Figura 5-3 no MO. Ataque: nital 2%. (a) 200X (b) 500X.....	44
Figura 5-9 - MB-C: microestrutura da região A da Figura 5-3 no MEV. Ataque: nital 2%. (a) 3000X (b) 5000X.	44
Figura 5-10 - SD-A: microestrutura na região B da Figura 5-1 no MO. Ampliação original: 50X. Ataque: nital 2%. (a) corte transversal (b) corte longitudinal.	45
Figura 5-11 - SD-A: microestrutura no MO ao longo do perfil C da Figura 5-1. Ampliação original: 50X. Ataque: nital 2%. (a) corte transversal (b) corte longitudinal.	46
Figura 5-12 - SD-A: microestrutura no MO ao longo do perfil C da Figura 5-1 de baixo para cima para o corte transversal. Ataque: nital 2%. (a) 200X (b) 500X.....	47

Figura 5-13 - SD-A: microestrutura no MO ao longo do perfil C da Figura 5-1 de baixo para cima para o corte longitudinal. Ataque: nital 2%. (a) 200X (b) 500X.....	48
Figura 5-14 - SD-A: microestrutura no MEV ao longo do perfil C da Figura 5-1. Ampliação original: 1000X. Ataque: nital 2%. Corte longitudinal.	49
Figura 5-15 - SD-A: microestrutura no MEV da região inferior do perfil C da Figura 5-1 (C4). Ampliação original: 3000X. Ataque: nital 2%. Corte longitudinal.....	50
Figura 5-16 - SD-A: análise de EDS da solda.	50
Figura 5-17 - SD-B: microestrutura no MO para a região B da Figura 5-2. Corte transversal. Ataque: nital 2%. (a) 50X (b) 100X.	52
Figura 5-18 - SD-B: microestrutura no MO ao longo do perfil C da Figura 5-2. Ampliação original: 50X. Ataque: nital 2%. Corte transversal.	53
Figura 5-19 - SD-B: microestrutura no MO ao longo do perfil C da Figura 5-2 de baixo para cima para o corte transversal. Ataque: nital 2%. (a) 200X (b) 500X.....	54
Figura 5-20 - SD-B: microestrutura no MEV ao longo do perfil C da Figura 5-2. Ataque nital 2%; corte transversal. (a) 1000X (b) 3000X.....	55
Figura 5-21 - SD-B: análise de EDS da solda.	56
Figura 5-22 - SD-C: microestrutura no MO para a região B da Figura 5-3. Ampliação original: 50X. Ataque: nital 2%. (a) corte transversal (b) corte longitudinal.	57
Figura 5-23 - SD-C: microestrutura no MO ao longo do perfil C da Figura 5-3. Ampliação original: 50X. Ataque: nital 2%. (a) corte transversal (b) corte longitudinal.	58
Figura 5-24 - SD-C: microestrutura no MO ao longo do perfil C da Figura 5-3 de baixo para cima para o corte transversal. Ataque: nital 2%. (a) 200X (b) 500X.....	59
Figura 5-25 - SD-C: microestrutura no MO ao longo do perfil C da Figura 5-3 de baixo para cima para o corte longitudinal. Ataque: nital 2%. (a) 200X (b) 1000X.....	60
Figura 5-26 - SD-C: microestrutura no MEV ao longo do perfil C da Figura 5-3. Ataque nital 2%; corte longitudinal. (a) 1000X (b) 3000X.....	61
Figura 5-27 - SD-C: microestrutura no MEV da região C4. Ataque nital 2%, corte longitudinal. 5000X.	62
Figura 5-28 - SD-C: análise de EDS da solda.	62
Figura 5-29 - Amostra 2: microestrutura no MO. Ampliação original: 500X. Ataque: nital 2%; corte transversal. (a) superfície (b) interior.	65

Figura 5-30 - SD-A: dureza ao longo do perfil C.	67
Figura 5-31 - SD-B: dureza ao longo do perfil C.	68
Figura 5-32 - SD-C: dureza ao longo do perfil C.	68
Figura 5-33 - Amostras com a camada de licor antes de colocar no forno.....	69
Figura 5-34 - Amostras após retirada do forno.....	70
Figura 5-35 - Amostras após retirada da camada superficial.....	70
Figura 5-36 - MB-A: (a) antes do forno (b) depois do forno.....	70
Figura 5-37 - MB-B: (a) antes do forno (b) depois do forno.....	71
Figura 5-38 - SD-A (a) antes do forno (b) depois do forno.	71
Figura 5-39 - MB-C e SD-C: (a) antes do forno (b) depois do forno.	71
Figura 5-40 - MB-A: corte transversal no MEV-BEI. (a) 200X antes (b) 200X depois	72
Figura 5-41 - MB-B: corte transversal no MEV-BEI. (a) 200X antes (b) 200X depois	73
Figura 5-42 - MB-C: corte transversal no MEV-BEI. (a) 200X antes (b) 200X depois	74
Figura 5-43 - SD-A: corte transversal MEV-BEI. (a) 200X antes (b) 200X depois	75
Figura 5-44 - SD-C: corte transversal no MEV-BEI. (a) 200X antes (b) 200X depois..	76
Figura 5-45 - SD-A: camada depositada na superfície após permanência no forno (MEV).	77
Figura 5-46 - SD-A: análise de EDS na superfície na solda antes do forno.....	78
Figura 5-47 - SD-A: análise de EDS na superfície na solda depois do forno.....	78
Figura 5-48 - Análise de EDS para o resíduo (pó preto) presente nas amostras após o forno.....	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 3-1 - Composição das amostras de gás coletadas de diferentes locais (SINGH et al. 1999).	19
Tabela 3-2 - Composição das amostras de gás coletadas nas áreas de altas taxas de corrosão e baixas taxas de corrosão (SINGH <i>et al.</i> 2009).	20
Tabela 5-1 - Composição química pela análise de espectrometria óptica.....	39
Tabela 5-2 - Carbono equivalente.....	39
Tabela 5-3 - Valores de dureza para o MB-A.....	66
Tabela 5-4 - Valores dureza MB-B.....	66
Tabela 5-5 - Valores dureza para o MB-C.....	67

LISTA DE NOTAÇÕES

°Be	Graus de Baumé
°C	Graus Celsius
A	Ampère
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BEI	<i>Backscattered electron image</i>
CE	Carbono equivalente
EDS	<i>Energy dispersive spectrometry</i>
ER	Eletrodo revestido
FA	Ferrita acicular
FW	Ferrita de Widmanstatten
FZ	<i>Fusion zone</i>
HAZ	<i>Heat-Affected Zone</i>
HV	Unidade de dureza Vickers
ICZTA	Região intercrítica da ZTA
Kgf	Quilograma-força
MA	Metal de adição
MAG	<i>Metal Active Gas</i>
MB	Metal base
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MIG	<i>Metal Inert Gas</i>
min.	Mínimo
mm	Milímetro
MO	Microscópio Óptico
MPa	Megapascal
MW	Megawatt
N	Newton
GGZTA	Região de grãos grosseiros da ZTA
GFZTA	Região de grãos finos da ZTA
SCZTA	Região subcrítica da ZTA
SEI	<i>Secondary electron image</i>
SS	Sólidos em suspensão
TIG	<i>Tungsten Inert Gas</i>
V	Volt
ZF	Zona fundida
ZTA	Zona termicamente afetada

RESUMO

Uma caldeira de recuperação faz parte do processo de produção de celulose no qual o licor preto é queimado como combustível produzindo um material em fusão, conhecido como *smelt*. Nesse tipo de equipamento existe um alto risco de explosão pela mudança de estado físico da água quando ela entra em contato o *smelt*, devido à furos causados por corrosão externa nos tubos da fornalha. A soldagem localizada para reposição da espessura corroída nestes tubos tende a provocar alterações mecânicas e metalúrgicas no material e pode afetar sua integridade. Este trabalho teve como objetivo avaliar a influência da soldagem para reposição de espessura na estrutura, dureza e resistência à corrosão de tubos da fornalha de uma caldeira de recuperação. Foram utilizadas amostras de tubos com espessura reposta e que continuaram a operar na caldeira, tubos novos e tubos que foram soldados em laboratório. As amostras foram preparadas por metalografia para serem micro e macrofotografadas e foi feita medição da microdureza, análise química dos materiais e um ensaio de corrosão em laboratório para simular o fenômeno da corrosão pelo licor preto dentro da caldeira. Os resultados permitiram concluir que a soldagem do processo de reposição altera a microestrutura dos tubos ao longo de toda a sua espessura. A microestrutura obtida na zona fundida (ZF) e na zona termicamente afetada (ZTA) foi semelhante para as amostras soldadas em laboratório, indicando que a operação na caldeira não influenciou de forma significativa a estrutura das regiões da solda. No entanto, foram observadas diferenças significativas entre estas e a estrutura da solda realizada em campo. A área preenchida com solda resulta num aumento da dureza da região reparada e uma menor tendência de ser atacada por corrosão, quando comparada ao metal base.

Palavras-chave: caldeira de recuperação, soldagem, reposição de espessura, corrosão

ABSTRACT

A recovery boiler is part of the pulp production process in which the burning of black liquor produces a molten material known as *smelt*. There is a high risk of explosion in this kind of equipment because of the phase change of water when exposed to the smelt due to the existence of holes caused by external corrosion in the water-tubes. The execution of weld buildup in corroded portions of such tubes tends to cause mechanical and metallurgical changes in their materials and may affect their integrity. This study aimed to evaluate the influence of weld buildup in the structure, hardness and corrosion resistance of recovery boiler water-tubes. The samples consisted of tubes with weld buildup that resumed operation in the boiler, new tubes and laboratory-welded tubes. They were prepared by metallography and evaluated by means of micro and macro photography, followed by hardness measurements, chemical analyses of the materials and a laboratory corrosion test to simulate the corrosion phenomenon by black liquor inside the boiler. The results led to the conclusion that the weld buildup process changes the microstructure of the tubes throughout their thickness. The laboratory-welded samples presented similar microstructure in the fusion zone (FZ) and in the heat-affected zone (HAZ), indicating that operation in the boiler did not have significant influence on the structure of the weld regions. However, there were considerable differences between them and the weld performed in the field. The area filled with weld has showed an increase in hardness of the repaired region and it has a lower tendency to be attacked by corrosion than the base metal.

Keywords: recovery boiler, welding, weld buildup, corrosion

1. INTRODUÇÃO

Uma caldeira de recuperação é parte integrante do processo *kraft* de produção de celulose na indústria de papel. Neste processo, a madeira é cozida sob pressão em um digestor com uma solução de NaOH e Na₂S (licor branco) formando o licor preto. O licor preto contém a lignina da madeira, materiais orgânicos e compostos inorgânicos e é evaporado para aumentar sua concentração de sólidos. Este licor preto é então queimado como combustível na caldeira de recuperação produzindo um material inorgânico em fusão, conhecido como *smelt* fundido, o qual é rico em carbonato de sódio (Na₂CO₃) e sulfeto de sódio (Na₂S). O *smelt* escorre pelas laterais da caldeira e vai para as bicas da fornalha de onde é transferido para um tanque e adicionada água para formar o licor verde. O licor verde é submetido a uma reação de caustificação para convertê-lo em licor branco e ser utilizado no cozimento da madeira, fechando o ciclo. Por causa da sua função de recuperação de produtos químicos de cozimento, a caldeira é muitas vezes referida como uma caldeira de recuperação química. Além da recuperação de produtos químicos para o processo de cozimento, a caldeira também produz vapor de água pela absorção do calor da queima do licor preto e o vapor é usado para gerar energia elétrica utilizada na própria planta.

A operação e a manutenção de uma caldeira de recuperação química requerem conhecimento e experiência visto que existem alguns riscos envolvidos que podem levar à sua explosão. O tipo de explosão mais comum neste tipo de caldeira é a explosão água-*smelt* que é causada pela mudança de estado físico da água quando ela entra em contato com o *smelt* contido no centro da caldeira. Essa explosão pode ocorrer mesmo se uma pequena quantidade de água for misturada com os sólidos em fusão a alta temperatura. Ela constitui um fenômeno puramente físico de vaporização da água, com aumento de volume abrupto e formação de uma onda unidirecional durante o contato da água com o *smelt* que pode levar a longas paradas para reparo da caldeira. Isso porque todo o *smelt* solidificado deve ser removido antes de acender a caldeira novamente para verificar se os tubos do fundo da fornalha estão sem nenhum dano, o que leva muito tempo e constitui uma grande perda de disponibilidade da caldeira. A principal causa desta explosão é o vazamento de água através de furos causados por corrosão externa

nos tubos da fornalha. Além da questão de segurança, uma falha em um tubo de uma caldeira de 500 MW requer quatro dias para reparo e pode resultar em uma perda de mais de um milhão de dólares além da perda de geração de energia.

Devido ao risco de explosão de uma caldeira de recuperação, resolveu-se estudar de que forma o procedimento de recomposição de espessura de tubos da parede da caldeira por soldagem pode afetar sua integridade. Esse procedimento é realizado com a caldeira parada e sem fluido nos tubos no intuito de recuperar a espessura perdida por corrosão na parte externa do tubo, que está em contato direto com o *smelt* fundido e com o calor da fornalha. Contudo, a aplicabilidade deste procedimento ainda foi pouco estudada, o que reduz a sua confiabilidade. Ressalta-se que qualquer vazamento de água por esses tubos durante a operação da caldeira, seja ele causado por corrosão interna (lado da água) ou externa (lado do *smelt*) pode resultar em um acidente catastrófico de explosão água-*smelt*.

Os procedimentos de soldagem para reposição de espessura são amplamente utilizados na indústria para reparos de equipamentos diversos visto que o tempo de parada de uma planta significa perda de produtividade, receita e lucros, e nem sempre é possível repor o equipamento em tempo hábil para o retorno à operação. A aplicação de uma camada soldada de enchimento pode garantir uma substancial economia e aumento de produção na indústria. Os fabricantes de equipamentos priorizam a substituição de componentes mecânicos para a solução de problemas; já os prestadores de serviços de manutenção acreditam no uso ferramentas inovadoras e tecnologias para fornecer soluções de engenharia envolvendo reparos em campo e *upgrades* de componentes existentes ou melhores métodos de manutenção baseados em ferramental avançado e automação.

No entanto, deve-se levar em conta que qualquer reparo que envolva soldagem tende a provocar alterações mecânicas e metalúrgicas no material. No caso de uma caldeira de recuperação química, essas alterações são ainda mais relevantes devido ao risco de explosão com consequências graves. Historicamente, existem relatos de que explosões em caldeiras de recuperação foram mais frequentes que em outros tipos de caldeira.

Não foram encontrados outros estudos a respeito deste tema utilizando amostras reais de tubos que passaram por este processo de reposição de espessura e que continuaram operando por algum tempo nas caldeiras de recuperação. A ideia deste trabalho de mestrado é utilizar amostras deste tipo que serão fornecidas para estudo. Ressalta-se que este procedimento de reparo é de grande importância visto que nem sempre existem tubos disponíveis para serem substituídos quando é constatada sua perda de espessura, pois são materiais específicos para esta aplicação e de alto custo. Além disso, sua substituição requer uma parada longa da caldeira que reflete diretamente em custos de interrupção da produção. Sendo assim, esse procedimento é de extrema importância e deve ser de alta confiabilidade de forma a garantir a segurança da caldeira de recuperação química e também o mínimo tempo de parada.

Devido a todos estes fatores relacionados ao estado da arte do assunto, na caldeira de recuperação alvo deste trabalho o procedimento de reposição de espessura hoje é realizado com muitas ressalvas exclusivamente na caldeira reserva que não opera 100% do tempo e com prazo até a parada geral seguinte onde os tubos repostos são substituídos. Assim, espera-se que este estudo possa trazer informações relevantes para que esta prática tenha maior confiabilidade e uma consequente utilização mais geral do procedimento.

2. OBJETIVOS

Este trabalho pretende avaliar as consequências do processo de reposição de espessura por soldagem sobre as características mecânicas, metalúrgicas e a resistência à corrosão de tubos de caldeira de recuperação química usados na indústria de celulose. O estudo será feito em amostras de tubos com espessura reposta e que continuaram a operar na caldeira, tubos novos e tubos que serão soldados em laboratório.

A avaliação será feita através da análise de microestrutura, propriedades mecânicas e ensaios de corrosão para levantar informações básicas sobre qual o risco que esses tubos podem trazer à operação da caldeira de recuperação química após terem sido reparados.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Caldeira de recuperação química

Uma caldeira de recuperação química possui um papel essencial dentro de uma planta de celulose, visto que ela é responsável por produzir grande parte da energia da planta funcionando como uma caldeira de vapor, além de recuperar os produtos químicos inorgânicos utilizados no processo e de reduzir os efluentes com potencial poluente, onde faz o papel de um reator químico por ser o local onde as reações de recuperação ocorrem. Esta dupla função faz com que a concepção de uma caldeira de recuperação seja muito complexa e seu funcionamento muito mais complicado do que, por exemplo, o de uma caldeira comum que queima combustíveis convencionais (HUPA, 2012). O vapor produzido através do calor gerado na queima da matéria orgânica é empregado na geração de energia elétrica e em diversos outros usos no processo produtivo. Na Figura 3-1 é mostrada foto de uma caldeira de recuperação.



Figura 3-1 - Caldeira de recuperação de uma planta de celulose (ISQ BRASIL, 2014).

Segundo TRAN e VAKKILAINNEN (2012), o processo de fabricação de polpa de celulose conhecido como *kraft* é o mais utilizado no mundo e produz cerca de 130 milhões de toneladas por ano (Figura 3-2). A capacidade de tratar praticamente todas as

espécies de madeira macia e dura e sua elevada eficiência de recuperação de produtos químicos (cerca de 97%) dá ao processo *kraft*, uma vantagem sobre os outros processos de polpação. No processo *kraft*, cerca de metade da madeira é dissolvida, e em conjunto com os químicos de polpa usados, forma uma corrente de líquido chamado licor preto (Figura 3-3). O licor preto é separado da polpa por lavagem, concentrado em um processo de evaporação e então enviado para a caldeira de recuperação, onde os produtos químicos inorgânicos são recuperados para reutilização, enquanto que as substâncias orgânicas dissolvidas são utilizadas como combustível para gerar vapor e energia.

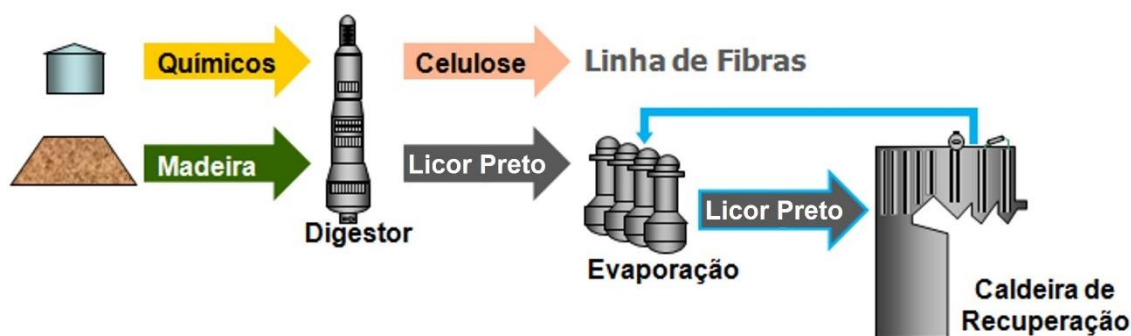


Figura 3-2 - Diagrama esquemático simplificado da polpação *kraft* (GUIMARÃES, 2013).

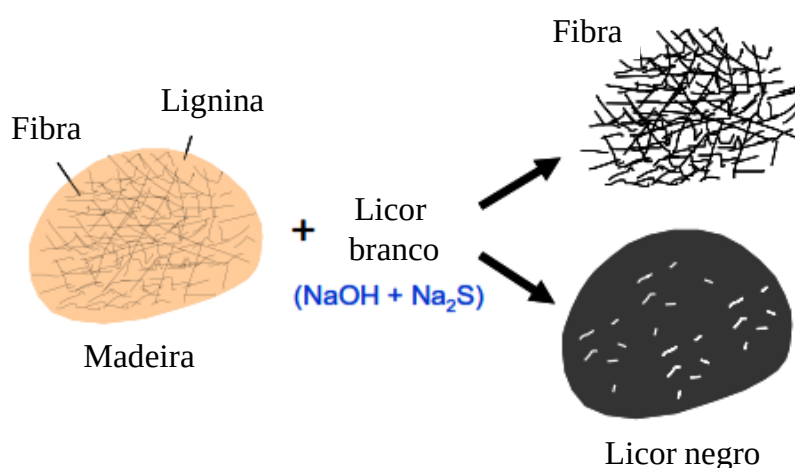


Figura 3-3 - Processo *Kraft* (TRAN e VAKKILAINNEN, 2012). Adaptada.

O licor preto é um subproduto do processo de tratamento químico da indústria de papel e celulose e consiste na mistura de compostos químicos inorgânicos da digestão, resíduos de madeira dissolvida (lignina) e outro tipo de matéria orgânica separada da madeira durante o processo de cozimento. O cozimento é feito em um digestor a 180°C na presença do licor branco que é uma mistura aquosa de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio. A partir do tratamento da madeira no digestor obtém-se uma polpa crua e uma solução escura, chamada de licor preto. De acordo com CARDOSO et al., 2009, o licor preto pode ser considerado uma solução aquosa complexa de matéria orgânica da madeira (lignina, polissacarídeos e compostos resinosos) e de compostos inorgânicos de íons de sais solúveis de carbonato de sódio, sulfeto de sódio, sulfato de sódio, ácido sulfídrico e tiosulfato de sódio (Figura 3-4). Após a concentração do licor preto nos evaporadores, ele é injetado na caldeira de recuperação onde o material orgânico é queimado na fornalha e convertido em compostos gasosos por meio de uma série de etapas como secagem, devolatilização (pirólise), gaseificação e combustão. A queima do carbono ocorre em maior proporção no leito de fundido, no fundo da fornalha. À medida que o carbono é queimado, ou gaseificado, o material inorgânico é fundido e liberado, saindo pela extremidade inferior em forma de uma polpa inorgânica de carbonato de sódio e sulfeto de sódio, chamada em inglês de *smelt*. Posteriormente, o *smelt* é dissolvido para formar o licor verde, que é reagido com óxido de cálcio para converter o carbonato de sódio em hidróxido de sódio e regenerar o licor branco original que foi utilizado no cozimento (EMBRAPA, 2013).

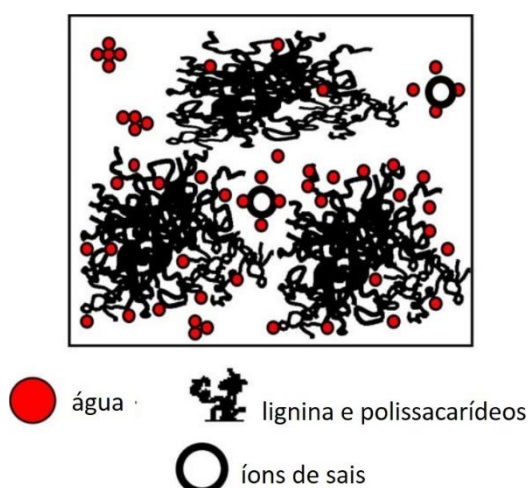


Figura 3-4 - Representação esquemática simplificada da estrutura do licor preto (CARDOSO *et al.*, 2009). Adaptada.

O processo de recuperação *kraft* consiste na restauração dos materiais inorgânicos (hidróxido de sódio e sulfeto de sódio) que foram empregados na queima e cozimento do material orgânico presente no licor preto. As etapas de recuperação dos reagentes químicos inorgânicos abrangem a evaporação e a combustão do licor preto e a caustificação do licor verde. A etapa de recuperação do licor preto pode ser otimizada quando a caldeira de recuperação é alimentada com o licor mais concentrado, o que reduz a emissão de gases poluentes e aumenta a eficiência e segurança do processo. Entretanto, a altas concentrações de sólidos este licor torna-se viscoso e pegajoso, incrustando-se nas paredes dos tubos, mesmo em temperaturas próximas a 100°C. Devido a esses dois fatores, existe uma faixa ótima para a concentração de sólidos conforme é citado em CARDOSO *et al.* (2000).

As paredes da caldeira de recuperação são compostas por tubos onde, internamente, passa a água que será utilizada para gerar vapor através da absorção do calor da queima do licor preto na parte inferior do equipamento. Externamente, esses tubos estão em contato direto com o *smelt* (produto da combustão do licor preto) a altíssimas temperaturas e este provoca corrosão e erosão por ser bastante viscoso. Na parte inferior da caldeira está localizada a fornalha onde o licor preto com cerca de 20% de água é continuamente injetado através de bicos pulverizadores e queimado, gerando o *smelt* que se deposita no fundo do piso. Os bicos de pulverização fazem com que o licor preto

forme gotículas que caem para o fundo da fornalha formando um leito de combustão. Essas gotículas devem ser grandes o suficiente para prevenir seu arraste para as regiões superiores da caldeira, e pequenas o suficiente para que estejam secas antes de atingirem a camada de fundido evitando assim o contato da água com o *smelt*.

Na fornalha também estão localizados os sistemas de entrada de ar primário, secundário e terciário, em três diferentes níveis para a combustão do licor negro. Antes de entrar na caldeira, o ar passa por um sistema de aquecimento para elevar sua temperatura e então é injetado através dos dutos de distribuição ao redor das paredes. O licor preto é admitido na fornalha a uma altura intermediária entre as posições de alimentação de ar secundário e terciário. A injeção de licor é realizada igualmente através das quatro paredes da fornalha de forma que se tenha uma distribuição uniforme do licor aspergido (GUIMARÃES, 2013).

O licor negro queima em estágios sobrepostos, de maneira similar a outros combustíveis sólidos e líquidos. Os quatro principais estágios são a secagem, a desvolatilização (pirólise), a queima do carbono, e a coalescência e reações do *smelt*. A parte orgânica do licor consiste de produtos degradados de lignina, polissacarídeos e alguns extrativos. Quando a temperatura das gotículas se aproxima de 200° C esses produtos começam a sofrer degradação térmica, liberando CO₂, CO, H₂O, H₂S, NO, NH₃, hidrocarbonetos leves, mercaptanas e outros compostos organossulfurados. Esse processo é chamado desvolatilização. O sólido restante contém material orgânico não volátil, principalmente carbono, juntamente com a maioria do material inorgânico (GUIMARÃES, 2013).

Ao final da etapa de desvolatilização cerca de 50% do carbono presente inicialmente no licor se transforma em compostos voláteis. O sólido orgânico restante na partícula passa então a terceira etapa, juntamente com o material inorgânico, onde irá reagir com oxigênio, CO₂ e vapor d'água e se transformará principalmente em CO (monóxido de carbono). No processo o sulfato reage com o carbono, o CO e hidrogênio e é reduzido a sulfeto. A seguir são listadas as principais reações que ocorrem na camada de fundido e no *smelt*.

Na fornalha da caldeira de recuperação uma fração das espécies inorgânicas presente no licor negro é volatilizada. Esses elementos incluem entre outros o Na, K, S, Cl e C, que formam compostos condensáveis no gás de exaustão. De todos os compostos formados, o principal é o sulfato de sódio. Outros compostos tipicamente presentes são carbonatos e cloretos de sódio e de potássio. Nas condições redutoras da parte baixa da fornalha da caldeira o enxofre está presente sob a forma de sulfeto de hidrogênio, e o sódio principalmente sob a forma de hidróxido ou sódio metálico. Com a ascensão dos gases, a combustão se completa e os compostos de sódio e enxofre se transformam e reagem entre si. Os gases de exaustão e o material particulados são produzidos nessas reações que ocorrem na parte superior da fornalha e se completam na região dos superaquecedores (HUPA, 1997). Na Figura 3-5 é mostrado um esquema geral de uma caldeira de recuperação com suas entradas, saídas e processos e resume o que foi descrito anteriormente.

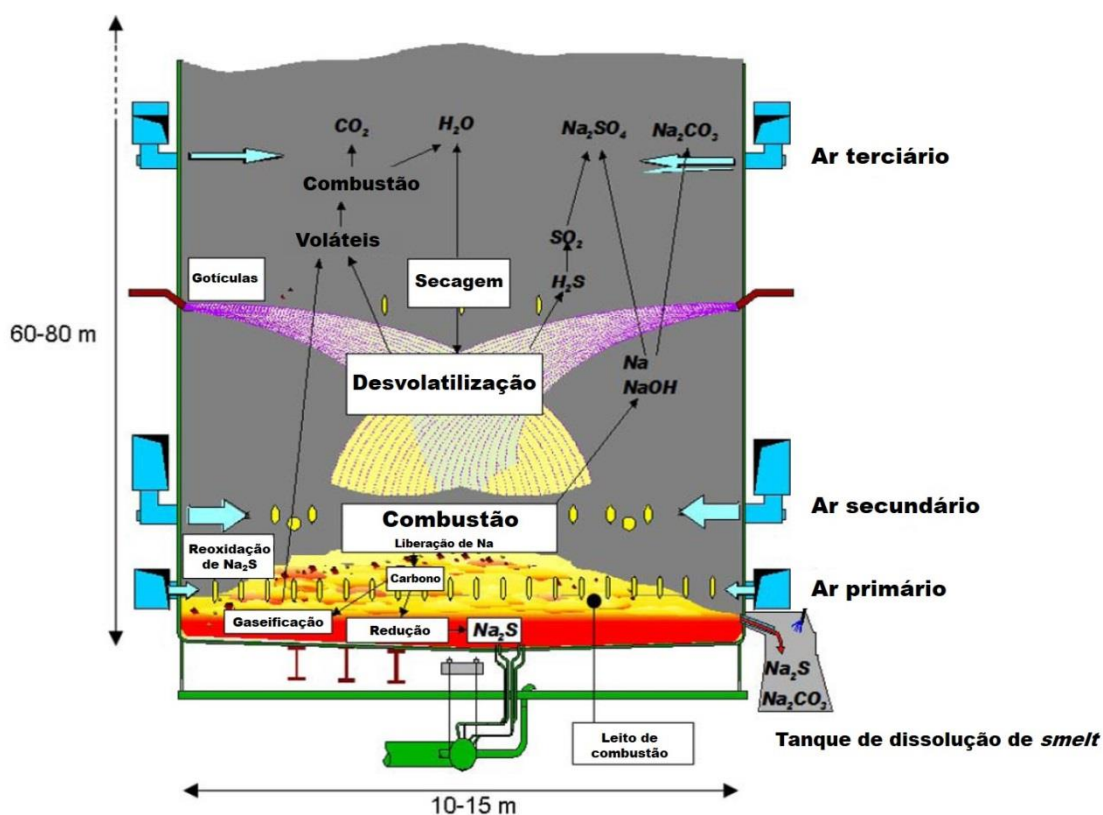


Figura 3-5 - Diagrama esquemático dos processos ocorridos na parte baixa da fornalha (VAKKILAINEN, 2007) Adaptada.

Pelo fato das caldeiras de recuperação serem, ao mesmo tempo, reatores químicos e equipamentos geradores de vapor, sua complexidade operacional e seus riscos potenciais são maiores que os apresentados por caldeiras convencionais. Explosões em unidades de recuperação ocorreram historicamente em número maior que em outros equipamentos de combustão. Isto pode ser creditado ao fato de que as caldeiras de recuperação estão sujeitas não somente a explosões de gases e vapores combustíveis tal como em outros geradores de vapor, mas também a explosões água-*smelt*.

A explosão água-*smelt* é um fenômeno puramente físico, de natureza não combustível, causada pela geração de vapor extremamente rápida que ocorre quando a água e o *smelt* entram em contato. A expansão abrupta e as altas ondas de pressão de 1000 a 10000 kgf/m² (SATHYANATHAN, 2009) podem ser suficientes para deformar uma fornalha e os riscos de danos pessoais e fatalidades podem ser consideráveis. Conforme mostrado na Figura 3-6, a explosão água-*smelt* produz uma pressão muito mais elevada em um tempo muito menor do que as reações provocadas por explosivos (pólvora) e também pela reação entre sódio e água. Esse fenômeno pode ocorrer mesmo com quantidades pequenas de água e tempos de exposição muito curtos (PAOLIELLO, 2007). Assim, é muito importante tomar medidas eficazes para minimizar a probabilidade de ocorrência de uma explosão de caldeira de recuperação.

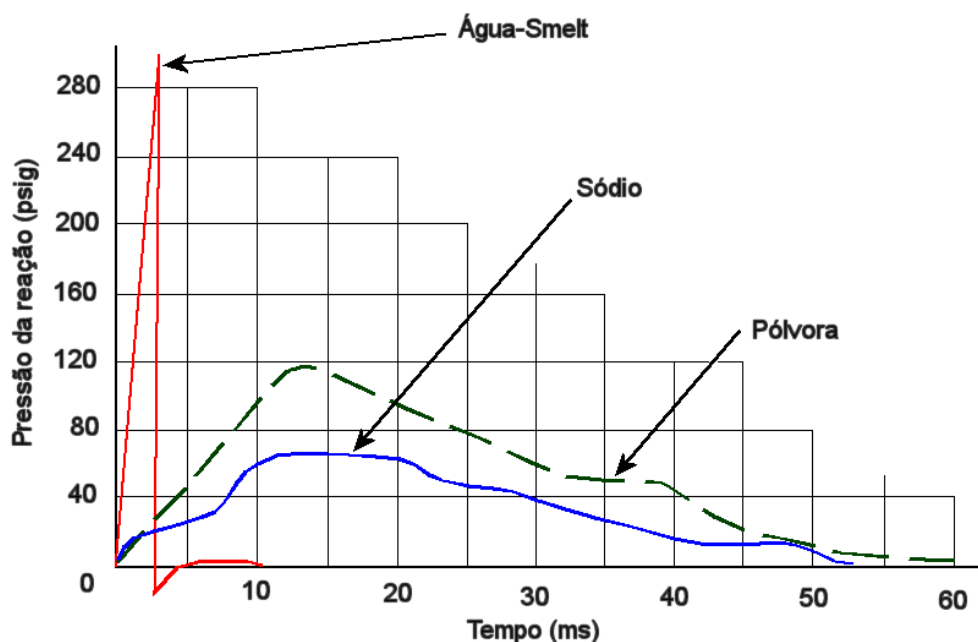


Figura 3-6 - Reação água-smelt e outras reações de grande liberação de energia como explosivos e sódio em água (DECAIGNY, 2013). Adaptada.

A indústria tem feito grandes progressos na redução da frequência das explosões em caldeiras de recuperação, sendo estas muito mais seguras do que eram 30 ou 40 anos atrás, conforme é mostrado na Figura 3-7. A frequência de explosão era de quatro explosões por ano na década de 1960 e 1970 e foi reduzindo até atingir, na década passada, 0,3 por ano (GRACE, 2012).

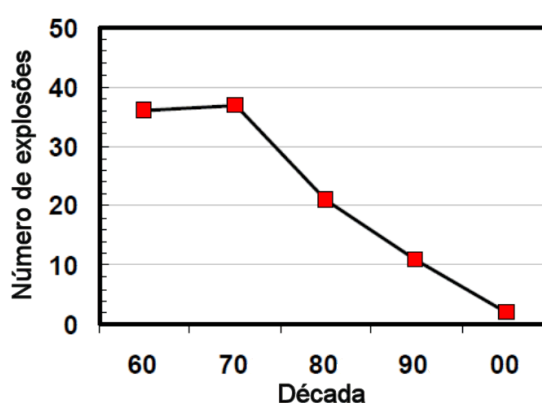


Figura 3-7 - Registros de explosão em caldeiras de recuperação nos Estados Unidos e no Canadá do Comitê da BLRBAC desde 1960 (GRACE, 2012).

A Figura 3-8 mostra que houve uma redução significativa nas explosões de caldeiras na América do Norte ao longo dos últimos anos e apenas quatro registros entre 1994 e

2006. Conforme já mencionado, o principal tipo de explosão em uma caldeira de recuperação é do tipo *água-smelt* evidenciada na Figura 3-8 pela cor vermelha.

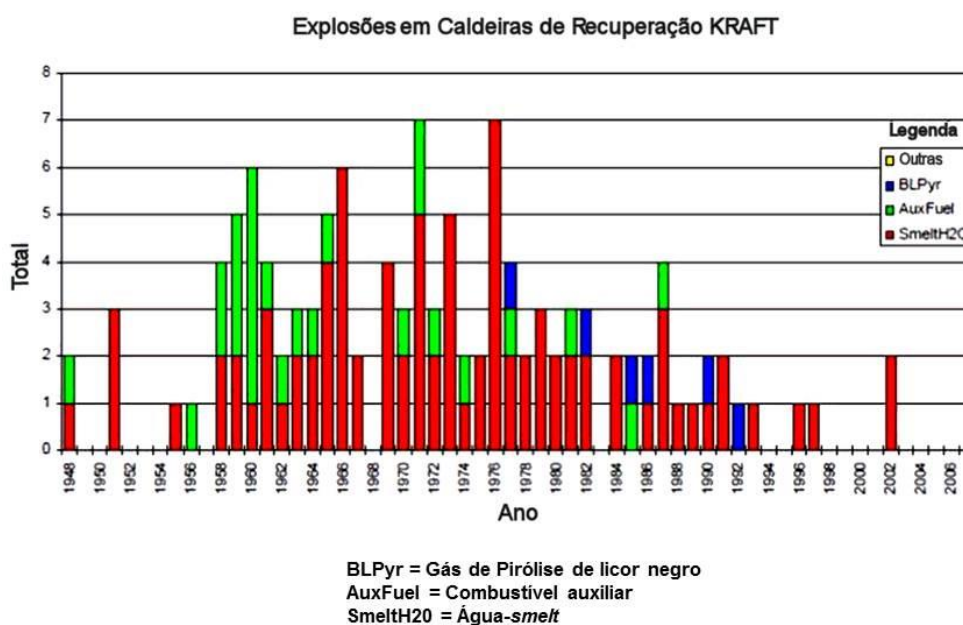


Figura 3-8 - Explosões em caldeira de recuperação na América do Norte (BLRBAC, 2007).

A prevenção de explosões *água-smelt* se baseia em manter os dois componentes separados, mas como o *smelt* faz parte do processo e está sempre presente, a prevenção gira em torno de manter a água em estado líquido fora da fornalha. Historicamente os vazamentos de água através dos tubos são responsáveis por mais da metade das explosões *água-smelt* e 40% do total das explosões em caldeiras. Sendo assim, existe um consenso geral de que os tubos são o fator mais importante na segurança da caldeira. De uma forma geral, a probabilidade e a potencial magnitude de uma explosão aumentam com o tamanho do furo no tubo e depende de sua localização em relação à fornalha (GRACE, 2012).

3.2 Corrosão e proteção

Nas caldeiras de recuperação química a fornalha normalmente é considerada o elemento mais crítico, devido à sua susceptibilidade à corrosão e ao risco inerente de exposições críticas entre água e *smelt*. A parte inferior da fornalha, que é a zona de redução dos compostos inorgânicos do licor preto, possui um ambiente de características corrosivas ainda mais acentuadas que as demais regiões. Por isto, a maioria das caldeiras de recuperação possui algum tipo de proteção contra corrosão dos tubos nesta parte da fornalha. Usualmente esta proteção estende-se do fundo da caldeira até uma altura variável que depende do seu projeto (PAOLIELLO *et al*, 2005). Esta proteção para os tubos pode ser de três tipos: tubos compostos, tubos com *weldoverlay* e tubos pinados.

O sistema de tubos pinados, ou pinagem, que durante muitos anos foi uma tendência predominante na indústria como modalidade de proteção de fornalhas, permanece presente nos dias atuais em um número expressivo de unidades de recuperação em serviço. A Figura 3-9 mostra um banco de tubos contendo estes pinos. Nas fornalhas de tubos pinados, os pinos favorecem a formação e a fixação de uma camada protetora de *smelt* solidificado sobre os tubos que compõem as paredes, interpondo assim uma barreira contra a incidência direta do licor preto e *smelt* a alta temperatura, cujo contato promoveria a corrosão rápida dos tubos de aço carbono desta zona da caldeira (Figura 3-10).



Figura 3-9 - Tubos pinados da fornalha de uma caldeira de recuperação química (ISQ BRASIL, 2014).

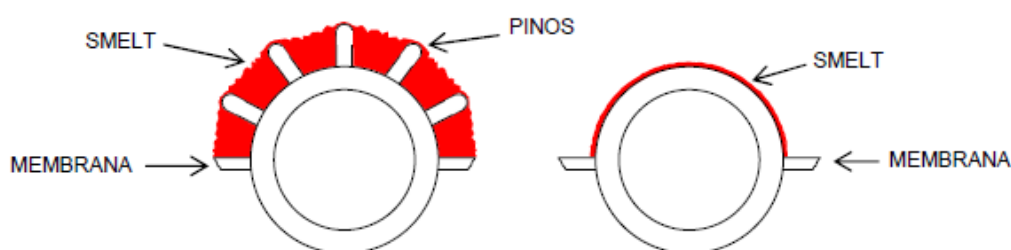


Figura 3-10 - Camada espessa de smelt solidificado mantida sobre os tubos com pinagem protetora (PAOLIELLO et al., 2005).

Entretanto, os pinos se desgastam por erosão e corrosão depois de decorrido certo tempo de campanha da caldeira e vão tomando formas arredondadas e diminuindo seu tamanho, conforme visto na Figura 3-11 em comparação aos pinos mais novos da Figura 3-9. Sua durabilidade está relacionada com a carga da caldeira e a outras variáveis de processo, assim como ao projeto da caldeira. A temperatura da superfície dos tubos da fornalha durante a operação da caldeira estará diretamente relacionada à camada “isolante” de *smelt* solidificado que se forma sobre os mesmos. A espessura desta camada, por sua vez, é governada pelo comprimento dos pinos, seu diâmetro e também o seu padrão de "densidade", ou seja, a quantidade de pinos aplicada por

unidade de área de tubo, na caldeira em questão. Assim, operar uma unidade de recuperação com pinos muito desgastados irá resultar em temperaturas elevadas na superfície dos tubos da fornalha, acelerando o seu desgaste corrosivo. Dependendo das circunstâncias, isto poderá conduzir à falha de tubos, inclusive com consequências catastróficas (PAOLIELLO *et al.*, 2005).



Figura 3-11 - Pinos corroídos (ISQ BRASIL, 2014).

A pinagem dos tubos é feita por soldagem direta com procedimento específico e no caso de repinagem sobre tubos antigos uma prática geral adequada e obrigatória de preparação é o escovamento mecânico sobre os pinos “velhos” e o esmerilhamento do topo dos pinos que estejam com perfil desgastado ou com impurezas de solda de antigas repinagens (Figura 3-12). Áreas que já foram repinadas anteriormente terão uma tendência de ser cada vez mais difíceis de repinar. Isto se deve ao fato de que cada vez que um pino é ressoldado, suas características de transferência de calor serão piores (múltiplas soldas sobrepostas, resultando em impurezas de solda, poros, etc., e também tornando menor a área exposta para soldagem). Isto permite concluir que há um limite teórico de repinagens sucessivas em um dado ponto e após atingir este estado, deve ser considerada a conveniência da troca dos tubos em questão. A área da seção transversal deve ser examinada antes da soldagem. Usualmente uma área plana correspondente a um diâmetro de 50% do original é requerida. O comprimento máximo total admissível

dos pinos, resultante após a repinagem é de 18 mm, acima do qual ocorre a queima acelerada dos mesmos. Portanto, a repinagem prematura produz pinos muito longos e não é considerada uma boa prática (PAOLIELLO *et al.*, 2005).



Figura 3-12 - Tubos de área repinada conforme procedimentos corretos (PAOLIELLO *et al.*, 2005).

De acordo com HUPA (2013), na fornalha da caldeira de recuperação ocorre simultaneamente um grande número de processos físico-químicos, sendo eles:

- Alimentação de ar e sua mistura com os gases da fornalha;
- Alimentação de licor preto e sua dispersão em gotículas;
- Secagem das gotículas de licor preto;
- Pirólise do licor preto e combustão dos gases de pirólise;
- Desgaseificação e combustão do resíduo de combustão;
- Redução dos compostos de enxofre do licor para sulfetos;
- Retirada dos sais fundidos de sulfeto de sódio e carbonato de sódio pelo fundo da fornalha;
- Vaporização de compostos de sódio e enxofre (e, em menor extensão de cloro e de potássio) saindo pela parte superior da fornalha nos gases de combustão.

As diversas reações inorgânicas que ocorrem na caldeira estão mostradas na Figura 3-13.

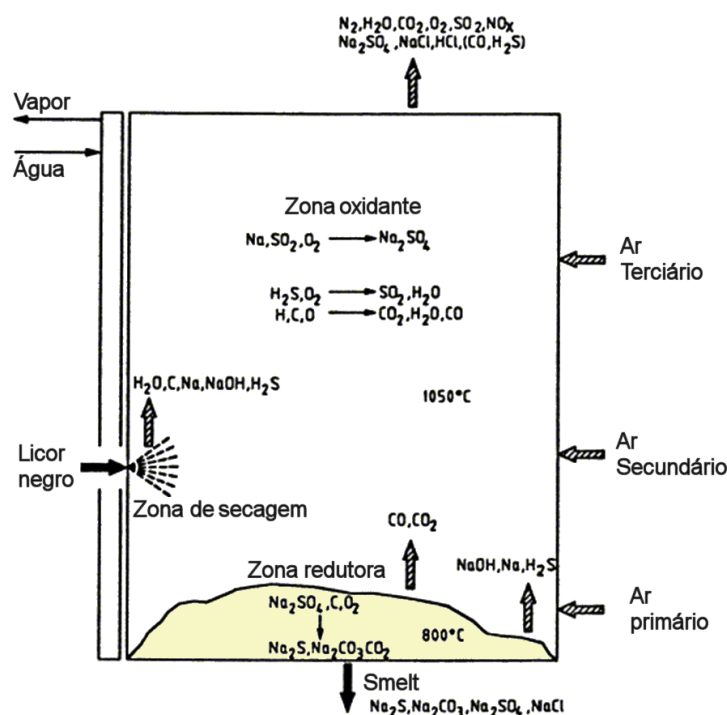


Figura 3-13 - Reações inorgânicas em uma caldeira de recuperação (PÖYRY, 1992).

A corrosão nas paredes de tubos na fornalha da caldeira é devida principalmente à elevada concentração de sulfeto de hidrogênio no gás de combustão (BAUER e LUNDBERG, 1997). Este mecanismo é definido como sulfetação e é influenciado pela presença de vapores de enxofre e gases como o H_2S , segundo TRAN *et al.* (1988). A corrosão é menor quando o tubo está coberto por uma espessa camada de *smelt* congelado, pois este age como uma camada protetora.

SINGH *et al.* (1999) analisaram amostras de gás coletadas em áreas próximas da parede de tubos entre as portas de ar secundário e terciário em uma caldeira em funcionamento. As amostras foram coletadas nas proximidades da parede de tubos de aço carbono com altas taxas de corrosão e foram analisadas por cromatografia gasosa. Os resultados estão resumidos na Tabela 3-1.

Tabela 3-1 - Composição das amostras de gás coletadas de diferentes locais (SINGH et al. 1999).

Espécies gasosas	Composição (%)		
	Na superfície da parede de tubos	2,5cm de distância	30cm de distância
N ₂	24,8	32,9	47,6
CO ₂	29,4	23,9	18,3
CO	7,5	9,1	16,8
H ₂	2,4	2,3	1,5
O ₂	2,9	1	1,1
CH ₄	4	2	0,9
H ₂ S	18	24,2	0,6
SO ₂ /COS	0,2	0,27	0,04
Metil mercaptana	0,17	0,51	0,002

A quantidade de vapor de água (% de H₂O) no ambiente foi excluída dos dados na tabela. Além disso, os autores indicaram que, durante o estudo, o licor preto foi intencionalmente pulverizado sobre as paredes laterais para secagem, conduzindo assim a concentrações mais elevadas de H₂S. Deve notar-se que as amostras não foram recolhidas em equilíbrio; assim, foi detectado oxigênio. Os resultados mostram que a concentração de H₂S foi significativamente reduzida quando a sonda se afastou da circulação de água. O sulfeto de hidrogênio (H₂S) é o principal composto de enxofre gasoso gerado no forno inferior. Outros compostos de enxofre gasosos são metil mercaptana, dimetil sulfeto e dimetil dissulfeto. Estes compostos são frequentemente referidos como gases de "enxofre reduzido total" (TRS).

Após 10 anos, SINGH *et al.* (2009) fez uma caracterização dos ambientes locais em três caldeiras para explicar a corrosão acelerada das paredes de água no meio da fornalha. Portas de amostragem de gás foram instaladas e durante a operação das caldeiras, os gases foram recolhidos e analisados utilizando um cromatógrafo a gás. Em cada caldeira, as áreas com maiores taxas de corrosão tinham concentrações mais elevadas de gases redutores e gases contendo enxofre na superfície da parede de água do que nas áreas de baixa corrosão (Tabela 3-2).

Tabela 3-2 - Composição das amostras de gás coletadas nas áreas de altas taxas de corrosão e baixas taxas de corrosão (SINGH *et al.* 2009).

Espécies gasosas	Composição (%)	
	Áreas com alta taxa de corrosão	Áreas com baixa taxa de corrosão
H ₂	4,52	0,49
CO ₂	5,81	10,13
O ₂	5,19	9,87
CO	5,25	0,71
CH ₄	0,11	0
N ₂	78,7	78,6
H ₂ S	0,131	0,003
COS	0,213	0,0197
CH ₃ SH	0,001	0
(CH ₃) ₂ S	0,0001	0

A corrosão de tubos de aço carbono da parede de tubos de água é causada pela sulfetação de gases de enxofre reduzido, principalmente H₂S. A taxa de corrosão é tipicamente 0,2 mm/ano, mas pode chegar a 0,8 mm/ano (LAI, 2007).

KULAS (1989) estudou a corrosão em tubos de aço carbono cobertos por uma camada de *smelt*. Os experimentos foram realizados com uma sonda refrigerada a ar que foi submersa em um *smelt* fundido, formando uma camada de *smelt* fundido congelado em um cupom de corrosão. O fluxo de calor através do cupom de corrosão era semelhante ao de uma caldeira e a temperatura do metal foi mantida em 320 a 350°C. Quando o material do tubo da caldeira foi exposto a uma camada de *smelt* contendo sulfeto de sódio, sulfato, carbonato e uma pequena quantidade de sulfito, apenas de óxidos de ferro foram formados como produtos de corrosão por sulfetação (Fe₂O₃ e Fe₃O₄). A camada de óxido de ferro era aderente à superfície do metal e protegia contra corrosão. A taxa de corrosão extrapolada a partir dos dados experimentais foi inferior a 0,1 mm/ano, com a temperatura do metal de 320 a 350°C. Quando o material do tubo da caldeira foi exposto a uma camada de *smelt* contendo 0,5 a 1,0% de polissulfeto de enxofre além de sulfeto, sulfato, carbonato e sulfito, o produto de corrosão formado foi sulfeto de ferro (FeS). A temperatura do metal foi de 330 a 350°C e a taxa média de corrosão para as primeiras 12 horas de exposição foi de 1,6 mm/ano. A taxa de corrosão após cerca de 24 horas de exposição era semelhante àquela encontrada que para a

exposição de *smelt* sem polissulfeto de enxofre, inferior a 0,1 mm/ano. Estes resultados sugerem que a corrosão por *smelt* congelado contendo polissulfeto poderia ocorrer com as taxas observadas em caldeiras de recuperação de 0,5 a 1,5 mm/ano.

A corrosão em alta temperatura na presença de sais fundidos é outro mecanismo que pode ocorrer nos tubos da caldeira. Os sais responsáveis pela corrosão são formados durante o processo de queima por uma combinação complexa entre as impurezas do combustível e as substâncias agressivas do ar, sendo o principal sal o sulfato de sódio, Na_2SO_4 . Nesse caso, o sal fundido é o *smelt* proveniente da combustão que se deposita nos tubos e o ataque corrosivo é muito mais agressivo quando comparado com a oxidação seca (sem deposição de material). A corrosão por sais fundidos é caracterizada pela formação de uma camada externa, composta por uma mistura de óxidos geralmente volumosa, porosa e não protetora, assim como a formação de uma zona de corrosão interna predominantemente formada por sulfetos. Consiste de uma reação autossustentada, na qual o enxofre fica livre devido à oxidação seletiva do sulfeto, levando à penetração de enxofre para o interior da liga (TRINDADE, 2013).

Segundo MEYER (2012), o efeito da corrosão em alta temperatura por sais fundidos não é acentuado nos tubos da fornalha de uma caldeira de recuperação. Isso porque o fato de passar água internamente aos tubos facilita a solidificação do *smelt*, formando uma superfície protetora sobre o tubo e evitando a rápida corrosão do metal pelos sais fundidos. Conforme já mencionado, os tubos de aço carbono pinados favorecem a formação de uma camada congelada mais espessa e o *smelt* congelado é pouco corrosivo, enquanto ele permanece sólido na superfície do tubo. No entanto, uma vez que esta camada de *smelt* sofre perturbações ou instabilidades localizadas, é possível o contato direto do *smelt* líquido com os tubos, provocando um superaquecimento do mesmo e falhas graves e prematuras podem ocorrer (LAI, 2007).

De acordo com TRINDADE (2014), uma simulação realista em laboratório do fenômeno de corrosão em sal fundido é muito mais trabalhosa que uma simples oxidação devido aos vários fatores que podem influenciar no mecanismo. Ele não pode ser representado pelas modelagens de equações que descrevem a cinética de outros

tipos de oxidação. Entre as metodologias recomendadas por TRINDADE (2014) para este tipo de corrosão está o teste do spray de sal. Nesta metodologia de teste, o corpo de prova recebe em intervalos de tempo pré-estabelecidos um spray contendo a solução salina desejada. Ele é então colocado no forno na temperatura e atmosfera desejadas.

3.3 Influência do processo de soldagem

Conforme consta em MODENESI *et al.* (2012), a soldagem é caracterizada por um aquecimento localizado da peça, permanecendo o restante desta em temperaturas muito inferiores à temperatura da região aquecida. As regiões aquecidas tendem a se dilatar, mas esta dilatação é restringida pelas partes adjacentes submetidas a temperaturas menores, o que resulta no desenvolvimento de deformações elásticas e plásticas concentradas nas regiões aquecidas. Devido à deformação plástica localizada, ao final do processo de soldagem, tensões residuais permanecem na junta soldada que ainda tende a apresentar mudanças permanentes de forma e de dimensões (distorções). Distorções são observadas de forma relativamente fácil e, por motivos óbvios, devem ser controladas na fabricação com soldagem. Por outro lado, tensões residuais não são visíveis diretamente, mas afetam o comportamento da junta soldada em diferentes aspectos como, por exemplo, levando à formação de trincas e mudanças na resposta à fadiga, à tendência à fratura frágil e à corrosão.

A Zona Termicamente Afetada (ZTA) é a região compreendida entre a linha de fusão – junto ao metal de solda – e o metal de base não afetado, isto é metal cuja microestrutura e propriedades não foram modificadas pelo calor da soldagem. Na soldagem impõe-se, ao metal de base, ciclos térmicos em que o mesmo é submetido a elevadas temperaturas e depois resfriado rapidamente de forma que a ZTA sofre modificações na microestrutura e, por consequência, em suas propriedades mecânicas (SILVA, 2004).

Variações de composição química e alterações metalúrgicas e geométricas resultantes da soldagem podem favorecer o aparecimento de problemas de corrosão, alterando o comportamento do material. Para algumas combinações material e ambiente, tensões residuais de soldagem também favorecem problemas específicos de corrosão. Nestes

casos, falhas prematuras e, eventualmente, catastróficas associadas com problemas de corrosão podem ocorrer em equipamentos ou estruturas, se uma seleção e controle adequados de materiais e procedimentos de soldagem não forem realizados. Problemas de corrosão seletiva em soldas podem tornar-se inevitáveis em certos ambientes devido a diferenças na estrutura metalúrgica e na composição da Zona Fundida (ZF) e do metal de base e à presença de segregação na ZF. Devido à área relativamente pequena da região da solda, a corrosão pode se tornar particularmente importante quando a ZF, ou a ZTA forem mais anódicas do que o restante da estrutura (MODENESI *et al.* 2012).

Na região da solda, as tensões residuais presentes podem atingir um valor próximo ao limite de escoamento do material e, em geral, superior ao limite mínimo para a formação de trincas de corrosão sob tensão. Isto, contudo, não é sempre verdade e, em alguns casos, a formação de trincas pode ser inibida pelo controle do procedimento de soldagem. Em muitos casos, um tratamento térmico de alívio de tensões pode ser realizado após soldagem para reduzir a chance de ocorrência de corrosão sob tensão em aços carbono de forma a evitar corrosão sob tensão em solução de soda cáustica.

Alguns elementos absorvidos da atmosfera do arco podem permanecer em solução sólida no cordão de solda após a sua solidificação. É o caso, por exemplo, do hidrogênio, carbono e nitrogênio no aço. Com a redução da temperatura, a solubilidade desses elementos tende a cair fortemente, podendo ocorrer a formação de precipitados ou a sua permanência como uma solução sólida supersaturada. Em ambos os casos, a ductilidade e a tenacidade do metal de solda são, em geral, prejudicadas (MODENESI *et al.* 2012).

Todos os aspectos citados neste item são problemas que podem ser gerados pela soldagem localizada para reposição da espessura dos tubos e devem ser levados em conta no estudo proposto.

3.4 Reposição de espessura por soldagem

FERREIRA (2012) estudou a reposição de espessura com solda em tubos de caldeira de recuperação de aço carbono (EN 10216-2: P265GH TC2 / St 45.8 III) com 7,1 mm de espessura. Ele utilizou quatro amostras, sendo uma de referência e nas outras três foram feitos rasgos de tamanhos diferentes que depois foram preenchidos com solda utilizando o mesmo processo de eletrodo revestido. Ele concluiu que não existe uma influência significativa do aumento da área de enchimento da solda nas suas propriedades mecânicas. Segundo ele, quanto maior área de enchimento com solda, maior é a tenacidade. A microestrutura obtida após a soldagem manteve-se praticamente a mesma para as três amostras soldadas. Através da medição de tamanho de grão, constatou-se um aumento para as amostras soldadas na ZTA, relativamente à amostra original de referência, como era esperado. Porém, os valores de tamanho de grão apresentaram-se praticamente inalterados entre as várias amostras soldadas, sem uma diferença perceptível. Concluiu-se que o aumento da área preenchida com soldagem, resulta numa melhoria das propriedades mecânicas da região reparada. No entanto, neste estudo o número de amostras analisadas foi reduzido e não foram de tubos que operaram posteriormente em caldeiras. Ele destaca que este procedimento de reparo deve ser avaliado com cuidado, devido à presença de outros fenômenos de degradação ativos, como fissuração por fadiga, corrosão pelo lado da água e superaquecimento do material. A presença de depósitos de cobre ou sinais de superaquecimento do tubo que possam gerar uma deformação da parede do tubo com uma reduzida espessura remanescente e que impossibilite a execução de uma soldagem por arco sem a perfuração do tubo são fatores que impossibilitam a utilização desta técnica de reparo. Outro fator que não foi considerado neste estudo está relacionado com a acentuada deformação das amostras observada após enchimento decorrente das tensões residuais originadas pelo processo de soldagem. Constatou-se que o nível de deformação aumentava significativamente com o aumento da área preenchida com solda. Consequentemente, a alteração geométrica do componente e o nível de tensões residuais deveriam ser objeto de estudo, quanto à sua influência no comportamento com relação à fratura, através de ensaios de fadiga. A fadiga, e em particular a fadiga térmica, é uma das principais causas de

fissuração em operação de tubos de paredes de água em caldeiras de recuperação química (FERREIRA, 2012).

Conforme consta no estudo de DUTRA e FELIPPE (2007), a recuperação por soldagem de superfícies avariadas pode ser realizada de maneiras bastante diversificadas. O critério fundamental de escolha da melhor opção pode ser baseado na qualidade do depósito, especialmente quando a superfície a ser recuperada tem dimensões reduzidas. Nestes casos, a busca por processos mais produtivos pode não representar ganhos substanciais. Se a superfície a ser recuperada tem dimensões apreciáveis e o processo de soldagem é pouco produtivo, a recuperação das superfícies pode não compensar em relação à substituição das partes avariadas por novas. Esta é uma situação que tende a ocorrer mais intensamente com o envelhecimento dos equipamentos. Assim, para que se evite um reparo extenso que significaria mais custos e mais tempo, é altamente desejável que sejam utilizados processos e procedimentos de recuperação bastante produtivos. Essa é a fundamentação para o trabalho de DUTRA e FELIPPE (2007), focado tanto no desenvolvimento de processos e procedimentos de soldagem como no desenvolvimento de sistemas automatizados inéditos. DUTRA e FELIPPE (2007) estudou o desenvolvimento de tecnologias e de equipamentos para a recuperação por soldagem de tubos de parede de água de caldeira de usinas termelétricas. Tendo em vista que a soldagem convencional TIG com varetas é muito lenta e pouco produtiva, as técnicas testadas por eles foram MIG/MAG pulsada e por curto circuito, TIG com alimentação contínua e plasma com alimentação de pó. Pelos resultados obtidos, os autores afirmam que as opções do processo MIG/MAG testadas ofereceram um potencial muito bom de aplicação, sendo que as vantagens identificadas dependeram do tamanho e da localização dos defeitos a serem reparados. Quanto ao processo TIG com alimentação contínua de arame, observou-se uma redução na produção em relação à MIG/MAG, mas um aumento em comparação ao processo TIG convencional. O processo plasma com adição de pó apresentou bons resultados e permitiu a soldagem em posições diferentes da plana, mas os autores citam a necessidade de uma adequação na geometria da tocha para melhorar a sua ergonomia e possibilitar melhor acesso às ondulações dos tubos.

SILVA (2004) estudou a aplicabilidade dos processos de eletrodo revestido (ER) e TIG em relação ao risco de perfuração durante o reparo por deposição de solda de tubulações de transporte de petróleo e gás natural em serviço. Ele concluiu que o processo de soldagem utilizado influencia diretamente na penetração do cordão de solda o que está diretamente ligado ao risco de perfuração durante o reparo da tubulação de transporte de petróleo e gás em serviço. Em relação a este critério o processo TIG apresentou resultados melhores do que o processo eletrodo revestido, além do que este também é um processo vantajoso para minimizar a quantidade de hidrogênio difusível na solda influenciando positivamente para evitar a presença de trincas a frio. Ao comparar os resultados de penetração do cordão de solda, percebe-se que a soldagem TIG com corrente pulsada apresenta melhores resultados do que o TIG com corrente constante por permitir que sejam soldados cordões íntegros com menores valores de energia ocasionando menores valores de penetração e, também, ZTAs menos profundas. Os ensaios de soldagem TIG com corrente pulsada quando comparados aos obtidos com o processo ER, apresentam melhores resultados em relação à penetração do cordão de solda devido aos menores aportes térmicos empregados, o que também gerou menores valores de profundidade da ZTA. Outra vantagem do processo TIG em relação ao processo ER foi a obtenção de maiores valores de reforço do cordão de solda o que resulta em uma maior espessura na superfície reparada. Na soldagem pelo processo ER encontrou-se melhores resultados, quando comparado ao TIG, em relação à largura do cordão de solda o que poderia ser resolvido com o tecimento do cordão de solda. Outro item importante ressaltado por SILVA (2004) é que deve se ter um cuidado especial no reparo de tubulações com espessuras de 3,2 mm, pois mesmo com baixos valores de aporte térmico houve perfuração nelas.

Na Figura 3-14 é mostrada uma reposição de espessura feita em uma caldeira de recuperação de uma planta de celulose. Desde que a espessura residual esteja acima da espessura mínima requerida, a implementação desta técnica evita a substituição integral dos tubos da fornalha da caldeira nas zonas afetadas pela corrosão localizada e pode reduzir os custos com reparo e os tempos de parada.

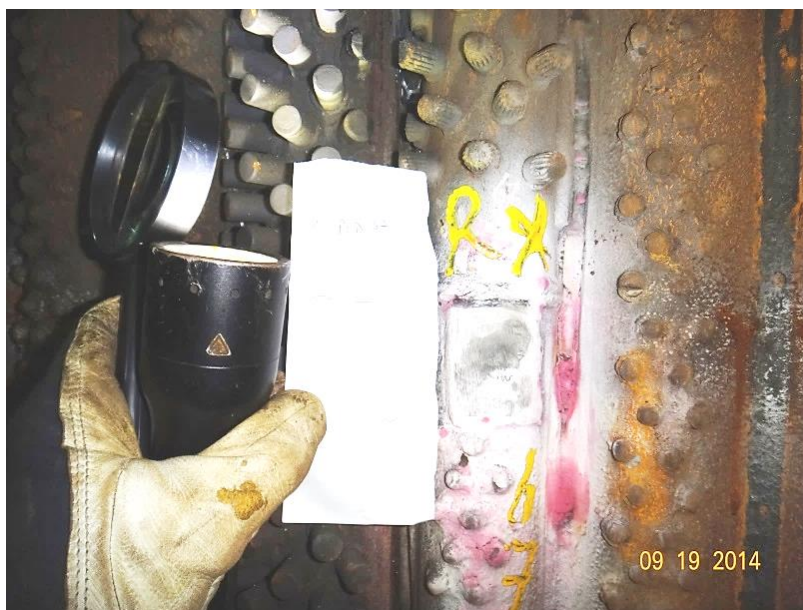


Figura 3-14 - Reposição de espessura por soldagem feita em uma caldeira de recuperação (ISQ BRASIL, 2014).

4. METODOLOGIA

4.1 Introdução

A metodologia adotada no presente trabalho pode ser vista de forma geral no esquema apresentando na Figura 4-1.

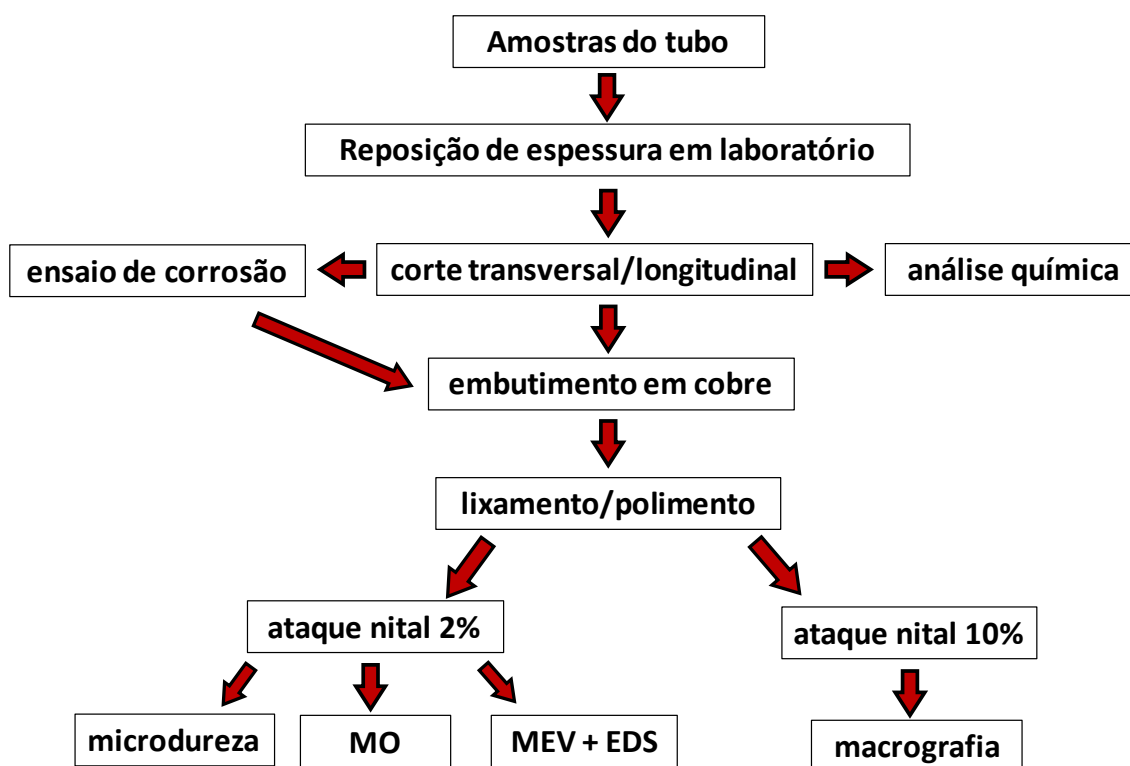


Figura 4-1 - Esquema geral do procedimento experimental.

4.2 Materiais e equipamentos

4.2.1 Materiais

4.2.1.1 Metal base

Neste estudo foram utilizados tubos de aço baixo carbono sem costura da parede de água da fornalha de uma caldeira de recuperação química da indústria de celulose. As características gerais especificadas dos tubos estão listadas a seguir:

- Especificação do material do tubo é ASTM A210 Grau A1 (ASTM, 2012):
 - Composição química: carbono máximo 0,27%, manganês máximo 0,93%, fósforo máximo 0,035%, enxofre máximo 0,035% e silício mínimo 0,10%
 - Limite de resistência à tração: 415 MPa (min.)
 - Limite de escoamento: 255 MPa (min.)
 - Dureza: máximo 79 HRB ou 143 HB.
- Diâmetro: 63,5 mm
- Espessura da parede: 5,0 mm
- Espaçamento entre tubos: membrana de 12,7 mm (0,5”).

4.2.1.2 Consumível de soldagem

Para as soldas de reposição de espessura foi utilizado um eletrodo revestido cujas características estão descritas no procedimento de soldagem do Anexo A no final deste documento e resumidas a seguir:

- Designação: AWS A5.1 E7018
- Designação comercial: ESAB OK48.04
- Diâmetro: 2,5mm
- Tipo de junta: Revestimento de reconstrução
- Posição de soldagem: 2G
- Intensidade de corrente: 75 a 85 A
- Tensão: 20 a 22 V
- Tipo de corrente: Corrente contínua com eletrodo positivo (CC+).

4.2.1.3 Descrição das amostras

As amostras 1, 2 e 5 foram fornecidas por uma empresa fabricante de celulose e as amostras 3 e 4 foram feitas a partir delas, sendo:

- Amostra 1 (A1): tubo novo;

- Amostra 2 (A2): tubo usado que estava em operação há 23 anos na caldeira sem a reposição de espessura;
- Amostra 3 (A3): tubo novo (Amostra 1) que serviu de corpo de prova para a soldagem conforme procedimento mostrado no Anexo A no fim deste documento;
- Amostra 4 (A4): tubo usado (Amostra 2) que serviu de corpo de prova para a soldagem conforme procedimento mostrado no Anexo A no fim deste documento;
- Amostra 5 (A5): tubo usado que estava em operação há 22 anos na caldeira quando foi feita a recuperação da espessura por soldagem dentro da caldeira e que continuou em operação durante mais 1 ano.

As amostras 2 e 5 são provenientes de tubos diferentes da mesma região da fornalha da caldeira, contêm pinos de proteção contra corrosão e essencialmente não existem diferenças esperadas entre estas duas amostras além da reposição que foi feita na A5. Vale ressaltar que a reposição de espessura por soldagem é feita somente na região sem os pinos.

Nas Figuras 4-2 a 4-8 estão apresentadas as 3 (três) amostras recebidas do fabricante de celulose.



Figura 4-2 - Amostra 1: Tubo novo sem pinos.



Figura 4-3 - Amostra 2: tubo usado com pinos que estava em operação na caldeira sem a reposição de espessura.



Figura 4-4 - Amostra 2: detalhe transversal.



Figura 4-5 - Amostra 2: detalhe de onde foi feito o corte para o embutimento.



Figura 4-6 - Amostra 5: tubo usado da caldeira de recuperação com pinos onde foi feita a reposição da espessura por soldagem dentro da caldeira e que continuou em operação durante mais 1 ano.

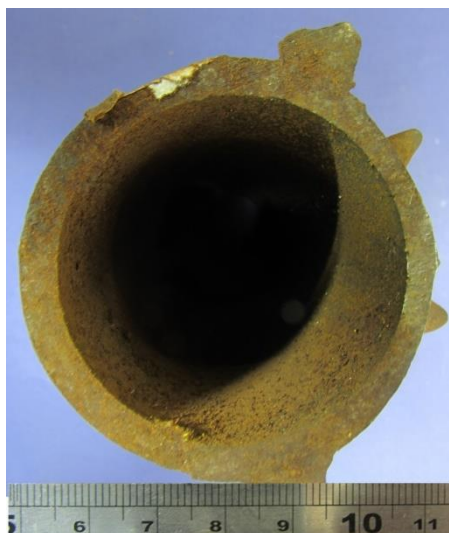


Figura 4-7 - Amostra 5: detalhe transversal.



Figura 4-8 - Amostra 5: detalhe de onde foi feito o corte para o embutimento.

Foram preparadas mais 2 (duas) amostras denominadas Amostras 3 e 4, a partir das Amostras 1 e 2, respectivamente. Nas Amostras 3 e 4 (Figuras 4-9 e 4-10) foi realizado em laboratório o mesmo procedimento de soldagem feito na Amostra 5 que está descrito no Anexo A no final deste documento. Este procedimento é o mesmo utilizado para fazer a reposição de espessura na caldeira.

Para a soldagem os tubos não receberam nenhuma preparação superficial e foi usada uma corrente de 85 A.



Figura 4-9 - Amostra 3: tubo novo da Amostra 1 que serviu de corpo de prova para fazer a reposição de espessura por soldagem.



Figura 4-10 - Amostra 4: tubo usado da Amostra 2 que serviu de corpo de prova para fazer a reposição de espessura por soldagem.

4.2.2 Equipamentos

Os principais equipamentos utilizados neste estudo estão listados a seguir:

- Espectrômetro de Emissão Óptica SPECTROMAXx identificação 159239;
- Câmera Digital CANON modelo Rebel EOS XTi com lente macro;
- Microscópio óptico Leica modelo DM 2500M com lente Leica DFC295;
- Microscópio eletrônico de varredura (MEV) Inspect S50 FEI com recurso EDS Genesis EDAX;
- Microdurômetro Future-Tech Corp modelo FM-700;
- Forno Linn Elektro Term modelo LM-312.06 SO1729.

Estes equipamentos estavam disponíveis no SENAI FIEMG Itaúna e nos laboratórios de Metalografia, Microscopia Eletrônica de Varredura e de Tratamentos Térmicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG.

4.3 Procedimento Experimental

4.3.1 Preparação das amostras

As cinco amostras dos tubos foram cortadas na transversal e na longitudinal, incluindo a região da solda quando aplicável, embutidas em resina contendo cobre, lixadas em diferentes granulometrias até 1000 mesh, polidas com pasta de diamante e atacadas com solução de nital 2% e nital 10% para serem utilizadas nos ensaios posteriores de análise macro e micrográfica.

4.3.2 Análise química do aço por espectrometria óptica

Foi realizada a análise química por espectrometria óptica da região superficial do metal base (MB) das amostras 1, 2 e 5 para validação da composição do aço dos tubos onde foram determinados os teores dos seguintes elementos químicos: C, Mn, Si, Mo, Cr, Al, P, S, Nb, V, Ti, Ni, Cu, N e Fe. As superfícies destas amostras foram lixadas e retificadas para a análise.

4.3.3 Macrografias

As amostras 3, 4 e 5 contendo as soldas foram atacadas com nital 10% e macrofotografadas para visualizar de forma geral as regiões principais da solda.

4.3.4 Microscopia

4.3.4.1 Microscopia Óptica

As cinco amostras do item 4.3.1 foram atacadas com nital 2% e posteriormente observadas com microscópio óptico (MO) para caracterização da microestrutura com identificação dos constituintes presentes. O objetivo principal foi avaliar a MB, ZTA e ZF e verificar as diferenças entre as microestruturas das diferentes regiões em função da condição de cada amostra.

4.3.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

As mesmas amostras preparadas para o MO foram observadas no microscópio eletrônico de varredura (MEV) utilizando elétrons secundários (SEI) para caracterização mais detalhada da microestrutura e para comparar as regiões nas adjacências das soldas.

Além disso o MEV também foi utilizado para análise das amostras do item 4.3.6 antes e após ensaio de corrosão para avaliar a superfície e a formação de óxidos e outros compostos decorrentes da corrosão em alta temperatura.

4.3.5 Medição de dureza Vickers

Foi realizada a medição da microdureza Vickers com o objetivo de identificar possíveis alterações de resistência mecânica entre as diferentes regiões identificadas no microscópio óptico e comparar os tubos com e sem solda, e também o tubo novo e o usado na caldeira. O ensaio foi realizado utilizando-se um microdurômetro onde foram

medidos os valores para o MB (Amostras 1, 2 e 5) e levantado o perfil (MB/ZTA/ZF) nas soldas das Amostras 3, 4 e 5 com carga de 2,9 N. As amostras utilizadas para a determinação deste perfil foram as mesmas preparadas para o MO.

4.3.6 Ensaio de corrosão

Foi realizado um ensaio de oxidação na temperatura de serviço nas Amostras 1, 2, 3 e 5 na presença de licor preto na tentativa de simular o fenômeno de corrosão em sal fundido. O objetivo é avaliar se há alguma alteração com relação à resistência à corrosão na parte com a reposição da espessura e na parte sem esta.

As dimensões das amostras dos tubos foram em torno de 8 cm² de área (4cm x 2cm) e a espessura inicial 5 cm. Foi depositada uma camada de licor preto forte sobre as amostras e as mesmas foram colocadas num forno durante 24 horas a 350 °C que é temperatura máxima na superfície externa dos tubos dentro da caldeira.

O licor preto utilizado foi coletado e fornecido pelo fabricante de celulose com as seguintes características (Figura 4-11):

- Identificação: licor preto forte após tanque de mistura
- Composição: compostos orgânicos da madeira e sais inorgânicos de carbonato de sódio, sulfeto de sódio, sulfato de sódio, ácido sulfídrico e tiosulfato de sódio
- Concentração de sólidos (%SS): 69,82
- Densidade (g/cm³): 1,391
- Densidade Baumé (°Be): 39.



Figura 4-11 - Aspecto do licor preto forte.

Depois de finalizado o ensaio, as amostras foram macrografadas e depois preparadas através de metalografia para serem observadas no MO e MEV.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Introdução

As cinco amostras apresentadas no item 4.2.1.3 foram reorganizadas neste capítulo em termos dos metais base (MB) e das soldas (SD) de forma a representar e discutir melhor os resultados deste estudo.

Os três metais base (MB) classificados para este estudo estão descritos a seguir:

- MB-A: tubo novo das Amostras 1 e 3, representado pela Amostra 1;
- MB-B: tubo usado das Amostras 2 e 4, representado pela Amostra 2;
- MB-C: tubo usado da Amostra 5.

As três soldas (SD) classificadas para este estudo estão descritas a seguir:

- SD-A: solda feita em laboratório sobre o metal base novo (MB-A), representada pela Amostra 3;
- SD-B: solda feita em laboratório sobre metal base usado (MB-B), representada pela Amostra 4;
- SD-C: solda feita em campo sobre metal base usado (MB-C) e que operou por um período de tempo, representada pela Amostra 5.

5.2 Análise química por espectrometria óptica

Os resultados da análise química por espectrometria ótica nos metais base MB-A, MB-B e MB-C estão apresentados na Tabela 5-1.

Tabela 5-1 - Composição química pela análise de espectrometria óptica.

Elemento	Composição (%)		
	MB-A	MB-B	MB-C
C	0,2031	0,1734	0,1871
Mn	0,5828	0,7993	0,8986
Si	0,1305	0,1973	0,2727
Mo	0,0115	0,0072	0,0095
Cr	0,0604	0,0226	0,0427
Al	0,0103	0,0286	0,0327
P	0,0211	0,0278	0,0278
S	0,018	0,0172	0,0141
Nb	0	0	0
V	0,0026	0,0032	0,0033
Ti	0,0013	0,0012	0,0014
Ni	0,043	0,0074	0,0253
Cu	0,1875	0,0039	0,0041
N	0,0076	0,0062	0,0062
Fe	98,6745	98,6679	98,4367
Outros	0,1177	0,0666	0,09

O valor do carbono equivalente de cada uma das amostras foi determinado usando a fórmula recomendada pelo Instituto Internacional de Soldagem (Equação 5.1) e os resultados estão mostrados na Tabela 5-2:

$$CE = \%C + \frac{\%Mn}{6} + \frac{\%Cr + \%Mo + \%V}{5} + \frac{\%Ni + \%Cu}{15} \quad (\% \text{ em peso}) \quad (5.1)$$

Tabela 5-2 - Carbono equivalente.

Amostra	Carbono equivalente (CE)
MB-A	0,331
MB-B	0,314
MB-C	0,350

A composição química encontrada para as amostras na Tabela 5-1 está dentro da esperada pela especificação do tubo (ASTM A210 Grau A1) para o uso destinado.

As amostras de tubos usados possuem um teor maior de Al, Si e Mn, sendo estes teores mais elevados para a amostra que passou por um maior tempo de operação (MB-C > MB-B > MB-A). Por outro lado, o MB-A apresentou o maior teor de carbono. Porém, como os valores de CE são menores que 0,4, pode se dizer que os aços são pouco sensíveis à fissuração pelo hidrogênio, ou seja, não exigem, para as espessuras dos tubos usados, de procedimentos especiais de soldagem, em particular do uso de pré-aquecimento. Essa inferência concorda com o procedimento de soldagem mostrado no Anexo A no final deste documento.

5.3 Caracterização por macrografia

As macrografias das soldas SD-A, SD-B e SD-C estão apresentadas nas Figuras 5-1 a 5-3. As indicações com letras nas figuras estão descritas abaixo:

- Região A: metal base sem influência da soldagem;
- Região B: região da margem da solda na superfície do tubo;
- Perfil C: representado na direção vertical de baixo para cima indicada pela seta que passa pelas regiões de MB, ZTA e ZF. Este foi o perfil usado para a realização das medidas de dureza (item 5.5).

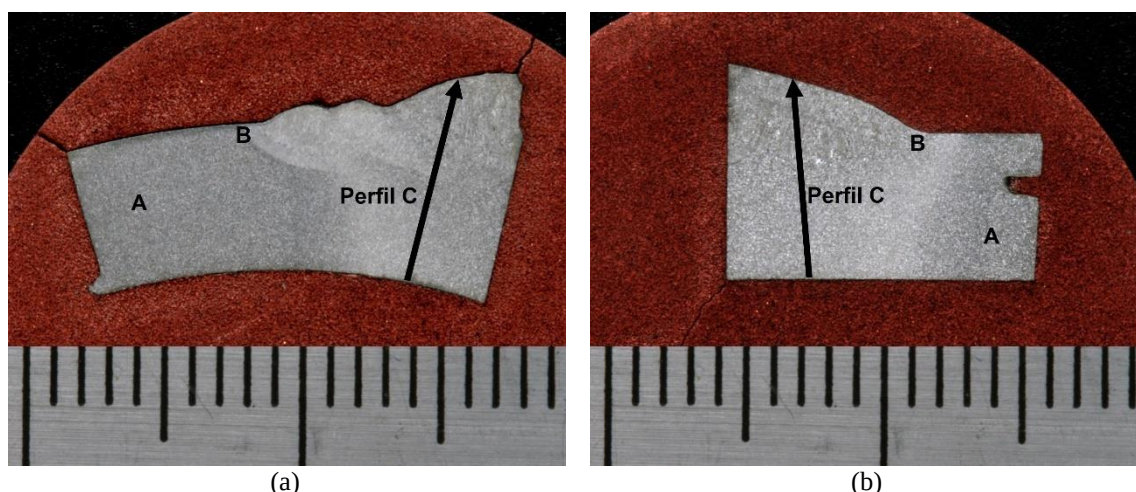


Figura 5-1 - SD-A: macrografia contendo a região da solda. Ataque: nital 10%. (a) corte transversal (b) corte longitudinal.

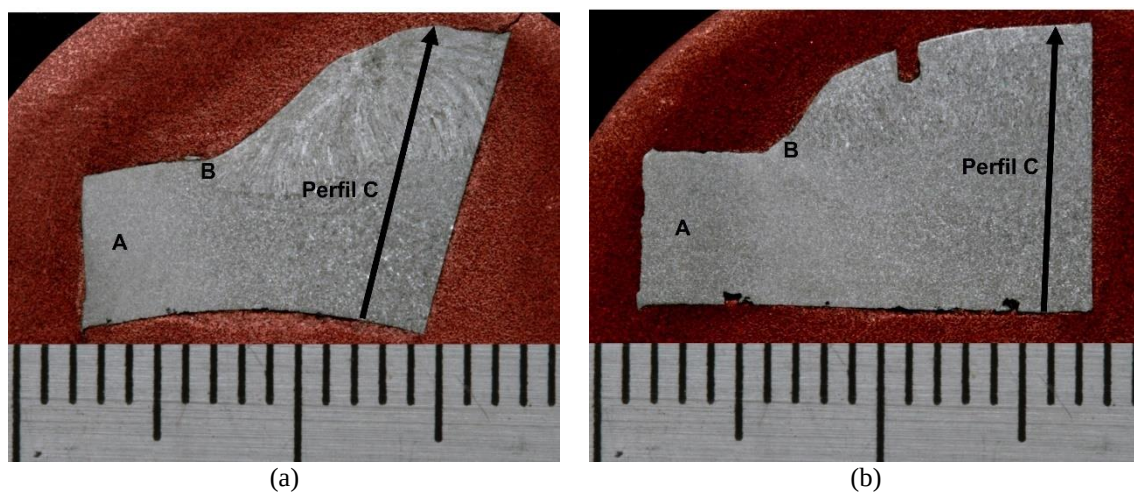


Figura 5-2 - SD-B: macrografia contendo a região da solda. Ataque: nital 10%. (a) corte transversal (b) corte longitudinal.

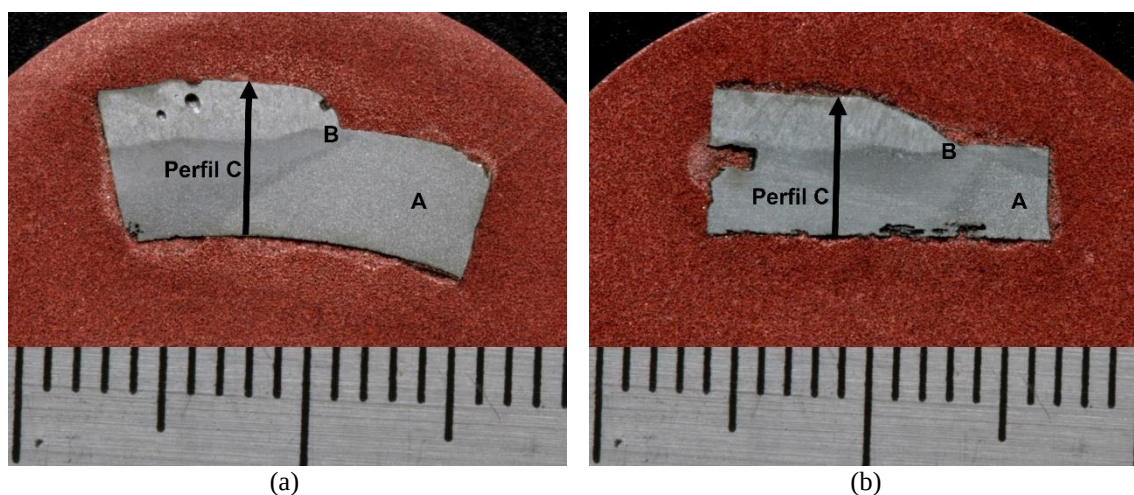


Figura 5-3 - SD-C: macrografia contendo a região da solda. Ataque: nital 10%. (a) corte transversal (b) corte longitudinal.

5.4 Caracterização microestrutural

5.4.1 Metais Base

A Figura 5-4 apresenta a microestrutura do MB-A (Amostra 1) observada no MO e a Figura 5-5 no MEV.

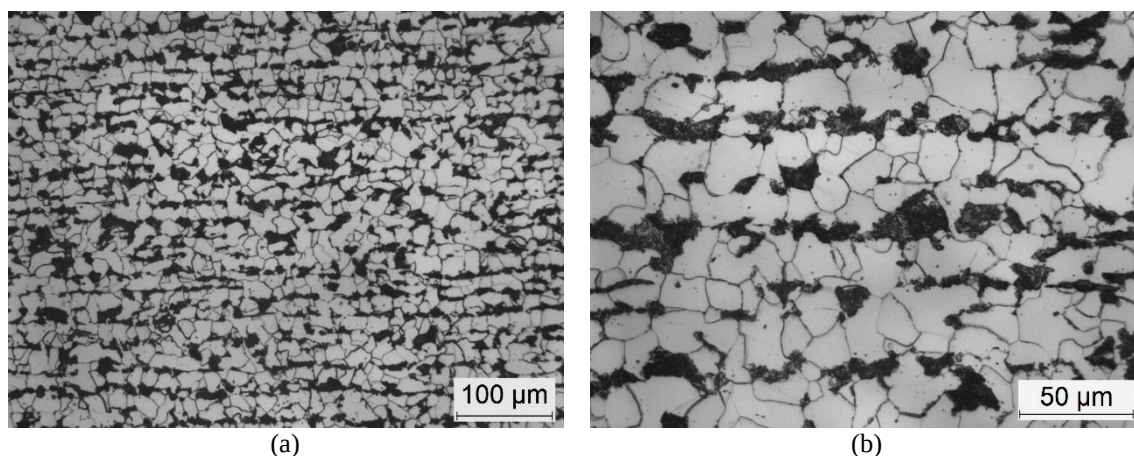


Figura 5-4 - MB-A: microestrutura no MO. Ataque: nital 2%. (a) 200X (b) 500X.

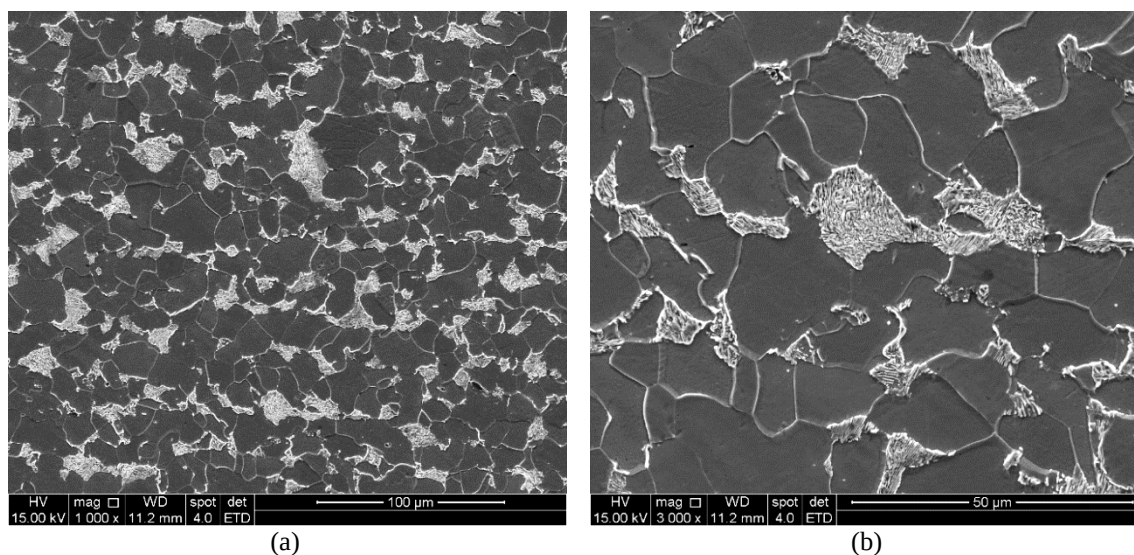


Figura 5-5 - MB-A: microestrutura no MEV. Ataque: nital 2%. (a) 1000X (b) 3000X.

A microestrutura apresentada nas Figuras 5-4 e 5-5 revela a presença de ferrita e perlita com colônias alinhadas paralelamente à direção de conformação dos tubos. Esta estrutura é típica de aços baixo carbono como este utilizado no trabalho.

A Figura 5-6 apresenta a microestrutura do MB-B (Amostra 2) observada no MO e Figura 5-7 no MEV.

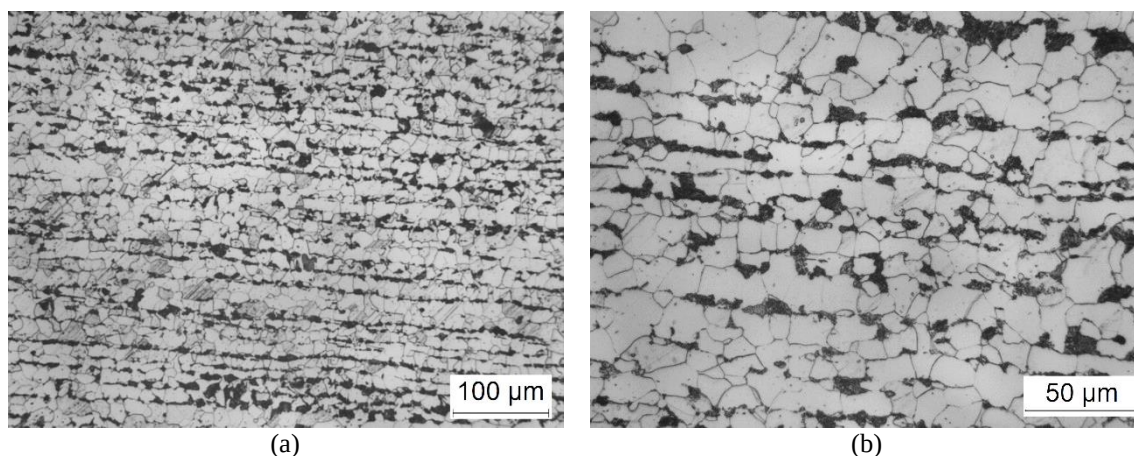


Figura 5-6 - MB-B: microestrutura no MO. Ataque: nital 2%. (a) 200X (b) 500X.

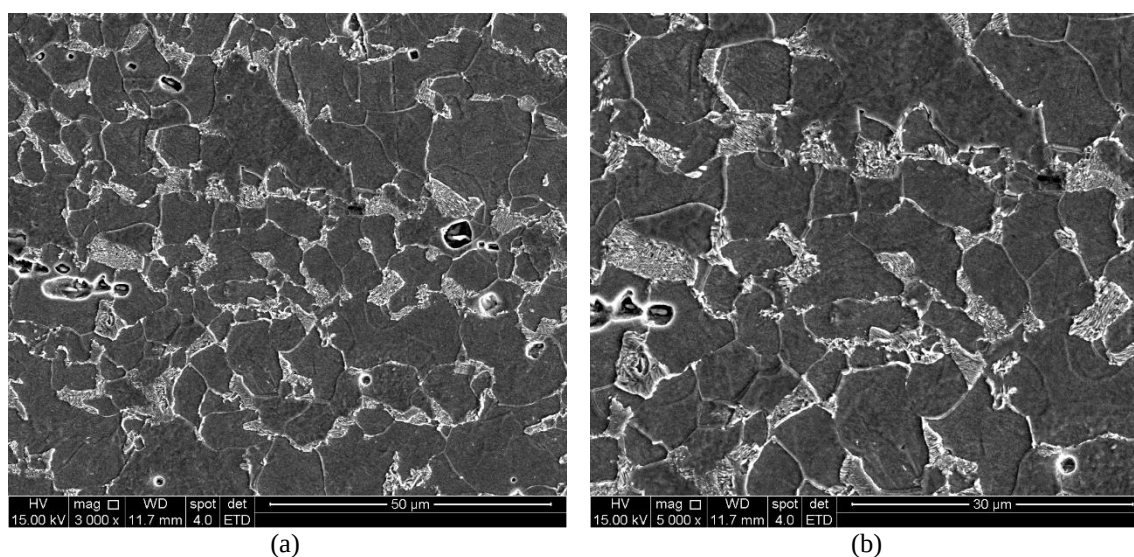


Figura 5-7 - MB-B: microestrutura no MEV. Ataque: nital 2%. (a) 3000X (b) 5000X.

Nas Figuras 5-6 e 5-7 pode ser vista a microestrutura do MB-B com ferrita e perlita. Em comparação com o MB-A, a granulação está mais fina e a perlita com pequenos indícios de esboroamento causada pela operação prolongada por muitos anos dentro da caldeira.

A Figura 5-8 apresenta a microestrutura do MB-C (Amostra 5) observada no MO e a Figura 5-9 no MEV.

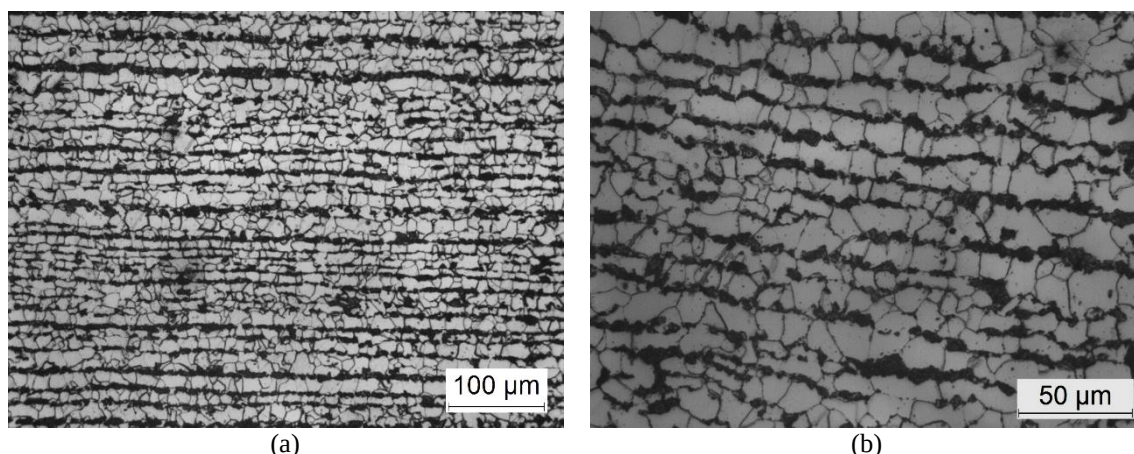


Figura 5-8 - MB-C: microestrutura da região A da Figura 5-3 no MO. Ataque: nital 2%. (a) 200X (b) 500X.

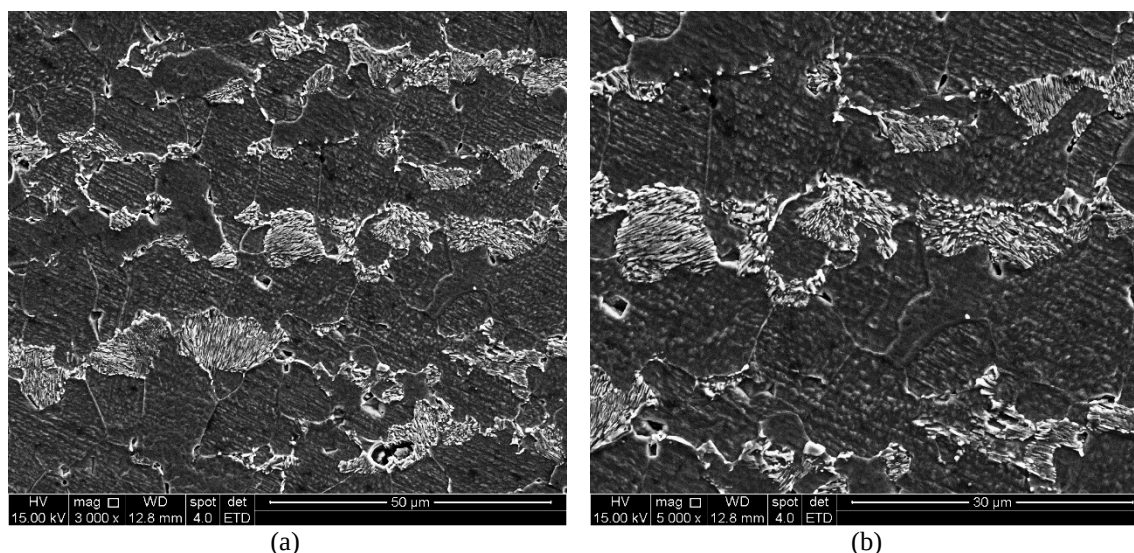


Figura 5-9 - MB-C: microestrutura da região A da Figura 5-3 no MEV. Ataque: nital 2%. (a) 3000X (b) 5000X.

Nas Figuras 5-8 e 5-9 é mostrada a microestrutura do MB-C constituída de ferrita e perlita. Pode-se perceber que ela difere da microestrutura do MB-A com grãos menores e presença de perlita esboroada, alteração que foi causada pela operação a alta temperatura durante os vários anos de operação. A perlita esboroada ocorre quando o material sofre uma transformação parcial pelo aumento da temperatura onde as estruturas paralelas das lamelas se esferoidizam em pontos descontínuos. Vale ressaltar que o MB-B também apresentou perlita esboroada e o motivo provável é o mesmo do MB-C. Além disso, tanto o MB-B quanto o MB-C apresentaram partículas de nitretos e

inclusões de sulfeto de manganês e de compostos de cálcio e alumínio (Figuras 5-7 e 5-9) que foram identificadas através da análise por EDS. Tal fato pode ser justificado pelo maior teor destes elementos na análise mostrada na Tabela 5-1 e também pela possível qualidade inferior do material do tubo adquirido há 22 anos, além dele já ter sofrido corrosão e ataque químico pelo *smelt* dentro da caldeira.

5.4.2 Soldas

As Figuras 5-10 a 5-15 mostram as regiões da solda SD-A (Amostra 3) e suas microestruturas observadas no MO e no MEV.

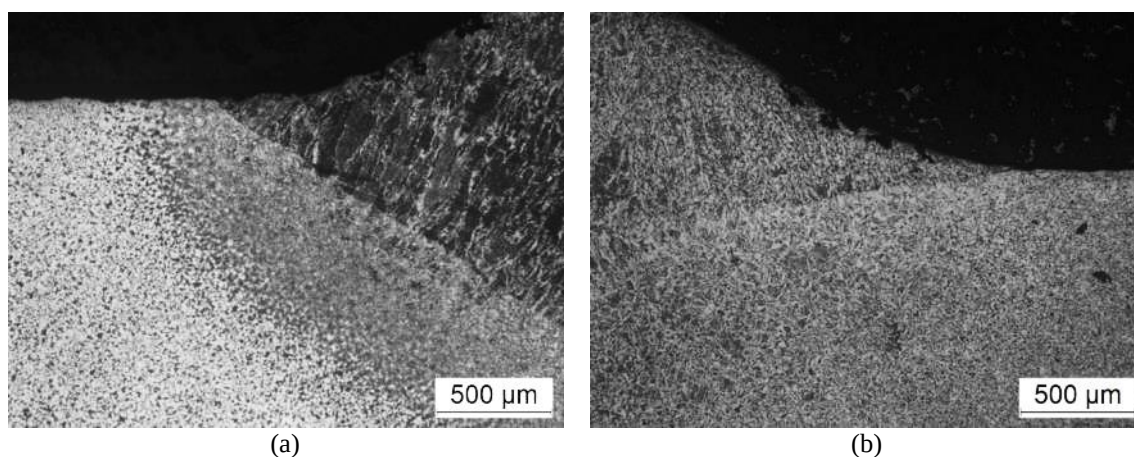


Figura 5-10 - SD-A: microestrutura na região B da Figura 5-1 no MO. Ampliação original: 50X. Ataque: nital 2%. (a) corte transversal (b) corte longitudinal.

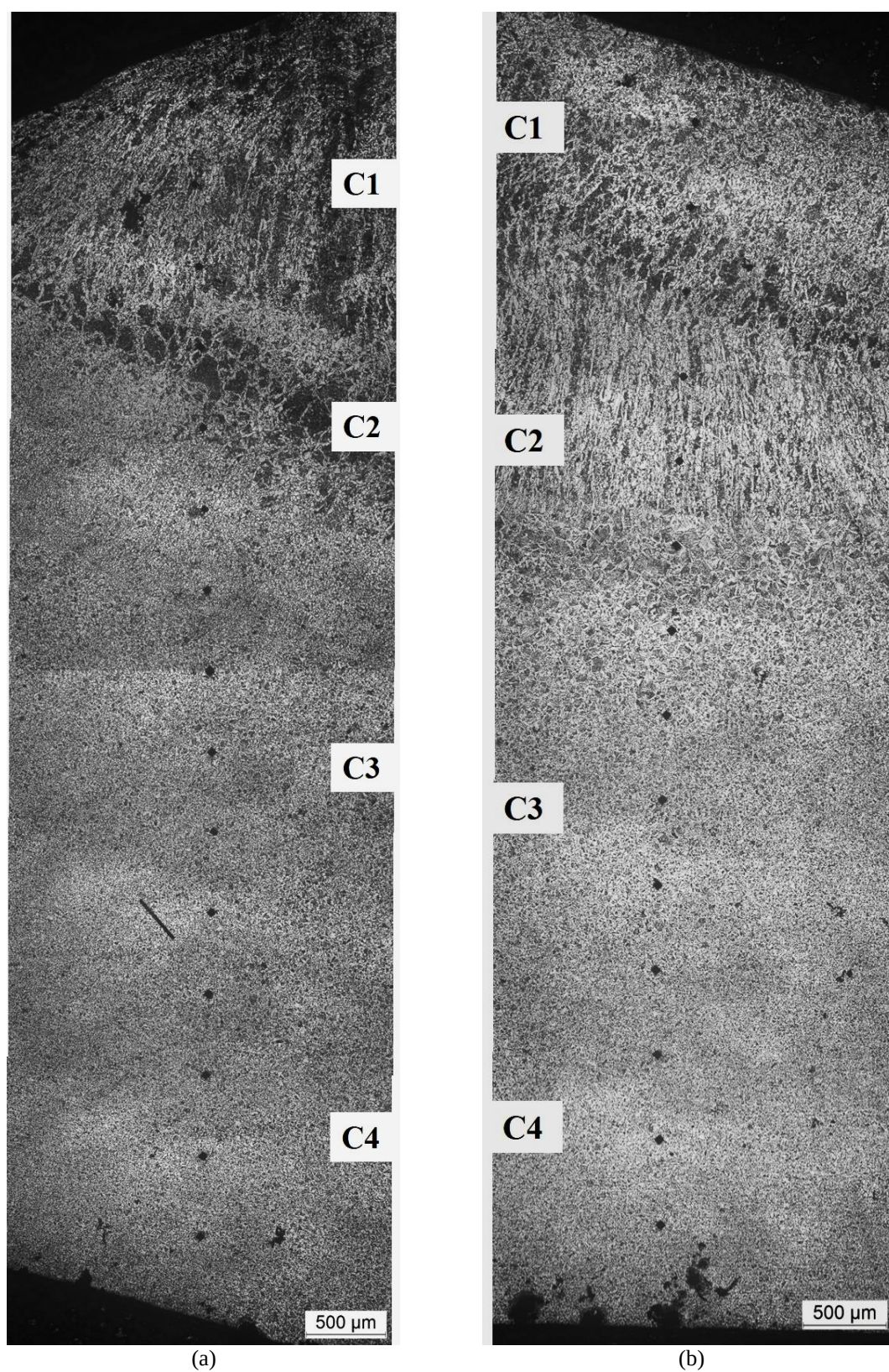


Figura 5-11 - SD-A: microestrutura no MO ao longo do perfil C da Figura 5-1. Ampliação original: 50X. Ataque: nital 2%. (a) corte transversal (b) corte longitudinal.

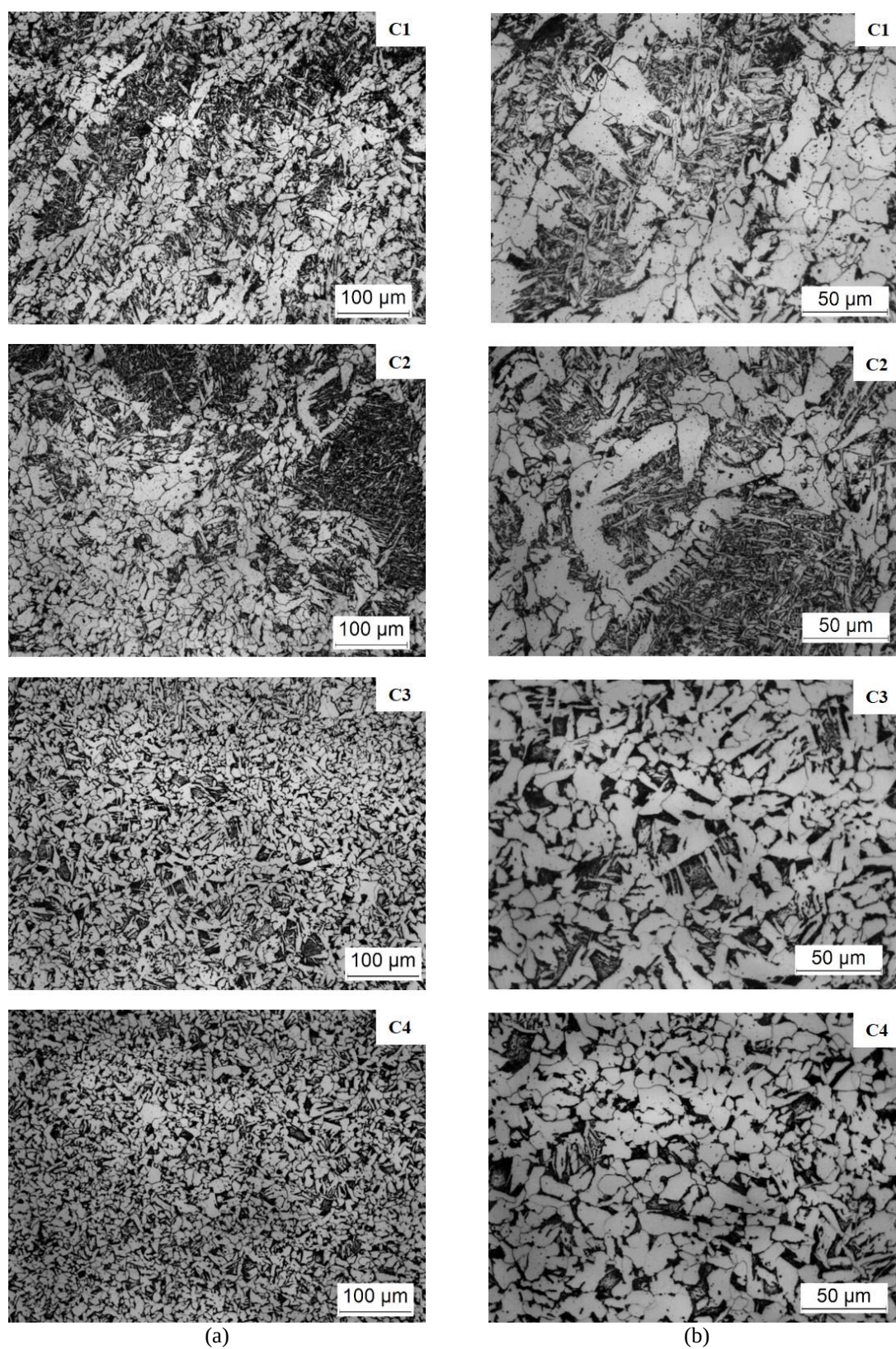


Figura 5-12 - SD-A: microestrutura no MO ao longo do perfil C da Figura 5-1 de baixo para cima para o corte transversal. Ataque: nital 2%. (a) 200X (b) 500X.

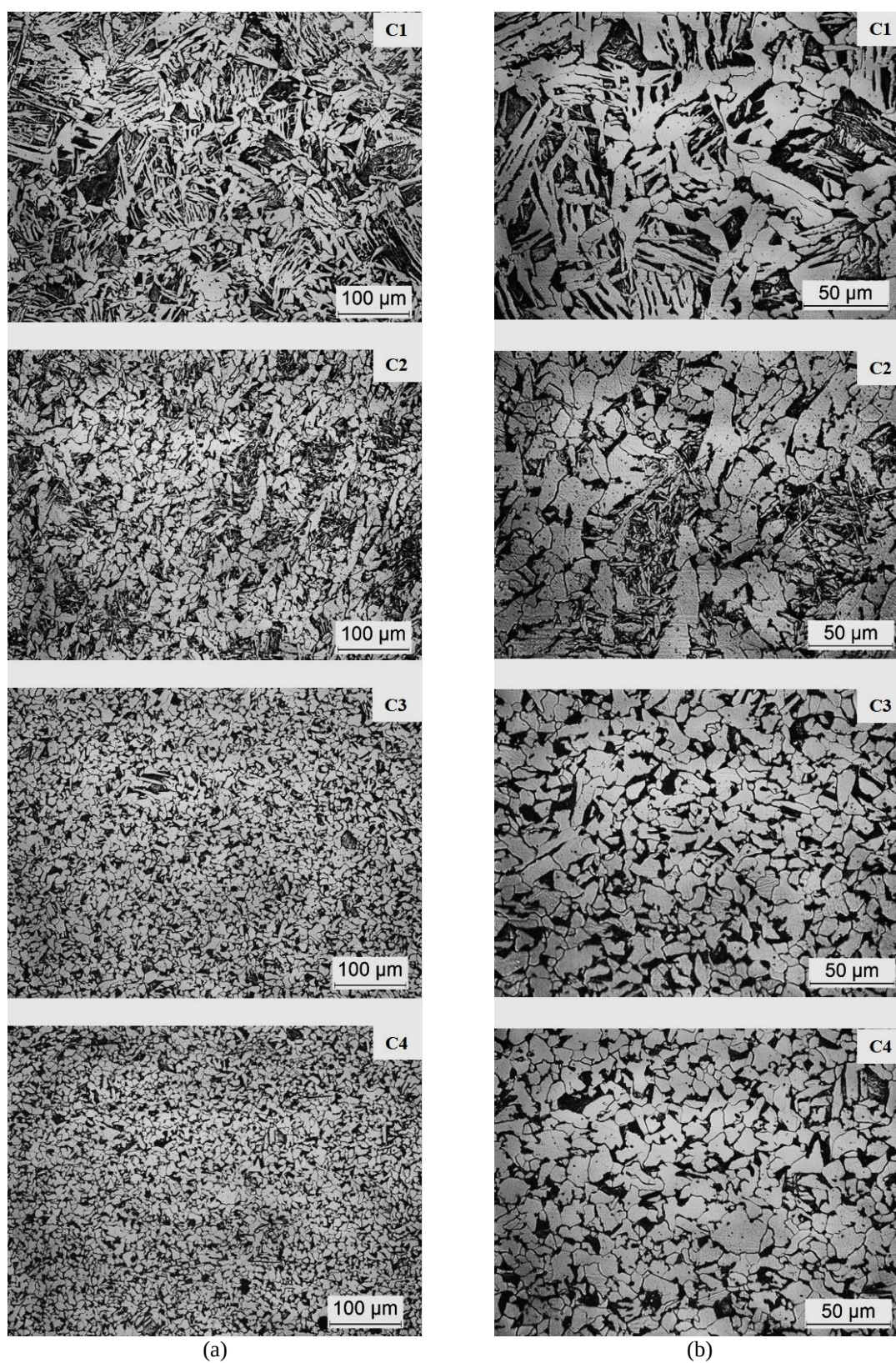


Figura 5-13 - SD-A: microestrutura no MO ao longo do perfil C da Figura 5-1 de baixo para cima para o corte longitudinal. Ataque: nital 2%. (a) 200X (b) 500X.

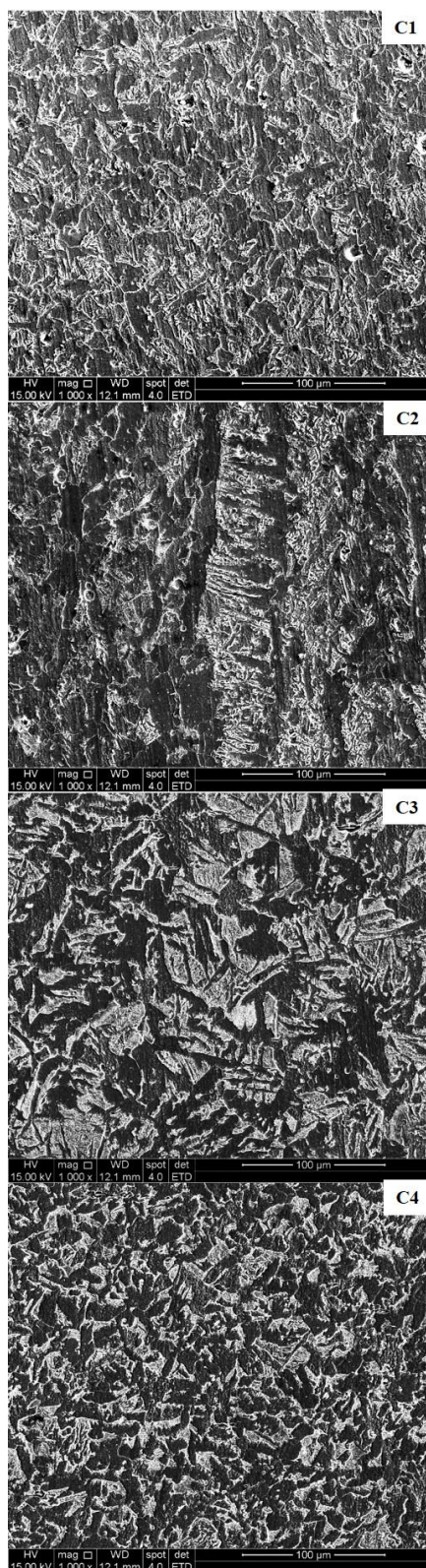


Figura 5-14 - SD-A: microestrutura no MEV ao longo do perfil C da Figura 5-1. Ampliação original: 1000X. Ataque: nital 2%. Corte longitudinal.

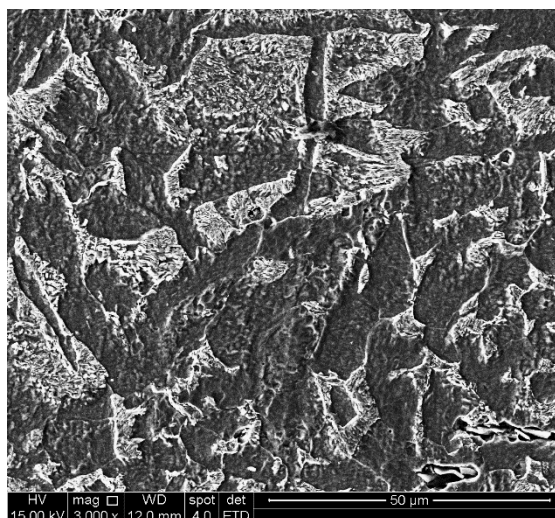


**Figura 5-15 - SD-A: microestrutura no MEV da região inferior do perfil C da Figura 5-1 (C4).
Ampliação original: 3000X. Ataque: nital 2%. Corte longitudinal.**

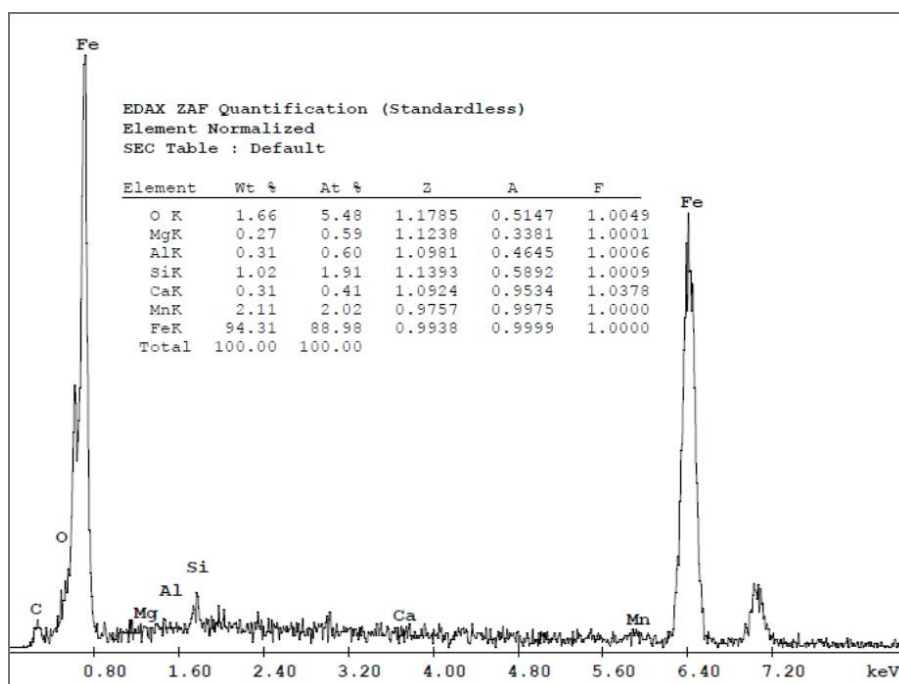


Figura 5-16 - SD-A: análise de EDS da solda.

Na Figura 5-10(a) é mostrada a região da margem da solda SD-A para o corte transversal onde se pode visualizar a ZF no canto direito superior, ZTA na faixa do meio e a zona de transição até o MB do lado esquerdo. Analogamente, a Figura 5-10(b) mostra a mesma região para corte longitudinal com a ZF no canto esquerdo superior, ZTA na região abaixo da ZF e o MB no lado direito.

Na Figura 5-11 é apresentado o perfil C ao longo da amostra e, assim como nas Figuras 5-12 a 5-14, é notada uma alteração microestrutural em toda a espessura do tubo devido à soldagem. Tal fato pode também ser visto na macrografia da Figura 5-1 e outra comprovação é que nas Figuras 5-12 a 5-14 não se observa nenhuma região com a microestrutura idêntica à do MB. Isto indica que, durante a soldagem, toda a parede do tubo naquela região foi totalmente, ou parcialmente, austenitizada. Nas micrografias C4 e C3 da Figura 5-13 a microestrutura é parecida com uma região de grãos finos (GFZTA) pelo fato dos grãos estarem menores em relação ao MB (Figura 5-4), no entanto com aumento maior percebe-se a presença de perlita esboroadada na Figura 5-15. Observa-se, contudo, regiões localizadas com alteração da microestrutura sugerindo que, durante a soldagem, partes limitadas desta região foram austenitizadas, isto é, esta região sofreu transformação parcial durante a soldagem. Ainda na Figura 5-13, a micrografia C2 seria a região de granulação grosseira (GGZTA) com ferrita acicular e de contorno de grão e C1 representa a ZF. Já para a Figura 5-12 pode-se classificar da seguinte forma: C4 e C3 são da GFZTA, C2 é a GGZTA em transição para a ZF e C1 se assemelha à ZF.

As micrografias C1 e C2 das Figuras 5-12 e 5-13 apresentam tamanho de grão austenítico maior e constituintes típicos de ZTA de alta temperatura ou mesmo de zona fundida (esta última, nas microfotografias C1 da Figura 5-12). Nas Figuras 5-14 e 5-15 foram identificadas através da análise de EDS inclusões contendo cálcio, silício, magnésio e alumínio principalmente próximo à ZF e elas também são visíveis e numerosas nestas figuras.

As Figuras 5-17 a 5-20 mostram as regiões da solda SD-B (Amostra 4) e suas microestruturas observadas no MO e no MEV.

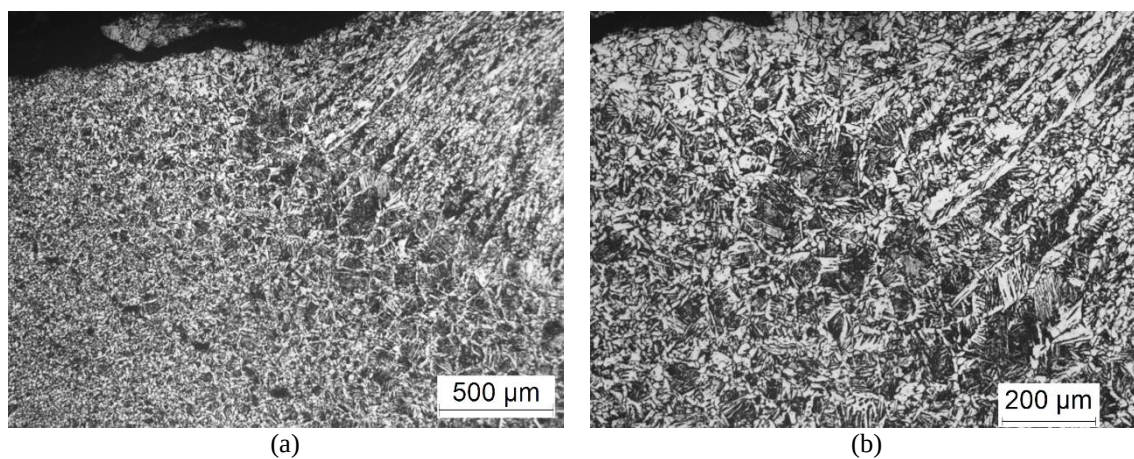


Figura 5-17 - SD-B: microestrutura no MO para a região B da Figura 5-2. Corte transversal.
Ataque: nital 2%. (a) 50X (b) 100X.

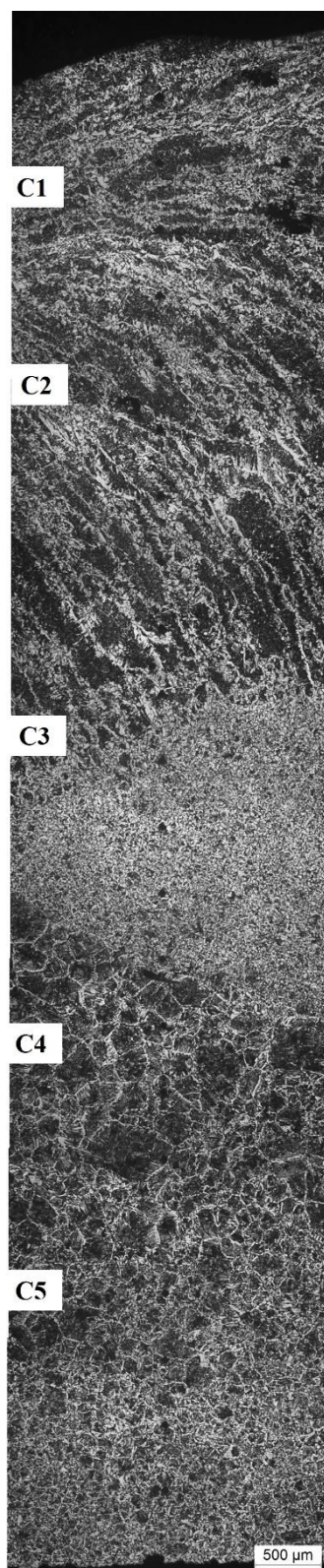


Figura 5-18 - SD-B: microestrutura no MO ao longo do perfil C da Figura 5-2. Ampliação original: 50X. Ataque: nital 2%. Corte transversal.

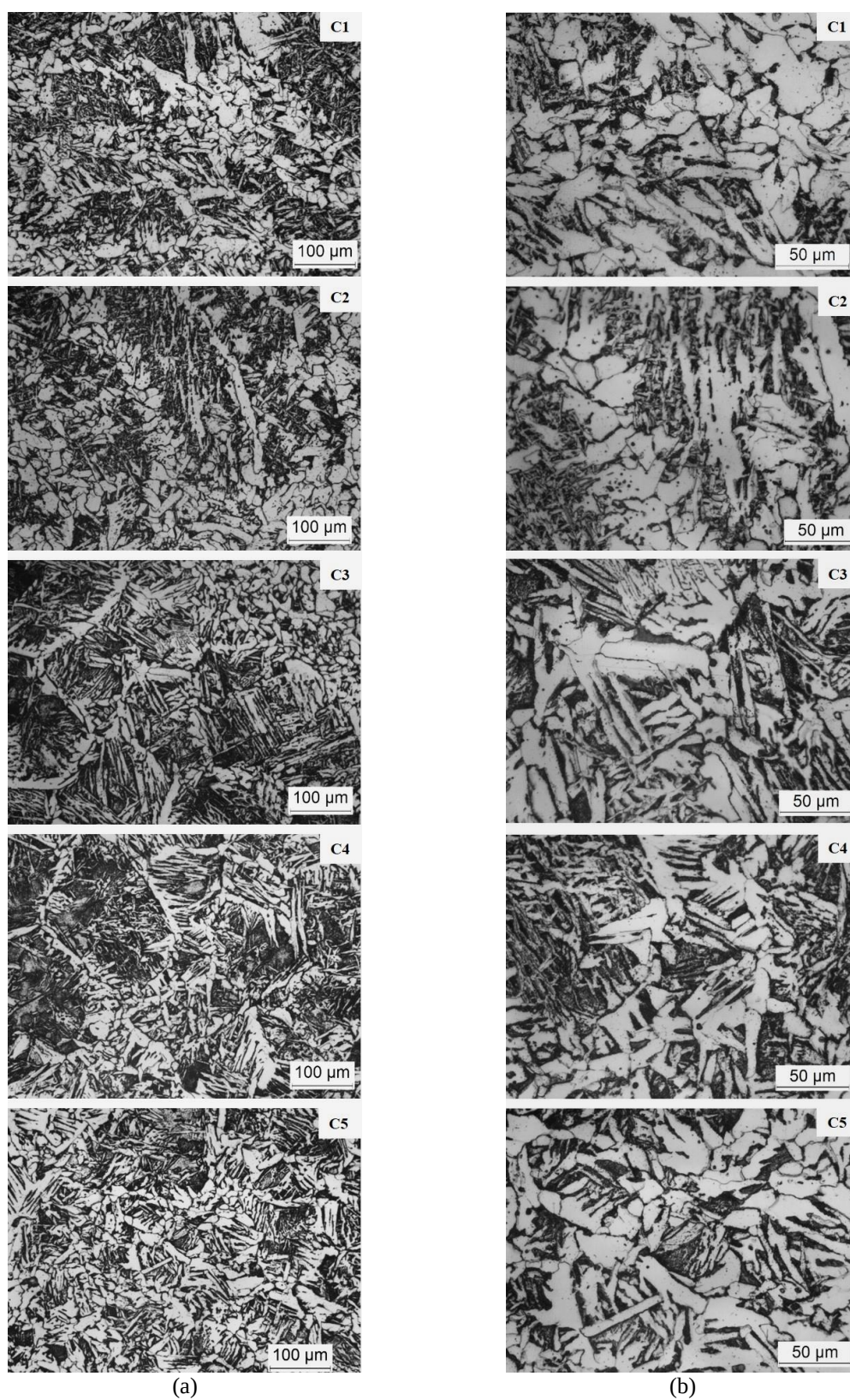


Figura 5-19 - SD-B: microestrutura no MO ao longo do perfil C da Figura 5-2 de baixo para cima para o corte transversal. Ataque: nital 2%. (a) 200X (b) 500X.

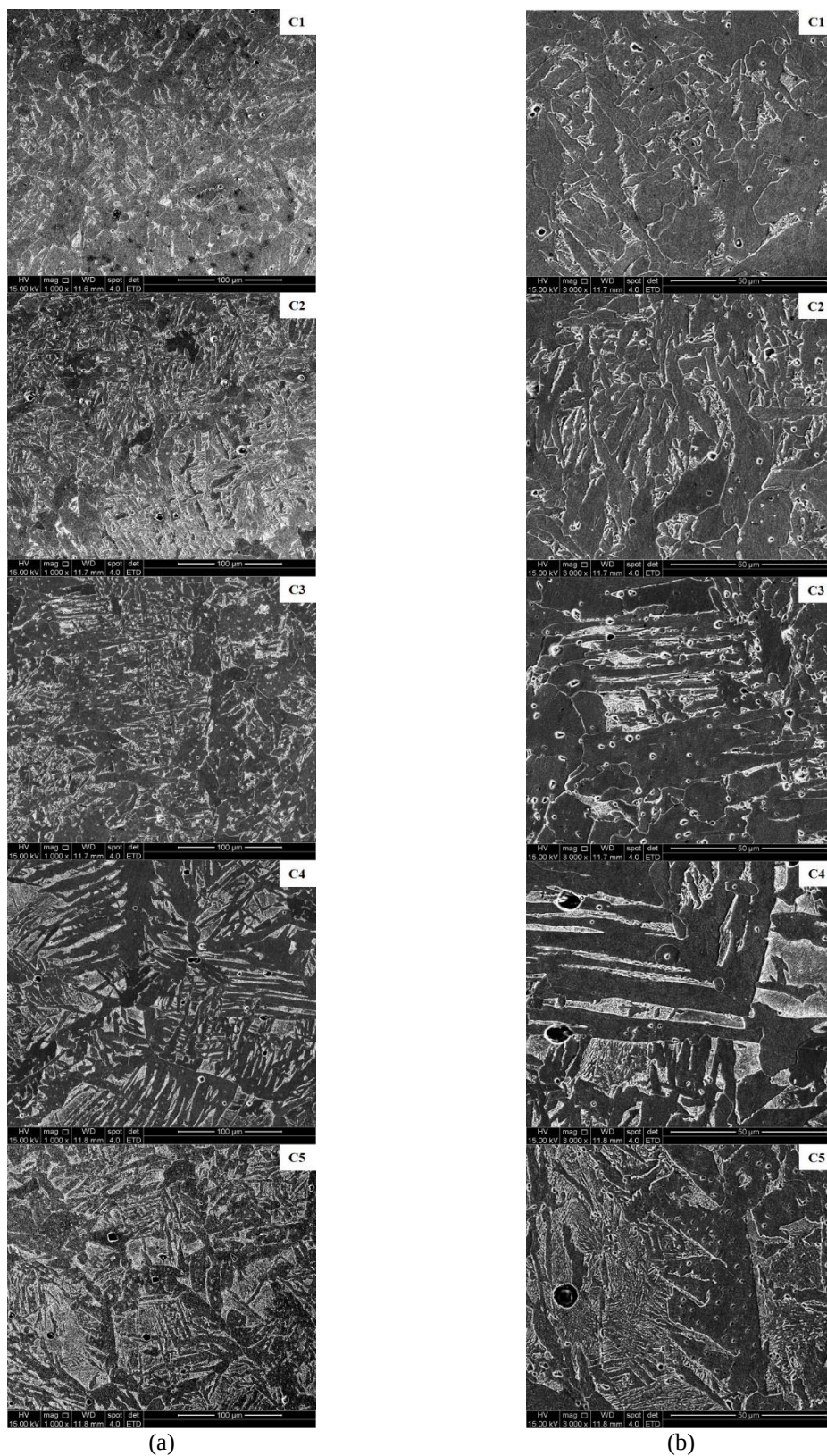


Figura 5-20 - SD-B: microestrutura no MEV ao longo do perfil C da Figura 5-2. Ataque nital 2%; corte transversal. (a) 1000X (b) 3000X.

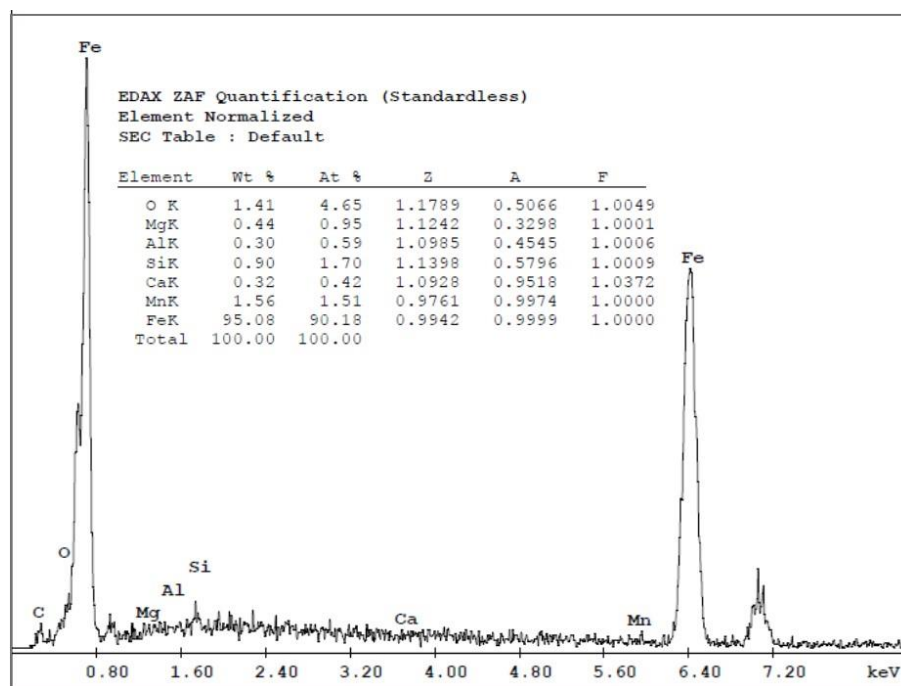


Figura 5-21 - SD-B: análise de EDS da solda.

Na Figura 5-17 é mostrada a região da margem da solda SD-B onde pode se visualizar a ZF no canto direito superior e a ZTA na faixa do meio.

Da mesma forma que na SD-A, a SD-B revela através da Figura 5-18 e também na macrografia da Figura 5-2 que a microestrutura apresentada ao longo do perfil C está alterada em toda sua extensão. Na Figura 5-19 essas alterações são ainda mais evidenciadas onde aparecem os constituintes típicos de materiais que sofreram processos de soldagem: C1 e C2 se assemelham à ZF com ferrita primária de contorno de grão e pouca ferrita acicular; C3 e C4 é a GGZTA com grãos colunares e ferrita com segunda fase alinhada (lâminas paralelas de Widmanstatten) e C5 é a GFZTA com grãos mais finos, mas ainda com agulhas de ferrita de Widmanstatten e ferrita de contorno de grão.

A solda SD-B contém uma quantidade menor de ferrita acicular e maior de ferrita primária de contorno de grão na ZF em relação à solda SD-A e isso pode ser justificado pelo teor de carbono menor no MB-B (Tabela 5-1). Além disso, a diluição afeta a composição química da solda pois depende de contribuições do metal de adição (MA) e

do MB, sendo a composição química final da solda determinada pela quantidade relativa de MB e MA fundidos. Nos passes superiores (próximos à ZF) que não entram em contato direto com o MB, a diluição é baixa e a composição final é determinada essencialmente pelo MA. Como o metal depositado por um eletrodo E7018 tende a ter 1 a 1,5%Mn e em torno de 0,1%C, a composição destes passes tende a ter maior quantidade de ferrita acicular pelo aumento do teor de Mn em relação ao MB.

O fato da SD-A e da SD-B terem uma microestrutura semelhante e alterada em todo o perfil C é um indício de que a soldagem em laboratório foi executada de forma semelhante nelas e que houve uma repetição correta do procedimento. Na Figura 5-20 pode ser visto que a microestrutura da SD-B apresentou partículas de nitretos e inclusões de sulfeto de manganês e de compostos de cálcio e alumínio que foram identificadas através da análise por EDS em todo o perfil C, assim como a SD-A.

As Figuras 5-22 a 5-27 mostram as regiões da solda SD-C (Amostra 5) e suas microestruturas observadas no MO e no MEV.

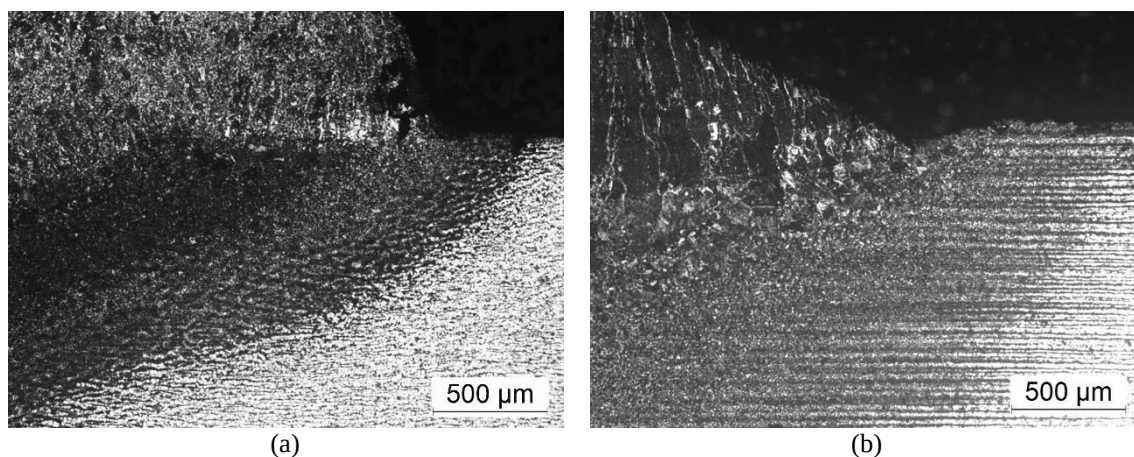


Figura 5-22 - SD-C: microestrutura no MO para a região B da Figura 5-3. Ampliação original: 50X. Ataque: nital 2%. (a) corte transversal (b) corte longitudinal.

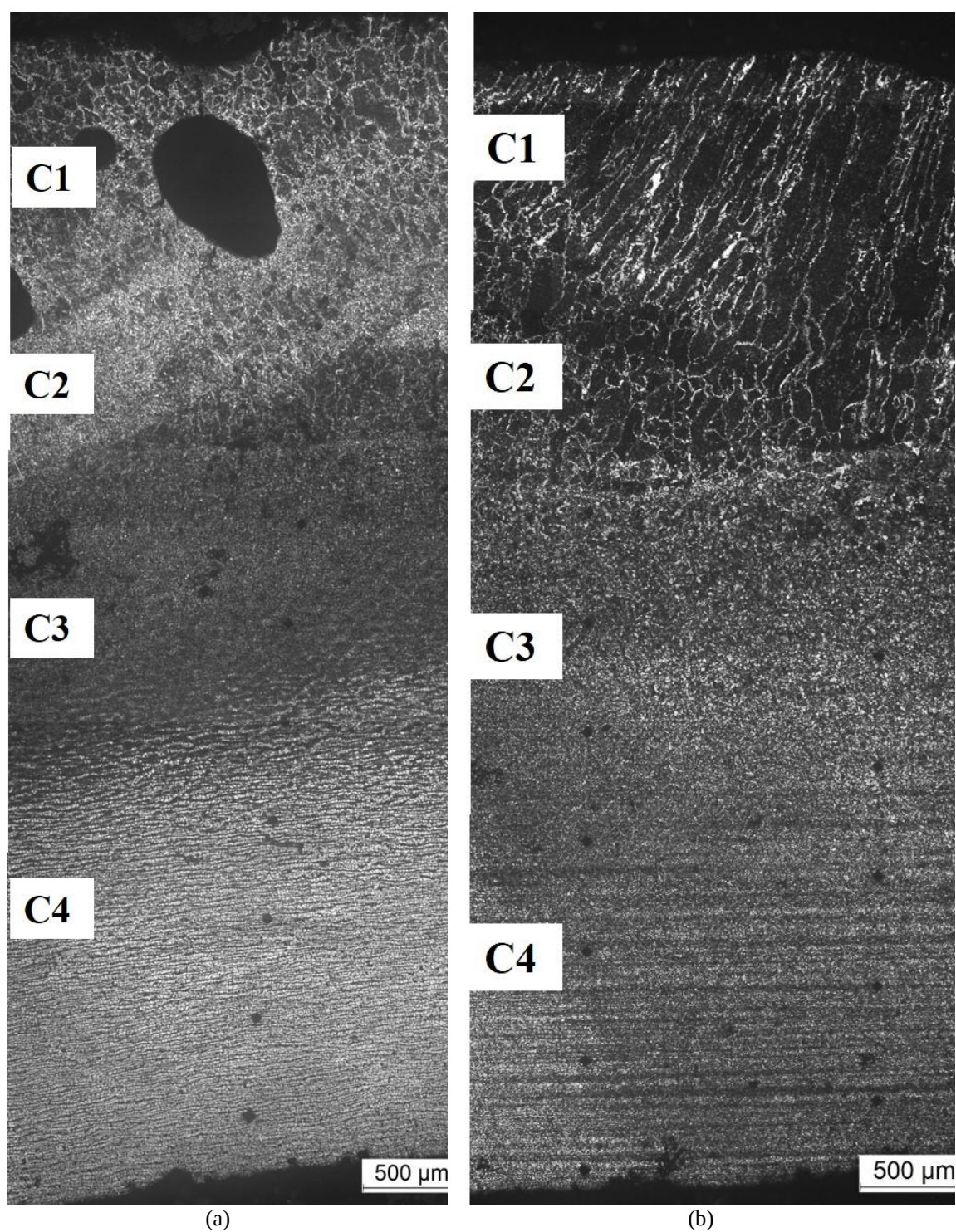


Figura 5-23 - SD-C: microestrutura no MO ao longo do perfil C da Figura 5-3. Ampliação original: 50X. Ataque: nital 2%. (a) corte transversal (b) corte longitudinal.

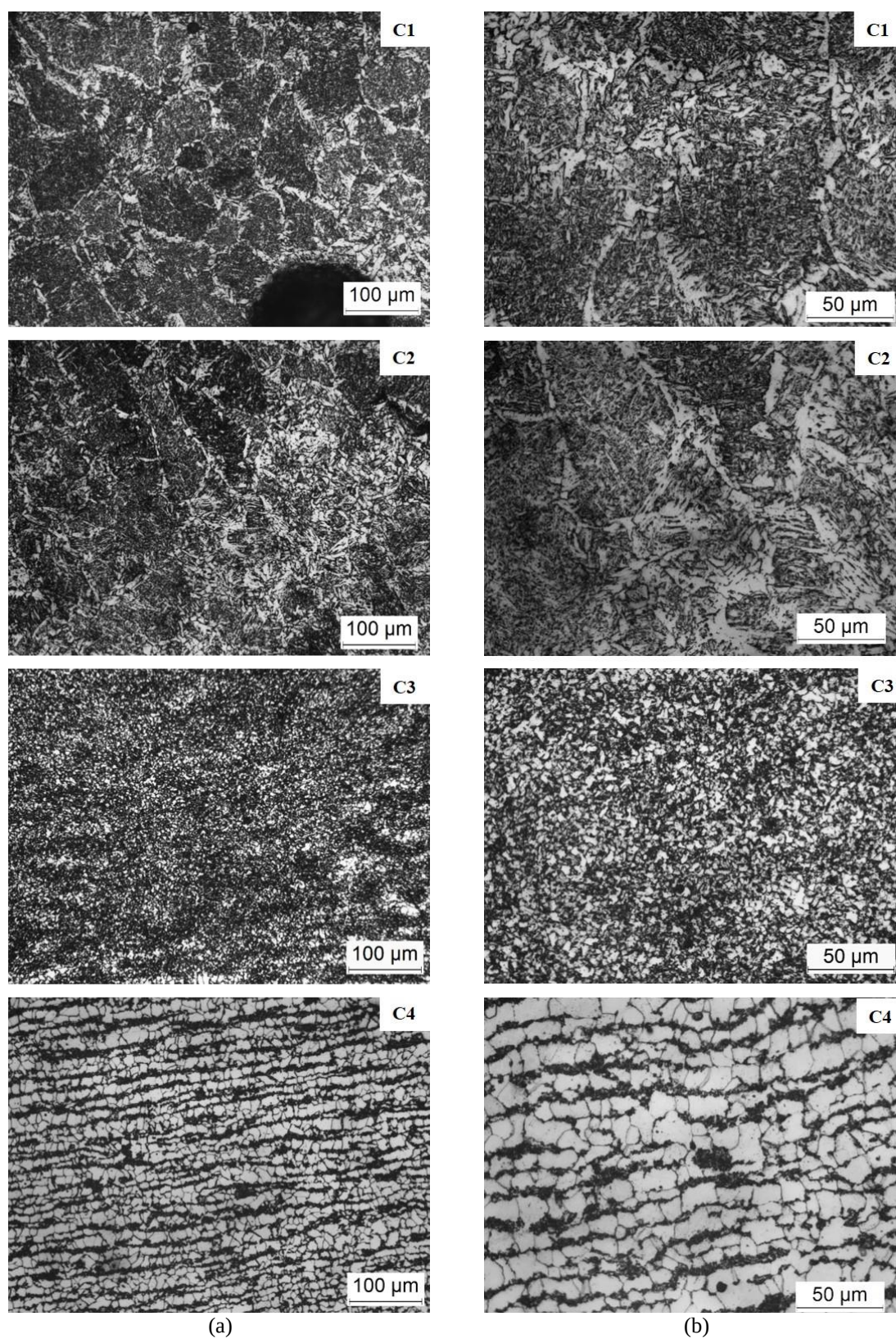


Figura 5-24 - SD-C: microestrutura no MO ao longo do perfil C da Figura 5-3 de baixo para cima para o corte transversal. Ataque: nital 2%. (a) 200X (b) 500X.

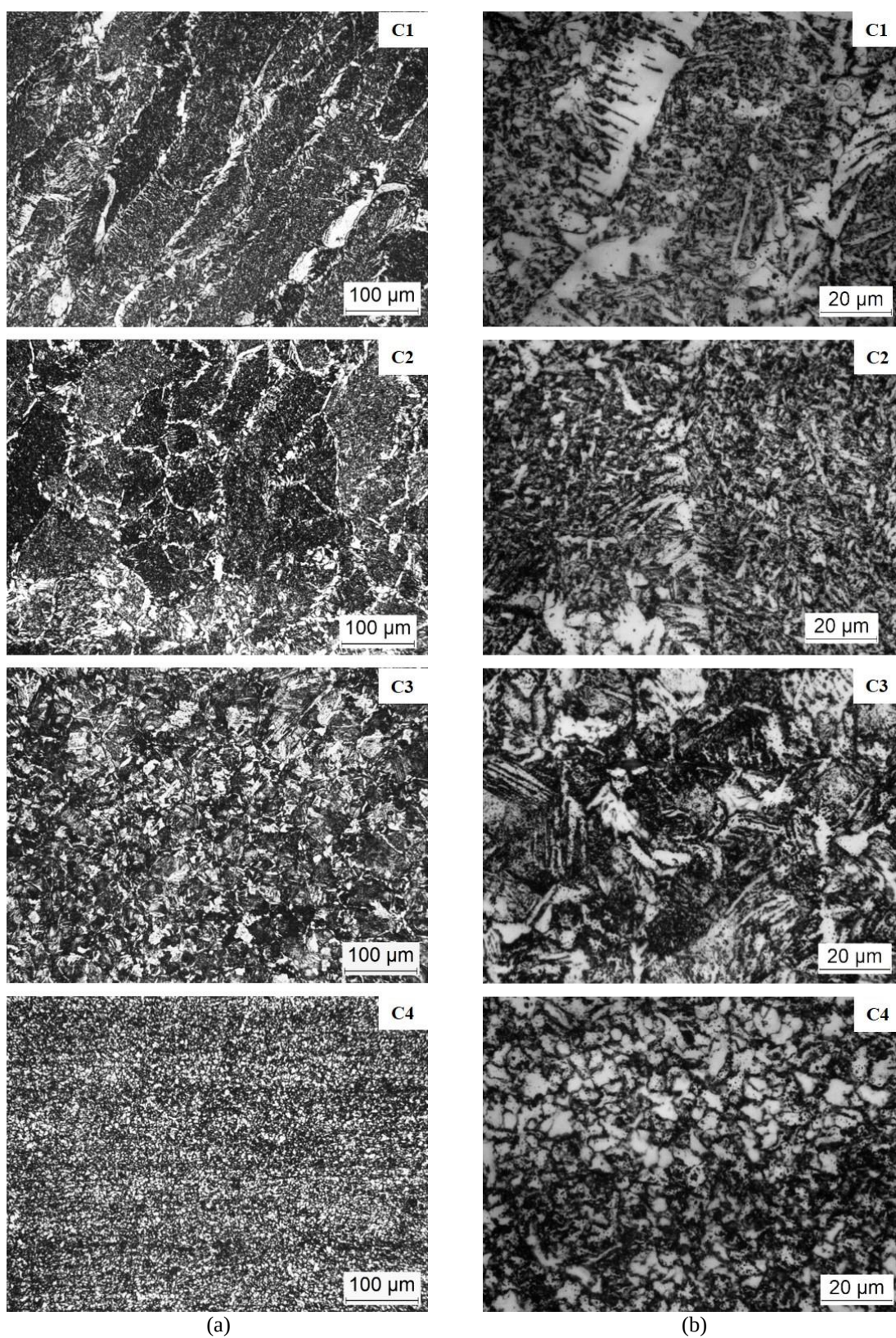


Figura 5-25 - SD-C: microestrutura no MO ao longo do perfil C da Figura 5-3 de baixo para cima para o corte longitudinal. Ataque: nital 2%. (a) 200X (b) 1000X.

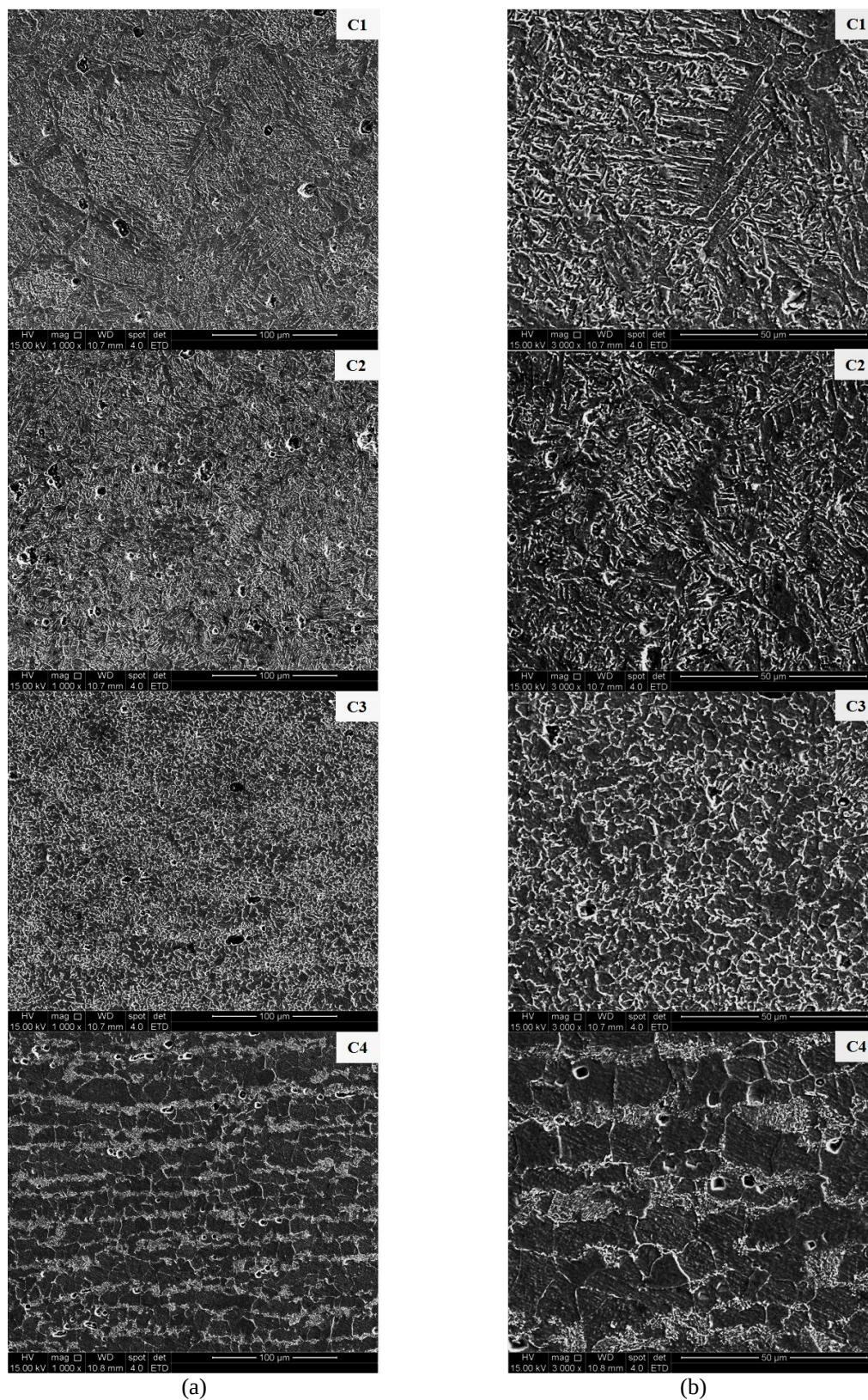


Figura 5-26 - SD-C: microestrutura no MEV ao longo do perfil C da Figura 5-3. Ataque nital 2%; corte longitudinal. (a) 1000X (b) 3000X.

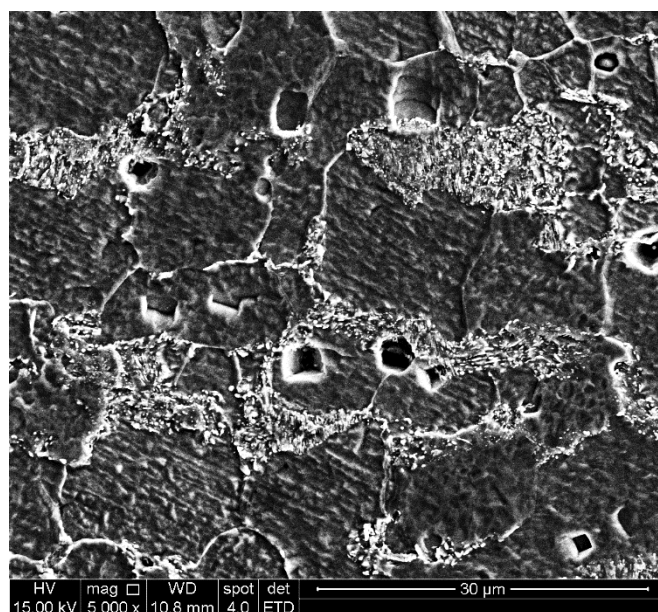


Figura 5-27 - SD-C: microestrutura no MEV da região C4. Ataque nital 2%, corte longitudinal. 5000X.

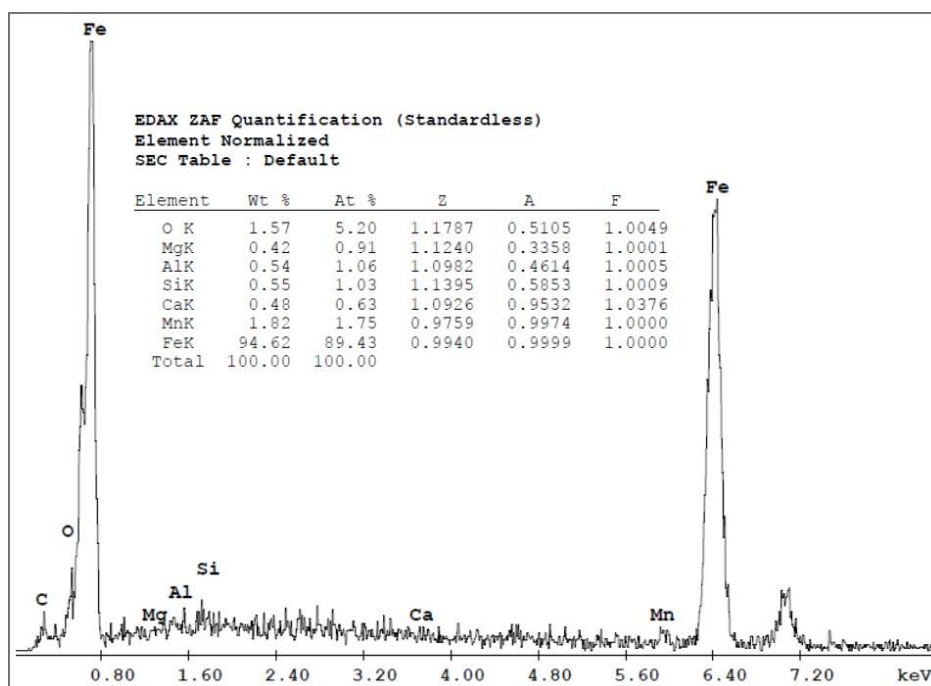


Figura 5-28 - SD-C: análise de EDS da solda.

Na Figura 5-22 é mostrada a região da margem da solda para a SD-C onde pode-se visualizar a ZF no canto esquerdo superior, ZTA na faixa do meio e a zona de transição até o MB do lado direito.

Na Figura 5-23 é apresentado o perfil C ao longo da amostra onde é notada a alteração microestrutural devido à soldagem em toda a seção da SD-C, o que também pode ser visto na macrografia da Figura 5-3 analogamente às soldas SD-A e SD-B. Nas Figuras 5-24 a 5-25 as diferenças microestruturais são percebidas de forma melhor e pode-se identificar as regiões da ZTA e ZF. Nas micrografias C4 da Figura 5-24 identifica-se uma ICZTA devido à presença de ferrita e perlita com poucas alterações (esboroamento), em C3 temos uma típica GFZTA, em C2 uma GGZTA com ferrita acicular (agulhas aglomeradas), ferrita primária de contorno de grão e ferrita com segunda fase alinhada (lâminas paralelas de Widmanstatten) e por fim em C1 uma ZF bem característica com grãos bem visíveis, muita ferrita acicular, ferrita de contorno de grão e de segunda fase alinhada (lâminas paralelas de Widmanstatten). Na Figura 5-25 temos algumas diferenças sutis em relação à figura anterior: C4 é a GFZTA, C3 é a GGZTA com pouca ferrita acicular, bastante ferrita primária de contorno de grão e ferrita com segunda fase alinhada (lâminas paralelas de Widmanstatten), C2 e C1 uma ZF bem típica com grãos visíveis e grande quantidade de ferrita acicular, pouca ferrita de contorno de grão e ferrita de segunda fase alinhada (lâminas paralelas de Widmanstatten) muito bem definidas pelas placas da C1.

Nas Figuras 5-26 e 5-27 do MEV pode-se visualizar inclusões de óxidos de Mn, Si e Al identificadas pelo EDS, no entanto, numa quantidade muito maior (mais que o dobro) em relação às soldas SD-A e SB-B que aparecem distribuídas ao longo de todo o perfil C. Esse aumento grande de defeitos pode ter se dado devido ao material antigo ser de qualidade inferior e também a solda realizada ter sido feita em condições ruins, fato comprovado pela Figura 5-3 que mostra muitos poros na solda. Aliado a isso o fato de estar exposto à alta temperatura e ambiente agressivo durante anos na caldeira pode também ter contribuído para aumento do número de pites e defeitos.

Com relação à ZF das três soldas foi observado que a SD-A e a SD-B são bem semelhantes visualmente (apesar de conterem estruturas que variam em quantidade nas Figuras 5-12 e 5-19), quando comparadas com a SD-C. Um motivo para essa diferença é o uso de eletrodos diferentes, já que a SD-C foi feita dentro da caldeira e não existe

um controle efetivo sobre a certificação desse material. Além deste, condições de soldagem como o *heat input* também podem ter causado essas diferenças notáveis na ZF nesse tipo de soldagem de vários passes. Como as soldas SD-A e SD-B foram feitas em laboratório com o mesmo eletrodo e com as mesmas condições, faz sentido que suas microestruturas sejam mais parecidas.

A ZTA da SD-C também apresentou um aspecto bem diferente das demais soldas quando se observa a região de crescimento de grão (grãos colunares), influenciada pelas diferenças percebidas nos MBs usados e também pelos diferentes ciclos térmicos de soldagem. Como a solda SD-C foi realizada em outro momento os parâmetros podem ter sido bem diferentes.

A composição química obtida pelo EDS na zona fundida das três soldas (Figuras 5-16, 5-21 e 5-28) indica teores de manganês superiores a 1%Mn, possivelmente entre 1,5 e 2%, além de um teor de silício próximo de 1%. O catálogo do fabricante do eletrodo usado indica, como teores típicos para o metal depositado por este, 0,07%C, 1,3%Mn e 0,50%Si. Levando-se em conta que a análise por EDS é semiquantitativa, pode se considerar que análise realizada indica uma baixa diluição do metal de solda, sendo possivelmente representativa de passes de camadas superiores do enchimento. A composição encontrada sugere a possibilidade de formação de quantidades elevadas de ferrita acicular no metal de solda (EVANS e BAILEY, 1997).

De forma geral foi observado que a microestrutura da ZF obtida após soldagem em laboratório foi similar para SD-A e SD-B. Com relação ao tamanho de grão austenítico, percebe-se um aumento na ZF e na GGZTA das soldas em comparação às amostras originais (MB-A e MB-B). No entanto, os tamanhos de grão apresentam-se praticamente inalterados entre estas duas amostras soldadas o que coincide com o encontrado em FERREIRA (2012). Isto indica que os procedimentos de soldagem em laboratório foram bem controlados.

5.4.3 Outros aspectos

Foi observada em uma porção do MB-B (Amostra 2) uma microestrutura diferente decorrente da soldagem dos pinos de proteção na sua superfície externa (Figura 5-29). Tal fato pode ser comprovado pela Figura 4-5 que mostra que o local onde o corte transversal foi feito é muito próximo de um dos pinos. Na Figura 5-29(a) a microestrutura parece típica da região de granulação grosseira da ZTA (GGZTA) de soldas de aços baixo carbono com regiões de ferrita acicular-FA (agulhas aleatórias) e ferrita de Widmanstätten-FW (agulhas alinhadas) conforme indicado pelas siglas FA e FW. Na Figura 5-29(b) a microestrutura de ferrita e perlita é semelhante à da Amostra 1, porém com grãos menores e a presença de perlita esboroada é um indício de que o tubo sofreu um aumento de temperatura devido à soldagem. Vale ressaltar que a reposição de espessura é executada na região sem pinos de proteção, mas isso não elimina a chance de que a região do MB para recuperação tenha sido alterada anteriormente pela soldagem de algum pino nas imediações.

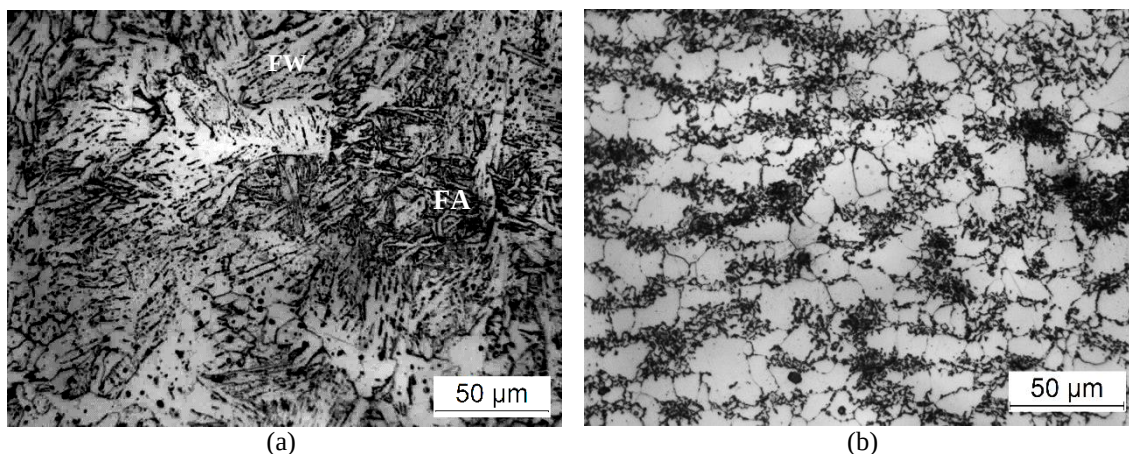


Figura 5-29 - Amostra 2: microestrutura no MO. Ampliação original: 500X. Ataque: nital 2%; corte transversal. (a) superfície (b) interior.

5.5 Dureza

Os resultados da medição de microdureza Vickers para os três metais base considerados estão apresentados nas Tabelas 5-3 a 5-5.

Tabela 5-3 - Valores de dureza para o MB-A.

Ponto	Valor de microdureza (HV)	
	MB Corte Transversal	MB Corte Longitudinal
1	133	147
2	139	138
3	133	145
4	139	159
5	129	156
6	140	165
7	139	145
8	147	150
9	148	162
10	160	142
11	148	153
Média ± Desvio Padrão	141 ± 7	151 ± 7

Tabela 5-4 - Valores dureza MB-B.

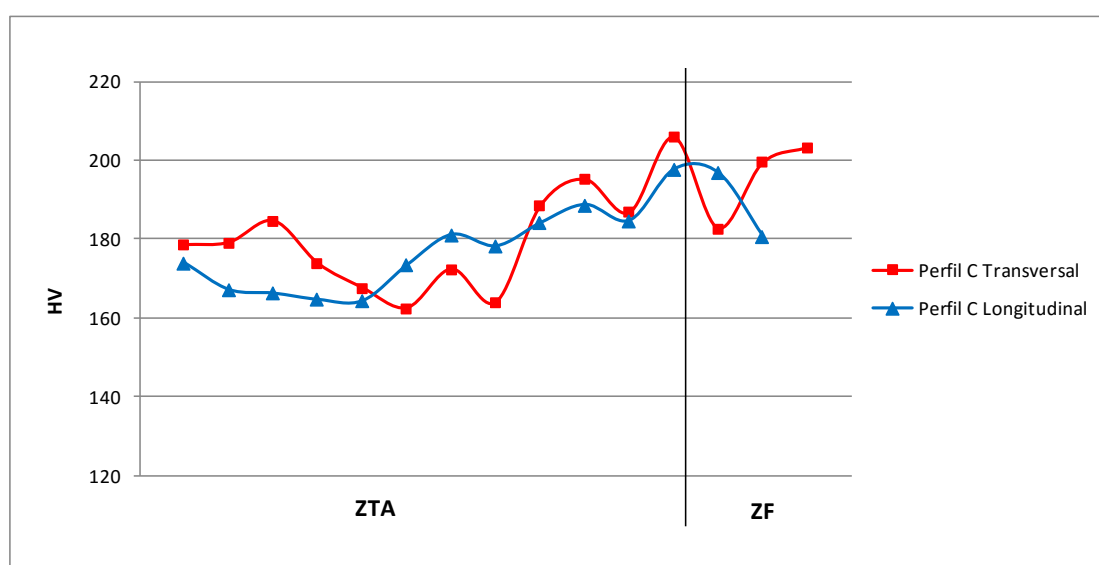
Ponto	Valor de microdureza (HV)	
	MB Corte Transversal	MB Corte Longitudinal
1	149	138
2	158	135
3	158	135
4	170	137
5	165	135
6	178	132
7	176	136
8	160	143
9	160	146
10	158	140
11	-	134
Média ± Desvio Padrão	163 ± 7	137 ± 3

Tabela 5-5 - Valores dureza para o MB-C.

Ponto	Valor de microdureza (HV)	
	MB Corte Transversal	MB Corte Longitudinal
1	172	169
2	174	188
3	172	172
4	175	197
5	183	179
Média ± Desvio Padrão	175 ± 3	181 ± 9

Em relação à especificação pela norma ASTM, a dureza média do metal base atendeu ao especificado pela norma do material que é 150 HV.

Os resultados da medição de microdureza Vickers para as três soldas estão apresentados nas Figuras 5-30 a 5-32.

**Figura 5-30 - SD-A: dureza ao longo do perfil C.**

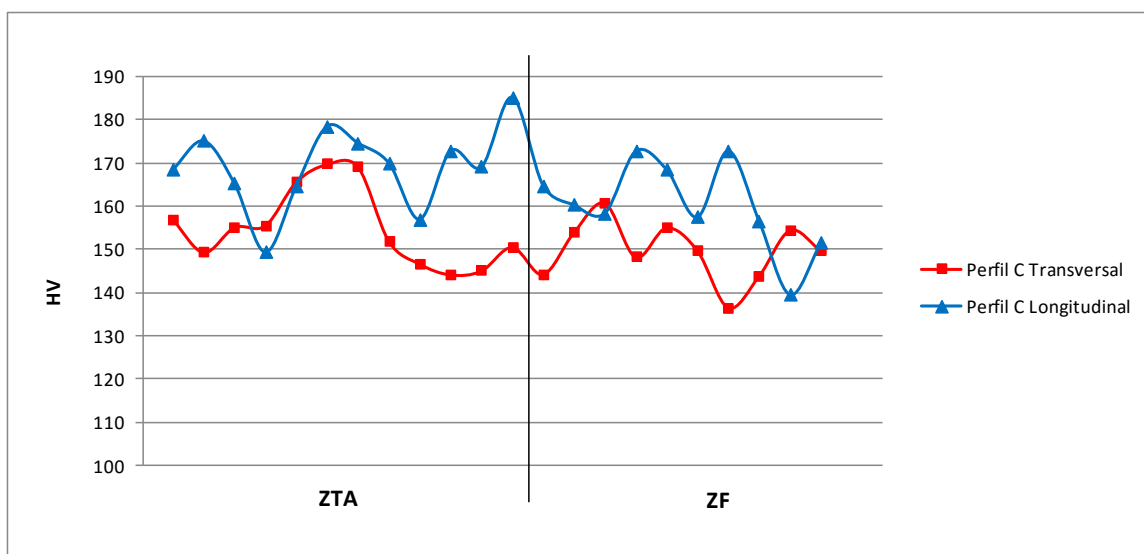


Figura 5-31 - SD-B: dureza ao longo do perfil C.

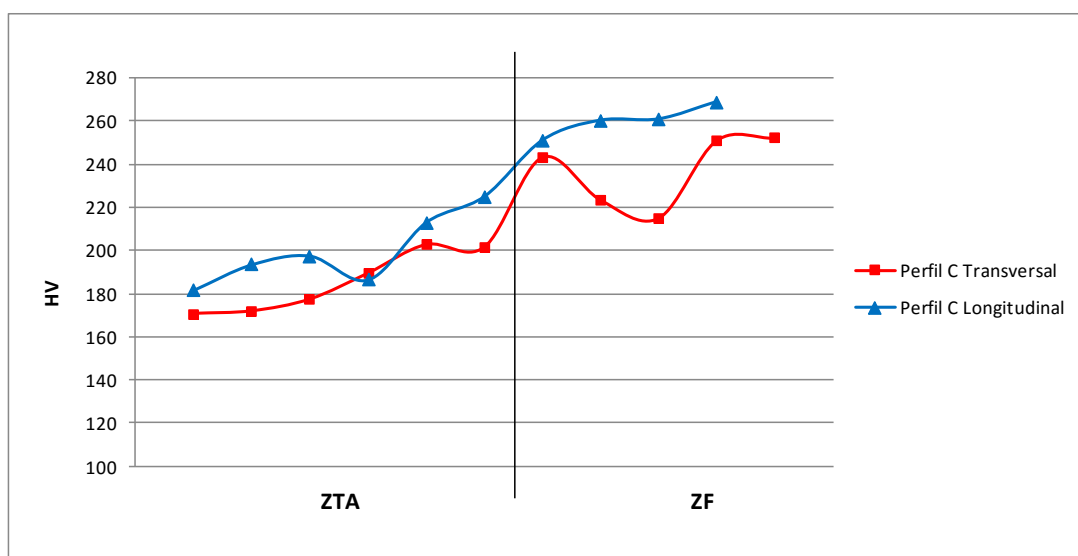


Figura 5-32 - SD-C: dureza ao longo do perfil C.

Para as soldas, os perfis de dureza e de microestrutura mostram um comportamento comum. A dureza aumenta nas regiões que sofreram aquecimento em relação ao MB, sendo maior na ZF e em seguida, na ZTA. No entanto, a dureza para a SD-C, tanto da região da solda (ZF e ZTA) quando do MB na maioria dos pontos foi superior às demais soldas; uma possível justificativa para esse fato seria a própria execução da soldagem com um *heat input* menor o que leva a um resfriamento rápido, granulação mais fina e aumento da dureza. Tal fato também se comprova com a microestrutura apresentada que

revelou ZF e ZTA muito diferentes para a SD-C em relação à SD-A e SD-B e que foi discutido no item anterior.

Assim, de forma análoga ao verificado no trabalho de FERREIRA (2012), pode-se dizer que existe uma melhoria das propriedades mecânicas (dureza maior) na região reparada em relação ao MB para todas as amostras.

5.6 Ensaio de corrosão

Nas Figuras 5-33 a 5-39 são mostradas as amostras antes, após a retirada do forno e após a remoção da camada superficial formada.

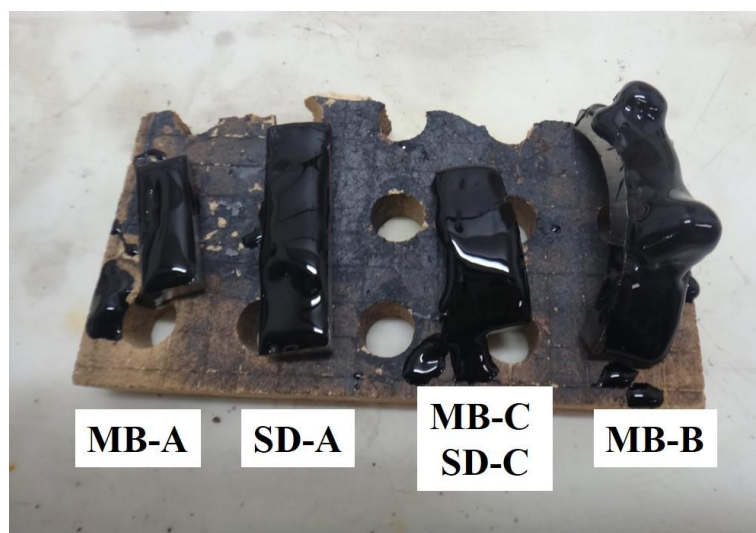


Figura 5-33 - Amostras com a camada de licor antes de colocar no forno.

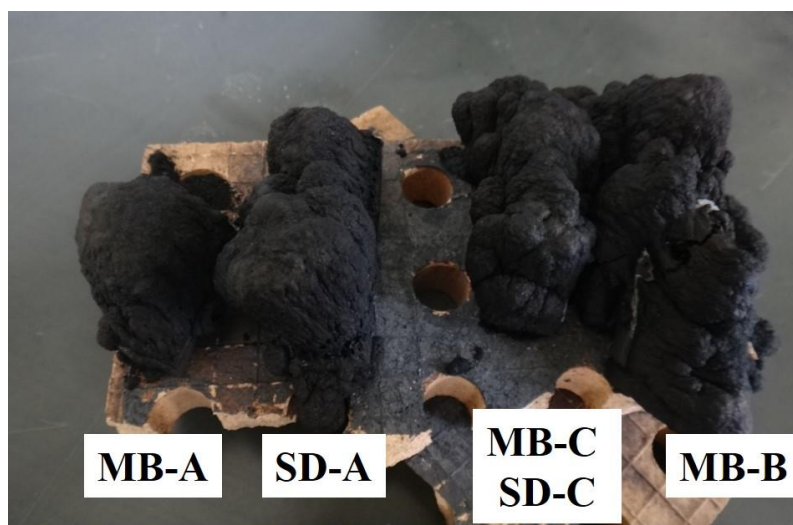


Figura 5-34 - Amostras após retirada do forno.

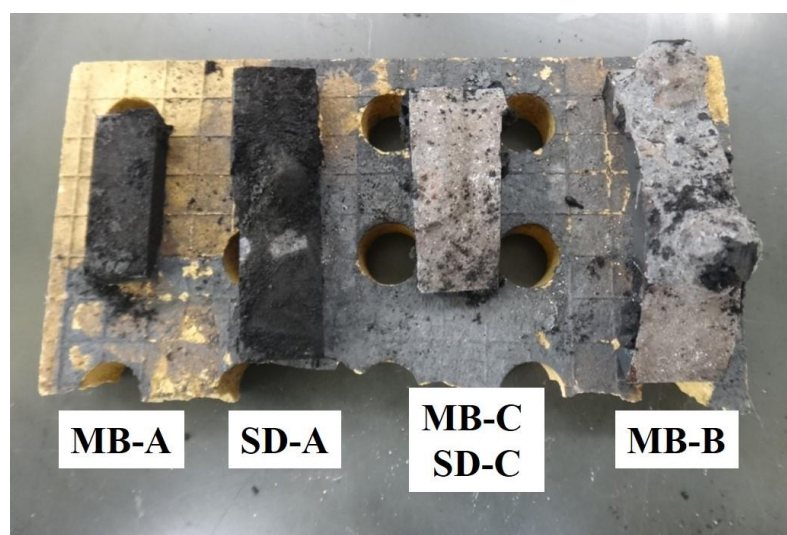


Figura 5-35 - Amostras após retirada da camada superficial.

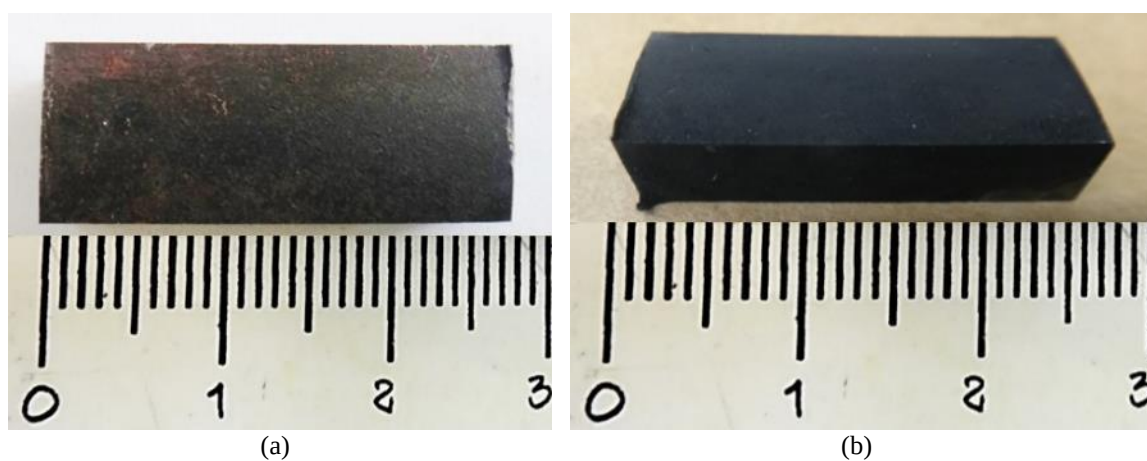


Figura 5-36 - MB-A: (a) antes do forno (b) depois do forno.

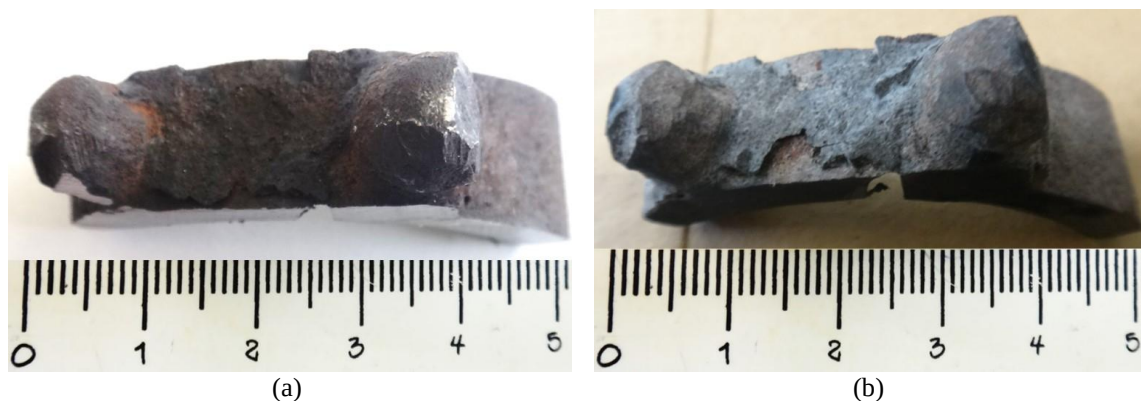


Figura 5-37 - MB-B: (a) antes do forno (b) depois do forno.

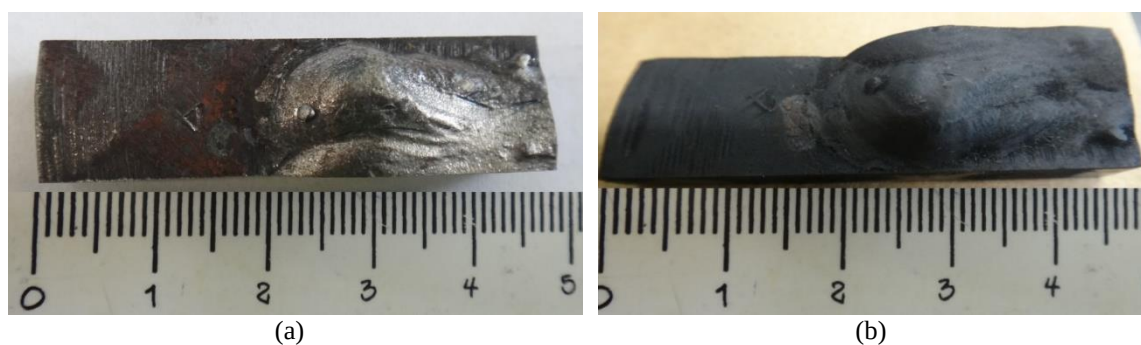


Figura 5-38 - SD-A (a) antes do forno (b) depois do forno.

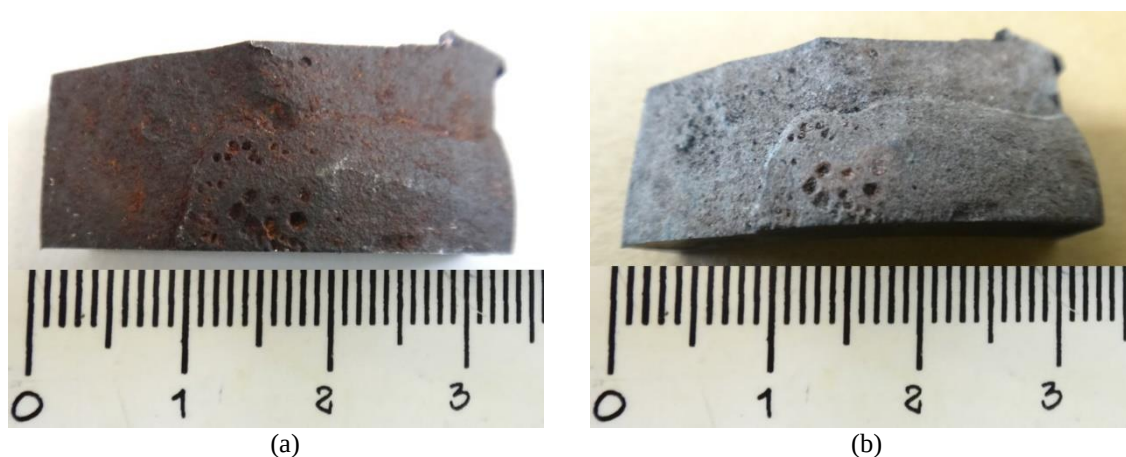


Figura 5-39 - MB-C e SD-C: (a) antes do forno (b) depois do forno.

O licor preto é uma polpa bastante viscosa e após o aquecimento ele aumentou de volume e ficou poroso. As amostras com tubos novos apresentaram uma superfície escura após sua retirada do forno e as amostras com tubos usados uma superfície clara (Figura 5-35). Isto pode ter se dado devido à presença de camada de óxido anterior

formada durante a operação na caldeira que serviu como uma barreira de contato entre o licor e o metal, não permitindo o total contato que houve nas amostras com os tubos novos. Macroscopicamente nas Figuras 5-36 a 5-39, não foi notada nenhuma corrosão preferencial seja na solda, na interface ou no MB.

Nas Figuras 5-40 a 5-44 estão apresentadas as micrografias do MEV com elétrons retro espalhados (BEI) das seções transversais dos tubos contendo as superfícies das amostras de metal base e solda antes e após serem colocadas no forno.

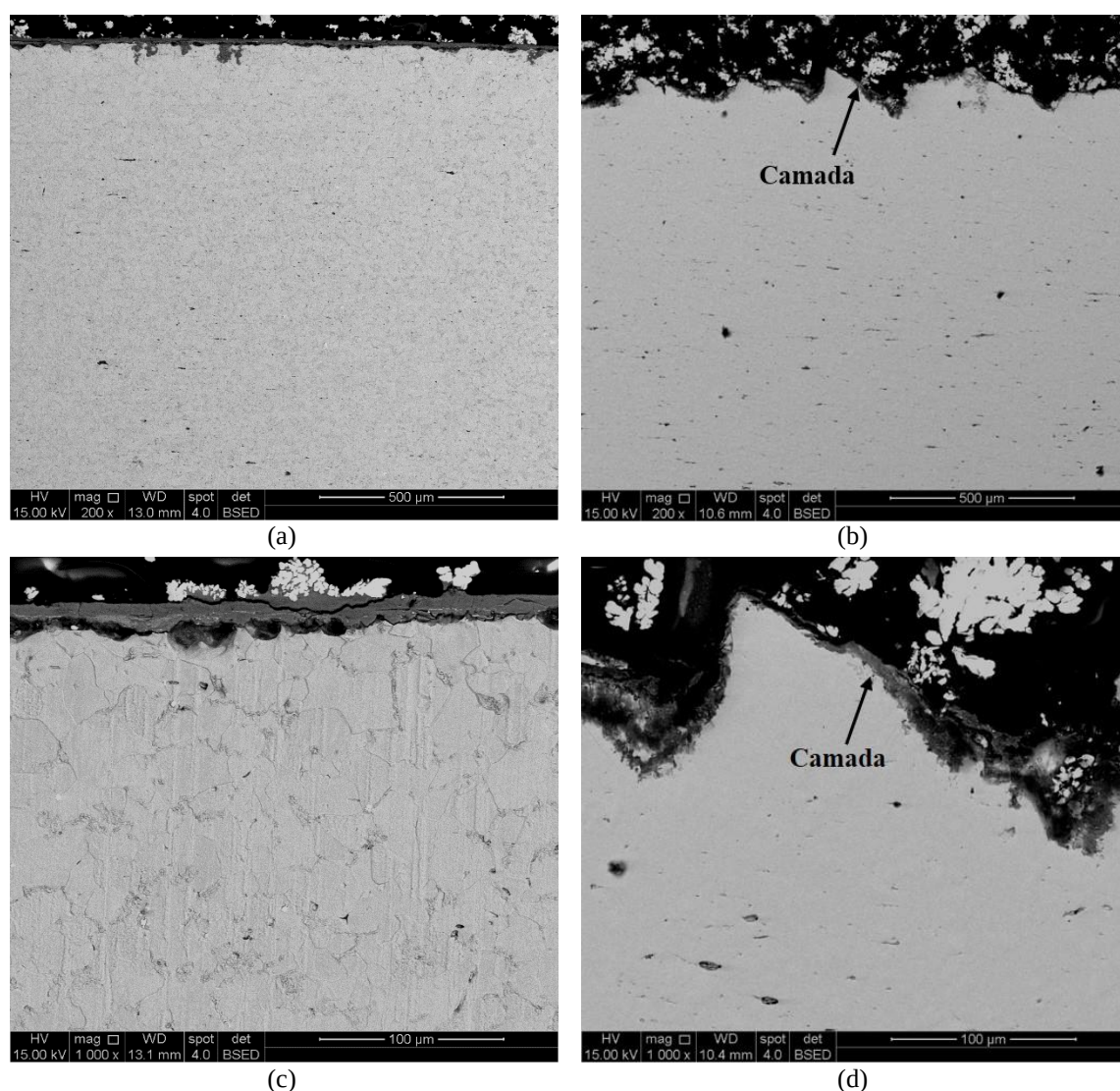


Figura 5-40 - MB-A: corte transversal no MEV-BEI. (a) 200X antes (b) 200X depois (c) 1000X antes (d) 1000X depois.

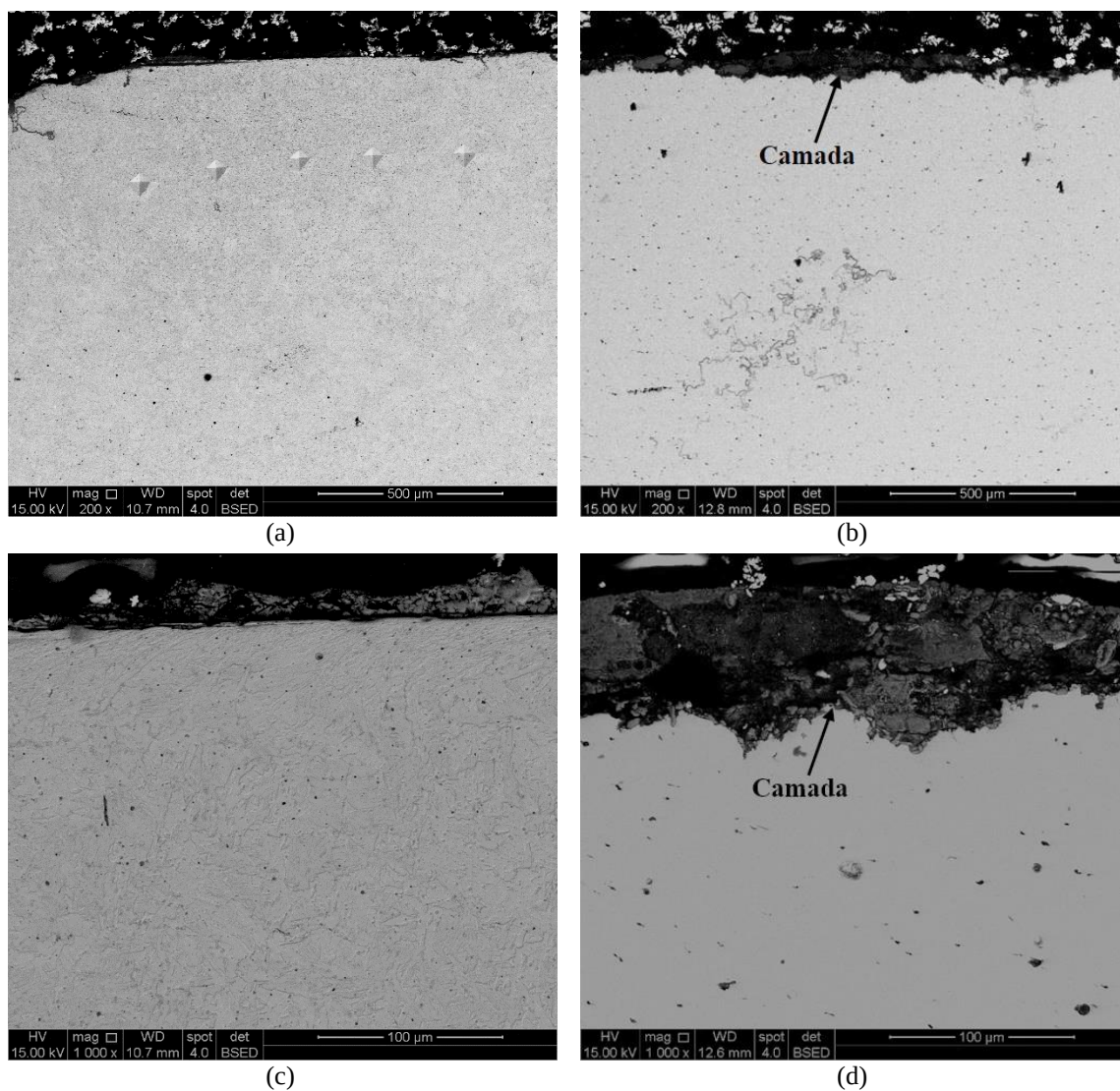


Figura 5-41 - MB-B: corte transversal no MEV-BEI. (a) 200X antes (b) 200X depois (c) 1000X antes (d) 1000X depois.

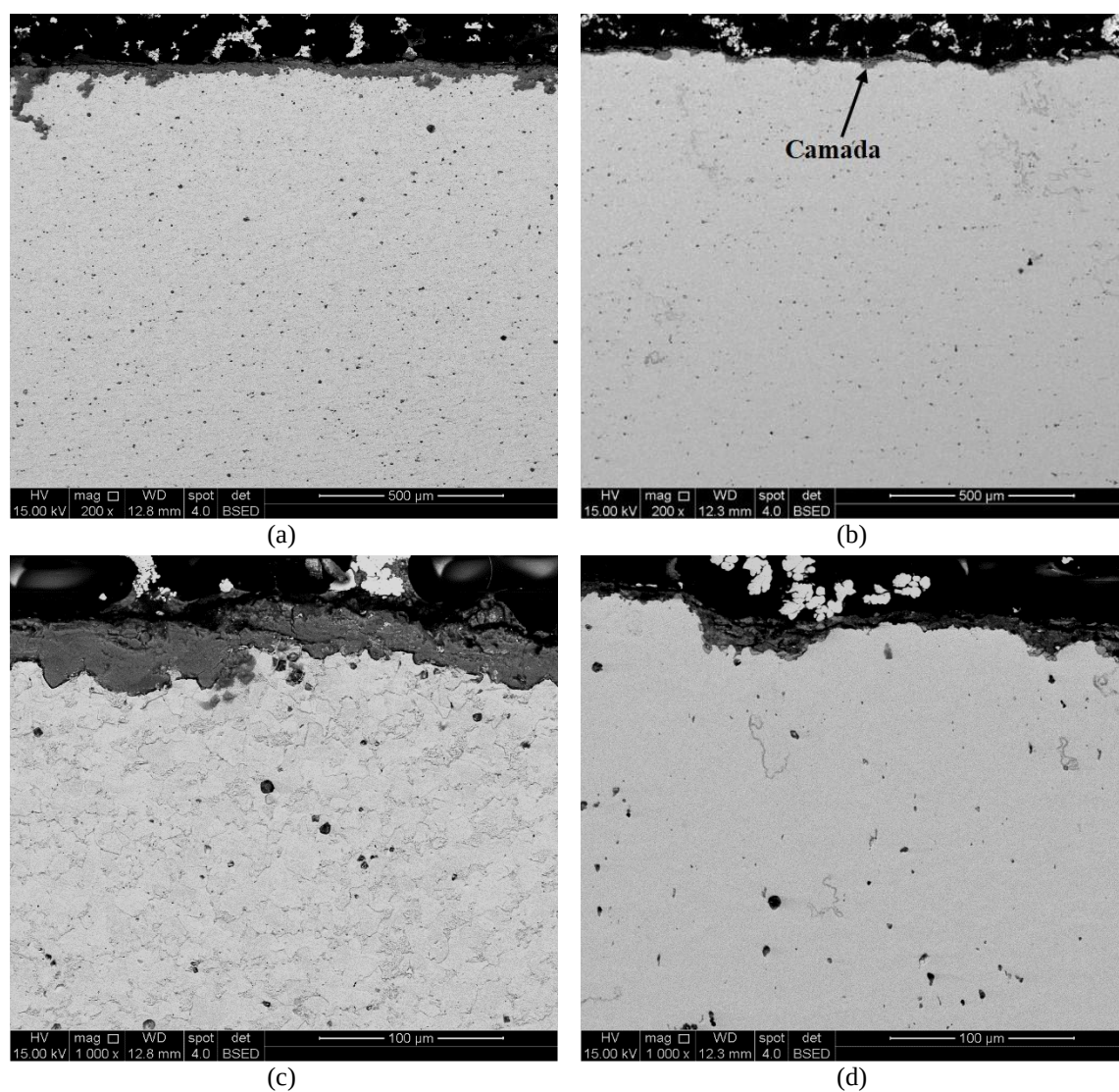


Figura 5-42 - MB-C: corte transversal no MEV-BEI. (a) 200X antes (b) 200X depois (c) 1000X antes (d) 1000X depois.

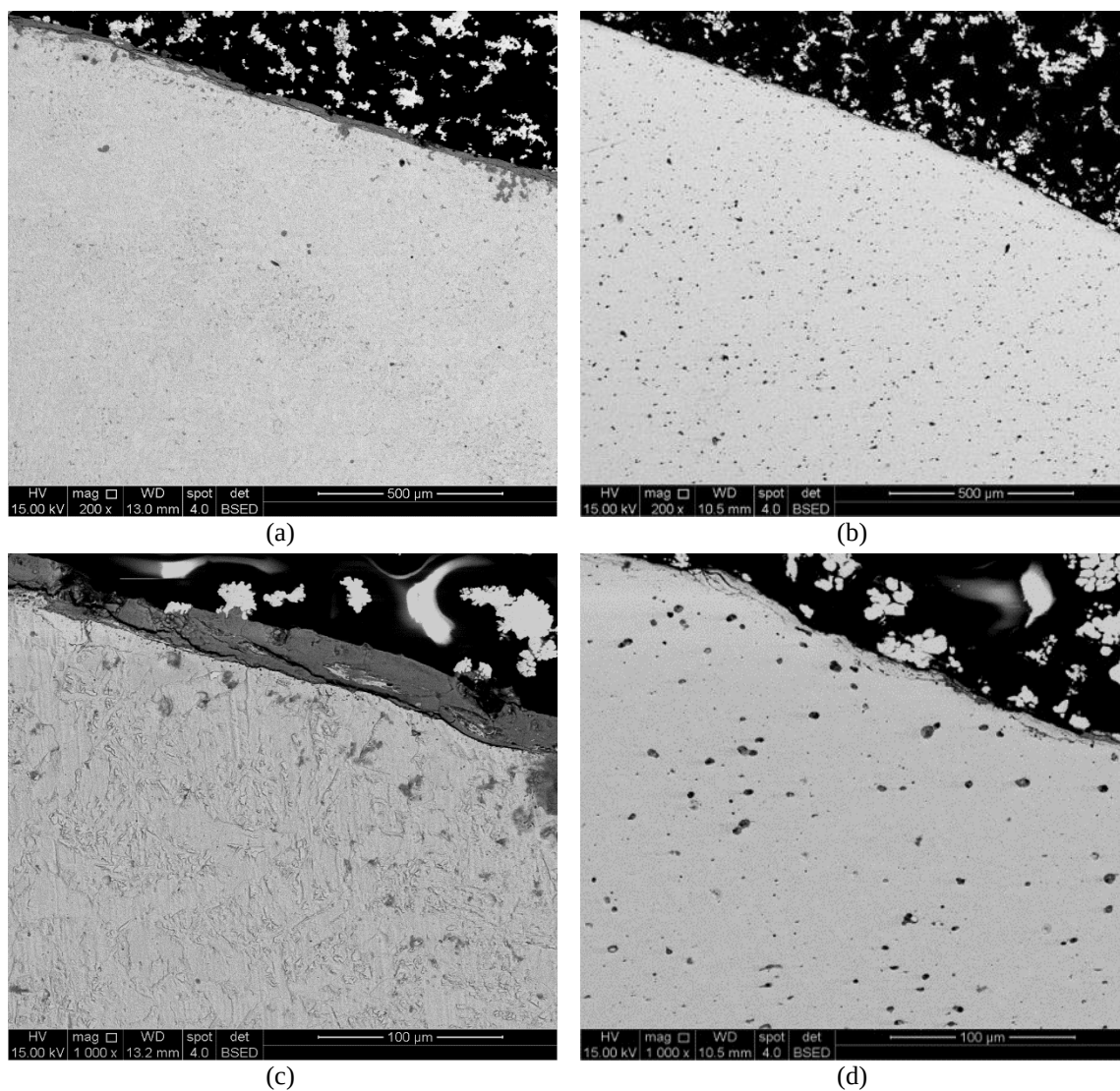


**Figura 5-43 - SD-A: corte transversal MEV-BEI. (a) 200X antes (b) 200X depois
(c) 1000X antes (d) 1000X depois.**

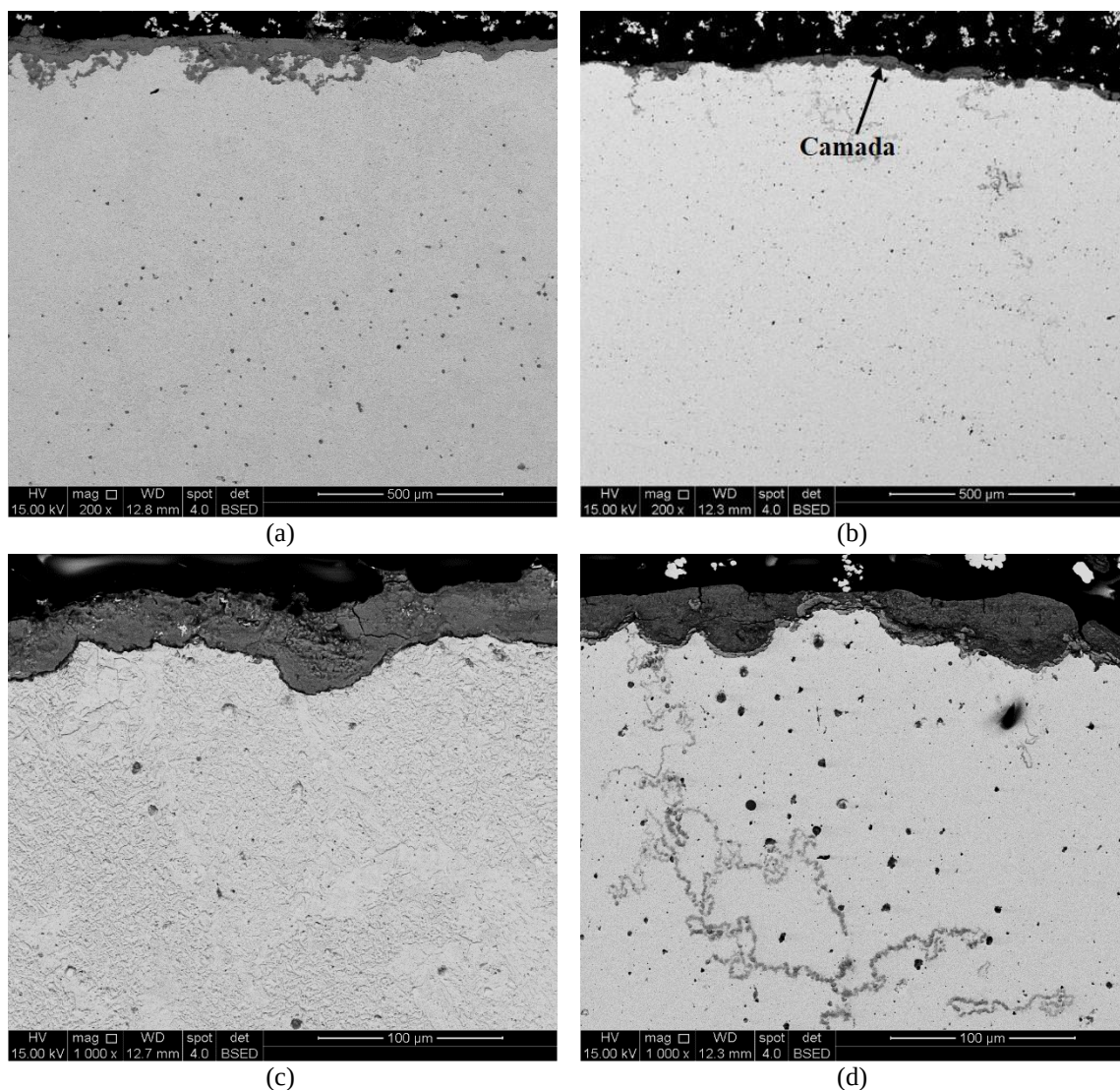


Figura 5-44 - SD-C: corte transversal no MEV-BEI. (a) 200X antes (b) 200X depois (c) 1000X antes (d) 1000X depois.

Após a permanência no forno foi formada uma camada de óxido juntamente com o resíduo do licor preto degradado na superfície de todas as amostras conforme pode ser visto pela diferença de cores gerada pela imagem com BEI do MEV, onde essa camada está na cor cinza escura indicada nas Figuras 5-40 a 5-44. Para MB-A (Figura 5-40) foi verificada uma camada espessa formada no MB após a exposição ao forno; já para a MB-B (Figura 5-41) e MB-C (Figura 5-42) a presença da camada de óxido já existente anteriormente ao ensaio dificultou a visualização da nova camada formada.

A Figura 5-40 mostra que ocorreram alterações na superfície do MB-A na forma de pites, contudo, não foram observadas mudanças significativas na superfície da solda

SD-A na Figura 5-43. Este resultado sugere que possivelmente o metal base é mais susceptível ao ataque pelo licor preto que a solda. Não foram encontradas na literatura informações que pudessem explicar esta diferença de comportamento. Esta pode estar ligada às diferenças na microestrutura do metal base e da zona fundida ou às pequenas diferenças de composição química, particularmente ao menor teor de carbono da ZF.

De acordo com as Figuras 4-2 a 4-8, nota-se que as amostras de tubos usados (A2 e A5) expostas por períodos de vários anos ao ambiente da caldeira, já se encontravam atacadas por corrosão. Tal fato fica mais claro nas Figuras 4-4 e 4-7 onde a perda de espessura é visível na seção transversal dos tubos do lado com pinos, sendo este o lado que opera em contato com o licor preto e o *smelt* e recebe o calor da combustão da fornalha da caldeira. Por esse motivo, elas não servem como um bom parâmetro para avaliação da corrosão entre metal base e solda.

Na Figura 5-45 é mostrada a superfície da SD-A após o forno e nas Figuras 5-46 a 5-48 são mostrados os resultados da análise por EDS na superfície da SD-A antes e após a sua permanência no forno e para o resíduo retirado da superfície das amostras.

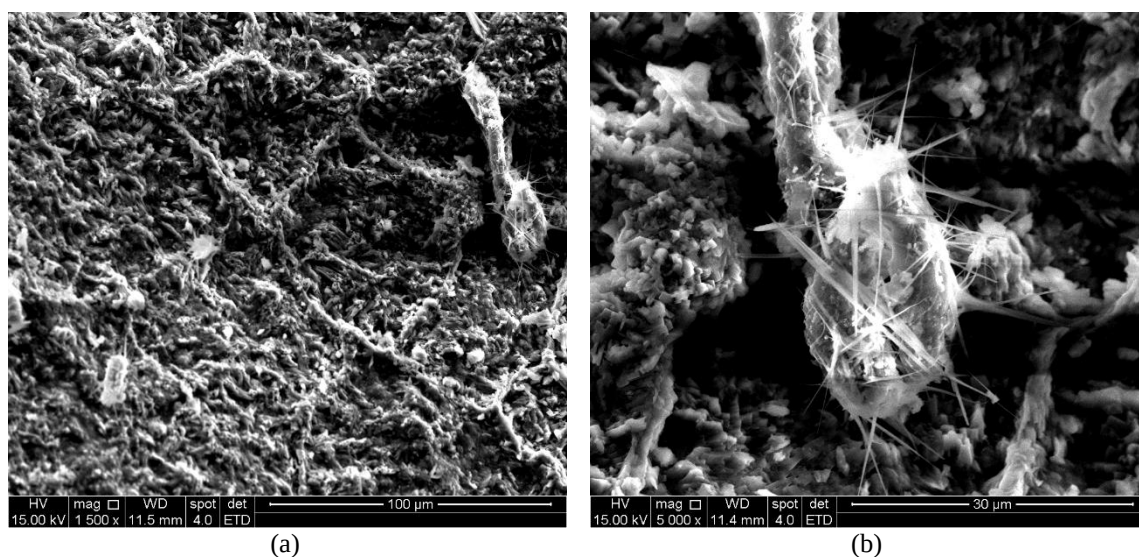


Figura 5-45 - SD-A: camada depositada na superfície após permanência no forno (MEV).

(a) 1500X (b) 5000X.

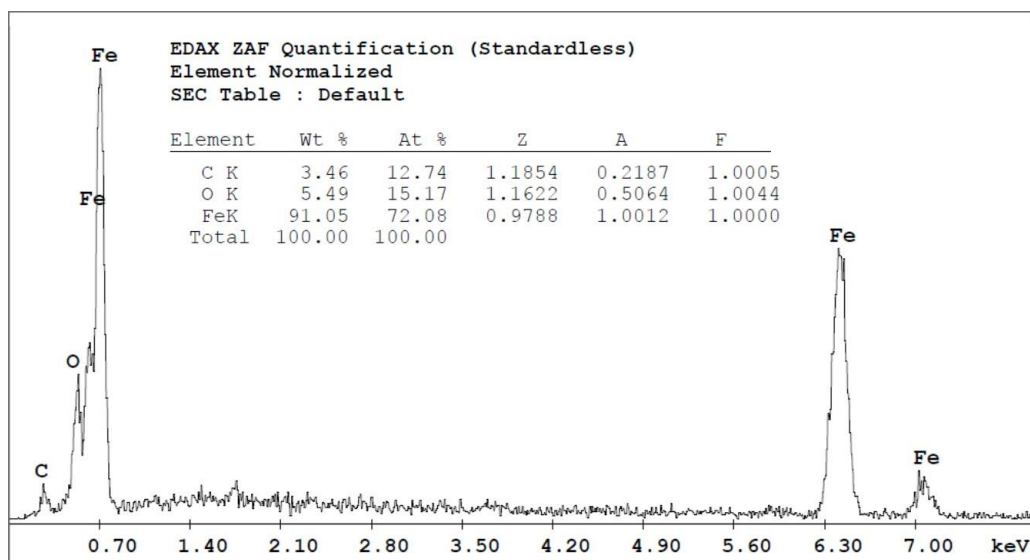


Figura 5-46 - SD-A: análise de EDS na superfície na solda antes do forno.

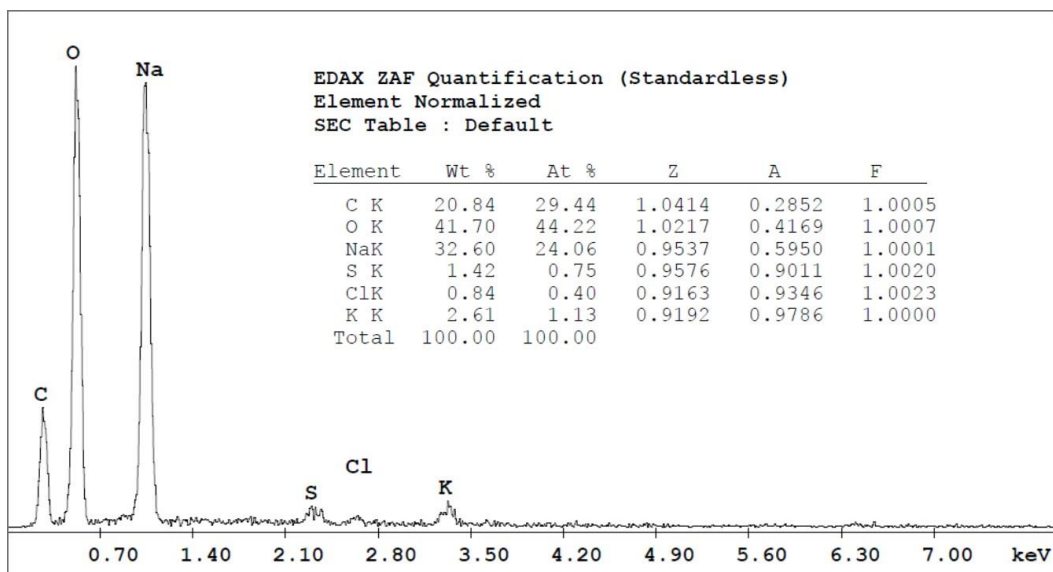


Figura 5-47 - SD-A: análise de EDS na superfície na solda depois do forno.

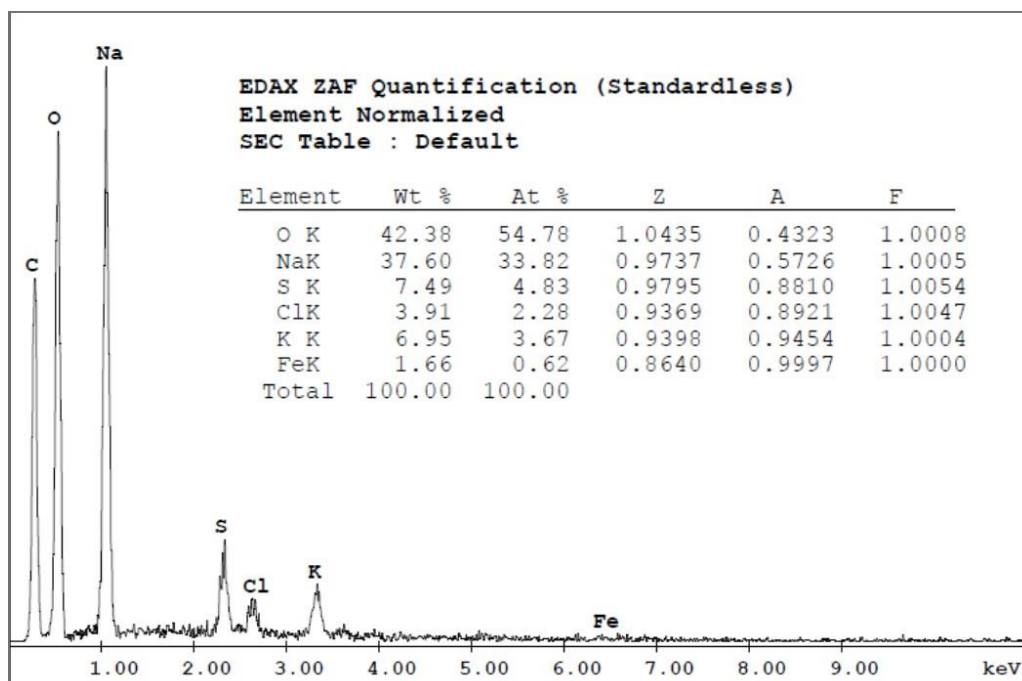


Figura 5-48 - Análise de EDS para o resíduo (pó preto) presente nas amostras após o forno.

Foi verificado através do MEV que a superfície da SD-A após retirada do forno continha, além da camada de óxido, também alguns cristais de sais como o mostrado na Figura 5-45 (a) e (b). Antes da colocação da amostra no forno, a sua superfície apresentava em sua composição basicamente Fe, O e C (Figura 5-46) decorrentes da oxidação da superfície e de outros resíduos. Após a retirada do forno, foram encontrados na superfície predominantemente compostos resultantes da degradação do licor preto, mostrando teores de Na, O, S, K e Cl, conforme mostrado na análise EDS das Figuras 5-47 e 5-48, o que condiz com a composição do licor apresenta no item 4.3.6.

Pelos dados obtidos e analisados pode-se dizer que a solda tende a representar um menor problema em relação à corrosão pelo licor preto e *smelt* em alta temperatura pois constatou-se que ela é mais resistente do que o próprio metal base (MB-A), com base na melhor amostra para essa análise que foi a SD-A (Amostra 3). No entanto ressalta-se que este procedimento de reparo deve ser avaliado com cuidado, devido à presença de outros possíveis efeitos relacionados a mecanismos de dano que podem ocorrer após

este procedimento e que não foram abordados neste trabalho tais como fissuração por fadiga, corrosão do lado da água e sobreaquecimento do material.

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi avaliada a influência da soldagem para reposição de espessura na estrutura, dureza e resistência à corrosão de tubos da fornalha de uma caldeira de recuperação. A influência do serviço prévio na caldeira foi avaliada pela comparação de amostras de um tubo novo e um tubo com duas décadas de serviço de mesma especificação. Soldas novas, realizadas em laboratório e uma solda feita no campo e já com cerca de um ano de serviço foram, também, comparadas.

Os resultados obtidos permitiram chegar às seguintes conclusões:

- A soldagem do processo de reposição alterou a microestrutura dos tubos ao longo de toda a sua espessura.
- A microestrutura e a dureza para os metais base foram similares. Foram observados, contudo, na perlita das amostras de tubos em serviço, indícios de esboroamento. Esta mudança foi atribuída à exposição a temperaturas intermediárias (em torno de 350°C) por um período de aproximadamente duas décadas.
- A microestrutura obtida na ZF e na ZTA foi semelhante para as amostras soldadas em laboratório, indicando que a exposição às condições de serviço da caldeira por aproximadamente duas décadas não influenciou de forma significativa a estrutura das diferentes regiões da solda. No entanto, foram observadas diferenças significativas entre estas e a estrutura da solda realizada em campo, particularmente com a formação de descontinuidades como poros. Isto indica que as condições de execução desta última foram distintas e menos favoráveis do que as das feitas em laboratório.
- A área preenchida com solda resulta num aumento da dureza da região reparada em relação ao metal base.
- O ensaio de laboratório de corrosão pelo licor preto sugere que a solda apresenta uma menor tendência a ser atacada do que o metal base. Isto indica que a

reposição de espessura, quando executada com procedimentos que evitem a formação de descontinuidades, pode resultar em ganhos maiores do que a simples recuperação geométrica.

Por fim, os resultados mostram que o procedimento de reposição de espessura por soldagem em tubos de caldeira de recuperação não revelou nenhuma preocupação relevante dentro do que foi estudado (microestrutura, dureza e corrosão) e pode servir de base justificar o seu uso mais frequente.

7. RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS

Os resultados obtidos neste trabalho servirão como base para tomada de decisões relacionadas à reparação e substituição do banco de tubos da parede de água da fornalha de caldeiras de recuperação em paradas de manutenção.

Vale ressaltar que o procedimento de reposição de espessura já era feito anteriormente com diversas ressalvas devido ao altíssimo risco de falha e de explosão desse tipo de caldeira e este estudo pode ajudar a se ter um pouco mais de base técnica para realizar tal tipo de reparação.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar outros testes de corrosão como por exemplo perda de massa e em um ambiente que simule melhor a corrosividade da fornalha da caldeira.
- Avaliar o efeito da reposição de espessura por soldagem em outros mecanismos de dano como fadiga térmica, corrosão pela água no lado interno dos tubos, geração de tensões residuais pela solda.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASTM A210/A210M. Standard Specification for Seamless Medium-Carbon Steel Boiler and Superheater Tubes, ASTM International, 2012.

BAUER, A. D., LUNDBERG, M. Choosing materials to solve corrosion problems in the pulp and paper industry. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, Sandiviken, 44, 3, 161-169, 1997.

BLRBAC - Black Liquor Recovery Boiler Advisory Committee - Minutes of Meeting - March, 2007 Atlanta, Georgia. Disponível online em:

<http://blrbac.org/sites/default/files/2007_April_Meeting_Minutes.pdf > Acessado em 30/10/2014.

CARDOSO, M; OLIVEIRA, E. D.; PASSOS, M. L. Chemical composition and physical properties of black liquors and their effects on liquor recovery operation in Brazilian pulp mills. *Fuel*, Vol. 88, p 756-763, 2009.

CARDOSO, M., GONÇALVES, C. R. S., OLIBERIA, E. D., PASSOS, M. L. A. *Caracterização do licor preto de eucalipto de indústrias brasileiras*. In: Congresso Iberoamericano de investigación em celulosa e papel, 2000, Iguazú.

DECAIGNY, B. *WBIA Industry Days Recovery Boiler Presentation*. Appleton, WI. Presentation on DSPS - Department of Safety and Professional Services (2013).

DUTRA, J. C., FELIPPE, L. *Desenvolvimento de Tecnologias e de Equipamentos para a Recuperação por Soldagem de Tubos de Parede de Água de Caldeira*. In: IV CITENEL, 2007, Araxá.

EMBRAPA. Disponível online em:

<<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CONT000fbl23vn002wx5eo0sawqe35bc5orw.html>>. Acessado em 11/11/2013.

EVANS, G. M.; BAILEY, N. *Metallurgy of Basic Weld Metal*. Cambridge: 1997. 432p.

FERREIRA, J. P. F. P. *Reposição de espessura por soldadura em tubos de paredes de água de caldeiras de recuperação química*. Lisboa: Universidade Nova de Lisboa, 2012. 103p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia de Soldadura).

GRACE, T. M. *Recovery boiler safety and audits*. Appleton, Wisconsin 54915. TAPPI Kraft Recovery Course. (2012)

GUIMARÃES, M. A. *Novo método para determinação da quantidade de recirculação de cinzas nas caldeiras de recuperação*. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2013. 53p. (Dissertação, Mestrado Profissional em Tecnologia de Celulose e Papel).

HUPA, M. *Recovery boiler chemical principles*. Department of Chemical Engineering - Åbo Akademi University. Turku, Finland. TAPPI Kraft Recovery Course. (2012)

HUPA, M. *Recovery Boiler Chemical Principles, Kraft Recovery Boilers, Capítulo 2*, Tappi Press, Atlanta, Georgia, USA (1997).

ISQ BRASIL, arquivos fotográficos do setor de Integridade e Ensaios Não Destrutivos, material relativo à 2014.

KULAS, G. S. *An Investigation of Some Factors Affecting the Corrosion of Carbon Steel Boiler Tube Material Exposed to Simulated Kraft Smelt*. Atlanta, Georgia, USA: The Institute of Paper Science and Technology, 1989. 172 p. Tese de doutorado.

KUMAR, R. *Smelt Water Explosions*. Indian Institute of Technology Roorkee - Department of Paper Technology (2010). Disponível online em: <http://pt.scribd.com/doc/25045966/Smelt-Water-Explosions> Acessado em 31/10/2014.

LAI, G. Y. Black Liquor Recovery Boilers in the Pulp and Paper Industry. In: LAI, G. Y. *High-temperature corrosion and materials applications*. Materials Park, Ohio, USA: ASM International, 2007. Capítulo 13, 359-377.

MEYER, J. *Recovery boiler superheater corrosion – solubility of metal oxides in molten salt*. Atlanta: Georgia Institute of Technology, 2012. 133p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais).

MODENESI, P. J., MARQUES, P. V., SANTOS, D. B. *Introdução à Metalurgia da Soldagem*. Belo Horizonte: 2012. 209p.

PAOLIELLO, F. A., ALVES, A. S., LOVO, A. C., MAESTRI, E., NETO, J. F., TAKAHASHI, J. S. I., ASPGREN, L. P., MENTZ, M. *Guia para inspeção de tubos de aço carbono pinados em fornalhas de recuperação*. Recomendação do Comitê de Segurança em Caldeiras de Recuperação do Brasil. Sub-comitê de Manutenção, Inspeção e Instrumentação. Belo Oriente, Outubro de 2005.

PAOLIELLO, F. A. Os componentes de segurança das caldeiras de recuperação. *O Papel*, São Paulo, 37, 34-37, dezembro de 2007.

PÖYRY, J., *Reduction of Atmospheric Emissions from Pulp Industry*, on behalf of Swedish EPA, 1992.

SATHYANATHAN, V. T. *Smelt Water Explosion in Chemical Recovery Boiler*. Atualizado em 18/12/2009. Disponível online em: <http://www.brighthubengineering.com/power-plants/59525-smelt-water-explosion-in-chemical-recovery-boiler/> Acessado em 30/10/2014.

SATHYANATHAN, V. T. *Understanding Tube Failures in High Pressure Boilers*. Atualizado em 16/11/2010. Disponível online em:

<<http://www.brightbengineering.com/power-plants/34265-understanding-tube-failures-in-high-pressure-boilers/>> Acessado em 03/11/2014.

SENAI. Apresentação “Caldeira de recuperação” do Curso de Mestre Papelero - SENAI-CETCEP / Centro Nacional de Tecnologia em Celulose e Papel – Telêmaco Borba/PR. 1997.

SILVA, A. C. *Reparo por deposição de solda aplicada a tubulações de petróleo e gás em serviço com pequena espessura remanescente*. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2004. 106p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Mecânica).

SINGH, P. M., AL-HASSAN, S. J., STALDER, S., FONDER, G. *Corrosion in Kraft Recovery Boilers—In-Situ Characterization of Corrosive Environments*, 1999 TAPPI - Engineering/Process and Product Quality. Conference (Conf. Proc.), Vol. 3, TAPPI, (1999), p 1047.

SINGH, P. M., BEHRANI, V. R., MAHMOOD J. Corrosion of carbon steel tubes in the mid-furnace of kraft recovery boilers – environment characterization. *TAPPI Journal*, 23-28, April 2009.

TRAN, H. N, BARHAM, D, HUPA, M. Fireside Corrosion in Kraft Recovery Boilers-An Overview. *Environment Treatment and Control*, 40-45, July 1988.

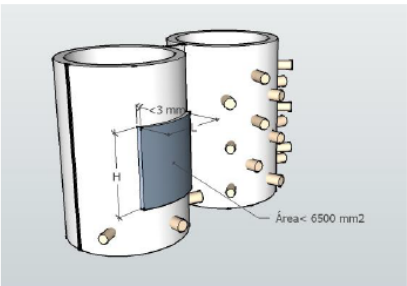
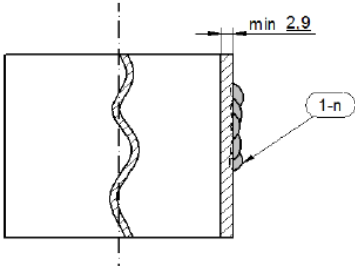
TRAN, H., VAKKILAINEN, E. K. *The kraft chemical recovery process*. Pulp & Paper Centre - University of Toronto. CANADA. Pöyry Forest Industry Oy. Vantaa, FINLAND TAPPI Kraft Recovery Course. (2012)

TRINDADE, V. B. *Corrosão de ligas metálicas em altas temperaturas*. 1ª edição. Vila Velha: Above Publicações, 2013. 192 p.

VAKKILAINEN, E. K. *Kraft Recovery Boilers – Principles and Practice*, second printing, Helsinki University of technology, Energy Engineering and Environmental Protection, 2007.

10. ANEXOS

Anexo A - Procedimento de solda para reposição de espessura de tubos de caldeira de recuperação

	Especif. nº		Projecto		Referência de junta				
	RB2 WELDBUILD		REPARAÇÃO		QL/API/APs				
	Rev.nº	Data	PQR suporte		Norma de referência				
	00	11/09/2014	--		ASME IX				
ESPECIFICAÇÃO DE PROCEDIMENTO DE SOLDADURA									
1	Material base A		Espessura	Diâmetro	Grupo de material nº				
2	ASME SA210 A1		2,9 (MIN) mm	63,5 mm	PNº1				
3	Material base B		Espessura	Diâmetro	Grupo de material nº				
4	--		-- mm	-- mm	--				
5,6,7	Material de adição								
	Tipo	Designação	Design Comercial	Ø mm	Proc. de tratamento				
	ELECT REV	AWS A5.1 E7018	ESAB OK48.04	2,5	SIM				
	--	--	--	--	--				
	--	--	--	--	--				
8	Processo de soldadura	Tipo de junta	Posição de soldadura	Método de chanfragem	Limpeza inicial / e entre passes				
	SMAW	BUILDUP	2G	N/A	ESCOVA MEC.				
	Tipo de junta			Sequência de soldadura					
									
9	Gás protecção		Caudal	Gás de protecção de raiz		Caudal			
10	N/A		-- l/min	--		-- l/min			
	Detalhes de soldadura								
	Passe nº	Processo	Ø mm	Intensidade (A)	Tensão (V)	Tipo de corrente/Polarid.	Aliment. fio (m/min)	Veloc. avanço (cm/min)	Outros
	1-N	SMAW	2,5	75-85	20-22	DC EP	--	--	--
	--	--	--	--	--	--	--	--	--
	--	--	--	--	--	--	--	--	--
	--	--	--	--	--	--	--	--	--
11	Temp. de pré-aquecimento		Temp. interpassos		Pós-aquecimento		Durante		
12	>10 °C		≤ 250 °C		-- °C		--min.		
13,14	Proc. tratamento térmico		Controle		Subida		Patamar		
	--		--		--		--		
	Durante		Descida		Martelagem				
	--		--		--				
Controlo e ensaios									
16	Exame visual		Exame radiográfico		Líquidos penetrantes		Magnetoscopia		Ultra-sons
	100%		N/A		100%		N/A		N/A
Observações:									
1) Espessura mínima do tubo para a realização da reposição de espessura por soldadura maior ou igual à espessura mínima de projecto (2,9 mm);									
2) Acabamento mecânico da região da reforçada isento de fissuras, entalhes e de transições abruptas;									
3) Área de reforço inferior a 10 in2 conforme recomendação do BLRB Advisory Committee;									
4) Espessura do reforço inferior a 3mm na zona de transição com o tubo.									
Equipamento		Obra		Ficheiro		Elaborado			
RB2		---		EPS RB2WeldBuildup		Iniciais Rubrica			
Cliente		Distribuição		Data		nº cópias		Aprovado	
CENIBRA		Dir. Projecto ☐		--		--		Iniciais Rubrica	
Projecto aprovado		Dir. Produção ☐		--		1		--	
--		Dir. Qualidade ☐		--		--		--	
		Cliente ☒		11/09/2014		--		Página 1 de 1	
		SET'14							