

Simulação computacional da vida útil de tubos metálicos usados em temperaturas elevadas

Vicente Braz Trindade

Pesquisador – University of Siegen.
Siegen [Germany]
vicentebraz@yahoo.com.br
vicente@ifwt.mb.uni-siegen.de

Neste artigo, busca-se introduzir uma ferramenta para simulação computacional capaz de descrever fenômenos de degradação de tubos metálicos usados em temperaturas elevadas. O modelo desenvolvido foi verificado por meio de vários testes realizados em laboratório. Diferentes classes de materiais (aços ferríticos, austeníticos e ligas de níquel) foram expostas a diferentes atmosferas e temperaturas. O *software* desenvolvido para simulação de corrosão interna em temperaturas elevadas empregou a técnica numérica de diferenças finitas para descrever a cinética de corrosão e o conceito de equilíbrio termodinâmico local e, tratar da estabilidade das fases. Para tanto, foi criado um *link* entre o ambiente MATLAB e a sub-rotina termoquímica ChemApp, para calcular, por meio dessa ferramenta, cinéticas de oxidação e nitretação, levando-se em consideração a microestrutura das ligas para distinguir precipitação no interior do grão daquela presente em seu contorno. Foi observada excelente correlação entre os resultados experimentais e os obtidos por simulação computacional.

Palavras-chave: Método de diferenças finitas.
Nitretação. Oxidação. Simulação de termodinâmica e difusão.
Tubos metálicos.



1 Introdução

Muitos processos industriais envolvem reações químicas que são termicamente ativadas e que, conseqüentemente, necessitam de processamento em temperaturas elevadas. Na indústria petroquímica, por exemplo, grandes moléculas de hidrocarbonetos são quebradas em porções menores, tais como metano e etileno. Esses experimentos ocorrem em tubos de aço localizados em queimadores a gás, a temperaturas superiores a 900°C. As superfícies do tubo (câmara de reação) são expostas à elevada atividade de carbono (GRABKE, 1999). Átomos desse elemento são absorvidos na superfície metálica e penetram nas paredes do tubo por meio de difusão no estado sólido. Devido a essa intensa movimentação do carbono ao longo dos contornos de grão, a precipitação (formação de carbetos) ocorre, preferencialmente, de maneira intergranular (intercristalina). Esse fenômeno – chamado carbonetação – diminui a vida útil de tubos em decorrência da degradação de suas propriedades mecânicas.

Na indústria de geração de energia (*power plants*), tubos de aço são usados em *boilers*/trocadores de calor. A temperatura de operação dos diferentes componentes de um sistema de *boiler* varia de 400°C a 650°C. Os tubos são expostos à atmosfera oxidante e, internamente, a elevadas pressões (até 300bar). Por isso, a performance dos componentes do *boiler* relaciona-se à sua resistência à oxidação, pois a formação de camadas de óxidos causa a redução da espessura de paredes dos tubos.

Geralmente, a taxa de oxidação de aço depende muito do seu teor de cromo, que possui elevada afinidade com o oxigênio, formando o óxido de cromo (Cr_2O_3) de alta estabilidade termodinâmica. A baixa densidade de defeitos (vacâncias e defeitos intersticial e substitucional) desse composto resulta em baixa taxa de crescimento da camada

óxida e na boa aderência dessa porção ao substrato (tubo), características que fazem do Cr_2O_3 uma excelente camada protetora (KOFSTAD, 1966).

Na indústria nuclear, componentes críticos como trocadores de calor em altíssimas temperaturas (até 1100°C) são construídos a partir de superligas de níquel. Sob altas temperaturas, combinadas a ambientes agressivos, elementos – como oxigênio e/ou nitrogênio (por exemplo, em paletas de turbinas de avião) – podem penetrar na camada óxida e dissolver-se na liga, causando precipitação interna de óxidos e/ou nitretos, reduzindo a vida útil desses componentes (CHANG, 2001; CHRIST; KRUPP, 2000).

A estabilidade das diferentes fases, como carbetos, óxidos e nitretos, pode ser avaliada por meio de suas propriedades termodinâmicas. No entanto, em razão da existência de soluções sólidas complexas, tais como carbetos e óxidos contendo diferentes elementos metálicos e suas subestruturas, uma previsão plausível do equilíbrio de fases torna-se possível somente a partir do uso da termoquímica computacional (por exemplo, FactSage). Além dos aspectos termodinâmicos, deve-se avaliar o aspecto cinético do processo de corrosão, pois a maioria dos fenômenos de corrosão em temperaturas elevadas é controlada pela difusão no estado sólido. Portanto, devem ser consideradas tanto a difusão das diferentes espécies (elementos de liga e elementos não-metálicos) que participam desse processo quanto a elevada difusividade ao longo dos contornos de grão da liga.

Neste artigo, são apontados aspectos termodinâmicos e cinéticos dos diferentes processos de degradação causados pela corrosão em temperaturas elevadas. A termodinâmica computacional é aqui concebida por intermédio da poderosa subrotina termodinâmica programável – denominada ChemApp –, que comporta um banco de dados termoquímicos para os diferentes sistemas de liga (aços e superligas de níquel). Cálculos cinéticos

são realizados por meio da solução da equação diferencial (equação de Fick) em uma e duas dimensões, com a ajuda do método numérico de diferenças finitas. A ferramenta computacional, desenvolvida (TRINDADE, 2006) a partir da combinação de cálculos termodinâmico local e difusão numérica, é capaz de descrever complexos fenômenos de corrosão em temperaturas elevadas, permitindo a previsão da vida útil de diferentes componentes industriais.

2 Modelamento físico/matemático e programação

Uma ferramenta computacional (*software InCorr*) especial foi desenvolvida para simular processos de corrosão em temperaturas elevadas, empregando o cálculo numérico de difusão associado ao de equilíbrio termodinâmico local.

No âmbito do projeto OPTICORR (Optimization of in-service performance of boiler steels by modeling high-temperature corrosion), financiado pela União Europeia, a ferramenta computacional produzida – InCorr – aplica-se tanto à pura corrosão interna (processos de oxidação interna, carbonetação, nitreção) quanto à formação de camadas superficiais de óxidos, constituídas durante exposições a temperaturas elevadas (BUSCHMANN et al., 2006; TRINDADE, 2006).

Geralmente, a força motora dos processos de corrosão em temperaturas elevadas pode ser separada em: (i) mecanismos de transporte, na maioria dos casos difusão no estado sólido, e (ii) termodinâmica das reações químicas. A maneira mais comum de tratar, fenomenologicamente, processos de difusão é aplicar a equação diferencial de segunda ordem (2ª lei de Fick), que expressa a relação entre a derivada da concentração (c) das espécies, o tempo e seus gradientes, a partir

do coeficiente de difusão, levando em consideração a temperatura e a posição $D=(x,y,T)$.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1)$$

A equação diferencial 1 pode ser reescrita de forma simplificada, no caso de difusão em duas dimensões, negligenciando quaisquer termos cruzados, como a seguir:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + D_y \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \quad (2)$$

em que D_x e D_y são os coeficientes de difusão na direção x e y , respectivamente. A partir dos coeficientes diferenciais obtidos pelo esquema de diferenças finitas de Crank-Nicolson (CRANK, 1986), aqui simplificado para o caso de uma dimensão, obtém-se:

$$\frac{\partial c}{\partial t} \approx \frac{c(x, t + \Delta t) - c(x, t)}{\Delta t} \quad (3)$$

$$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \approx \frac{D_x}{2} \left(\frac{c(x - \Delta x, t + \Delta t) - 2c(x, t + \Delta t) + c(x + \Delta x, t + \Delta t)}{\Delta x^2} + \frac{c(x - \Delta x, t) - 2c(x, t) + c(x + \Delta x, t)}{\Delta x^2} \right) \quad (4)$$

Combinando as equações 3 e 4, e considerando o caso de duas dimensões, a solução numérica da equação 2, usando a técnica de Crank-Nicolson, pode ser escrita da seguinte forma:



$$\frac{c(x, y, t + \Delta t) - c(x, y, t)}{\Delta t} = \frac{D_x(x, y)}{2} \cdot \frac{c(x - \Delta x, y, t) - 2c(x, y, t) + c(x + \Delta x, y, t)}{\Delta x_i(x, y) \cdot \Delta x_r(x, y)}$$

$$+ \frac{D_x(x, y)}{2} \cdot \frac{c(x - \Delta x, y, t + \Delta t) - 2c(x, y, t + \Delta t) + c(x + \Delta x, y, t + \Delta t)}{\Delta x_i(x, y) \cdot \Delta x_r(x, y)}$$

$$+ \frac{D_y(x, y)}{2} \cdot \frac{c(x, y - \Delta y, t) - 2c(x, y, t) + c(x, y + \Delta y, t)}{\Delta y_l(x, y) \cdot \Delta y_r(x, y)}$$

$$+ \frac{D_y(x, y)}{2} \cdot \frac{c(x, y - \Delta y, t + \Delta t) - 2c(x, y, t + \Delta t) + c(x, y + \Delta y, t + \Delta t)}{\Delta y_l(x, y) \cdot \Delta y_r(x, y)} \quad (5)$$

A equação 5, implementada em MATLAB, aplica-se a todas as espécies que participam do processo de corrosão de maneira descontínua, no tempo de reação $p \cdot \Delta t$, conforme a representação esquemática mostrada na Figura 1, simplificada para difusão em uma dimensão (TRINDADE, 2006).

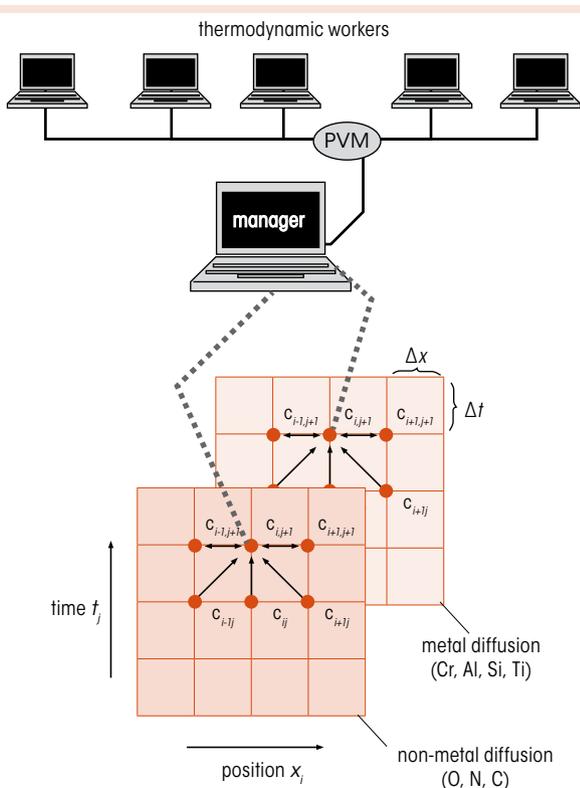


Figura 1: Representação esquemática da solução da 2ª lei de Fick, a partir da técnica de diferenças finitas (método de Crank-Nicolson) e implementação de computação paralela para o cálculo termodinâmico local.

Fonte: TRINDADE, 2006.

Para tratar todas as possíveis reações químicas que fazem parte do processo de corrosão em estudo, as concentrações calculadas em $c^l(t + \Delta t)$ (c_i^{j+1} na Figura 1) necessitam ser corrigidas de acordo com o equilíbrio termodinâmico local. Para isso, as concentrações $c^l(t + \Delta t)$ são transferidas para a sub-rotina ThermoScript, que contém o programa comercial ChemApp. Baseado no conceito numérico de minimização da energia de Gibbs, o ChemApp utiliza bancos de dados específicos para aplicação em estudo (BUSCHMANN et al., 2006).

Para evitar tempos excessivos de cálculo, um sistema de computação paralela foi modificado e aplicado, adotando-se o Parallel Virtual Machine (PVM). O ThermoScript possui rotinas capazes de realizar a distribuição dos cálculos individuais do equilíbrio para os chamados *thermodynamic workers*, conforme esquema apresentado na Figura 1. Assim, por meio de 200 processadores paralelos, o tempo de cálculo é reduzido para um fator de 200, em comparação com um PC convencional.

O conjunto completo das concentrações de todas as espécies participantes do equilíbrio local forma o novo vetor concentração $c^l(t)$, que passa a ser a nova condição inicial para aplicação da equação 5 no intervalo de tempo $k+2$. Para mais detalhes sobre o modelamento matemático e a programação, sugere-se consulta às referências (BUSCHMANN et al., 2006; TRINDADE, 2005; HACK, 2005).

3 Resultados experimentais e simulação computacional

Trabalhos experimentais (ver Figura 2) conduzidos em laboratório pelo autor e colaboradores, utilizando aços ferríticos com baixo teor de Cr (CHRIST et al., 2005; TRINDADE, 2006,

BORIN, 2005), mostram a formação de uma camada óxida originada a partir da difusão de elementos de liga (Fe e Cr) do substrato (aço) para a interface óxido/atmosfera (camada externa) bem como da difusão de oxigênio da interface atmosfera/óxido para a interface óxido/substrato (camada interna).

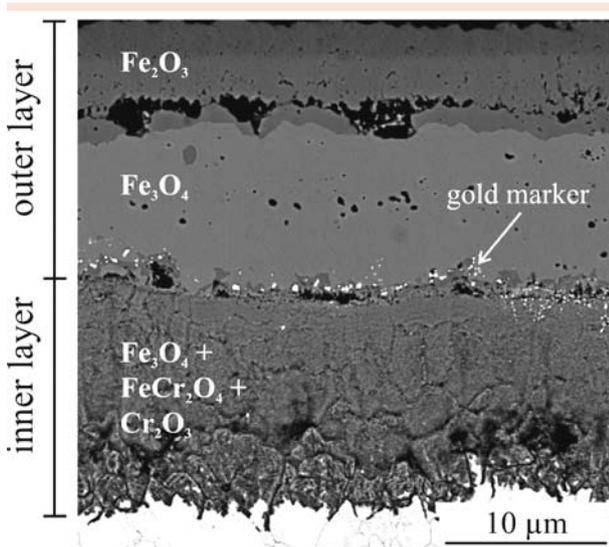


Figura 2: Camada óxida formada na superfície do aço X60 (1,5%Cr) com grãos de 10µm, durante 72 horas de exposição ao ar a T=550°C

Fonte: TRINDADE, 2006.

Experimentos com superligas de níquel – Inconel 625Si e Inconel 718 (CHRIST et al., 2005; TRINDADE, 2006) – revelam a formação de uma camada óxida externa, composta basicamente de Cr_2O_3 , e uma zona interna, constituída de partículas de óxido de Al (Al_2O_3), caracterizando a chamada oxidação interna, em especial a formação de óxido ao longo dos contornos de grão da liga (ver Figura 3).

Usando o *software* (InCorr) desenvolvido pelo autor (BUSCHMANN et al., 2006; TRINDADE, 2006), puderam ser previstas a cinética de oxidação da camada óxida em aços ligados com Cr e a composição química dos diferentes óxidos formados (Fe_3O_4 , FeCr_2O_4 e Cr_2O_3). A Figura 4 mostra resultados da simulação computacional.

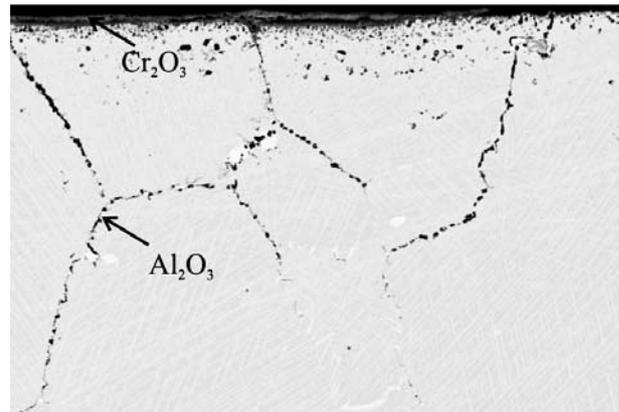


Figura 3: Formação de camada óxida e oxidação interna na liga Inconel 718, exposta ao ar durante 100 horas a T=1000°C

Fonte: TRINDADE, 2006.

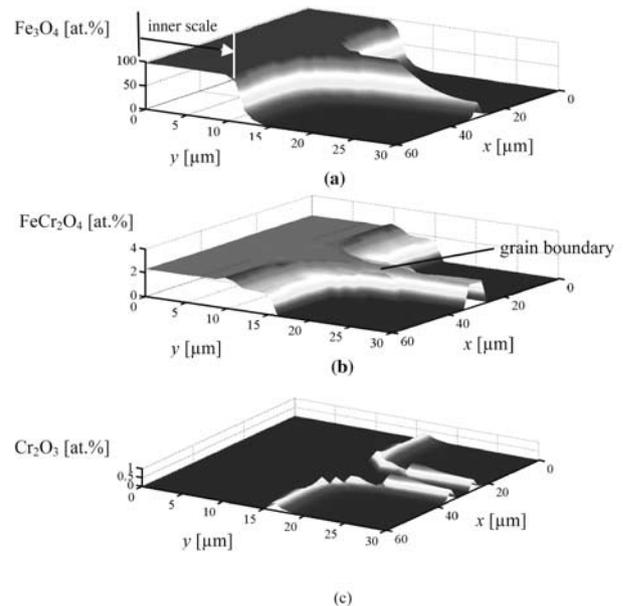


Figura 4: Simulação do perfil de concentração das fases óxidas: (a) Fe_3O_4 , (b) FeCr_2O_4 , e (c) Cr_2O_3 , formadas durante exposição do aço X60 ($c_{\text{Cr}}=1,5\text{wt.}\%$), com tamanho de grão $d=30\mu\text{m}$, a $T=550^\circ\text{C}$ ($y=0$ corresponde à posição original da interface camada interna/superfície metálica para $t=0\text{s}$)

Fonte: TRINDADE, 2006.

Os resultados obtidos pela simulação computacional estão de acordo com o que foi experimentado, ou seja, a primeira fase óxida é a de Cr_2O_3 ao longo dos contornos de grão, seguida da formação de FeCr_2O_4 e, finalmente, de Fe_3O_4 . Em



razão de o oxigênio penetrar tanto ao longo desses contornos quanto no próprio volume dos grãos, o processo de oxidação realiza-se nesta ordem – da borda para o interior - até que a fase metálica seja completamente consumida. Essa situação define o progresso da formação da camada óxida interna em aços ligados com Cr.

A cinética de crescimento da camada óxida interna, em razão do tempo de exposição a altas temperaturas, é apresentada na Figura 5 para o aço X60, em diferentes tamanhos de grão. Comparando-se os resultados simulados aos experimentais, fica evidente o excelente desempenho do modelo desenvolvido para a simulação computacional (ver Figura 5).

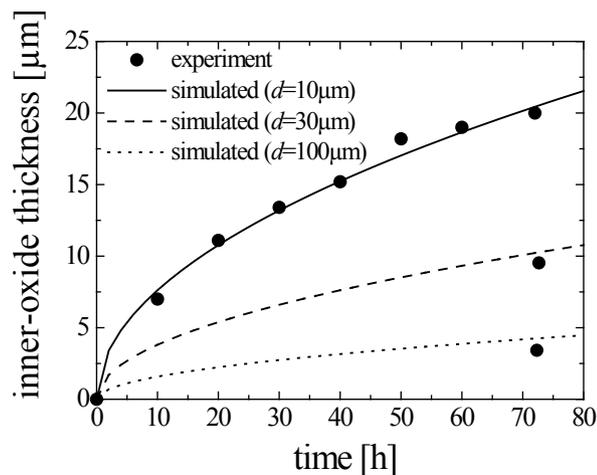


Figura 5: Comparação da simulação numérica da cinética de crescimento da camada óxida interna com os resultados experimentais

Fonte: TRINDADE, 2006.

A zona de oxidação interna (intragranular e intergranular), constituída de superligas de níquel oxidadas ao ar a 1000°C, foi simulada utilizando-se o modelo computacional desenvolvido (InCorr), como mostra a Figura 6. O consumo de Al ao longo dos contornos de grão, como consequência da formação de óxido de alumínio (Al_2O_3), torna-se bastante evidente pela rápida difusão do oxigênio ao longo das bordas de grão dessa liga.

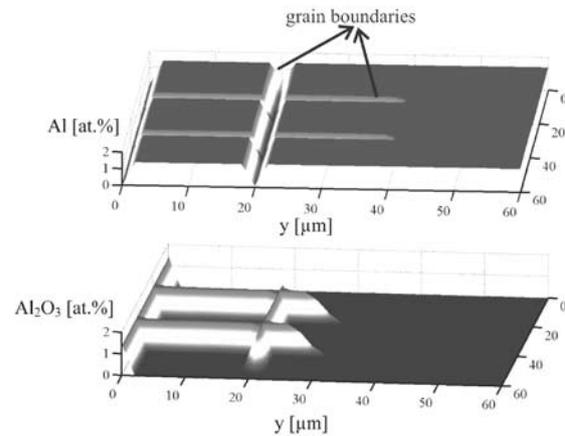


Figura 6: Simulação do perfil de concentração de Al_2O_3 composto, de forma intergranular, na liga Inconel 625, exposta ao ar durante 100 horas a $T=1000^\circ C$

Fonte: (TRINDADE, 2006).

4 Considerações finais

Neste artigo, foram apresentados dois exemplos de degradação decorrente da corrosão em elevadas temperaturas. Os mecanismos de degradação foram ilustrados pelos resultados experimentais obtidos de aços ligados com Cr e superligas de níquel. A simulação computacional foi realizada objetivando um melhor entendimento das interações complexas de elementos e fases, em condições próximas àquelas de serviço.

O modelo desenvolvido combinou cálculo numérico em duas dimensões, adotando o método de diferenças finitas aliado à termodinâmica computacional e à técnica da computação paralela. Nesse modelo (*software* InCorr), foram realizados complexos cálculos de difusão, nos quais foram tratados, separadamente, a difusão ao longo dos contornos de grão e seu volume. Esse processo permitiu prever a precipitação nessas localidades – bordas e interior do grão de liga.

Computer-based simulation of the service-life of metallic tubes used at high temperatures

The aim in this paper is to introduce a computer simulation tool, which is designed for prediction of service-life of components operating under corrosive conditions such as oxidation and nitridation at high-temperature. Many laboratory experiments were carried out for the verification of the simulation results. Different classes of materials were exposed to different corrosive atmospheres at temperatures between 550°C and 1000°C. The tool for the prediction of internal/inwards corrosion processes at high-temperatures makes use of the numerical finite-difference technique to treat diffusional kinetics at one hand and the concept of local equilibrium thermodynamics on the other. For this purpose, a link has been established between the numerical environment of MATLAB and the thermodynamic library ChemApp. Using this new tool, the kinetics of nitridation and oxidation processes were predicted numerically taking the material's microstructure into consideration by distinguishing between precipitation along the grain boundaries (sensitisation) and within the grain interior. Excellent agreement between experimental observations and simulation results revealed the high potential of the computer modeling application to complex corrosion processes.

Key words: Finite-difference method. Metallic tubes. Nitridation. Oxidation. Thermodynamics and diffusion calculations.

Referências

- BORIN, R.; CHRIST, H. J.; HANJARI, B. Z.; KRUPP, U.; TRINDADE, V. B.; YANG, S. High-temperature oxidation of pure Fe and the ferritic steel 2.25Cr1Mo. *Materials Research*, São Carlos, v. 8, n. 4, p. 365, 2005.
- BUSCHMANN, U.; CHRIST, H. J.; KRUPP, U.; SCHMIDT, P.; TRINDADE, V. B.; WIECHERT, W. Oxidation mechanism of cr-Containing steels and ni-Base alloys at high-temperatures – Part II: computer-based simulation. *Materials and Corrosion*, Weinheim, v. 57, n. 3, p. 263-268, 2006.
- CHANG, S. Y. *Innere oxidation und nitrierung als folge einer nicht schützenden oxidschicht auf nickelbasis-legierungen*. Dissertação de doutorado – Universität Siegen, Siegen, Germany, 2001.
- CHRIST, H. J.; KRUPP, U.; TRINDADE, V. B.; WAGENHUBER, Ph. E. G. Oxidation Mechanism of Cr-Containing Steels and Ni-Base Alloys at High-Temperatures – Part I: The different role of alloy grain boundaries. *Materials and Corrosion*, Weinheim, I. 56, n. 11, p.785-790, 2005.
- CHRIST, H. J.; HACK, K.; KRUPP, U.; PENTTILÄ, K.; RUH, A.; SPIEGEL, M.; TRINDADE, V. B. Modelling tools. In: BAXTER, D.; HEIKINHEIMO, L. *Opticorr Guide Book - Optimisation of in-service performance of boiler steels by modelling high temperature corrosion*. 1. ed. Finland: VTT Technical Research Centre, 2005. p. 35-64.
- CHRIST, H. -J.; KRUPP, U. Selective oxidation and internal nitridation during high-temperature exposure of single-crystalline nickel-base superalloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 31, n. 1, p. 47-56, 2000.
- CHRIST H. J.; KRUPP, U.; TRINDADE, V. B.; VIRKAR, Y.M.; WAGENHUBER, PH. E. G. Studying the role of the alloy-grain-boundary character during oxidation of Ni-base alloys by means of the EBSD technique. *Materials at High Temperatures*, Hertfordshire, v. 22, p. 31-36, 2005.
- CRANK, J. *The mathematics of diffusion*. 2. ed. Oxford: Clarendon Press, 1986.
- GRABKE, H. J. Thermodynamics, mechanisms and kinetics of metal dusting. *Materials and Corrosion*, Weinheim, v. 49, n. 5, p. 303-308, 1999.
- HACK, K. Thermodynamic programs and data. In: BAXTER, D.; HEIKINHEIMO, L. *Opticorr Guide Book - Optimisation of in-service performance of boiler steels by modelling high temperature corrosion*. 1. ed. Finland: VTT Technical Research Centre, 2005. p. 10-34.
- KOFSTAD, P. *High-temperature oxidation of metals*. 1. ed. New York: John Wiley, 1966.
- TRINDADE, V. B. Hochtemperaturoxidation cr-legierter staelen und von ni-basislegierungen: experimentelle untersuchung und computersimulation. Doutorado – Universitaet Siegen, Siegen, Germany, 2006.

Recebido em 15 fev. 2007 / aprovado em 23 abr. 2007

Para referenciar este texto

TRINDADE, V. B. Simulação computacional da vida útil de tubos metálicos usados em temperaturas elevadas. *Exacta*, São Paulo, v. 5, n. 1, p. 105-111, jan./jun. 2007.

