



CARACTERIZAÇÃO DAS TRANSFORMAÇÕES MICROESTRUTURAIS EM AÇOS
AUSTENÍTICOS DA CLASSE HP APÓS SURTO DE TEMPERATURA E ENVELHECIMENTO
ARTIFICIAL

Matheus Campolina Mendes

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: Luiz Henrique de Almeida

Rio de Janeiro

Julho de 2018

CARACTERIZAÇÃO DAS TRANSFORMAÇÕES MICROESTRUTURAIS EM AÇOS AUSTENÍTICOS
DA CLASSE HP APÓS SURTO DE TEMPERATURA E ENVELHECIMENTO ARTIFICIAL

Matheus Campolina Mendes

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

Prof. Luiz Henrique de Almeida, D.Sc.

Prof. Leonardo Sales Araújo, D.Sc.

Prof. André Luiz Pinto, D.Sc.

Eng^o. Carlos Bruno Eckstein, D.Sc.

Prof. Jorge Carlos Ferreira Jorge, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

JULHO DE 2018

Mendes, Matheus Campolina

Caracterização das Transformações Microestruturais em Aços Austeníticos da Classe HP Após Surto de Temperatura e Envelhecimento Artificial / Matheus Campolina Mendes. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2018.

VIII, 175 p.: Il. 29,7 cm.

Orientador: Luiz Henrique de Almeida

Tese (doutorado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2018.

Referências Bibliográficas: p. 161-175.

1. Aços HPNb. 2. Caracterização Microestrutural. 3. Surto de Temperatura. I. Almeida, Luiz Henrique de. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

A Deus, por não me deixar cair no desânimo.
Aos meus pais, Gilberto Tadeu Mendes e Sônia Maria Campolina Mendes,
pelo exemplo e por não deixarem de acreditar em mim.
Às minhas irmãs pelo carinho.
À Juliana, pela confiança, paciência, amor e
compreensão ao longo desses anos.
Dedico a vocês este trabalho.

Agradecimentos

Ao professor Luiz Henrique de Almeida, por não desistir de mim, por me trazer de volta à realidade nos momentos de devaneio, pela motivação, por todo conhecimento que me foi passado e, por fim, à visão prática frente aos percalços deste trabalho.

Ao professor Jean Dille, pela inestimável ajuda nas análises por microscopia eletrônica, pelo conhecimento e orientação nos momentos em que estivemos juntos tanto na ULB quanto na UFRJ. Aos professores, técnicos e alunos do Laboratório de Materiais da Universidade Livre de Bruxelas (ULB-4MAT), pela recepção, aprendizado no período em que lá estive.

À Sonia Cristina dos Santos Lira, por toda ajuda, paciência e palavras de conforto e incentivo. Aos demais amigos do Laboratório Multiusuário de Microscopia da COPPE/UFRJ, Adriana Lusquinos, Manoel Marim, Carla Woyames, por toda ajuda, paciência e orientação nos microscópios, indispensáveis para a execução deste trabalho.

Aos professores Leonardo Sales Araújo, Rafaela Ribeiro, Gabriela Pereira, João Marcos Alcoforado, Jorge Jorge, Luis Felipe, Tatiane Chuvas por toda troca de experiência, ajuda, incentivo e motivação.

Ao CEFET-RJ, pela cessão dos equipamentos e compreensão em meio à minha ausência. Ao apoio, incentivo e valorização da importância deste trabalho para minha vida acadêmica.

Aos colegas e amigos do Laboratório de Propriedades Mecânicas (PROPMEC). Agradecimento especial a todos aqueles envolvidos no trabalho com os aços HP, Mario Nascimento, Fabio Queiroz, Johanna Pacheco, Monica Arenas, Renato Affonso.

Aos demais amigos que de uma forma ou de outra contribuíram para que eu chegasse aqui, sintam-se todos lembrados, em especial: Fillipe Luiz, Rubens Marçal, Tiago Augusto Romano, Ewerton Rosa, Hugo Stocco, Leonardo Baldanza, Monique Osorio, Luis Lemus.

Aos técnicos do PEMM, em especial ao Oswaldo, Néelson, Robson, pela imensurável e valorosa ajuda durante a parte experimental deste trabalho.

À PETROBRAS, pela cessão das amostras utilizadas neste trabalho.

A CAPES, ao CNPQ, à FINEP, à PETROBRAS e à Fundação Coppetec, pelo suporte financeiro e bolsas, essenciais para a realização deste trabalho.

Obrigado a todos.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

CARACTERIZAÇÃO DAS TRANSFORMAÇÕES MICROESTRUTURAIS EM AÇOS AUSTENÍTICOS
DA CLASSE HP APÓS SURTO DE TEMPERATURA E ENVELHECIMENTO ARTIFICIAL

Matheus Campolina Mendes

Julho/2018

Orientador: Luiz Henrique de Almeida

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Os aços austeníticos fundidos por centrifugação da classe HP vem sendo largamente empregados na manufatura de tubos para fornos de reforma devido à sua elevada resistência a altas temperaturas. Nos últimos anos, pequenos teores de Nb e Ti foram adicionados à composição química no objetivo de aumentar a estabilidade microestrutural, resultando nos aços HP microligados. Condições anormais de operação podem ocasionar restrição no fluxo de reação no interior dos tubos, resultando em um rápido aumento da temperatura que pode ultrapassar os 1000°C em algumas regiões, evento este denominado surto de temperatura. Em condições normais observa-se, com o envelhecimento, uma fina precipitação de carbeto na matriz e a transformação parcial dos carbeto de nióbio para a chamada fase-G ($\text{Ni}_{16}\text{Nb}_6\text{Si}_7$). Contudo, após o surto de temperatura, permanecem algumas incertezas a respeito da integridade dos tubos que não apresentaram trincas, sobretudo acerca da possibilidade de mantê-los em operação. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi caracterizar os efeitos do surto de temperatura e do envelhecimento após este evento sobre a microestrutura de aços HPNb, utilizando técnicas de microscopia ótica, eletrônica de varredura e de transmissão, bem como mapeamentos de composição química via EDS. Foi concluído que as modificações microestruturais promovidas pelo surto de temperatura tem início à 1050°C e resultam em solubilização parcial da precipitação secundária e na dissolução da fase-G. Por sua vez, o enriquecimento da região interdendrítica em Nb e Si promovido pela dissolução desta fase acelera os efeitos do envelhecimento pós-surto de temperatura nos tubos sem formação de trincas, sobretudo quando comparados àqueles envelhecidos em condições normais de operação.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

CHARACTERIZATION OF MICROSTRUCTURAL TRANSFORMATIONS IN HP AUSTENITIC
STAINLESS STEELS AFTER TEMPERATURE SURGE AND ARTIFICIAL AGING

Matheus Campolina Mendes

July/2018

Advisor: Luiz Henrique de Almeida

Department: Metallurgical and Materials Engineering

Centrifugally cast stainless steel, particularly HP grade, has been well-established in the manufacture of radiant tubes due to its high temperature resistance. Recently, small contents of Nb and Ti were added to its chemical composition to increase microstructural stability, resulting in the micro-alloyed HP steels. Abnormal service conditions may restrict the feedstock flow, quickly leading to temperatures above 1000°C in localized regions along the tubes, these events are called temperature surges. During service, aging leads to fine secondary precipitation in the matrix and partial transformation of the primary NbC and (Nb,Ti)C to G-phase ($\text{Ni}_{16}\text{Nb}_6\text{Si}_7$). After temperature surges, some uncertainties remain concerning the integrity of the tubes which haven't collapsed due to overheating, and the possibility of their continued use, owing mainly to the extensive microstructural changes they display when compared to normally aged ones. In this context, the aim of this work is to characterize the effects of temperature surges, under both operational and simulated conditions and the effect of artificial aging at 900°C on the microstructure. This was accomplished via scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy mapping (EDS). Based on the microstructural modifications due to the different conditions studied in this work, it was concluded that 1050°C is the temperature that characterizes surges, leading to a partial solubilization of the secondary carbides and G-phase dissolution. After this event, a silicon and niobium enrichment in the interdendritic region and partial solubilization of the secondary carbides lead to an accelerated aging effect when compared to normal service conditions.

Sumário

1	Introdução	1
2	Revisão de Literatura	4
2.1	Aços Inoxidáveis Resistentes ao Calor	4
2.2	As ligas Ferro-Níquel-Cromo	7
2.2.1	Relação Microestrutura e Composição Química	7
2.2.2	Propriedades Mecânicas	27
2.3	Fornos de reforma catalítica	41
2.4	Previsão da vida remanescente dos tubos usados em fornos de reforma catalítica	52
3	Materiais e Métodos	64
3.1	Materiais	64
3.2	Corte e rastreabilidade das amostras	65
3.3	Tratamentos térmicos	67
3.4	Caracterização microestrutural	68
3.4.1	Microscopia ótica	68
3.4.2	Microscopia eletrônica de varredura	68
3.4.3	Microscopia eletrônica de transmissão	69
3.4.4	Processamento de imagem	69
3.4.5	Simulação termodinâmica computacional	70
4	Resultados	71
4.1	Análise microestrutural das amostras envelhecidas em serviço e que passaram por surto de temperatura	71
4.2	Caracterização microestrutural das amostras que passaram por simulação de surto de temperatura	87
4.3	Amostras envelhecidas artificialmente após surto de temperatura	126
5	Discussão	141
5.1	Análise microestrutural das amostras envelhecidas em serviço por 70000 horas e que passaram por surto de temperatura posteriormente a 77000 horas	141
5.2	Análise microestrutural das amostras em estado V de evolução da microestrutura após envelhecimento em serviço e submetidas à simulação de surto de temperatura	146
5.3	Análise microestrutural das amostras envelhecidas artificialmente após passarem por surto de temperatura em operação	154
6	Conclusões	159
	Referências Bibliográficas	161

Capítulo 1

Introdução

No atual cenário econômico mundial a redução dos custos de operação através do aumento da eficiência operacional se tornou determinante para o equilíbrio financeiro de qualquer planta industrial. Tal fato se torna ainda mais verdadeiro em mercados mais sensíveis onde estão inseridos, particularmente, as indústrias química e petroquímica. Neste caso, o aumento da eficiência das operações de refino e produção passa inevitavelmente pelo aumento da temperatura e da pressão de trabalho bem como, característica das indústrias de processo, pela continuidade da produção com um número reduzido de intermitências, sobretudo não programadas. Para isso devem ser vencidas as limitações dos materiais tradicionalmente aplicados nestas plantas, capazes de atender tais condições de trabalho mantendo suas propriedades como a ductilidade e as resistências mecânica, à corrosão e à deformação por fluência.

A produção de hidrogênio a partir de gás natural e hidrocarbonetos leves pode ser considerado um exemplo de processo que passou por modificações nos patamares de operação para o aumento da eficiência energética. Neste caso, fornos de reforma a vapor onde metano e vapor d'água reagem, em presença de um catalisador, resultam em hidrogênio e em uma mistura de monóxido e dióxido de carbono. Esta reação é marcada pelo seu caráter fortemente endotérmico demandando temperaturas elevadas durante a operação para ocorrer de forma contínua e economicamente viável. Estes fornos são constituídos basicamente de uma câmara de radiação contendo queimadores alinhados a uma sequência de tubos constantemente aquecidos, chamados de colunas, onde em seu interior ocorrem as reações características.

Os materiais utilizados atualmente nas colunas dos fornos de reforma a vapor são os aços inoxidáveis austeníticos resistentes ao calor grau HP, fundidos por centrifugação. A aplicação destes materiais deriva do seu custo competitivo, frente às superligas e a sua elevada resistência mecânica a altas temperaturas, sobretudo à fluência. Podendo ser aplicados a temperaturas de até 1000°C e pressões internas de trabalho de até 4 MPa apresentando vida útil superior a 100.000 h.

Todavia, durante a operação, estes materiais sofrerão o inevitável efeito da exposição por longo tempo a temperaturas elevadas. Transformações microestruturais, fluência e carburização são exemplos de fenômenos inerentes a este processo, possuindo forte relação com a temperatura média de operação e eventuais períodos de sobreaquecimento.

Como dito anteriormente, o fluxo de gás de reação controla a temperatura dos tubos devido ao seu caráter fortemente endotérmico. Contudo, durante a operação, podem ocorrer falhas no processo produtivo que levam à redução ou até mesmo à interrupção do fluxo de gás resultando em um rápido superaquecimento, conhecido como surto de temperatura. Neste intervalo de tempo os tubos de aço HP podem experimentar temperaturas superiores a 1000°C, podendo resultar em falhas catastróficas com a formação de grandes trincas longitudinais. Neste caso, duas situações são apresentadas, uma na qual os tubos que falharam durante o superaquecimento localizado são retirados da operação e uma outra na qual os tubos passaram pelo evento sem sofrer nenhum dano aparente e que, em via de regra, são mantidos em operação.

Na literatura científica ainda não são comuns dados contundentes que caracterizem as transformações microestruturais sofridas por estes tubos que passaram por eventos de surto de temperatura e sua relação com as propriedades mecânicas, particularmente à resistência a fluência. Menos ainda o conhecimento da evolução da microestrutura pós-surto de temperatura em condições de operação. Neste contexto o presente trabalho tem por objetivo caracterizar a microestrutura de amostras envelhecidas em operação que passaram por eventos surto de temperatura, determinar a faixa de temperatura onde ocorrem as transformações características do evento, bem como a evolução microestrutural pós-surto de temperatura, na continuação de operação dos fornos de reforma.

Para tanto, foram analisadas amostras retiradas de tubos que operaram em serviço por 70.000, 77.000, 99.000 e 107.000 horas em condições de surto de temperatura e envelhecimento em operação. Diferentes composições de aços HP, contendo nióbio e nióbio/titânio foram submetidas à simulação de surto de temperatura e envelhecimento artificial pós-surto em fornos mufla capazes de operar a temperaturas superiores a 1200°C. A caracterização microestrutural foi realizada através de microscopia ótica, microscopia

eletrônica de varredura em MEV-FEG de alta resolução, dotado com detector de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) onde foram realizados mapeamentos de composição e por fim microscopia eletrônica de transmissão em MET-FEG, dotado de detectores de EDS com a tecnologia ChemiSTEM®, permitindo mapeamento de composição de alta resolução.

Desta forma, os resultados obtidos neste trabalho permitiram um maior entendimento a respeito do comportamento da microestrutura durante e após eventos de surto de temperatura, no que tange a evolução dos microconstituintes presentes em tubos que apresentaram formação de trincas e nos que não apresentaram a formação de trincas. Permitiu ainda definir que após o surto de temperatura a resposta da microestrutura, em relação aos efeitos do envelhecimento ocorre em tempos mais curtos, sobretudo devido ao enriquecimento da região interdendrítica nos elementos em nióbio e silício e à solubilização parcial dos carbeto secundários.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 - Aços Inoxidáveis Resistentes ao Calor

Os aços inoxidáveis fundidos resistentes ao calor, formam um importante grupo de ligas pertencentes à classe dos aços austeníticos, sendo aplicados em plantas químicas e petroquímicas principalmente na forma de tubos, em substituição às tradicionais ligas de níquel devido ao menor custo. Esses aços inoxidáveis, como o próprio nome sugere, apresentam boa resistência à fluência e à corrosão. No entanto, a ductilidade relativamente baixa, impede a fabricação de tubos pelas rotas convencionais de extrusão, sendo assim aplicado o processo de fundição por centrifugação [1–7].

O processo de fundição por centrifugação pode ser executado tanto na vertical quanto na horizontal, onde, em ambos os casos, o metal fundido é vertido em um molde que gira sobre seu próprio eixo a velocidades que podem chegar a 3000 rpm. O uso desta técnica garante normalmente peças com boa uniformidade dimensional, eliminando possíveis etapas posteriores de reparo por problemas de dimensionamento. Contudo alguns procedimentos devem ser observados a fim de se obter um produto final de qualidade, com ausência de poros e ou segregação elevada. Para tanto, devem ser controladas a temperatura do metal fundido, a taxa de vazamento, a velocidade de rotação do molde e a taxa de resfriamento [1,2,8–11].

Segundo KIM *et al.* [10], a velocidade de rotação do molde terá efeito preponderante sobre a redução do tamanho das dendritas na microestrutura, e estas grandezas devem ser tratadas como diretamente proporcionais. O aumento da velocidade de rotação, dentro de uma faixa controlada, também terá efeito sobre a morfologia, fração volumétrica e distribuição dos precipitados, sobretudo devido ao aumento proporcional da taxa de resfriamento com a velocidade de rotação, que levará a uma redução da fração de precipitados bem como do seu tamanho.

Apesar da sensibilidade do processo em relação ao impacto das variáveis de operação sobre a macro e microestrutura após o processo de solidificação, é reportado na literatura que a fundição por centrifugação as torna mais uniforme, com grãos dendríticos orientados no sentido radial da peça, sobretudo quando comparada às técnicas de fundição estática. Impurezas, inclusões e outros efeitos indesejáveis, como trincas de contração por exemplo, que normalmente se concentram na região interna dos tubos, podem ser facilmente retirados por técnicas de usinagem [1,2,5,8,11–16].

MCLEOD [5], destaca que a macroestrutura da seção transversal de tubos fundidos por centrifugação, Figura 2.1, normalmente apresenta três macrorregiões bem distintas, cujas proporções serão produto direto das variáveis de operação durante o processo de fundição por centrifugação. Observa-se, a partir da parede interna, uma primeira região de grãos equiaxiais bem pequenos na zona coquilhada, uma segunda de grãos colunares que avançam em direção à parede externa e por fim uma terceira de grãos equiaxiais.

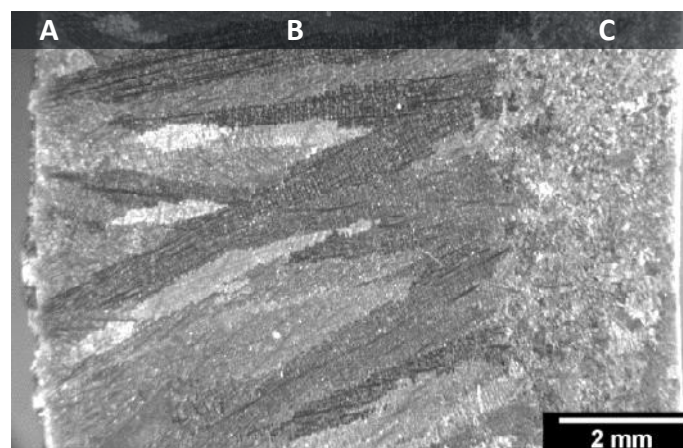


Figura 2.1. Macroestrutura típica da seção transversal de um tubo fabricado através da técnica de fundição por centrifugação. Em A, zona coquilhada, em B, zona de grãos colunares, em C, zona de grãos equiaxiais [5].

Alguns autores reportam que a proporção ideal dessas macrorregiões, a partir da parede interna do tubo, deve conter até 30% da espessura de grãos equiaxiais, a fim de retardar de forma mais efetiva a propagação de trincas de fluência [5,8,16–18]. No entanto, não se encontram na literatura evidências claras da eficiência desta prática quando comparada a tubos que apresentam, na condição como fundido, uma seção transversal formada inteiramente por grãos colunares ao longo da espessura de parede, macroestrutura que, por sua vez, é reportada por outros autores como ideal para os tubos na condição como fundido [4,19–21].

Os aços inoxidáveis fundidos resistentes ao calor podem ser classificados em relação à sua composição química e ou à sua matriz na condição com fundido. No entanto, a norma ASTM A297/A297M-97 [22], recomenda que a identificação destes aços comece pela letra H, seguida por uma segunda letra que relaciona o teor de níquel e cromo na liga e por fim uma numeração a frente que indica o teor máximo de carbono. A Figura 2.2 permite aplicar esse critério ao relacionar o teor de níquel e cromo em função da classificação recomendada e a Tabela 2.1 apresenta a composição química de alguns aços dessa classe segundo a ASTM [1,23–26]. Um exemplo de aplicação do critério apresentado é o aço HP40, que pode ser identificado como um aço do tipo 25Cr35Ni contendo 0,40% de carbono.

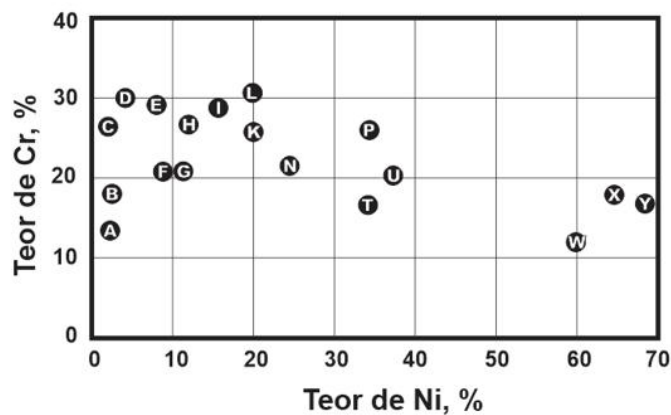


Figura 2.2. Nomenclatura dos aços inoxidáveis fundidos em função dos teores de Cr e Ni (Adaptado de [23]).

Tabela 2.1. Composição química (% em peso) dos aços inoxidáveis fundidos resistentes ao calor, conforme ASTM (Adaptado de [22]).

Tipo	C (%)	Mn (%)	P (%)	S (%)	Si (%)	Cr (%)	Mo (%)	Ni (%)
HF	0,20	-	-	-	-	18,00	-	8,00
	0,40	2,00	0,04	0,04	2,00	23,00	0,50	12,00
HH	0,20	-	-	-	-	24,00	-	11,00
	0,50	2,00	0,04	0,04	2,00	28,00	0,50	14,00
HK	0,20	-	-	-	-	24,00	-	18,00
	0,60	2,00	0,04	0,04	2,00	28,00	0,50	22,00
HT	0,35	-	-	-	-	15,00	-	33,00
	0,75	2,00	0,04	0,04	2,50	19,00	0,50	37,00
HD	-	-	-	-	-	26,00	-	4,00
	0,50	1,50	0,04	0,04	2,00	30,00	0,50	7,00
HP	0,35	-	-	-	-	24,00	-	33,00
	0,75	2,00	0,04	0,04	2,50	28,00	0,50	37,00

Ainda em relação à composição química, os aços inoxidáveis fundidos resistentes ao calor podem ser classificados como: ligas ferro-cromo (HA a HD), ligas ferro-cromo-níquel (HE a HL) e ligas ferro-níquel-cromo (HN a HY). É intuitivo concluir que os diferentes

teores destes três elementos vão resultar em diferenças sensíveis na matriz e na distribuição dos precipitados, conseqüentemente cada uma dessas classes apresentará um comportamento mecânico característico em uma dada condição de operação [1,23,24].

Como citado anteriormente, uma outra classificação pode ser aplicada a partir da matriz predominante nestes materiais, apresentando uma discreta diferença entre os grupos quando comparado à classificação pela composição química básica. Neste caso, os graus HA a HC são predominantemente ferríticos. Graus HD, HE, HF, HH, normalmente apresentam uma microestrutura bifásica (matriz de ferrita-austenita). E os demais, HK a HY são totalmente austeníticos [1,23,24].

De certa forma, as classificações ora apresentadas permitem estabelecer uma relação com o meio onde são aplicados estes materiais. Resumidamente, ligas ferro-cromo são marcadas pela ausência ou pelo teor reduzido de níquel, apresentam elevada resistência à oxidação, em contrapartida possuem reduzida resistência mecânica a altas temperaturas, limitando sua aplicação a situações de baixo carregamento e aquecimento uniforme [1,23,25,27,28].

Relativamente mais nobres, quando comparadas às ligas ferro-cromo, as ligas ferro-cromo-níquel possuem maior ductilidade quando em serviço, com melhor resposta às mudanças de temperatura e níveis de carregamento. Além disso, podem ser aplicadas em atmosferas redutoras e oxidantes. Contudo o baixo teor de níquel pode levar à formação de uma fração de ferrita que, por sua vez, pode se transformar na deletéria fase sigma durante a operação em altas temperaturas [1,23,25,27].

Por fim, as ligas mais aplicadas em operações onde o aquecimento não é uniforme com variação brusca do ciclo térmico são as do tipo ferro-níquel-cromo, marcadas pelo teor de níquel maior que o de cromo e por apresentarem uma matriz totalmente austenítica. Devem ser mencionados também sua alta resistência à altas temperaturas e a possibilidade de aplicação em atmosferas oxidantes, redutoras, apenas quando o teor de enxofre é reduzido, e nitretantes [1,23,25,28–30].

2.2 - Ligas Ferro-Níquel-Cromo

2.2.1 - Relação Microestrutura e Composição Química

Atender requisitos mecânicos cada vez mais críticos, sem um aumento considerável dos custos de operação e manutenção das plantas industriais, torna-se fundamental para a aplicação de qualquer liga em processos envolvendo altas temperaturas. Esta máxima tem sido o mote principal para o desenvolvimento das ligas ferro-níquel-cromo, cujo um breve histórico pode ser visto na Figura 2.3, principalmente no sentido de elevar a estabilidade microestrutural e retardar os efeitos do envelhecimento, no intuito de prolongar a vida útil destes materiais em condições de operação [1,9,13,23,25,31].

Essa busca incessante resultou na criação de ligas não normatizadas, com composições químicas proprietárias, mas bem semelhantes entre si, apresentando diferentes elementos de adição a fim de garantir propriedades mecânicas características e essas adições podem ser singulares ou múltiplas dependendo do resultado que se deseja. Alguns dos elementos adicionados ou que tem seu teor modificado nestes estes aços são: Al, Co, Mo, Nb, Ce, La, Y. Para certas propriedades, como resistências à temperatura, à carburização e ao ciclo térmico, são adicionados Ti, W e Zr [1,9,13,23,25,30,32,33].

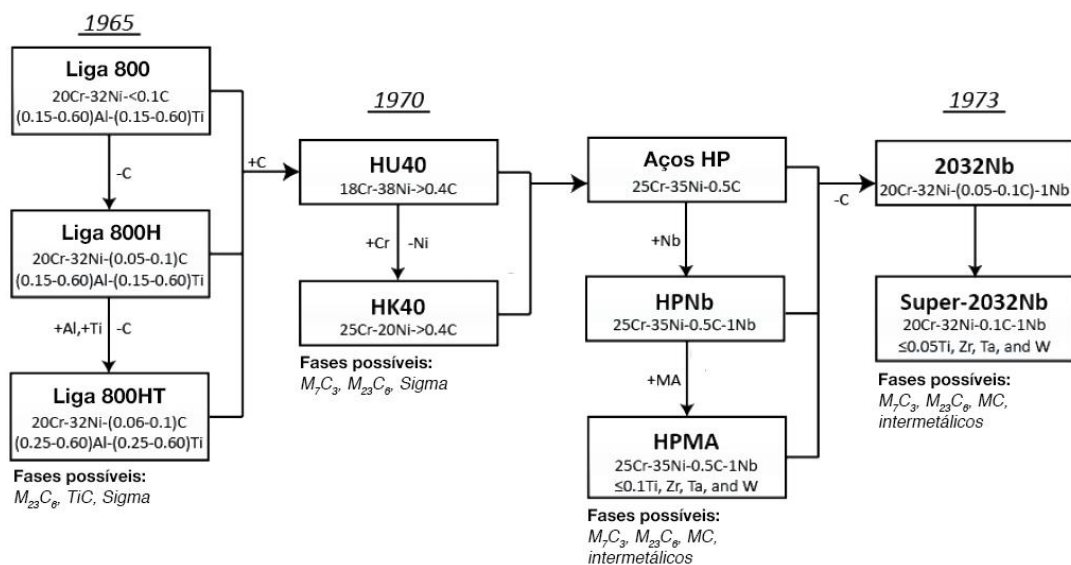


Figura 2.3. Histórico do desenvolvimento das ligas ferro-níquel-cromo para aplicações em altas temperaturas (Adaptado de [9]).

As ligas ferro-níquel-cromo são normalmente aplicadas onde a resistência à fluência, somada à resistência à ciclagem térmica são fatores preponderantes para a operação. Neste contexto, os aços inoxidáveis fundidos resistentes ao calor mais aplicados são os austeníticos graus HK e HP, modificados ou não. A literatura clássica indica que esses aços podem ser submetidos a temperaturas de até 1200°C, apresentando boa resistência

à corrosão por gases quentes em atmosferas redutoras, oxidantes e carburizantes além de manter, como mencionado, sua resistência mecânica mesmo após longos tempos de exposição [1,15,23,25,33–36].

Segundo GONZALEZ [24], em aplicações onde a resistência mecânica deve ser mantida a altas temperaturas, a vantagem da matriz austenítica frente àquelas contendo ferrita pode ser resumida a dois fatores característicos dessa microestrutura, processos difusionais mais lentos, somente em alguns casos, que vão postergar os efeitos deletérios dos mecanismos de recuperação e envelhecimento e a baixa energia de falha de empilhamento que terá papel fundamental sobre a manutenção da resistência mecânica dessas ligas em condições de fluência, sobretudo ao dificultar os fenômenos de escorregamento durante a deformação.

Apesar de atenderem aos requisitos para aplicação em ambientes semelhantes, observa-se nas duas últimas décadas, uma sistemática substituição dos aços austeníticos grau HK pelos aços grau HP em muitas plantas industriais, limitando a aplicação do grau HK à alguns componentes em fornos de pirólise. Tal fato deriva das modificações na composição química dos aços HP, menos susceptíveis à formação de fases deletérias e mais resistentes em aplicações de longa duração, sobretudo quando submetidos ao regime de fluência [5,11,12,14,37–42].

A maior estabilidade microestrutural, sobretudo da austenita, atribuída aos aços grau HP deve ser associada aos teores mais elevados de níquel, silício e carbono quando comparado aos aços grau HK. Além do efeito austenizante, os teores mais elevados de níquel, assim como as adições de silício, terão papel fundamental sobre a redução da absorção de carbono dessas ligas, um importante requisito, sobretudo quando aplicados em atmosferas carburizantes, como pode ser visto na Figura 2.4 [1,5,7,9,23,25,35,39].

A literatura reporta que o aumento do teor de níquel nos aços HP em relação aos aços HK, reduz a solubilidade do carbono na austenita, criando uma condição mais favorável à precipitação de carbeto primários eutéticos nos aços dessa família [9,42–45]. Neste contexto, ZHU *et al.* [42] descrevem que os aços HP apresentam uma fração volumétrica de carbeto interdendrítico cerca de 33% maior que os aços da classe HK na condição como fundido, contribuindo de forma sensível para o aumento da resistência à fluência dos aços HP quando comparado diretamente ao seu antecessor.

Contudo, a contribuição dos teores mais elevados de níquel e silício para a precipitação, estabilidade microestrutural e resistência à oxidação deve ser avaliada com cautela, sobretudo devido ao efeito desses dois elementos sobre a redução da estabilidade da rede primária de carbeto. A instabilidade gerada pelo teor mais elevado destes elementos aumenta a susceptibilidade para formação de fases intermetálicas durante o envelhecimento dos aços grau HP. A presença destes compostos, considerados deletérios por alguns autores, terá papel importante sobre o comportamento da microestrutura destes materiais durante o envelhecimento, em especial nas ligas mais recentes, modificadas ao nióbio, como será visto mais adiante [4,5,9,13,26,46–48].

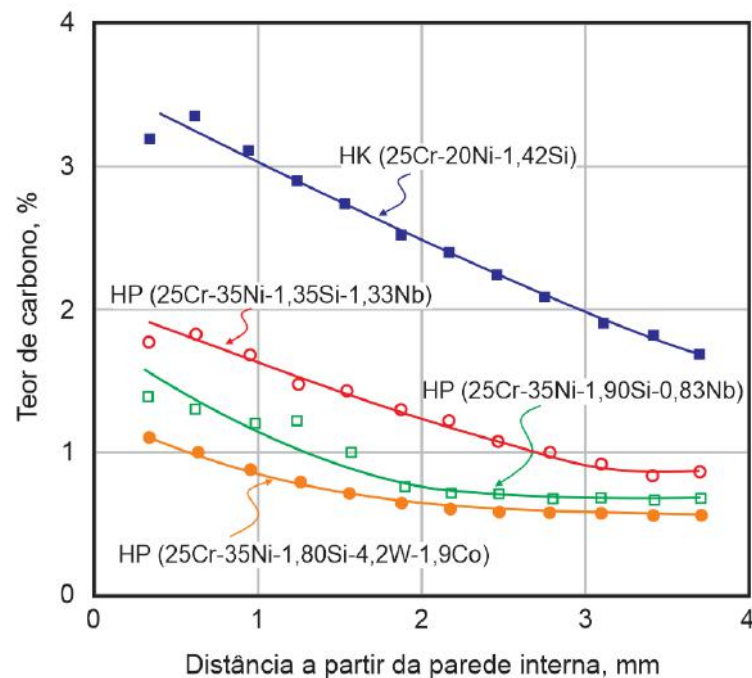


Figura 2.4. Perfis de concentração de carbono em aços austeníticos graus HK e HP expostos por 1200h em atmosfera carburizante (Adaptado de [39]).

Em uma certa faixa de temperatura a estabilidade da rede primária de carbeto pode ser considerada uma das chaves para o bom desempenho desses aços em condições de operação e, apesar da sensibilidade em função da composição química, cabe ao teor de carbono o papel preponderante sobre a estabilidade e estequiometria destes precipitados. Como citado anteriormente, sua disponibilidade em solução sólida será responsável por promover a formação de uma rede, comumente chamada de primária, de carbeto eutéticos ao longo dos contornos interdendríticos e que crescem em direção à matriz [5,12,13,31,41,49–51].

No entanto, nem todo o carbono é consumido nesse processo, resultando em uma precipitação distinta, dita secundária, no interior da matriz durante a exposição em condições de operação. Essa precipitação, normalmente de carbeto com morfologia cuboidal e estequiometria $M_{23}C_6$, surge na vizinhança dos carbeto primários interdendríticos e avança para o interior das dendritas, contribuindo de forma significativa para o aumento da resistência à fluência enquanto coerentes com a matriz austenítica [4,15,20,35,46,52–55].

A estequiometria destes precipitados terá relação direta com a razão entre os teores de carbono e cromo. Os aços HP não modificados apresentam uma razão Cr/C baixa suficiente para favorecer a formação de um filme contínuo de carbeto do tipo M_7C_3 , marcados pela alta taxa de coalescimento, que se reflete na aceleração dos efeitos do envelhecimento, reduzindo de forma drástica a contribuição dessa precipitação para a resistência mecânica a altas temperaturas, sobretudo quando em regime de fluência [13,15,26,31,32,46,49,56–58].

Em composições recentes, denominadas aços grau HP modificados, a presença de outros elementos estabilizadores, como Nb e Ti, mais ávidos por carbono, acaba por resultar no aumento da razão Cr/C. Esses carbeto, além de mais estáveis, se formam a temperaturas mais elevadas durante a solidificação, reduzindo o carbono em solução sólida [7,8,13,15,26,31,32,49,52,56,57]. Segundo LIU *et al.* [59], quando a razão Cr/C atinge valores iguais ou maiores que 40, a estequiometria dos carbeto de cromo será sensivelmente alterada e a formação de carbeto do tipo M_7C_3 será suprimida levando a microestrutura dessas ligas à apresentar apenas carbeto interdendríticos do tipo $M_{23}C_6$ após a solidificação.

Por sua vez, PIEKARSKI *et al.* [31] reportam que independente da presença de outros microligantes a transformação $M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$ pode ocorrer normalmente na região interdendrítica, no entanto para aços com teor de carbono mais elevado essa reação também pode ocorrer no interior do grãos de austenita. Os autores ainda reportam que duas transformações *in-situ* podem ocorrer simultaneamente, a nucleação independente do $M_{23}C_6$ e a dissolução do M_7C_3 na matriz austenítica. Neste cenário, em condições de operação, mil horas de envelhecimento seriam suficientes para que todo M_7C_3 formado durante a solidificação fosse transformado em $M_{23}C_6$, Figura 2.5 [24,25,31,57,60–62].

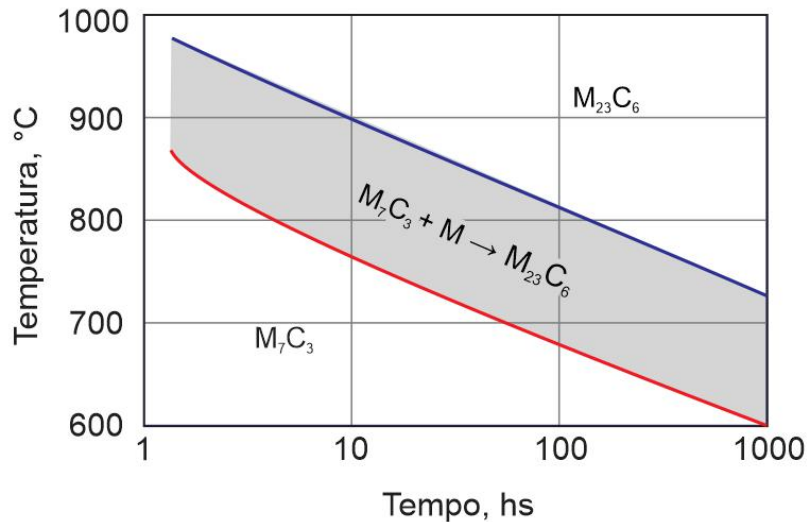


Figura 2.5. Efeito do tempo e da temperatura sobre a transformação dos carbetos M_7C_3 em $M_{23}C_6$ em um aço fundido de composição 0,4C-25Cr-20Ni (Modificado de [31]).

Segundo WANG *et al.* [63], o teor ideal de carbono, que proporcionaria o melhor desempenho das ligas de aço HP modificadas, se encontra na faixa de 0,44 a 0,56%. Neste estudo, os autores variaram os teores de carbono de 0,35 a 0,65% em peso e mostraram através de ensaios acelerados de fluência, Figura 2.6, que valores intermediários para o teor de carbono resultaram em um melhor desempenho. Os autores reportam que teores muito baixos levaram a formação de uma fração volumétrica de carbetos insuficiente para impedir a movimentação das discordâncias de forma eficiente, em contrapartida, teores elevados levaram à falha prematura devido ao aumento considerável da dureza.

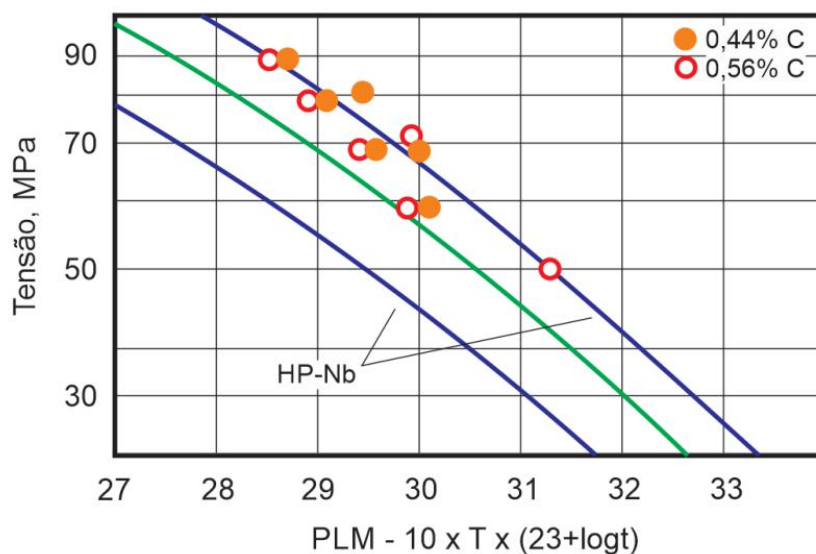


Figura 2.6. Resultados plotados em função do parâmetro de Larson-Miller (PLM) encontrados no trabalho de WANG *et al.* mostrando o melhor desempenho de teores intermediários de carbono para resistência à fluência de ligas HPNb. As linhas azuis indicam os máximos e mínimos para este caso (Modificado de [63]).

O comportamento descrito por WANG *et al.* [63], vai ao encontro de outros trabalhos reportados na literatura que relatam a importância de manter um teor adequado de carbono a fim de garantir a manutenção das propriedades mecânicas destes aços em condições de envelhecimento em serviço [4,5,7,30,59,64–66]. SHI [7], destaca a importância da manutenção do teor de carbono em solução sólida, sobretudo a fim de garantir a precipitação secundária de carbeto de cromo no interior das dendritas, essenciais para a resistência destes materiais nos primeiros anos de operação em condições de fluência.

De fato, o papel do carbono sobre os microconstituintes presentes nessa família de aços se estenderá além da precipitação de carbeto. Sua presença, associada à disponibilidade dos outros elementos de liga, em especial na região interdendrítica, altera a estabilidade dos carbeto primários levando a formação de compostos intermetálicos, sobretudo de fase-G, uma vez que o teor limitado de silício reduz sensivelmente a possibilidade da formação de fase sigma. A presença da fase-G e seu efeito sobre a microestrutura e sobre a resistência à fluência destes aços não foram completamente esclarecidos pela literatura, desta forma serão melhor discutidos nos parágrafos seguintes desta seção [5,7–9,53,64,67–69].

Como mencionado anteriormente, a estabilidade microestrutural será fundamental para o sucesso da aplicação dos aços inoxidáveis fundidos resistentes ao calor em condições severas de operação, uma vez que podem ser submetidos à temperaturas de até 1200°C. Em condições de fluência, esta estabilidade estará diretamente ligada à redução do deslizamento dos contornos de grão e da movimentação das discordâncias, variáveis diretamente associadas às modificações na composição química e conseqüentemente à presença de precipitados menos coalescidos e mais fragmentados nesta condições.

Deste modo, a adição de elementos formadores de precipitados mais estáveis, sobretudo os de nióbio e titânio, comparativamente aos de cromo, se tornou uma premissa para que os aços HP alcancem patamares mais severos de operação, principalmente mantendo sua resistência mecânica para uma vida útil estimada para além de 100.000 horas. A literatura reporta ainda a adição de outros elementos microligantes, como molibdênio, zircônio, vanádio e alguns terras raras, todos com efeitos semelhantes sobre a

estabilidade microestrutural destes aços. Mais além, essas modificações também terão impacto importante sobre a resistência à oxidação e ao comportamento dessas ligas em condições de fluência [1,5,7,9,17,32,34,52,64,70,71].

Em relação à microestrutura, observa-se inicialmente que a adição destes elementos de liga mais ávidos pelo carbono modifica de forma sensível a morfologia da precipitação primária. O filme contínuo de carbeto eutéticos interdendríticos, observado nas composições mais antigas desses aços, é substituído por uma fragmentação provocada pela precipitação de carbeto com outras estequiometrias, como por exemplo, os do tipo MC. Soma-se a esse efeito, a mudança da razão cromo/carbono favorecendo a precipitação de carbeto do tipo $M_{23}C_6$, mais estáveis que os do tipo M_7C_3 [5,13,17,26,34,49,56,57,72].

Apesar da possibilidade de adição de diferentes elementos de liga com efeitos semelhantes, é consenso na literatura que a principal modificação para aumentar a estabilidade da microestrutura e conseqüentemente à resistência a altas temperaturas nos aços austeníticos da classe HP está relacionada à adição do nióbio. Como citado anteriormente, o principal efeito dessa modificação, em uma primeira análise, será a maior fragmentação da rede primária de carbeto interdendríticos promovida pela precipitação dos carbeto de nióbio, até então formada apenas por carbeto de cromo. Com o avanço do envelhecimento em serviço os carbeto do tipo NbC poderão também ser encontrados na região intragranular, na forma de precipitados secundários [1,24,25,40,57,60,62,72–74].

A força motriz para essa fragmentação, deve ser associada à formação dos carbeto do tipo NbC, que ocorre a temperaturas mais elevadas durante a solidificação e deverá ser tanto maior quanto maior o teor de nióbio. Tal fato, como citado anteriormente, resulta em uma modificação na cinética de precipitação dos aços HP, promovendo uma alteração nas taxas de estabilização dos carbeto eutéticos interdendríticos com outras estequiometrias, sobretudo sobre aqueles contendo cromo [30,32,61,62,73,75–78].

Neste contexto, se nas composições sem nióbio considerava-se apenas a relação Cr/C, nas composições modificadas, contendo esse elemento de adição, a relação Nb/C deverá ser fortemente considerada, sobretudo, a fim de garantir um teor adequado de carbono na liga, capaz de promover uma precipitação uniforme ao longo da matriz sem suprimir demasiadamente a formação dos carbeto de cromo [30,32,61,62,73,75–78].

Os carbetos primários interdendríticos do tipo NbC, apresentam uma morfologia eutética lamelar, muito fina, reportada frequentemente pela literatura como do tipo escrita chinesa, Figura 2.7. Por sua vez, os carbetos secundários que possuem essa estequiometria, quando presentes, se apresentam com morfologia arredondada e bem dispersos no interior das dendritas [5,34,52,60,62,76,78–81]. Segundo ZHU *et al.* [62], a fração de precipitados secundários de NbC nos aços HPNb será inversamente proporcional ao teor de nióbio, principalmente devido ao aumento da fração de carbetos eutéticos, quando se considera um mesmo teor de carbono, Figura 2.8.

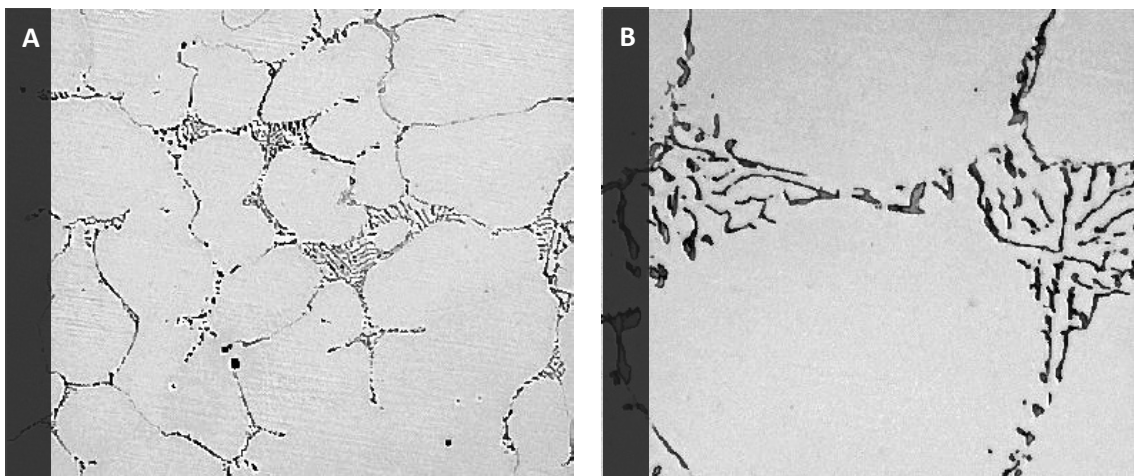


Figura 2.7. Micrografias obtidas por microscopia ótica do aço austenítico grau HPNb na condição como fundido, onde observa-se o NbC apresentando morfologia de escrita chinesa. Em A, 200X e em B, 1000X (Adaptado de [78]).

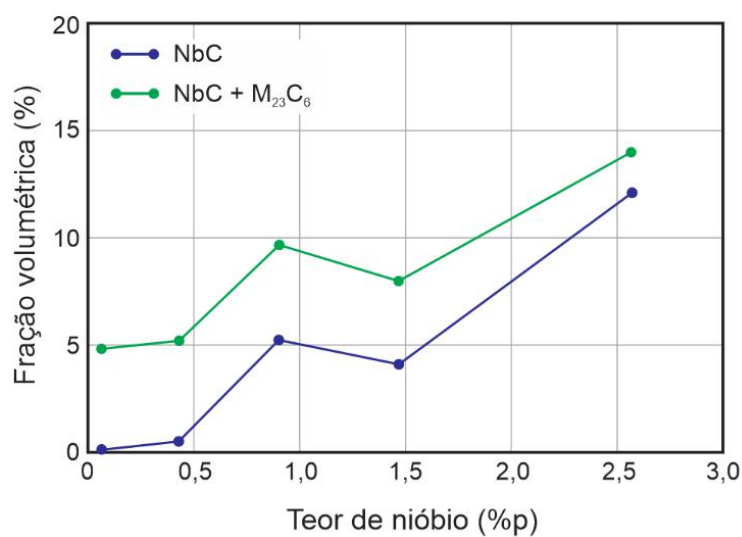


Figura 2.8. Fração volumétrica de carbetos primários eutéticos em função do teor de nióbio (Modificado de [62]).

BUCHANAN *et al.* [82], apresentam uma abordagem mais ampla a respeito da morfologia dos carbeto primários de nióbio nos aços HP, indo além da clássica “escrita chinesa” proposta por SOARES *et al.* [60] e até então amplamente difundida. Os autores, aplicando técnicas modernas de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução, propõem duas morfologias distintas para os carbeto de nióbio em ligas HPNb no estado como fundido, denominadas tipos I e II, Figura 2.9 A e C respectivamente.

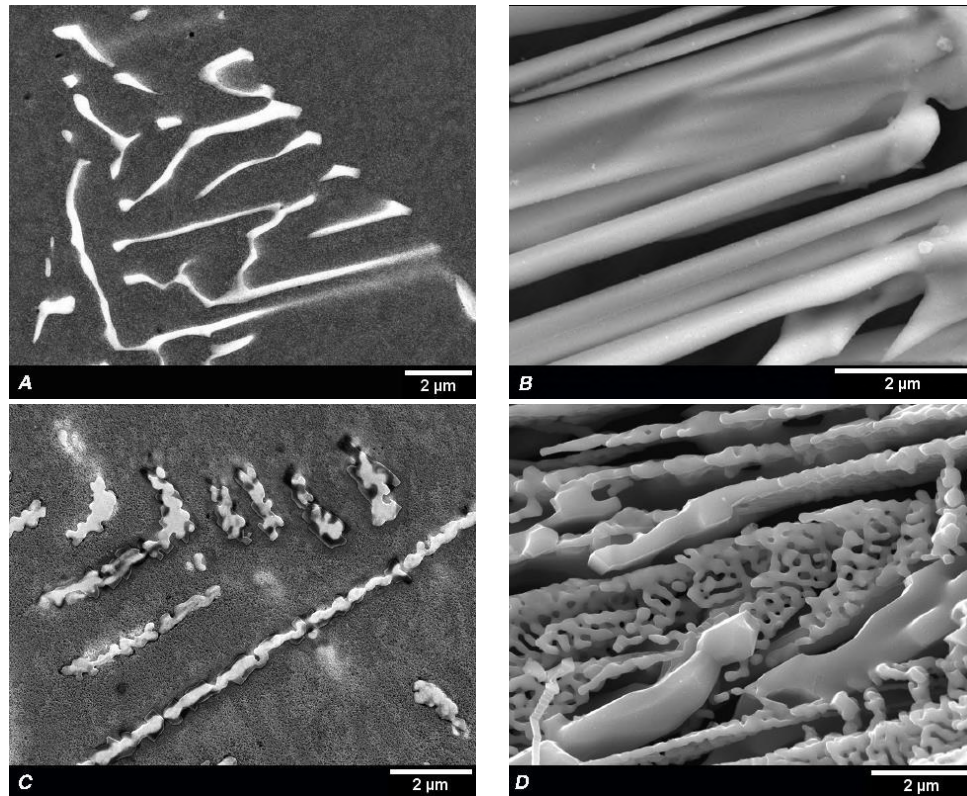


Figura 2.9. Micrografias das diferentes morfologias do carbeto NbC, em A e B morfologia do tipo I com superfície lisa e em C e D morfologia do tipo II com superfície ondulada e porosa (Adaptado de [82]).

Segundo os autores, essas duas morfologias não apresentaram localização preferencial na rede primária interdendrítica, que pode conter ambas em proporções semelhantes dependendo da composição química do aço. Macroscopicamente, apresentam morfologia de “escrita chinesa” que pode ser associada à menores gradientes térmicos durante a solidificação. Na morfologia do tipo I, a nucleação ocorre sobre dendritas de austenita já existentes durante a solidificação, exibindo assim uma relação de orientação com a matriz austenítica, terminada a solidificação os carbeto de nióbio se formam como placas lisas com uma interface plana [82].

Sobre a morfologia do tipo II, os autores reportam que o processo de nucleação e crescimento ainda não é bem compreendido, dado que a ausência de uma orientação consistente com a matriz, sugere que são formados no líquido a frente da interface de solidificação e sua presença pode ser associada a teores mais elevados de nióbio na composição química. Desta forma estes precipitados se apresentam mais fragmentados e na forma de reticulados com interface irregular ou ondulada. A observação dessas diferenças fica ainda mais evidente quando a matriz austenítica é dissolvida por um ataque metalográfico de longa duração (*deep etching*), revelando outras particularidades destas morfologias como observado na Figura 2.9, B e D. Segundo BUCHANAN *et al.* [82], em B observa-se a morfologia I de placas lisas com arestas facetadas e em D a morfologia do tipo II que, ao contrário da fragmentação observada em baixo aumento, apresenta poros entre os planos das placas precipitadas.

Ainda sobre a influência das adições de nióbio sobre os aços HP, o clássico trabalho de SOARES *et al.* [60], se estende além do aspecto morfológico do NbC, confirmando os resultados obtidos por ZHU *et al.* [62], apresentados na Figura 2.8, ao relacionarem os efeitos da variação do teor de nióbio, partindo de uma mesma composição básica de aço HP, sobre a fração volumétrica dos precipitados presentes no estado bruto de fusão. Utilizando-se da técnica de extração química e posterior análise por difração de raios-X, os autores mostraram que pequenas adições de nióbio, 0,69% em peso, já foram suficientes para iniciar a fragmentação da rede primária interdendrítica pela precipitação de carbeto do tipo NbC, Figura 2.10. A figura ainda destaca que para teores próximos a 2% em peso a adição de nióbio favorece a formação direta de carbeto de cromo com estequiometria $M_{23}C_6$ durante a solidificação.

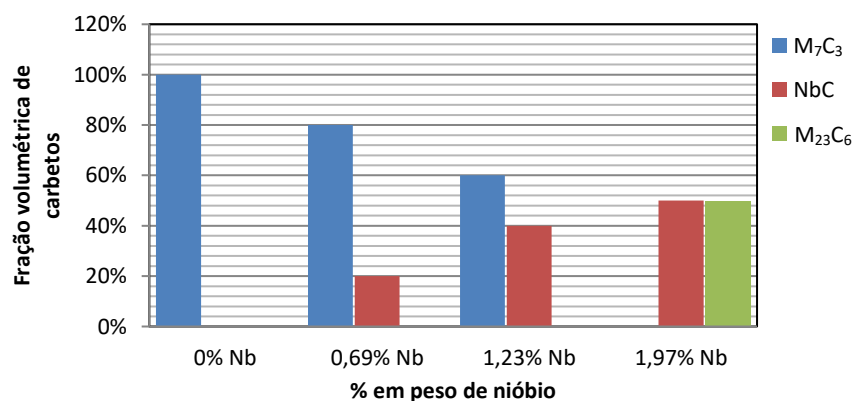


Figura 2.10. Diagrama do comportamento da fração volumétrica dos precipitados na rede primária interdendrítica com o aumento nos teores de nióbio (Modificado de [60]).

As Figuras 2.8 e 2.10 destacam o papel da relação Nb/C, não somente em relação à fragmentação da rede primária interdendrítica, mas também ao seu efeito sobre a disponibilidade restante de carbono para a precipitação primária e secundária dos carbeto de cromo. Observa-se, em especial na Figura 2.10, que o aumento no teor de Nb favorece a formação de $M_{23}C_6$, cuja força motriz, segundo KONDRAT'EV *et al.* [83], estará diretamente ligada redução do teor de carbono em solução sólida pela precipitação de NbC e à tendência deste precipitado em alcançar um empacotamento atômico mais denso a medida que os átomos de carbono se movem do centro para a periferia.

A Figura 2.11 reforça a extensão do efeito das adições de nióbio sobre esta família de aços, neste caso sobre o aumento da fragmentação da rede primária de carbeto interdendríticos. A literatura reporta que, além desta fragmentação, as adições de nióbio também promovem um refinamento da estrutura ao reduzir o diâmetro médio dos carbeto de cromo. O resultado será um sensível aumento da estabilidade microestrutural e conseqüentemente da resistência à fluência destes materiais em operação, principalmente por reduzir a tendência de propagação de trincas de fluência ao longo da interface carbeto/matriz [1,12,52,57,74,82,84].

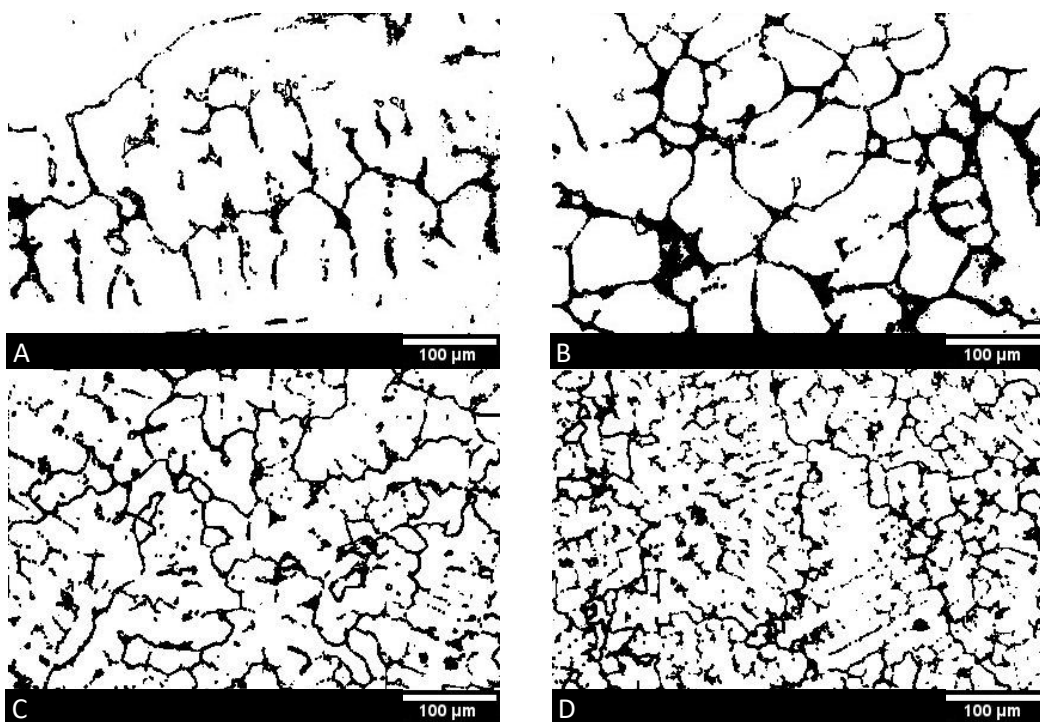


Figura 2.11. Efeitos do aumento do teor de nióbio sobre a microestrutura dos aços da classe HP. A) aço HP44 não-modificado, B) adição de 0,69% Nb, C) adição de 1,23% Nb, D) adição de 1,97% Nb (Modificado de [57]).

Outro fenômeno resultante dessa modificação e, conseqüentemente, da alteração da razão C/Cr promovida pelo nióbio, é o surgimento de uma precipitação secundária fina e bem distribuída de carbeto na matriz durante o envelhecimento. A estequiometria predominante será a do tipo $M_{23}C_6$, podendo ocorrer a formação de carbeto do tipo MC e M_7C_3 para algumas composições. Estes precipitados vão compor uma importante barreira para a movimentação das discordâncias, contribuindo de forma significativa para a manutenção da resistência à fluência destes aços, sobretudo nos primeiros anos de operação [24,25,30,40,46,57,65,77,85–87]

A precipitação secundária ocorrerá preferencialmente no interior das dendritas, defeitos cristalinos, como discordâncias e ou falhas de empilhamento, Figura 2.12, atuarão como agentes nucleadores e a força motriz estará relacionada, sobretudo, ao enriquecimento da matriz em carbono durante o envelhecimento. A dispersão destes carbeto no interior da dendrita será função do tempo de permanência em temperaturas elevadas, sendo mais fina quanto menor a temperatura de operação. A literatura frequentemente reporta que os carbeto secundários nos aços HP vão apresentar uma morfologia cuboidal e que, ao longo do envelhecimento, irão se coalescer às custas da solubilização daqueles de menor tamanho [9,32,46,52,54,77,83,85,88,89].

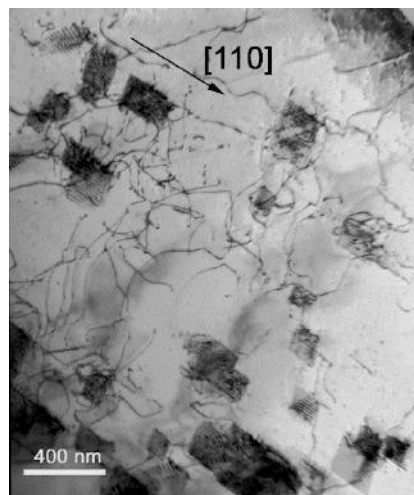


Figura 2.12. Micrografia obtida por microscopia eletrônica transmissão de campo claro, mostrando a distribuição da precipitação secundária de carbeto de cromo ao longo das discordâncias em aços HPNb [52].

Durante o envelhecimento em operação, eventos de superaquecimento podem expor a microestrutura destes aços a temperaturas mais altas, na faixa entre 980 a 1200°C. Ocorrências desta natureza podem promover a solubilização dos precipitados mais finos,

além do coalescimento e a esferoidização da precipitação secundária, que perde sua coerência com a matriz e conseqüentemente sua contribuição para o endurecimento ao longo do tempo [1,12,21,23–25,49,87,90–94]. Ainda sobre a precipitação secundária, vale destacar a formação de uma zona livre de precipitação durante o envelhecimento, localizada próxima aos contornos interdendríticos, Figura 2.13, que segundo a literatura resultado do gradiente composicional formado nesta região, pela dissolução da precipitação secundária em favor do coalescimento dos carbeto primários [12,54,95,96].

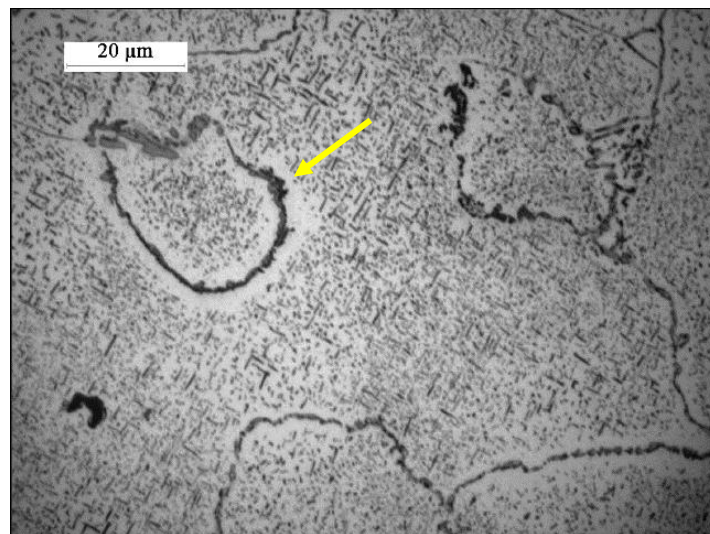


Figura 2.13. Micrografia de um aço HPNb envelhecido a 800°C por 687 horas destacando a formação de uma zona livre de precipitação secundária próxima à região interdendrítica (Modificado de [95]).

Na rede primária interdendrítica, as transformações microestruturais resultantes do envelhecimento sob carregamento a temperaturas elevadas, vão contribuir de forma indireta para formação de vazios de fluência nas interfaces dos precipitados com a matriz e entre os precipitados. O aumento da fração volumétrica, do coalescimento e do volume intrínseco dos mesmos pode resultar na formação de microtrincas, que encontram na interface entre filme contínuo de carbeto interdendríticos e a matriz o local ideal para a propagação, reduzindo substancialmente o tempo em serviço dessas ligas [4,13,17,32,85,97–100].

WAHAB *et al.* [99], ao analisarem a formação e a morfologia dos vazios de fluência em amostras de aços HPNb envelhecidos após 60000 horas em serviço, relatam que estes vazios não se distribuem uniformemente pela microestrutura, tanto em relação ao tamanho quanto ao formato. Em relação à posição, como esperado, estes defeitos vão se

nuclear predominantemente ao longo dos contornos interdendríticos, segundo os autores a interface entre os carbeto primários de cromo e os de nióbio formam a região mais favorável para a nucleação destes vazios, como pode ser visto na Figura 2.14.

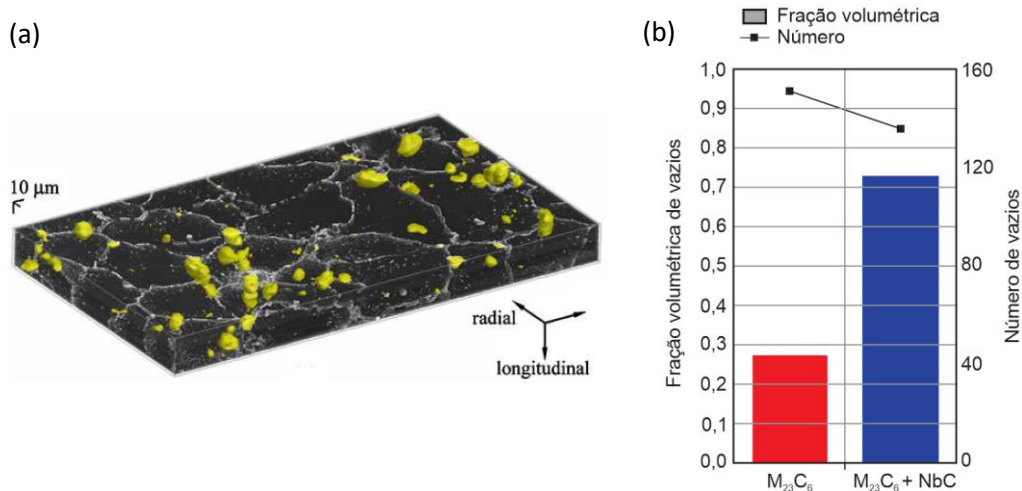


Figura 2.14. (a) Reconstrução tridimensional da matriz austenítica (em preto) e da posição dos vazios em relação aos contornos de grão (em amarelo). (b) Fração volumétrica e número de vazios em relação ao precipitado em contato (Modificado de [99]).

Apesar de todos os efeitos do envelhecimento já citados, o mais contundente nessa família de aços austeníticos pode ser considerado a formação do composto intermetálico conhecido com fase-G. Oriundo da transformação *in-situ* do NbC, este siliceto complexo, de estrutura cristalina CFC e estequiometria $Ni_{16}Nb_6Si_7$, é o produto da instabilidade dos carbeto de nióbio, sendo tipicamente formado nos contornos interdendríticos, em uma faixa de temperatura entre 700 a 1000°C [9,17,26,32,46,52,69,74,83,88,101]. Segundo MCLEOD [5], essa faixa de temperatura controlará a taxa de transformação e de coalescimento da fase-G, contudo, uma vez ultrapassada os carbeto de nióbio voltam à estabilidade.

Essa transformação promove a formação de precipitados com uma morfologia inicial na forma de placas que evolui para blocos maiores e coalescidos com o envelhecimento. Alguns autores [41,52,60,79,102], defendem que a reação $NbC \rightarrow$ fase-G pode ocorrer de forma parcial e nestes casos é possível observar um núcleo formado pelo carbeto NbC envolvido pela partícula da fase-G. A relação estequiométrica dessa reação também poderá promover a formação de precipitados secundários do tipo $M_{23}C_6$, localizados no entorno dessa fase, devido ao carbono expulso, que encontra na matriz um teor elevado de cromo disponível em solução sólida [9,32,34,46,48,52,60,64,75,82,88].

Independente de ocorrer de forma integral ou parcial, a reação $\text{NbC} \rightarrow \text{fase-G}$ estará intimamente ligada à fração volumétrica de NbC e à composição química dos aços HP. Neste contexto, o silício segregado para a região interdendrítica durante a solidificação, tem um papel importante ao aumentar a instabilidade dos carbeto primários de nióbio, favorecendo essa transformação [26,51,69,75,81,86,98,103]. DEWAR [9], sugere que em composições contendo teores de silício abaixo de 0,5% em peso não haverá formação de fase-G. Contudo, a formação desta fase também será dependente da relação $\text{Nb} (\text{C}+6/7\text{N})$, que deve permanecer abaixo de 7,7 a fim de retardar ou até mesmo evitar a transformação do carbeto de nióbio.

IBAÑEZ *et al.* [79], vão ao encontro da literatura ao mostrarem que o teor de silício terá um papel preponderante sobre a reação $\text{NbC} \rightarrow \text{fase-G}$, ao aumentar a desestabilização dos carbeto primários de nióbio. Os autores, variando os teores de silício em um aço HPNb, propuseram um diagrama TTT, Figura 2.15, que retrata o regime de estabilidade da fase-G nas composições propostas. É possível perceber que ao aumentar o teor de silício o tempo para atingir a curva de transformação diminui, em contrapartida o aumento da temperatura favorece a transformação reversa $\text{fase-G} \rightarrow \text{NbC}$.

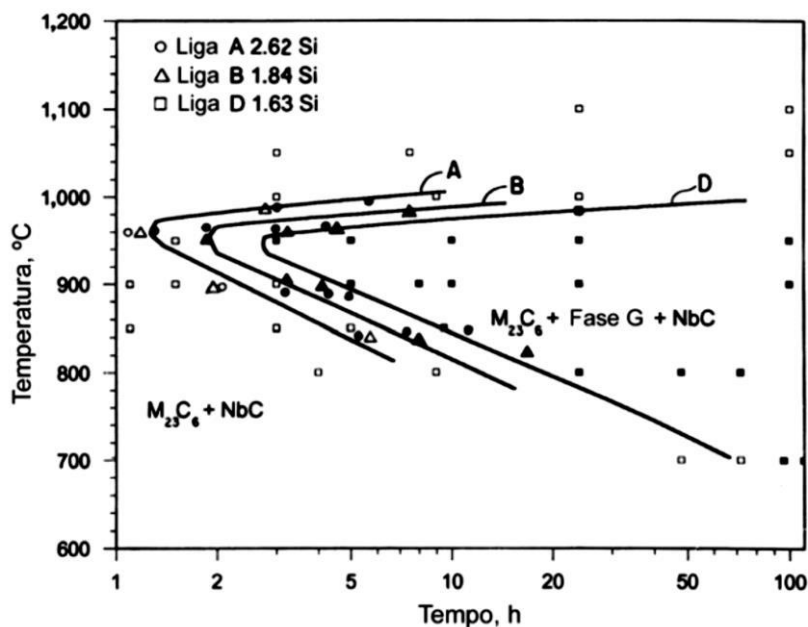


Figura 2.15. Curvas TTT obtidas por difração de raios-X mostrando a estabilidade da fase-G em função do teor de silício das ligas de aço inoxidável HP [79].

Apesar de não totalmente esclarecido, alguns autores defendem que a fase-G apresenta um papel deletério sobre o comportamento mecânico a quente dos aços HPNb

[17,26,34,46,64,69,74,101]. Estes, atribuem o efeito deletério dessa transformação à formação de vazios de fluência e à propagação de trincas nas interfaces fase-G/matriz e fase-G/M₂₃C₃, devido principalmente às tensões localizadas, provocadas por alterações de volume durante a transformação. Segundo ECOB *et al.* [69], as partículas de fase-G não apresentam qualquer relação de orientação com a matriz austenítica, caracterizando essa interface como incoerente, o que reforça o comportamento desta região como potencial sítio nucleador de vazios de fluência, devido à maior energia de interface deste composto intermetálico.

Neste contexto, aumentar a estabilidade dos carbeto de nióbio passou a ser o principal objetivo para o desenvolvimento de composições mais recentes destes aços, sobretudo a fim de inibir a formação da fase-G. Como citado anteriormente, às composições mais recentes dos aços austeníticos grau HP foi adicionada a designação “microligados”, pela adição combinada de nióbio e titânio principalmente, podendo ser adicionados também outros elementos estabilizadores, como terras raras e zircônio por exemplo, todos com o objetivo de aumentar a estabilidade da rede primária de carbeto [8,9,17,20,26,27,32,49,51,74,102].

A presença destes elementos de liga, sobretudo do titânio, resulta em uma microestrutura mais fina, com precipitados primários mais fragmentados, Figura 2.16, e uma precipitação secundária mais fina e homogênea distribuída após o envelhecimento. Mesmo pequenas adições de titânio, abaixo de 100 ppm, podem ser suficientes para promover mudanças significativas na microestrutura (pela alteração da razão Nb/C) principalmente na estabilidade, estequiometria e na morfologia dos carbeto do tipo MC e na fração transformada de fase-G [7–9,17,20,26,32,49,51,74].

Talvez a mais sensível dessas mudanças provocadas pela adição de titânio, será a precipitação de carbeto complexos do tipo (Nb,Ti)C, mais estáveis a altas temperaturas. Embora normalmente ocorram simultaneamente, a formação destes precipitados pode suprimir a presença do NbC primário, sobretudo pelo maior consumo de carbono para a formação durante a solidificação. Outra característica destes aços microligados é a formação de carbeto de titânio, ora ocorrendo isolados nos contornos, ora na forma de partículas submicroscópicas, distribuídas de forma heterogênea na região interdendrítica, atuando potencialmente como agentes nucleadores do (Nb,Ti)C [9,26,41,74,84,103–106].

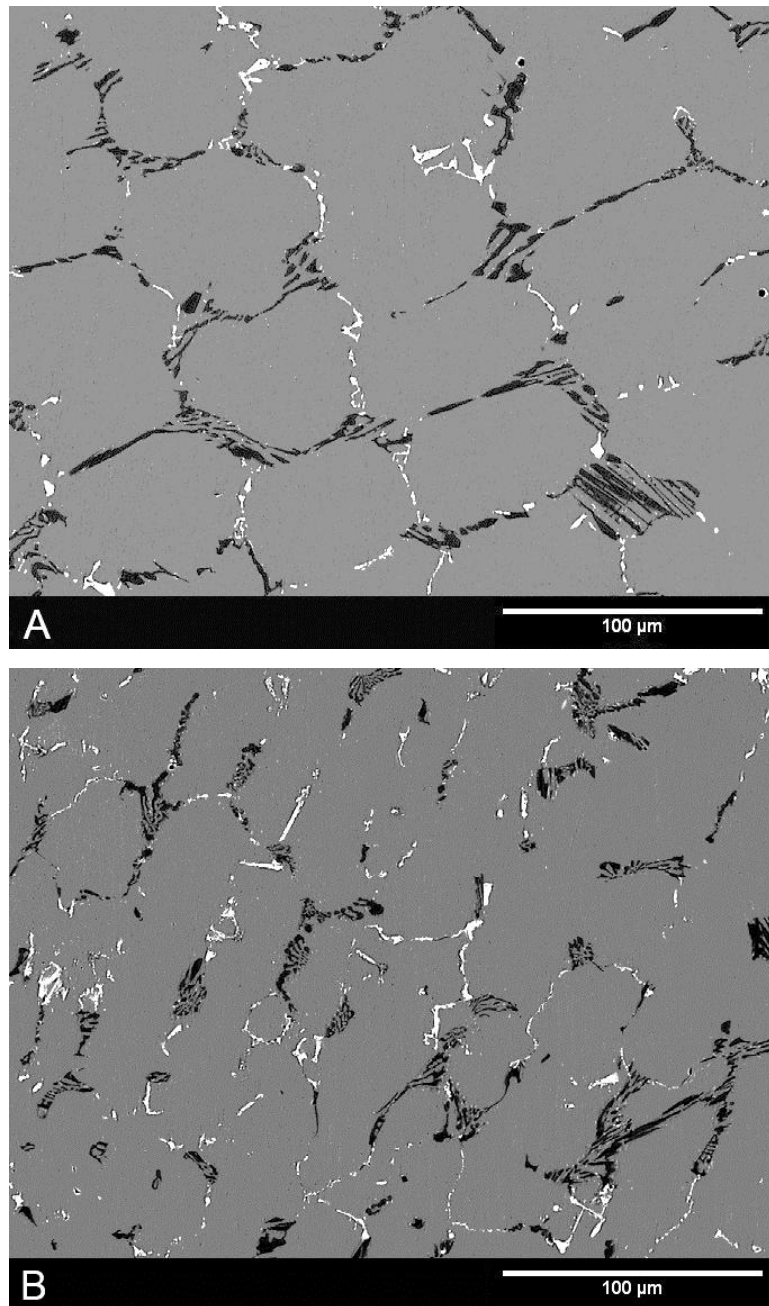


Figura 2.16. Comparativo entre as microestruturas de um aço HPNb (A) e um aço HPNbTi (B) ambos na condição não envelhecido (Adaptado de [26]).

DEWAR [9], através de simulações termodinâmicas, estudou os efeitos da adição de titânio em um aço inoxidável austenítico de composição 20Cr32NiNb, reportando a presença do TiC interdendrítico nestes aços. A Figura 2.17 apresenta os diagramas de equilíbrio propostos pelo autor para composições contendo e não contendo adições de titânio. Quando se comparam os dois diagramas observa-se que além da citada presença do carbeto de titânio, ocorre uma sensível redução da estabilidade, em aproximadamente 50°C, da fase-G na composição contendo Ti.

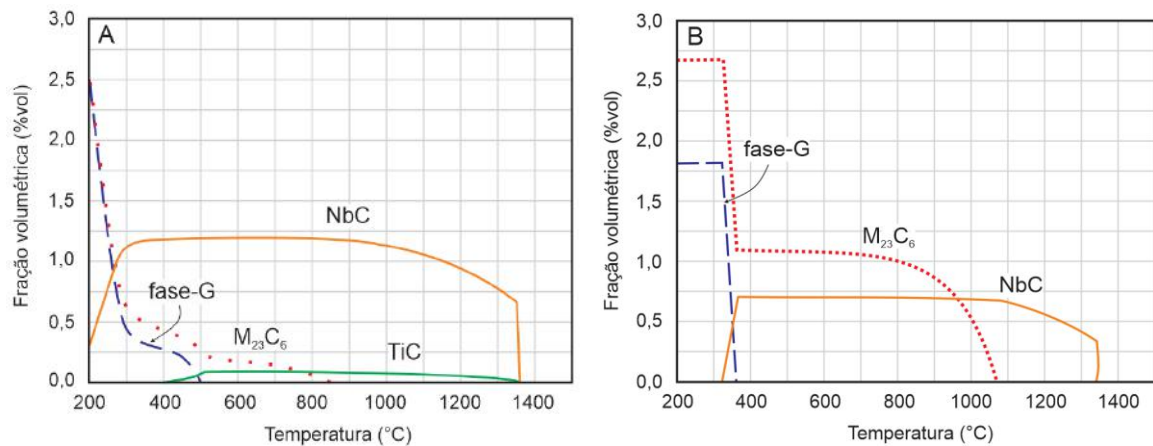


Figura 2.17. Frações volumétricas no equilíbrio previstas utilizando simulação termodinâmica através do software Thermocalc® com base de dados TTNI8. Em A, aço 20Cr32NiNbTi e em B, aço 20Cr32NiNb (Adaptado de [9]).

Uma abordagem mais abrangente a respeito do efeito das adições de titânio sobre a fase-G nos aços HPNb microligados pode ser encontrada no trabalho de DE ALMEIDA *et al.* [52]. Os autores propõem que o efeito da maior estabilidade do (Nb,Ti)C se soma à insolubilidade do titânio na fase-G dificultando a reação $(\text{Nb,Ti})\text{C} \rightarrow \text{fase-G}$. Durante esta transformação o titânio expulso encontra o carbono em solução sólida formando TiC na região externa das partículas de fase-G, Figura 2.18. Contudo, apesar da identificação destes carbetos sobre a fase-G ser um forte indicativo da insolubilidade do titânio outros autores reportam a presença de titânio na composição da fase-G [27,32,86,103,105,107].

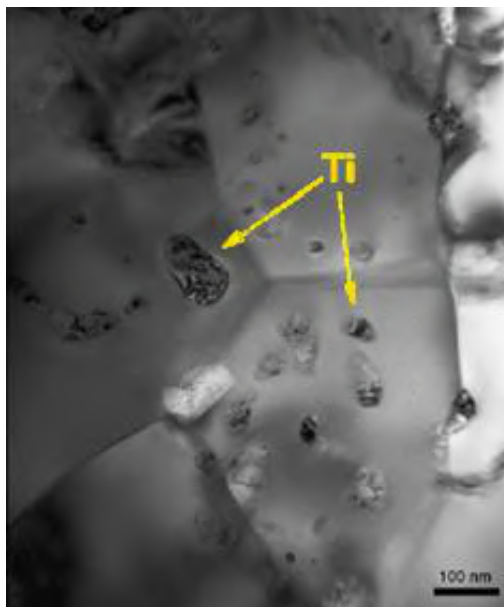


Figura 2.18. Imagem obtida por microscopia de transmissão de campo claro da liga HPNbTi envelhecida. Detalhe da fase-G com partículas de TiC (Adaptado de [52]).

Indo ao encontro do reportado por DE ALMEIDA *et al.* [52], com a formação de carbeto de titânio no entorno da fase-G, BORJALI *et al.* [32] e BUCHANAN *et al.* [41], assumem que após a transformação, a presença de TiC no entorno da fase-G também poderá dificultar a transformação reversa do tipo $Ni_{16}Nb_6Si_7 \rightarrow NbC$ ou até mesmo a dissolução desta fase na matriz. A observação deste comportamento se torna importante a medida que afeta diretamente a possibilidade da aplicação de tratamentos térmicos para a recuperação da microestrutura, visando a dissolução da fase-G, em equipamentos envelhecidos em operação.

SHI [7], estudando juntas soldadas e o ciclos térmicos envolvidos neste processo em aços 20Cr32NiNb propõe um mecanismo para a transformação reversa $Ni_{16}Nb_6Si_7 \rightarrow NbC$. Segundo o autor as altas taxas de aquecimento e resfriamento envolvidas fazem surgir um gradiente composicional no entorno da fase-G sobretudo dos elementos Ni, Nb, Si e C. Considerando que esta transformação acontece em etapas, na primeira delas ocorre a difusão do níquel para a matriz, simultaneamente o silício se difunde do centro para a periferia da partícula. Na segunda etapa ocorre um considerável aumento do teor de carbono no entorno, oriundo da dissolução do $M_{23}C_6$, enquanto o Ni continua sua difusão em direção à matriz. Na etapa final não existe mais Si na partícula, que se desmembra da sua morfologia de blocos irregulares para vários pequenos carbeto de nióbio de morfologia cuboidal.

BUCHANAN *et al.* [41], também avaliaram a influência das adições de titânio sobre a morfologia dos carbeto MC em ligas HPNbTi. Os autores, além do já citado aumento da estabilidade da rede primária pela precipitação de carbeto mistos do tipo (Nb,Ti)C, reportam a presença de duas novas morfologias distintas daquelas mostradas na Figura 2.9. Denominadas tipos III e IV, se diferem daquelas anteriormente apresentadas principalmente pela presença de precipitados do tipo Cr_7C_3 intercalado na interface (Nb,Ti)C/matriz, como pode ser visto na Figura 2.19. Onde se observa que a morfologia do tipo III (A), a mais comum no estudo citado, os precipitados se apresentam em forma de blocos e se nucleiam a partir de partículas ricas em titânio, já os precipitados com morfologia do tipo IV (B) se apresentam na forma de placas grossas com superfície ondulada nas seções mais largas, além de apresentarem uma razão Nb/Ti maior quando comparado aos precipitados de morfologia do tipo III para esta composição química.

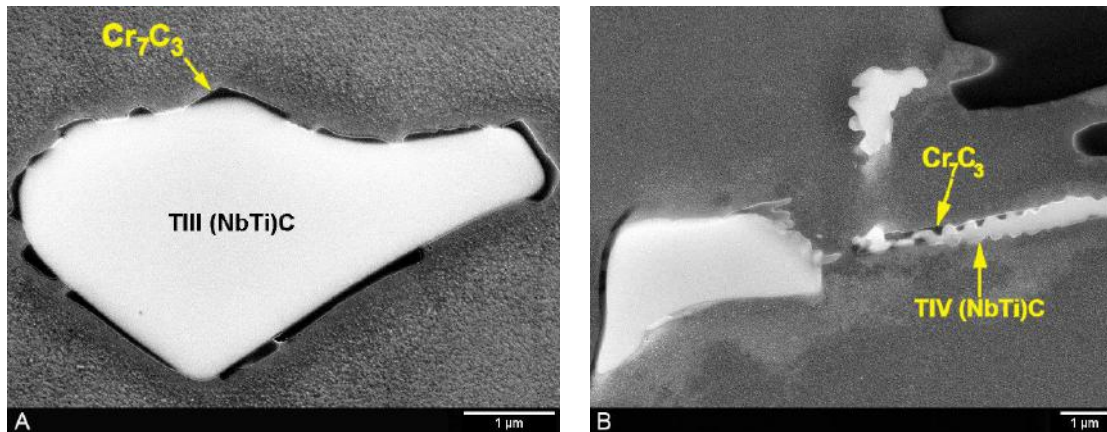


Figura 2.19. Micrografias das diferentes morfologias do carbeto NbTiC, em A morfologia do tipo III na forma de blocos e B morfologia do tipo IV na forma de placas ou nódulos com superfície ondulada (Adaptado de [41]).

Os trabalhos realizados por BUCHANAN *et al.* [34,41,82], assim como o de SHI [7], levantam luz sobre novas possibilidades para o entendimento das transformações NbC→fase-G e/ou NbTiC→fase-G, até então não completamente interpretadas para os aços HP modificados. Segundo os autores, a presença de carbetos de cromo na interface do carbeto (Nb,Ti)C, como mostrado na Figura 2.19, pode agir como uma barreira para a difusão do Ti, Si e do Ni na interface partícula/matriz, a não ser que estes elementos possam se difundir rapidamente ao longo dos carbetos de cromo.

2.2.2 - Propriedades Mecânicas

A manutenção da resistência mecânica e à oxidação, mesmo durante longos tempos de operação a altas temperaturas, é a principal característica dos aços inoxidáveis austeníticos da classe HP, modificados ou não, e resultado direto de sua composição química. É intuitivo, portanto, inferir que as modificações nesse sentido terão papel central na manutenção do desempenho destes materiais para aplicação em condições cada vez mais severas de operação. Contudo, avaliar o impacto dessas modificações nas propriedades mecânicas a temperatura ambiente também se torna importante a medida que podem ocorrer falhas durante os ciclos de operação durante paradas de manutenção.

A Tabela 2.2 resume, segundo o *ASM Speciality Handbook Heat-Resistant Material* [23], os efeitos destas modificações, apresentando as propriedades mecânicas a tração de um aço HP e de aços HP-modificados, com destaque para as composições relacionadas às de estudo deste trabalho, HPNb e HPNbTi, na condição como fundido. Observa-se, de uma

forma geral, um comportamento mecânico característico a medida que se eleva a temperatura de ensaio, aumento da ductilidade com conseqüente redução do limite de resistência, que fica mais evidente na liga HPNbTi comparada à liga HPNb.

Tabela 2.2. Propriedades mecânicas a temperatura ambiente e a altas temperaturas para um aço HP e para aços HP modificados. (Adaptado de [23]).

Classe	Condição	27°C				870°C			980°C		
		0,2% LE (MPa)	LR (MPa)	Along. (%)	HB	0,2% LE (MPa)	LR (MPa)	Along. (%)	0,2% LE (MPa)	LR (MPa)	Along. (%)
Composições padronizados											
HP	Como fundido	275	490	11	170	121	179	27	76	100	46
Composições modificadas											
HP-Nb	Como fundido	276	517	12	181	97	193	36	66	110	48
HP-Nb-Ti	Como fundido	255	531	12	185	110	193	41	62	97	49
HP-Nb-W	Como fundido	296	538	13	-	110	200	40	62	110	50
HP-Mo	Como fundido	317	592	13	181	145	214	32	103	152	60

Um comportamento semelhante ao descrito pela Tabela 2.2 pode ser encontrado no trabalho de ANDRADE *et al.* [73], que reportam o aumento da resistência mecânica de ligas não envelhecidas com adição de nióbio. Os autores destacam o papel deste elemento de adição tanto sobre a fragmentação da rede primária, aumentando a resistência dos contornos, quanto seu papel no endurecimento por solução sólida, que reflete em um sensível aumento da resistência à tração a quente, quando aplicada uma taxa de deformação de $3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, se comparados à uma liga não modificada, Figura 2.20.

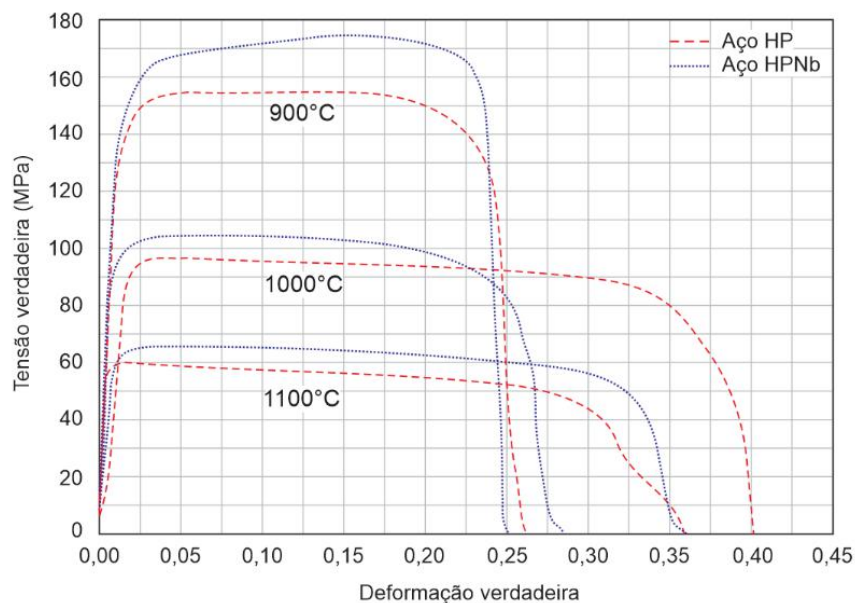


Figura 2.20. Ensaios de tração a quente com baixa taxa de deformação $3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ e em temperaturas de 900 a 1100°C (Adaptado de [73]).

A Tabela 2.2, desconsiderando os efeitos do envelhecimento, permite ainda comparar os efeitos da adição de titânio, onde se observa que a presença desse microligante não altera de forma significativa o comportamento mecânico em tração quando comparados aos aços HPNb. Em um segundo trabalho, ANDRADE *et al.* [26] vão ao encontro dessa premissa, ao apresentarem ensaios de tração a quente utilizando diferentes taxas de deformação e temperaturas em aços HP modificados contendo somente nióbio e nióbio/titânio, Figura 2.21 e cujas composições químicas são observadas na Tabela 2.3.

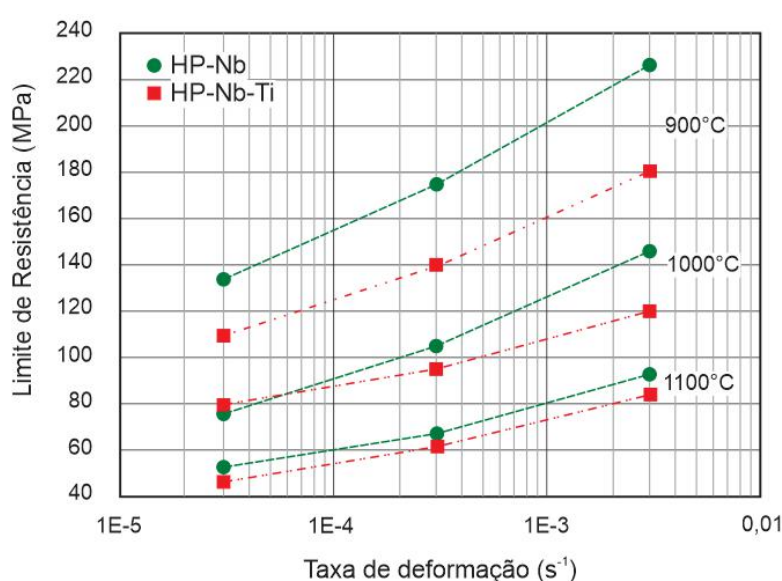


Figura 2.21. Limite de resistência a tração em função da taxa de deformação para aços HP modificados ao nióbio e ao nióbio/titânio em diferentes temperaturas de ensaio (Adaptado de [26]).

Tabela 2.3. Composição química (% em peso) dos aços HPNb e HPNbTi usados no trabalho de Andrade *et al.* [26].

Liga	C (%)	Mn (%)	Si(%)	Cr (%)	Ni (%)	Nb (%)	Ti (%)	Fe (%)
HPNb	0,51	0,86	0,97	25,6	34,8	0,87	-	Bal.
HPNbTi	0,49	0,79	0,97	25,2	34,7	0,90	0,13	Bal.

Para as duas condições mostradas na Figura 2.21 observa-se o mesmo comportamento, ou seja, decréscimo da resistência com o aumento da temperatura e com a redução na taxa de deformação. A figura ainda permite observar que, nesta comparação, a adição de titânio não resulta em um incremento aparente à resistência a tração a quente, ficando abaixo em todas as faixas de temperatura avaliadas. Esse comportamento pode ser associado à redução do teor de nióbio em solução sólida, consumido em maior fração

volumétrica para a formação de um carbeto mais complexo como o (Nb,Ti)C, cujo os efeitos, mostrados na Figura 2.21, ficam mais evidentes quanto menor a temperatura de ensaio.

Na prática, contudo, os efeitos das modificações na composição química sobre o comportamento mecânico dos aços austeníticos grau HP, somente podem ser analisados considerando-se os efeitos do envelhecimento. Segundo ALLAHKARAM *et al.* [50], os aços HP, na condição como fundido apresentam boa soldabilidade e ductilidade. No entanto, quando envelhecidos em serviço vão apresentar uma sensível queda na ductilidade, sobretudo à temperatura ambiente, devido à precipitação secundária intradendrítica.

Neste contexto, LIU *et al.* [46], utilizando uma liga HPNb e amostras envelhecidas tanto artificialmente quanto em serviço (130000 e 160000 horas), avaliaram o comportamento mecânico em tração, a temperatura ambiente, de amostras envelhecidas a 900°C, Figura 2.22, onde se observa a tendência de formação de um patamar no comportamento do limite de resistência com o envelhecimento das amostras. Quando na condição como recebido, o limite de resistência se mantém elevado, que se atribui à rede primária mais fragmentada pela adição de nióbio e conseqüentemente pela precipitação de NbC. Contudo observa-se que o limite de resistência vai decrescendo nas primeiras 600 h de envelhecimento, comportamento tal atribuído pelos autores à instabilidade dos carbetos do tipo M₇C₃.

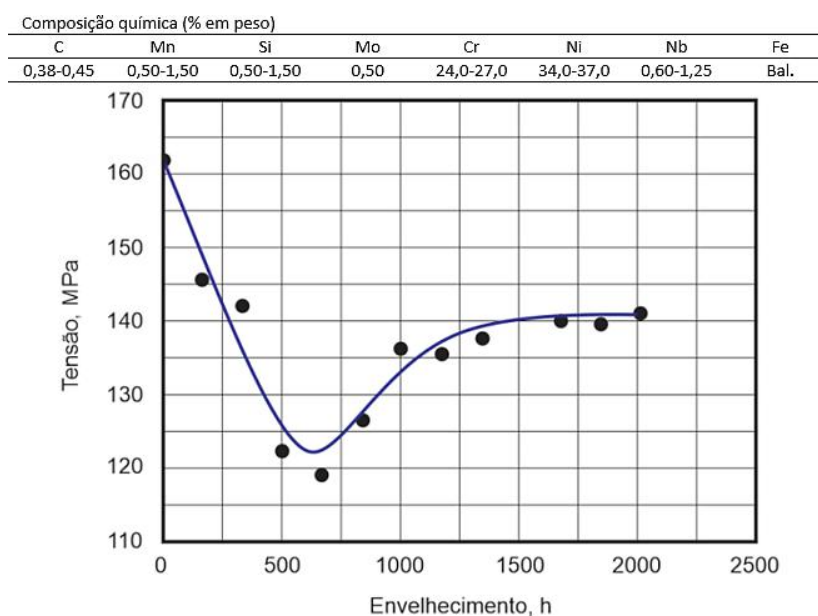


Figura 2.22. Comportamento do limite de resistência a temperatura ambiente com o tempo de envelhecimento (900°C) de amostras de um aço HPNb (Adaptado de [46]).

Seguindo o envelhecimento, a Figura 2.22 mostra que o limite de resistência volta a subir e tal fato se deve não somente ao final da transformação dos precipitados do tipo M_7C_3 para os mais estáveis $M_{23}C_6$, mas principalmente devido ao efeito da precipitação secundária. Além do reportado por ALLAHKARAM *et al.* [50], outros trabalhos na literatura mostram que a presença dessa fina e dispersa precipitação intradendrítica, de carbeto do tipo $M_{23}C_6$ e MC, terá um papel consistente na imobilização das discordâncias e assim sobre a resistência mecânica dos aços HP [4,5,8,9,26,34,87,97,108].

A Figura 2.22 não apresenta o resultado das amostras oriundas da operação, mas os autores mostraram que neste caso, amostras retiradas após 130000 e 160000 h apresentaram limite de resistência de 141 e 146 MPa respectivamente, tal fato, segundo os autores, levaria a intuir que mesmo após um dado tempo de envelhecimento a 900°C não seriam observadas mudanças significativas no limite de resistência desses materiais quando tracionados à temperatura ambiente [46].

SWAMINATHAN *et al.* [98] encontraram resultados semelhantes para uma liga de composição próxima a usada por LIU *et al.* [46]. Neste trabalho os autores utilizaram amostras envelhecidas em serviço em até 131400 horas, variando a temperatura do ensaio de tração a quente comparando ainda os resultados encontrados com aqueles de uma amostra na condição como recebida, Figura 2.23. Observa-se que existe um natural decréscimo da resistência mecânica com o aumento da temperatura de ensaio, mas não tão significativo em relação ao envelhecimento, a ponto de a amostra envelhecida a 96000 horas apresentar limite de escoamento maior quando comparada a amostra na condição como recebido.

Apesar da manutenção da resistência à tração a quente até então apresentada, o maior requisito desses aços é a sua resistência à fluência. E essa deve ser a principal propriedade a ser observada em critérios de seleção, onde é importante determinar se existe ou não tolerância à deformação ou se a vida em fluência será governada pelo tempo de ruptura. A Figura 2.24 apresenta a resistência à fluência para alguns aços inoxidáveis fundidos em função da taxa mínima, quando a vida em fluência ocorre durante o regime transiente e a deformação durante a operação é limitante, observa-se a clara vantagem dos aços HP frente à outras composições de aços inoxidáveis fundidos para uma larga faixa de temperaturas [1,8,16,18,23–25,34,42,109].

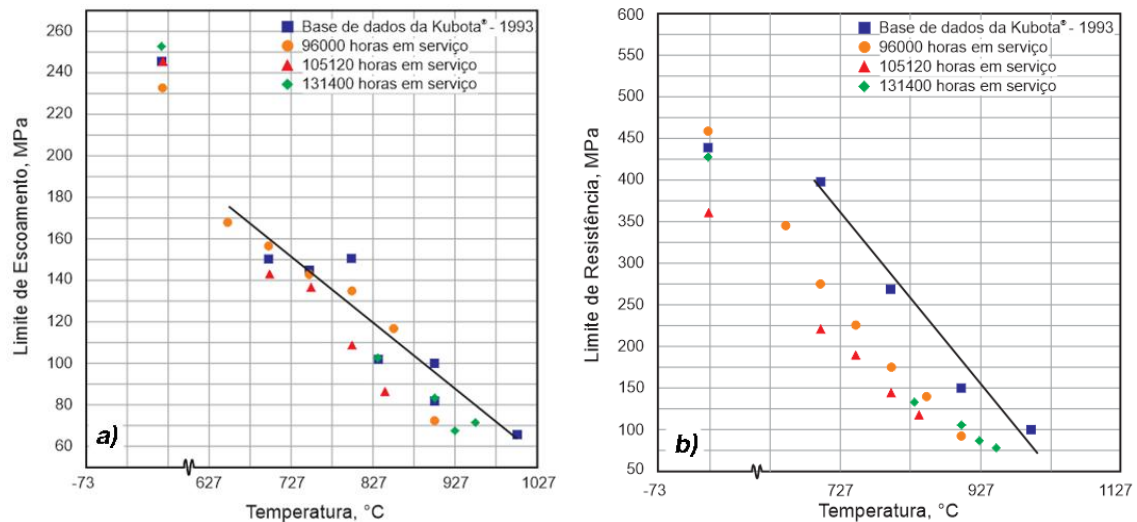


Figura 2.23. Para aços HPNb envelhecidos em serviço. Em (a) variação do limite de escoamento com a temperatura de ensaio. Em (b) variação do limite de resistência com a temperatura de ensaio (Adaptado de [98]).

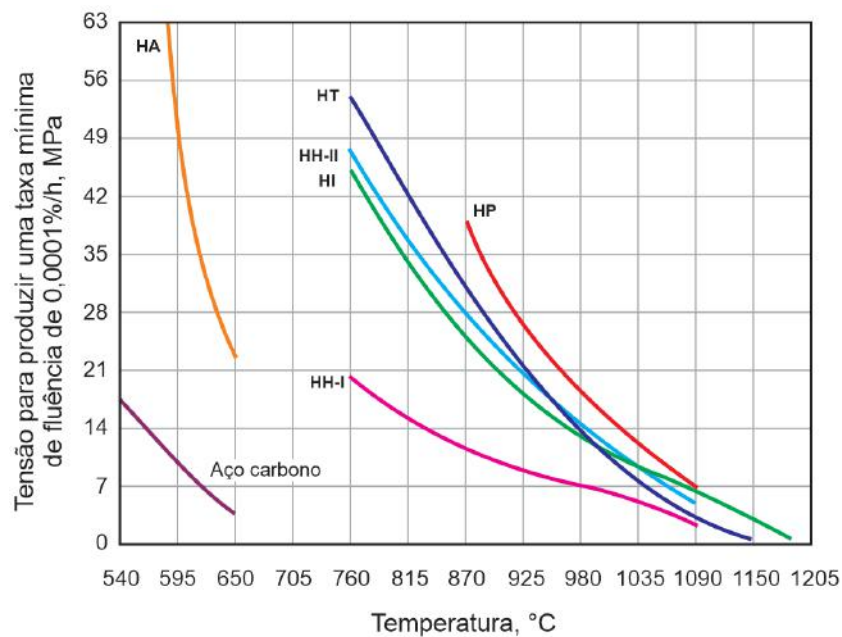


Figura 2.24. Resistência à fluência em função da taxa mínima e da temperatura para alguns dos aços inoxidáveis austeníticos fundidos (Adaptado de [23]).

Quando a deformação durante o regime em fluência não é um fator limitante, é comum se apresentar os valores de resistência à fluência em função do tempo de ruptura, Figura 2.25. Neste caso se observa um comportamento semelhante ao apresentado na Figura 2.24 e novamente a classe HP apresenta um resultado superior, sobretudo a frente do seu antecessor direto da classe HK, apresentando manutenção da resistência à fluência na faixa de temperaturas entre 870 e 980°C. Em ambos os casos essa vantagem pode, de

certa forma, ser atribuída diretamente ao maior teor de níquel presente no aço HP, que garante uma austenita mais estável e menos susceptível à presença de fases deletérias, como a sigma por exemplo [4,16,74,78,79,87,109,110].

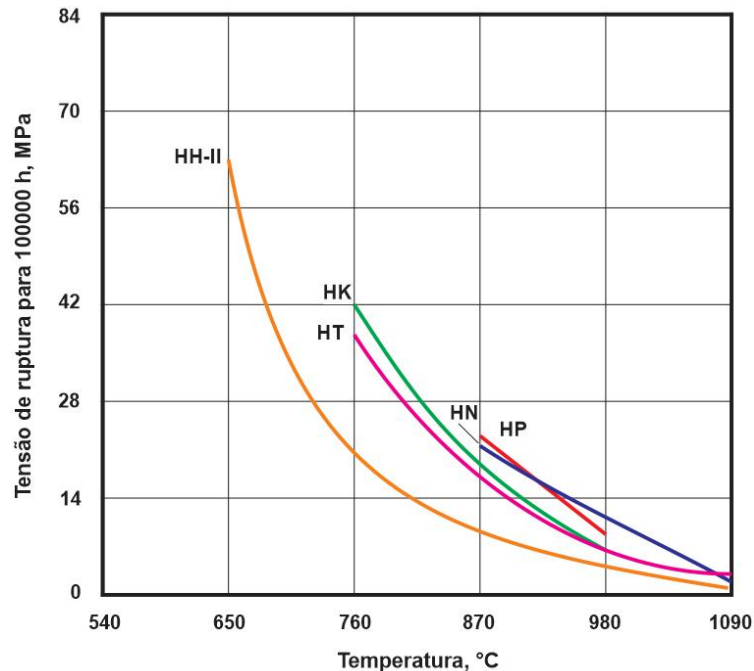


Figura 2.25. Resistência à ruptura por fluência para alguns aços inoxidáveis austeníticos fundidos para 100000 h (Adaptado de [23]).

WHITTAKER *et al.* [18], também estabelecem um comparativo em relação à resistência ruptura por fluência em 100000 horas para os aços HK e HP, Tabela 2.4. Os autores, utilizando métodos paramétricos de extrapolação de dados de fluência, mostram claramente as propriedades superiores dos aços HP na faixa de operação destes materiais em relação ao aço HK. Todavia, apesar de ainda relevantes, os comparativos até então estabelecidos tratam apenas das ligas com composição padronizada e não trazem informação referente aos efeitos das microadições, principalmente Nb e Ti, sobre a resistência à fluência dos aços HP e que serão tratados nos próximos parágrafos.

Tabela 2.4. Dados estimados de ruptura por fluência após 100000 horas (Adaptado de [18])

	HK40			HP40		
	800°C	900°C	1000°C	800°C	900°C	1000°C
WHITTAKER <i>et al.</i> [18]	18,5	7,9	3,5	28,4	13,3	6,9
Dados do NIMS ¹ , obtidos via Larson-Miller	23,4	10,9	-	-	-	-
Dados do NIMS ¹ , obtidos via Manson-Haferd	-	-	-	16,0	10,0	4,3
Valores fornecidos pelo fabricante Kubota	32,5	14,0	5,5			

¹ National Institute for Materials Science

No contexto dessas modificações, SOARES *et al.* [60] estudaram o efeito das adições de Nb sobre a resistência à fluência de aços da classe HP. Após envelhecimento artificial nas temperaturas de 700, 900 e 1100°C, ensaios acelerados de fluência mostraram que as adições de nióbio contribuíram sensivelmente para o aumento da resistência à ruptura por fluência, Figura 2.26. Segundo os autores, este comportamento é resultado do efeito combinado da fragmentação da rede primária de carbonetos e da precipitação secundária interdendrítica promovida pela adição de nióbio, no entanto essa contribuição não ocorreu de forma linear com o envelhecimento, como esperavam.

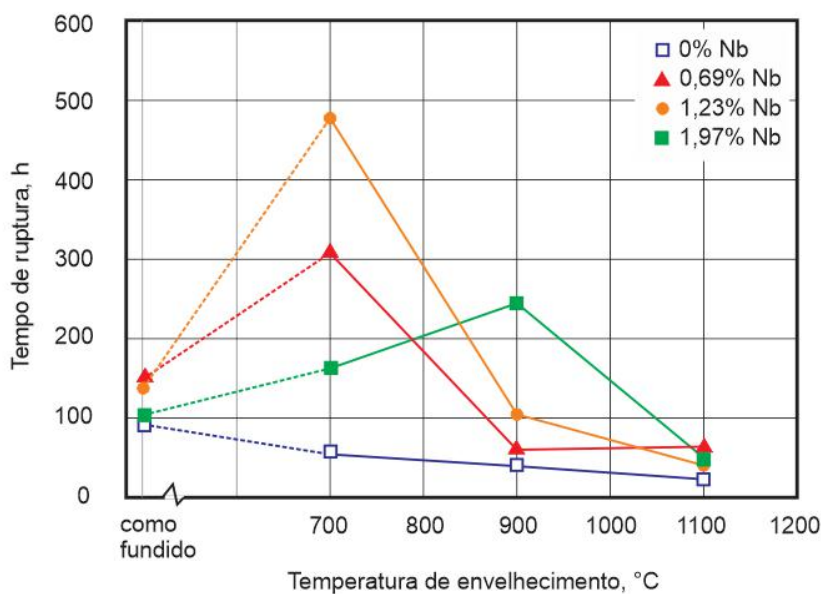


Figura 2.26. Tempo de ruptura em função do tempo de envelhecimento e do teor de nióbio em ensaios acelerados de fluência a 925°C e 45 MPa (Adaptado de [60]).

Os autores atribuíram essa não linearidade à temperatura de envelhecimento, que exerce papel fundamental sobre o desempenho destas ligas quando submetidas a condições de fluência, sobretudo devido à instabilidade do NbC e à sua transformação para fase-G, conforme citado na seção anterior. Para a temperatura de envelhecimento de 1100°C a resistência à fluência é pouco afetada pelo teor de nióbio, contudo esse comportamento não é observado nas demais temperaturas, com um sensível aumento na resistência a fluência destas ligas, atribuída pelos autores à maior estabilidade da precipitação secundária e ao adiamento dos efeitos do envelhecimento provocado pelas adições de nióbio.

Outra abordagem relacionada ao efeito das adições de nióbio sobre o comportamento mecânico a quente dos aços HP, pode ser encontrada no trabalho de ANDRADE *et al.* [73]. Os autores, considerando aspectos além do endurecimento por precipitação, destacam que os aços HPNb apresentam um menor espaçamento dendrítico resulta em uma maior ductilidade durante o regime terciário em fluência, contribuição do deslizamento dos contornos de grão que se torna mais uniforme quanto menor o espaçamento dos braços das dendritas, quando comparado aos aços sem nióbio.

Neste caso, para as duas composições, a deformação total por fluência será a soma das contribuições dos mecanismos de escalagem e do deslizamento dos contornos quando aplicada uma tensão elevada e temperaturas mais baixas, contudo para o caso oposto, temperatura alta e tensões mais baixas, haverá a soma dos efeitos da deformação por difusão e pelo deslizamento dos contornos. Este estudo permitiu aos autores criar um mapa para o mecanismo de deformação por fluência para o aço HP, Figura 2.27, onde cada campo representa uma faixa de tensão e de temperatura no qual espera que um mecanismo de deformação seja preponderante durante o estágio secundário de fluência.

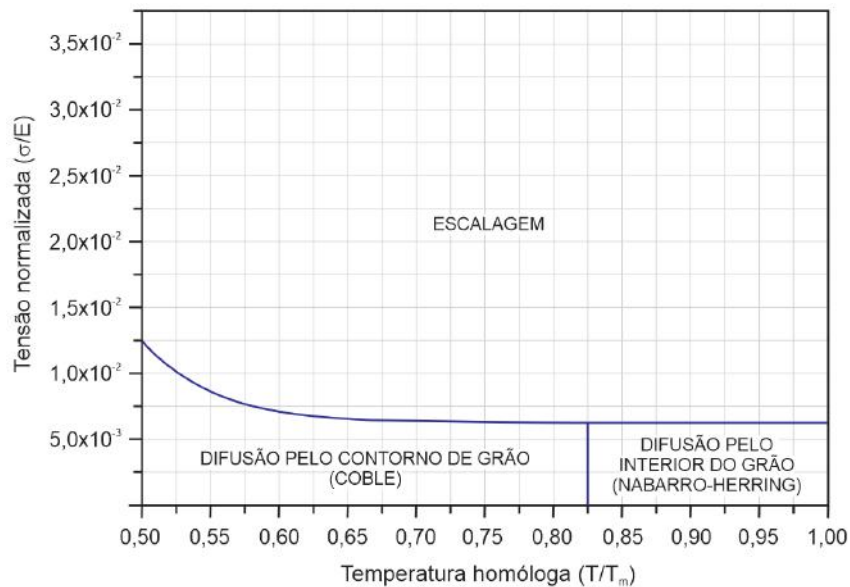


Figura 2.27. Mapa parcial dos mecanismos de fluência atuantes no aço HP (Adaptado de [73]).

WAHAB [16], em seu trabalho também destaca que a adição de nióbio promove um sensível aumento na resistência a fluência dos aços HP, no entanto o autor reporta que a adição de outros microligantes têm promovido o surgimento de ligas ainda mais resistentes, como pode ser visto na Figura 2.28, que compara a resistência a fluência de

diferentes ligas da série H. O autor também destaca a contribuição oriunda do avanço dos processos de fabricação nos últimos anos, permitindo a ausência de vazios oriundos do processo de fundição e um melhor controle da espessura de parede dos tubos.

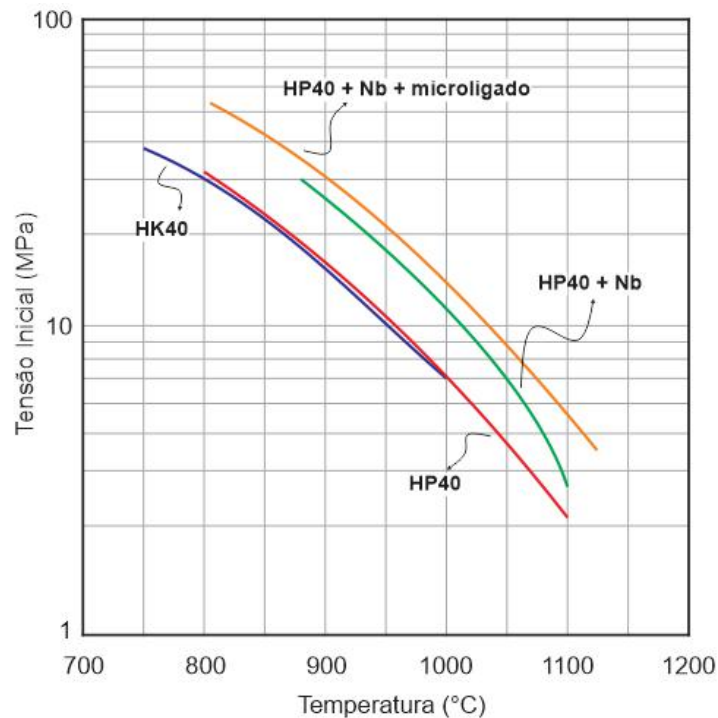


Figura 2.28. Comparativo da resistência à fluência de para diferentes aços da série H (Adaptado de [16]).

O aumento da resistência à fluência promovido pela adição desses microligantes, como o titânio por exemplo, está associada ao aumento da estabilidade das redes primária e secundária pela precipitação de carbeto dos tipo $(Nb,Ti)C$ e por dificultar a transformação $NbC \rightarrow$ fase-G. Apesar de não existirem resultados contundentes a respeito do efeito da fase-G sobre a ductilidade em regime de fluência nos aços HP, a literatura parece convergir ao considerar que este intermetálico exibe um efeito deletério sobre a vida em fluência, especialmente por ser um local preferencial para a nucleação de vazios de fluência [1,24–26,32,69,87,107,111].

Como citado na seção anterior, o aumento da fração volumétrica de vazios de fluência, resultado tanto das alterações de volume promovidas pela reação $NbC \rightarrow$ fase-G, quanto às relações de interface fase-G/austenita, é considerado como fator determinante para se considerar a presença da fase-G como deletéria. A formação destes vazios durante o regime de fluência leva à formação de microtrincas que, a medida que se coalescem,

resultam em falhas prematuras em serviço, o que reforça a importância do desenvolvimento contínuo desses materiais a fim de inibir a reação de formação desta fase intermetálica [17,26,34,46,69,74,101].

Uma outra abordagem sobre o efeito deletério da fase-G pode ser encontrada no trabalho de, ECOB *et al.* [69], quando reportam que a presença da fase-G nos aços HP não contribui para o aumento da resistência à fluência pois, ao contrário do NbC, não existe redução do espaçamento entre as partículas durante os primeiros estágios do envelhecimento. Segundo os autores, a fase-G tanto aumenta seu volume quanto a distância entre as partículas durante o envelhecimento, assim este intermetálico não pode atuar como forte obstáculo para a movimentação das discordâncias, mas sim como uma partícula que se deforma durante a fluência, sobretudo pela natureza incoerente da interface fase-G/matriz.

Neste sentido, a adição de titânio como inibidor da reação NbC→fase-G tem sido largamente empregada. Seus efeitos sobre a resistência mecânica e à fluência, de ligas de aço HP envelhecidas a 900°C por 1000 horas, foram avaliados por RIBEIRO [112]. Comparando duas ligas modificadas com nióbio, sendo uma delas microligada com titânio, o autor mostra que em relação à resistência à tração essa modificação não resulta em nenhum ganho significativo, contudo a resistência à fluência é sensivelmente elevada pela adição de titânio, como pode ser visto na Tabela 2.5, que também apresenta a composição química resumida das ligas avaliadas pelo autor.

Tabela 2.5. Composição química resumida e resultados de ensaios mecânicos de ligas de aço HP modificadas ao nióbio e titânio (Adaptado de [112]).

Liga	Composição química resumida						Propriedades mecânicas				
	C	Si	Cr	Ni	Nb	Ti	LE (MPa)	LR (MPa)	Along (%)	t _r (h)	É _{min} (%/h)
HPNb	0,43	1,67	24,8	34,1	1,34	-	123,5	169,1	6,2	68	0,2518
HPNbTi	0,41	1,91	25,5	34,9	0,78	0,04	114,1	163,8	4,8	498	0,0180

Os menores valores para o alongamento e para a taxa mínima de fluência observados por RIBEIRO [112] vão ao encontro daqueles reportados por BUCHANAN [34] que, ao plotar os resultados de deformação em fluência em função do tempo de ensaio para amostras envelhecidas a 1000°C por 1000 horas, Figura 2.29, evidencia a sensível diferença entre as duas ligas em relação às variáveis citadas. Observa-se na figura que para

a liga HPNb grande parte do alongamento ocorre no estágio terciário, contudo a liga HPNbTi apresenta um alongamento muito menor quando comparado ao HPNb, em contrapartida o tempo para ruptura foi cerca de 50% maior para a liga contendo Ti.

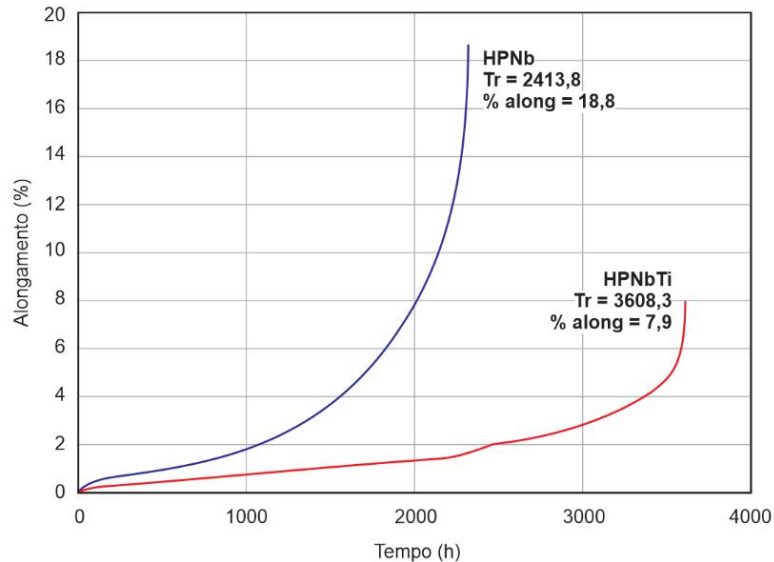


Figura 2.29. Comparativo da resistência à fluência entre as ligas HPNb e HPNbTi para um ensaio a 1030°C a 17,3 MPa (Adaptado de [34]).

Muitos trabalhos [5,8,34,52,74,112,113] destacam que a transformação parcial da fase-G, resultado da maior estabilidade do NbC e pela presença do (Nb,Ti)C, resultante da adição de titânio, é um dos principais fatores para o melhor desempenho em fluência da liga HPNbTi. Não menos importante, devem ser considerados também os demais efeitos dessa adição sobre a microestrutura, como a precipitação secundária ainda mais fina e uniforme ao longo da matriz e a maior fragmentação da rede primária de carbeto interdendríticos, que vão contribuir para a imobilização das discordâncias e na redução da propagação de trincas pela interface carbeto/matriz, respectivamente.

O comportamento descrito por RIBEIRO [112] pode ser estendido de maneira semelhante às ligas na condição não envelhecida, sumarizadas pelos trabalhos de ANDRADE *et al.* [26] e TILLACK *et al.* [38], que mostram uma contundente contribuição da adição de titânio, para o aumento do tempo de ruptura por fluência das ligas de aço HP, também atribuída, nos dois casos, à maior fragmentação a rede primária de carbeto e à maior estabilidade do (Nb,Ti)C.

ANDRADE *et al.* [26] vai ao encontro de RIBEIRO [112] ao mostrar que, de fato, a adição de titânio à liga HPNb reduz sua resistência à tração a quente, Tabela 2.6. Tal

comportamento é atribuído pelos autores à menor disponibilidade de carbono e nióbio como endurecedores por solução sólida nas ligas microligadas não envelhecidas, em contrapartida a resistência à ruptura por fluência é sensivelmente elevada especialmente a temperaturas mais elevadas e tensões menores.

Tabela 2.6. Resultados de ensaios acelerados de fluência para duas ligas de aço HP (Adaptado de [26]).

Liga	Tensão (MPa)	Temperatura (°C)	t _r (h)	$\dot{\epsilon}_{\min}$ (s ⁻¹)	Limite de escoamento (MPa)
HPNb	55	900	544	$4,3 \times 10^{-9}$	105
	35	1000	447,8	$1,3 \times 10^{-8}$	61,1
	15	1100	566,1	$1,9 \times 10^{-9}$	47,6
HPNbTi	55	900	276,2	$3,1 \times 10^{-8}$	74
	35	1000	462	$7,4 \times 10^{-9}$	71,5
	15	1100	1002,1	$8,8 \times 10^{-10}$	42,3

O efeito da adição de titânio sobre o comportamento em fluência das ligas HPNb também é apresentado por ANDRADE *et al.* [26] através da extrapolação dos resultados utilizando o parâmetro de Larson-Miller, Figura 2.30. Mais uma vez observa-se uma sensível superioridade da liga contendo titânio, que mantém sua resistência à ruptura por fluência mesmo com a mudança no modo de ruptura, diferente da liga contendo apenas nióbio onde pode ser observada uma redução da resistência à fluência quando o modo de fratura passa a ser intergranular.

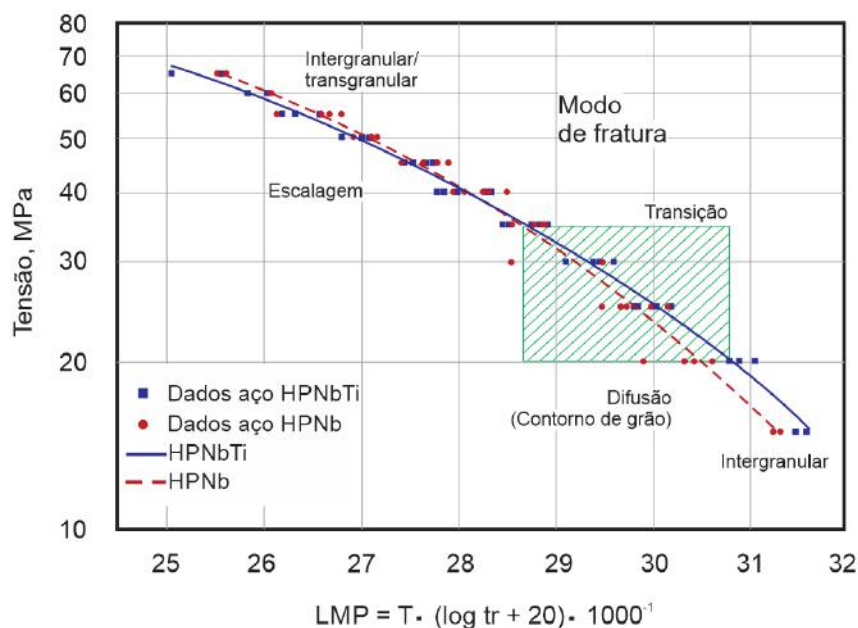


Figura 2.30. Resultados de ensaios acelerados de fluência em relação ao parâmetro de Larson-Miller para duas ligas de aços inoxidáveis fundidos da classe HP, destaque para o modo de ruptura e para a área de transição do modo de fratura (hachura) (Adaptado de [26]).

TILLACK *et al.* [38] por sua vez, defendem que a eficiência e a consistência dos efeitos da adição de microligantes sobre a resistência à fluência estarão diretamente ligadas ao processo de fundição dessas ligas, sobretudo em relação à homogeneidade das adições na matriz. Para os autores, a latente e até então defendida, superioridade da resistência à fluência das ligas contendo microligantes não é mantida para temperaturas mais elevadas e passando a ser desprezível para temperaturas acima 1050°C aproximadamente, Figura 2.31.

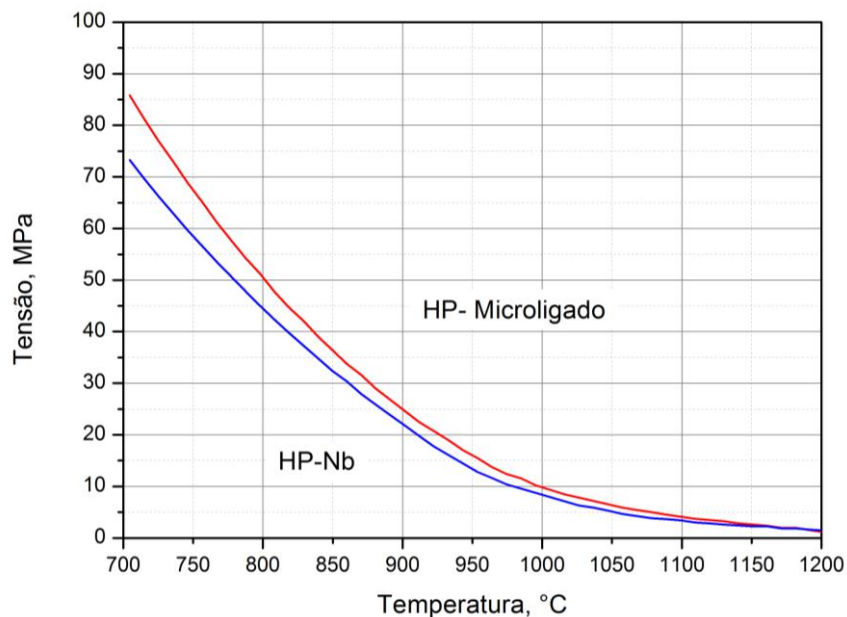


Figura 2.31. Tensão de ruptura para 100000 h para um aço HPNb e para um aço HPNb contendo microligantes (Adaptado de [38]).

A equalização da resistência à fluência para temperaturas mais elevadas, observada na Figura 2.31, deve ser associada principalmente à solubilização da precipitação secundária. Alguns autores, reportam o uso de tratamentos térmicos de solubilização, à temperaturas acima de 1000°C por até 5 horas, para recuperar a ductilidade perdida durante o envelhecimento, em especial nas regiões que experimentam as maiores temperaturas durante a operação, ou para melhorar a soldabilidade dessas ligas durante as paradas para manutenção ou reparo [9,50,109,111,114–116].

De fato, este tópico mostrou que as adições de titânio e outros microligantes às ligas fundidas por centrifugação da classe HPNb podem ser consideradas uma realidade na operação de plantas industriais [5,13,34,38,92,117,118], devido à sua sensível contribuição para o aumento da resistência à fluência em uma ampla faixa de temperaturas. Um

exemplo prático pode ser visualizado pela Figura 2.32, que apresenta os resultados de resistência a ruptura por fluência em função do parâmetro de Larson-Miller de uma liga proprietária comercial, pertencente à *Schmidt and Clemens Group*, com composição química contendo 25% de cromo, 35% de níquel, 1,5% de nióbio e adições pequenas de titânio.

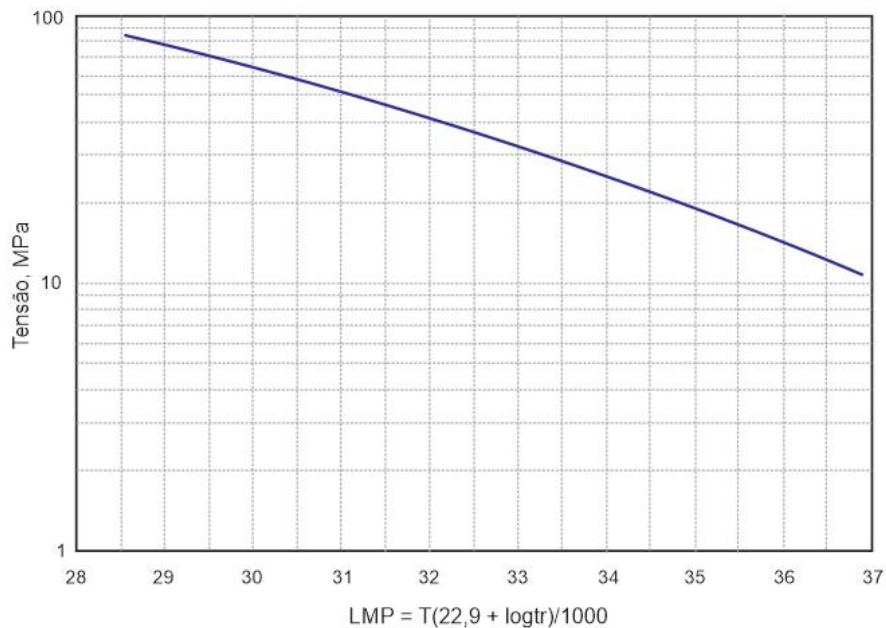


Figura 2.32. Resistência a ruptura por fluência em função do parâmetro de Larson-Miller para uma liga de aço HP contendo Ti, de composição proprietária Centralloy® G4852 Micro R (Adaptado de [119]).

2.3 - Fornos de reforma catalítica

Atualmente é consenso na literatura que a maior aplicação dos aços da classe HP reside do seu uso na forma de tubos radiantes em fornos de reforma catalítica em substituição aos aços da classe HK. Esses fornos são hoje a alternativa mais viável economicamente para a fabricação de subprodutos importantes oriundos da conversão de gás natural e/ou hidrocarbonetos leves, tais como hidrogênio e amônia.

A operação desses fornos de reforma pode ser considerada de alto custo, pois além dos diversos parâmetros a serem controlados existe uma alta tecnologia empregada em seu design e nos catalisadores utilizados. A flexibilidade de aplicação destes equipamentos torna a configuração de um forno de reforma catalítica praticamente personalizada para cada tipo de operação em uma planta industrial, de acordo com o produto final e o volume de produção [34,37,71,120,121].

As crescentes pressões ambientais e econômicas acerca da eficiência energética mostram a necessidade de se elevar os patamares de operação, temperatura e pressão, das plantas industriais. Neste caso específico, a espessura de parede dos tubos terá um papel preponderante no sentido da eficiência energética, pois ao reduzir a espessura de parede aumenta-se a troca térmica e se reduz o custo de fabricação. Os tubos de aço inoxidável do tipo HP empregados nas colunas, podem representar até 25% do custo total de operação, ressaltando a importância do estudo e do desenvolvimento dos materiais empregados [12,13,34,37,40,71,113,121].

A Figura 2.33 apresenta o diagrama esquemático de uma configuração comum para um forno de reforma catalítica. Esses fornos são formados por uma câmara onde são dispostas fileiras de tubos com aproximadamente 15 m de altura. Como os tubos produzidos pelo processo de centrifugação tem em média 3 m de comprimento, cada unidade deve ser soldada até o tamanho designado para o forno. A esta sequência de tubos dispostos dar-se-á o nome de harpa.

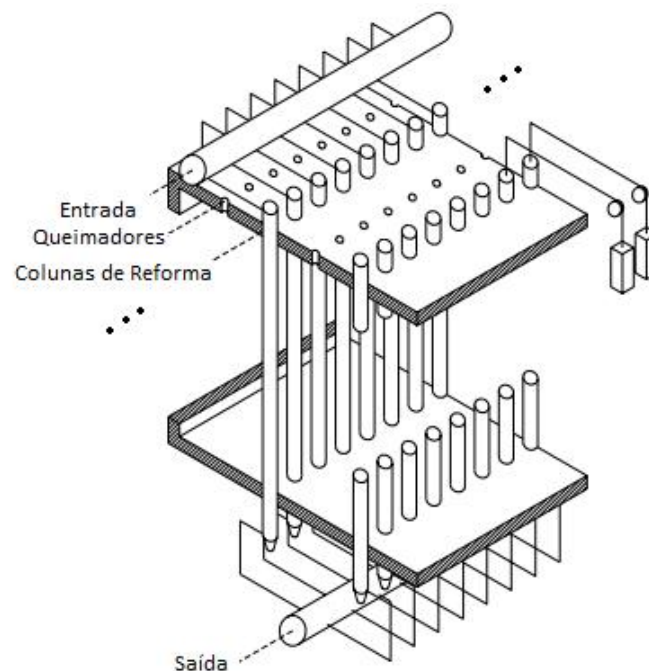


Figura 2.33. Desenho esquemático de um forno de reforma catalítica (Adaptado de [12]).

O processo de aquecimento dos tubos é indireto, podendo ocorrer por tanto por radiação quanto por convecção, neste cenário, os queimadores são dispostos de acordo com diferentes configurações possíveis de fornos, apresentadas na Figura 2.34, para gerar o calor necessário a fim de manter um fluxo constante de reação. O modo de aquecimento

e a disposição desses queimadores terão impacto significativo sobre a vida residual dos tubos aplicados nestes fornos de reforma. Estima-se que a operação desses fornos apenas 10°C acima da temperatura de projeto pode resultar em uma redução de 50% na vida útil dos tubos que compõe os fornos [32,37,50,97,122,123].

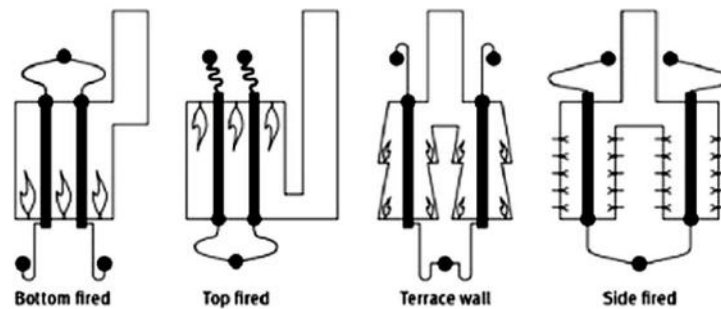


Figura 2.34. Configurações típicas dos queimadores em fornos de reforma catalítica (Adaptado de [122]).

As reações que se passam no interior dos tubos são de natureza endotérmica e além do calor gerado pelos queimadores para mantê-las, também são utilizados catalisadores, normalmente a base de níquel, para acelerar o processo de produção. Desta forma é intuitivo imaginar que essa mesma reação, uma vez endotérmica, será responsável por controlar a temperatura na parede do tubo, evitando assim o superaquecimento dos mesmos [9,34,71,98,121–123].

Segundo DYBKJÆR [121], o balanço entre o calor fornecido ao longo dos tubos e o consumo de calor pela reação que ocorre no seu interior é o problema central em fornos de reforma a vapor. De fato, o fluxo de calor e a temperatura máxima na parede dos tubos terão participação direta sobre as tensões aplicadas aos mesmos durante a operação. O autor também reafirma que pequenas flutuações na temperatura da parede dos tubos vão resultar em um sensível decréscimo da vida útil dos mesmos.

As temperaturas de operação comuns aos fornos de reforma catalítica, estão em uma faixa que varia de 750 a 1000°C, com pressões internas que podem alcançar 4 MPa. Essas condições de contorno são suficientes para submeter os tubos a uma condição de fluência que, apesar da baixa tensão, será fortemente influenciada tanto pela já citada temperatura, quanto pelo posicionamento dos queimadores, que podem gerar um gradiente térmico e conseqüentemente uma variação dos danos por fluência ao longo do comprimento dos tubos [13,25,34,37,40,110,113].

Os últimos avanços na composição química dos aços HP, sobretudo as adições de nióbio e titânio, permitiram a construção de fornos de reforma projetados para um tempo de serviço esperado de aproximadamente 100000 h, podendo alcançar até 150000 h em alguns casos. Contudo, esses avanços ainda não são suficientes a ponto de inibir os efeitos do envelhecimento e a perda de resistência à fluência nesses aços que, como descrito acima, estarão submetidos a condições severas por longos tempos de exposição em operação [1,12,92,124–128].

Como citado anteriormente, estes tubos operam sobre regime de fluência devido à temperatura elevada e à tensão na qual estão submetidos, porém estarão também sujeitos à soma dos efeitos da degradação oriunda de outras variáveis do processo, como a corrosão e a carburização por exemplo. Segundo JONES [129], os danos por fluência correspondem a 10% de todas as falhas ou interrupções em plantas de geração de energia, porém este valor é três vezes maior quando se analisa o volume de falhas em fornos de reforma.

Variáveis como o tamanho da chama, além da posição e a vazão dos queimadores, eventualmente sofrerão alguma variação com o tempo de operação, resultando em regiões mais ou menos aquecidas no forno. A atividade do catalisador também não deve ser negligenciada pois sofre redução com o tempo de operação, caminhos preferenciais do fluxo de reação através do leito do catalisador podem ser formados, resultando em regiões mais ou menos aquecidas, “*hot spots*”, ao longo da extensão dos tubos devido à falta de refrigeração [12,110,113,117,118,123,125].

Do ponto de vista metalúrgico todas essas variáveis, somadas à considerável extensão dos tubos na câmara de radiação dos fornos, resultam na formação de um gradiente microestrutural oriundo do envelhecimento após um período longo de exposição. Esse gradiente deve ser considerado não somente ao longo da extensão dos tubos, mas também ao longo da parede, especialmente nos tubos de maior espessura, como pode ser visto na Figura 2.35. A literatura comumente reporta que, para a maioria das configurações de fornos de reforma, a região que normalmente se encontra mais envelhecida é o terço inferior dos tubos, região de saída dos gases, operando a temperaturas que podem atingir até 1000°C [12,110,113,118,124,126,128].

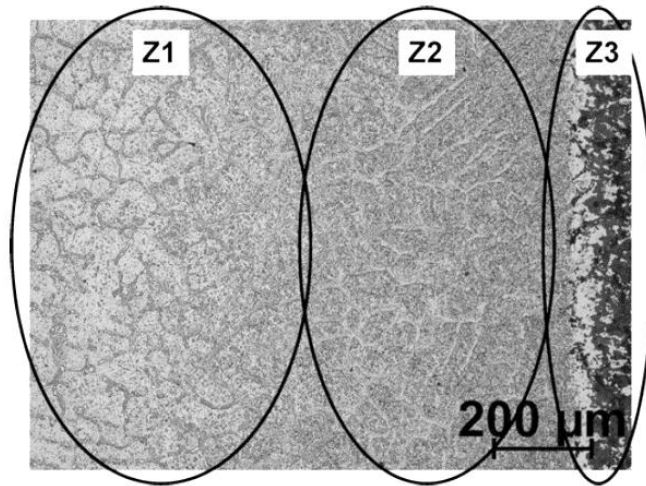


Figura 2.35. Macrografia de uma amostra de aço HP envelhecida mostrando o gradiente microestrutural ao longo da parede do tubo. Observa-se o efeito gradual do envelhecimento partindo da superfície externa do tubo (a esquerda, mais envelhecida) para a superfície interna (a direita, menos envelhecida) (Adaptado de [113]).

De fato, a temperatura usual durante o serviço não ultrapassa os 900°C, no entanto, a mesma pode ser elevada por motivos operacionais como, por exemplo, aumento da produção ou da taxa de conversão. Neste caso, o forno de reforma é levado a uma condição chamada de sobreaquecimento, por ser de certa forma, controlada em relação à temperatura atingida e o tempo de permanência neste regime. Na Figura 2.36 pode-se observar o efeito da temperatura e da pressão de trabalho sobre a taxa de conversão em fornos de reforma, além do limite de projeto dos tubos que os compõe [12,25,110,123,128,130,131].

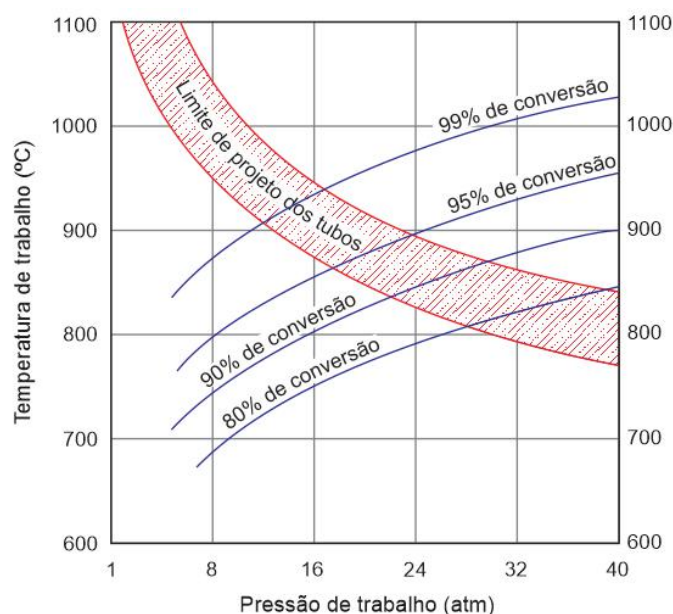


Figura 2.36. Diagrama das condições de trabalho em fornos de reforma catalítica (Adaptado de [130]).

A Figura 2.37 apresenta curvas características do perfil aproximado da distribuição de temperatura em fornos do tipo *top-fired* em diferentes regimes de operação, onde é possível observar um comportamento comum aos fornos de reforma, temperaturas mais baixas no topo com um gradiente que se eleva a medida que se aproxima da região de saída dos gases. Como ora dito, o mecanismo de degradação mais importante para redução da vida útil nos fornos é a fluência, contudo situações de sobreaquecimento também podem potencializar os efeitos deste mecanismo, reduzindo consideravelmente a vida útil dos tubos de reforma, como pode ser visto na Figura 2.38.

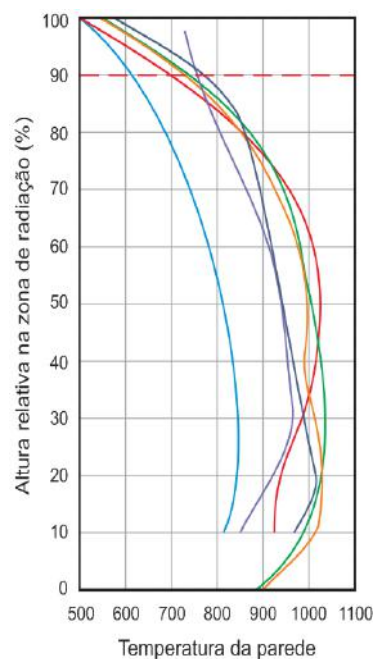


Figura 2.37. Perfis de temperatura característicos de vários fornos de reforma catalítica em diferentes condições de operação (Adaptado de [12]).

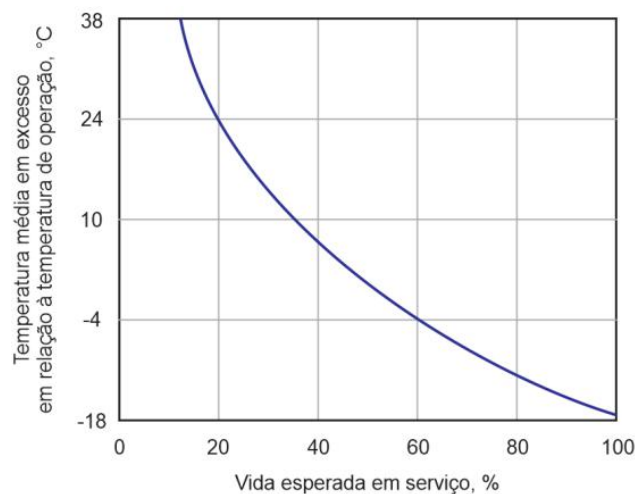


Figura 2.38. Efeito da temperatura excessiva em relação à temperatura de projeto sobre a vida esperada em tubos utilizados em fornos de reforma catalítica (Adaptado de [12]).

Este cenário complexo e a necessidade de submeter esses materiais a longos tempos de exposição potencializam, de forma sensível, os efeitos do envelhecimento sobre a vida útil dos tubos de aço HP. Contudo, como citado anteriormente, avaliar isoladamente os efeitos deletérios do envelhecimento, como o coalescimento da precipitação interdendrítica e intradendrítica, sobre a resistência mecânica dos tubos pode resultar em uma avaliação precipitada da integridade. Para tanto, devem ser considerados os efeitos da deformação provocada tanto pela tensão de sustentação dos tubos na câmara de radiação, quanto pelas tensões circunferenciais geradas pela pressão interna do sistema [16,17,25,115,117,121,124].

Outro importante efeito da exposição ao regime de fluência é a formação de vazios, que tendem a iniciar sua formação na parede interna dos tubos. Com o avanço do envelhecimento durante a operação, novos vazios vão surgindo nas seções mais internas da parede dos tubos e eventualmente os mesmos começam a crescer e coalescer formando pequenas trincas radiais, Figura 2.39. Estas por sua vez vão se propagar pelos contornos dendríticos, sobretudo pelos carbeto de cromo, podendo resultar na formação de trincas passantes que podem, pelo vazamento de hidrocarbonetos, atuar aquecendo de forma diferencial tubos adjacentes [16,17,25,97,113,124,125,128].



Figura 2.39. Trinca propagada a partir da parede interna de um tubo de reforma (Adaptado de [97]).

Apesar do inevitável efeito de cada um dos problemas que podem surgir durante a operação dos fornos de reforma catalítica, existem hoje ferramentas que auxiliam, com uma aceitável precisão, na previsão da vida remanescente dos tubos em operação no

forno. Contudo um problema, não tão bem compreendido pela literatura, ainda pode levar a falhas catastróficas dos tubos no forno durante a operação, o superaquecimento localizado ou “surto de temperatura” [98,110,113,124,132].

A literatura reporta que eventos dessa natureza estão diretamente associados à falhas do catalisador e à alterações do fluxo de reação no interior dos tubos durante a operação. DYBKJÆR [121], reporta que a perda de atividade do catalisador é natural ao longo da operação, sobretudo devido ao seu envelhecimento ou pela contaminação por enxofre. Apesar da perda de atividade do catalisador não afetar de forma significativa a taxa de conversão no forno, a temperatura, sobretudo na parte superior das colunas, é sensivelmente elevada ao longo da operação, como pode ser visto na Figura 2.40.

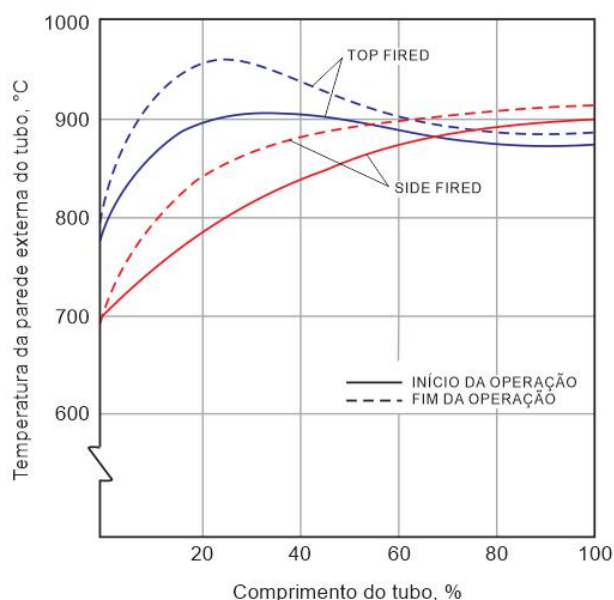


Figura 2.40. Perfil de temperatura da parede dos tubos no início e no fim da operação em diferentes fornos de reforma (Adaptado de [121]).

Independentemente da perda de atividade do catalisador, descrita por DYBKJÆR [121], podem ainda ocorrer falhas críticas, oriundas da operação, que resultam em uma redução ou até mesmo na obstrução do fluxo de reação. Consequentemente a temperatura da parede do tubo onde está ocorrendo a falha no catalisador sobe repentinamente, podendo atingir temperaturas maiores que 1200°C, pois não há nenhuma atuação automática para desligar os queimadores. O resultado é a formação de grandes trincas passantes longitudinais na região onde ocorreu o superaquecimento localizado, como pode ser visto na Figura 2.41 [19,98,110,113,118,124,128].



Figura 2.41. Aspecto macroscópico das trincas longitudinais após um evento de superaquecimento localizado (Adaptado de [124]).

Este tipo de falha tem sido o mote de vários estudos, nos quais objetivo visa melhor compreender os mecanismos envolvidos durante o surto de temperatura e seus efeitos sobre o comportamento microestrutural e mecânico dos tubos que passaram por eventos dessa natureza, sobretudo daqueles que sofreram o surto e não formaram trincas. A literatura reporta que a formação das trincas e seu alinhamento com a direção longitudinal dos tubos é resultante das pressões internas que se elevam durante o surto produzindo uma tensão trativa que se aproxima do escoamento do aço HP culminando assim em uma falha catastrófica [98,110,118,131,133,134].

Sabe-se, de fato, que os tubos nos fornos de reforma estão durante a operação, submetidos a tensões tangenciais e longitudinais. A primeira devida às pressões internas provocadas pelos gases durante a reação, a segunda pode ser considerada o somatório da pressão interna, do próprio peso do tubo e do catalisador, contudo essa tensão pode ser aliviada pelo uso de contrapesos. No superaquecimento localizado, as trincas longitudinais estão normalmente voltadas para a região da chama dos queimadores e a tensão responsável pela formação da trinca será a tangencial que pode superar o limite de resistência do material durante o surto de temperatura [5,37,56,110,118,135].

Quando se analisa a microestrutura desses tubos fraturados na região do superaquecimento podem ser observadas alterações sensíveis na morfologia e na distribuição dos carbeto, o grau dessas mudanças será dependente do tempo de exposição ao surto de temperatura. Próximo à fratura observa-se um maior grau de coalescimento da rede primária de carbeto e uma aparente dissolução da precipitação secundária quando comparada às demais regiões de um mesmo tubo submetido aos efeitos do envelhecimento em serviço [98,110,113,124,133].

O resultado do surto de temperatura sobre a precipitação nos aços HP modificados fica mais claro quando se comparam micrografias das regiões próximas à trinca com regiões à mesma altura de tubos envelhecidos em serviço e que não sofreram eventos de superaquecimento localizado. SWAMINATHAN *et al.* [98] e PEREZ *et al.* [110] estabelecem este comparativo em amostras retiradas em serviço, de fornos com diferentes configurações, após falhas de mesma natureza após 70000 e 77000 horas respectivamente, Figuras 2.42 e 2.43.

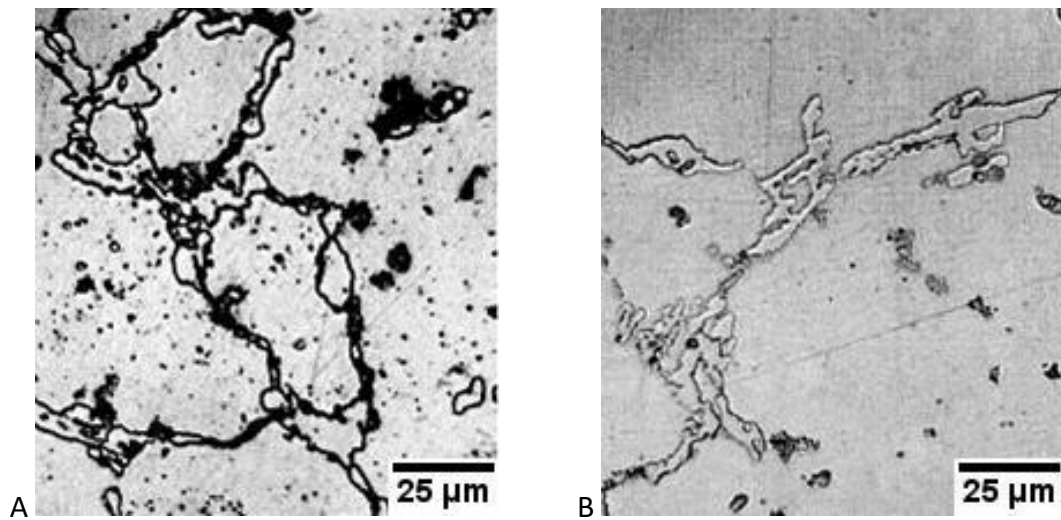


Figura 2.42. Em A, micrografia de amostra envelhecida em serviço sem evento superaquecimento, presença marcante de precipitação secundária intradendrítica. Em B, amostra na mesma região do tubo e que passou por evento de superaquecimento, aparente dissolução da precipitação secundária (Adaptado de [98]).

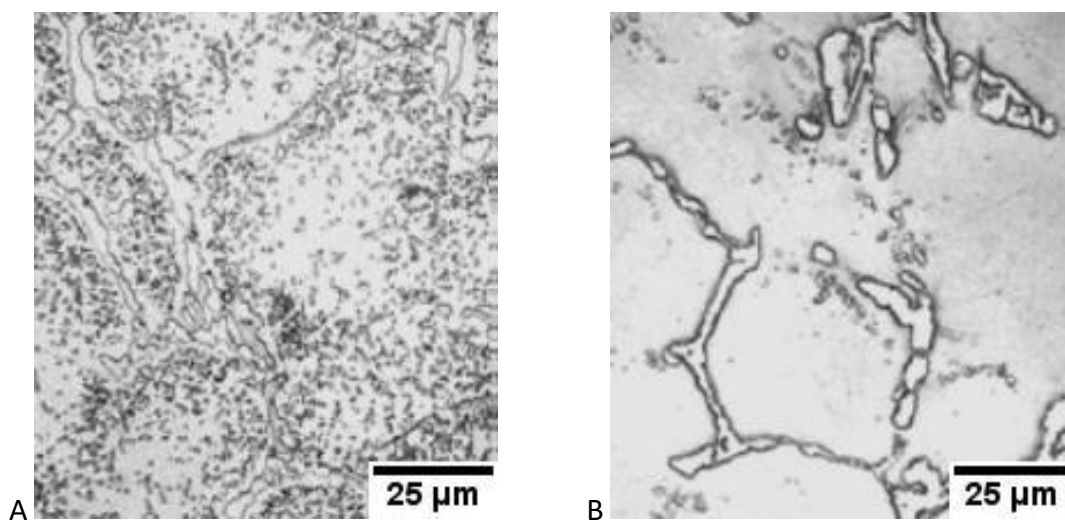


Figura 2.43. Em A, micrografia de amostra envelhecida em serviço sem evento superaquecimento, presença marcante de precipitação secundária intradendrítica. Em B, amostra na mesma região do tubo e que passou por evento de superaquecimento, aparente dissolução da precipitação secundária. (Adaptado de [110]).

O efeito mais evidente observado por microscopia ótica, Figuras 2.42 e 2.43, é a aparente solubilização da precipitação secundária, assim como se esperaria quando aplicado um tratamento térmico para recuperar a ductilidade dessas ligas. Tal fato, torna inevitável a discussão sobre a manutenção dos tubos que passaram pelo surto de temperatura sem a formação de trincas longitudinais que, do ponto de vista econômico dos fornos, traria ganhos substanciais na redução do tempo de parada e do custo operacional.

Contudo, do ponto de vista metalúrgico, essa abordagem deve ser feita com cautela visto que, se por ora haverá recuperação da ductilidade pela aparente solubilização dos carbeto intradendríticos, nenhum efeito deveria ser observado sobre o dano acumulado por fluência, neste caso, na fração volumétrica de vazios. Outro ponto importante são os efeitos sobre a precipitação primária, sobretudo tangente à instabilidade do carbeto primários de nióbio e à presença da fase-G após eventos dessa natureza.

No contexto dessa discussão, SWAMINATHAN *et al.* [98], compararam o efeito do surto de temperatura sobre o limite de resistência de amostras de um aço HP modificado que sofreram falha e que não sofreram falha durante o superaquecimento, Figura 2.44. A latente redução da resistência mecânica a quente observada, é atribuída pelos autores à solubilização da precipitação secundária e ao coalescimento da precipitação primária, resultantes do superaquecimento localizado.

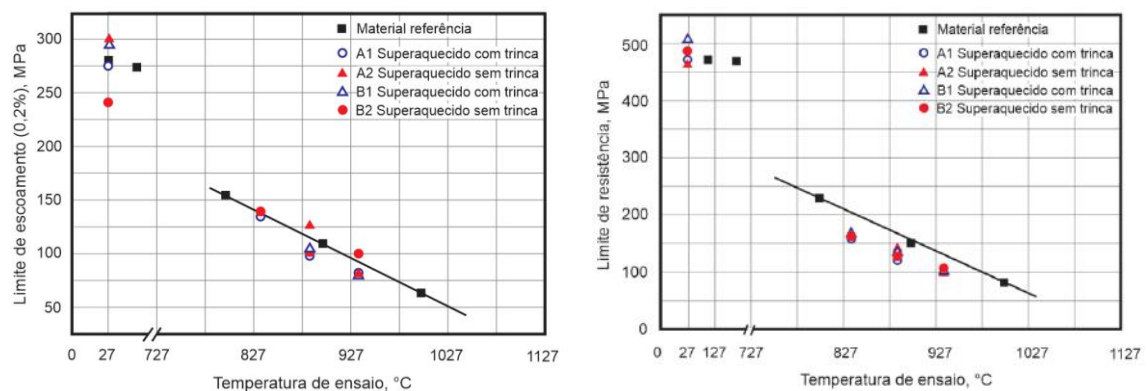


Figura 2.44. Comportamento do limite de escoamento e do limite de resistência em ensaio de tração a quente de amostras que passaram por superaquecimento localizado (Adaptado de [98]).

Apesar da possibilidade de ocorrer naturalmente durante o envelhecimento em serviço, a solubilização dos carbeto intradendríticos não é o comportamento esperado

durante a operação normal dos fornos e sim o seu coalescimento, reforçando a necessidade de uma análise mais abrangente sobre os efeitos do surto de temperatura sobre a microestrutura e, conseqüentemente, sobre a resistência à fluência dessas ligas.

PEREZ *et al.* [110], também complementam através de ensaios mecânicos, a análise microestrutural vista na Figura 2.43, ao avaliarem o efeito do surto de temperatura sobre a resistência dos tubos que não sofreram ruptura. Ensaio acelerados de fluência, conduzidos a 950°C e 25 MPa, utilizando tanto amostras envelhecidas em serviço, quanto que sofreram surto de temperatura. Os resultados mostraram que, enquanto os tubos envelhecidos em serviço apresentaram grande variação da resistência à fluência em função do grau de envelhecimento da amostra, naqueles que sofreram o surto de temperatura essa variação foi sensivelmente reduzida.

Os autores, em uma abordagem mais ampla do que aquela observada no trabalho de SWAMINATHAN *et al.* [98], reportam que tal fato se deve ao menor tempo para difusão dos elementos oriundos da dissolução da precipitação secundária, promovida pelo rápido aquecimento e resfriamento dos tubos, resultante do superaquecimento localizado. O que permitiria assim a permanência destes elementos em solução sólida, ao contrário daqueles que envelheceram em condições normais de serviço, experimentando tempo suficiente para a difusão destes elementos para os precipitados da rede primária interdendrítica.

A discussão aqui levantada, relacionada à possibilidade de um efeito benéfico sobre a vida remanescente dos tubos que passaram por eventos de superaquecimento localizado sem trinca aponta, de fato, que a literatura não dispõe de dados contundentes que possam validar essa possibilidade. Um aumento da ductilidade, associado à solubilização da precipitação secundária não pode ser analisada isoladamente como efeito preponderante em um sistema tão complexo como a operação dos fornos de reforma.

2.4 - Previsão da vida remanescente dos tubos usados em fornos de reforma catalítica

Para o sucesso de um projeto de estruturas submetidas a um regime de fluência durante longos tempos de exposição, como os fornos de reforma catalítica, uma das etapas mais básicas e não menos crucial é a seleção dos materiais que compõem estes equipamentos. A aplicação do aço austenítico da classe HP nas colunas dos fornos passa

pela avaliação criteriosa da composição química e da resistência à fluência deste material, normalmente apresentada pelos fabricantes em função do parâmetro de Larson-Miller, como apresentado na Figura 2.32.

Apesar de se apresentarem como técnicas consolidadas de extrapolação dos resultados obtidos em ensaios acelerados de fluência, o uso das informações obtidas pelos parâmetros de Larson-Miller e ou Manson-Haferd são apenas uma referência inicial, ou um critério de seleção, para vida útil dos materiais aplicados e não excluem a necessidade de um acompanhamento periódico da evolução inevitável da degradação destes materiais ao longo do tempo de operação.

Como visto na seção anterior, durante a operação dos fornos de reforma, os tubos construídos em aços inoxidáveis austeníticos fundidos da classe HP são submetidos a condições severas, como a alta temperatura na câmara de radiação. Neste cenário, o inevitável efeito do envelhecimento resulta em uma série de modificações na microestrutura que, por sua vez, culmina na redução da resistência à fluência. Após longo tempo de exposição nessas condições os tubos acumulam danos irreversíveis, que podem ser utilizados com ferramentas para a análise da vida remanescente em operação.

As crescentes pressões para a redução dos custos e dos patamares de operação em um cenário cada vez mais competitivo tem elevado o interesse no estudo da vida remanescente dos componentes aplicados, sobretudo aqueles que operam sob temperaturas elevadas por longos tempos de exposição, através de parâmetros indiretos que forneçam uma informação contundente a respeito do grau de deterioração dos componentes, como por exemplo o acúmulo de danos provocados pelo regime em fluência [12,13,114,125,128,136,137].

Porém, o uso do termo vida remanescente deve ser utilizado com cautela, pois o objetivo principal do uso das ferramentas de predição de vida útil deve ser sempre, aumentar a eficiência, seja da necessidade de reposição dos componentes, da estimativa do número de paradas programadas e ou do número de intervenções para manutenção na planta industrial. Desta forma, em um segundo plano, devem ficar aqueles objetivos de estender a vida útil de componentes acima da sua especificação de projeto [98,128,137,138].

Existem atualmente uma série de ferramentas que podem ser utilizadas para a avaliação da vida remanescente de componentes, devendo cada qual, serem aplicadas de acordo com a necessidade específica de cada unidade. Em um primeiro momento normalmente são utilizadas técnicas que possuem menor custo de aplicação, como o monitoramento baseado nas especificações, dados do histórico operacional e inspeções visuais. Um critério de avaliação da vida remanescente baseado nesses dados é proposto por VISWANATHAN [137] apresentado pela Figura 2.45.

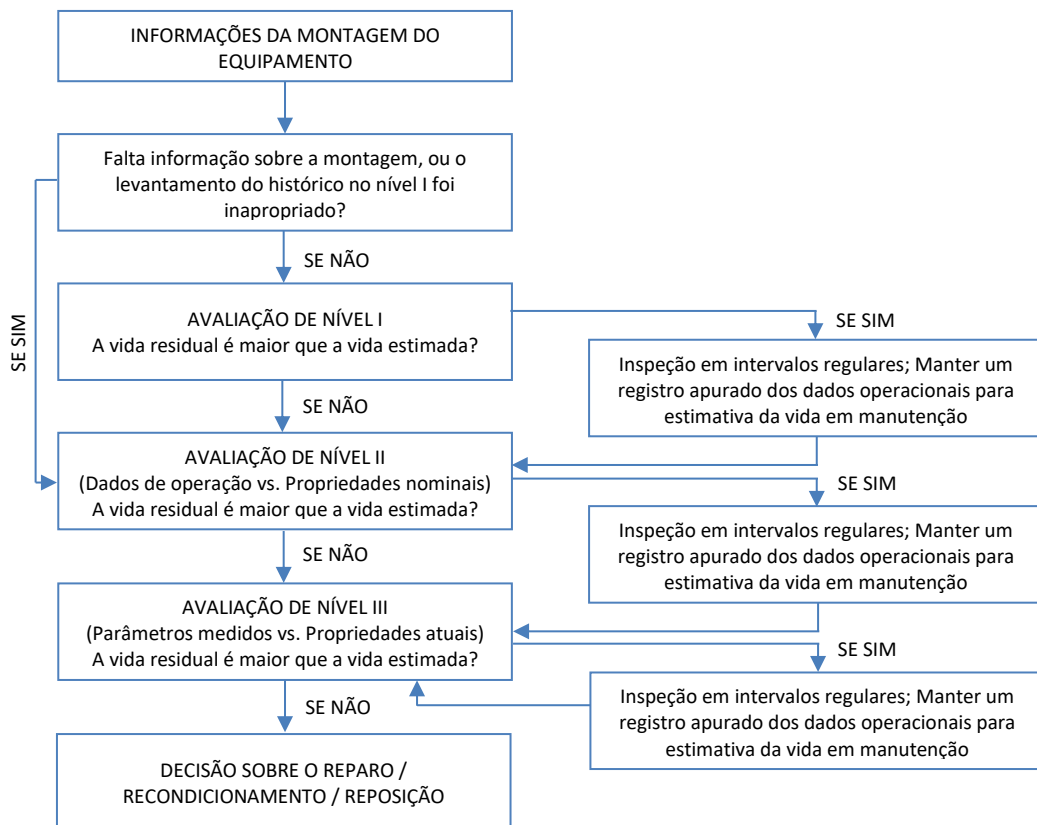


Figura 2.45. Procedimento genérico para avaliação da vida remanescente de um componente (Adaptado de [137]).

Talvez o método de avaliação de integridade mais aplicado na atualidade em equipamentos submetidos à pressão interna e temperaturas elevadas seja o critério de “Fitness-For-Service” contido no código API 579-1/ASME FFS-1 [139]. Em linhas gerais, este conceito é uma abordagem de engenharia multidisciplinar, usada para determinar se o equipamento está apto para continuar a operação por algum período futuro desejado. Neste caso, o critério se difere daquele descrito por VISWANATHAN [137] por sua amplitude e conseqüentemente pelo seu custo de aplicação.

O conceito “*Fitness for Service*” está relacionado à decisão da aceitação ou não da presença de certos níveis de defeitos em componentes durante a operação. Neste contexto, decisões tais como “continuar operando”, “proceder reparo” ou “deve ser substituído”, devem ser tomadas baseadas nos critérios de aceitação propostos e que permitam uma condição segura de operação. Neste caso, o equipamento poderá conter falhas, possuir algum dano acumulado ou ter sua microestrutura envelhecida de modo que a extensão desses danos, não possa ser avaliada através dos códigos de construção originais.

O conceito acima descrito também pode ser aplicado para avaliação do significado de defeitos encontrados por técnicas não destrutivas durante a montagem ou construção, de forma a classificá-los como aceitáveis ou não, mesmo quando não permitidos por critérios de projeto. Isso equivale a dizer que um componente somente estará apto ao serviço ou a continuar em serviço se for possível demonstrar claramente que, mesmo contendo defeitos, o componente não irá falhar dentro de um período de tempo predeterminado, este período pode ser, por exemplo, até a próxima inspeção durante uma parada de manutenção.

O código API 579-1/ASME FFS-1 é dividido em onze seções independentes dedicadas a avaliação da integridade de diferentes estruturas, aborda aspectos relacionados à fratura frágil, corrosão, defeitos de soldagem, fragilização por hidrogênio, danos por fluência, degradação microestrutural e defeitos como trincas por exemplo. Em geral, cada seção apresenta níveis de avaliação cada qual com um balanço entre o grau de conservadorismo, volume de informação a ser usada na análise e complexidade da análise a ser realizada.

O roteiro proposto pelo código API também permite sua aplicação como critério de avaliação da integridade estrutural e de vida remanescente dos tubos utilizados nos fornos de reforma catalítica. Como descrito anteriormente, estes códigos podem ser adequados para cada tipo de aplicação e necessidade nos fornos de reforma catalítica, levando-se em conta que, assim como descrito nas seções anteriores, o principal mecanismo de degradação dos tubos de reforma são os danos por fluência, acelerados pelo envelhecimento da microestrutura durante a operação.

Tal fato não exclui a possibilidade da execução de avaliações mais simples como a inspeção visual, por exemplo. Em fornos de reforma, usualmente esta é a primeira avaliação aplicada para identificar empenos ou possíveis trincas aparentes nos tubos que compõe as harpas. Os códigos API/ASME também incluem na análise primária métodos analíticos como a simulação computacional, contudo associado a estes métodos existe uma incerteza, sobretudo quando se assumem condições próximas àquelas de contorno, restringindo essas técnicas a apenas indicativos de problemas.

Atualmente é consenso na literatura que, no caso dos fornos de reforma catalítica, a inspeção visual não oferece informações suficientes para uma avaliação concreta sobre a situação dos tubos utilizados. Normalmente danos macroscópicos provocados pela fluência, como aumento no diâmetro dos tubos ou alongamento, já se apresentam nos estágios finais da vida útil. Uma alternativa seria o uso de réplicas metalográficas retiradas da superfície, substituindo ou complementando as informações obtidas por medidas de diâmetro, como aplicado em outros tipos de plantas industriais para uma avaliação mais criteriosa da vida remanescente.

Contudo, no caso dos fornos de reforma, esse procedimento deve ser aplicado levando-se em conta suas limitações pois, como visto na Figura 2.39, os danos microestruturais provocados pelo regime em fluência se iniciam, neste caso, na parede interna dos tubos e a extensão dos mesmos somente pode ser medida a aproximadamente dois terços da superfície externa. Esses danos, como detalhado nos tópicos anteriores, vão se manifestar principalmente na forma de vazios e cavidades que podem se ligar formando microtrincas.

O primeiro trabalho relacionando o nível de degradação da microestrutura ao longo da vida em fluência de forma parametrizada, baseada na presença e na distribuição de vazios de fluência e ou cavidades em réplicas metalográficas foi publicado por NEUBAUER e WEDEL [140]. Estudando amostras de aços Cr-Mo envelhecidos em operação os autores caracterizaram a evolução dos vazios e cavidades em quatro estágios; vazios isolados, vazios orientados, vazios ligados e microtrincas, este critério pode ser melhor observado pela Figura 2.46 [12,132,136,137,140].

Conforme citado anteriormente, o trabalho pioneiro proposto por NEUBAUER e WEDEL [140], foi baseado na evolução de danos de fluência em quatro níveis. Estes quais foram observados através de réplicas metalográficas retiradas de aços do tipo Cr-Mo de forma direta em plantas de geração de energia. Em fornos de reforma catalítica no entanto, essa técnica precisaria ser adaptada para sua aplicação, sobretudo pela impossibilidade de se obter informações do acúmulo de danos por fluência na parede interna dos tubos, como ora citado, local preferencial para o início dos danos por fluência nos tubos de aços da classe HP.

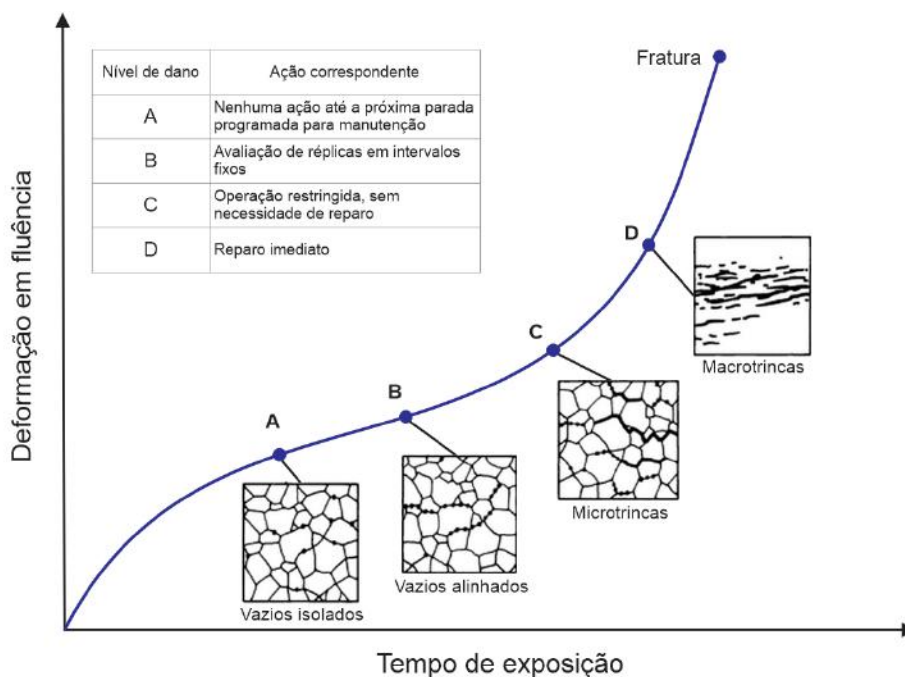


Figura 2.46. Desenho esquemático do parâmetro para avaliação de danos e estimativa de vida remanescente baseado na observação de réplicas segundo NEUBAUER e WEDEL (Adaptado de [137] apud [140]).

Essa adaptação foi então proposta por LE MAY *et al.* [125], utilizando um tubo retirado de operação ao fim de sua vida útil e escolhido de forma a ser o mais representativo possível da condição geral do forno. Deve-se destacar que o nível de danos provocados pelo regime em fluência, propostos nos trabalhos citados, somente pode ser revelado de forma coerente por uma preparação metalográfica muito criteriosa para que os defeitos reais, como vazios e cavidades, não sejam confundidos com defeitos oriundos da preparação.

Em seu trabalho LE MAY *et al.* [125], propuseram uma avaliação de danos considerando cinco níveis, Figura 2.47, dos quais o nível A, representa 0% da vida consumida com ausência de vazios; nível B, representa 25% da vida consumida, presença de vazios distribuídos de forma aleatória mas não alinhados; nível C, representa 50% da vida consumida, presença de vazios alinhados mas não ligados; nível D, representa 75% da vida consumida, presença de vazios interligados e microtrincas com propagação restrita à metade da espessura de parede a partir da superfície interna e por fim; nível E, 100% da vida consumida, presença de microtrincas com propagação acima de dois terços da superfície interna da parede dos tubos.

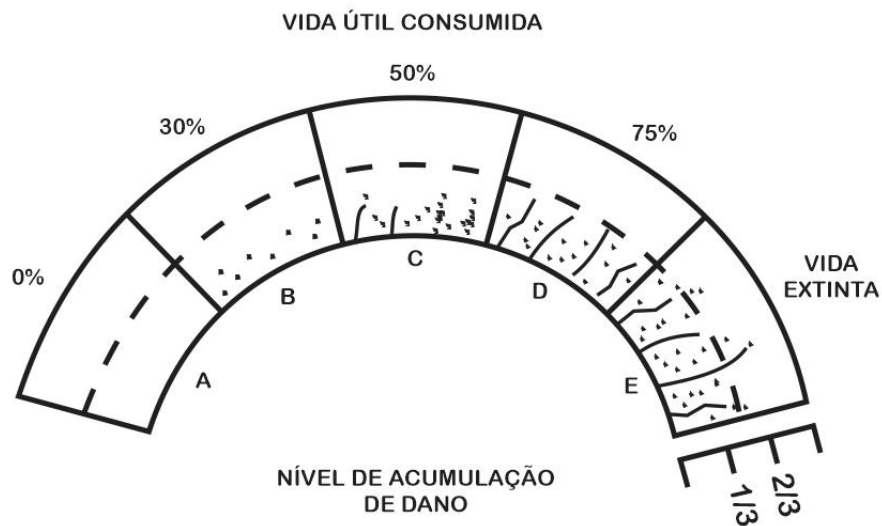


Figura 2.47. Desenho esquemático do parâmetro para avaliação de danos e estimativa de vida remanescente baseado na observação de réplicas segundo LE MAY *et al.* (Adaptado de [125]).

Outra forma de estabelecer uma estimativa de vida remanescente de tubos utilizados em fornos de reforma catalítica leva em consideração as alterações sofridas pela microestrutura devido ao envelhecimento, Figura 2.48. O princípio aplicado segue o mesmo conceito descrito acima, a utilização de um tubo representativo oriundo da operação (70000 horas) e amostras metalográficas de diferentes regiões do tubo a fim de avaliar o grau de envelhecimento baseado na temperatura atingida [12,54,125].

Esses graus de envelhecimento foram classificados como; Estágio I, temperaturas atingidas abaixo de 600°C, não se observa nenhuma alteração na microestrutura por microscopia ótica, rede primária de carbeto na forma de placas e com morfologia dita “escrita chinesa”, material considerado “como recebido”. Estágio II, temperaturas entre

600 a 700°C, coalescimento da rede primária de carbeto que assumem uma morfologia de blocos, nucleação de carbeto secundários na matriz intradendrítica com distribuição próxima aos contornos dendríticos [12,125,128].

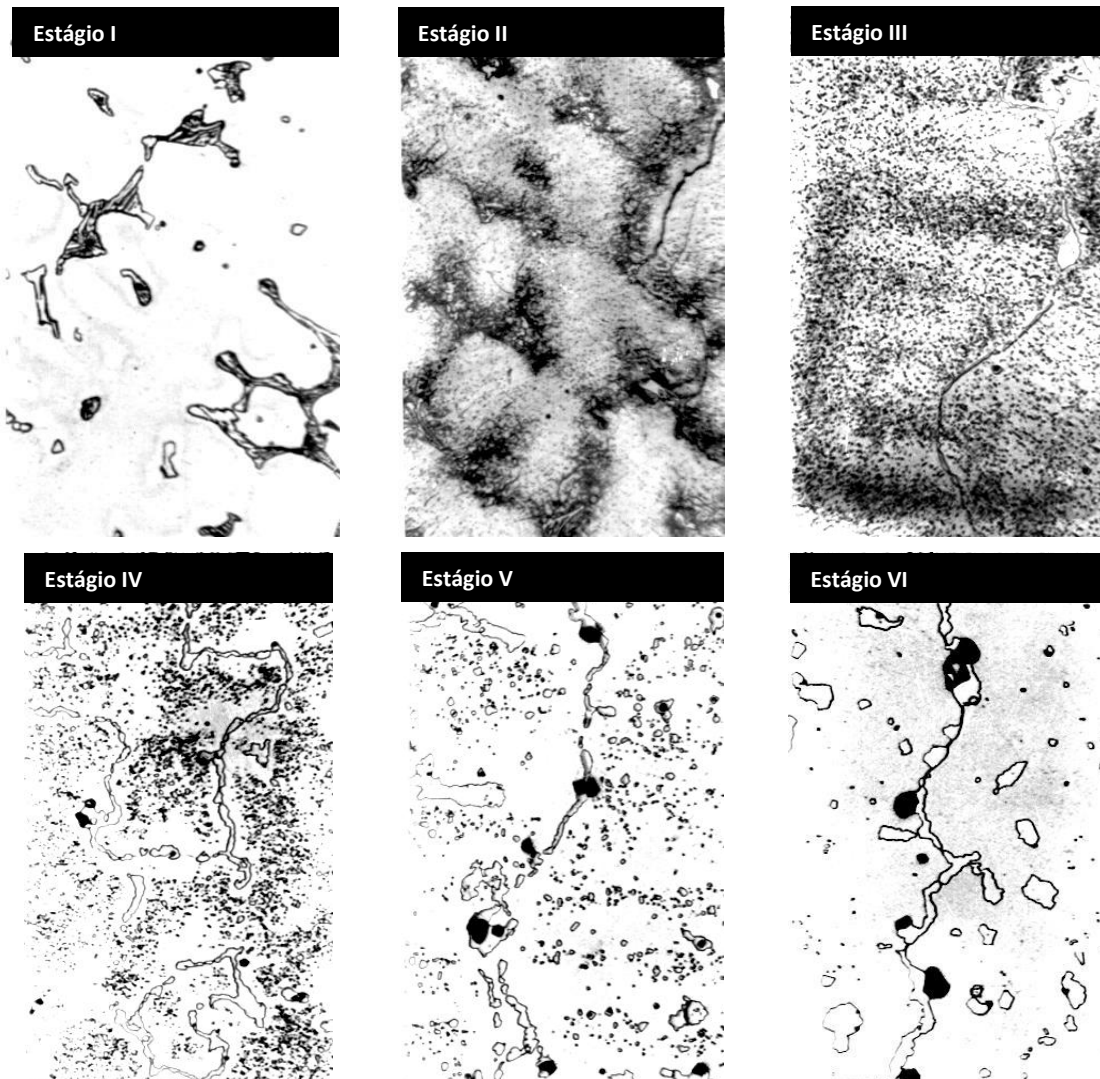


Figura 2.48. Diferentes estágios de envelhecimento de acordo com a temperatura atingida durante a operação. Ataque: água régia saturada com CuCl_2 (Adaptado de [12]).

Estágio III, temperaturas entre 700 a 800°C, rede primária de carbeto completamente transformada, perda da característica eutética e morfologia de blocos compactos, precipitação secundária finamente dispersa na matriz intradendrítica. Estágio IV, temperaturas entre 800 a 900°C, rede primária de carbeto sem alterações sensíveis e coalescimento da precipitação secundária, ocorre difusão de carbono no sentido dos carbeto primários reduzindo de forma sensível a presença de precipitação secundária ao longo dos contornos interdendríticos. Estágio V, temperaturas atingidas entre 900 a

1000°C, maior grau de coalescimento da precipitação secundária com redução da fração volumétrica, ausência de precipitados na vizinhança dos contornos interdendríticos. Estágio VI, temperaturas acima de 1000°C, aparente solubilização da precipitação secundária e aumento da área dos contornos interdendríticos [12,125,128].

Assim como citado anteriormente as reações dentro dos tubos nos fornos de reforma não ocorrem de forma homogênea ao longo de todo o comprimento do tubo, este cenário pode ser comprovado pelo gradiente microestrutural apresentado na Figura 2.48. Além disso, os fornos de reforma catalítica podem apresentar diferentes configurações dos queimadores, que seguramente vão se refletir nos diferentes graus de envelhecimento ao longo dos tubos.

Tal fato levanta a questão sobre o cuidado que deve ser tomado para a retirada de amostras para avaliação da vida remanescente utilizando as técnicas acima descritas, devendo ser observadas diferentes seções de um mesmo tubo para garantir uma amostragem que represente, de forma abrangente, as condições de operação. As características deste tipo de análise elevam o tempo de execução e consequentemente os custos envolvidos para a realização [12,13,98,125,128].

Segundo BONACCORSI *et al.* [13], o custo de cada tubo retirado pode alcançar alguns milhares de Euros e existe ainda o risco das amostras retiradas não refletirem de forma clara a real situação dos demais tubos presentes na câmara de radiação. Os autores levantam a questão sobre o desenvolvimento de outras técnicas mais abrangentes e de menor custo, se possível sem a retirada de tubos da operação.

Neste contexto são propostas outras técnicas de avaliação da integridade estrutural dos tubos utilizados nos fornos de reforma catalítica. LE MAY *et al.* [125] reportam que uma vez que as trincas não estejam associadas às juntas soldadas dos tubos, as mesmas serão longitudinais e oriundas da pressão interna gerada durante a operação. Os autores sugerem uma avaliação simples e, de certa forma, rápida da integridade dos tubos pode ser realizada mediante a técnica de líquidos penetrantes, para isso cinco segmentos devem ser apropriadamente cortados da coluna e preparados conforme ilustrado na Figura 2.49, onde o acabamento da superfície na área chanfrada deve ser mantido o melhor possível a fim de evitar erros de interpretação.

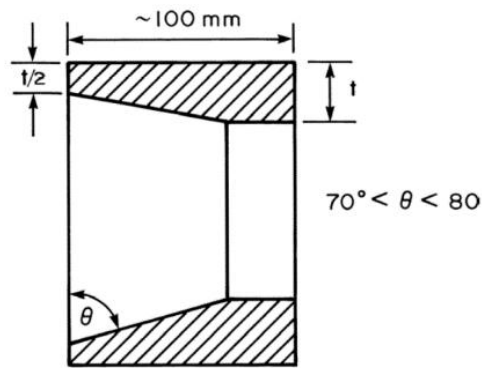


Figura 2.49. Procedimento para preparação da superfície de amostras para ensaio por líquido penetrante (Adaptado de [12]).

Caso sejam encontradas trincas radiais por este procedimento e que apresentem profundidade menor que 25% da espessura da parede tubo, se assume que o risco de falha é baixo o suficiente para que os tubos possam continuar em operação até a próxima parada programada, caso contrário uma análise metalográfica minuciosa deve ser executada para garantir a integridade estrutural.

Como supracitado, os tubos utilizados nos fornos de reforma são formados por diferentes seções unidas através de técnicas de soldagem. Faz-se necessário acompanhar a evolução das trincas e de sua propagação nessas regiões, segundo SILVEIRA *et al.* [12] estes casos normalmente ocorrem nas juntas posicionadas próximas ao topo da câmara de radiação com trincas em posições bem definidas e que podem ser detectadas por outra técnica não destrutiva como a radiografia.

Os critérios para avaliação da integridade estrutural e dos danos acumulados em juntas soldadas entre as seções dos tubos da coluna são apresentados pela Figura 2.50. Na maioria dos casos a vida útil será determinada pela propagação das trincas no metal de solda no plano da junta soldada, porém as trincas também podem ser observadas na zona afetada pelo calor.

A partir desse conhecimento foram criados procedimentos para aplicação da técnica radiográfica para a detecção de danos acumulados nos diferentes níveis apresentados. O uso desta técnica permite a detecção e a avaliação sem a retirada dos tubos dos fornos, contudo o catalisador deve ser removido. Resultados demonstraram boa sensibilidade desta técnica para detecção de danos nas juntas soldadas, contudo recomenda-se a retirada dos tubos onde forem detectados danos graves para uma avaliação mais acurada [12].

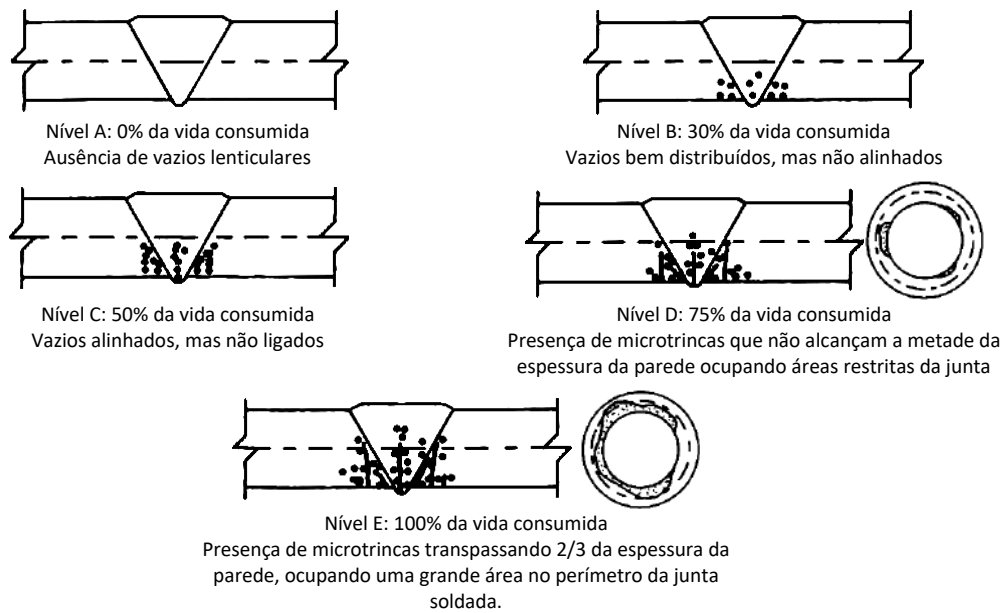


Figura 2.50. Critério para fração de danos acumulados em juntas soldadas nas seções de tubos de aço HP fundidos por centrifugação, criado a partir de amostras retiradas e preparadas metalograficamente (Adaptado de [12]).

STASZCZAK *et al.* [138] em seu trabalho comentam sobre a possibilidade do uso de uma técnica ultra-sônica para detecção de danos acumulados em tubos de colunas de fornos de reforma. Para contornar a limitação desta técnica devido à atenuação do feixe de ultrassom, provocada pela estrutura austenítica bruta de fusão, que absorve e difrata o feixe, os autores reportam o uso de dois transdutores, ao invés de um, através de pulso-eco utilizando água como acoplante. O uso dessa técnica com transdutores utilizando frequências abaixo de 2,25 MHz se mostrou eficiente na localização de defeitos pela queda de amplitude do sinal cujo princípio é apresentado pela Figura 2.51.

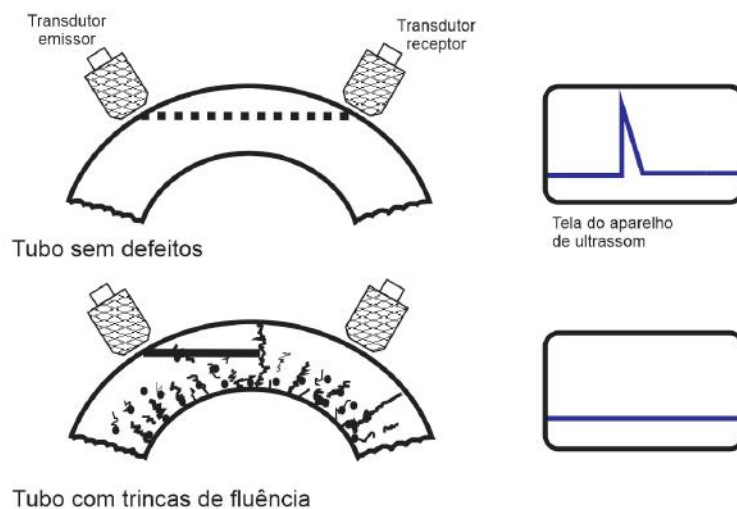


Figura 2.51. Desenho esquemático mostrando o princípio de detecção de trincas por ultrassom (Adaptado de [138]).

XIANG *et al.* [141], também reportam o uso da técnica de ultrassom com relativo sucesso sobre a correlação dos sinais obtidos e a evolução da microestrutura de aços da classe HP. Neste estudo os autores aplicaram a técnica de ondas de Lamb, que permite a propagação em grandes distâncias, contudo se mostrou limitada por se aplicar apenas em placas e devido a complexidade da interpretação do caráter multimodal dos sinais.

O uso da técnica não destrutiva de correntes parasitas para detecção de danos acumulados por fluência e presença de microtrincas, no interior da parede dos tubos em fornos de reforma também é frequentemente reportada pela literatura. Sua aplicação é associada ao uso de dispositivos utilizando laser para medidas de degradação simultaneamente ao aumento do diâmetro externo dos tubos, provocados pela deformação em regime de fluência.

A aplicação das duas técnicas se mostra eficiente para determinação do nível de danos acumulados nos tubos utilizados em fornos de reforma, com grande potencial de automação. Contudo apesar do relativo sucesso na aplicação, alguns autores defendem que os resultados devem ser analisados com cautela, restringindo sua eficiência apenas a estágios avançados de degradação da microestrutura [12,13,98,113,128].

Apesar de apresentarem algumas vantagens, a utilização de técnicas não destrutivas para a inspeção de tubulações utilizadas em colunas de fornos de reforma, necessitam que fatores relacionados a atenuação do sinal sejam minimizados, de forma a tornar estes ensaios mais confiáveis. Outro ponto, que também tem sido mote de vários trabalhos é a necessidade do desenvolvimento de sistemas de inspeção compactos o suficiente para que possam ser utilizados em campo, sobretudo devido a falta de espaço entre os tubos na câmara de radiação dos fornos de reforma.

Capítulo 3

Materiais e métodos

3.1 - Materiais

No desenvolvimento deste trabalho foram utilizadas amostras retiradas de tubos envelhecidos em serviço oriundos de diferentes unidades de reforma a vapor, exceto os tubos da série FB, que foram retirados de um mesmo forno. A seleção destes tubos foi baseada em seus correspondentes históricos térmicos, na ocorrência ou não de surto de temperatura e em suas composições químicas, sobretudo relacionado à presença ou não do titânio como elemento microligante. Uma breve descrição da condição destes tubos na condição de recebimento pode ser encontrada na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Condição geral das colunas recebidas

Tubo	Tempo em operação	Surto de temperatura	Presença de trincas	Configuração do forno
TUBO FB70	70.000 hs	NÃO	NÃO	Top fired
TUBO FB77T	77.000 hs	SIM	SIM	Top fired
TUBO FB77S	77.000 hs	SIM	NÃO	Top fired
TUBO FFSE	99.000 hs	SIM	NÃO	Top fired
TUBO CPNB	107.000 hs	SIM	NÃO	Top fired
TUBO RDCE	Não reportado	SIM	SIM	Sided fired

O material utilizado para a confecção dos tubos citados na Tabela 3.1, e consequentemente das amostras utilizadas neste trabalho, são aços inoxidáveis austeníticos, fundidos por centrifugação, grau HP modificados com nióbio e aços grau HP modificados ao nióbio e microligados com titânio. A composição química foi determinada para cada tubo descrito na Tabela 3.1, através das técnicas de fluorescência de raios-X e de espectroscopia de plasma no Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo (IPT), cujo os resultados estão dispostos na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Composição química (% em peso, Fe_{bal.}) das amostras em estudo

Tubo/Origem	Elementos (%)												
	C	Mn	P	S	Si	Cr	Mo	Ni	Nb	Ti	Zr	Co	W
TUBO FB70	0,44	0,91	0,021	0,010	1,24	27,0	0,031	34,6	0,74	0,050	0,001	0,045	0,044
TUBO FB77T	0,44	0,94	0,018	0,009	1,23	26,8	0,070	32,9	0,76	0,046	0,0015	0,15	0,04
TUBO FB77S	0,44	0,98	0,018	0,008	1,23	27,0	0,054	33,9	0,74	0,045	0,001	0,051	0,064
TUBO FFSE	0,54	1,30	0,020	0,006	1,60	25,5	<0,01	35,0	1,13	0,083	0,001	<0,02	0,039
TUBO CPNB	0,44	0,85	0,017	0,009	1,34	26,1	0,05	34,0	0,92	<0,001	0,016	0,057	0,13
TUBO RDCE	0,43	1,20	0,017	0,006	1,06	25,7	0,01	34,4	1,04	0,045	0,05	<0,02	0,036

3.2 - Corte e rastreabilidade das amostras

Neste trabalho foram realizadas etapas de tratamento térmico e caracterização microestrutural. Neste contexto, foram elaborados planos de corte das seções longitudinais a fim de otimizar o aproveitamento das amostras, sobretudo em relação à sua posição, histórico térmico e utilização neste e em outros estudos relativos ao tema em questão.

Na primeira etapa de corte foram retiradas seções longitudinais em posições previamente determinadas em função do histórico térmico e da presença ou não de trincas, Figura 3.1. Foram observadas sempre posições e orientações semelhantes em relação ao histórico térmico e posição dos queimadores nos fornos, a fim de se estabelecer uma melhor comparação, em função de estados de evolução microestrutural semelhante para as amostras. Estas seções, bem como as de menor dimensão foram obtidas através de cortes com disco abrasivo e posteriormente utilizando-se serra fita, com devida proteção de emulsão para lubrificação e refrigeração.

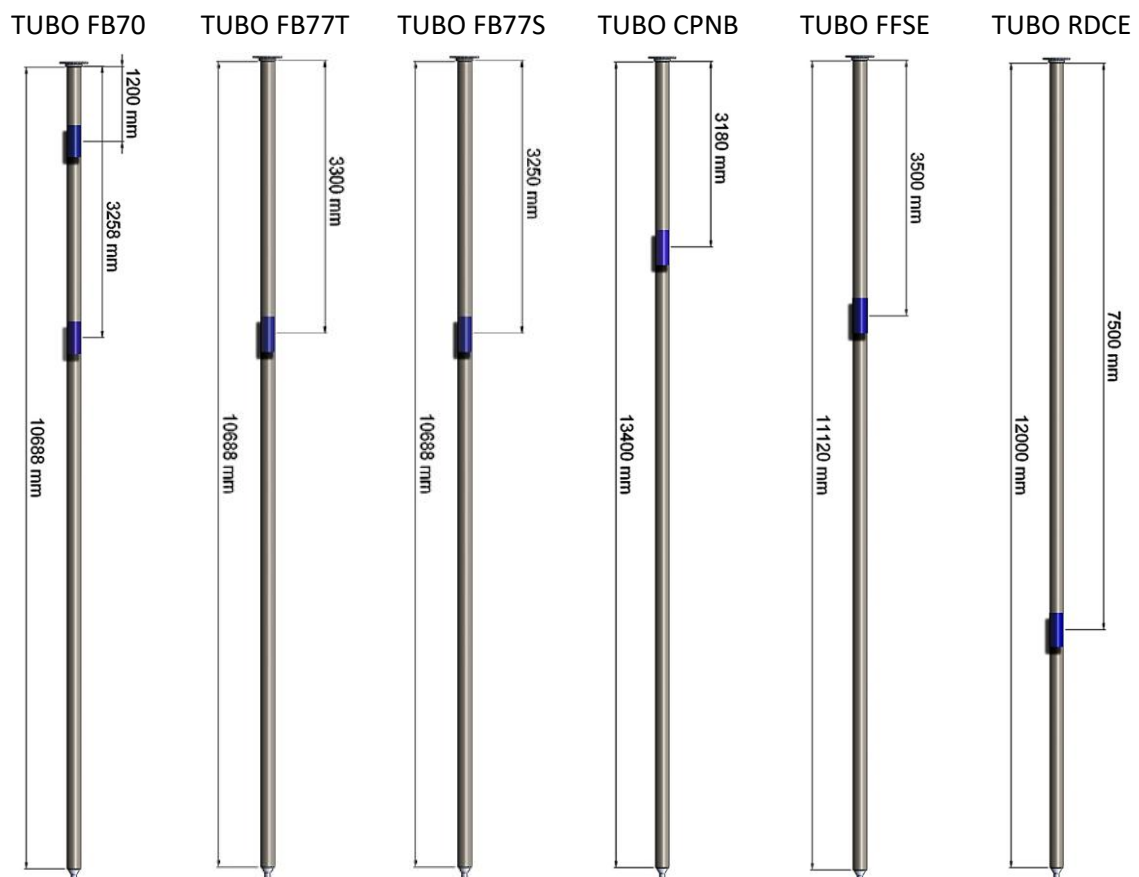


Figura 3.1: Desenho esquemático do corte das seções longitudinais dos tubos disponíveis, em azul a posição dos cortes em relação ao tamanho total dos tubos em estudo neste trabalho.

A partir da seção longitudinal retirada dos tubos recebidos, foram executados os cortes para obtenção de amostras de menor dimensão conforme a necessidade, Figura 3.2. Neste trabalho em especial, foram utilizados cortes como os indicados pela Figura 3.2 B, utilizados para as etapas de tratamento térmico de envelhecimento artificial, simulações de surto de temperatura e caracterização microestrutural.

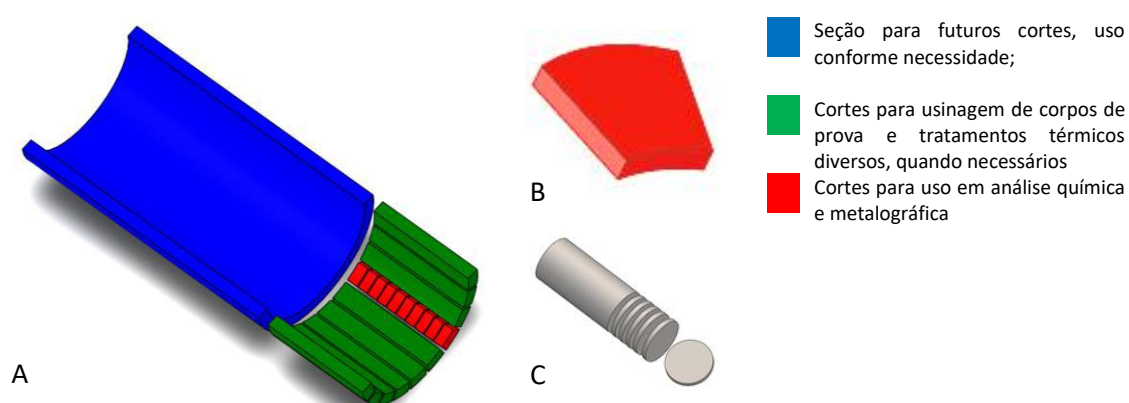


Figura 3.2: Esquema de cortes para usinagem e análise metalográfica. Em A, esquema dos cortes na seção longitudinal retirada dos tubos. Em B, peças para análise metalográfica realizada ao centro da seção transversal das mesmas. Em C, discos de 3 mm de diâmetro para observação em microscopia eletrônica de transmissão, sempre retirados na posição central das amostras “B”.

A rastreabilidade dos corpos de prova foi executada baseando-se nas diferentes análises propostas neste trabalho utilizando-se como premissa a indicação dos tubos recebidos, como mostra a Tabela 3.3.

Tabela 3.3. Rastreabilidade das amostras utilizadas no presente trabalho

Amostra	Cond. de partida	Condição
Amostras envelhecidas em serviço e que passaram por surto de temperatura		
FB70A	Estado do tipo I	Retirada sem surto, posicionada a 1200mm da extremidade superior do tubo
FB70B	Estado do tipo IV	Retirada sem surto, posicionada a 3258mm da extremidade superior do tubo
FB77T	Estado do tipo II	Retirada após surto, posicionada a 3300mm da extremidade superior do tubo
FB77S	Estado do tipo V	Retirada após surto, posicionada a 3250mm da extremidade superior do tubo
Amostras envelhecidas em serviço, que passaram por simulação de surto de temperatura		
CPNB/FFSE	Estado do tipo IV	Amostras na condição inicial antes da simulação do surto de temperatura
CPNB/FFSE 1000	Estado do tipo IV	Amostras que passaram por simulação de surto de temperatura a 1000°C
CPNB/FFSE 1025	Estado do tipo IV	Amostras que passaram por simulação de surto de temperatura a 1025°C
CPNB/FFSE 1050	Estado do tipo IV	Amostras que passaram por simulação de surto de temperatura a 1050°C
CPNB/FFSE 1075	Estado do tipo IV	Amostras que passaram por simulação de surto de temperatura a 1075°C
CPNB/FFSE 1100	Estado do tipo IV	Amostras que passaram por simulação de surto de temperatura a 1100°C
CPNB/FFSE 1125	Estado do tipo IV	Amostras que passaram por simulação de surto de temperatura a 1125°C
CPNB/FFSE 1150	Estado do tipo IV	Amostras que passaram por simulação de surto de temperatura a 1150°C
Amostras que sofreram surto de temperatura em operação e foram envelhecidas artificialmente		
RDCE	Estado do tipo II	Amostra na condição inicial antes do envelhecimento artificial
RDCE50	Estado do tipo II	Amostra na condição de envelhecimento artificial a 900°C após 50 horas
RDCE150	Estado do tipo II	Amostra na condição de envelhecimento artificial a 900°C após 150 horas
RDCE350	Estado do tipo II	Amostra na condição de envelhecimento artificial a 900°C após 350 horas
RDCE500	Estado do tipo II	Amostra na condição de envelhecimento artificial a 900°C após 500 horas
RDCE1000	Estado do tipo II	Amostra na condição de envelhecimento artificial a 900°C após 1000 horas

3.3 - Tratamentos térmicos

Uma vez conhecida a condição de recebimento das amostras em estudo, esse trabalho se propôs a avaliar o efeito de duas condições de ciclos de aquecimento sobre a microestrutura das amostras disponíveis. Amostras no estado V de evolução microestrutural foram selecionadas dos tubos CPNB e FFSE por representarem, do ponto de vista microestrutural, a condição mais comum dos tubos após longos tempos de exposição em operação. Essas amostras foram submetidas à uma simulação de um surto de temperatura artificial, em fornos do tipo mufla devidamente equipados com termopares para medida das temperaturas, no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos da COPPE/UFRJ. Seguiu-se uma rota de pré-aquecimento a 800°C por 30 minutos e posterior aquecimento à temperatura de surto, partindo de 1000°C com incrementos de 25°C para cada amostra até 1150°C, como exposto no diagrama da Figura 3.3.

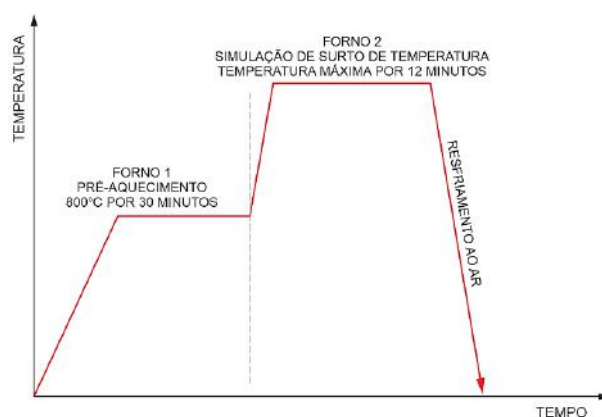


Figura 3.3: Diagrama das etapas de tratamento térmico para simulação do surto de temperatura.

Para o segundo ciclo de aquecimento, amostras no estado II de evolução microestrutural foram selecionadas do tubo RDCE por representarem, do ponto de vista microestrutural, a condição pós-surto de temperatura, ocorrido, neste caso, em operação. Este envelhecimento artificial foi realizado em forno mufla devidamente equipados com termopares, à temperatura de 900°C, que representa temperaturas próximas às de operação, nas dependências do laboratório de soldagem do CEFET-RJ, conforme as condições descritas na Tabela 3.4.

Tabela 3.4. Resumo das condições para tratamento térmico de envelhecimento a 900°C

Origem das amostras	Posição em relação ao tubo	Tempo de ensaio				
		50 h	150 h	350 h	500 h	1000 h
TUBO RDCE	Deslocada à direita em relação ao eixo longitudinal da trinca					

3.4. Caracterização Microestrutural

Para esta etapa foram utilizadas técnicas de microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET). Estes procedimentos foram utilizados para as todas as amostras relacionadas na Tabela 3.3, para todas as condições de recebimento e após os tratamentos térmicos. As mesmas passaram por sucessivas etapas de lixamento em lixas 80, 100, 220, 320, 400, 600, 1500 e posterior polimento com pasta de diamante em granulometrias de 6 μm , 3 μm , 1 μm e 0,25 μm .

3.4.1. Microscopia ótica

A primeira técnica aplicada para avaliar a microestrutura nas diferentes condições de recebimento, bem como o estado de evolução microestrutural das amostras. A microscopia ótica ainda permitiu uma caracterização primária da microestrutura das amostras nas diferentes condições de recebimento. As análises foram executadas utilizando um microscópio ótico Olympus BX 60M, nas dependências do Laboratório de Materiais do CEFET-RJ. Para revelar a microestrutura as amostras passaram por ataque químico de imersão em glicerégia por 10 s, sendo ainda utilizadas técnicas de luz polarizada e de campo escuro quando necessário, com imagens adquiridas via câmera digital acoplada a um microcomputador.

3.4.2. Microscopia eletrônica de varredura

O uso da microscopia eletrônica de varredura em alta resolução permitiu uma avaliação mais criteriosa a respeito dos diferentes estados de evolução microestrutural bem como dos efeitos dos tratamentos térmicos aplicados às amostras utilizadas neste trabalho, sobretudo a respeito da cinética de precipitação e de envelhecimento das fases presentes. Permitiu ainda uma avaliação mais precisa da morfologia e da distribuição das fases presentes nas redes inter e intradendríticas, bem como uma melhor avaliação do efeito da composição química sobre as transformações $\text{NbC} \rightarrow \text{fase-G}$ e ou $\text{NbTiC} \rightarrow \text{fase-G}$ e de dissolução da fase-G nas diferentes condições de análise propostas neste trabalho.

Utilizando-se do mapeamento da composição química por técnica de EDS (*energy-dispersive X-ray spectroscopy*) e imagens de alta resolução em contraste de fase (utilizando sinal de elétrons retroespalhados - MEV-ERE) este estudo permitiu uma avaliação mais

abrangente acerca da evolução da microestrutura nas diferentes condições de análise. Os procedimentos foram executados nas dependências do núcleo de microscopia eletrônica do PEMM/COPPE-UFRJ. As amostras, sem ataque químico, foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura FEI FEG Versa 3D Dual Beam, e em especial as amostras da série FB em um MEV FEG Hitachi SU-70, nas dependências do laboratório de materiais da Universidade Livre da Bélgica (ULB – 4MAT). Os parâmetros utilizados nos referidos microscópios são descritos na Tabela 3.5.

Tabela 3.5. Parâmetros utilizados para obtenção das imagens por microscopia eletrônica de varredura

Microscópio	MEV FEG Hitachi SU-70	FEI FEG VERSA Dual Beam
Aceleração de voltagem	20 Kv	10 kV
Diâmetro do feixe	5,0	3,5
Distância de trabalho	16,5 mm	9,8 mm
Constante temporal (EDS)	-	1,92 μ s
Tempo de varredura	-	3 μ s

3.4.3. Microscopia eletrônica de transmissão

A análise por microscopia eletrônica de transmissão das amostras selecionadas neste trabalho permitiu resolver, em maior resolução, as alterações microestruturais e o efeito das diferentes composições químicas acerca da influência dos ciclos de aquecimento nas diferentes condições estudadas. As amostras da série FB, cujo intuito foi avaliar o efeito dos ciclos de aquecimento sobre a precipitação secundária, foram preparadas pela técnica de afinamento eletrolítico, utilizando um equipamento TenuPol-5 da Struers e analisadas em um MET Phillips CM 30 nas dependências do laboratório de materiais da Universidade Livre da Bélgica (ULB - 4MAT).

As demais amostras, cujo intuito foi avaliar a reação de dissolução da fase-G e reprecipitação dos carbetos de nióbio, foram preparadas pela técnica de corte por íons de gálio (*Focused Ion Beam*) em um MEV FEI FEG Versa 3D Dual Beam e posteriormente analisadas em um MET FEI Titan G2 80-200 com tecnologia ChemiSTEM, utilizando técnicas de imagens em alta resolução, mapeamentos de composição química e difração de elétrons.

3.4.4. Processamento de imagem

A fim de se comparar os efeitos do surto de temperatura sobre o tamanho médio e da fração volumétrica das fases ricas em nióbio, imagens obtidas por microscopia

eletrônica de varredura das amostras FB70B e FB77T foram submetidas a um tratamento de imagens. Este procedimento foi realizado através do software de processamento de imagens ImageJ® possibilitando, através das técnicas de segmentação (*threshold*) e binarização, gerar imagens devidamente segmentadas de cada conjunto de fases, conforme a sequência de imagens mostrada na Figura 3.4. Neste trabalho, as fases segmentadas foram aquelas ricas em nióbio, permitindo ao software quantificar a fração volumétrica e o tamanho médio das partículas presentes em cada imagem. Foram utilizadas imagens, em cinco campos para cada amostra, com aumento nominal de 1500X obtidas por MEV-ERE, a fim de se obter um nítido contraste entre as fases presentes.

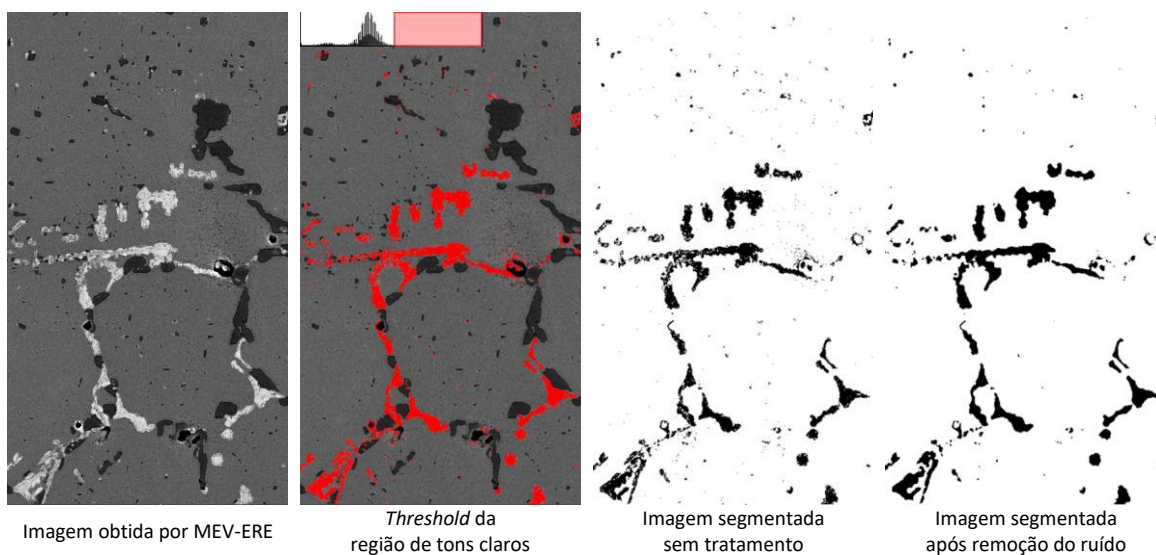


Figura 3.4: Sequência de etapas utilizadas para segmentação das imagens obtidas por MEV-ERE.

3.4.5. Simulação termodinâmica computacional

Para um melhor entendimento da influência da composição química local na região interdendrítica e conseqüentemente dos possíveis reflexos sobre a distribuição e equilíbrio das fases presentes foram obtidos diagramas de formação de fases para as composições químicas das amostras CPNB e FFSE, utilizando simulação termodinâmica computacional através do software ThermoCalc® versão 2017b e base de dados TCFE8. O procedimento foi realizado em duas etapas, em um primeiro momento utilizando-se de diagramas de resfriamento para as duas amostras já citadas, foi determinada a composição química do líquido interdendrítico e, a partir desse resultado, determinado o diagrama de formação de fases.

Capítulo 4

Resultados

4.1 - Análise microestrutural das amostras envelhecidas em serviço e que passaram por surto de temperatura

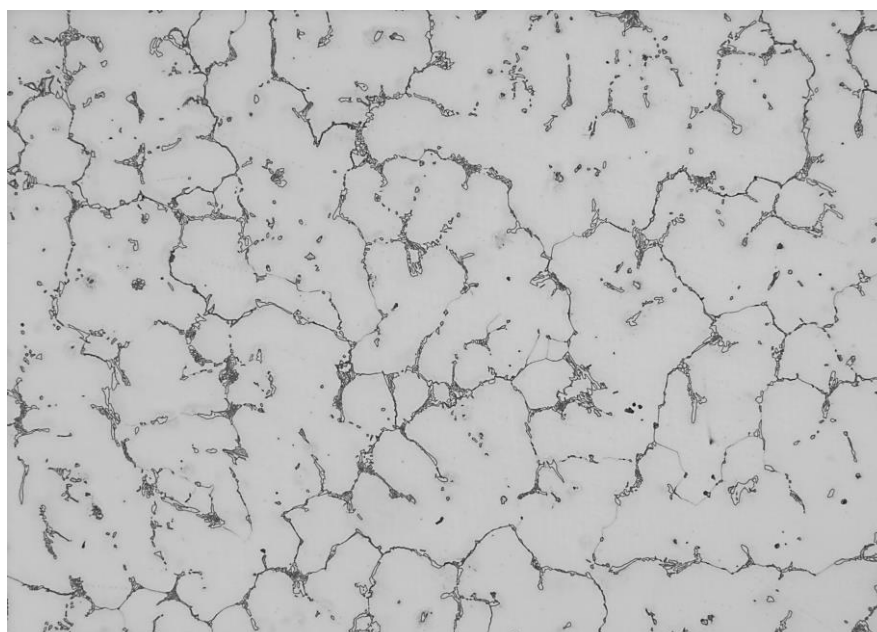
Nesta seção estão dispostos os resultados da caracterização microestrutural de três tubos de aço HPNb retirados de operação, um após 70.000 horas e os outros dois após 77.000 horas, conforme descrito no capítulo 3 do presente trabalho. A Tabela 4.1. destaca da Tabela 3.2 a composição química resumida destes três tubos que podem ser classificados como aços HP modificados ao nióbio, microligados com titânio e com baixo teor de silício.

Tabela 4.1. Composição química resumida (% em peso) das amostras envelhecidas em serviço

Amostra	C (%)	Mn (%)	Si (%)	Cr (%)	Mo (%)	Ni (%)	Nb (%)	Ti (%)
FB70A/B	0,44	0,91	1,24	27,0	0,031	34,6	0,74	0,050
FB77T	0,44	0,94	1,23	26,8	0,070	32,9	0,76	0,046
FB77S	0,44	0,98	1,23	27,0	0,054	33,9	0,74	0,045

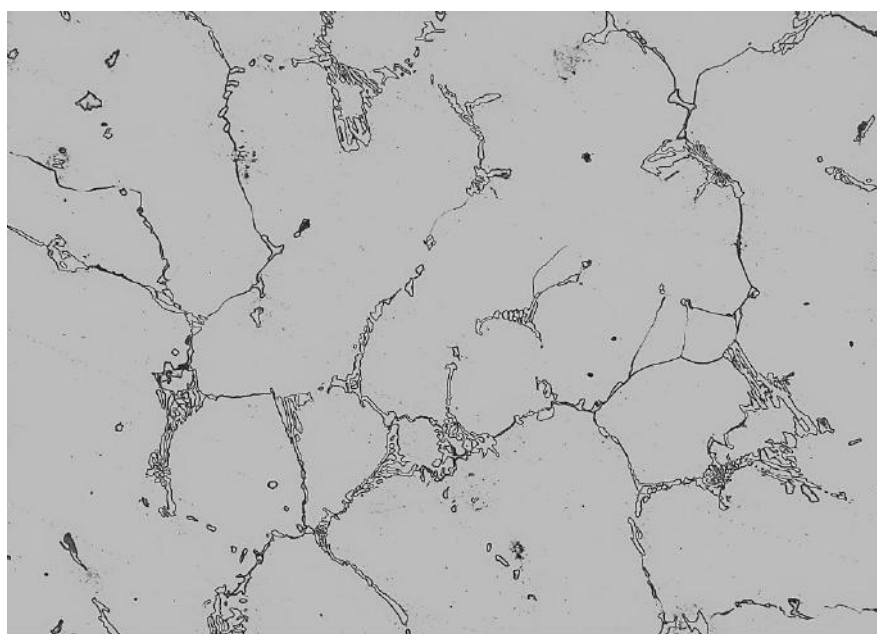
A Figura 4.1 apresenta micrografias obtidas por microscopia ótica da amostra FB70A, envelhecida em serviço e retirada acima do teto do forno de reforma, região onde as temperaturas de operação não ultrapassam os 500°C, sendo possível considerar o material como em uma condição não envelhecida. Observa-se a microestrutura típica dessa classe de aços quando classificados no estado I de evolução microestrutural, formada por uma rede de carbeto eutéticos primários de cromo e de nióbio na região interdendrítica de uma matriz austenítica. As micrografias também permitem observar a ausência de precipitação intradendrítica, resultado esperado para as amostras retiradas acima da câmara de radiação após operação.

A Figura 4.2 apresenta micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra FB70A, a análise das amostras utilizando o sinal de elétrons retro-espalhados (MEV-ERE) permitiu resolver os dois tipos de precipitados presentes, os escuros ricos em cromo e os brancos ricos em nióbio.



(a)

200 μm



(b)

50 μm

Figura 4.1. Micrografias obtidas por microscopia ótica da amostra FB70A. A microestrutura apresenta a matriz austenítica livre de precipitação secundária, típica de um estado I de evolução microestrutural e apresenta os contornos dendríticos constituídos de carbeto primários de cromo e ou carbeto de níobio dispostos na forma de lamelas. Ataque por submersão com glicerégia.

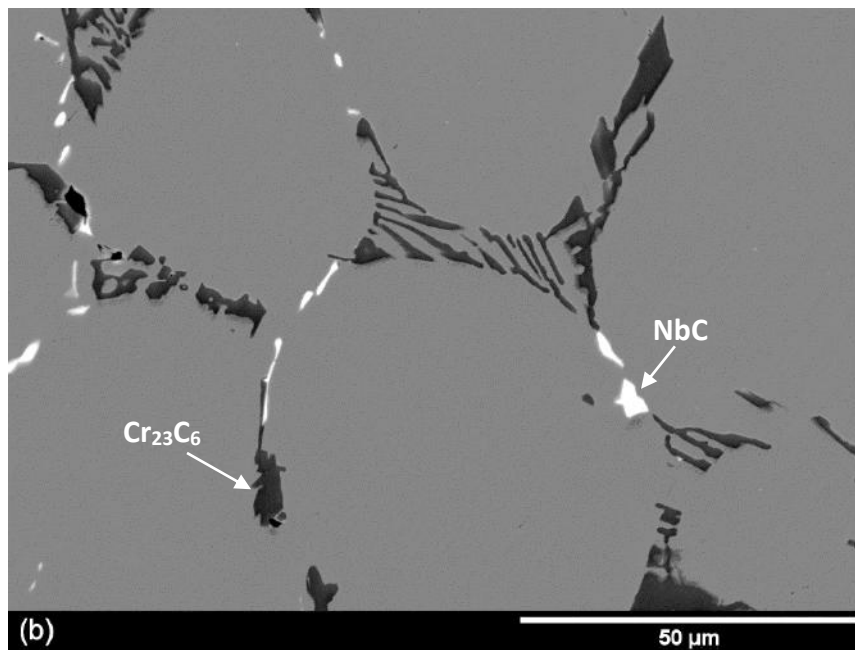
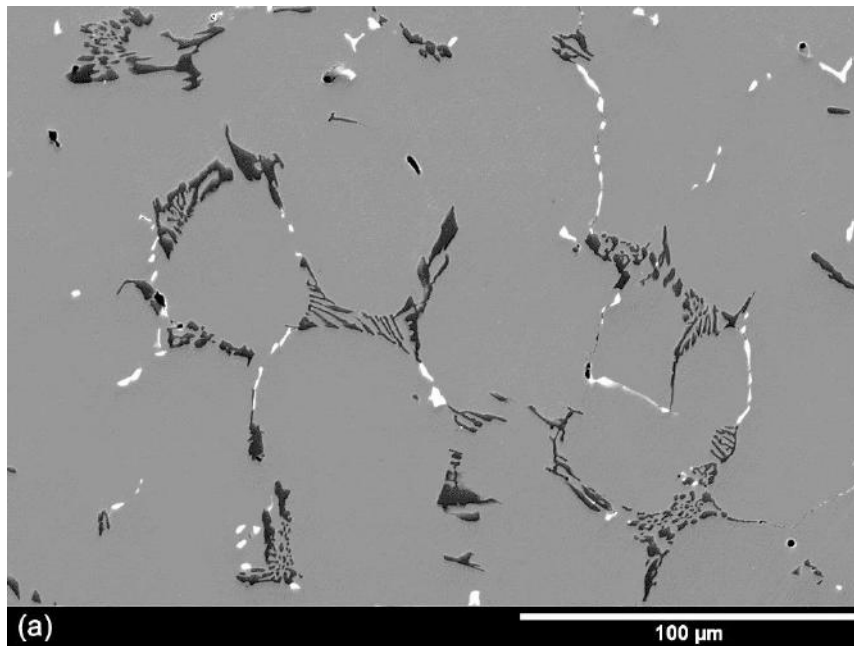


Figura 4.2. Micrografias obtidas por MEV-ERE da amostra FB70A. A microestrutura apresenta a matriz austenítica livre de precipitação secundária, típica de um estado I de evolução microestrutural, e apresenta os contornos dendríticos constituídos de carbeto primários de cromo (pretos) dispostos na forma de lamelas e carbeto de nióbio (brancos).

A Figura 4.3 apresenta os espectros característicos de EDS das fases presentes, na mesma região da Figura 4.2 (b). Observa-se a presença de carbeto de cromo cujo espectro pode ser associado à estequiometria $Cr_{23}C_6$ e carbeto de nióbio de estequiometria NbC , como reportado no trabalho de RIBEIRO [49].

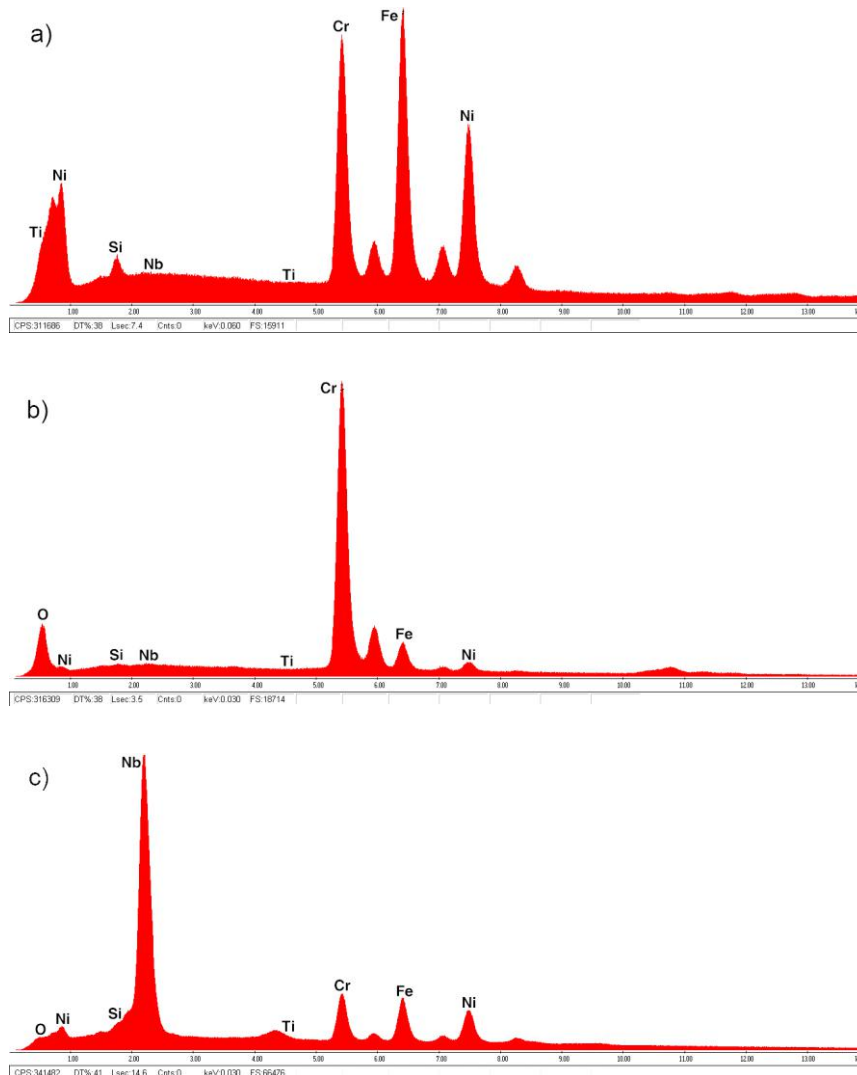
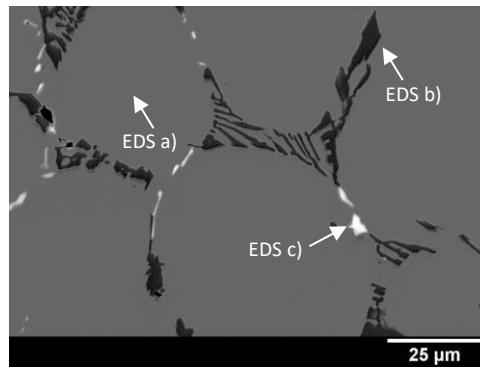


Figura 4.3. Espectros de EDS das fases presentes na amostra FB70A, em a) matriz, em b) fase escura correspondente ao espectro típico do Cr₂₃C₆ e em c) fase clara correspondente ao espectro típico do NbC.

A Figura 4.4 apresenta micrografias obtidas por microscopia ótica da amostra FB70B, retirada a 3.258 mm da extremidade superior do tubo catalisador. Observa-se precipitação na região interdendrítica composta por carbeto eutéticos de cromo e nióbio mais coalescidos quando comparados à amostra no estado I de evolução microestrutural. Observa ainda, a presença de uma precipitação secundária na região

intradendrítica que, devido à sua morfologia característica pode ser classificada como uma amostra no estado IV de evolução microestrutural [142]. É relevante citar a ausência desta precipitação na região próxima aos carbeto primários indicando um gradiente composicional entre a região inter e intradendrítica, como destacado na Figura 4.4 (b).

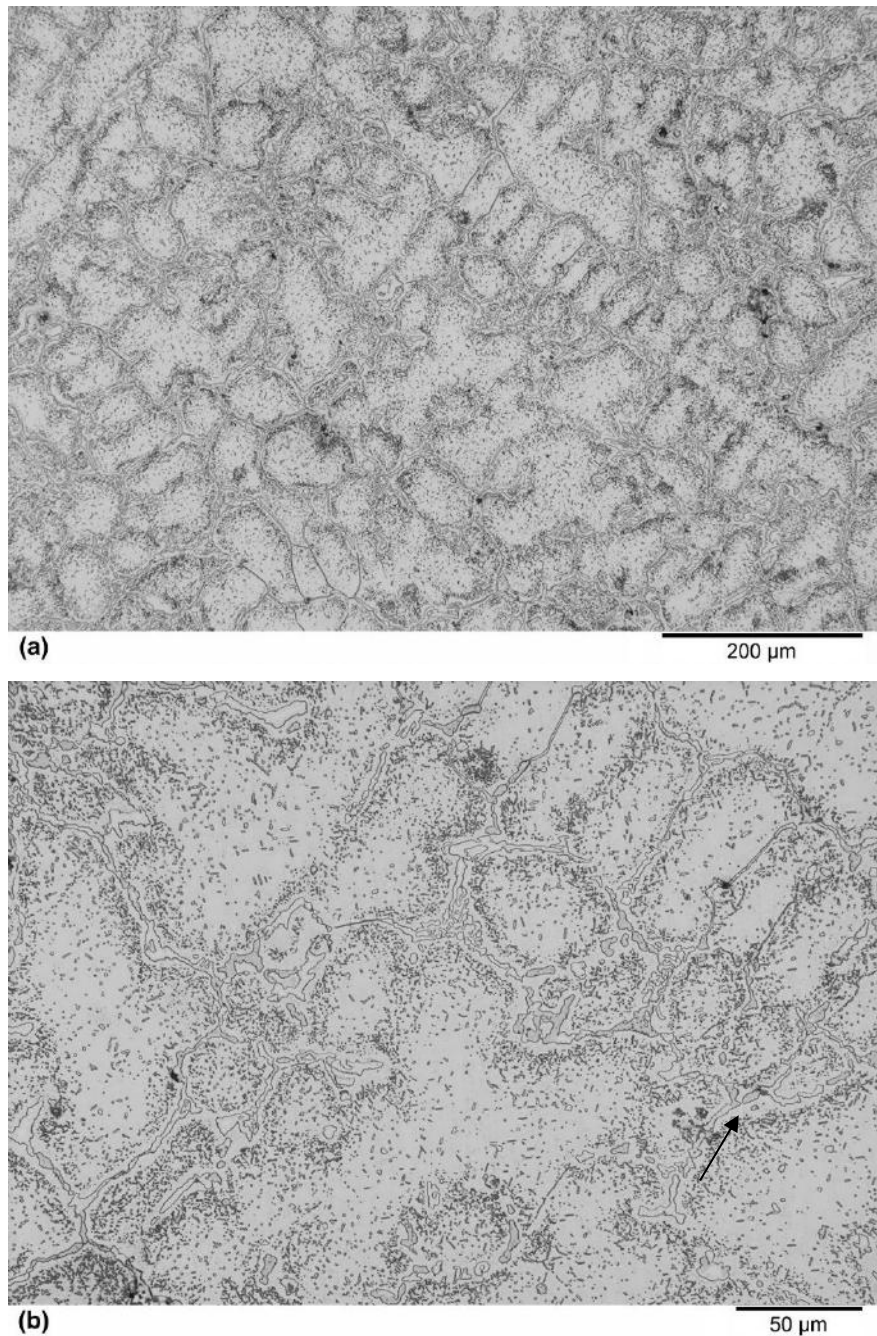


Figura 4.4. Micrografias obtidas por MO da amostra FB70B. A microestrutura apresenta a matriz austenítica com uma massiva presença de precipitação secundária, característica do estado IV de evolução microestrutural. Em destaque se observa a formação de uma zona livre de precipitação próxima à região interdendrítica, que por sua vez apresenta carbeto primários ligeiramente mais coalescidos quando comparados à amostra FB70A. Ataque por submersão com glicerégia.

A Figura 4.5 apresenta as micrografias obtidas por MEV-ERE da amostra FB70B, retirada a 3.258 mm da extremidade superior do tubo catalisador e caracterizada como no estado IV de evolução microestrutural. Na região interdendrítica, além da presença dos carbeto primários de cromo, fase escura, e de nióbio, fase branca, observa-se a formação de uma fase cinza claro, identificada como fase-G. A Figura 4.6 apresenta os espectros de EDS das fases presentes na mesma região observada na Figura 4.5 (b).

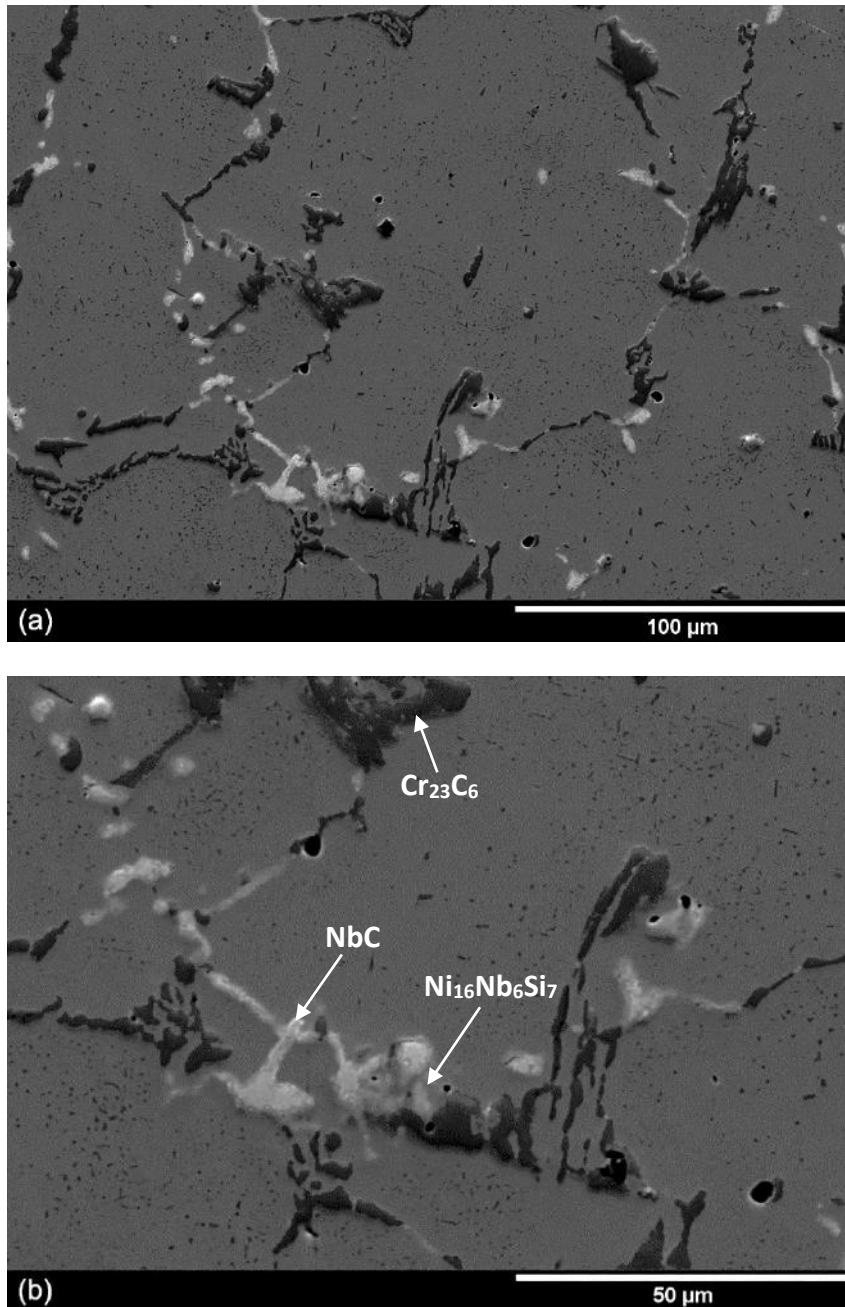


Figura 4.5. Micrografias obtidas por MEV-ERE da amostra FB70B. A microestrutura apresenta uma densa presença de precipitação secundária, típica de um estado evolução IV microestrutural, e na região interdendrítica observa a presença de três fases distintas, formadas por carbeto do tipo $M_{23}C_6$ e NbC e uma terceira identificada como fase-G, $Ni_{16}Nb_6Si_7$.

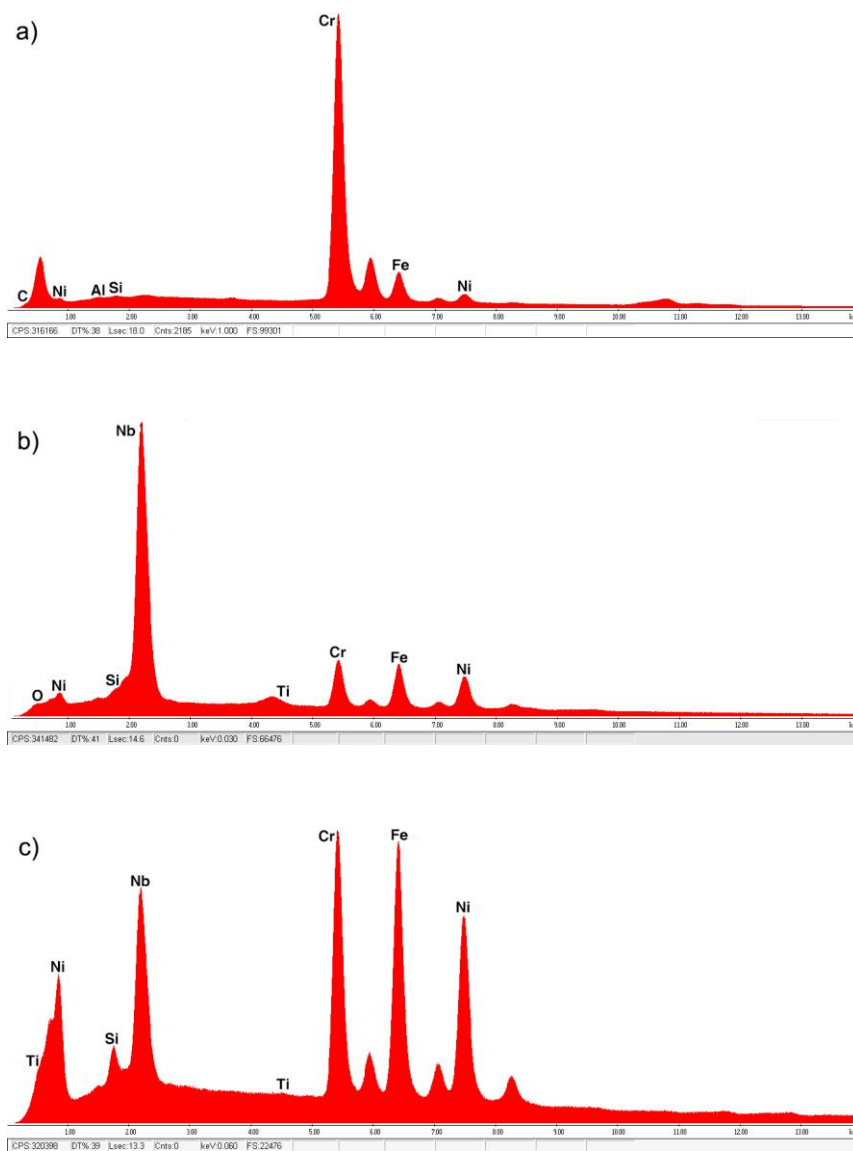
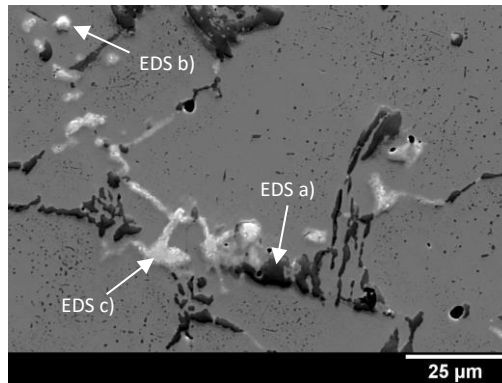


Figura 4.6. Espectros de EDS das fases presentes na amostra FB70B, em a) espectro típico do Cr_{23}C_6 , em b) espectro típico do NbC e em c) o espectro típico da fase-G, $\text{Ni}_{16}\text{Nb}_6\text{Si}_7$.

Os resultados a seguir apresentam o comportamento microestrutural da amostra FB77T, retirada de um tubo que passou por surto de temperatura após 77.000 horas de operação. Neste caso, a elevação rápida da temperatura em uma região específica do tubo, característica deste fenômeno, resultou na formação de uma grande trinca longitudinal ao comprimento do tubo no interior da câmara, semelhante às vistas na Figura 2.41.

Para retirada das amostras foi determinada a região próxima ao bordo inferior da trinca, distando 3.300 mm da extremidade superior do tubo catalisador, altura equivalente à de retirada das amostras do tubo FB70B onde foi observado o estado IV de evolução microestrutural.

A Figura 4.7 apresenta micrografias obtidas por MO da amostra FB77T. As imagens permitem observar que o aumento rápido da temperatura durante o surto alterou de forma significativa a precipitação secundária, que se apresenta sensivelmente mais fina, permitindo classificar a amostra como equivalente ao estado II de evolução microestrutural. Na rede interdendrítica não se observa alteração aparente dos precipitados presentes.

A Figura 4.8 por sua vez, apresenta as micrografias obtidas por MEV-ERE da amostra FB77T. A análise por essa técnica não permite evidenciar a presença da fina precipitação intradendrítica, como observado nas imagens obtidas por microscopia ótica. Na região interdendrítica observa-se a presença de finos precipitados onde antes estava presente a fase-G, gerando um aspecto de uma estrutura fragmentada, em detalhe na Figura 4.9(a).

A caracterização desta estrutura fragmentada foi realizada através de espectros obtidos via MEV-EDS, Figura 4.9(b), que apresenta um espectro típico do NbC. Tal fato, deve ser associado ao mecanismo de dissolução da fase-G e reprecipitação dos carbeto de nióbio que serão discutidos no próximo capítulo.

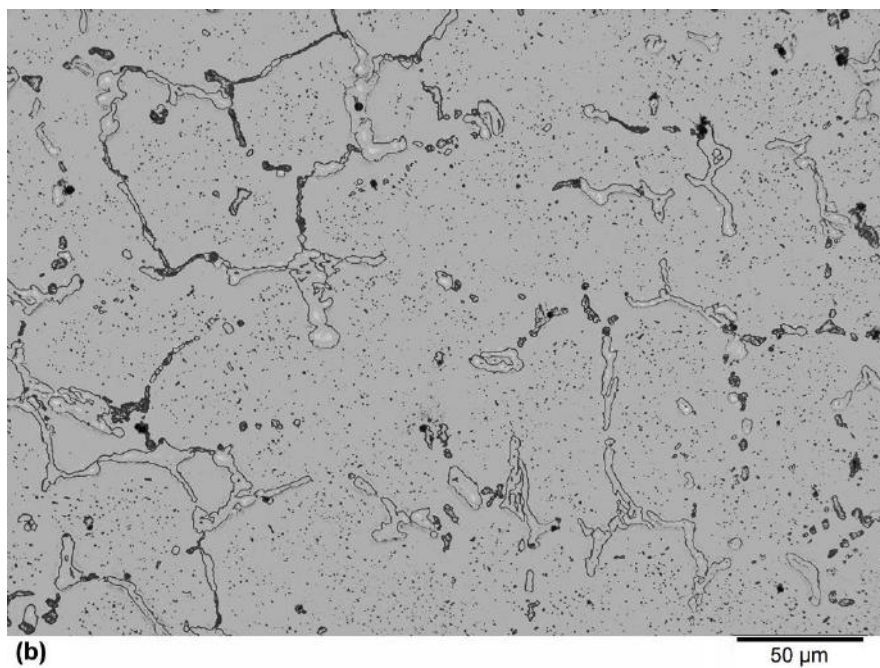
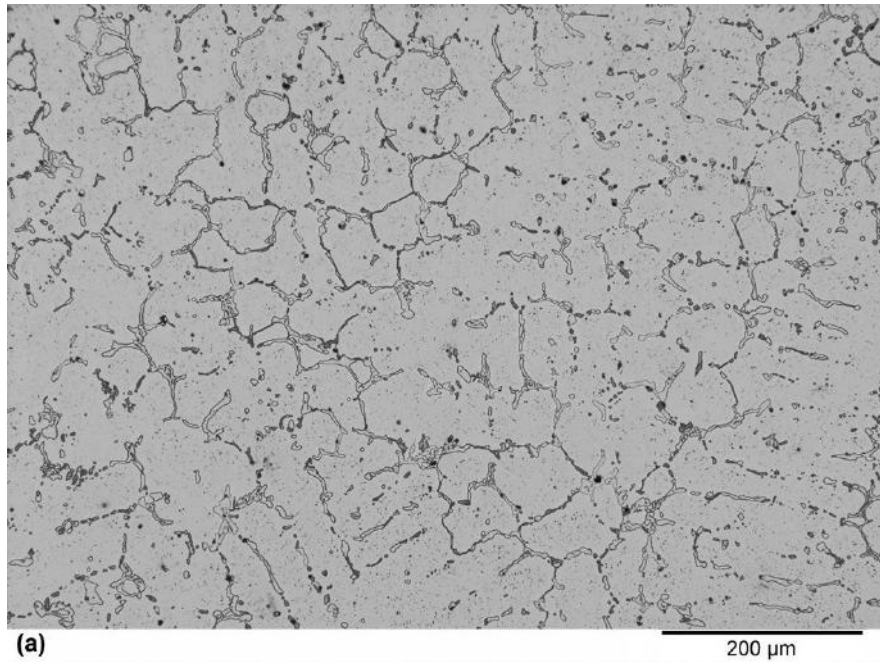


Figura 4.7. Micrografias obtidas por MO da amostra FB77T. Apesar do surto de temperatura, não se observam alterações na precipitação primária quando comparadas às micrografias obtidas para a amostra FB70, no entanto em relação à precipitação secundária observa-se um considerável refinamento dos carbeto, permitindo classificar a microestrutura como equivalente ao estado II de evolução microestrutural. Ataque por submersão com glicerégia.

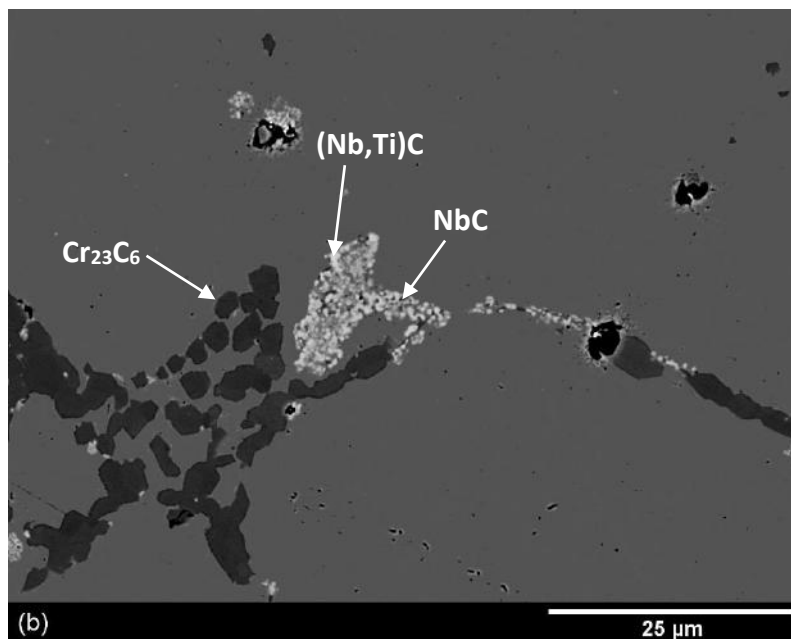
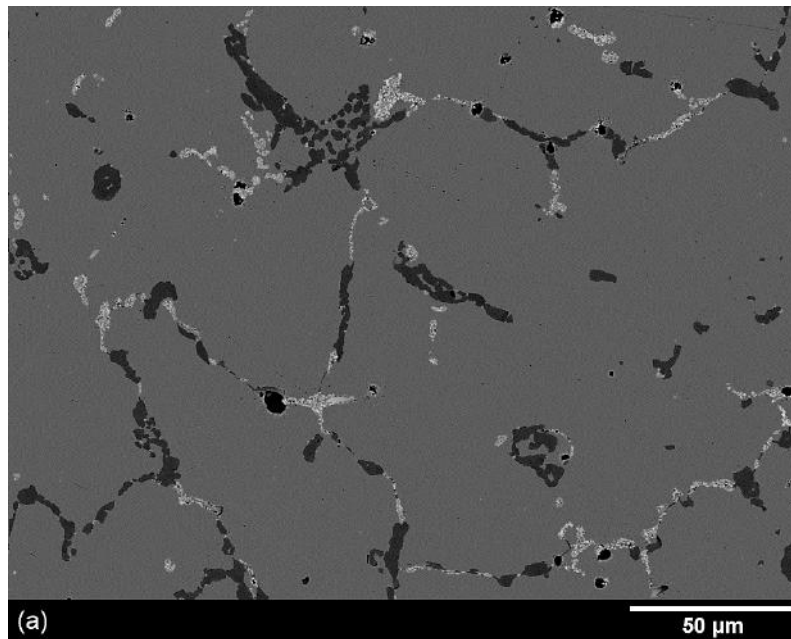


Figura 4.8. Micrografias obtidas por MEV-ERE da amostra FB77T. Na região intradendrítica não fica evidenciada a presença de precipitação secundária e na região interdendrítica observa-se além de carbeto do tipo $M_{23}C_6$ e $(Nb,Ti)C$, a presença de NbC fragmentado após o surto de temperatura.

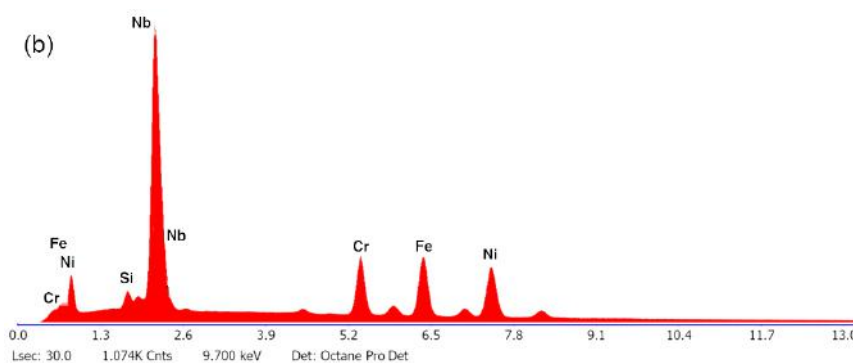
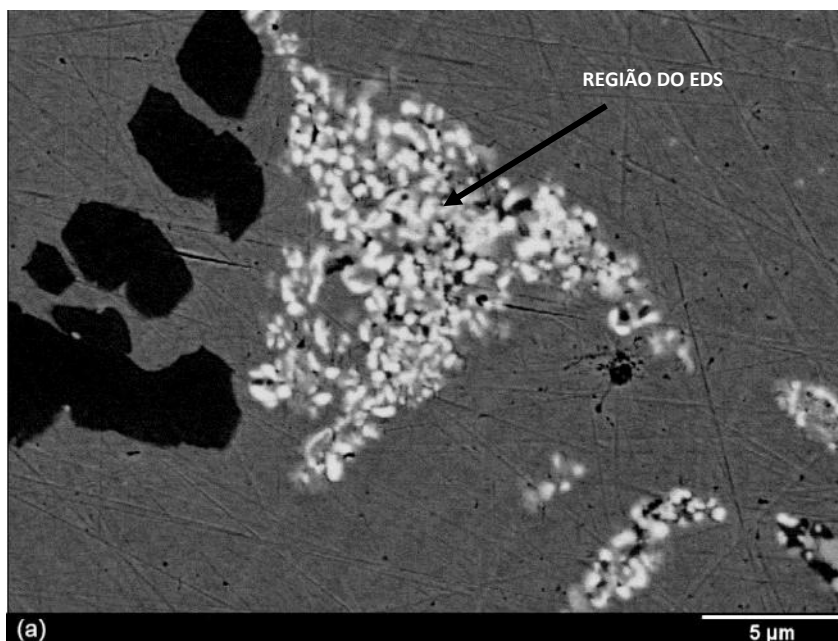


Figura 4.9. Em (a), micrografia obtida por MEV-ERE da amostra FB77T, em maior aumento, detalhando a presença do carbeto de nióbio fragmentado após o surto de temperatura ocorrido durante a operação do forno de reforma a vapor. Em (b), espectro característico do NbC obtido via MEV-EDS na mesma região da área fragmentada na micrografia.

A análise da fração volumétrica e do tamanho médio das partículas na região interdendrítica antes e depois do surto de temperatura foi realizada através de um software de tratamento de imagens, como descrito no Capítulo 3. Esta análise, cujo resultados estão dispostos na Tabela 4.2, foi restrita somente às fases contendo nióbio onde os efeitos do surto de temperatura foram mais sensíveis, não havendo distinção entre o NbC e a fase-G para efeito de simplificação da aplicação desta técnica. Apesar dessas limitações é possível observar uma sensível redução no tamanho médio das partículas após o surto de temperatura.

Amostra	Tamanho médio das partículas	Fração volumétrica
FB70B	8,91 μm	1,76%
FB77T	4,73 μm	1,18%

A Figura 4.10 apresenta o resultado do mapeamento de composição via MEV-EDS da amostra FB77T. Os mapas, além de caracterizarem as fases presentes como o NbC fragmentado, destacam a presença de carbetos do tipo (Nb,Ti)C, este último, sobretudo quando se observa o mapeamento do titânio. Estes continuam apresentando uma morfologia massiva mesmo após passarem pelo surto de temperatura.

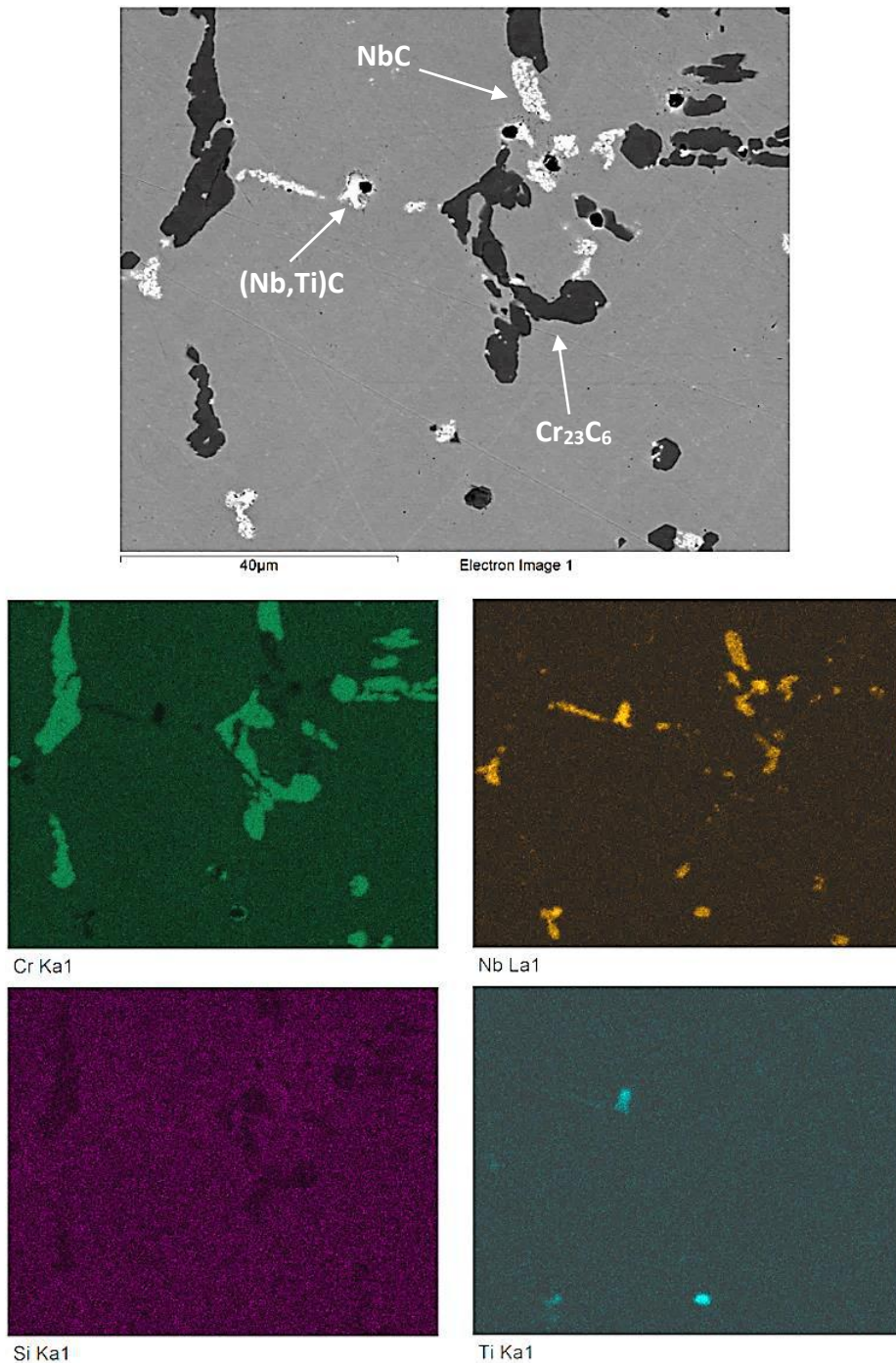


Figura 4.10. Mapeamento de composição obtido por MEV-EDS da amostra FB77T. É possível observar, além de carbetos com estequiometria Cr₂₃C₆ e NbC, a presença de carbetos massivos de estequiometria (Nb,Ti)C mesmo após o surto de temperatura.

A Figura 4.11, apresenta em detalhe o efeito do surto de temperatura sobre a precipitação secundária na amostra FB77T. Através de microscopia eletrônica de transmissão foi possível observar a presença de carbeto de cromo secundários, com tamanho médio aproximado de 27nm após o resfriamento, não observados através das demais técnicas utilizadas.

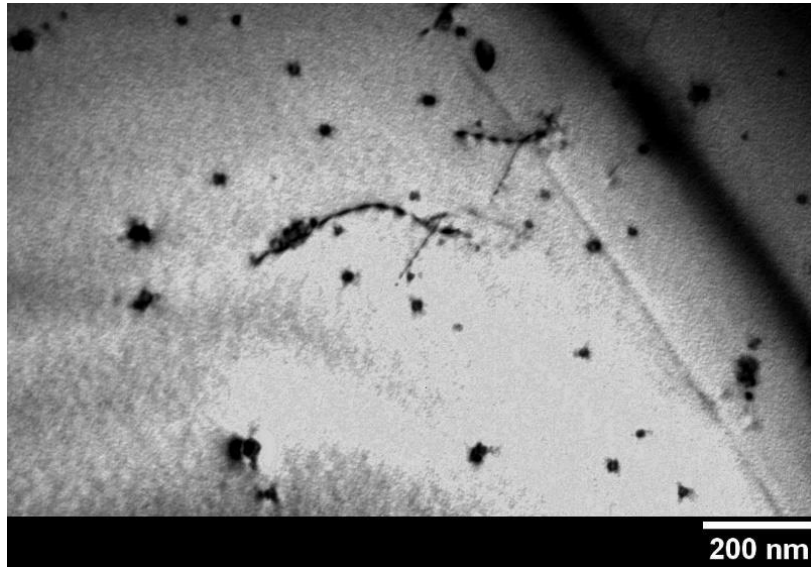


Figura 4.11. Micrografia obtida por MET em campo claro a 53000X da amostra FB77T. A região destaca a presença massiva de precipitação secundária de carbeto de cromo, com tamanho aproximado de 27nm.

Na Figura 4.12 estão apresentadas as micrografias obtidas por MO da amostra FB77S, que passou por surto de temperatura sem a formação de trincas aparentes e retirada de uma altura equivalente à da amostra FB77T. As imagens de MO permitem observar que, apesar do aumento rápido da temperatura, característico deste evento, a mesma não foi suficientemente elevada para promover a dissolução da precipitação secundária, como será discutido no próximo capítulo. Por outro lado, na Figura 4.12 se observa a presença de carbeto secundários de cromo coalescidos, permitindo classificar essa microestrutura como no estado V de evolução microestrutural em uma região onde tipicamente se encontraria um estado IV de evolução microestrutural, destacando a diferença proporcionada pela temperatura atingida.

A Figura 4.13 apresenta as micrografias obtidas por MEV-ERE da amostra FB77S. Se na análise por microscopia ótica não foi possível observar marcantes modificações na microestrutura, como visto acima, a análise por MEV permitiu observar, como na amostra FB77T, a ocorrência de carbeto de nióbio com morfologia de pequenas partículas

fragmentadas após o surto de temperatura. Essa observação indica que as temperaturas experimentadas por este tubo foram suficientes para a dissolução da fase-G e consequentemente para a reprecipitação do NbC, mas não suficientes para promover a solubilização da precipitação secundária.

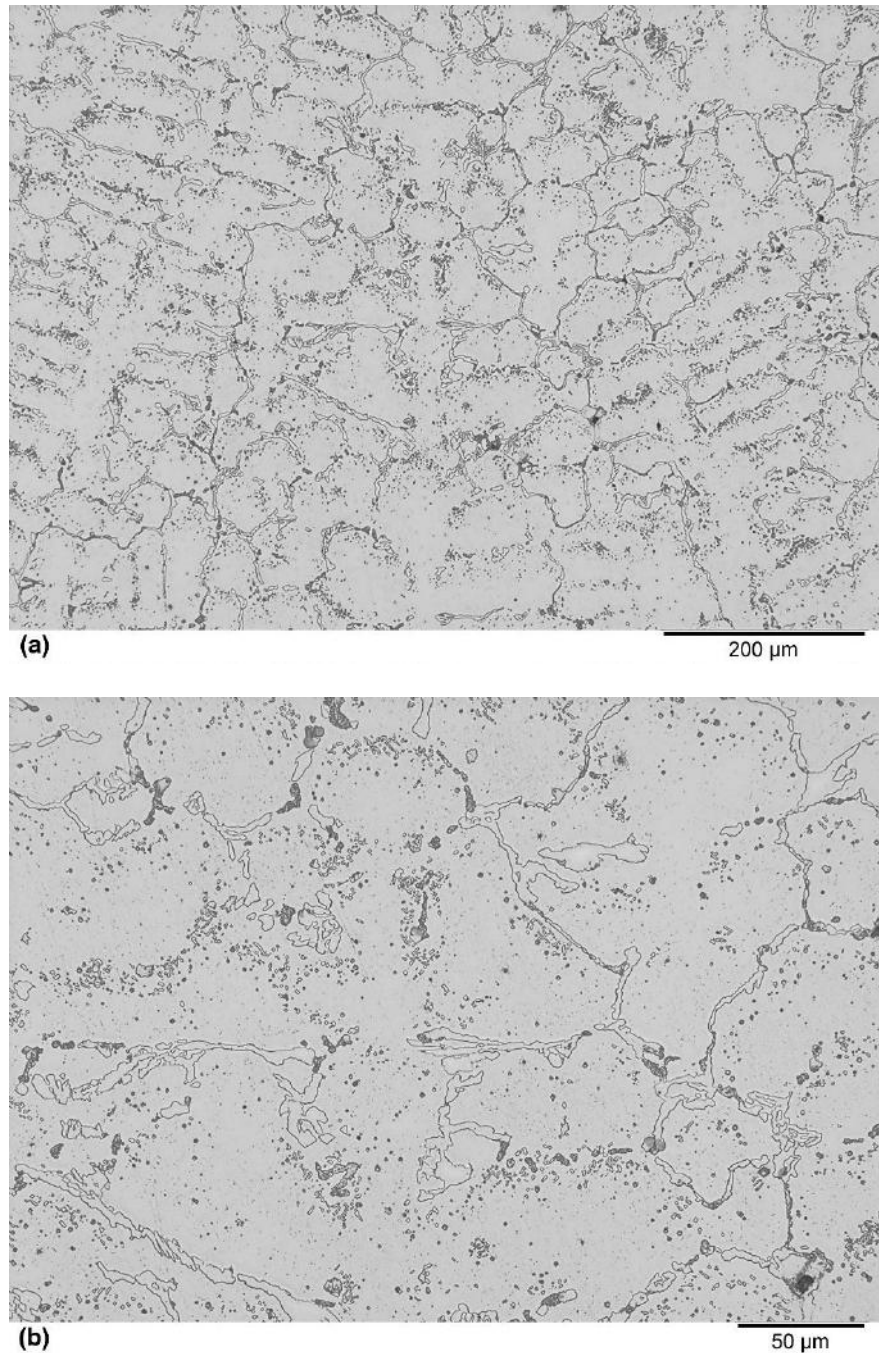


Figura 4.12. Micrografias obtidas por MO da amostra FB77S, mostrando a presença de carbetos secundários de cromo coalescidos permitindo classificar esta amostra como no estado V de evolução microestrutural. Ataque por submersão com glicerégia.

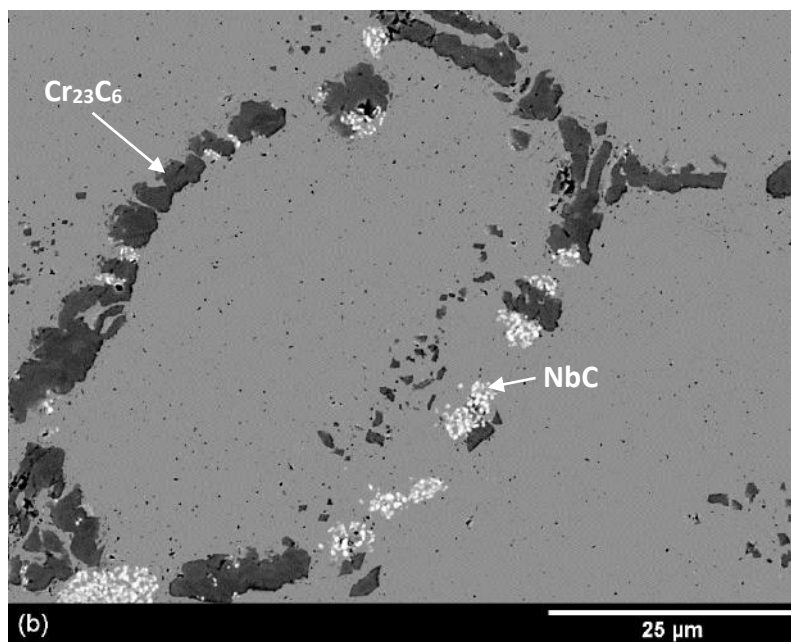
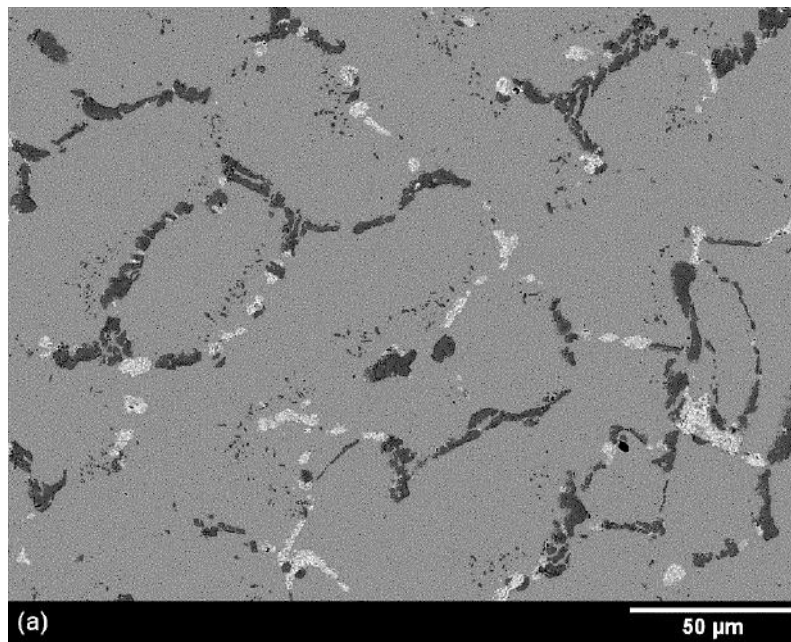


Figura 4.13. Micrografias obtidas por MEV-ERE da amostra FB77S. Observa-se na microestrutura a presença de precipitação secundária coalescida e na região interdendrítica observa-se além de carbeto do tipo $M_{23}C_6$, a presença de NbC fragmentado após o surto de temperatura.

A Figura 4.14 apresenta o resultado do mapeamento de composição via MEV-EDS para determinar as fases presentes após o surto de temperatura na amostra FB77S. Assim como na amostra FB77T, caracteriza-se a presença de carbeto de estequiometria $(Nb,Ti)C$ massivos, neste caso, associados a regiões contendo carbeto do tipo NbC reprecipitados.

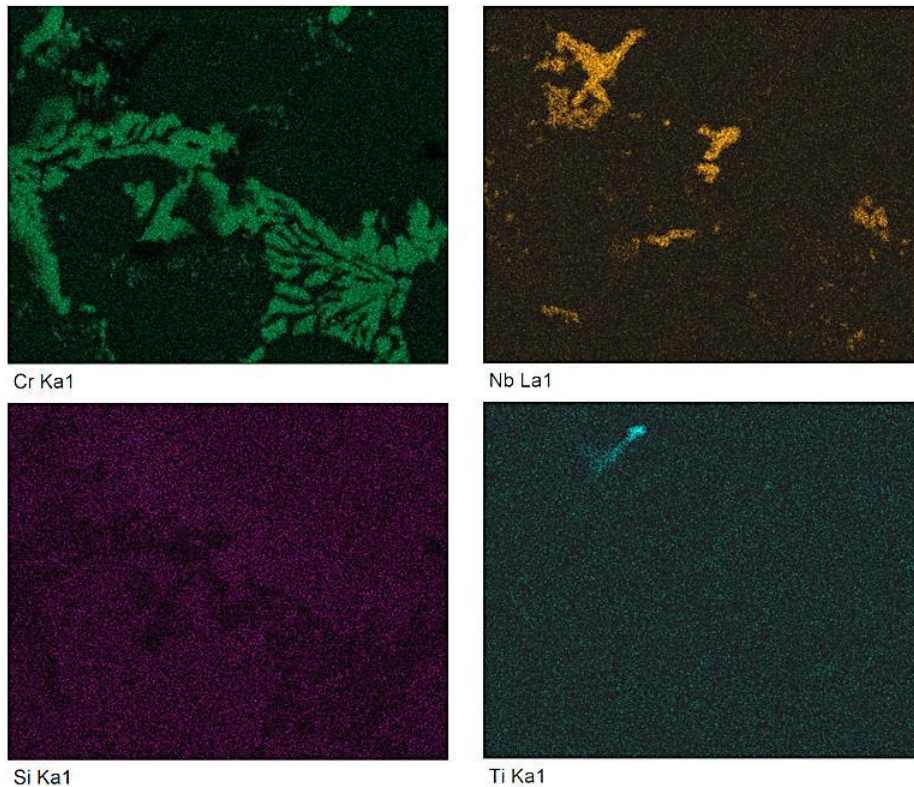
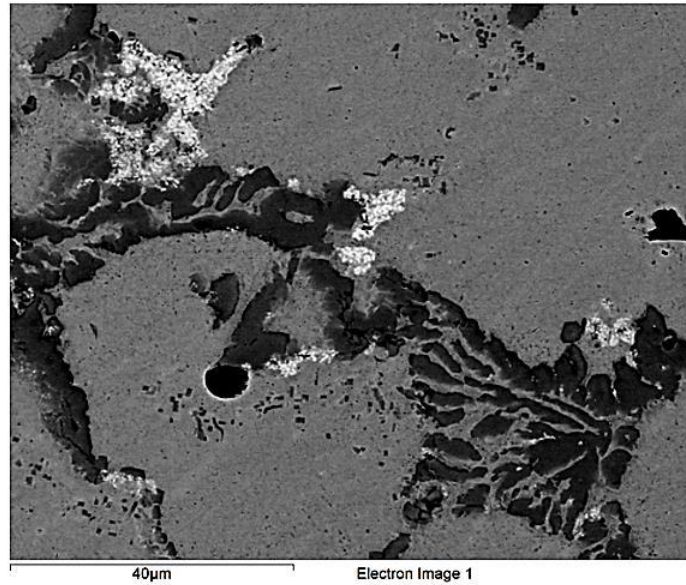


Figura 4.14. Mapeamento de composição obtido por MEV-EDS da amostra FB77S. Além dos carbeto primários de cromo e carbeto reprecipitados de nióbio, observa-se a presença de carbeto massivos de estequiometria (Nb,Ti)C mesmo após o surto de temperatura.

O efeito do surto de temperatura na amostra FB77S sobre a precipitação secundária também foi analisado através de microscopia eletrônica de transmissão, Figura 4.15. Não se observa dissolução aparente dos carbeto secundários de cromo, que se apresentam com um tamanho aproximado de 47nm, em contraste com os precipitados mais finos encontrados na amostra FB77T.

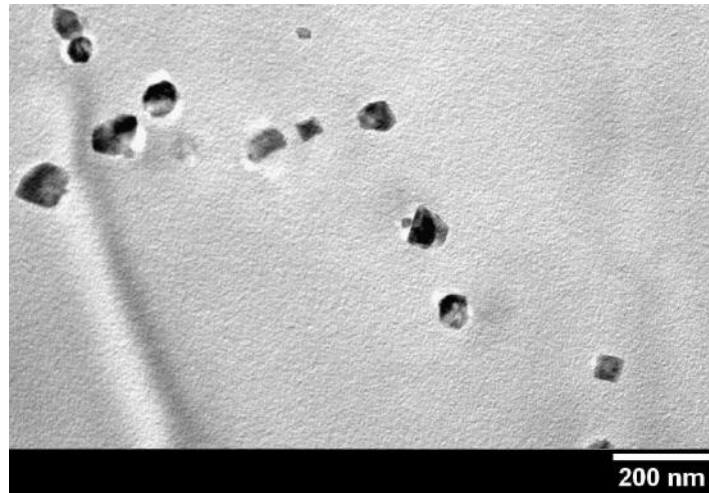


Figura 4.15. Micrografia obtida por MET em campo claro a 53000X da amostra FB77S. A região destaca a presença de precipitação secundária de carbeto de cromo, com tamanho aproximado de 47nm.

4.2 - Caracterização microestrutural das amostras que passaram por simulação de surto de temperatura

Como descrito no Capítulo 3 foram retiradas amostras para simulação de surto de temperatura de dois tubos, um de composição química já considerada como clássica de um aço HP modificado ao nióbio, CPNB, e outro de composição HPNb microligado ao titânio, FFSE, cujas composições químicas estão apresentadas na Tabela 4.3. Em ambos os casos foram selecionadas regiões para retirada de amostras em um estado V de evolução microestrutural. Destaca-se ainda que estes tubos, envelhecidos em serviço, operaram por longo tempo, 107.000 h e 99.000 h respectivamente. A sequência térmica de simulação do surto de temperatura está igualmente descrita no Capítulo 3 para as temperaturas de pico de 1000, 1025, 1050, 1075, 1100, 1125 e 1150°C.

Tabela 4.3. Composição química resumida (% em peso) das amostras para simulação de surto

Amostra	C (%)	Mn (%)	Si (%)	Cr (%)	Mo (%)	Ni (%)	Nb (%)	Ti (%)
CPNB	0,44	0,85	1,34	26,1	0,05	34,0	0,92	<0,01
FFSE	0,54	1,30	1,60	25,5	<0,01	35,0	1,13	0,083

4.2.1 - Caracterização microestrutural da amostra CPNB

A Figura 4.16 apresenta as micrografias obtidas por MO da amostra CPNB, na condição inicial antes da simulação, retirada à 3.180 mm da extremidade superior do tubo catalisador. Observa-se a presença de carbeto secundários de cromo ao longo da região intradendrítica, o tamanho e a distribuição permite classificar essa amostra como estado V de evolução microestrutural.

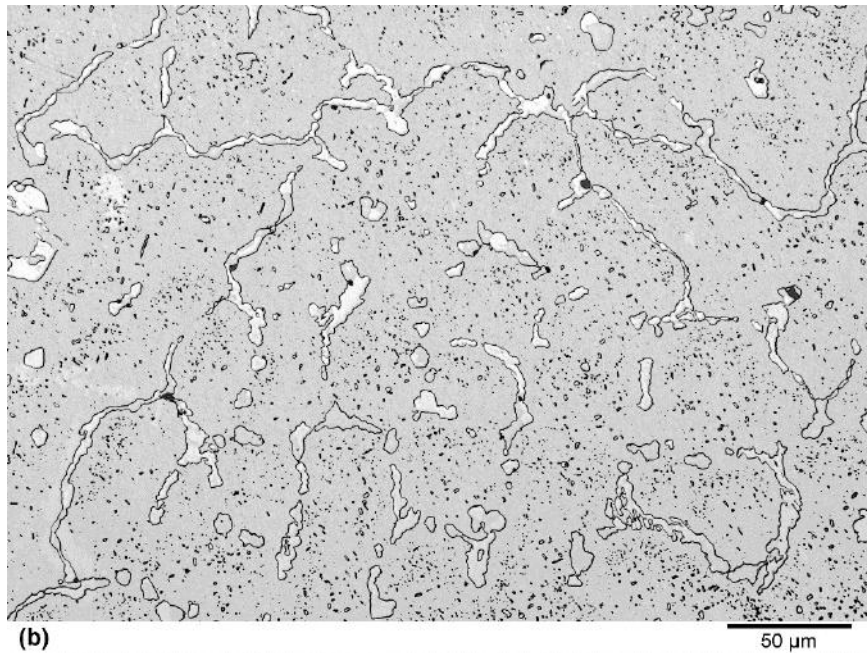
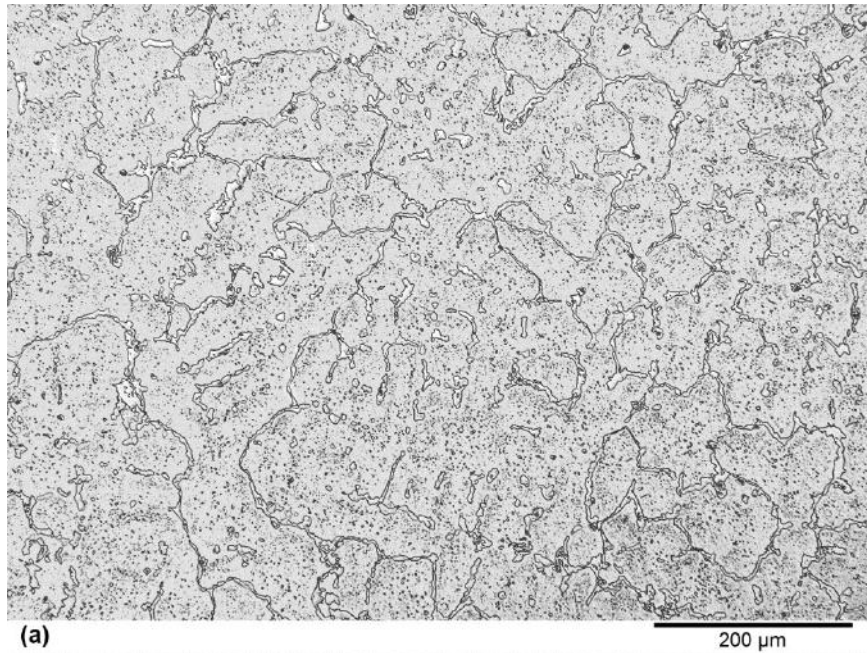


Figura 4.16. Micrografias obtidas por MO da amostra CPNB na condição como recebida. Na rede intradendrítica, observa-se precipitação secundária bem coalescida. Amostra classificada como estado V de evolução microestrutural. Ataque de submersão em glicerégia.

A Figura 4.17 apresenta as micrografias obtidas por MEV-ERE da amostra CPNB. As imagens permitem observar, além da matriz, a presença de três fases distintas na região interdendrítica. Uma preta, correspondente aos carbeto de cromo, uma branca formada por carbeto de nióbio e uma fase acinzentada que, corroborado pelo estado de evolução microestrutural, corresponde à fase-G. Na região intradendrítica, como esperado, observa-se a precipitação secundária de carbeto de cromo visivelmente coalescida.

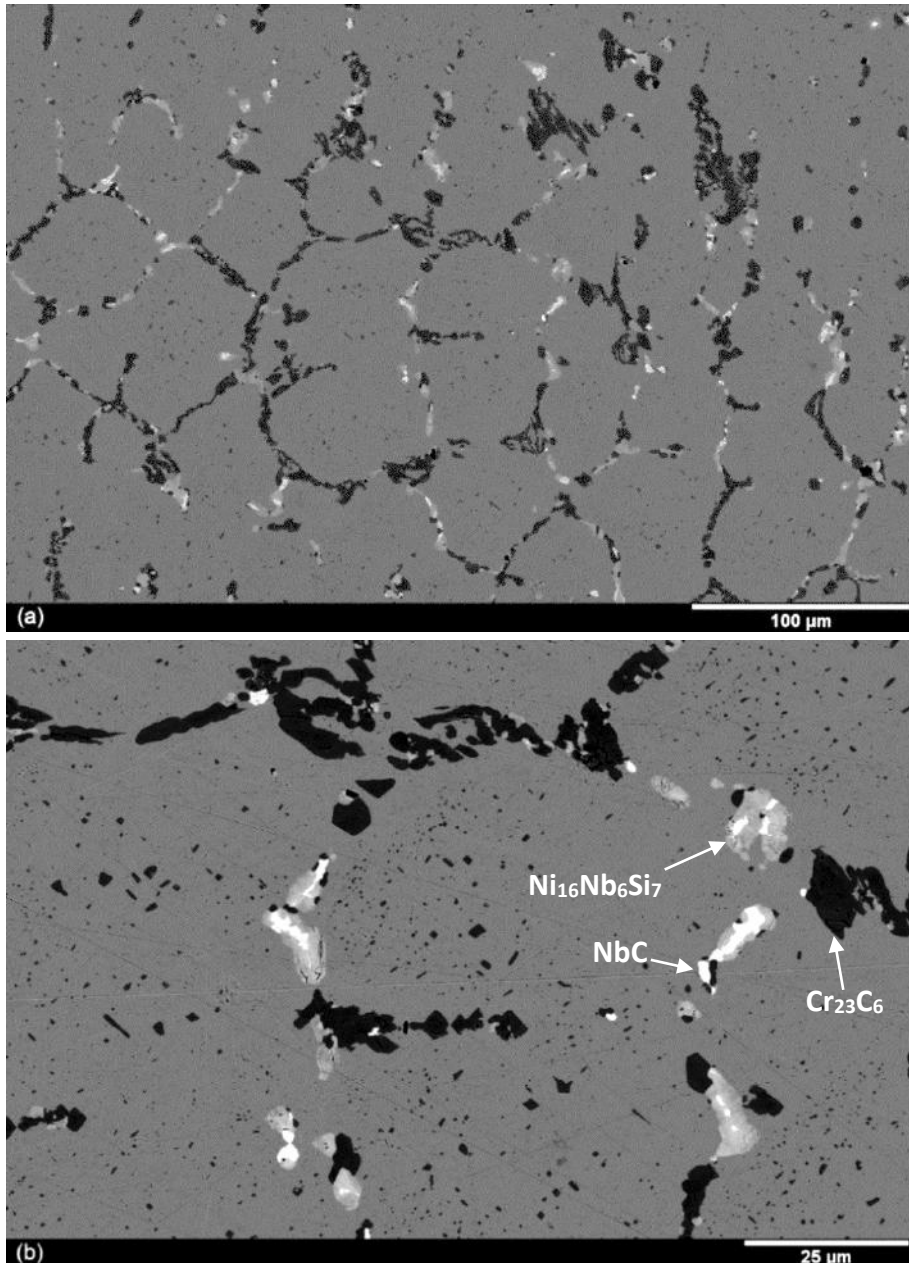


Figura 4.17. Micrografias obtidas por MEV-ERE da amostra CPNB. Na região interdendrítica observa-se a presença de carbetos do tipo Cr_{23}C_6 , pretos, NbC, brancos e fase-G, acinzentados. Precipitação secundária bem coalescida. Amostra classificada como estado V de evolução microestrutural.

A Figura 4.18 apresenta o mapeamento de composição para a amostra CPNB, obtido por MEV-EDS na mesma região observada na Figura 4.17 (b). Observa-se, como esperado para este estado de evolução microestrutural, presença massiva de fase-G nos contornos primários, marcada pelos mapeamentos de silício e nióbio, Figuras 4.18 (c) e (d) respectivamente. O mapeamento também permite corroborar nas regiões inter e intradendríticas a presença de carbetos primários e secundários de cromo respectivamente, Figura 4.18 (b), além de carbetos de nióbio não transformados entremeados à fase-G, marcada pelas regiões mais brilhantes na Figura 4.18 (d).

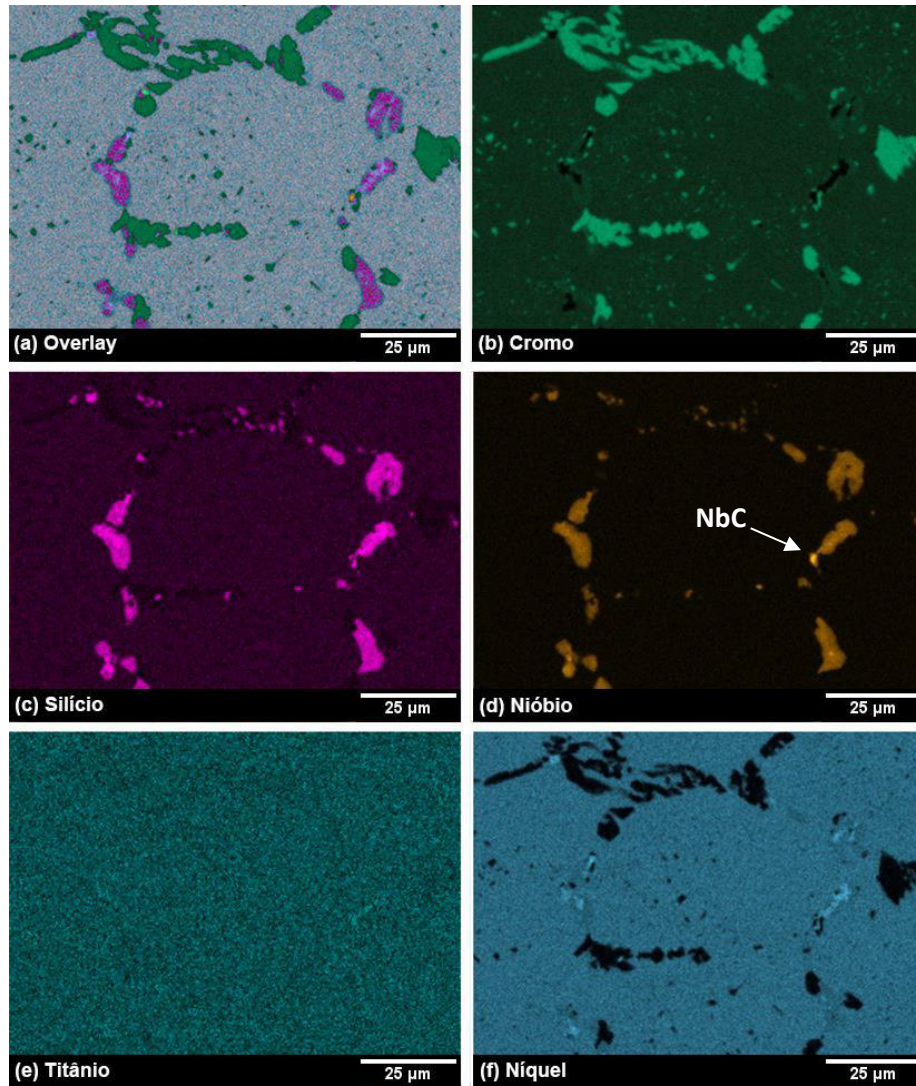


Figura 4.18. Mapeamentos de EDS da amostra CPNB. (a) *Overlay* com o mapeamento dos elementos Cr, Si, Nb, Ti, Ni. (b) Cromo, identificação dos carbetos primários e secundários deste elemento. (c) Silício, identificação da presença massiva de fase-G na região interdendrítica. (d) Nióbio, o mapeamento coincide ao do Si para identificar as regiões contendo fase-G, enquanto as regiões mais brilhantes identificam os carbetos não transformados. (e) Titânio, sua ausência atesta que toda fase-G presente na amostra tem origem em carbetos do tipo NbC. (f) Níquel, seu enriquecimento na região interdendrítica denota o consumo para a formação da fase-G.

A Figura 4.19 apresenta os resultados obtidos através da análise por MEVT para a amostra CPNB. Na região interdendrítica, uma área contendo partículas de fase-G e NbC foi selecionada para corte de uma lamela através da técnica MEV-FIB. A Figura 4.19 (a) apresenta a imagem obtida por campo claro, enquanto as demais apresentam os mapeamentos de composição química da área em estudo, realizados com um aumento 300 vezes maior do que os vistos na Figura 4.18. Se destacam a região da matriz, Figura 4.19 (b) e a presença de fase-G, destacada pelo mapeamento do silício, Figura 4.19 (c). Com este aumento também é possível observar com clareza a presença de carbetos de nióbio não transformados, entremeados às regiões contendo a fase-G, Figura 4.19 (d).

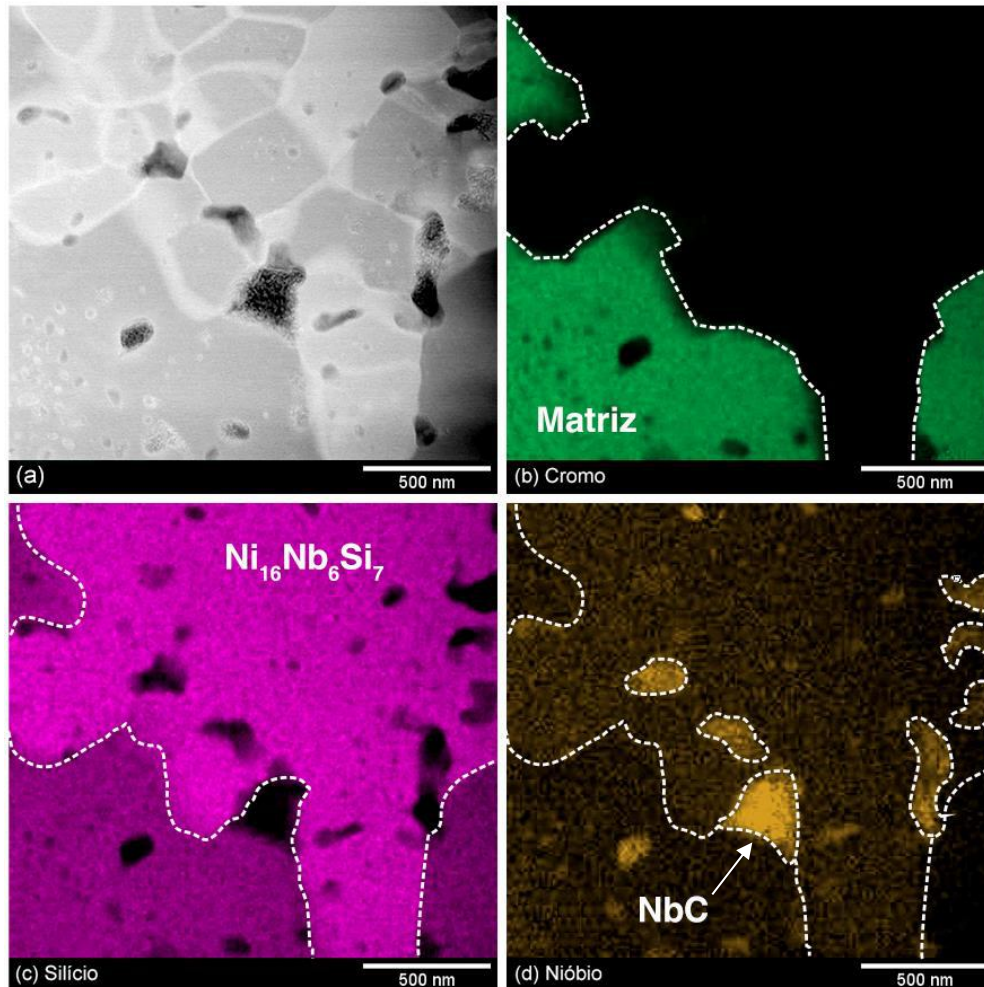


Figura 4.19. Em (a) Micrografia obtida por MEVT em campo claro da amostra CPNB obtida por FIB na região interdendrítica. As outras imagens trazem mapeamentos de composição obtidos por MEVT-EDS, em (b) Cromo, identificando as regiões onde predomina carbetos deste elemento. (c) Silício, identificação da presença massiva de fase-G na região interdendrítica. (d) Nióbio, seu mapeamento coincide ao do Si identificando as regiões contendo fase-G, enquanto as regiões mais brilhantes identificam os carbetos de Nb não transformados.

4.2.1.1 - Caracterização microestrutural da amostra CPNB1000

A Figura 4.20 apresenta as micrografias obtidas por MEV-ERE da amostra CPNB1000 após simulação de surto a 1000°C. A exemplo da amostra CPNB observa-se, além da matriz, a presença das três fases distintas na região interdendrítica. Uma preta correspondente aos carbetos de cromo, uma branca formada por carbetos de nióbio e uma fase acinzentada, que corroborado pelo seu estado de evolução microestrutural, determinado através da amostra CPNB, corresponde à fase-G. É possível observar um aparente coalescimento dos precipitados tanto na rede interdendrítica como na rede intradendrítica, sobretudo quando comparado à condição anterior. A presença tanto da fase-G quanto da precipitação secundária coalescida indica que a temperatura e o tempo não foram suficientes para promover a solubilização dessas fases como seria esperado em situações de surto de temperatura nos moldes descritos no Capítulo 2.

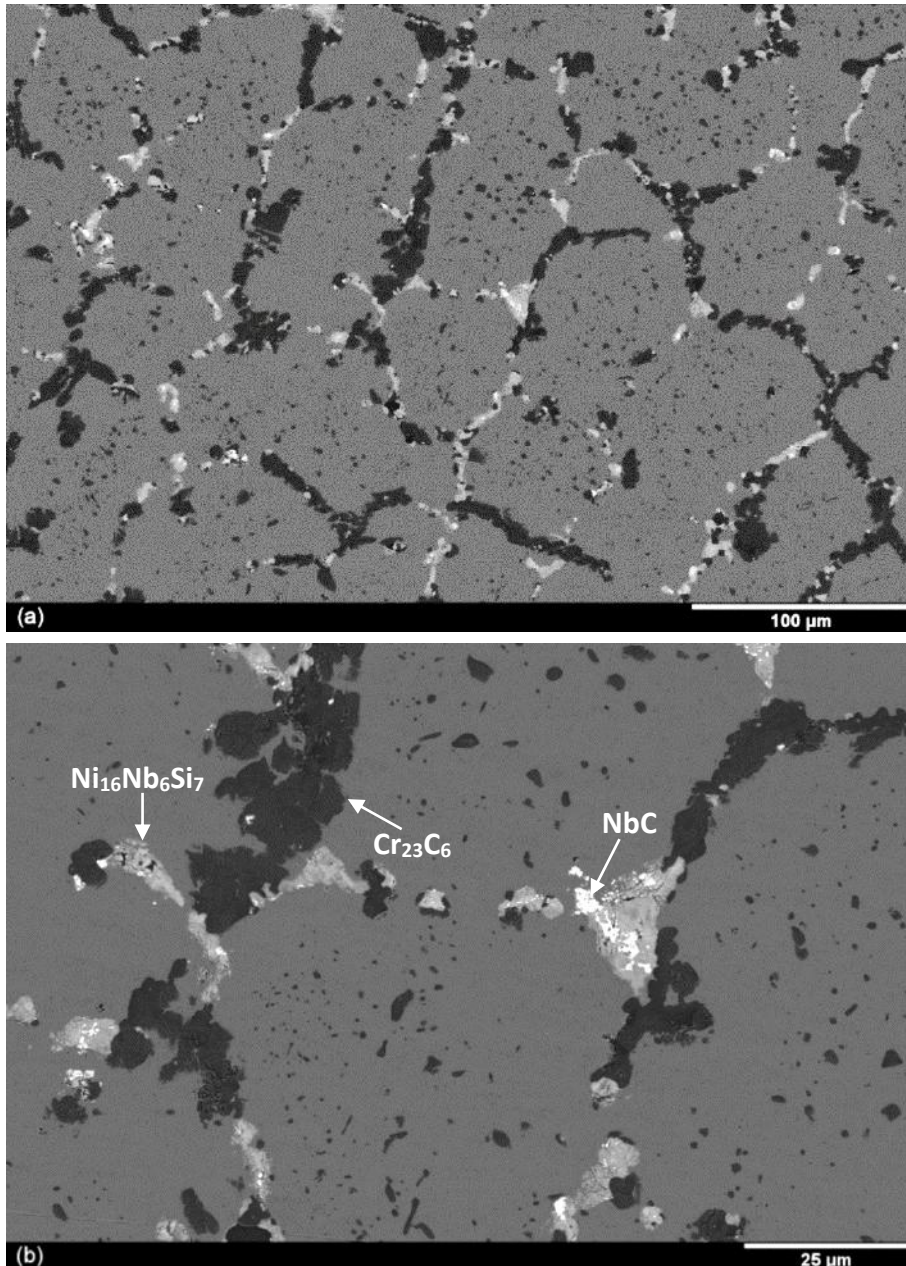


Figura 4.20. Micrografias obtidas por MEV-ERE da amostra CPNB1000 após surto simulado a 1000°C. Na região interdendrítica observa-se a presença de carbetos com estequiometria $Cr_{23}C_6$, pretos, NbC, brancos e fase-G, acinzentados. Precipitação secundária bem coalescida, sobretudo quando comparado à amostra CPNB.

A Figura 4.21 apresenta o resultado do mapeamento de composição por MEV-EDS da amostra CPNB1000, na mesma região observada na Figura 4.20 (b). A exemplo da amostra CPNB, observa-se a presença massiva de fase-G nos contornos primários, marcada pelos mapeamentos de silício e nióbio, Figuras 4.21 (c) e (d) respectivamente. O mapeamento também permite observar a presença de carbetos primários e secundários de cromo nas regiões intra e interdendríticas, Figura 4.21 (b), e carbetos de nióbio não transformados entremeados à fase-G, marcada pelas regiões mais brilhantes na Figura 4.21 (d).

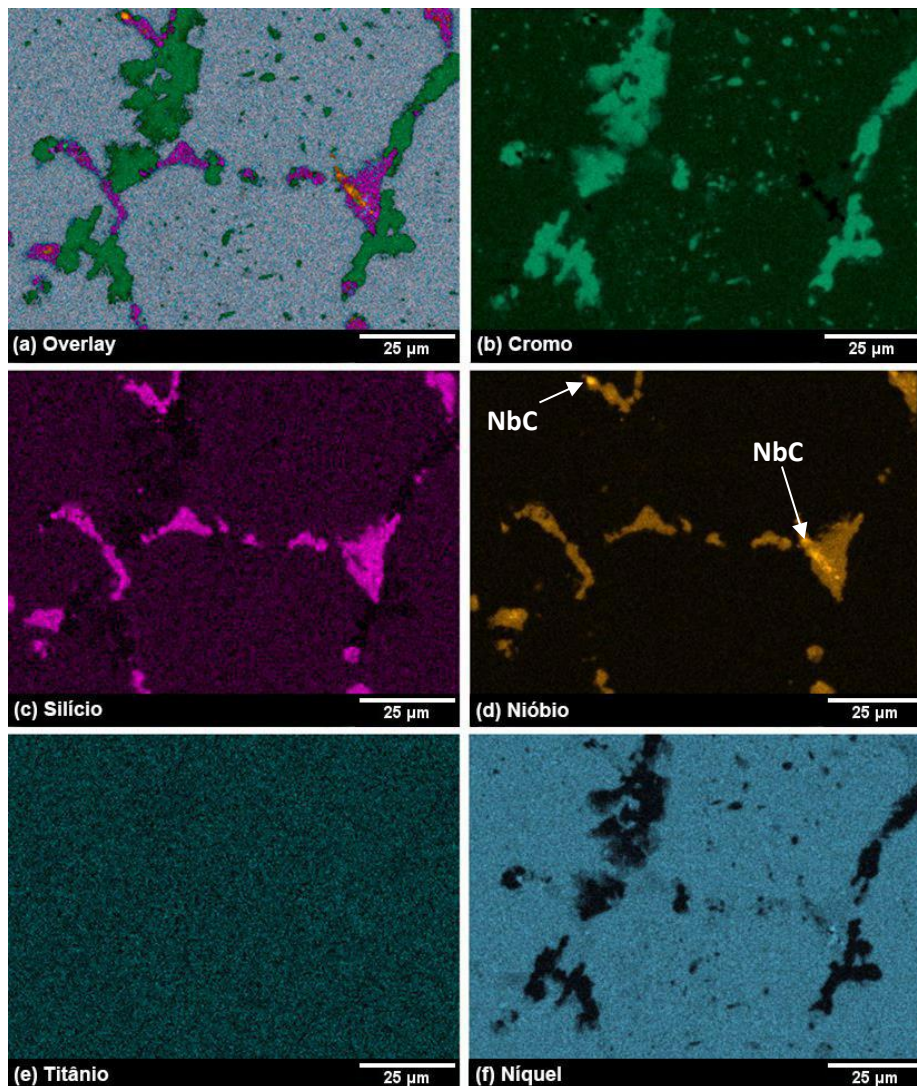


Figura 4.21. Mapeamentos de EDS da amostra CPNB1000. (a) *Overlay* do mapeamento dos elementos Cr, Si, Nb, Ti, Ni. (b) Cromo, identificação dos carbeto primários e secundários deste elemento. (c) Silício, identificação da presença massiva de fase-G na região interdendrítica. (d) Nióbio, o mapeamento coincide ao do Si para identificar as regiões contendo fase-G, enquanto as regiões mais brilhantes identificam os carbeto não transformados. (e) Titânio, sua ausência atesta que toda fase-G presente na amostra tem origem em carbeto do tipo NbC. (f) Níquel, a presença deste elemento na região interdendrítica denota seu consumo para a formação da fase-G.

4.2.1.2 - Caracterização microestrutural da amostra CPNB1025

A Figura 4.22 apresenta as micrografias obtidas por MEV-ERE da amostra CPNB1025 após simulação de surto a 1025°C. A exemplo da amostra CPNB1000 observa-se, além da matriz, a presença das três fases distintas na região interdendrítica, uma preta correspondente aos carbeto de cromo, uma branca, formada por carbeto de nióbio e uma fase acinzentada, que corresponde à fase-G. É possível observar um aparente coalescimento dos precipitados na rede interdendrítica e uma sensível solubilização da precipitação secundária, sobretudo quando comparado à amostra CPNB. Novamente, a

presença massiva de fase-G e de carbeto secundários coalescidos indica que esta condição de simulação de surto não foi suficiente para promover a solubilização dessas fases, como seria esperado em situações de surto de temperatura nos moldes descritos no Capítulo 2.

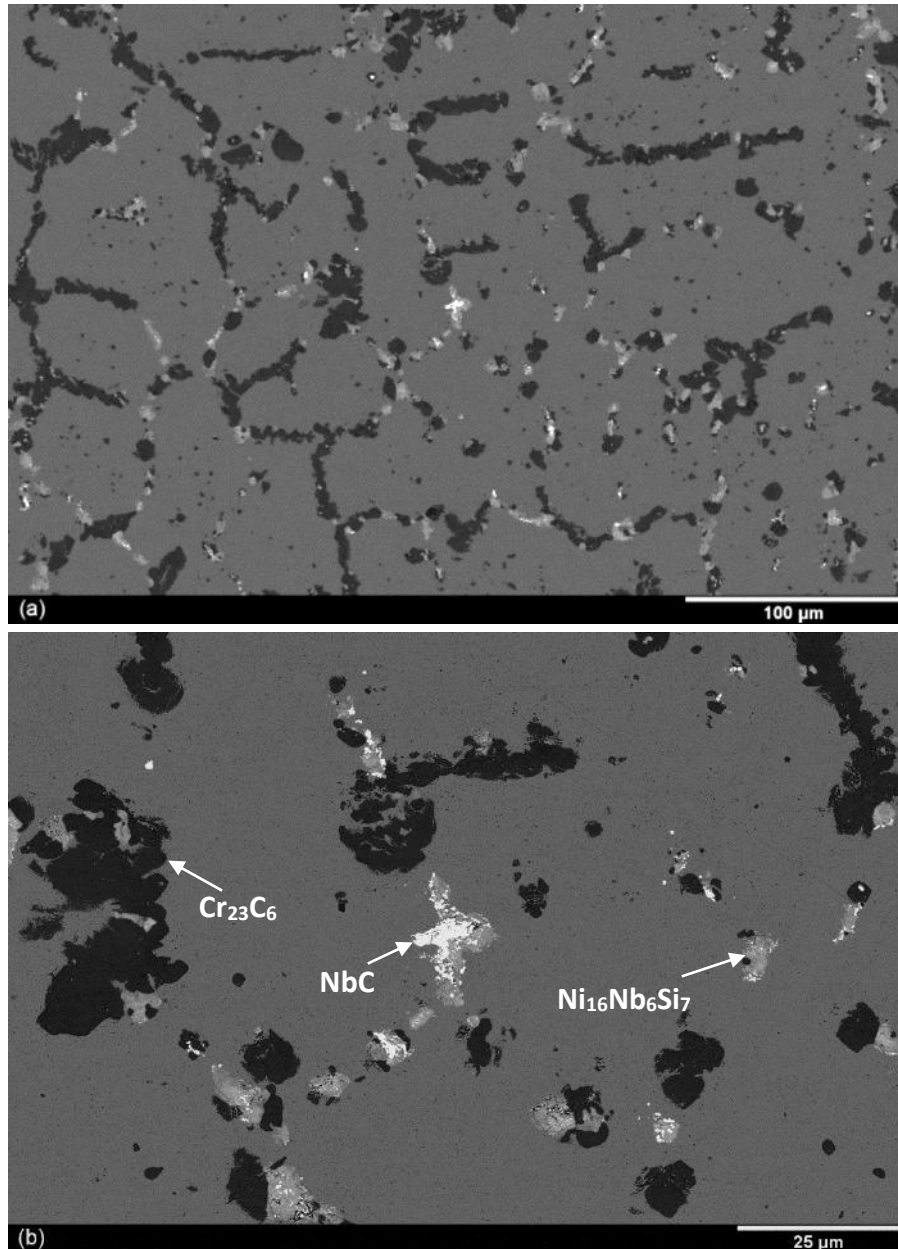


Figura 4.22. Micrografias obtidas por MEV-ERE da amostra CPNB1025 após surto simulado a 1025°C. Na região interdendrítica observa-se a presença de carbeto com estequiometria Cr_{23}C_6 , pretos, NbC, brancos e fase-G, acinzentados. Precipitação secundária sensivelmente solubilizada apesar da presença de algumas partículas bem coalescidas, sobretudo quando comparado à amostra CPNB.

A Figura 4.23 apresenta o resultado do mapeamento de composição por MEV-EDS da amostra CPNB1025, na mesma região observada na Figura 4.22 (b). A exemplo da amostra CPNB 1000, observa-se a presença massiva de fase-G nos contornos primários, marcada pelos mapeamentos de silício e nióbio, Figuras 4.23 (c) e (d) respectivamente. O

mapeamento também permite corroborar a presença de carbeto primários e secundários de cromo, Figura 4.23 (b), e carbeto de nióbio não transformados entremeados à fase-G, marcada pelas regiões mais brilhantes na Figura 4.23 (d).

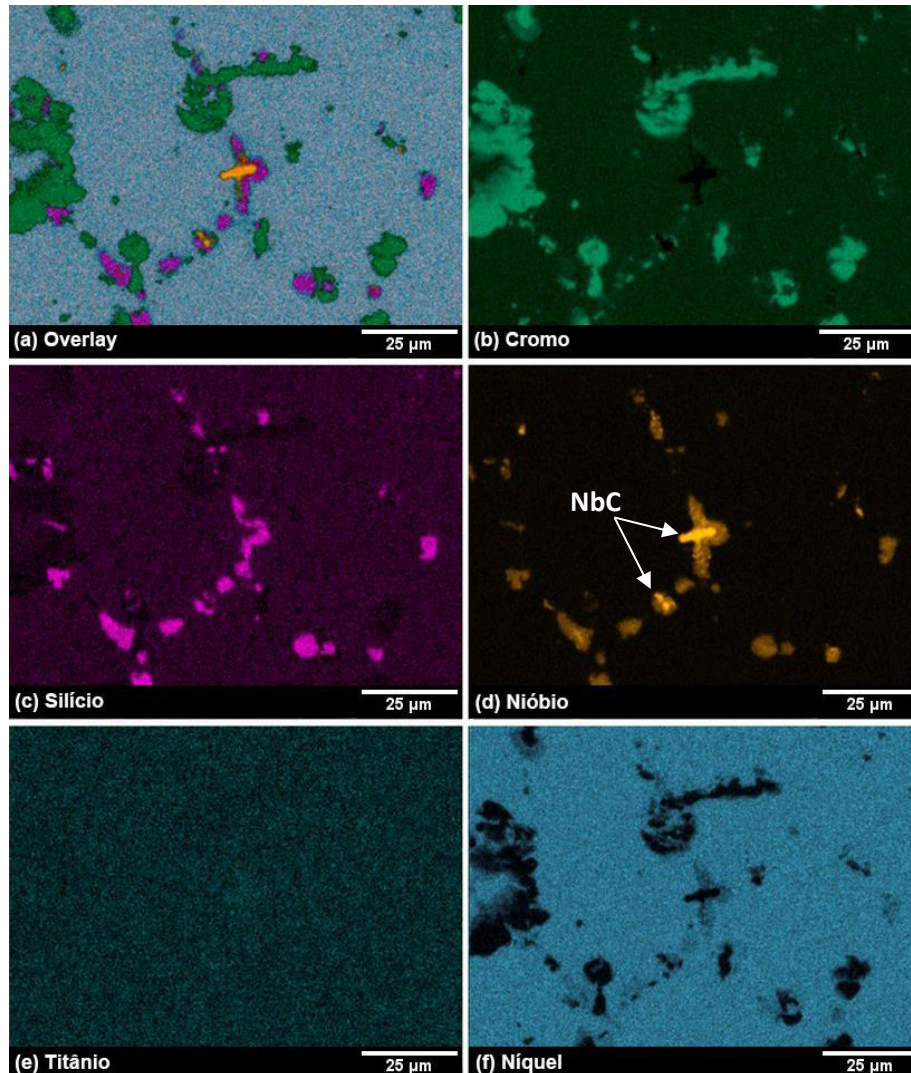


Figura 4.23. Mapeamentos de EDS da amostra CPNB1025. (a) *Overlay* do mapeamento dos elementos Cr, Si, Nb, Ti, Ni. (b) Cromo, identificação dos carbeto primários e secundários deste elemento. (c) Silício, identificação da presença massiva de fase-G na região interdendrítica. (d) Nióbio, o mapeamento coincide ao do Si para identificar as regiões contendo fase-G, enquanto as regiões mais brilhantes identificam os carbeto não transformados. (e) Titânio, sua ausência atesta que toda fase-G presente na amostra tem origem em carbeto do tipo NbC. (f) Níquel, seu enriquecimento na região interdendrítica denota o consumo para a formação da fase-G.

4.2.1.3 - Caracterização microestrutural da amostra CPNB1050

A Figura 4.24 apresenta as micrografias obtidas por MEV-ERE da amostra CPNB1050 após simulação de surto a 1050°C. A exemplo da amostra CPNB1025 observa-se, além da matriz, a presença de três fases distintas na região interdendrítica. Contudo, diferentemente do observado para as demais temperaturas de simulação de surto, a fase preta, correspondente aos carbeto de cromo, se apresenta aparentemente mais refinada

na região interdendrítica, enquanto na matriz se observa uma aparente solubilização dos carbeto secundários, quando se compara essas regiões às das três amostras analisadas anteriormente. A presença das fases branca e acinzentada, NbC e fase-G respectivamente, indica que esta temperatura foi suficiente para promover o início da dissolução da fase-G e a reprecipitação do NbC.

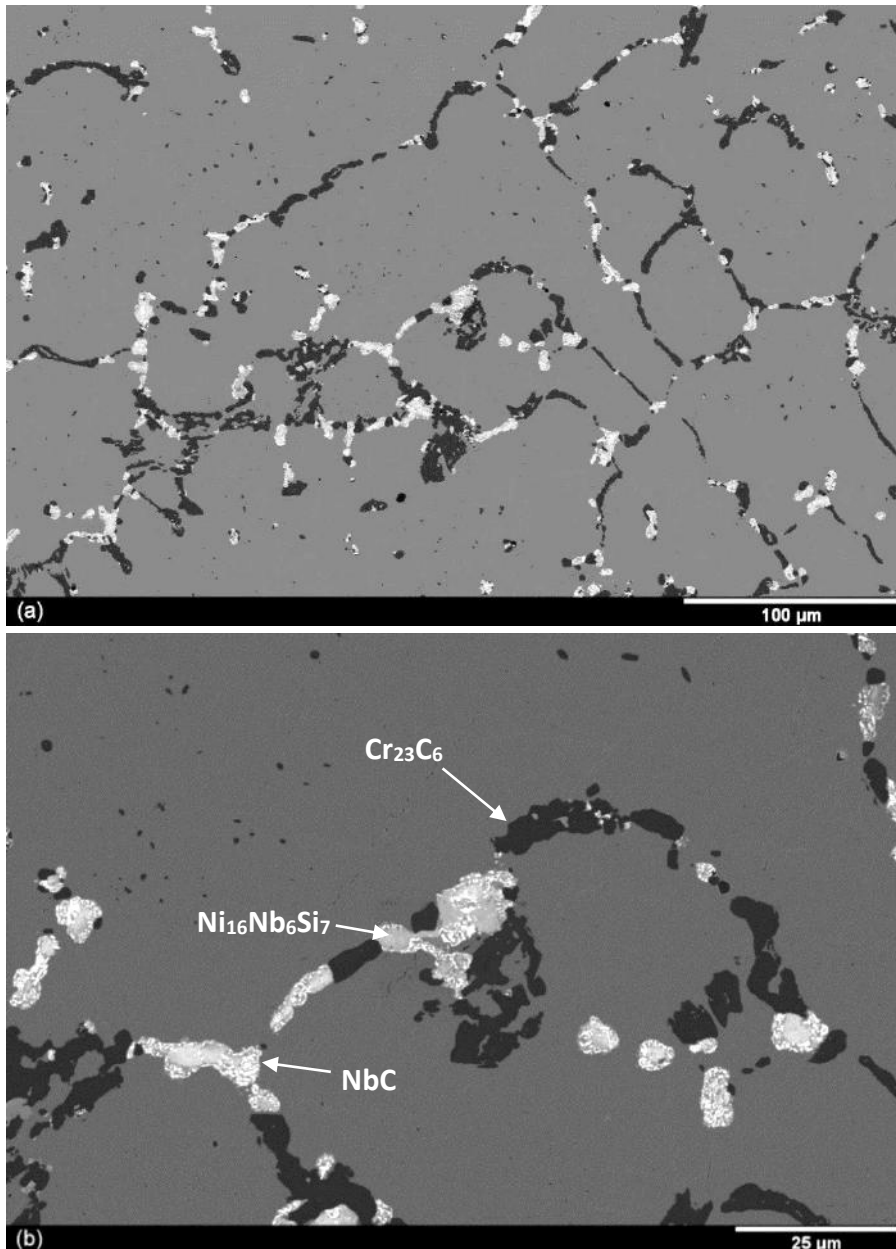


Figura 4.24. Micrografias obtidas por MEV-ERE da amostra CPNB1050 após surto simulado a 1050°C. Na região interdendrítica observa-se a presença de carbeto do tipo $Cr_{23}C_6$, pretos e aparentemente refinados se comparados à amostra CPNB. Observa-se ainda que os carbeto NbC, brancos, se apresentam na extremidade de fase-G, acinzentada, indicando a ocorrência da solubilização desta última e reprecipitação da primeira. Carbeto secundários sensivelmente solubilizados apesar da presença de algumas partículas coalescidas.

A Figura 4.25 por sua vez permite observar, em maior aumento, as fases presentes na região anteriormente ocupada pela fase-G para esta condição de surto simulado. As

análises de MEV-EDS ponto a ponto permitiram identificar com maior clareza, através de seus espectros característicos, as fases presentes na região de interesse como carbeto de nióbio e fase-G.

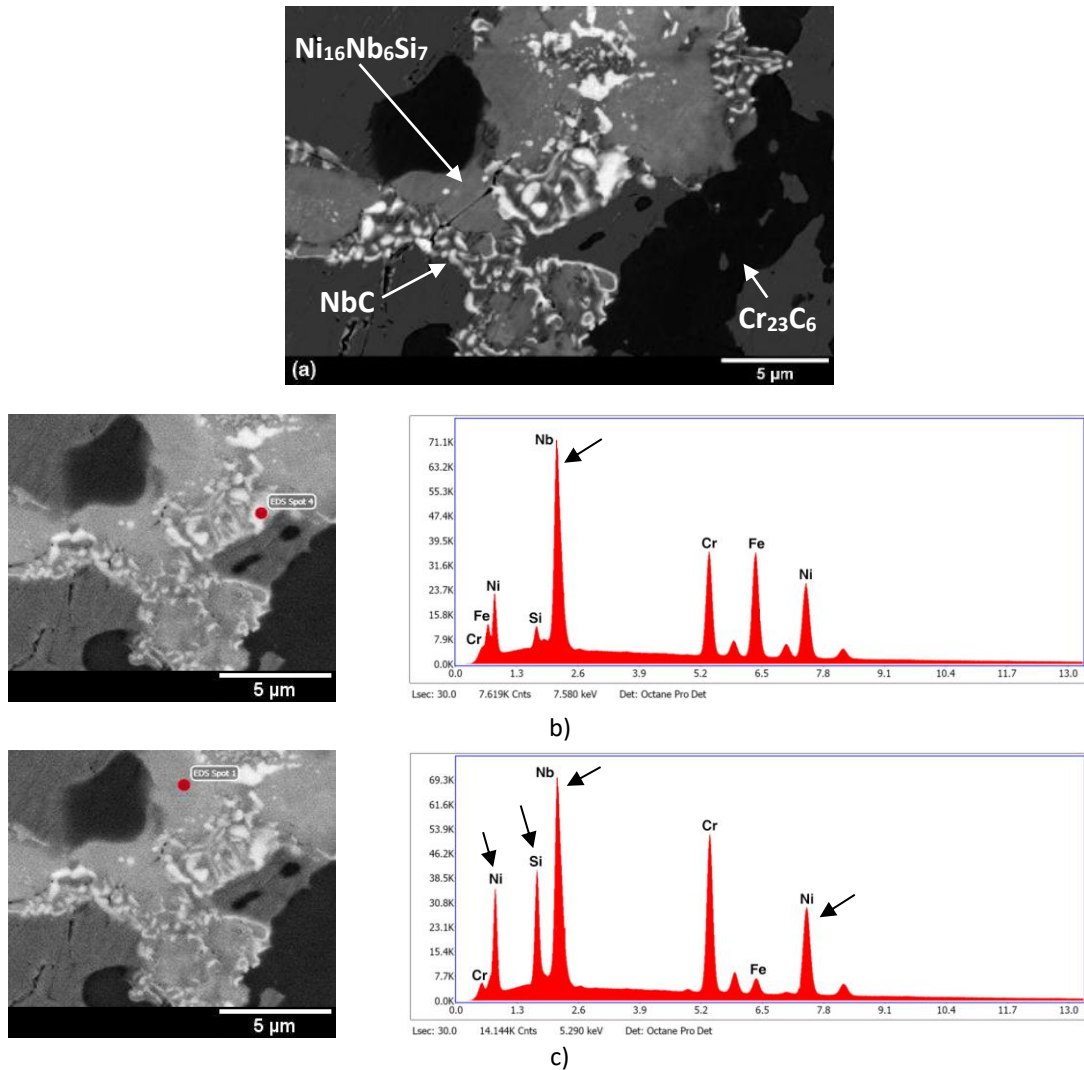


Figura 4.25. Em a), micrografia obtida por MEV-ERE da amostra CPNB1050 após surto simulado a 1050°C. Em b) espectro de EDS característico do carbeto de nióbio e em c) espectro característico da fase-G.

A Figura 4.26 apresenta o resultado do mapeamento de composição por MEV-EDS da amostra CPNB1050, na mesma região observada na Figura 4.24 (b). Os mapeamentos permitem observar na região interdendrítica a presença de carbetos de cromo, Figura 4.26 (b) e carbetos de nióbio não transformados nas regiões mais brilhantes da Figura 4.26 (d). No mapeamento do silício, Figura 4.26 (c), é possível observar uma parente redução da área ocupada pela partículas ricas neste elemento sobretudo quando comparado ao mapeamento do nióbio, mais além a região adjacente à rede interdendrítica assume uma tonalidade mais intensa, indicando difusão deste elemento para a matriz e que a dissolução da fase-G está em curso para esta condição de surto simulado.

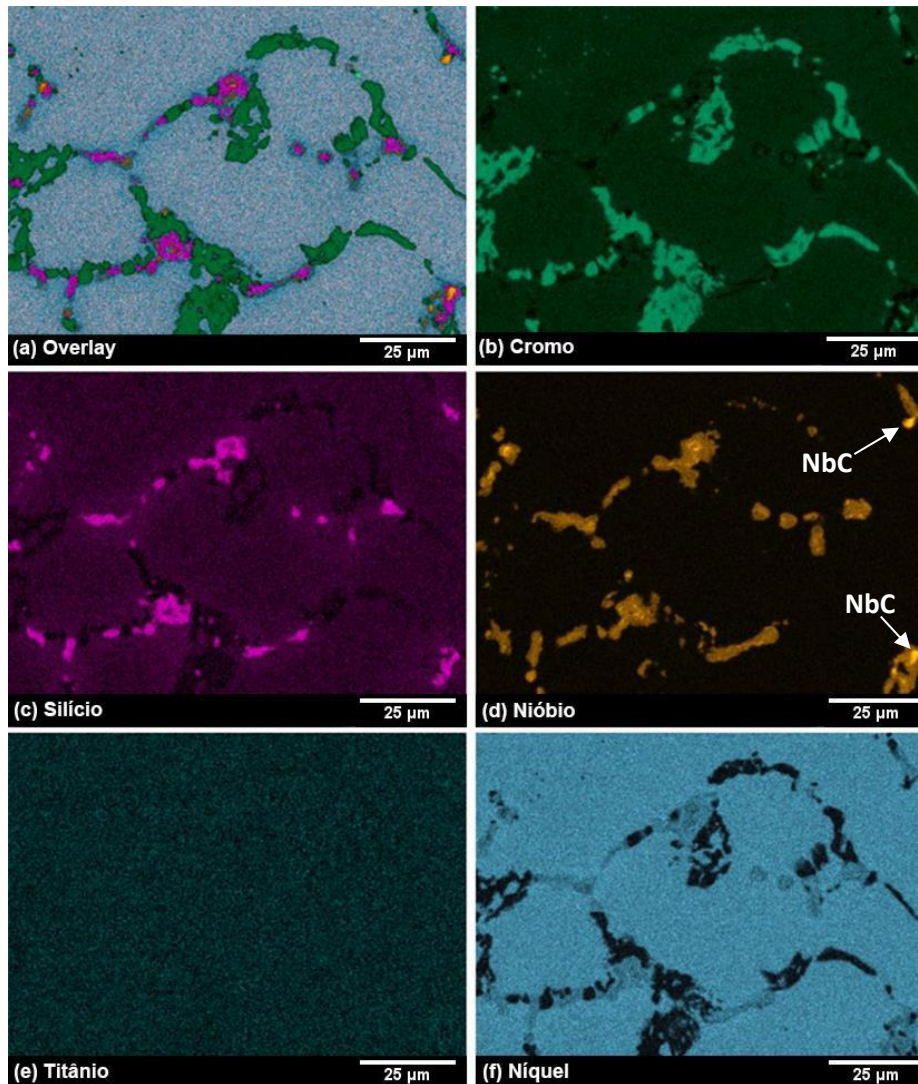


Figura 4.26. Mapeamento de EDS da amostra CPNB1050. (a) *Overlay* do mapeamento dos elementos Cr, Si, Nb, Ti, Ni. (b) Cromo, identificação dos carbetos primários deste elemento. (c) Silício, identificação da presença massiva de fase-G na região interdendrítica. (d) Nióbio, junto ao mapeamento do Si, identifica as regiões contendo fase-G, enquanto as regiões mais brilhantes identificam os carbetos não transformados. (e) Titânio, sua ausência atesta que toda fase-G presente na amostra tem origem em carbetos do tipo NbC. (f) Níquel, o empobrecimento na região interdendrítica indica sua difusão em função da dissolução da fase-G.

4.2.1.4 - Caracterização microestrutural da amostra CPNB1075

A Figura 4.27 apresenta as micrografias obtidas por MEV-ERE da amostra CPNB1075 após simulação de surto a 1075°C. A exemplo da amostra CPNB1050 observa-se, além da matriz, a presença de três fases distintas na região interdendrítica. Uma fase preta, correspondente aos carbetos de cromo, aparentemente mais refinada nesta região, enquanto as fases branca e acinzentada, NbC e fase-G respectivamente, indicam que a dissolução do intermetálico se encontra em um estágio mais avançado quando comparado à condição anterior, sobretudo pelo aparente aumento da fração volumétrica do NbC

reprecipitado sobre as áreas onde até então estava presente a fase-G. Na matriz, com o aumento da temperatura, observa-se que aparentemente a solubilização dos carbeto secundários está aumentando, apesar ainda da presença de algumas partículas coalescidas.

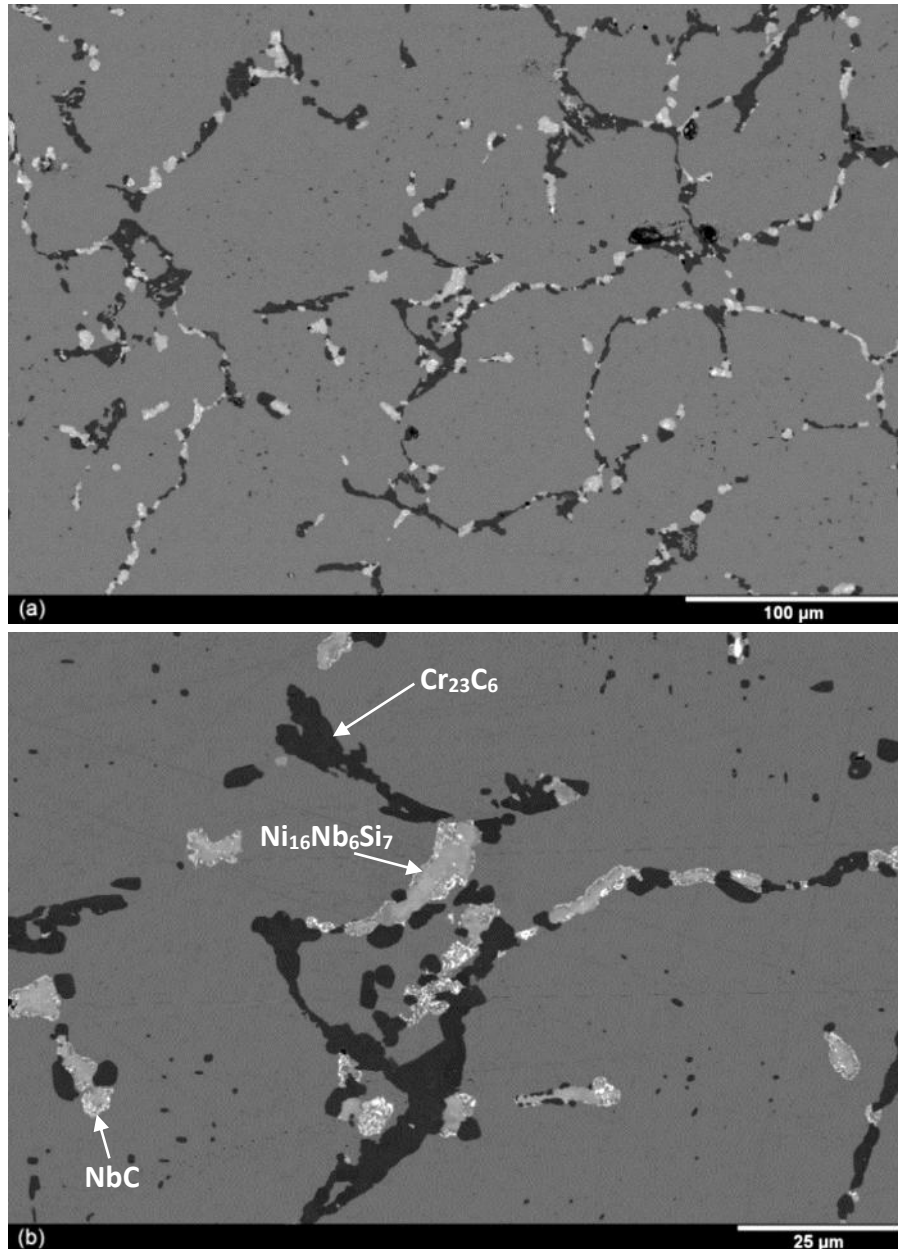


Figura 4.27. Micrografias obtidas por MEV-ERE da amostra CPNB1075 após surto simulado a 1075°C. Na região interdendrítica observa-se a presença de carbeto do tipo $Cr_{23}C_6$, pretos e aparentemente refinados quando comparados à amostra CPNB. Observa-se ainda que os carbeto NbC, brancos, se apresentam na extremidade da fase-G, acinzentada, indicando a ocorrência da solubilização desta última e reprecipitação da primeira. Carbeto secundários aparentemente solubilizados apesar da presença de algumas partículas coalescidas.

A Figura 4.28 apresenta o resultado do mapeamento de composição por MEV-EDS da amostra CPNB1075, na mesma região observada na Figura 4.27 (b). Os mapeamentos permitem observar a presença de carbeto primários e secundários de cromo, Figura 4.28 (b) e carbeto de nióbio não transformados nas regiões mais brilhantes da Figura 4.28 (d).

É possível observar que o mapeamento do silício, Figura 4.28 (c), apresenta uma redução da área ocupada quando comparado ao mapeamento do nióbio e a região adjacente à rede interdendrítica assume uma tonalidade mais intensa, indicando difusão do Si para a matriz e que a dissolução da fase-G está em curso para esta condição de surto simulado.

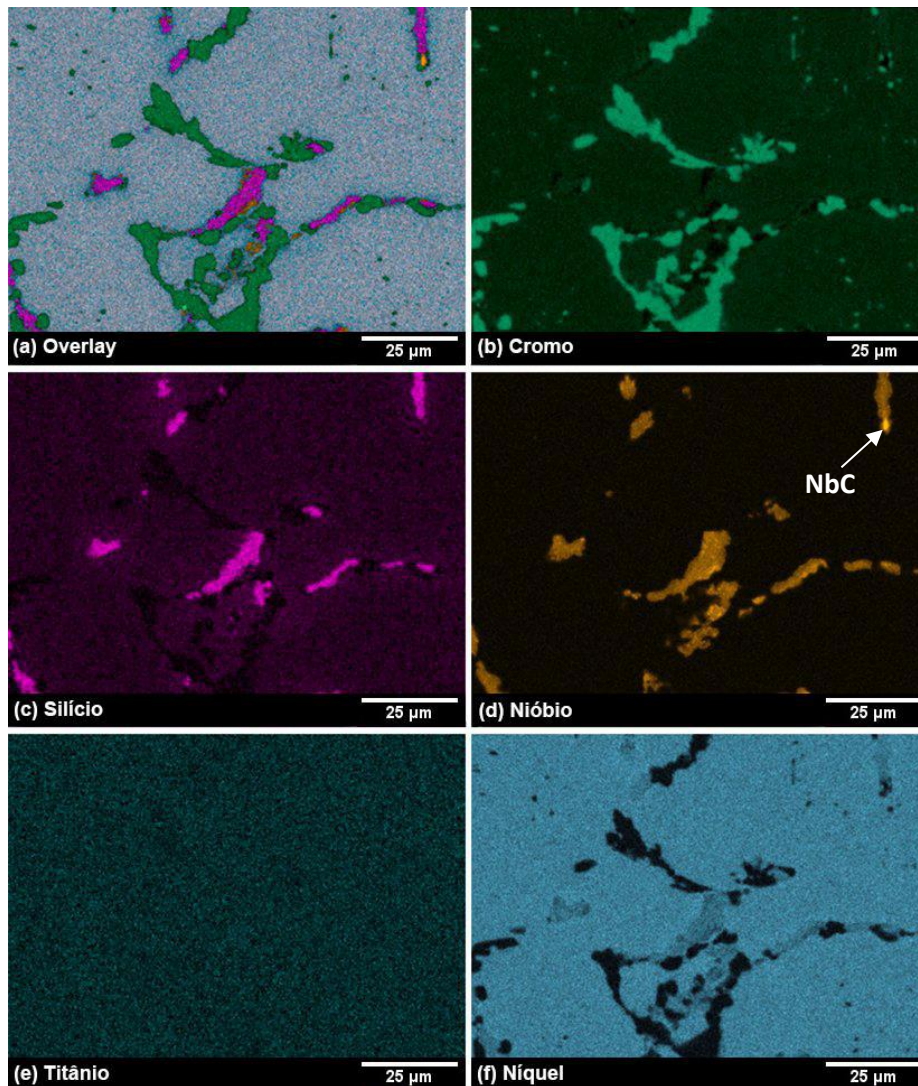


Figura 4.28. Mapeamento de EDS da amostra CPNB1075. (a) *Overlay* do mapeamento dos elementos Cr, Si, Nb, Ti, Ni. (b) Cromo, identificação dos carbetos primários e secundários de cromo. (c) Silício, identificação da presença massiva de fase-G na região interdendrítica. (d) Nióbio, junto ao mapeamento do Si, identifica as regiões contendo fase-G, enquanto as regiões mais brilhantes identificam os carbetos não transformados. (e) Titânio, a ausência deste elemento atesta que toda fase-G presente na amostra tem origem em carbetos do tipo NbC. (f) Níquel, seu empobrecimento na região interdendrítica indica difusão em função da dissolução da fase-G.

4.2.1.5 - Caracterização microestrutural da amostra CPNB1100

A Figura 4.29 apresenta as micrografias obtidas por MEV-ERE da amostra CPNB1100 após simulação de surto a 1100°C. A exemplo da amostra CPNB1075 observa-se, além da matriz, a presença de três fases distintas na região interdendrítica, carbeto de cromo, carbeto de nióbio e fase-G, fases preta, branca e acinzentada respectivamente. Apesar da

temperatura mais alta e da presença do NbC reprecipitado, não é possível observar pelas imagens alterações mais significativas na microestrutura tanto na rede interdendrítica quanto na intradendrítica, quando comparadas à condição de surto simulado à 1075°C.

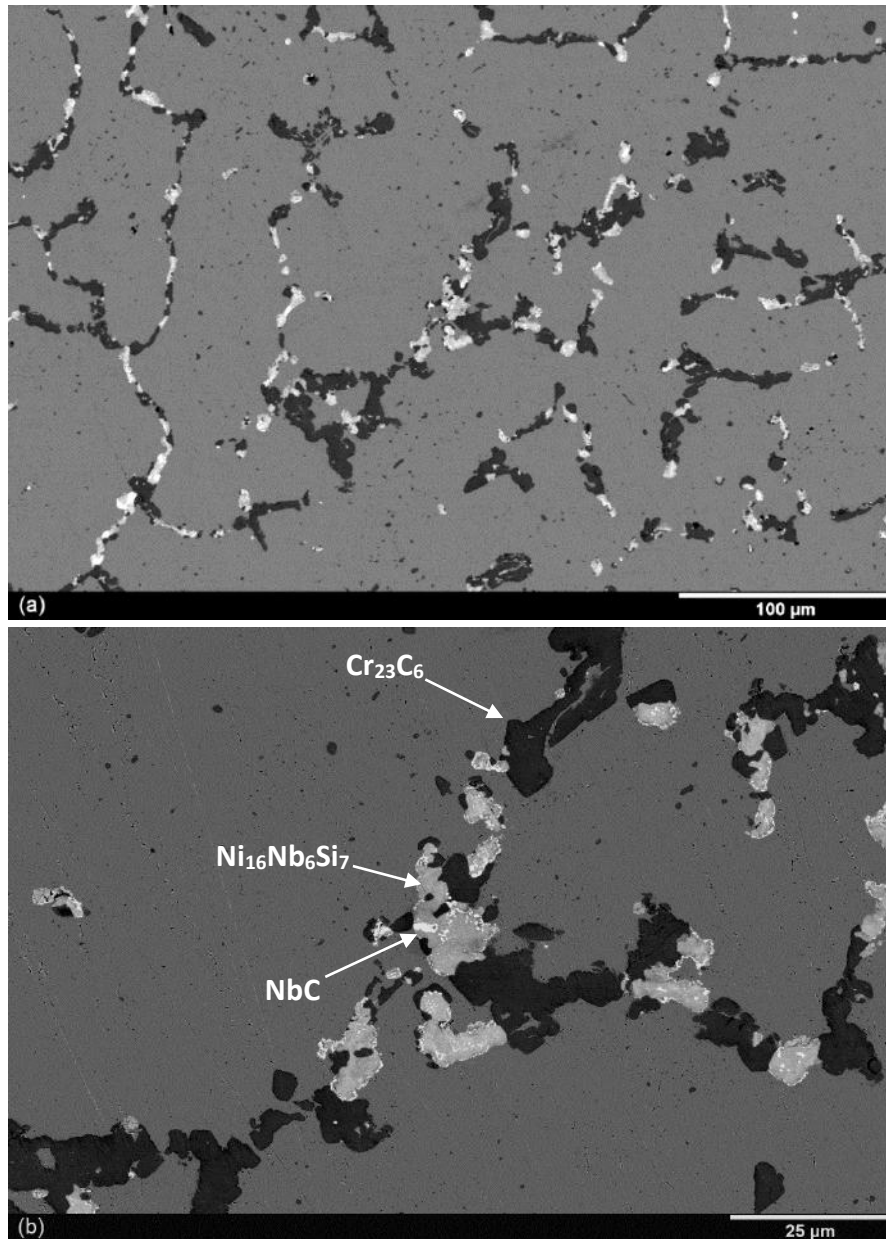


Figura 4.29. Micrografias obtidas por MEV-ERE da amostra CPNB1100. Na região interdendrítica observa-se a presença de carbeto do tipo $Cr_{23}C_6$, pretos, além de carbeto do tipo NbC, brancos, localizados nas extremidades da fase-G, acinzentada, indicando a ocorrência da solubilização desta última e reprecipitação da primeira. Carbeto secundários aparentemente solubilizados apesar da presença de algumas partículas coalescidas.

A Figura 4.30 apresenta o resultado do mapeamento de composição por MEV-EDS da amostra CPNB1100, na mesma região observada na Figura 4.29 (b). Os mapeamentos permitem observar a presença de carbeto primários e secundários de cromo, Figura 4.30 (b) e carbeto de nióbio não transformados, nas regiões mais brilhantes da Figura 4.30 (d). É possível observar que o mapeamento do silício, Figura 4.30 (c), apresenta uma redução

da área ocupada quando comparado ao mapeamento do nióbio e a região adjacente à rede interdendrítica assume uma tonalidade mais intensa, indicando difusão do silício para a matriz e que a dissolução da fase-G está em curso para esta condição de surto simulado.

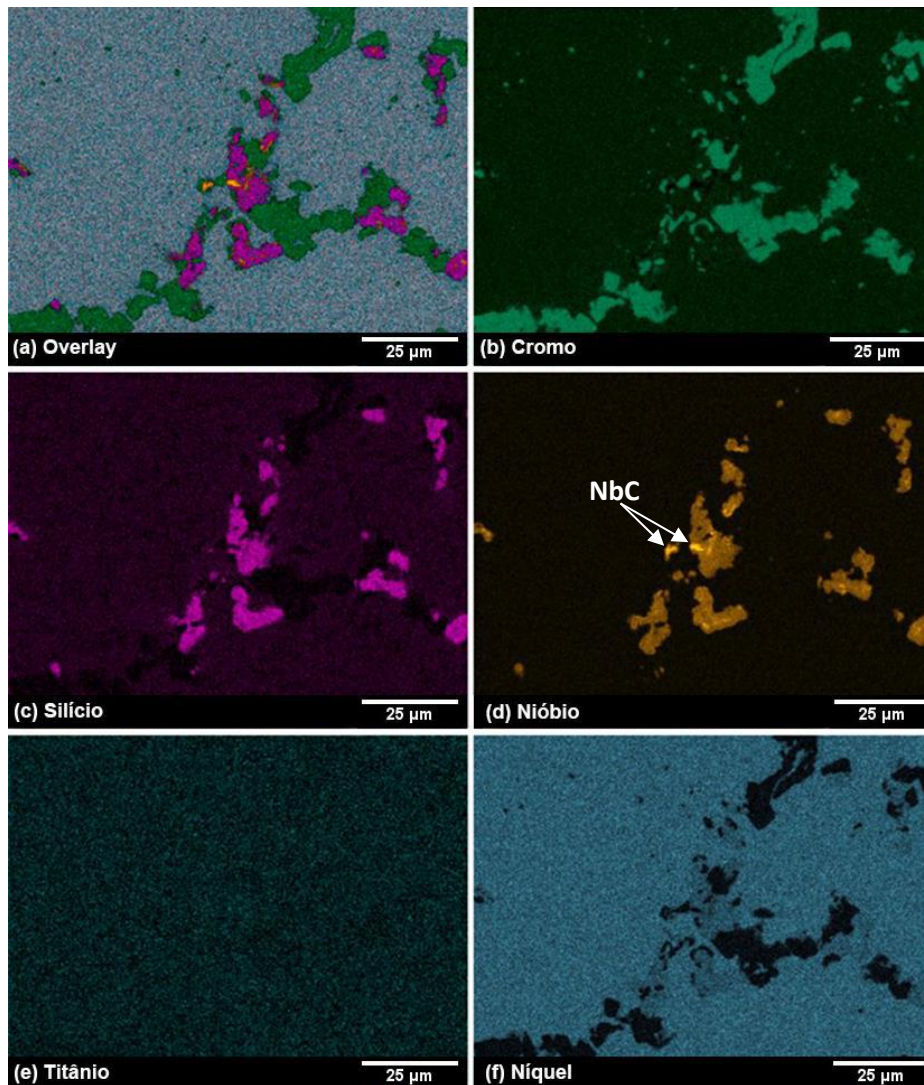


Figura 4.30. Mapeamento de EDS da amostra CPNB1100. (a) *Overlay* do mapeamento dos elementos Cr, Si, Nb, Ti, Ni. (b) Cromo, identificação dos carbetos primários e secundários deste elemento. (c) Silício, identificação da presença massiva de fase-G na região interdendrítica. (d) Nióbio, junto ao mapeamento do Si, identifica as regiões contendo fase-G, enquanto as regiões mais brilhantes identificam os carbetos não transformados. (e) Titânio, a ausência deste elemento atesta que toda fase-G presente na amostra tem origem em carbetos do tipo NbC. (f) Níquel, seu empobrecimento na região interdendrítica indica difusão em função da dissolução da fase-G.

4.2.1.6 - Caracterização microestrutural da amostra CPNB1125

A Figura 4.31 apresenta as micrografias obtidas por MEV-ERE da amostra CPNB1125 após simulação de surto a 1125°C. A exemplo da amostra CPNB1100 observa-se, além da matriz, a presença de três fases distintas na região interdendrítica. Uma fase preta, correspondente aos carbetos de cromo, aparentemente mais refinada nesta condição, enquanto as fases branca e acinzentada, NbC e fase-G respectivamente, indicam que a

dissolução do intermetálico se encontra em um estágio mais avançado quando comparado às condições anteriores, sobretudo pelo aumento progressivo da fração volumétrica do NbC reprecipitado sobre as áreas onde até então estava presente a fase-G. Na matriz, como esperado, observa-se que a solubilização da precipitação secundária aparentemente aumenta com a temperatura, apesar da presença de algumas partículas mais coalescidas.

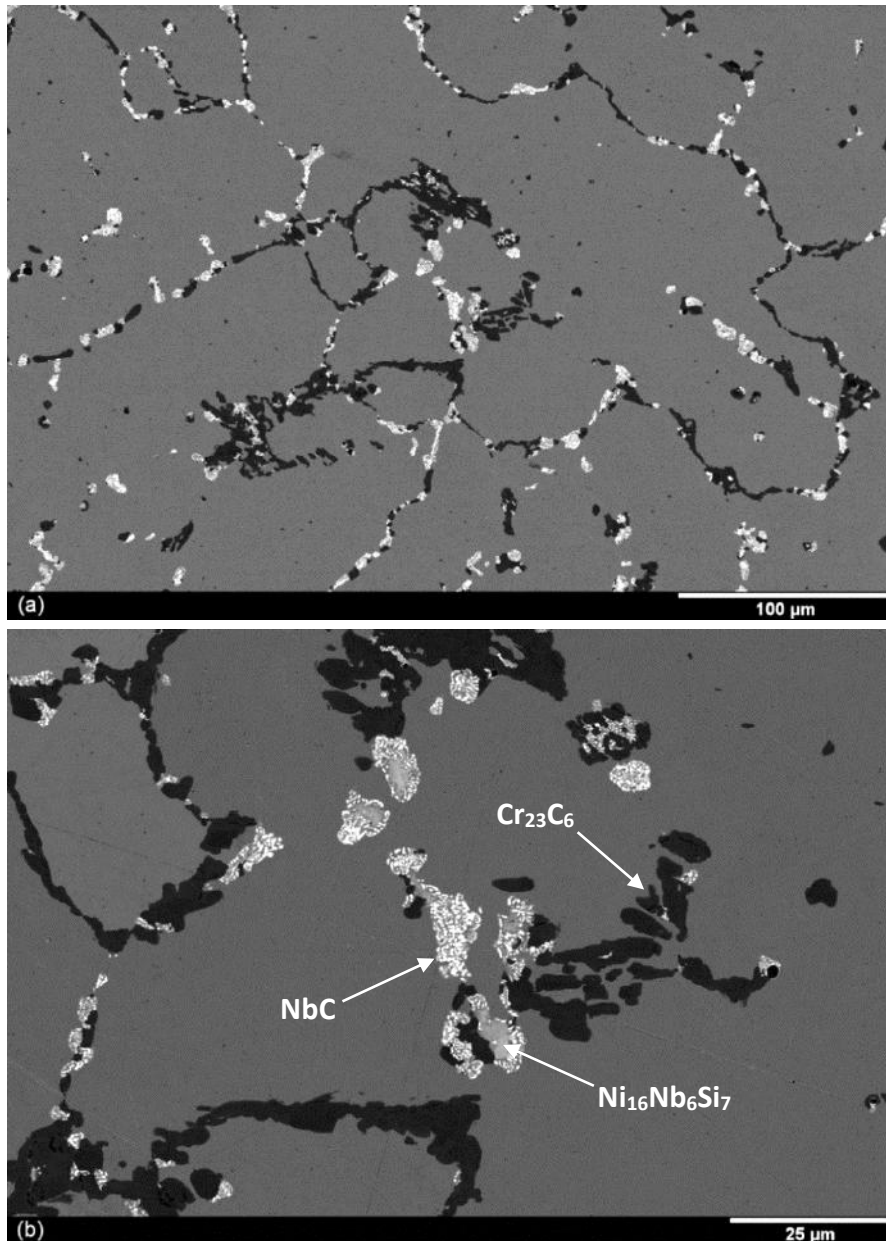


Figura 4.31. Micrografias obtidas por MEV-ERE da amostra CPNB1125. Na região interdendrítica observa-se a presença de carbeto do tipo $Cr_{23}C_6$, pretos, além de carbeto do tipo NbC, brancos, localizados nas extremidades da fase-G, acinzentada, indicando a ocorrência da solubilização desta última e reprecipitação da primeira. Carbeto secundários sensivelmente solubilizados apesar da presença de algumas partículas coalescidas.

A Figura 4.32 apresenta o resultado do mapeamento de composição por MEV-EDS da amostra CPNB1125, na mesma região observada na Figura 4.31 (b). Os mapeamentos permitem observar a presença de carbeto primários de cromo, Figura 4.32 (b) e carbeto

de nióbio reprecipitados, nas regiões mais brilhantes da Figura 4.32 (d). É possível observar que o mapeamento do silício, Figura 4.32 (c), apresenta uma sensível redução da área ocupada quando comparado ao mapeamento do nióbio e a região adjacente à rede interdendrítica assume uma tonalidade mais intensa, indicando difusão do silício para a matriz e que a dissolução da fase-G está em curso para esta condição de surto.

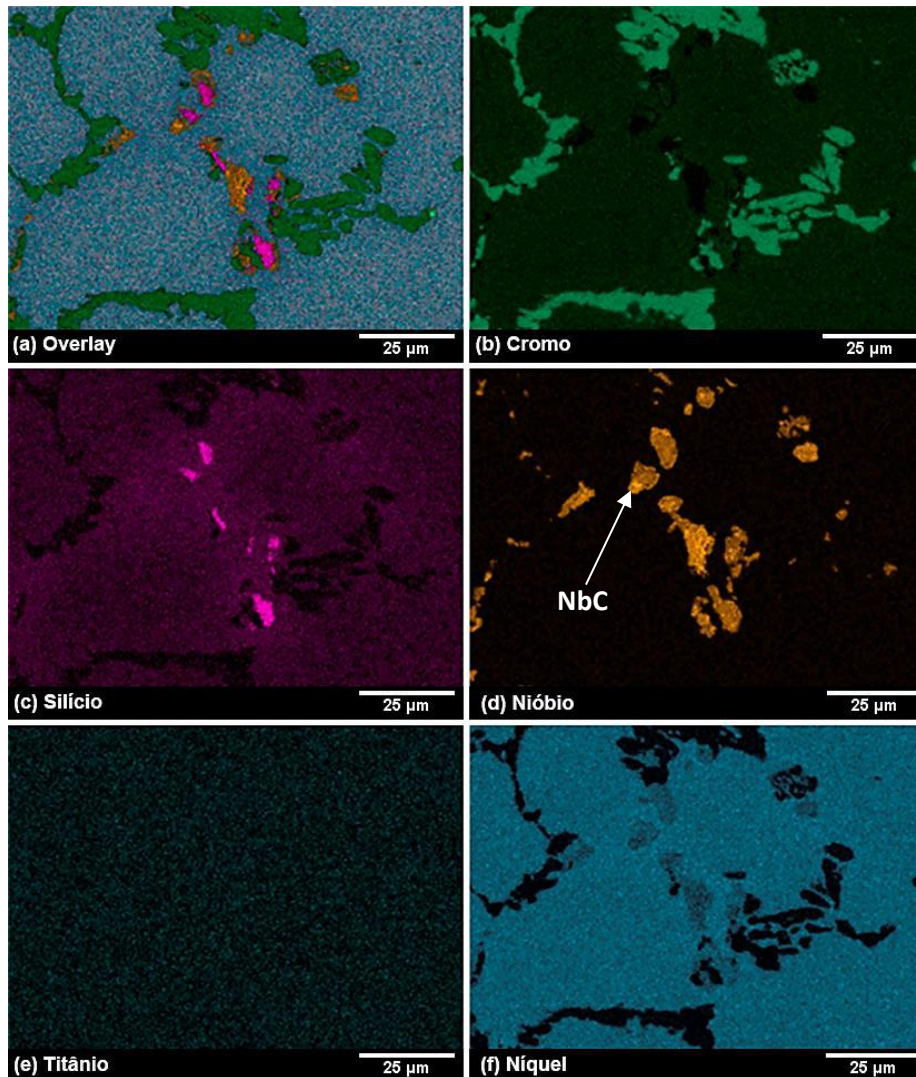


Figura 4.32. Mapeamento de EDS da amostra CPNB1125. (a) *Overlay* do mapeamento dos elementos Cr, Si, Nb, Ti, Ni e Fe. (b) Cromo, identificação dos carbetos primários deste elemento. (c) Silício, identificação da presença de fase-G na região interdendrítica. (d) Nióbio, junto ao mapeamento do Si, identifica as regiões contendo fase-G, enquanto as regiões mais brilhantes identificam os carbetos não transformados. (e) Titânio, a ausência deste elemento atesta que toda fase-G presente na amostra tem origem em carbetos do tipo NbC. (f) Níquel, seu empobrecimento na região interdendrítica indica a difusão em função da dissolução da fase-G.

4.2.1.7 - Resultados da amostra CPNB1150 para surto simulado a 1150°C

A Figura 4.33 apresenta as micrografias obtidas por MEV-ERE da amostra CPNB1150 após simulação de surto a 1150°C. A exemplo da amostra CPNB1125 observa-se, além da matriz, a presença de três fases distintas na região interdendrítica. Uma fase preta, correspondente aos carbetos de cromo, aparentemente mais refinada nesta condição,

enquanto as fases branca e acinzentada, NbC e fase-G respectivamente, indicam que a dissolução do intermetálico se encontra em um estágio mais avançado quando comparado às condições anteriores, sobretudo pelo aparente aumento da fração volumétrica do NbC reprecipitado sobre as áreas onde até então estava presente a fase-G. Na matriz, como esperado, se observa que a solubilização está aumentando com a temperatura, contudo alguns poucos carbeto secundários coalescidos ainda estão presentes.

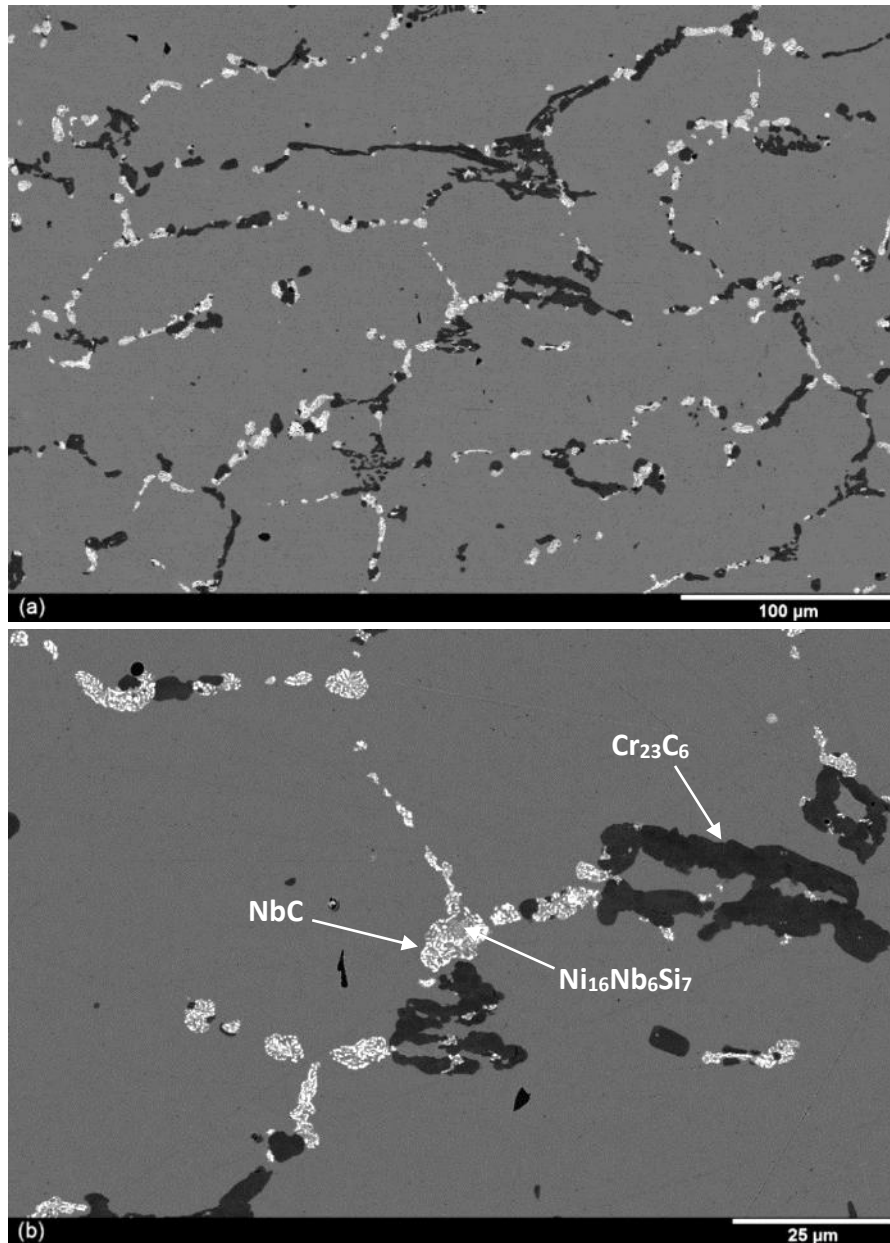


Figura 4.33. Micrografias obtidas por MEV-ERE da amostra CPNB1150. Na região interdendrítica observa-se a presença de carbeto do tipo $Cr_{23}C_6$, pretos, além de carbeto do tipo NbC, brancos, localizados nas extremidades da fase-G, acinzentada, indicando a ocorrência da solubilização desta última e reprecipitação da primeira. Carbeto secundários solubilizados apesar ainda da presença de algumas partículas coalescidas na matriz.

A Figura 4.34 apresenta o resultado do mapeamento de composição obtido por EDS da amostra CPNB1150, na mesma região observada na Figura 4.33 (b). Os mapeamentos

permitem observar a presença de carbeto primários de cromo, Figura 4.34 (b) e carbeto de nióbio reprecipitados, nas regiões mais brilhantes da Figura 4.34 (d). É possível observar que o mapeamento do silício, Figura 4.34 (c), apresenta uma sensível redução da área ocupada quando comparado ao mapeamento do nióbio e a região adjacente à rede interdendrítica assume uma tonalidade mais intensa, indicando difusão do silício para a matriz e que a dissolução da fase-G está em curso para esta condição de surto.

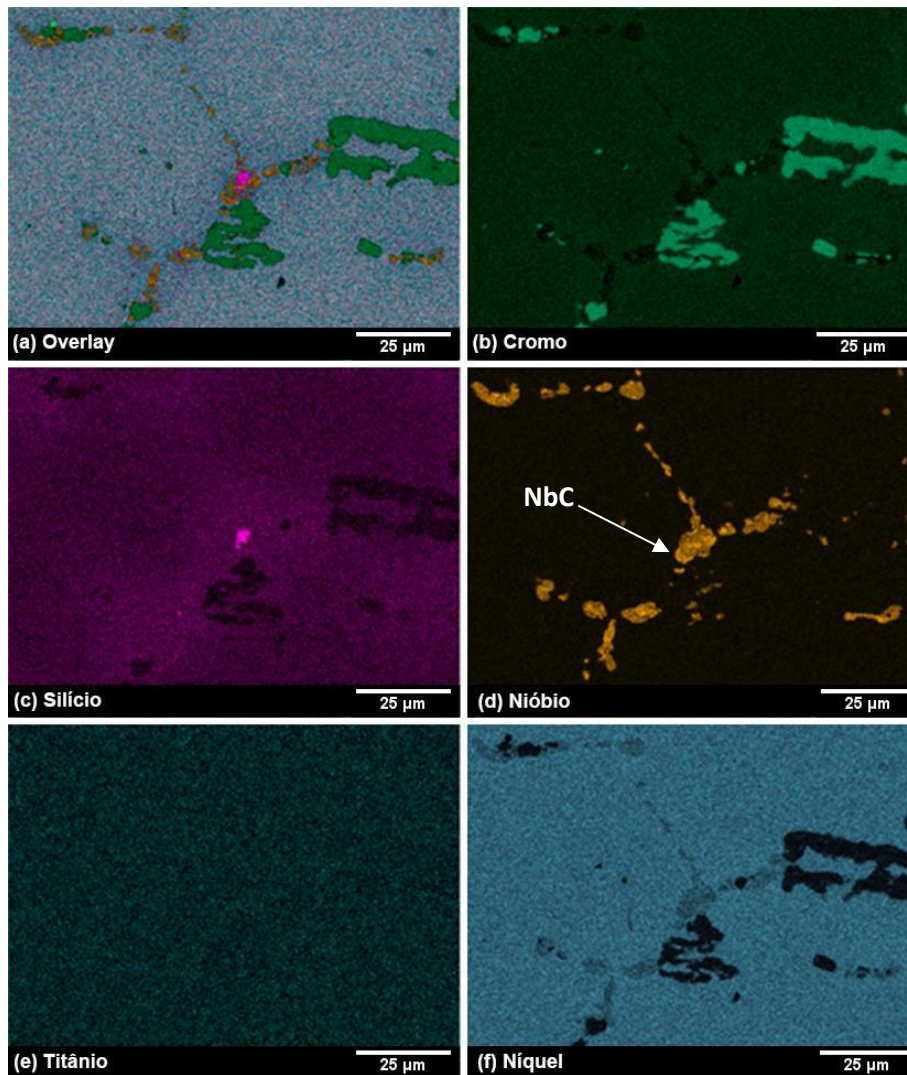


Figura 4.34. Mapeamento de EDS da amostra CPNB1150. (a) *Overlay* do mapeamento dos elementos Cr, Si, Nb, Ti, Ni. (b) Cromo, identificação dos carbeto primários e secundários deste elemento. (c) Silício, identificação da presença de fase-G na região interdendrítica. (d) Nióbio, junto ao mapeamento do Si, identifica as regiões contendo fase-G, enquanto as regiões mais brilhantes identificam os carbeto não transformados. (e) Titânio, a ausência deste elemento atesta que toda fase-G presente na amostra tem origem em carbeto do tipo NbC. (f) Níquel, seu empobrecimento região interdendrítica indica a difusão em função da dissolução da fase-G.

4.2.2 - Caracterização microestrutural da amostra FFSE

A Figura 4.35 apresenta as micrografias obtidas por MO da amostra FFSE, na condição de partida para a simulação, retirada à 3.500 mm da extremidade superior do tubo catalisador. Observa-se, como esperado pela presença do titânio, uma microestrutura

sensivelmente mais refinada quando comparada à amostra CPNB. Presença de carbeto secundários de cromo ao longo da região intradendrítica, cujo tamanho e distribuição permitem classificar essa amostra como no estado V de evolução microestrutural.

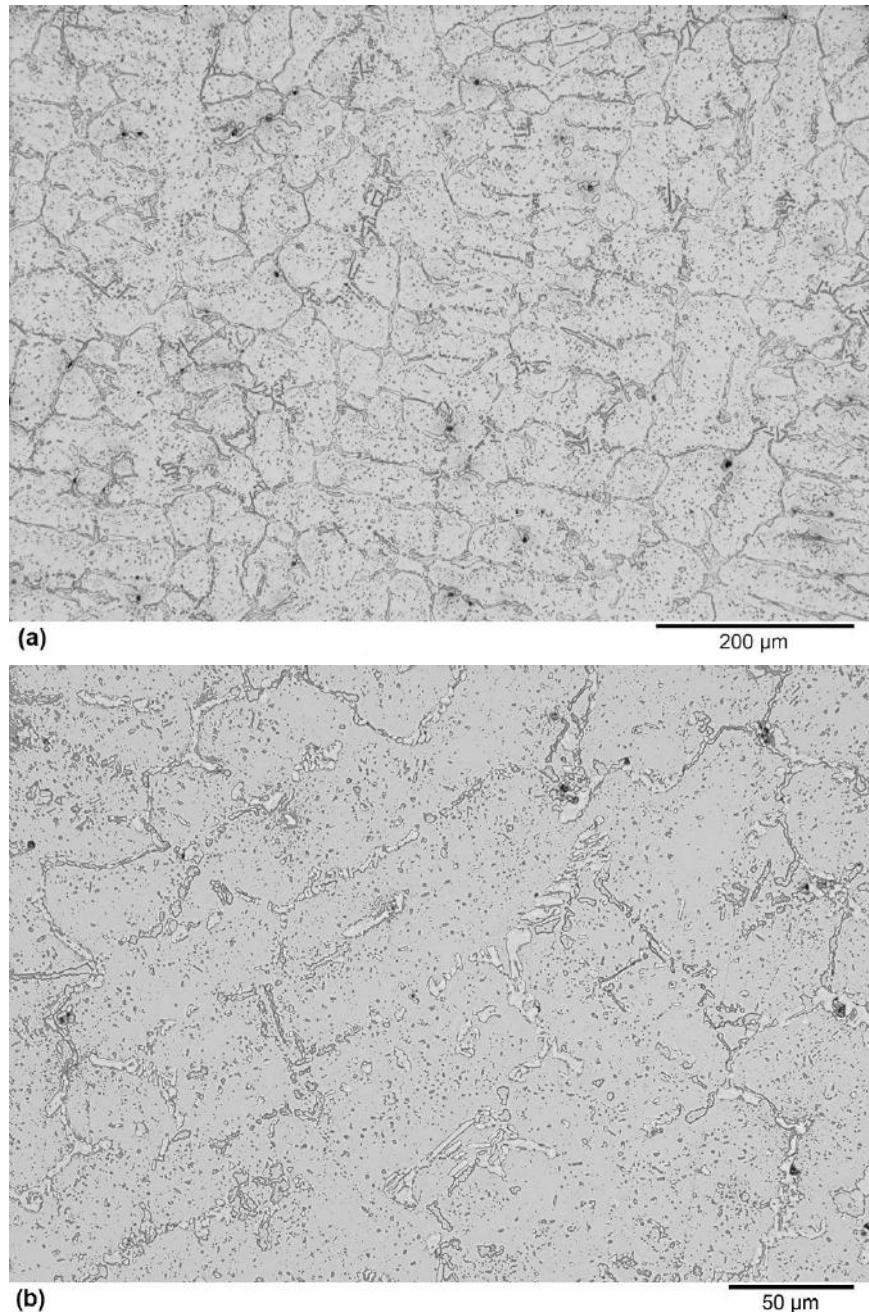


Figura 4.35. Micrografias obtidas por MO da amostra FFSE na condição como recebida. Na rede intradendrítica, observa-se precipitação secundária ligeiramente coalescida. Amostra classificada como estado V de evolução microestrutural. Ataque de submersão em glicerégia.

A Figura 4.36 apresenta as micrografias obtidas por MEV-ERE da amostra FFSE. As imagens permitem observar, além da matriz, a presença de três fases distintas na região interdendrítica. Uma fase preta correspondente aos carbeto de cromo, uma fase acinzentada que, corroborado pelo estado de envelhecimento, corresponde fase-G e uma

fase cinza escuro, distribuída ao centro das partículas de fase-G, que como reportado pela literatura [52], pode ser associada à carbeto com estequiometria (Nb,Ti)C. Na região intradendrítica, como esperado, observa-se a precipitação secundária de carbeto de cromo mais abundante e melhor distribuída quando comparada à amostra CPNB.

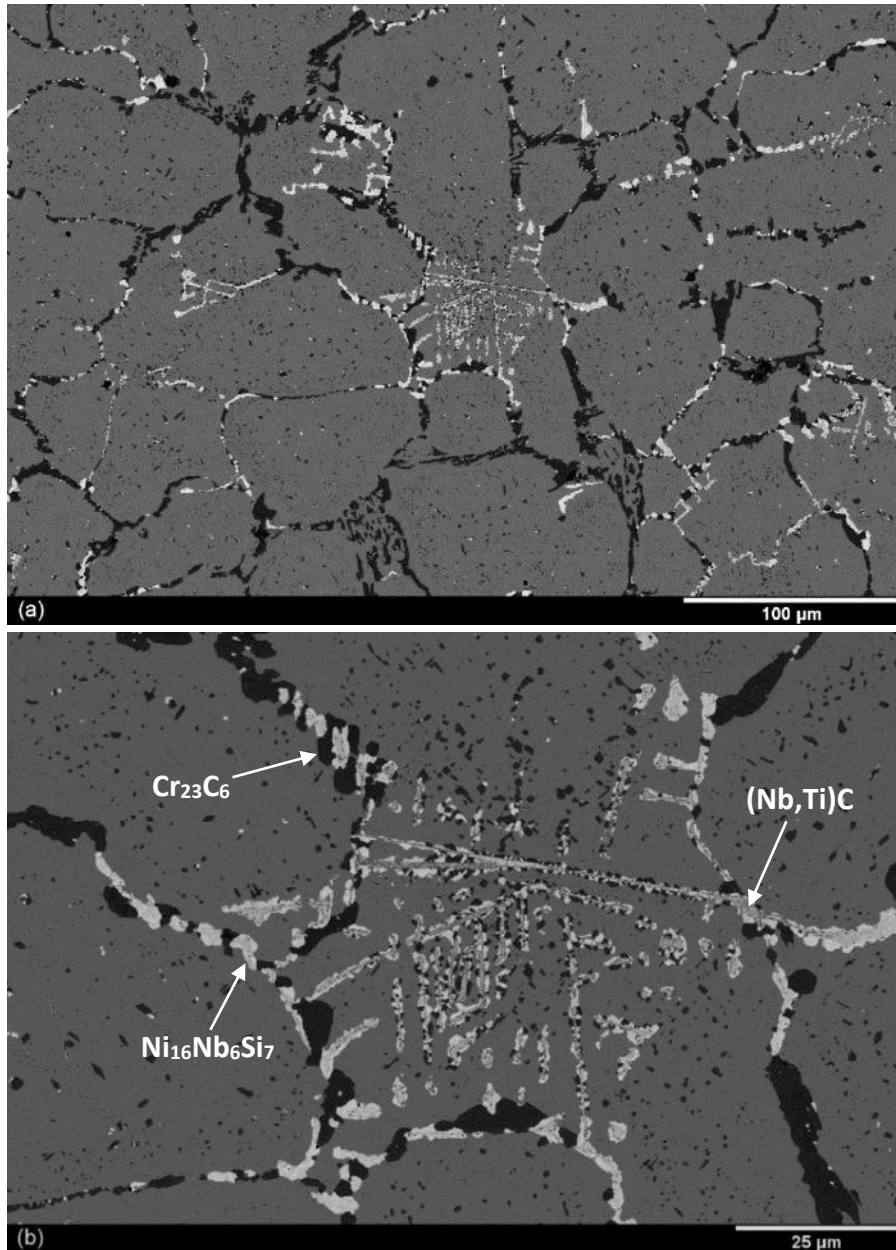


Figura 4.36. Micrografias obtidas por MEV-ERE da amostra FFSE. Na região interdendrítica observa-se a presença de carbeto do tipo Cr₂₃C₆, pretos, fase-G, acinzentados e carbeto do tipo (Nb,Ti)C, cinza escuro. Precipitação secundária coalescida e bem distribuída, típica de um estado V de evolução microestrutural.

Para caracterizar o efeito do titânio na microestrutura nesta composição, foi realizada uma observação em maior aumento as fases presentes na região interdendrítica da amostra FFSE, Figura 4.37. As análises realizadas por MEV-EDS, ponto a ponto, permitiram identificar através de seus espectros característicos, que a fase acinzentada

corresponde à fase-G e a fase cinza escuro aos carbeto de estequiometria (Nb,Ti)C. Essa identificação pode ser realizada pelos picos característicos dos elementos superpostos ao ruído de fundo da matriz e da própria fase-G, Figura 4.37 (c).

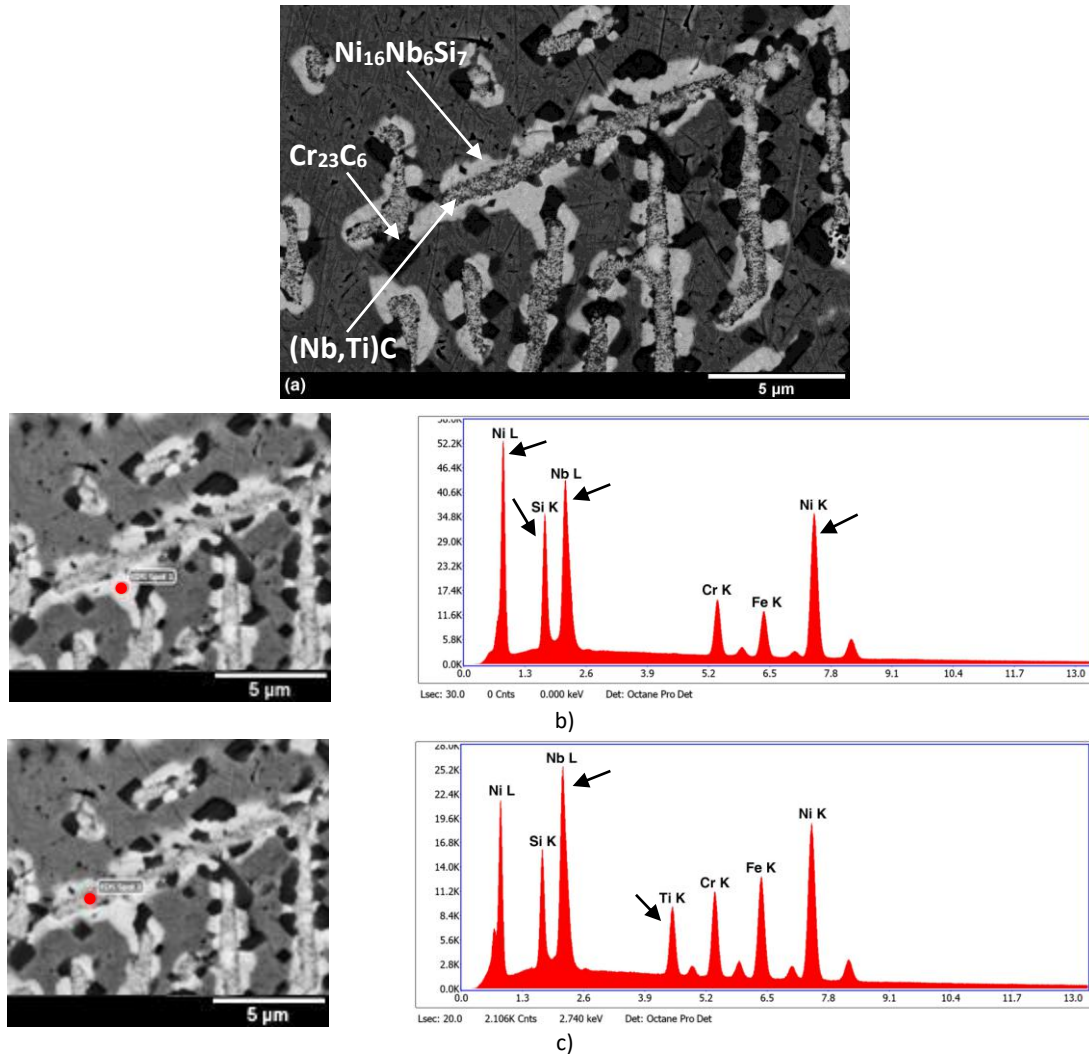


Figura 4.37. Em a), micrografia obtida por MEV-ERE da amostra FFSE na condição de partida. Em b) espectro de EDS característico da fase-G, destacando pelas setas os elementos característicos e em c) espectro característico da fase-G, destacando a presença dos picos do nióbio e do titânio que identificam a presença de uma segunda fase, correspondente aos carbeto do tipo (Nb,Ti)C.

A Figura 4.38 apresenta o resultado do mapeamento de composição obtido por EDS da amostra FFSE, na mesma região observada na Figura 4.36 (b). Como esperado para este estado de evolução microestrutural, nota-se a presença massiva de fase-G nos contornos primários, marcada pelos mapeamentos de silício e nióbio, Figuras 4.38 (c) e (d) respectivamente. O mapeamento também permite observar a presença de carbeto primários e secundários de cromo, Figura 4.38 (b). Evidencia-se ainda a presença de uma região rica em titânio, Figura 4.38 (e), coincidente ao centro das regiões ocupadas pela fase-G e pobres em Ni, Figura 4.38 (f), formada por carbeto do tipo (Nb,Ti)C.

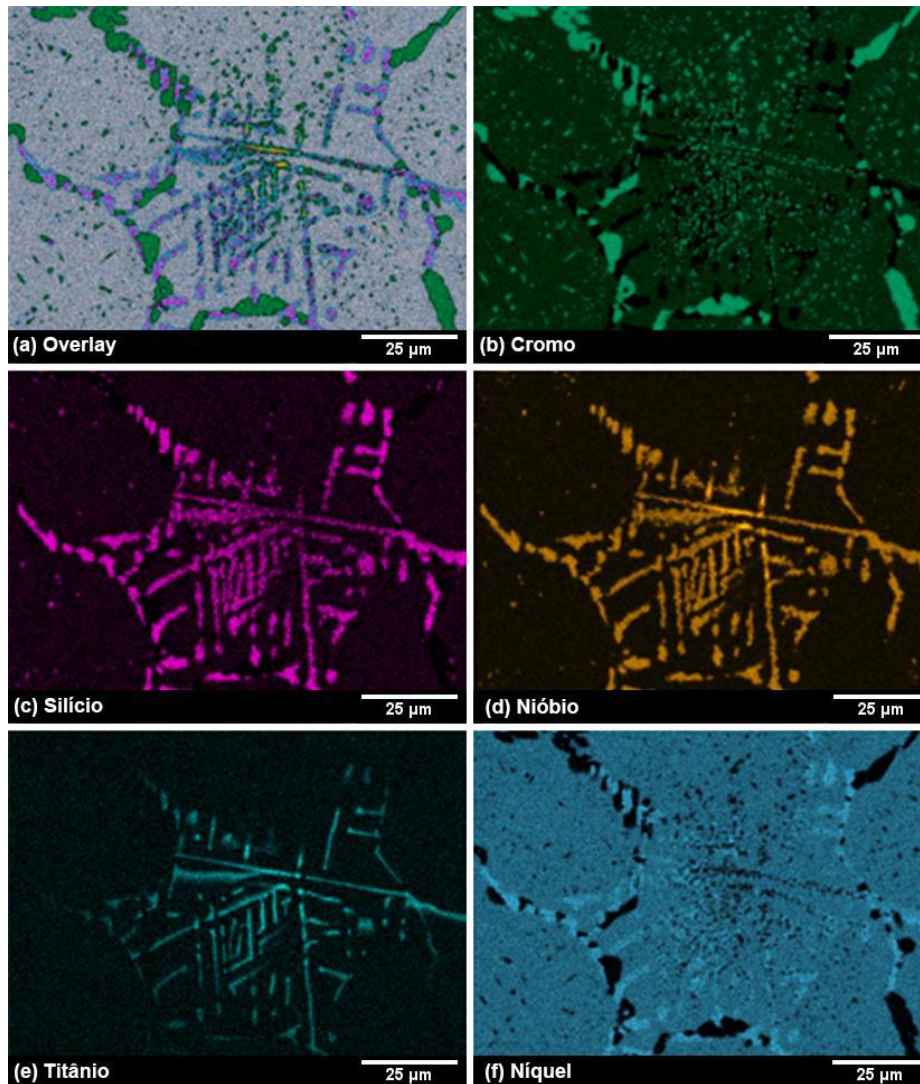


Figura 4.38. Mapeamento de EDS da amostra FFSE. (a) *Overlay* com o mapeamento dos elementos Cr, Si, Nb, Ti, Ni e Fe. (b) Cromo, identificação dos carbetos primários e secundários deste elemento nas regiões inter e intradendrítica, respectivamente. (c) Silício, identificação da presença massiva de fase-G na região interdendrítica. (d) Nióbio, junto ao mapeamento do Si, identifica as regiões contendo fase-G, enquanto as regiões mais brilhantes identificam os carbetos não transformados. (e) Titânio, identificação de carbetos do tipo (Nb,Ti)C. (f) Níquel, o enriquecimento na região interdendrítica denota seu consumo para a formação da fase-G.

4.2.2.1 - Caracterização microestrutural da amostra FFSE1000

A Figura 4.39 apresenta as micrografias obtidas por MEV-ERE da amostra FFSE1000 após simulação de surto a 1000°C. A exemplo da amostra FFSE observa-se, além da matriz, a presença de três fases distintas na região interdendrítica. Uma preta correspondente aos carbetos de cromo, uma acinzentada que, corroborada pelo estado de envelhecimento está associada à fase-G e, uma fase cinza escuro, distribuída ao centro das partículas de fase-G que, como supracitado, pode ser associada ao (Nb,Ti)C. Na matriz, observam-se carbetos secundários aparentemente mais coalescidos frente aos observados na amostra FFSE.

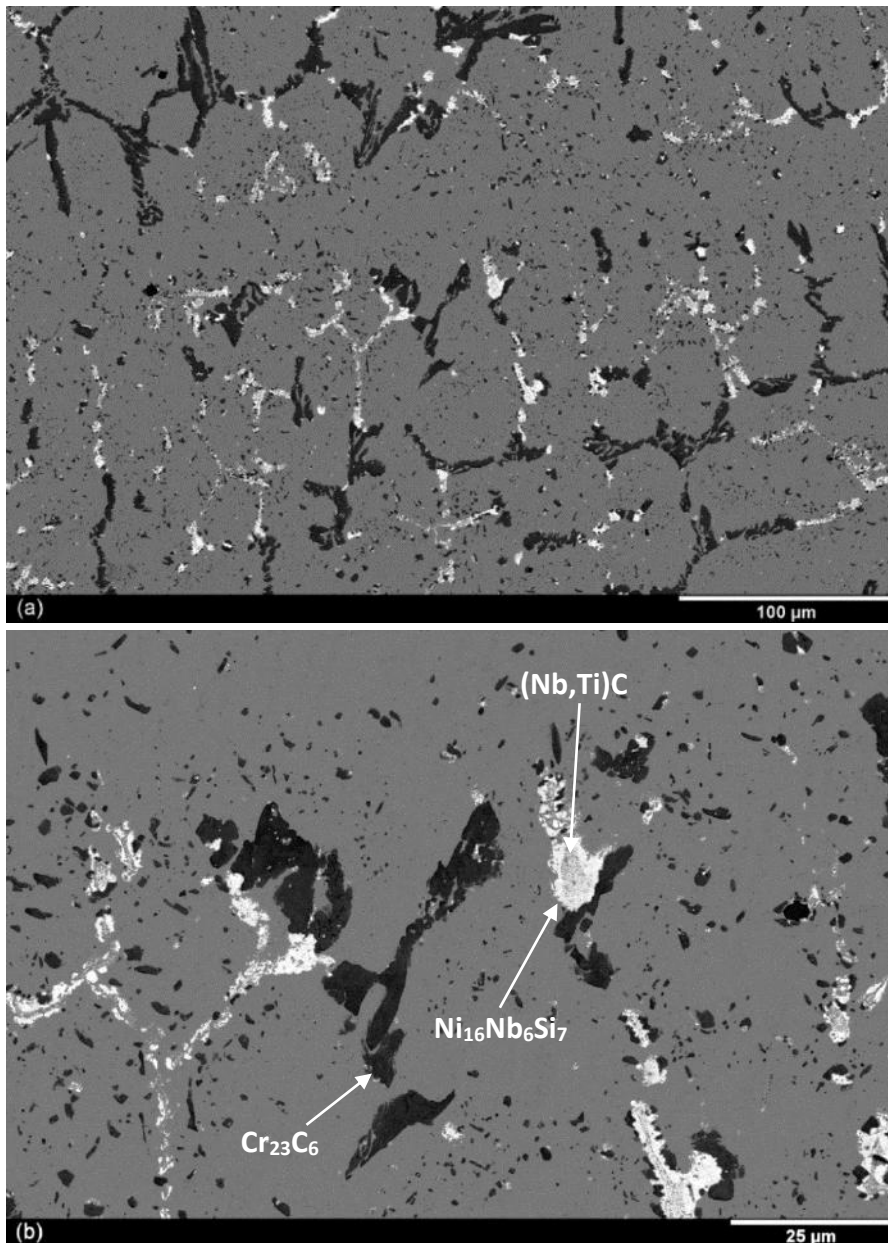


Figura 4.39. Micrografias obtidas por MEV-ERE da amostra FFSE1000 após surto simulado à 1000°C. Na região interdendrítica observa-se a presença de carbetos com estequiometria $Cr_{23}C_6$, pretos, fase-G, acinzentados e carbetos do tipo $(Nb,Ti)C$ não transformados, cinza escuro. Carbetos secundários bem coalescidos, sobretudo quando comparados à amostra FFSE.

A Figura 4.40 apresenta o resultado do mapeamento de composição obtido por EDS da amostra FFSE1000, na mesma região observada na Figura 4.39 (b). A exemplo da amostra FFSE, observa-se uma presença massiva de fase-G na região interdendrítica, marcada pelos mapeamentos de silício, nióbio e níquel, Figuras 4.40 (c), (d) e (f) respectivamente. O mapeamento também permite observar a presença de carbetos primários e secundários de cromo, Figura 4.40 (b). Evidencia-se ainda a presença de uma região rica em titânio, Figura 4.40 (e), coincidente ao centro das regiões ocupadas pela fase-G, correspondente aos carbetos do tipo $(Nb,Ti)C$.

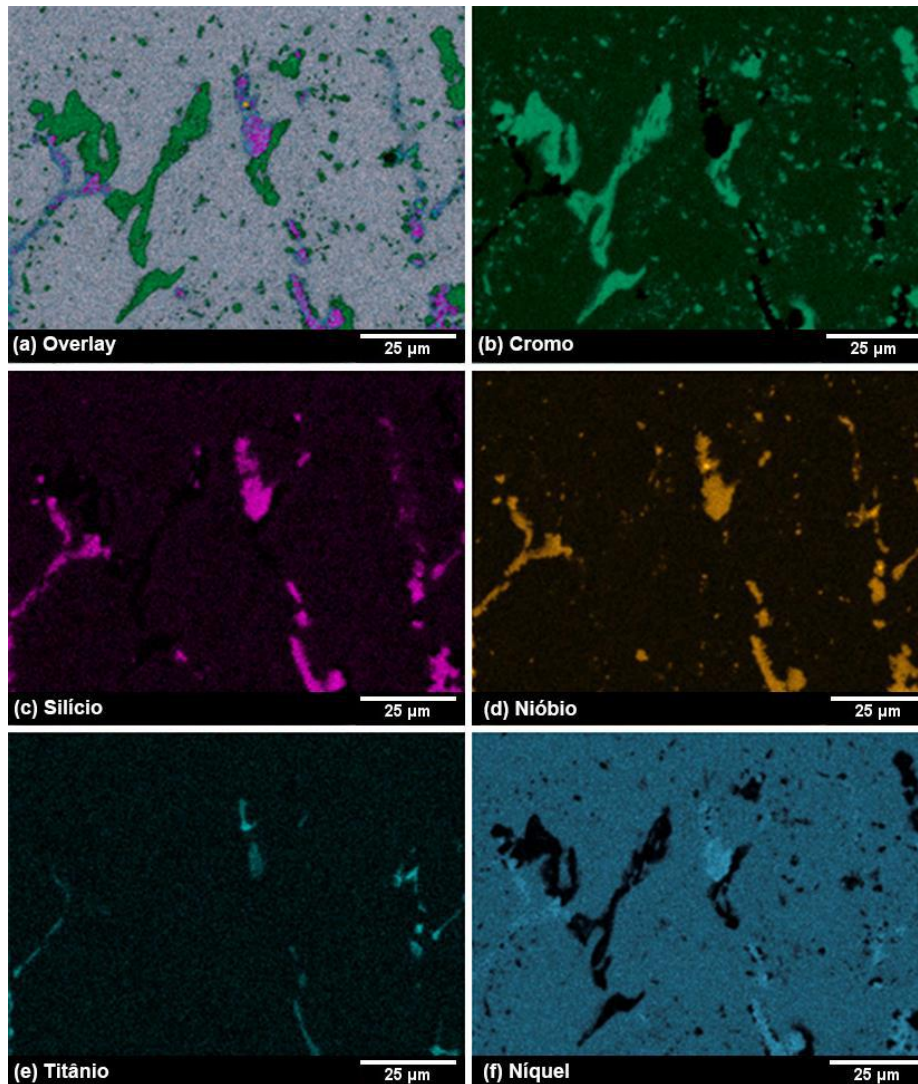


Figura 4.40. Mapeamento de EDS da amostra FFSE1000. (a) *Overlay* com o mapeamento dos elementos Cr, Si, Nb, Ti e Ni. (b) Cromo, identificação dos carbetos primários e secundários deste elemento. (c) Silício, identificação da presença massiva de fase-G na região interdendrítica. (d) Nióbio, junto ao mapeamento do Si, identifica as regiões contendo fase-G, enquanto as regiões mais brilhantes identificam os carbetos não transformados. (e) Titânio, identificação de carbetos do tipo (Nb,Ti)C. (f) Níquel, o enriquecimento na região interdendrítica denota seu consumo para a formação da fase-G.

4.2.2.2 - Caracterização microestrutural da amostra FFSE1025

A Figura 4.41 apresenta as micrografias obtidas por MEV-ERE da amostra FFSE1025 após simulação de surto a 1025°C. A exemplo da amostra FFSE1000 observa-se, além da matriz, a presença de três fases distintas na região interdendrítica. Uma preta, formada por carbeto de cromo, uma acinzentada que, corroborada pelo estado de envelhecimento, está associada à fase-G e uma fase cinza escuro, distribuída ao centro das partículas de fase-G que corresponde aos carbeto do tipo (Nb,Ti)C. Na matriz, observa-se uma aparente progressão do coalescimento dos carbeto secundários sobretudo quando comparados à amostra FFSE.

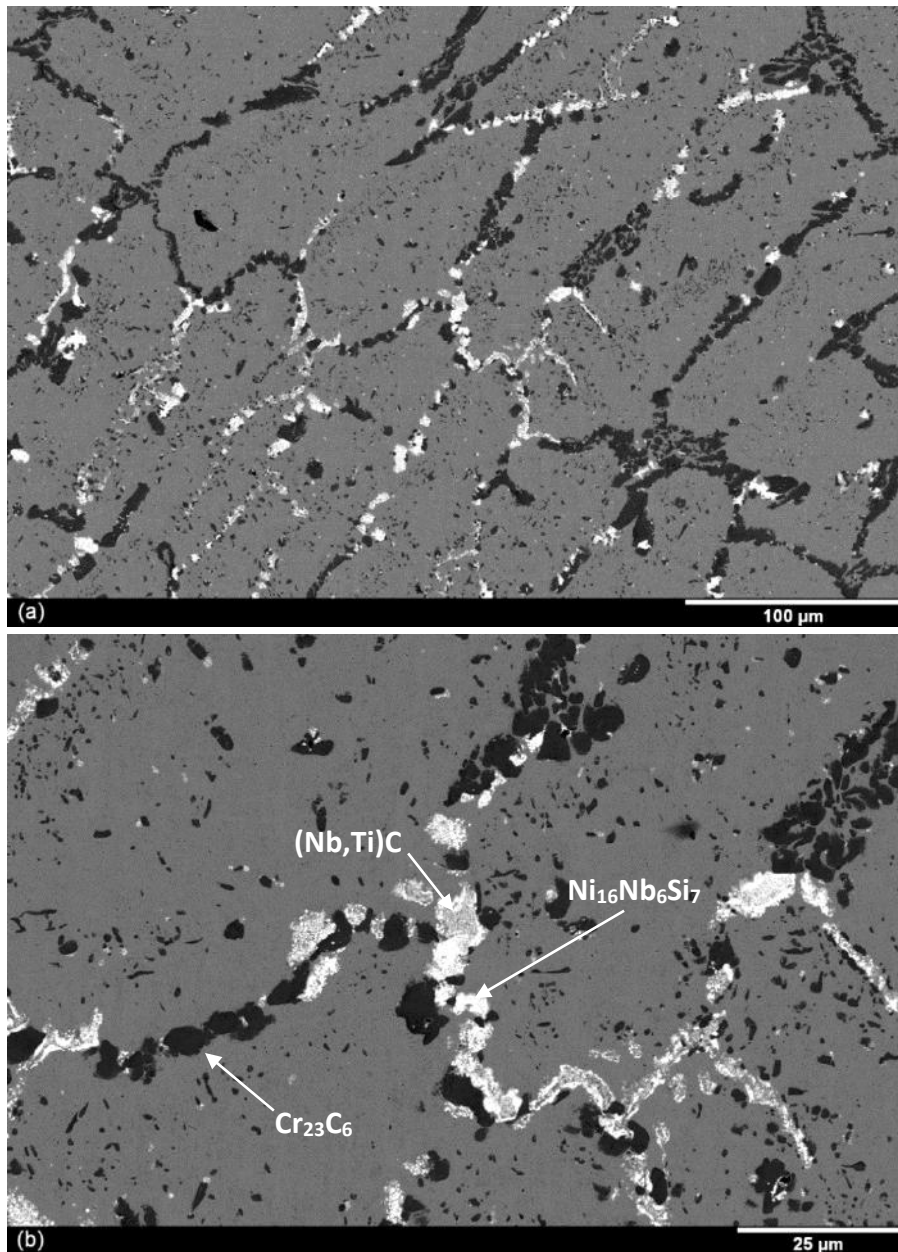


Figura 4.41. Micrografias obtidas por MEV-ERE da amostra FFSE1025 após simulação de surto a 1025°C. Na região interdendrítica observa-se a presença de carbetos com estequiometria $Cr_{23}C_6$, pretos, fase-G, acinzentados e carbetos do tipo (Nb,Ti)C não transformados, cinza escuro. Carbetos secundários bem coalescidos, sobretudo quando comparados à amostra FFSE.

A Figura 4.42 apresenta o resultado do mapeamento de composição obtido por EDS da amostra FFSE1025, na mesma região vista na Figura 4.41 (b). A exemplo da amostra FFSE1000, observa-se uma presença massiva de fase-G na região interdendrítica, marcada pelos mapeamentos de silício, nióbio e níquel, Figuras 4.42 (c), (d) e (f) respectivamente. O mapeamento também permite observar a presença de carbetos primários e secundários de cromo, Figura 4.42 (b). Evidencia-se a presença de uma região rica em titânio, Figura 4.42 (e), coincidente ao centro das regiões ocupadas pela fase-G, correspondente aos carbetos do tipo (Nb,Ti)C.

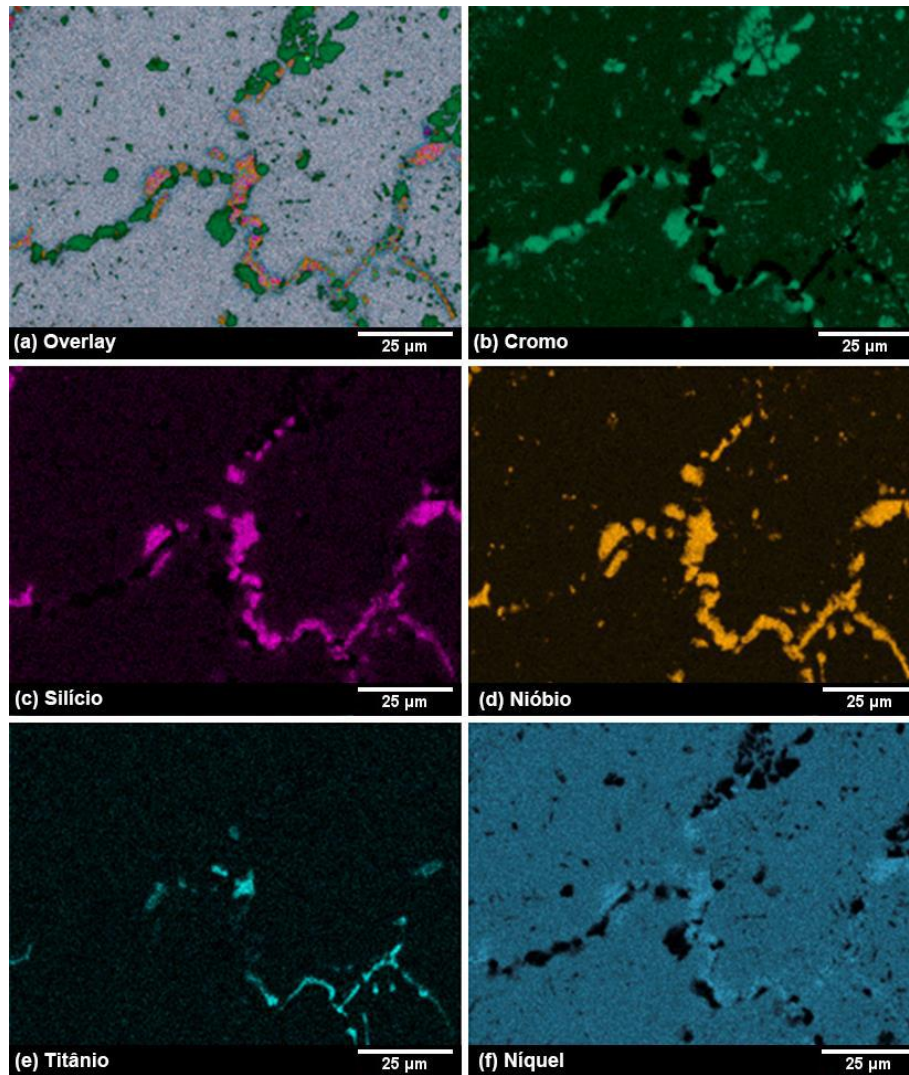


Figura 4.42. Mapeamento de EDS da amostra FFSE1025. (a) *Overlay* com o mapeamento dos elementos Cr, Si, Nb, Ti, Ni e Fe. (b) Cromo, identificação dos carbetos primários e secundários deste elemento. (c) Silício, identificação da presença massiva de fase-G na região interdendrítica. (d) Nióbio, junto ao mapeamento do Si, identifica as regiões contendo fase-G, enquanto as regiões mais brilhantes identificam os carbetos não transformados. (e) Titânio, identificação de carbetos do tipo (Nb,Ti)C. (f) Níquel, o enriquecimento na região interdendrítica denota seu consumo para a formação da fase-G.

4.2.2.3 - Caracterização microestrutural da amostra FFSE1050

A Figura 4.43 apresenta as micrografias obtidas por MEV-ERE da amostra FFSE1050 após simulação de surto a 1050°C. Ao contrário do relatado para as condições anteriores de simulação, nesta amostra observa-se a presença de quatro fases distintas na região interdendrítica. Uma fase preta, correspondente aos carbetos de cromo, uma fase acinzentada, massiva, correspondente à fase-G ainda não dissolvida e uma branca com morfologia de pequenas partículas fragmentadas, que corresponde ao NbC reprecipitado. Por fim, observa-se ainda uma fase cinza escuro, distribuída ao centro das regiões contendo a fase-G e NbC reprecipitados, composta por carbetos do tipo (Nb,Ti)C. Destaca-se ainda a aparente solubilização dos carbetos secundários para esta condição de simulação de surto.

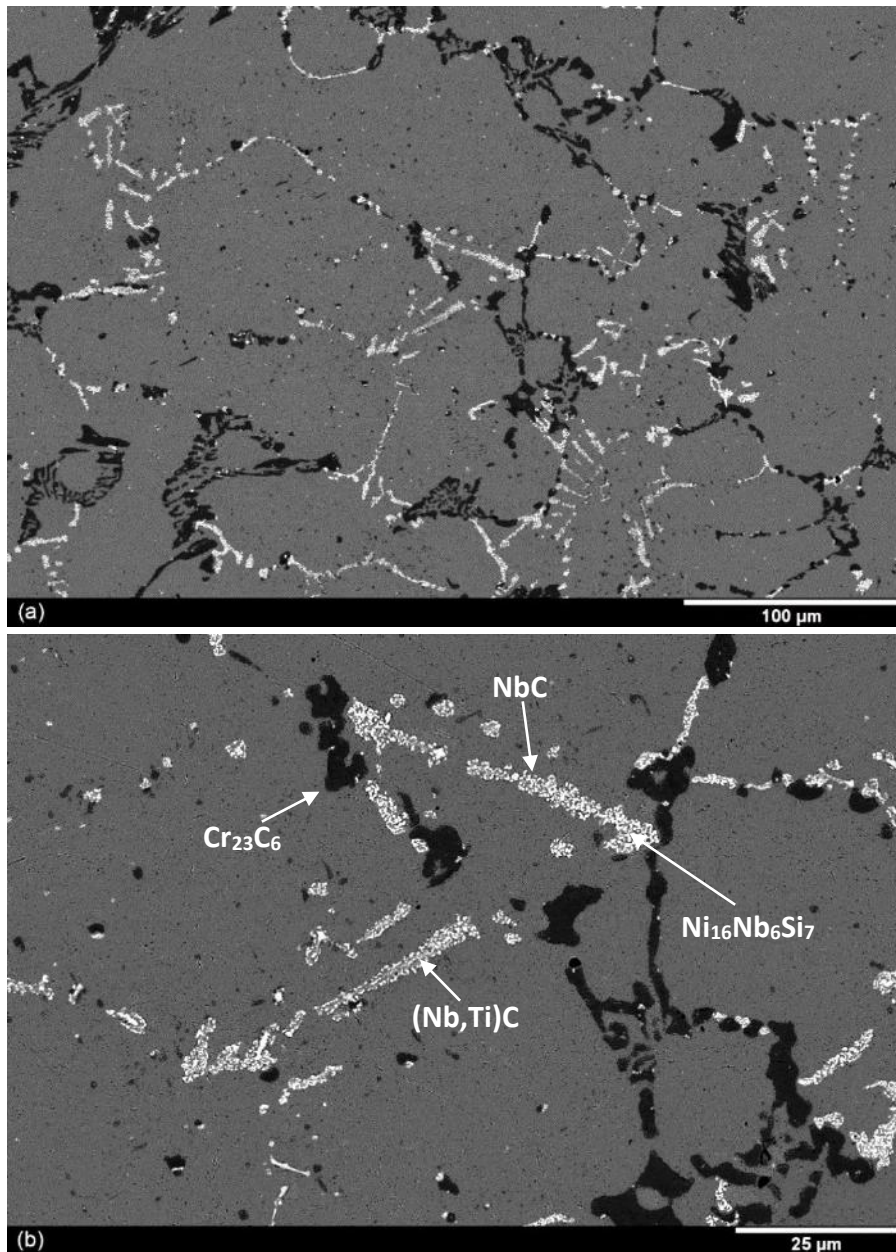


Figura 4.43. Micrografias obtidas por MEV-ERE da amostra FFSE1050. Na região interdendrítica observa-se a presença de carbetos do tipo Cr_{23}C_6 , pretos. Na região antes ocupada pela fase-G, apesar da presença de algumas partículas massivas desta fase, acinzentadas, observam-se predominantemente carbetos do tipo NbC reprecipitados, brancos, onde, ao centro, se observam carbetos finos de estequiometria $(\text{Nb,Ti})\text{C}$, em cinza escuro. Carbeto secundários sensivelmente solubilizados apesar da presença de algumas partículas coalescidas.

A Figura 4.44 apresenta o resultado do mapeamento de composição obtido por EDS da amostra FFSE1050, na mesma região observada na Figura 4.43 (b). Os mapeamentos permitem observar a presença de carbeto primários e secundários de cromo, Figura 4.44 (b) e carbeto de nióbio reprecipitados nas regiões mais brilhantes da Figura 4.44 (d). Observa-se ainda no mapeamento do silício, Figura 4.44 (c), há uma sensível redução da área ocupada quando comparado ao mapeamento do nióbio e a região adjacente à rede interdendrítica assume uma tonalidade mais intensa, indicando difusão deste elemento

para a matriz e que a dissolução da fase-G está em curso nesta condição de surto simulado. Destaca-se que a presença das regiões ricas em titânio, Figura 4.44 (e), correspondentes aos carbeto de estequiometria $(Nb,Ti)C$, não foram alteradas pela dissolução da fase-G continuando coincidentes ao centro das áreas antes ocupadas por esta fase.

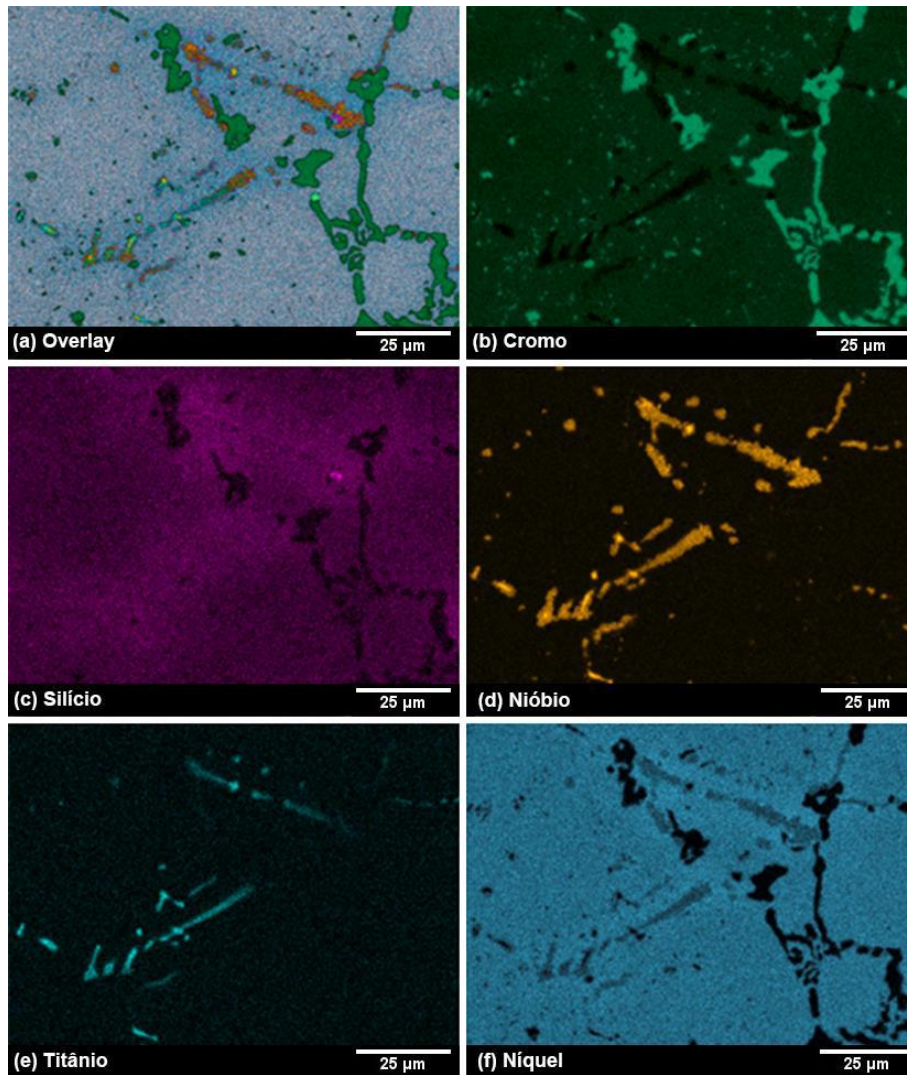


Figura 4.44. Mapeamento de EDS da amostra FFSE1050. (a) *Overlay* com o mapeamento dos elementos Cr, Si, Nb, Ti, Ni e Fe. (b) Cromo, identificação dos carbeto primários e secundários deste elemento. (c) Silício, identificação da presença de fase-G na região interdendrítica. (d) Nióbio, junto ao mapeamento do Si, identifica as regiões contendo fase-G, enquanto as regiões mais brilhantes identificam os carbeto de nióbio reprecipitados. (e) Titânio, identificação de carbeto do tipo $(Nb,Ti)C$. (f) Níquel, seu empobrecimento região interdendrítica indica a difusão em função da dissolução da fase-G.

A Figura 4.45 apresenta os resultados obtidos através da análise por MEVT para a amostra FFSE1050 onde, na região interdendrítica, foi selecionada uma área na região interdendrítica para corte através da técnica MEV-FIB. A Figura 4.45 (b) apresenta a imagem obtida por campo claro, enquanto as demais apresentam os mapeamentos de composição química da área em estudo, onde cabe destacar que este foi realizado com um aumento 300 vezes maior do que aquele visto na Figura 4.44. Observam-se, além da

presença de carbeto de cromo, Figura 4.45 (c), carbeto de nióbio reprecipitados, apresentando morfologia fragmentada, Figura 4.45 (e), e entremeados a estes, carbeto finos com estequiometria (Nb,Ti)C, não transformados durante o envelhecimento, Figura 4.45 (f). Destaca-se ainda a presença do silício concentrado na região interdendrítica após a dissolução da fase-G, Figura 4.45 (d).

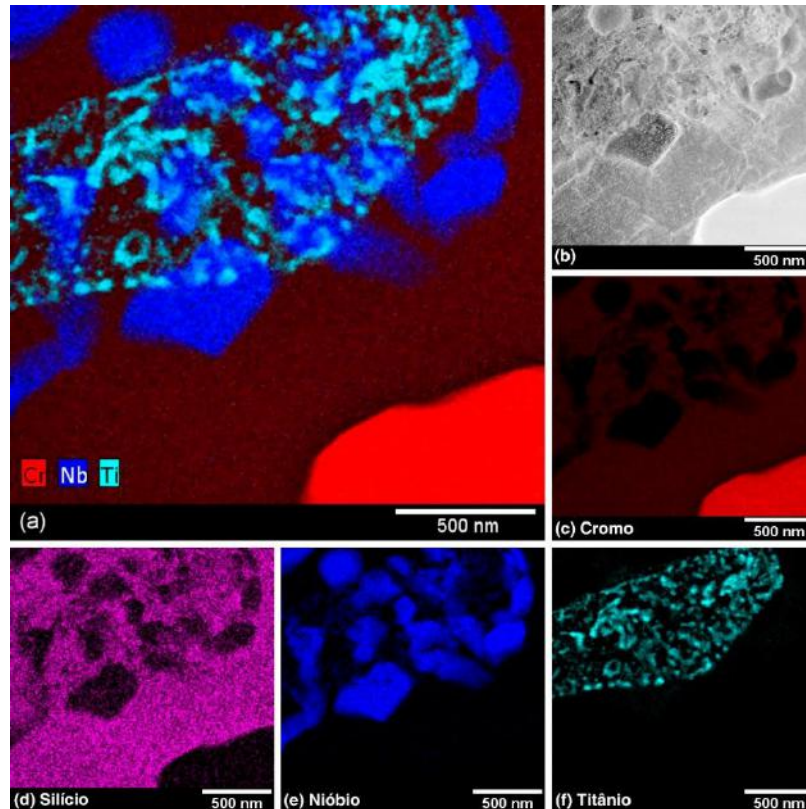


Figura 4.45. Amostra FFSE1050, em (a) *Overlay* do mapeamento dos elementos Cr, Nb e Ti. Em (b) micrografia obtida por MEV-T em campo claro do corte obtido por FIB na região interdendrítica. (c) Cromo, identificação das regiões onde predomina carbeto deste elemento. (d) Silício, presente na região interdendrítica após a solubilização da fase-G. (e) Nióbio, identificação da presença de carbeto reprecipitados após simulação de surto. (f) Titânio, identificação de carbeto do tipo (Nb,Ti)C não transformados durante o envelhecimento em serviço.

4.2.2.4 - Caracterização microestrutural da amostra FFSE1075

A Figura 4.46 apresenta as micrografias obtidas por MEV-ERE da amostra FFSE1075 após simulação de surto a 1075°C. A exemplo da amostra FFSE1050 observa-se, além da matriz, a presença de quatro fases distintas na região interdendrítica. Uma fase preta, correspondente aos carbeto de cromo, uma branca, composta de pequenas partículas fragmentadas, que correspondem ao NbC reprecipitado e uma acinzentada, formada pela fase-G não dissolvida. Por fim, observa-se ainda uma fase bem fina, cinza escuro, ao centro das regiões contendo fase-G e carbeto de nióbio reprecipitados, correspondente aos carbeto do tipo (Nb,Ti)C. Destaca-se ainda a presença de carbeto secundários de cromo bem coalescidos na matriz para esta condição de surto simulado.

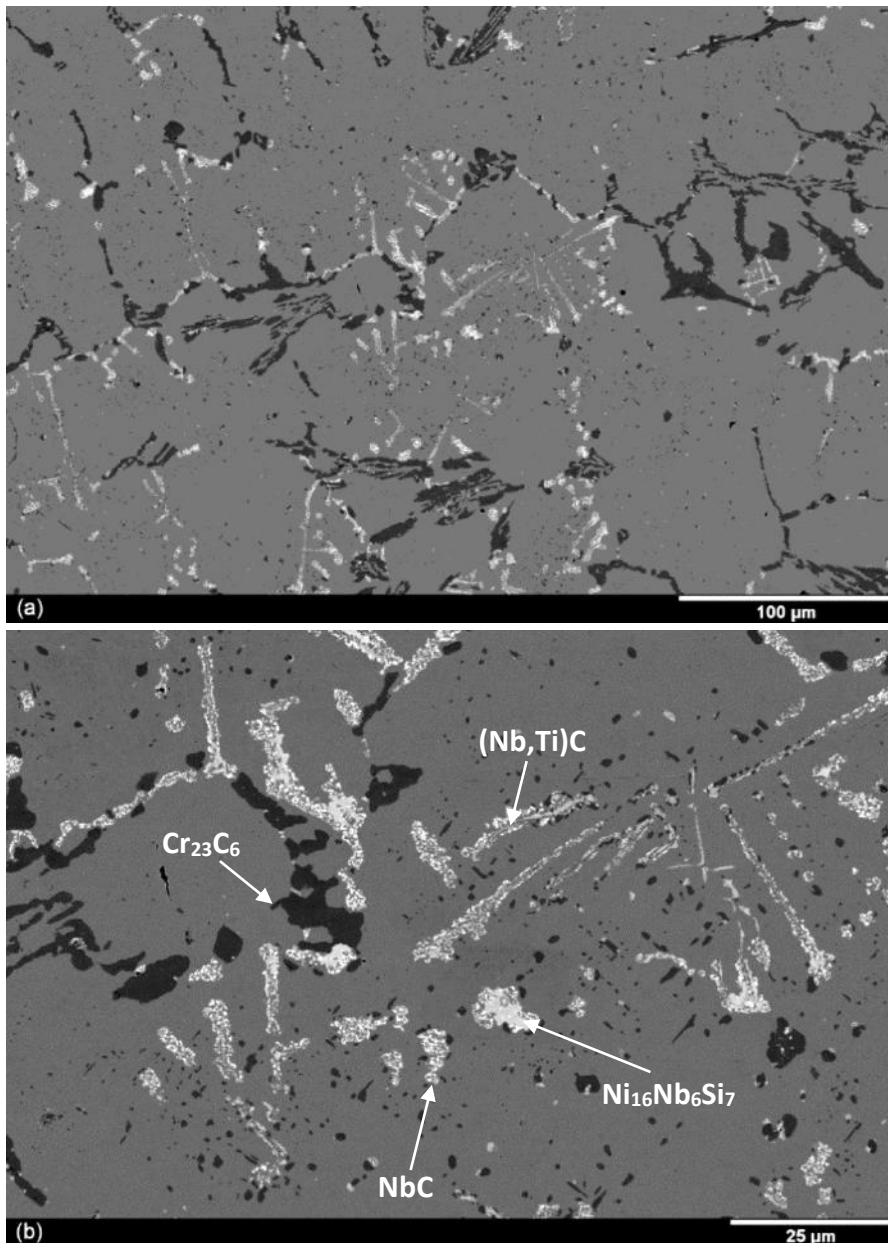


Figura 4.46. Micrografias obtidas por MEV-ERE da amostra FFSE1075. Na região interdendrítica observa-se a presença de carbetos do tipo Cr_{23}C_6 , pretos. Na região antes ocupada pela fase-G, apesar da presença de algumas partículas massivas desta fase, acinzentadas, se observam predominantemente carbetos NbC reprecipitados, brancos, onde, ao centro, se observam carbetos finos de estequiometria $(\text{Nb},\text{Ti})\text{C}$, cinza escuro. Carbeto secundários parcialmente solubilizados apesar da presença de algumas partículas coalescidas.

A Figura 4.47 apresenta o resultado do mapeamento de composição obtido por EDS da amostra FFSE1075, na mesma região observada na Figura 4.46 (b). Os mapeamentos permitem observar a presença de carbeto primários e secundários de cromo, Figura 4.47 (b) e carbeto de nióbio reprecipitados nas regiões mais brilhantes da Figura 4.47 (d). Observa-se ainda no mapeamento do silício, Figura 4.47 (c), há uma sensível redução da área ocupada quando comparado ao mapeamento do nióbio e a região adjacente à rede interdendrítica assume uma tonalidade mais intensa, indicando difusão deste elemento para a matriz e que a dissolução da fase-G está em curso nesta condição de surto simulado.

Destaca-se que a presença das regiões ricas em titânio, Figura 4.47 (e), correspondentes aos carbeto de estequiometria $(Nb,Ti)C$, não foram alteradas pela dissolução da fase-G continuando coincidentes ao centro das áreas antes ocupadas por esta fase.

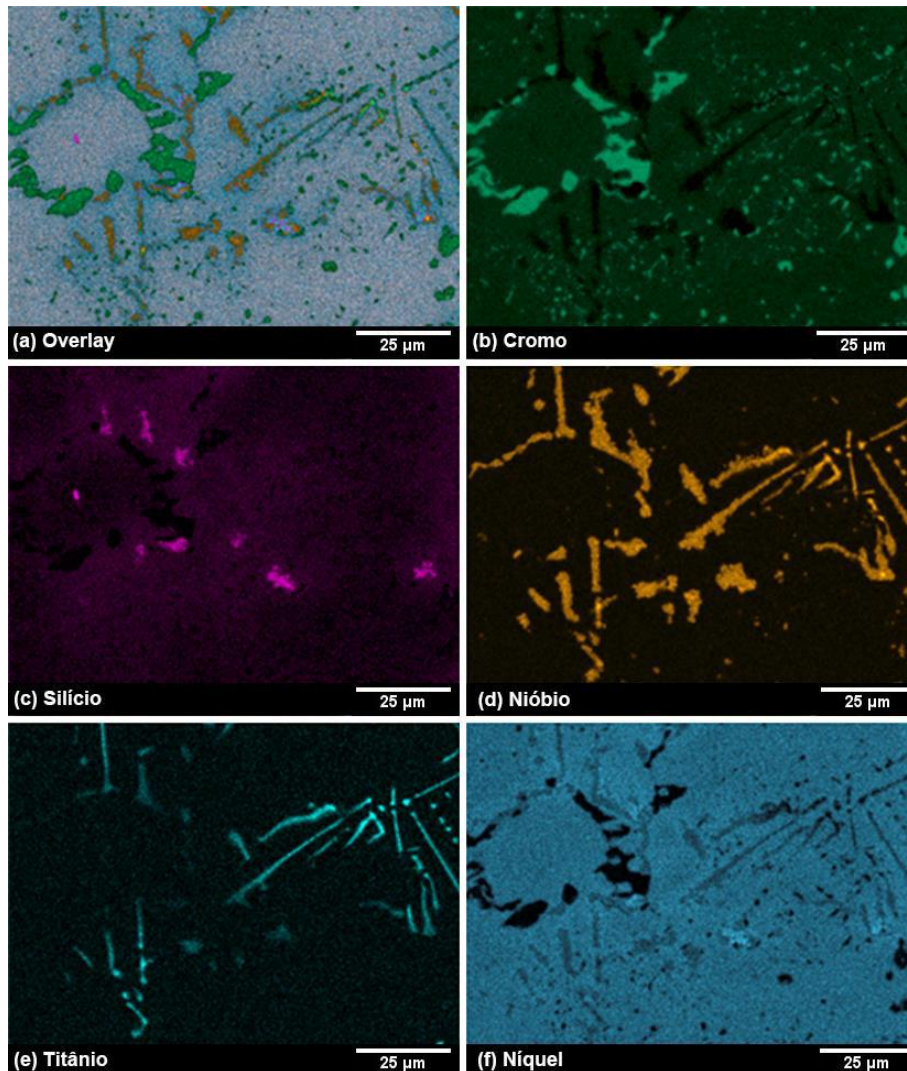


Figura 4.47. Mapeamento de EDS da amostra FFSE1075. (a) *Overlay* com o mapeamento dos elementos Cr, Si, Nb, Ti, Ni e Fe. (b) Cromo, identificação dos carbeto primários e secundários deste elemento. (c) Silício, identificação da presença de fase-G na região interdendrítica. (d) Nióbio, junto ao mapeamento do Si, identifica as regiões contendo fase-G, enquanto as regiões mais brilhantes identificam os carbeto de nióbio reprecipitados. (e) Titânio, identificação de carbeto do tipo $(Nb,Ti)C$. (f) Níquel, seu empobrecimento região interdendrítica indica a difusão em função da dissolução da fase-G.

4.2.2.5 - Caracterização microestrutural da amostra FFSE1100

A Figura 4.48 apresenta as micrografias obtidas por MEV-ERE da amostra FFSE1100 após simulação de surto a $1100^{\circ}C$. A exemplo da amostra FFSE1075 observa-se, além da matriz, a presença de quatro fases distintas na região interdendrítica. Uma fase preta, correspondente aos carbeto de cromo, uma branca, composta de pequenas partículas fragmentadas, que corresponde ao NbC reprecipitado e uma acinzentada, formada pela fase-G ainda não dissolvida. Por fim, observa-se ainda uma fase bem fina, cinza escuro, ao

centro das regiões contendo fase-G e carbeto de nióbio reprecipitados, composta por carbeto do tipo (Nb,Ti)C. Destaca-se ainda a presença de carbeto secundário de cromo bem coalescidos na matriz para esta condição de surto.

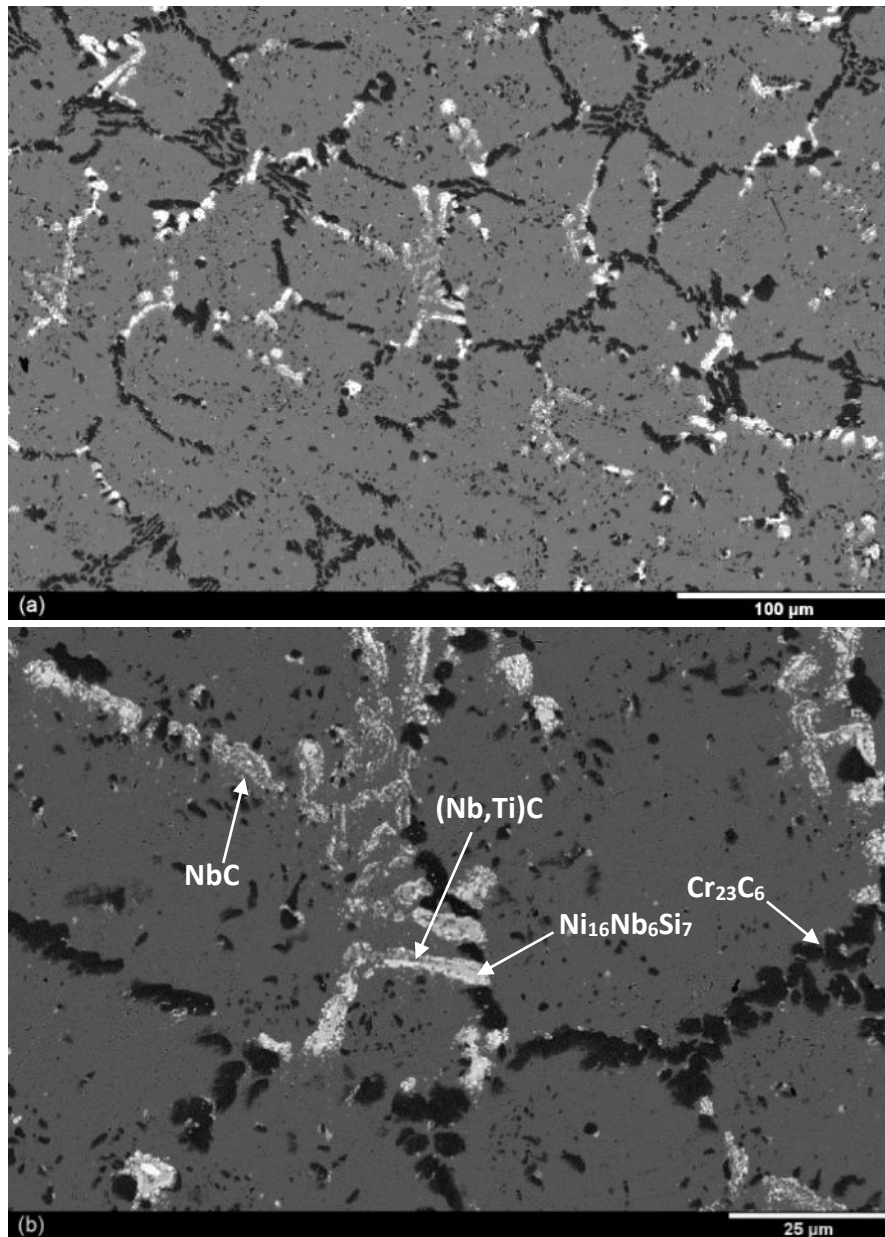


Figura 4.48. Micrografias obtidas por MEV-ERE da amostra FFSE1100. Na região interdendrítica observa-se a presença de carbeto do tipo Cr₂₃C₆, pretos. Na região antes ocupada pela fase-G, apesar da presença de algumas partículas massivas desta fase, acinzentadas, se observam predominantemente carbeto NbC reprecipitados, brancos, onde, ao centro, se observam carbeto finos de estequiometria (Nb,Ti)C, cinza escuro. Carbeto secundário parcialmente solubilizados apesar da presença de algumas partículas coalescidas.

A Figura 4.49 apresenta o resultado do mapeamento de composição obtido por EDS da amostra FFSE1100, na mesma região observada na Figura 4.48 (b). Os mapeamentos permitem observar a presença de carbeto primários e secundários de cromo, Figura 4.49 (b) e carbeto de nióbio reprecipitados nas regiões mais brilhantes da Figura 4.49 (d). No mapeamento do silício, Figura 4.49 (c), há uma nítida redução da área ocupada pelas

partículas ricas neste elemento quando comparado ao mapeamento do nióbio e a região adjacente à rede interdendrítica assume uma tonalidade mais intensa, indicando difusão do silício para a matriz e que a dissolução da fase-G está em curso para esta condição. Destaca-se que a presença das regiões ricas em titânio, Figura 4.49 (e), correspondentes aos carbeto de estequiometria (Nb,Ti)C, não foram alteradas pela dissolução da fase-G, continuando coincidentes ao centro das áreas antes ocupadas por esta fase.

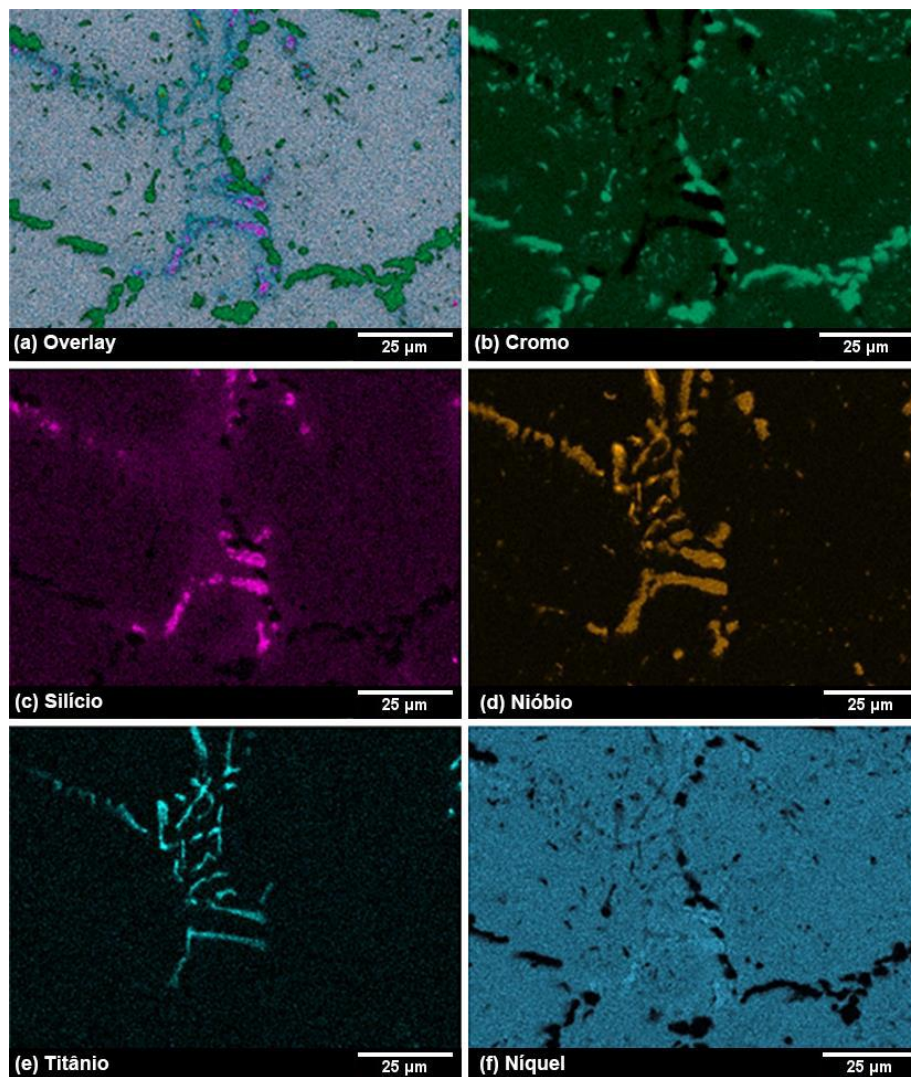


Figura 4.49. Mapeamento de EDS da amostra FFSE1100. (a) *Overlay* com o mapeamento dos elementos Cr, Si, Nb, Ti, Ni e Fe. (b) Cromo, identificação dos carbeto primários e secundários deste elemento. (c) Silício, identificação da presença de fase-G na região interdendrítica. (d) Nióbio, junto ao mapeamento do Si, identifica as regiões contendo fase-G, enquanto as regiões mais brilhantes identificam os carbeto de nióbio reprecipitados. (e) Titânio, identificação de carbeto do tipo (Nb,Ti)C. (f) Níquel, seu empobrecimento região interdendrítica indica a difusão em função da dissolução da fase-G.

4.2.2.5 - Caracterização microestrutural da amostra FFSE1125

A Figura 4.50 apresenta as micrografias obtidas por MEV-ERE da amostra FFSE1125 após simulação de surto a 1125°C. Diferentemente da amostra FFSE1100 observa-se, além da matriz, a presença de três fases distintas na região interdendrítica. Uma fase preta,

correspondente aos carbeto de cromo, uma branca, composta de pequenas partículas fragmentadas, que correspondem ao NbC reprecipitado. Apesar da ausência da fase-G, ainda observa-se uma fase bem fina correspondente aos carbeto do tipo (Nb,Ti)C, cinza escuro, ao centro das regiões contendo, nesta condição, apenas carbeto de nióbio reprecipitados. Destaca-se ainda a presença de carbeto secundários de cromo aparentemente mais coalescidos quando comparados à amostra FFSE1100.

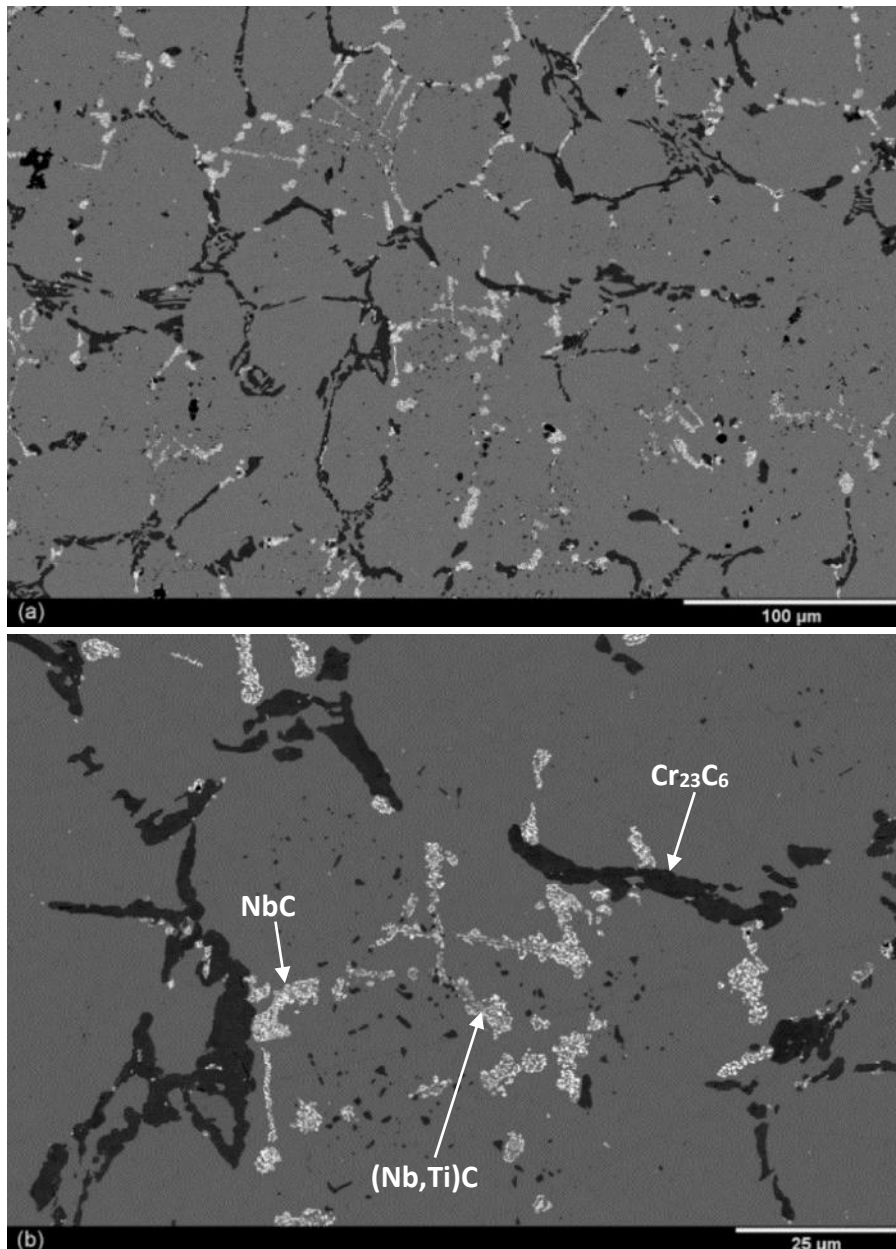


Figura 4.50. Micrografias obtidas por MEV-ERE da amostra FFSE1125. Na região interdendrítica observa-se a presença de carbeto do tipo $Cr_{23}C_6$, pretos. Na região antes ocupada pela fase-G predominam carbeto NbC reprecipitados, brancos, onde, ao centro, se observam carbeto finos de estequiometria (Nb,Ti)C, cinza escuro. Carbeto secundários aparentemente mais coalescidos quando comparados às condições anteriores.

A Figura 4.51 apresenta o resultado do mapeamento de composição obtido por EDS da amostra FFSE1125, na mesma região observada na Figura 4.50 (b). Os mapeamentos

permitem observar a presença de carbeto primários e secundários de cromo, Figura 4.51 (b) e carbeto de nióbio reprecipitados, Figura 4.51 (d). Observa-se ainda no mapeamento do silício, Figura 4.51 (c), ausência da concentração característica da presença de fase-G e a região adjacente à rede interdendrítica assume uma tonalidade mais intensa, indicando difusão deste elemento para a matriz e que houve dissolução total da fase-G na região analisada. Destaca-se que as regiões ricas em titânio, Figura 4.51 (e), correspondentes aos carbeto de estequiometria (Nb,Ti)C, não foram alteradas pela dissolução da fase-G continuando coincidentes ao centro das áreas antes ocupadas por esta fase.

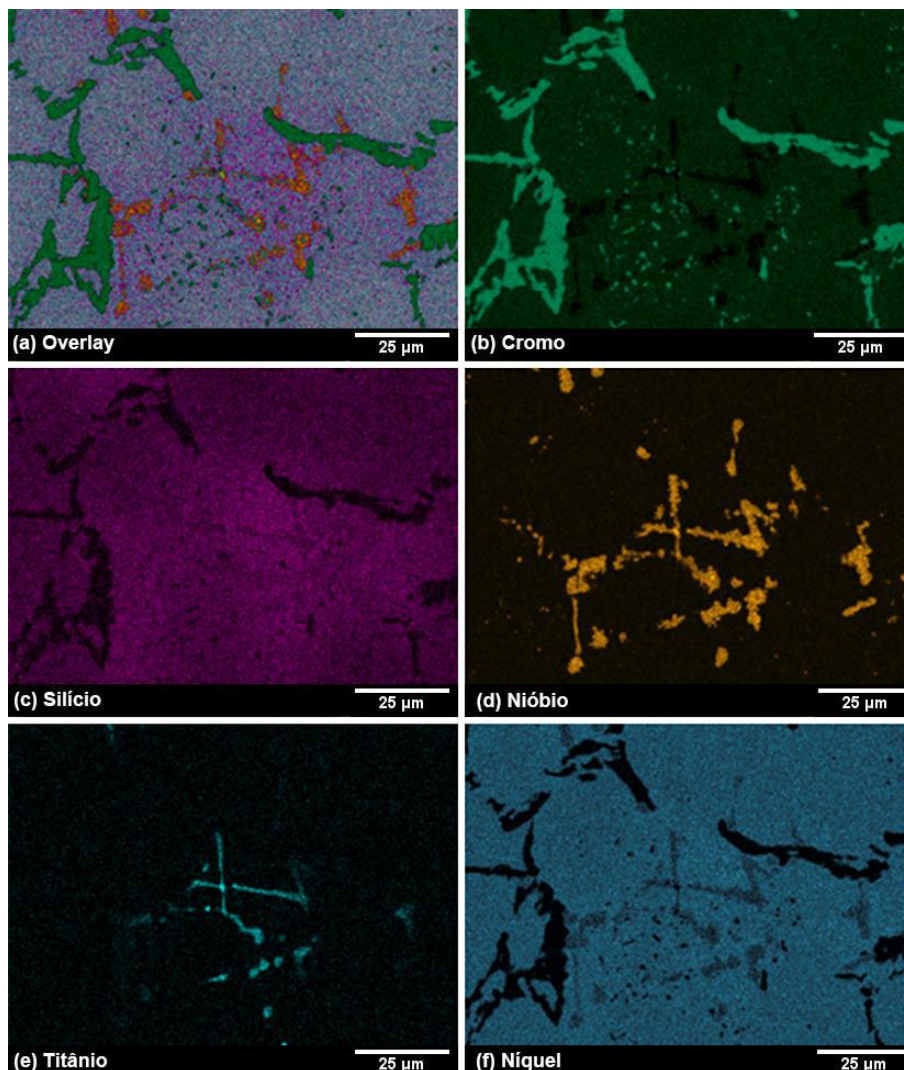


Figura 4.51. Mapeamento de EDS da amostra FFSE1125. (a) *Overlay* com o mapeamento dos elementos Cr, Si, Nb, Ti, Ni e Fe. (b) Cromo, identificação dos carbeto primários e secundários deste elemento. (c) Silício, identificação da ausência de fase-G na região interdendrítica. (d) Nióbio, identifica as regiões contendo carbeto de nióbio reprecipitados. (e) Titânio, identificação de carbeto do tipo (Nb,Ti)C. (f) Níquel, seu empobrecimento região interdendrítica indica a difusão em função da dissolução da fase-G.

4.2.2.5 - Caracterização microestrutural da amostra FFSE1150

A Figura 4.52 apresenta as micrografias obtidas por MEV-ERE da amostra FFSE1150 após simulação de surto a 1150°C. A exemplo da amostra FFSE1125 observa-se, além da

matriz, a presença de três fases distintas na região interdendrítica. Uma fase preta, correspondente aos carbeto de cromo, uma branca, composta de pequenas partículas fragmentadas, que correspondem ao NbC reprecipitado. Apesar da ausência da fase-G, ainda observa-se uma fase bem fina correspondente aos carbeto do tipo (Nb,Ti)C, cinza escuro, ao centro das regiões contendo, nesta condição, apenas carbeto de nióbio reprecipitados. Destaca-se ainda a presença de carbeto secundários de cromo bem coalescidos na matriz para esta condição de surto simulado.

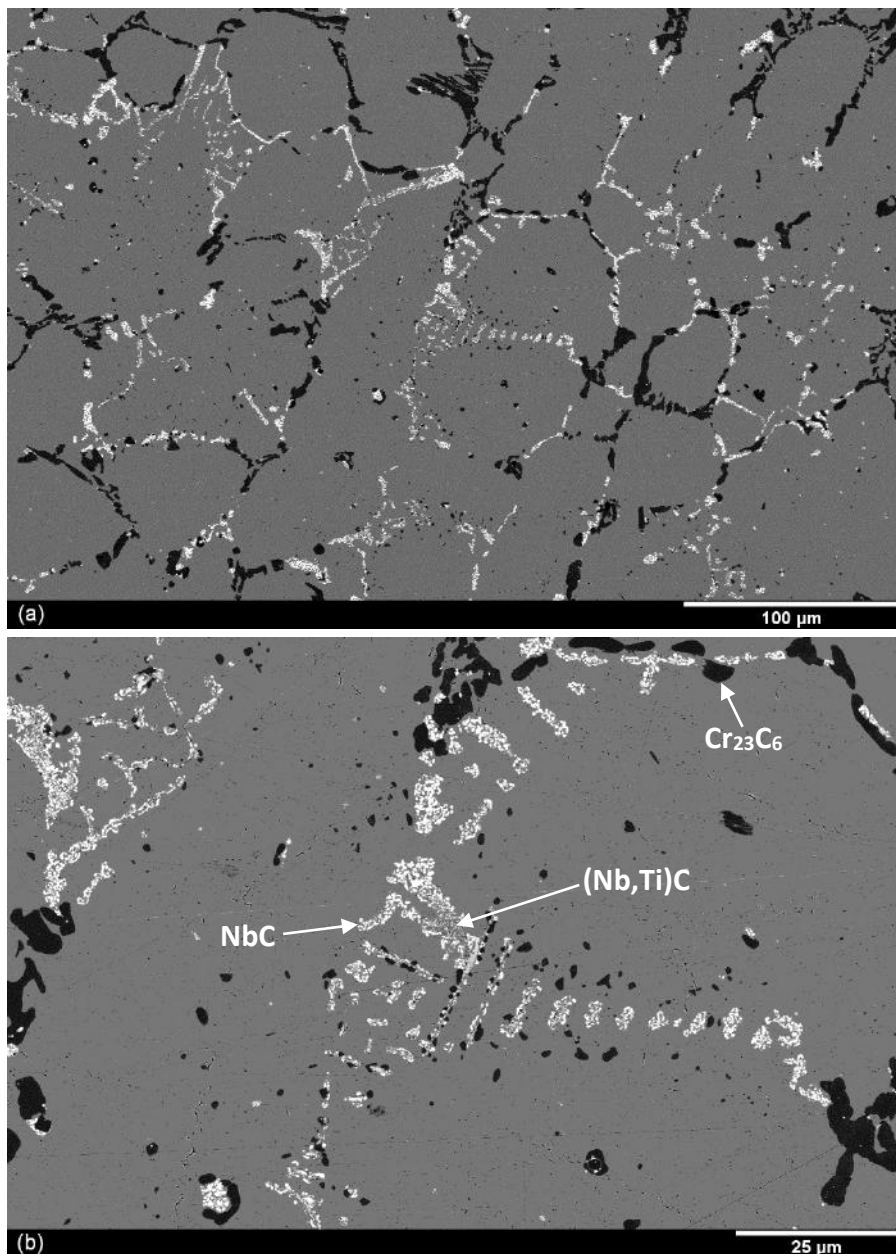


Figura 4.52. Micrografias obtidas por MEV-ERE da amostra FFSE1150. Na região interdendrítica observa-se a presença de carbeto do tipo $Cr_{23}C_6$, pretos. Na região antes ocupada pela fase-G predominam carbeto NbC reprecipitados, brancos, onde, ao centro, se observam carbeto finos de estequiometria (Nb,Ti)C, cinza escuro. Carbeto secundários parcialmente solubilizados apesar da presença de algumas partículas coalescidas.

A Figura 4.53 apresenta o resultado do mapeamento de composição obtido por EDS da amostra FFSE1150, na mesma região observada na Figura 4.52 (b). Os mapeamentos permitem observar a presença de carbeto primários e secundários de cromo, Figura 4.53 (b) e carbeto de nióbio reprecipitados, Figura 4.53 (d). Observa-se ainda no mapeamento do silício, Figura 4.53 (c), ausência da concentração característica da presença de fase-G e a região adjacente à rede interdendrítica assume uma tonalidade mais intensa, indicando difusão deste elemento para a matriz e que houve dissolução total da fase-G na região analisada. Destaca-se que as regiões ricas em titânio, Figura 4.53 (e), correspondentes aos carbeto de estequiometria $(Nb,Ti)C$, não foram alteradas pela dissolução da fase-G continuando coincidentes ao centro das áreas antes ocupadas por esta fase.

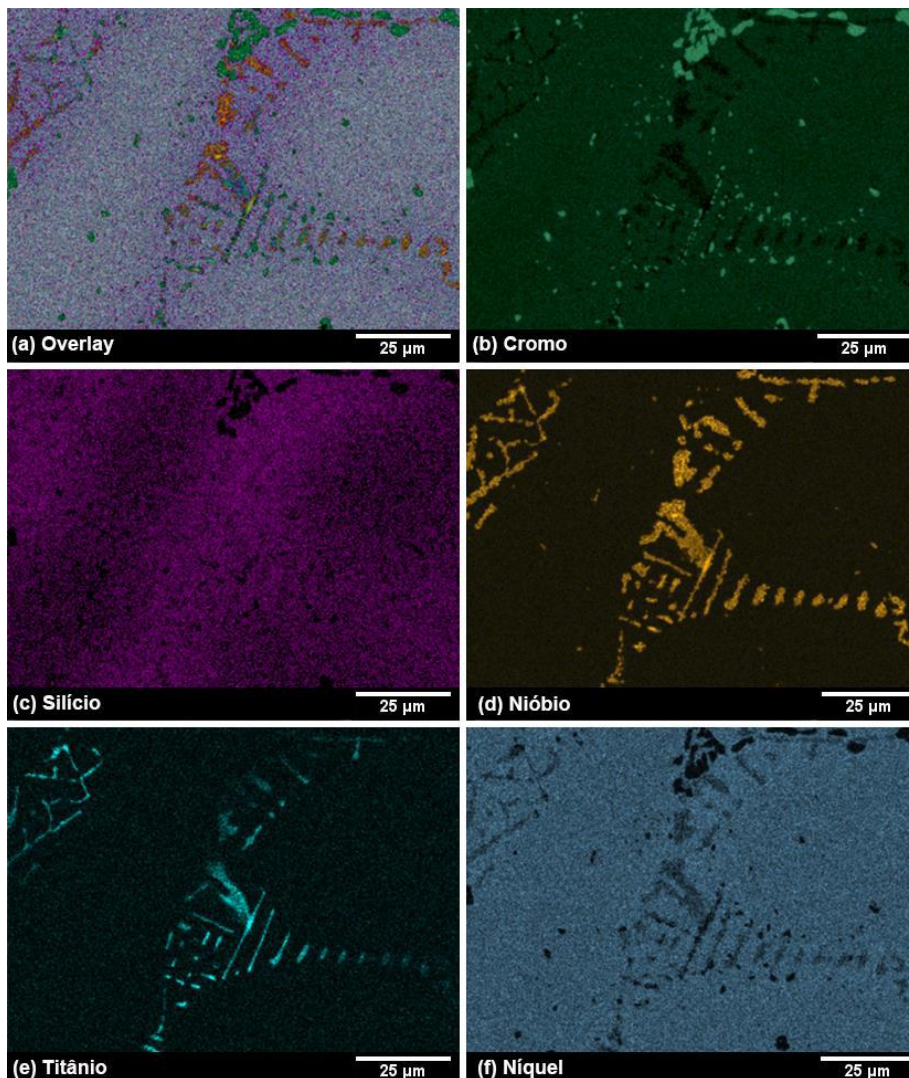


Figura 4.53. Mapeamento de EDS da amostra FFSE1150. (a) *Overlay* com o mapeamento dos elementos Cr, Si, Nb, Ti, Ni e Fe. (b) Cromo, identificação dos carbeto primários e secundários deste elemento. (c) Silício, identificação da ausência de fase-G na região interdendrítica. (d) Nióbio, identifica as regiões contendo carbeto de nióbio reprecipitados. (e) Titânio, identificação de carbeto do tipo $(Nb,Ti)C$. (f) Níquel, seu empobrecimento região interdendrítica indica a difusão em função da dissolução da fase-G.

4.3 - Amostras envelhecidas artificialmente após surto de temperatura

Nesta seção estão dispostos os resultados da caracterização microestrutural de amostras envelhecidas artificialmente à 900°C e retiradas do forno após 50, 150, 300, 500, 1000 horas. Essas amostras são oriundas de um único corte obtido à 7.500 mm da extremidade superior do tubo catalisador, retirado de operação que passou por surto de temperatura, conforme descrito no Capítulo 3 do presente trabalho. A Tabela 4.4 apresenta a composição química da amostra estudada nesta seção como previamente apresentada na Tabela 3.2. Permitindo classificar este aço como um aço HP modificado ao nióbio e microligado com titânio.

Tabela 4.4. Composição química (% em peso) da amostra envelhecida artificialmente após surto de temperatura

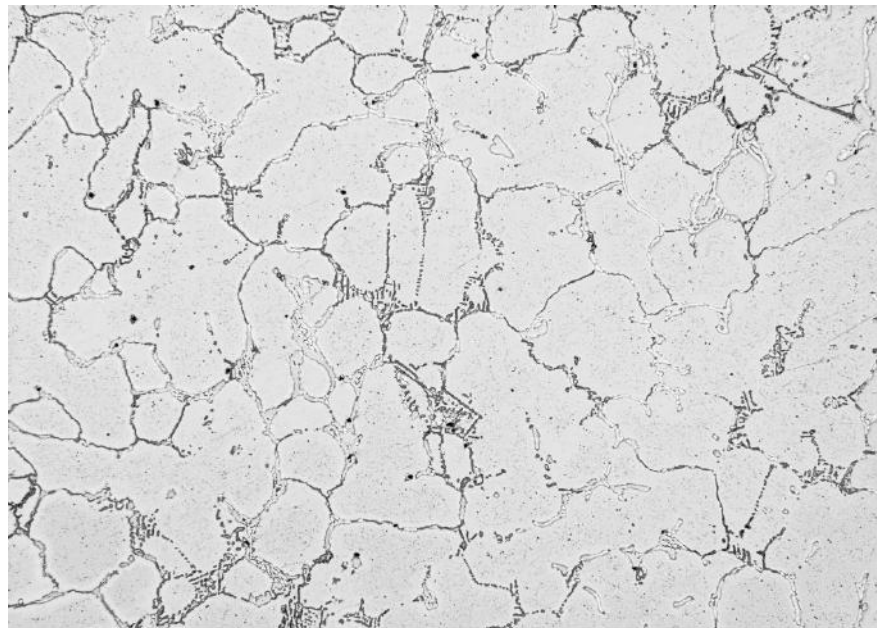
Amostra	C (%)	Mn (%)	Si (%)	Cr (%)	Mo (%)	Ni (%)	Nb (%)	Ti (%)
RDCE	0,43	1,20	1,06	25,7	0,01	34,4	1,04	0,045

4.3.1 - Caracterização microestrutural da amostra RDCE na condição como recebida

A Figura 4.54 apresenta as micrografias obtidas por MO da amostra RDCE, na condição como recebida ou pós-surto de temperatura. Observa-se, como anteriormente caracterizado nas amostras da série FB77, uma microestrutura típica desta condição, composta por carbeto primários de cromo e carbeto de nióbio reprecipitados na região interdendrítica. Enquanto, na região intradendrítica, ocorre a presença de finos carbeto secundários de cromo, em uma região onde tipicamente, dado seu histórico de aquecimento, se encontraria um estado de evolução microestrutural do tipo V. No entanto, o tamanho e a distribuição permitem classificar essa amostra como estado II de evolução microestrutural.

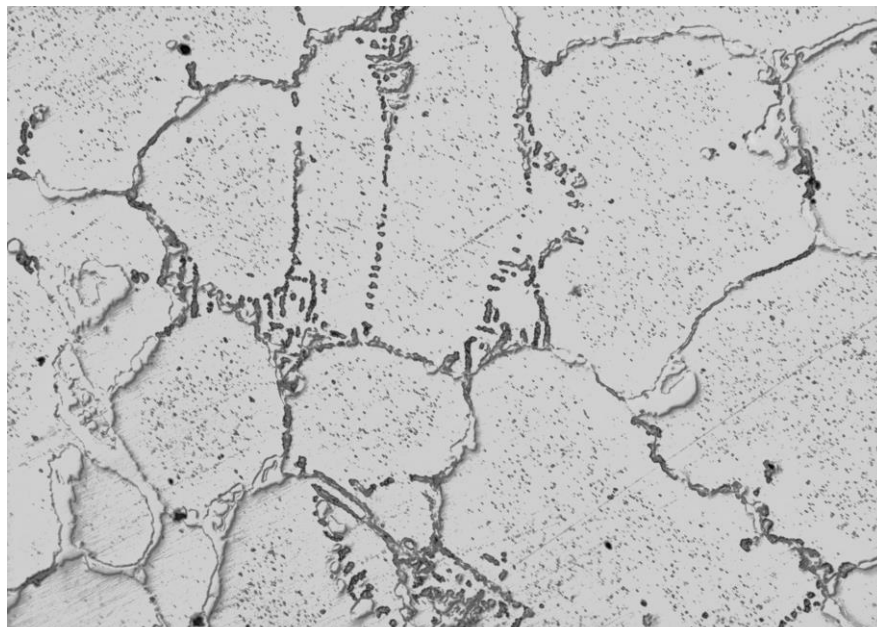
A Figura 4.55 por sua vez apresenta as micrografias obtidas por MEV-ERE da amostra RDCE. As imagens permitem observar, além da matriz, a presença de duas fases distintas na região interdendrítica. Uma fase preta, correspondente aos carbeto primários de cromo e uma branca, que corresponde ao NbC reprecipitado, com morfologia de pequenas partículas fragmentadas, típicas para esta condição pós-surto de temperatura, além de carbeto de nióbio não transformados de morfologia massiva. A não visualização dos carbeto secundários nestas imagens obtidas por elétrons retroespalhados indica que os mesmos têm pouca massa para oferecer contraste por esta técnica de observação.

Análise da amostra pelas técnicas citadas permitiu observar, sobretudo nesta região, que as temperaturas experimentadas por este tubo durante o surto de temperatura aparentemente foram suficientes para a dissolução completa da fase-G e reprecipitação do NbC, apesar de não suficientes para promover a completa solubilização da precipitação secundária.



(a)

200 µm



(b)

50 µm

Figura 4.54. Micrografias obtidas por MO da amostra RDCE na condição como recebida. Após o surto de temperatura observa-se precipitação secundária bem fina e dispersa na matriz. Amostra classificada como no estado II de evolução microestrutural. Ataque de submersão em glicerégia.

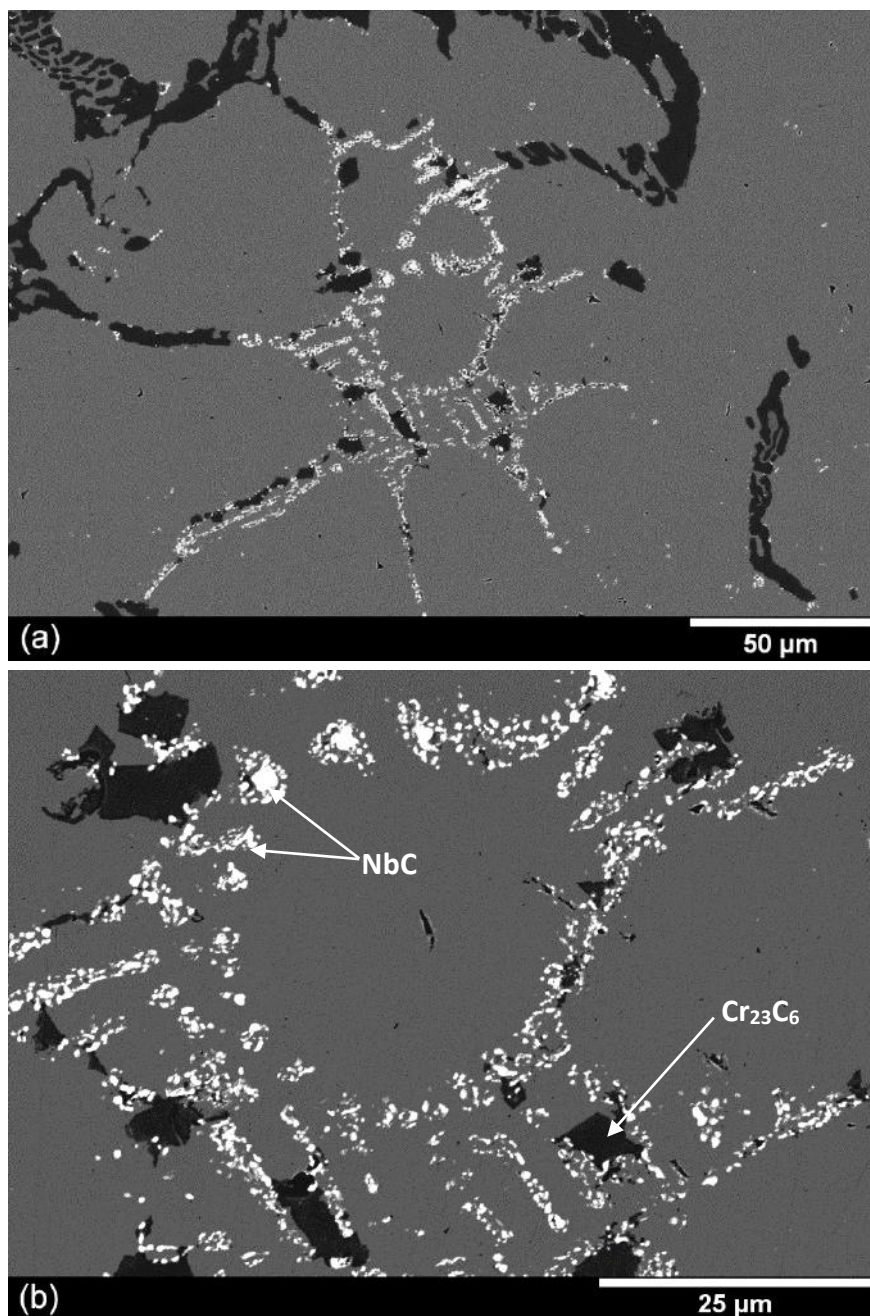


Figura 4.55. Micrografias obtidas por MEV-ERE da amostra RDCE. Na região interdendrítica observa-se a presença de carbeto do tipo Cr_{23}C_6 , pretos. Na região antes ocupada pela fase-G predominam carbeto NbC reprecipitados, brancos, apesar de algumas partículas massivas que indicam a presença de carbeto não transformados no envelhecimento, os massivos. Na região intradendrítica não há evidência da presença de carbeto secundários.

A Figura 4.56 apresenta o resultado do mapeamento de composição obtido por EDS da amostra RDCE. Os mapeamentos permitem observar a presença de carbeto primários de cromo, Figura 4.56 (b), além de carbeto de nióbio reprecipitados e não transformados no envelhecimento, que correspondem às regiões mais brilhantes na Figura 4.56 (d). Observa-se ainda no mapeamento do silício, Figura 4.56 (c), ausência da concentração característica da presença de fase-G, indicando que houve dissolução total desta fase na

região analisada. Evidencia-se ainda a presença de uma região rica em titânio, Figura 4.56 (e), coincidente ao centro das regiões ricas em nióbio, que correspondem aos carbeto do tipo (Nb,Ti)C, indicando a presença destes carbeto entremeados aos do tipo NbC.

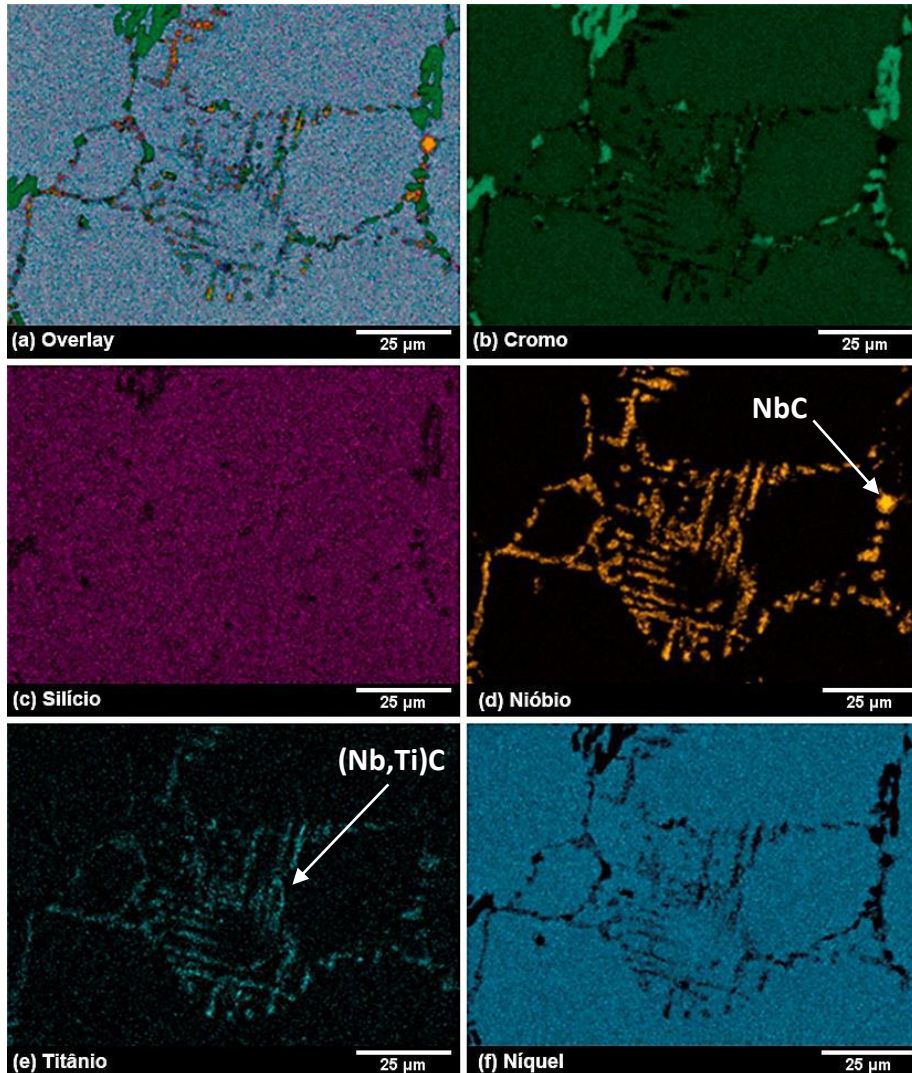


Figura 4.56. Mapeamento de EDS da amostra RDCE. (a) *Overlay* com o mapeamento dos elementos Cr, Si, Nb, Ti, Ni e Fe. (b) Cromo, identificação dos carbeto primários deste elemento. (c) Silício, identificação da ausência de fase-G na região interdendrítica. (d) Nióbio, identifica as regiões contendo carbeto de nióbio reprecipitado e não transformados. (e) Titânio, identificação de carbeto do tipo (Nb,Ti)C. (f) Níquel, seu empobrecimento região interdendrítica indica a difusão em função da dissolução da fase-G.

4.3.2 - Caracterização microestrutural da amostra RDCE envelhecida por 50 horas

A Figura 4.57 apresenta as micrografias obtidas por MEV-ERE da amostra RDCE após envelhecimento por 50 horas a 900°C. A exemplo da amostra RDCE observa-se, além da matriz, a presença de duas fases distintas nas regiões inter e intradendrítica. Uma fase preta, correspondente aos carbeto primários e secundários de cromo, estes últimos em uma distribuição finamente dispersa na matriz após 50 horas de envelhecimento artificial.

Uma fase branca, que corresponde a região contendo carbeto de nióbio reprecipitados, com morfologia de pequenas partículas fragmentadas, carbeto de nióbio não transformados de morfologia massiva e carbeto do tipo (Nb,Ti)C entremeados.

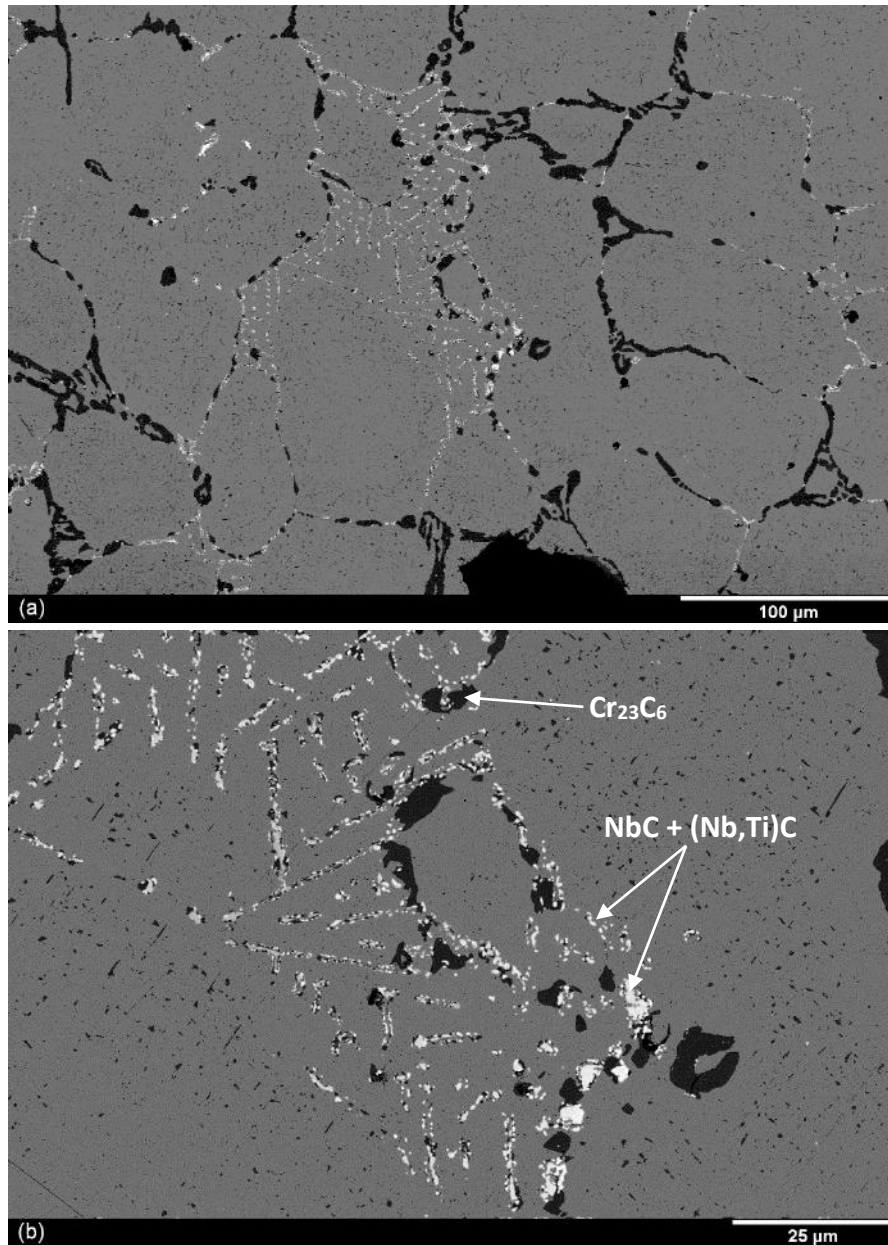


Figura 4.57. Micrografias obtidas por MEV-ERE da amostra RDCE50 após envelhecimento por 50 horas. Na região interdendrítica observa-se a presença de carbeto do tipo $Cr_{23}C_6$, pretos. Em branco, carbeto do tipo NbC reprecipitados, apesar da presença de algumas partículas massivas de carbeto não transformados e carbeto do tipo (Nb,Ti)C. Na região intradendrítica presença de carbeto secundários de cromo finos e bem distribuídos.

A Figura 4.58 apresenta o resultado do mapeamento de composição obtido por EDS da amostra RDCE50, na mesma região observada na Figura 4.57 (b). Observa-se na região interdendrítica a presença de carbeto primários e secundários de cromo, Figura 4.58 (b). Apesar de não resolvidos na análise por MEV-ERE, no mapeamento do silício, Figura 4.58 (c), foi possível observar, nas regiões de maior intensidade de cor, a presença de fase-G

formada a partir do NbC reprecipitado. Evidencia-se ainda a presença de uma região rica em titânio, Figura 4.58 (e), coincidente ao centro das regiões ricas em nióbio, Figura 4.58 (d) e correspondente aos carbeto do tipo (Nb,Ti)C, indicando a presença destes carbeto entremeados aos do tipo NbC.

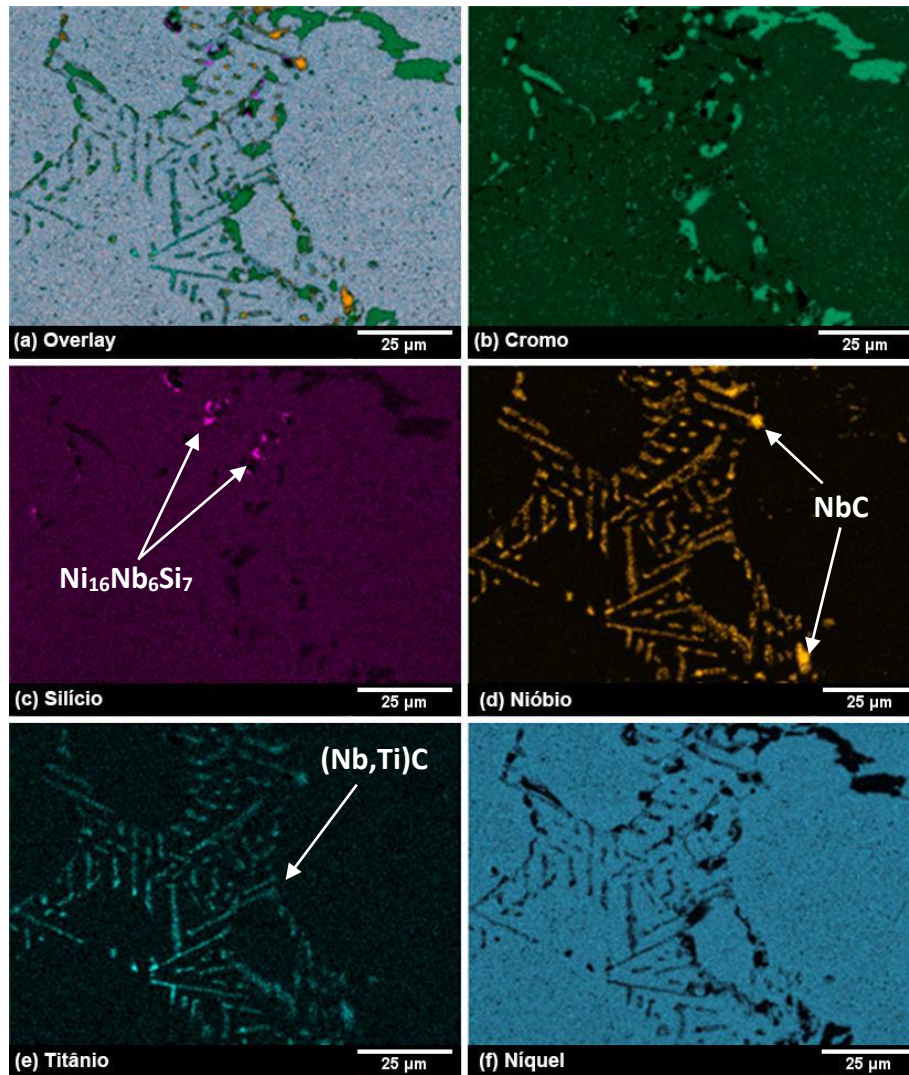


Figura 4.58. Mapeamento de EDS da amostra RDCE50 após envelhecimento por 50 horas. (a) *Overlay* com o mapeamento dos elementos Cr, Si, Nb, Ti, Ni e Fe. (b) Cromo, identificação dos carbeto primários e secundários deste elemento. (c) Silício, identificação da presença de fase-G formada a partir do NbC reprecipitado. (d) Nióbio, identifica as regiões contendo carbeto de nióbio reprecipitado e não transformados. (e) Titânio, junto ao mapeamento do Nb, identifica as regiões contendo carbeto do tipo (Nb,Ti)C. (f) Níquel, seu enriquecimento na rede interdendrítica indica consumo para formação da fase-G

4.3.3 - Caracterização microestrutural da amostra RDCE envelhecida por 150 horas

A Figura 4.59 apresenta as micrografias obtidas por MEV-ERE da amostra RDCE após envelhecimento por 150 horas a 900°C. Diferentemente da amostra RDCE50 observa-se, além da matriz, a presença de três fases distintas nas regiões inter e intradendrítica. Uma fase preta, formada por carbeto primários e secundários de cromo que, assim como na amostra RDCE, se apresentam finos e bem distribuídos na matriz. Uma fase branca, que

corresponde a região contendo carbeto de nióbio reprecipitados, com morfologia de pequenas partículas fragmentadas, carbeto de nióbio não transformados de morfologia massiva e carbeto do tipo (Nb,Ti)C entremeados. E por fim uma acinzentada, correspondente à fase-G, em formação para esta condição de envelhecimento artificial.

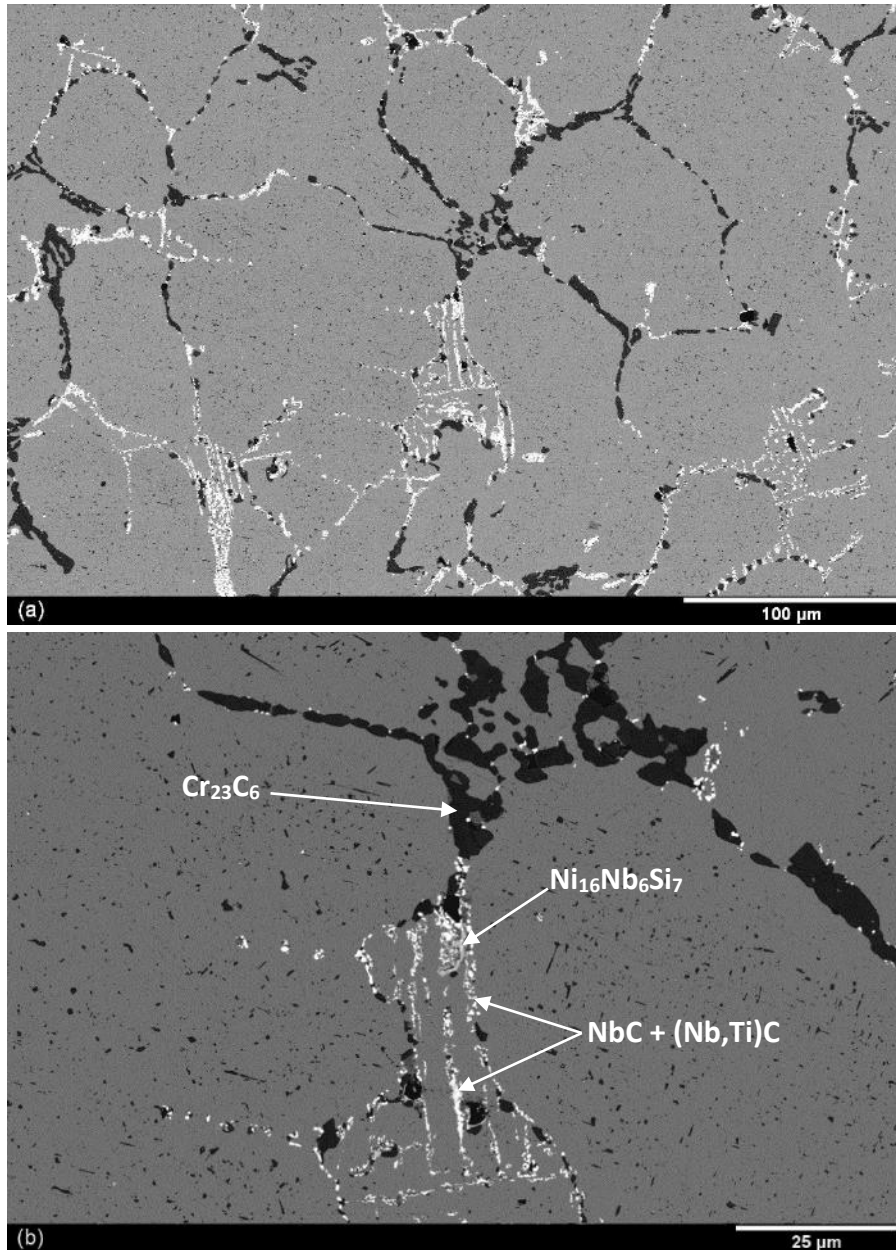


Figura 4.59. Micrografias obtidas por MEV-ERE da amostra RDCE150. Na região interdendrítica observa-se a presença de carbeto do tipo $Cr_{23}C_6$, pretos. Em branco, carbeto do tipo NbC reprecipitados, apesar da presença de algumas partículas massivas de carbeto não transformados e partículas de fase-G, acinzentadas. Na região intradendrítica presença de carbeto secundários de cromo finos e bem distribuídos.

A Figura 4.60 apresenta o resultado do mapeamento de composição obtido por EDS da amostra RDCE150, na mesma região observada na Figura 4.59 (b). Os mapeamentos permitem observar a presença de carbeto primários e secundários de cromo, Figura 4.60 (b) e carbeto de nióbio reprecipitado e não transformados nas regiões mais brilhantes da

Figura 4.60 (d). É possível observar nesta amostra que o mapeamento do silício, Figura 4.60 (c), apresenta um aumento aparente da fração volumétrica de fase-G quando comparado à amostra RDCE50. Evidencia-se ainda a presença de uma região rica em titânio, Figura 4.60 (e), coincidente ao centro das regiões ricas em nióbio e que correspondem aos carbeto do tipo (Nb,Ti)C, indicando a presença destes carbeto entremeados aos do tipo NbC.

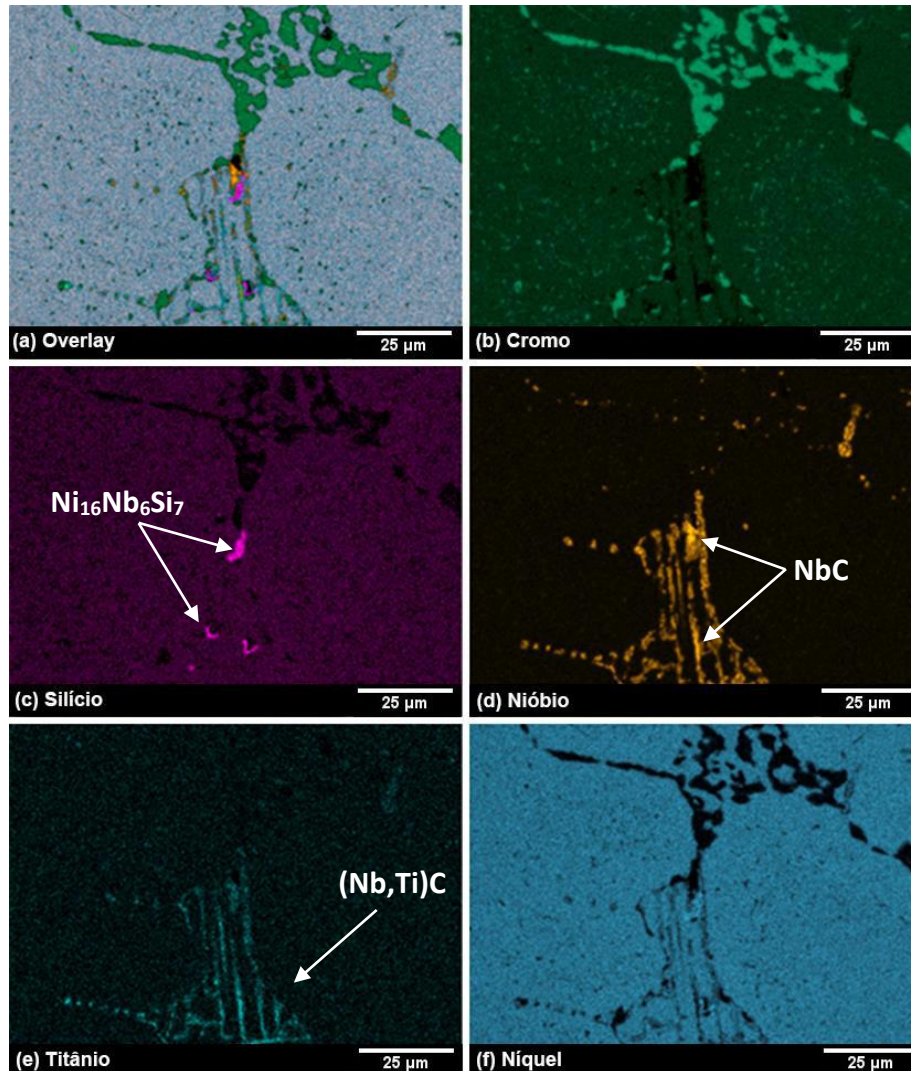


Figura 4.60. Mapeamento de EDS da amostra RDCE150 após envelhecimento por 150 horas. (a) *Overlay* com o mapeamento dos elementos Cr, Si, Nb, Ti, Ni e Fe. (b) Cromo, identificação dos carbeto primários e secundários deste elemento. (c) Silício, identificação da presença de fase-G formada a partir do NbC reprecipitado. (d) Nióbio, identifica as regiões contendo carbeto de nióbio reprecipitado e não transformados. (e) Titânio, junto ao mapeamento do Nb, identifica as regiões contendo carbeto do tipo (Nb,Ti)C. (f) Níquel, seu enriquecimento na rede interdendrítica indica consumo para formação da fase-G

4.3.4 - Caracterização microestrutural da amostra RDCE envelhecida por 350 horas

A Figura 4.61 apresenta as micrografias obtidas por MEV-ERE da amostra RDCE após envelhecimento por 350 horas a 900°C. Assim como na amostra RDCE150 observa-se, além da matriz, a presença de três fases distintas nas regiões inter e intradendrítica. Uma fase preta, formada por carbeto primários e secundários de cromo que, nesta amostra, se

apresentam ligeiramente mais coalescidos na matriz. Uma fase branca, que corresponde à região contendo carbeto de nióbio reprecipitados, com morfologia de pequenas partículas fragmentadas, carbeto de nióbio não transformados de morfologia massiva e carbeto do tipo (Nb,Ti)C entremeados. E por fim uma acinzentada, correspondente à fase-G, em formação para esta condição de envelhecimento artificial.

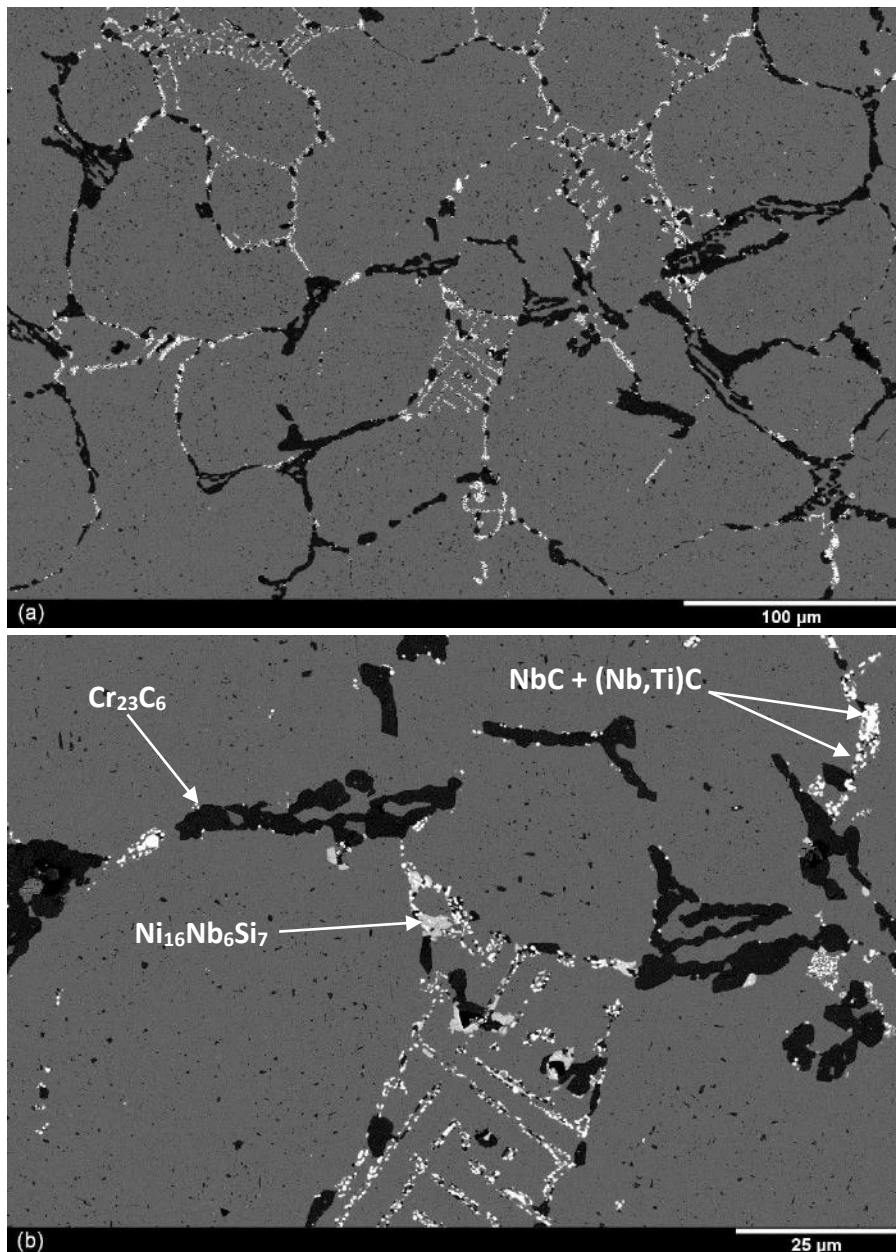


Figura 4.61. Micrografias obtidas por MEV-ERE da amostra RDCE350. Na região interdendrítica observa-se a presença de carbeto do tipo $Cr_{23}C_6$, pretos. Em branco, carbeto do tipo NbC reprecipitados, apesar da presença de algumas partículas massivas de carbeto não transformados e partículas de fase-G, acinzentadas. Na região intradendrítica presença de carbeto secundários ligeiramente mais coalescidos para essa condição.

A Figura 4.62 apresenta o resultado do mapeamento de composição obtido por EDS da amostra RDCE350, na mesma região observada na Figura 4.61 (b). Os mapeamentos permitem observar a presença de carbeto primários e secundários de cromo, Figura 4.62

(b) e carbeto de nióbio reprecipitado e não transformados nas regiões mais brilhantes da Figura 4.62 (d). É possível observar que o mapeamento do silício, Figura 4.62 (c), apresenta um aumento da fração volumétrica de fase-G para esta condição quando comparado à amostra RDCE150. Evidencia-se ainda a presença de uma região rica em titânio, Figura 4.62 (e), coincidente ao centro das regiões ricas em nióbio e que correspondem aos carbeto do tipo (Nb,Ti)C, indicando a presença destes carbeto entremeados aos do tipo NbC.

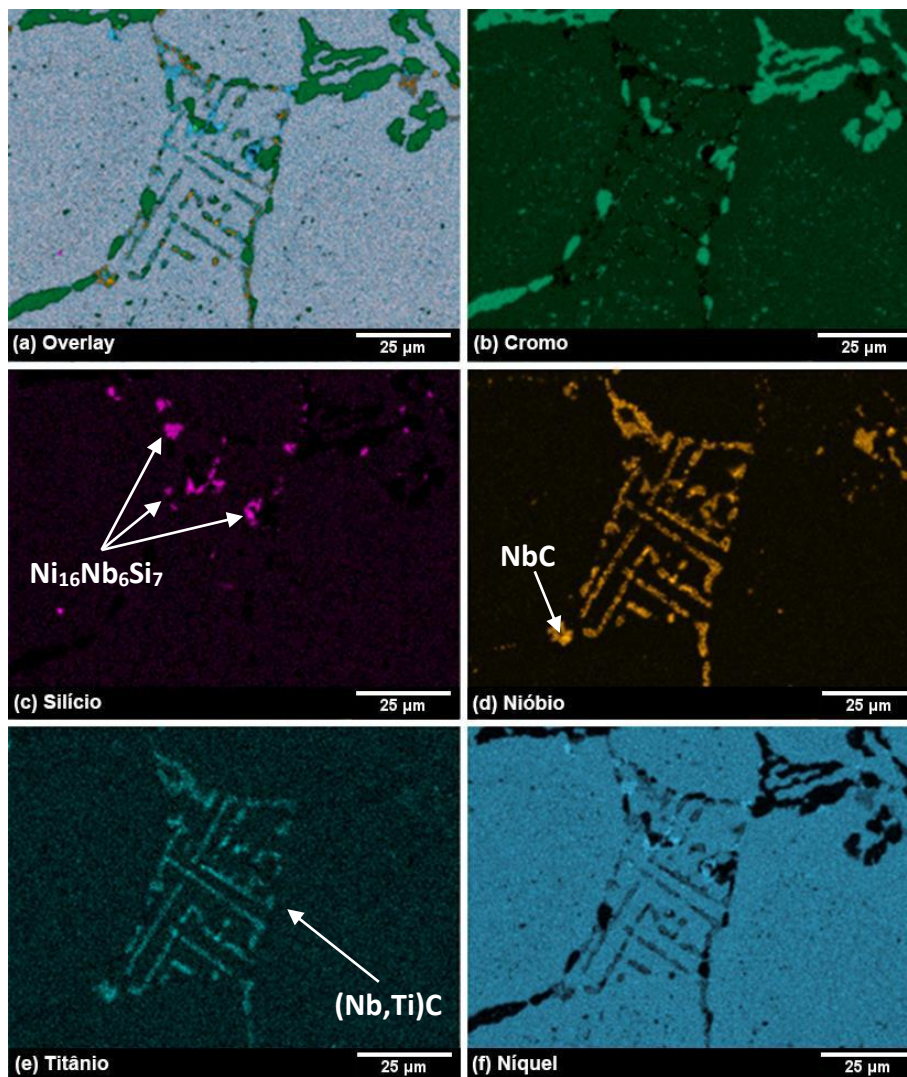


Figura 4.62. Mapeamento de EDS da amostra RDCE350 após envelhecimento por 350 horas. (a) *Overlay* com o mapeamento dos elementos Cr, Si, Nb, Ti, Ni e Fe. (b) Cromo, identificação dos carbeto primários e secundários deste elemento. (c) Silício, identificação da presença de fase-G formada a partir do NbC reprecipitado. (d) Nióbio, identifica as regiões contendo carbeto de nióbio reprecipitado e não transformados. (e) Titânio, junto ao mapeamento do Nb, identifica as regiões contendo carbeto do tipo (Nb,Ti)C. (f) Níquel, seu enriquecimento na rede interdendrítica indica consumo para formação da fase-G

4.3.5 - Caracterização microestrutural da amostra RDCE envelhecida por 500 horas

A Figura 4.63 apresenta as micrografias obtidas por MEV-ERE da amostra RDCE após envelhecimento por 500 horas a 900°C. Assim como na amostra RDCE350 observa-se, além da matriz, a presença de três fases distintas nas regiões inter e intradendrítica. Uma fase

preta, formada por carbeto primários e secundários de cromo, que se apresentam ainda mais coalescidos na matriz quando comparados às amostras anteriores. Fases brancas, que correspondem às regiões contendo carbeto de nióbio reprecipitados, com morfologia de pequenas partículas fragmentadas, carbeto de nióbio não transformados de morfologia massiva e carbeto do tipo (Nb,Ti)C entremeados. E por fim uma acinzentada, correspondente à fase-G, em formação para esta condição de envelhecimento artificial.

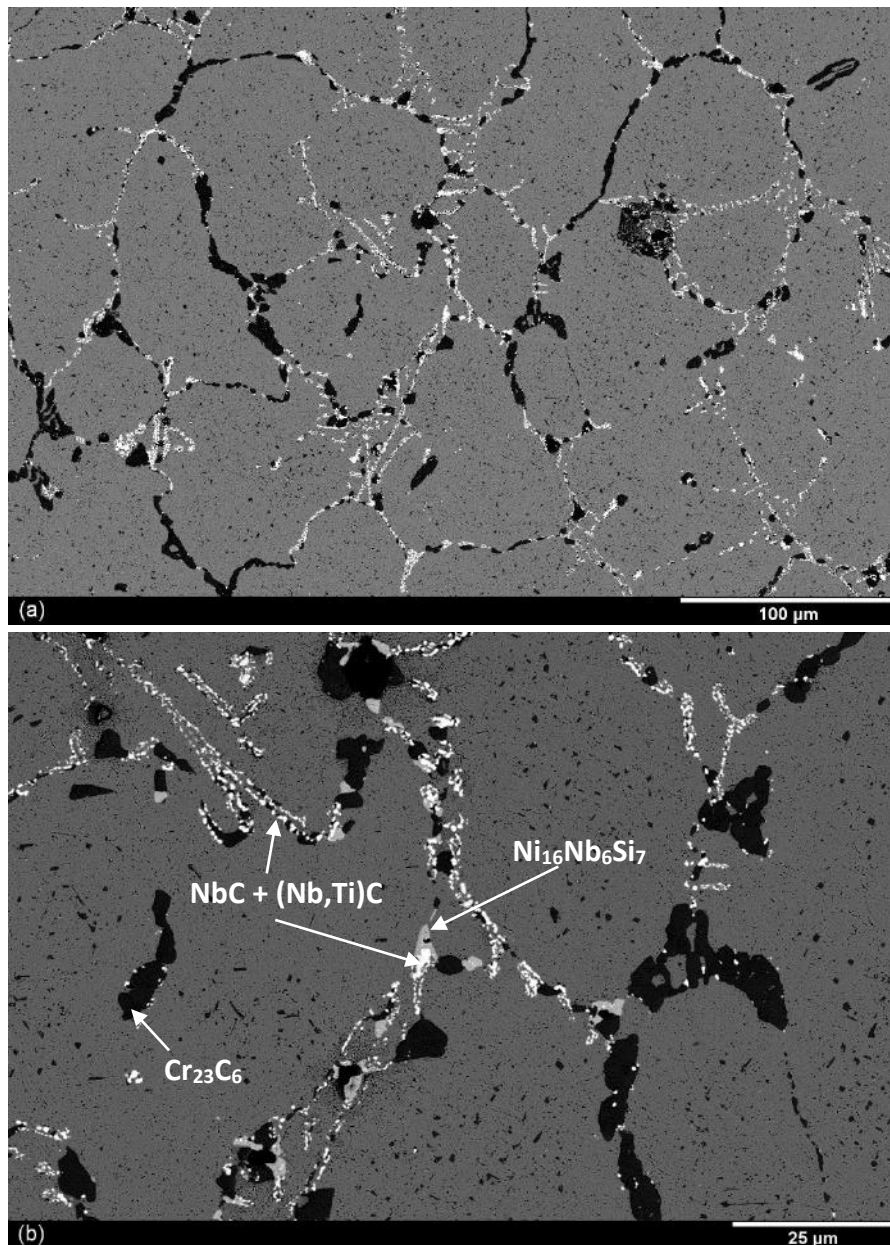


Figura 4.63. Micrografias obtidas por MEV-ERE da amostra RDCE500. Na região interdendrítica observa-se a presença de carbeto do tipo $Cr_{23}C_6$, pretos. Em branco, carbeto do tipo NbC reprecipitados, apesar da presença de algumas partículas massivas de carbeto não transformados e partículas de fase-G, acinzentadas. Na região intradendrítica presença de carbeto secundários ainda mais coalescidos para essa condição.

A Figura 4.64 apresenta o resultado do mapeamento de composição obtido por EDS da amostra RDCE500, na mesma região observada na Figura 4.63 (b). Os mapeamentos

permitem observar a presença de carbeto primários e secundários de cromo, Figura 4.64 (b) e carbeto de nióbio reprecipitados e não transformados nas regiões mais brilhantes da Figura 4.64 (d). É possível observar que o mapeamento do silício, Figura 4.64 (c), apresenta um aumento da fração volumétrica de fase-G para esta condição quando comparado à amostra RDCE350. Evidencia-se ainda a presença de uma região rica em titânio, Figura 4.64 (e), coincidente ao centro das regiões ricas em nióbio e que correspondem aos carbeto do tipo (Nb,Ti)C, indicando a presença destes carbeto entremeados aos do tipo NbC.

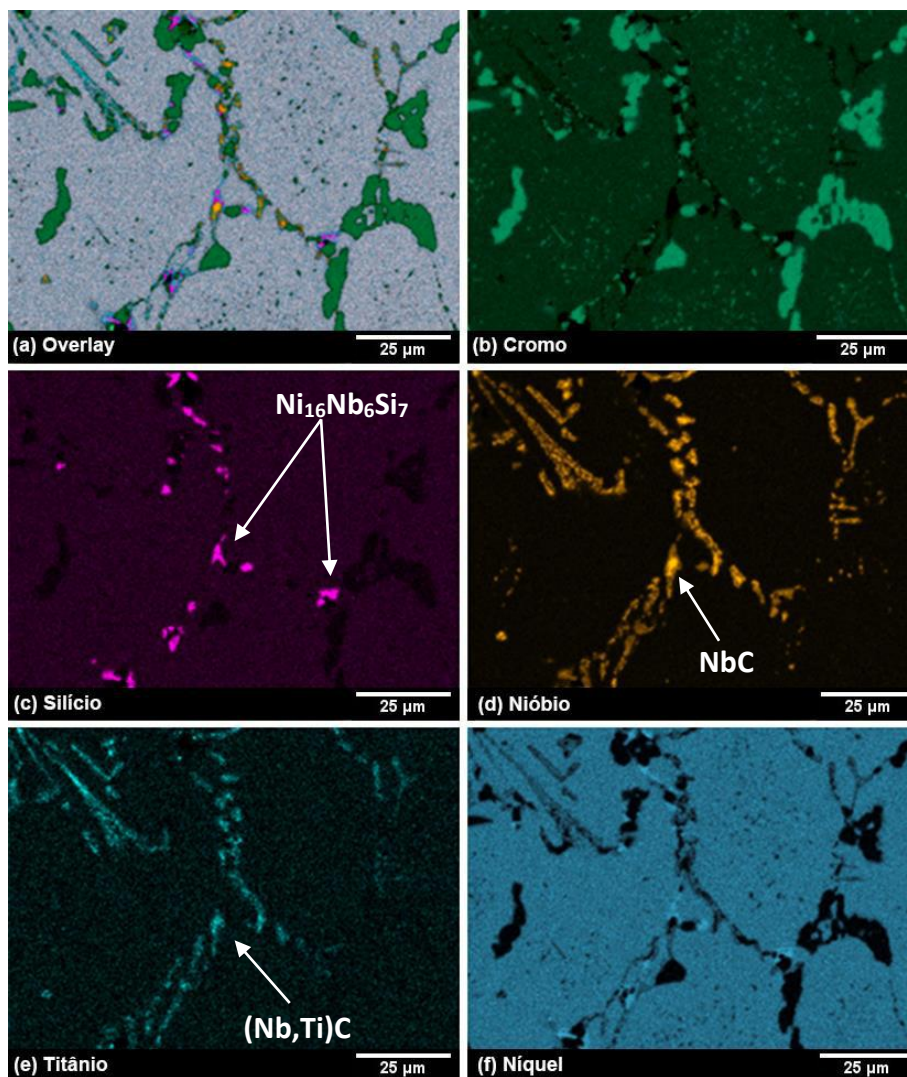


Figura 4.64. Mapeamento de EDS da amostra RDCE500 após envelhecimento por 500 horas. (a) *Overlay* com o mapeamento dos elementos Cr, Si, Nb, Ti, Ni e Fe. (b) Cromo, identificação dos carbeto primários e secundários deste elemento. (c) Silício, identificação da presença de fase-G formada a partir do NbC reprecipitado. (d) Nióbio, identifica as regiões contendo carbeto de nióbio reprecipitado e não transformados. (e) Titânio, junto ao mapeamento do Nb, identifica as regiões contendo carbeto do tipo (Nb,Ti)C. (f) Níquel, seu enriquecimento na rede interdendrítica indica consumo para formação da fase-G

4.3.6 - Caracterização microestrutural da amostra RDCE envelhecida por 1000 horas

A Figura 4.65 apresenta as micrografias obtidas por MEV-ERE da amostra RDCE1000 após envelhecimento por 1000 horas a 900°C. Assim como na amostra RDCE500 observa-

se, além da matriz, a presença de três fases distintas nas regiões inter e intradendrítica. Uma fase preta, formada por carbeto primários e secundários de cromo, que se apresentam refinados na matriz quando comparados à amostra RDCE500. Uma fase branca, que corresponde à região contendo carbeto de nióbio reprecipitados, com morfologia de pequenas partículas fragmentadas, carbeto de nióbio não transformados de morfologia massiva e carbeto do tipo (Nb,Ti)C entremeados. E por fim uma acinzentada, correspondente à fase-G, em formação para esta condição de envelhecimento artificial.

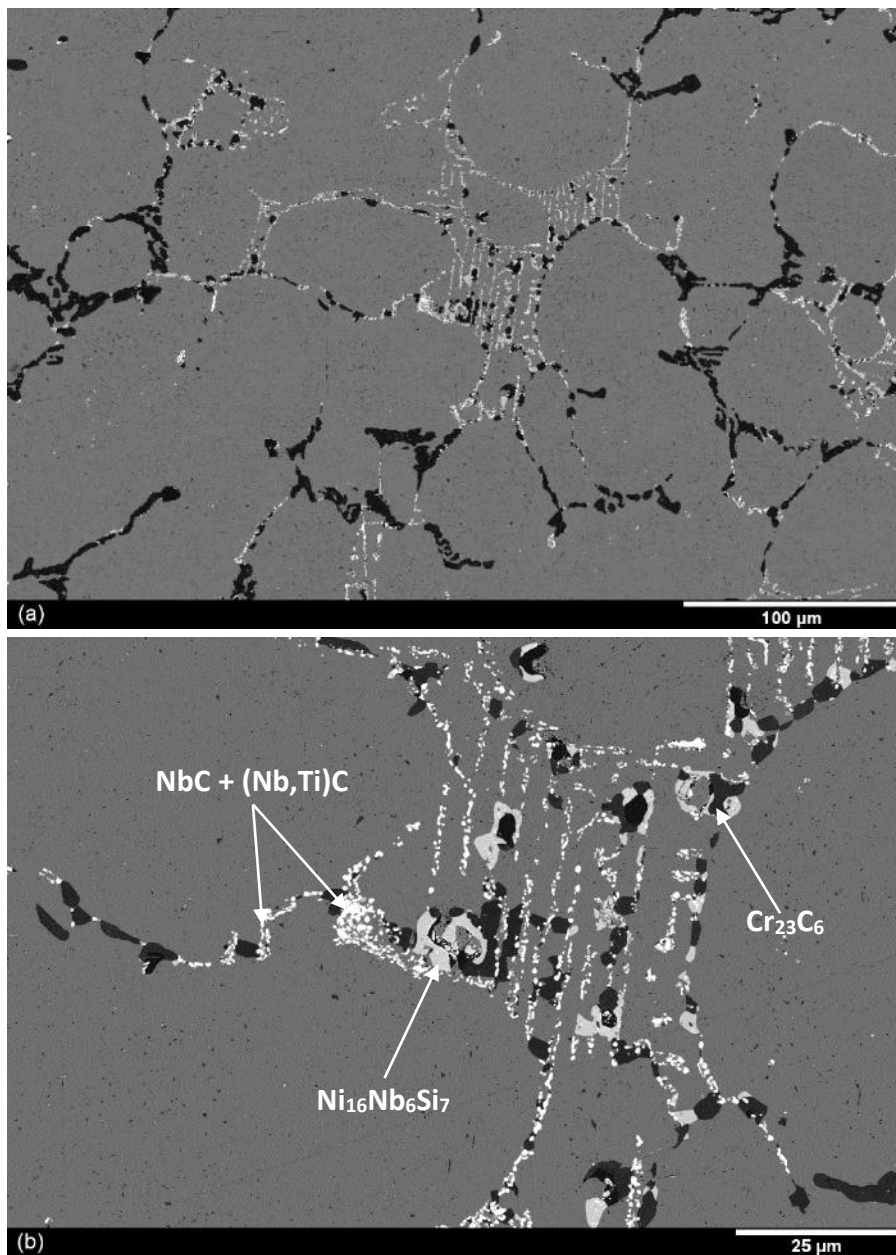


Figura 4.65. Micrografias obtidas por MEV-ERE da amostra RDCE1000. Na região interdendrítica observa-se a presença de carbeto do tipo $Cr_{23}C_6$, pretos. Em branco, carbeto do tipo NbC reprecipitados, apesar da presença de algumas partículas massivas de carbeto não transformados e partículas de fase-G, acinzentadas. Na região intradendrítica presença de carbeto secundários refinados quando comparados à condição anterior.

A Figura 4.66 apresenta o resultado do mapeamento de composição obtido por EDS da amostra RDCE1000, na mesma região observada na Figura 4.65 (b). Os mapeamentos permitem observar a presença de carbeto primários e secundários de cromo, Figura 4.66 (b) e carbeto de nióbio reprecipitado e não transformados nas regiões mais brilhantes da Figura 4.66 (d). É possível observar que o mapeamento do silício, Figura 4.66 (c), apresenta um aumento da fração volumétrica de fase-G para esta condição quando comparado à amostra RDCE500. Evidencia-se ainda a presença de uma região rica em titânio, Figura 4.66 (e), coincidente ao centro das regiões ricas em nióbio e que correspondem aos carbeto do tipo (Nb,Ti)C, indicando a presença destes carbeto entremeados aos do tipo NbC.

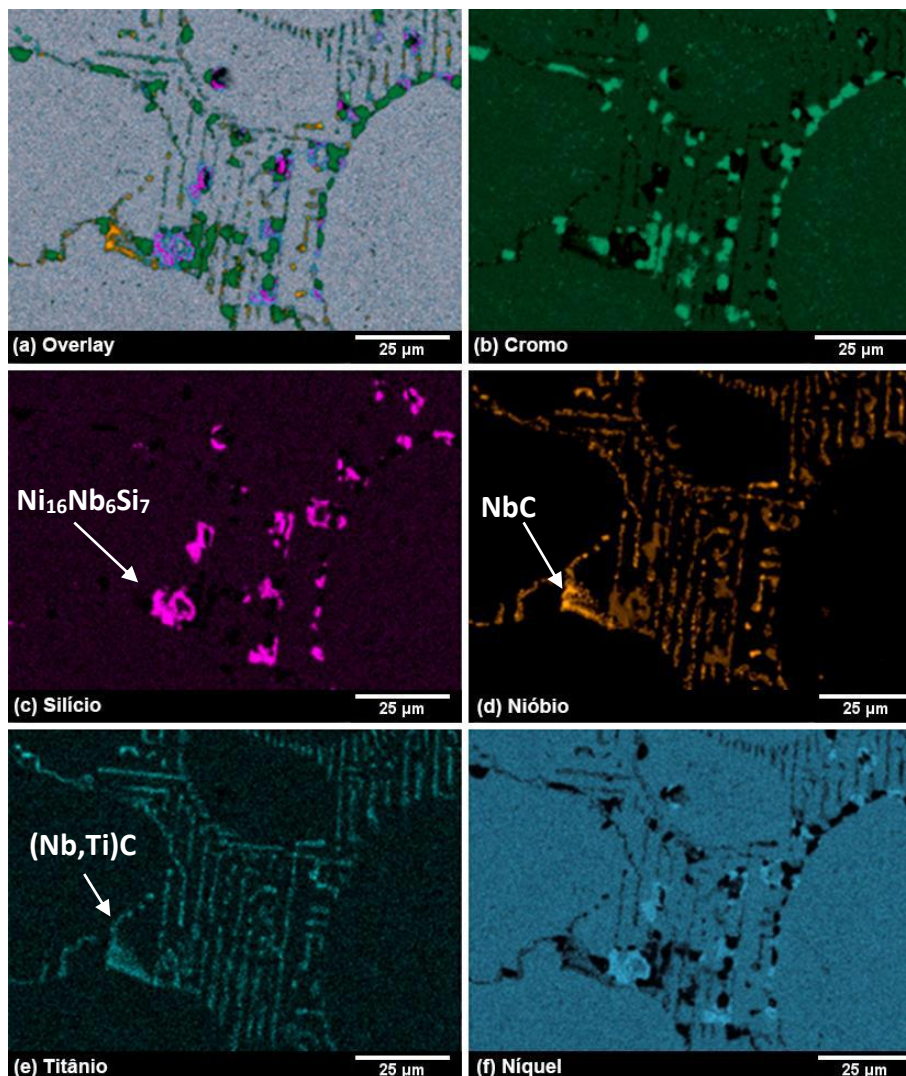


Figura 4.66. Mapeamento de EDS da amostra RDCE1000 após envelhecimento por 1000 horas. (a) *Overlay* com o mapeamento dos elementos Cr, Si, Nb, Ti, Ni e Fe. (b) Cromo, identificação dos carbeto primários e secundários deste elemento. (c) Silício, identificação da presença de fase-G formada a partir do NbC reprecipitado. (d) Nióbio, identifica, junto ao Si, as regiões contendo fase-G além das regiões contendo carbeto de nióbio reprecipitado e não transformados. (e) Titânio, junto ao mapeamento do Nb, identifica as regiões contendo carbeto do tipo (Nb,Ti)C. (f) Níquel, seu enriquecimento na rede interdendrítica indica consumo para formação da fase-G

A Figura 4.67 apresenta os resultados obtidos através da análise por MET para a amostra RDCE1000 após envelhecimento por 1000 horas a 900°C, em uma área selecionada e posteriormente cortada através da técnica MEV-FIB. A Figura 4.67 (b) apresenta a imagem obtida por campo claro, enquanto as demais apresentam os mapeamentos de composição química da área em estudo, em um aumento cerca de 27 vezes maior que aquele observado na Figura 4.66. Observa-se, para esta condição de surto simulado, além da presença de carbeto de cromo, Figura 4.67 (c), carbeto de nióbio reprecipitados, Figura 4.67 (e), entremeados a estes carbeto finos com estequiometria (Nb,Ti)C, não transformados durante o envelhecimento, Figura 4.67 (f). Destaca-se ainda a presença da fase-G, massiva, formada a partir do NbC reprecipitado durante o surto de temperatura, Figura 4.67 (d).

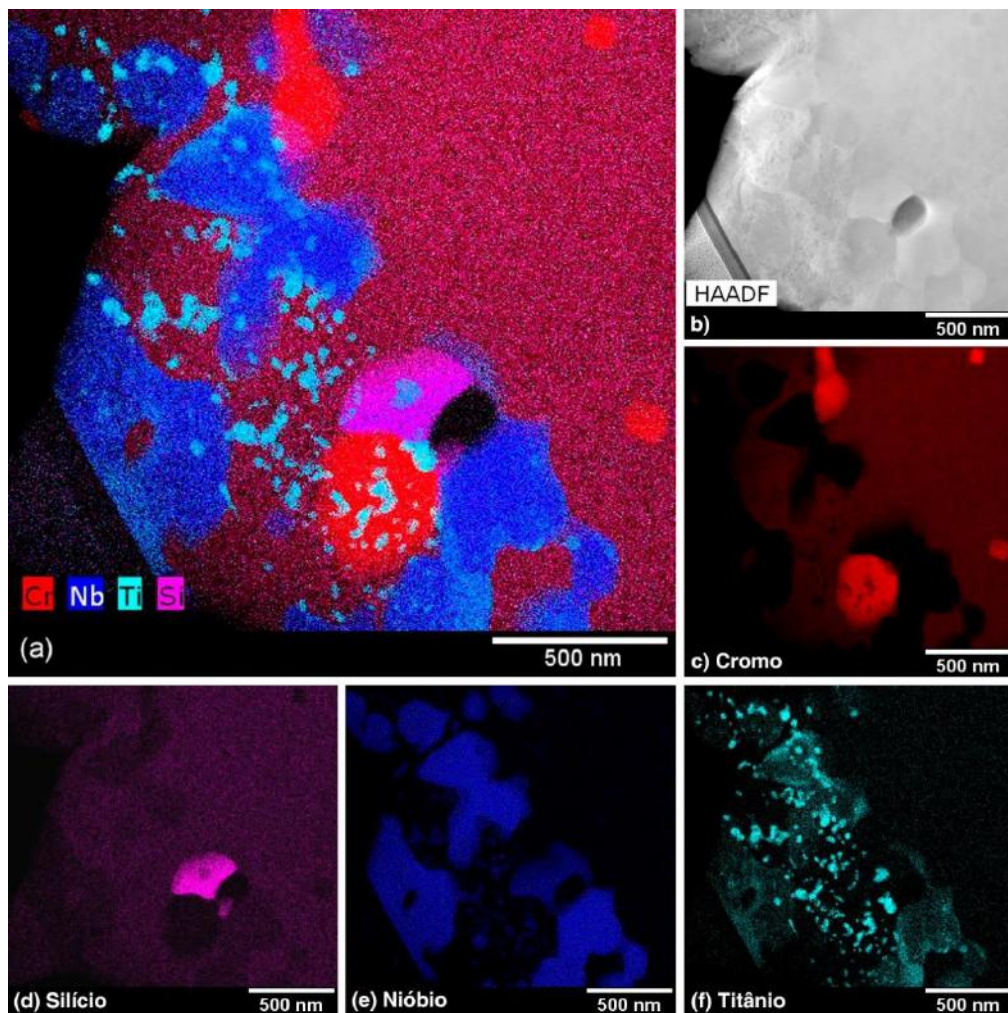


Figura 4.67. Amostra RDCE1000 após envelhecimento por 1000 horas a 900°C, em (a) *Overlay* do mapeamento dos elementos Cr, Nb, Ti e Si. Em (b) micrografia obtida por MET em campo claro da amostra obtida por FIB na região interdendrítica. (c) Cromo, identificação as regiões onde predomina carbeto deste elemento. (d) Silício, indicação da formação de fase-G a partir dos carbeto de nióbio reprecipitados. (e) Nióbio, identificação da presença de carbeto reprecipitados após simulação de surto. (f) Titânio, identificação de carbeto do tipo (Nb,Ti)C não transformados durante o envelhecimento.

Capítulo 5

Discussão

5.1 - Análise microestrutural das amostras envelhecidas em serviço por 70000 horas e que passaram por surto de temperatura posteriormente a 77000 horas

Na seção 4.1 foram apresentadas as microestruturas típicas de um aço HPNb microligado ao titânio, envelhecido em serviço por 70.000 horas em um forno de reforma a vapor, apresentando diferentes estados de evolução microestrutural. Ao mesmo tempo foram analisados dois outros tubos retirados do mesmo forno após 77.000 horas de operação e que sofreram um surto de temperatura, sendo que um apresentou a formação de trincas longitudinais características deste evento e o outro permaneceu íntegro. Esse espectro de condições aponta a complexidade para uma determinação mais abrangente de critérios quantitativos a respeito das transformações microestruturais sofridas por estes tubos ao longo do envelhecimento em serviço e após o surto de temperatura.

A amostra FB70A, envelhecida por 70.000 horas e obtida acima do teto do forno, apresentava um estado de evolução microestrutural I, como visto nas micrografias apresentadas nas Figuras 4.1 e 4.2, onde estava presente uma fina rede interdendrítica de carbeto eutéticos primários de cromo, nióbio, nióbio-titânio e ausência de precipitação na região intradendrítica. Por outro lado, a amostra FB70B, igualmente envelhecida por 70.000 horas e retirada a 3.258 mm da extremidade superior do tubo catalisador apresentava um estado de evolução microestrutural do tipo IV, com precipitados primários mais coalescidos e uma densa presença de precipitação secundária na região intradendrítica. Para ilustrar essa diferença a Figura 5.1 apresenta, em um mesmo quadro e no mesmo aumento, as micrografias nas duas condições.

De fato, as alterações da microestrutura da amostra FB70B, vão além da observação direta a respeito do coalescimento da rede primária e da presença de precipitação secundária na região intradendrítica, como apresentado na Figura 5.1. Os resultados obtidos pela análise de EDS, Figura 4.6, permitiram observar que os carbeto primários de nióbio foram majoritariamente transformados em fase-G, o que era esperado, tendo em vista as condições de operação durante o tempo de envelhecimento do tubo [7,34,82].

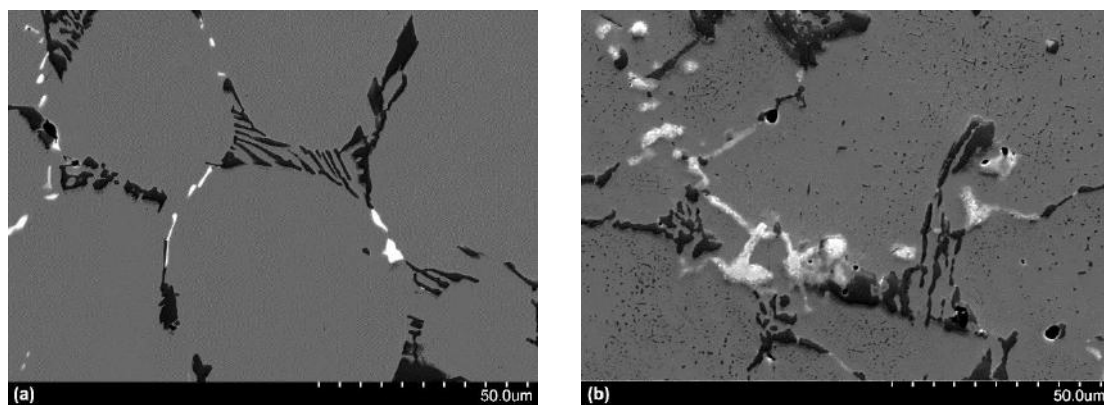


Figura 5.1. Micrografias obtidas por MEV-ERE das amostras retiradas após 70.000 horas de operação em fornos de reforma a vapor. Em (a) amostra FB70A apresentando estado I de evolução microestrutural e em (b) amostra FB70B apresentando estado IV de evolução microestrutural.

Ocorre que a reação $\text{NbC} \rightarrow \text{fase-G}$, apesar de amplamente discutida pela literatura [9,17,26,32,46,52,69,74,79,83,101], muitas vezes não é abordada em relação à extensão da sua transformação na microestrutura. Mesmo em tubos envelhecidos em serviço e retirados após 70.000 horas de operação podem ser encontradas regiões onde os carbeto de nióbio não foram totalmente transformados para a formação da fase-G. Esse comportamento pode ser observado pela presença de regiões mais claras, formadas pelo NbC, envolvidas por uma região acinzentada, formada pela fase-G, nas micrografias apresentadas na Figura 4.5.

A presença de carbeto de nióbio não transformados mesmo após longos períodos de exposição em operação ainda não foi devidamente esclarecida pela literatura quanto aos seus aspectos cinéticos e termodinâmicos [7,34,82]. No entanto, sugere-se que este comportamento também possa ser fortemente associado à composição química. Segundo GUO *et al.* [143], este comportamento está associado à menor taxa de difusão do silício frente ao carbono e ao teor de silício na liga que impedem a total transformação do NbC. De fato, o teor de outros elementos e ou, a presença de elementos de liga que aumentam a estabilidade dos carbeto de nióbio, como o titânio por exemplo, também serão fatores determinantes para que nem todo o NbC seja consumido na reação $\text{NbC} \rightarrow \text{fase-G}$.

O aspecto morfológico dessas fases também corrobora a tese de que a reação $\text{NbC} \rightarrow \text{fase-G}$ ocorre de fora para dentro, devido à saturação de silício na região interdendrítica, favorecendo a presença de carbeto não transformados no centro das partículas da fase-G [9,26,69,101,143]. Deve-se considerar ainda que durante a formação da fase-G ocorre rejeição de carbono para a matriz que, segundo os trabalhos de BORJALI

et al. [32] e BUCHANAN *et al.* [34], favorece a precipitação de carbeto de cromo na interface fase-G/matriz que, segundo os autores, estaria enriquecida em cromo, no entanto este comportamento não foi observado nas amostras analisadas na seção 4.1.

No presente trabalho, em especial, foram considerados ainda como fatores determinantes para a formação da fase-G, a posição de retirada das amostras em relação à altura do tubo no forno de reforma, bem como sua posição em relação ao posicionamento dos queimadores na câmara de radiação.

São poucos os trabalhos na literatura que abordam as transformações microestruturais em tubos de aço HPNb que foram envelhecidos em serviço por longos períodos. Em menor número ainda são aqueles que consideram, de forma completa, as variáveis que podem afetar a análise da extensão dessas transformações. Neste aspecto podem ser citados os trabalhos de NASCIMENTO [144] e BUCHANAN [34], quando reportam a dificuldade da análise da microestrutura dendrítica de tubos de aços austeníticos fundidos por centrifugação, sobretudo no que diz respeito à sensível variação da fração volumétrica dos precipitados primários interdendríticos ao longo da extensão dos tubos e à não uniformidade da distribuição da temperatura de parede durante a operação dos fornos.

Este cenário se torna ainda mais complexo quando se analisa a extensão das modificações na microestrutura promovidas por eventos de surto de temperatura. Este fenômeno, exposto no Capítulo 2, adiciona outras variáveis ao complexo histórico térmico dos tubos envelhecidos em serviço. Ao ser abordado, devem ser considerados a região afetada nos mesmos, a temperatura atingida e o tempo de duração do surto. Estes fatores serão determinantes na avaliação da extensão das modificações da microestrutura, como corroboram os resultados do presente trabalho.

Uma das modificações promovidas durante o surto de temperatura é a dissolução da fase-G e reprecipitação do NbC. A exposição dos tubos a temperaturas superiores a 1000°C ultrapassa o campo de estabilidade termodinâmica desse intermetálico [79,143], promovendo, em um primeiro momento, sua solubilização. Novamente, a extensão dessa solubilização será função tanto do tempo e da temperatura atingidos durante o evento, quanto da composição química da liga, que determinará o campo de estabilidade das fases

presentes. Desta forma mesmo após eventos dessa natureza podem ser encontradas partículas de fase-G na microestrutura, uma vez que o tempo e ou a temperatura podem não ter sido suficientes para a completa dissolução desta fase.

Em sequência à dissolução da fase-G ocorre a reprecipitação dos carbeto de nióbio, tendo em vista o enriquecimento da região interdendrítica em carbono e nióbio e empobrecimento em silício que, devido à sua maior difusividade frente ao nióbio, tende a se difundir para as regiões adjacentes àquela ocupada pela fase-G [7,34,67,72,145,146].

Estes recém-formados carbeto de nióbio, apresentados em detalhe pela Figura 4.9, possuem a morfologia de pequenas partículas fragmentadas, como reportado no trabalho de NASCIMENTO [144]. O autor sugere o uso dessa morfologia característica como um marcador microestrutural que indica a ocorrência do surto de temperatura, uma vez observada em diferentes composições de aços HP que passaram por eventos desta natureza.

SHU SHI [7], por sua vez, reporta também a presença de carbeto de nióbio fragmentados em juntas soldadas de aços HPNb e 20-32Nb e atribui esse comportamento ao que chama de reação fase-G→NbC promovida pelos ciclos térmicos envolvidos no processo de soldagem. O autor considera, assim como NASCIMENTO [144], que temperaturas acima de 1100°C ultrapassam o campo de estabilidade termodinâmica da fase-G, dando início à reação de decomposição que ocorre concomitante à formação de novas partículas de NbC de dimensão reduzida.

No caso do surto de temperatura assume-se, neste trabalho, que o tempo decorrido entre o pico de temperatura e o início do resfriamento dos tubos é insuficiente para promover a difusão de longo alcance do nióbio que antes compunha a fase-G. Desta forma a região interdendrítica rica em carbono e nióbio, favorece a reprecipitação do NbC. O tamanho médio dos carbeto de nióbio fragmentados foi determinado e comparado com as partículas de fase-G antes do surto, Tabela 4.2, comprovando a sensível redução de tamanho das partículas. Por sua vez, área ocupada pelo conjunto de carbeto de nióbio fragmentados é equivalente àquela ocupada pela fase-G antes do surto de temperatura, como destacado na Figura 4.9.

Outra significativa modificação promovida pelo surto de temperatura é a aparente solubilização da precipitação secundária, como observado na Figura 4.8. Novamente, essa

transformação deve ser tratada com cautela, uma vez que as variáveis tempo, temperatura e posição relativa na câmara de radiação são determinantes para sua extensão. A Figuras 5.2(a) e 5.3(a) destacam o efeito dessas variáveis ao apresentar, as micrografias obtidas por MEV-ERE das amostras FB77T e FB77S. É possível observar que a extensão dos efeitos do surto de temperatura sobre a precipitação secundária foi maior na amostra FB77T, onde houve formação de trincas.

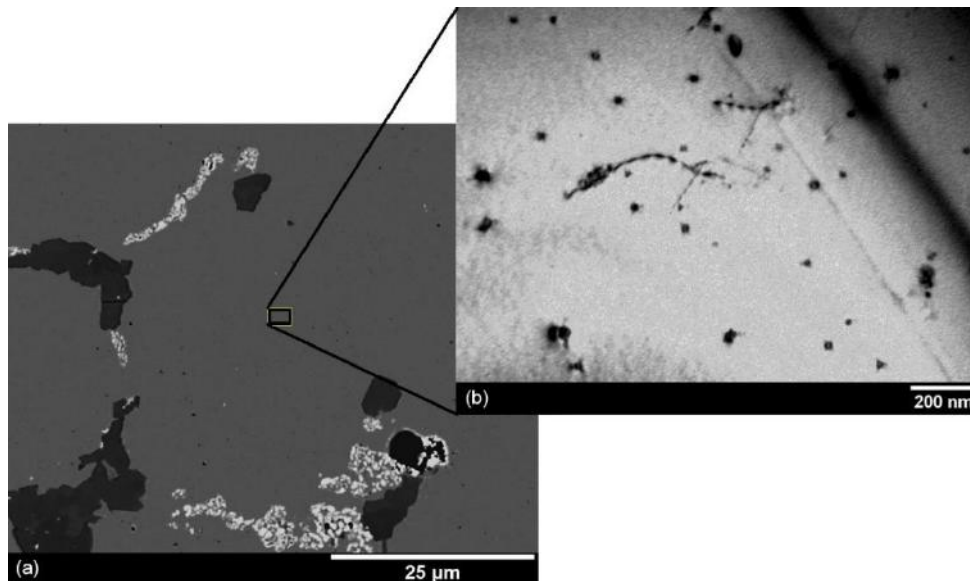


Figura 5.2. Em (a), micrografia obtida por MEV-ERE da amostra FB77T onde se observa aparente dissolução da precipitação secundária. Em (b) micrografia obtidas por MET (campo claro) da mesma amostra onde se observa a presença de carbetos secundários de tamanho sub-microscópicos.

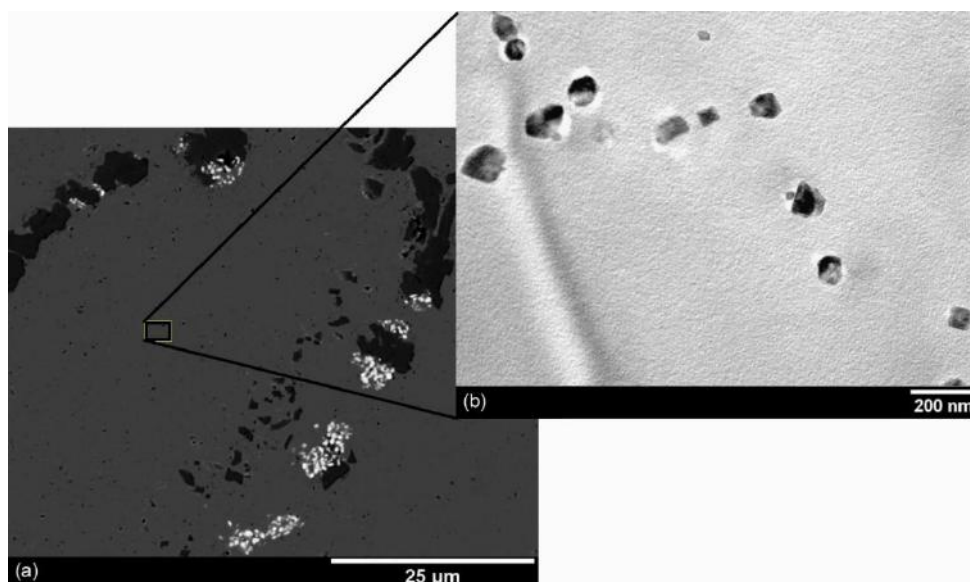


Figura 5.3. Em (a), micrografia obtida por MEV-ERE da amostra FB77S onde se observa a presença de carbetos secundários mais coalescidos. Em (b) micrografia obtidas por MET (campo claro) da mesma amostra onde é possível observar a presença de carbetos secundários nitidamente maiores quando comparados à amostra FB77T.

As amostras analisadas são oriundas de tubos próximos em relação à câmara, retirados de um mesmo forno de reforma que passou por surto de temperatura, o que permite excluir o tempo como variável direta do comportamento observado. Como as composições químicas são semelhantes pode-se inferir que a amostra FB77T foi exposta a temperaturas mais elevadas durante o surto de temperatura, quando comparada à amostra FB77S. Tal fato, fica ainda mais evidente quando se observam as micrografias obtidas por MET, em um mesmo aumento, das amostras FB77T e FB77S, Figuras 5.2(b) e 5.3(b) respectivamente.

As figuras permitem observar que a sensível diferença entre tamanho das partículas nas amostras FB77T e FB77S indica que no primeiro caso a temperatura atingida foi suficiente para promover a solubilização total dos carbeto secundários durante o surto de temperatura e reprecipitação durante o resfriamento no forno. Contudo no segundo caso, a observação de carbeto secundários sensivelmente maiores indica que a temperatura atingida não foi suficiente para a solubilização total dos carbeto, atingindo apenas aqueles de menor dimensão.

5.2 - Análise microestrutural das amostras em estado V de evolução da microestrutura após envelhecimento em serviço e submetidas à simulação de surto de temperatura.

A temperatura máxima atingida pelos tubos durante o surto de temperatura é ainda motivo de discussão, sobretudo devido à dificuldade de prever sua ocorrência e efetuar medidas consistentes de temperatura de superfície dos mesmos durante o evento. Neste contexto, a presença de um marcador microestrutural, como o sugerido no trabalho de NASCIMENTO [144], com o objetivo de fornecer informações sobre a ocorrência de surto de temperatura pode se tornar uma importante ferramenta para determinar, de forma aproximada, a temperatura mínima atingida pelos tubos durante eventos desta natureza.

Na seção 4.2 foi apresentada a caracterização microestrutural dos dois aços utilizados para as simulações de surto, amostras CPNB e FFSE, retiradas de operação após 107.000 e 99.000 horas respectivamente. Cabe destacar que o primeiro possui composição química clássica, modificado ao nióbio e o segundo modificado ao nióbio e microligado ao titânio, composições estas detalhadas na Tabela 3.1. Destes dois tubos foram selecionadas amostras no estado V de evolução microestrutural, essa escolha se baseia no histórico de

surgimento de trincas após surtos de temperatura em diferentes fornos de reforma, que normalmente ocorrem em uma cota equivalente a este estado de evolução microestrutural que, por sua vez, apresenta características microestruturais, tais como presença de fase-G e vazios de fluência, favoráveis ao crescimento e à propagação dessas trincas.

Como ambas amostras foram retiradas de uma região no estado V de evolução as diferenças microestruturais entre as duas, na condição como recebida, devem ser atribuídas apenas às suas composições químicas e ficam ainda mais evidentes quando colocadas lado a lado, Figura 5.4. Onde se observa, na amostra CPNB, a presença de uma rede interdendrítica bem coalescida, composta por carbeto primários de cromo, carbeto de nióbio não transformados e fase-G, enquanto a matriz contém carbeto secundários de cromo igualmente coalescidos. Enquanto, na amostra FFSE está presente uma rede interdendrítica levemente mais refinada, composta por carbeto de cromo, fase-G e carbeto de nióbio/titânio não transformados no envelhecimento, com uma matriz contendo carbeto secundários mais distribuídos quando comparados à amostra CPNB.

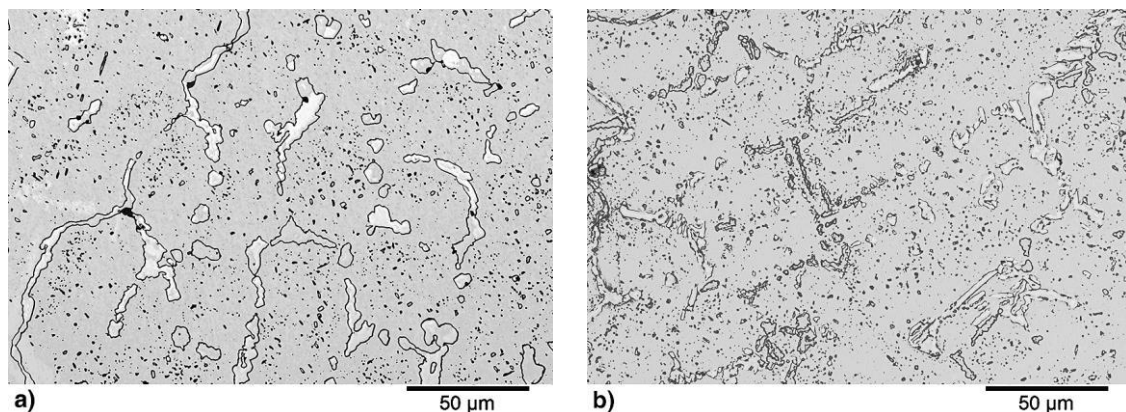


Figura 5.4. Micrografias obtidas por MO das amostras na condição como recebida para simulação do surto de temperatura. Em a) Amostra CPNB e em b) Amostra FFSE. Observa-se um maior refino da microestrutura na amostra FFSE, microligada ao titânio, frente à amostra CPNB. Ataque imersão em glicerégia.

O maior refino da microestrutura da amostra FFSE quando comparado à amostra CPNB deve ser atribuído à presença do titânio em sua composição química. Como visto no Capítulo 2, a literatura reporta que a presença deste elemento promove a fragmentação dos carbeto primários, sobretudo devido à alteração da razão Nb/C [7–9,17,20,49]. Além disso, a presença do titânio também aumenta o campo de estabilidade dos carbeto de nióbio, retardando a reação de transformação NbC→fase-G e promove uma distribuição mais fina e homogênea da precipitação secundária [7–9,17,20,26,32,49,51,74]. Segundo RIBEIRO [49] *apud* WEN-TAI *et al.* [87], a tendência para a formação de carbeto do tipo

MC mais finos e com menor área de interface se eleva com a adição de titânio, como resultado do aumento da energia de interface entre esses carbeto e a austenita. Desta forma, pode-se intuir que mais sítios para o crescimento serão formados na faixa de temperatura de precipitação destes carbeto.

A presença dos carbeto não transformados durante o envelhecimento em serviço foi observada através dos mapeamentos de composição química, obtidos por MEV-EDS, apresentados nas Figuras 4.18 (d) e 4.38 (d) e (e), para as amostras CPNB e FFSE respectivamente. As regiões mais intensas no mapeamento do nióbio, e no mapeamento do titânio para a amostra FFSE, indicam a presença de carbeto não transformados para fase-G em ambos os casos. A posição coincidente com o centro da partícula deste intermetálico vai ao encontro do reportado pela literatura de que a reação de transformação $\text{NbC} \rightarrow \text{fase-G}$ pode ocorrer de forma parcial, de fora para dentro da partícula, mesmo para longos tempos de envelhecimento [41,52,60,79,102,143].

Para a amostra CPNB, sem titânio, este comportamento foi melhor observado através de mapeamentos de composição química obtidos por microscopia eletrônica de transmissão, Figura 4.19, onde foi possível observar de forma clara, sobretudo pelo mapeamento do nióbio, que a fase-G e os carbeto de nióbio não transformados coexistem em uma mesma região inclusive após o envelhecimento. Destaca-se que estes carbeto não transformados podem se apresentar tanto na forma de partículas massivas, como na forma de partículas mais refinadas, como será discutido adiante.

Outro aspecto relevante relacionado à diferença entre as microestruturas das duas amostras consiste na presença de carbeto do tipo $(\text{Nb,Ti})\text{C}$ na amostra FFSE, como visto em detalhe na Figura 4.37. A presença desses carbeto bem finos no interior das regiões contendo a fase-G pode ser atribuída ao fato do titânio não ser solúvel na fase-G, conforme reportado por ALMEIDA *et al.* [52], que atribuem essa morfologia ao controle que o titânio exerce sobre a reação de transformação $(\text{Nb,Ti})\text{C} \rightarrow \text{fase-G}$. Segundo os autores, uma vez que a mesma se inicia na extremidade destes carbeto, o titânio acaba por se concentrar no centro das partículas recém-formadas de fase-G, como carbeto de estequiometria TiC , mais estáveis frente aos de estequiometria NbC .

Como citado anteriormente, neste trabalho não foram observados carbeto do tipo TiC , mas sim $(\text{Nb,Ti})\text{C}$, ao centro das partículas de fase-G. Independente da estequiometria

destes carbeto, a presença deles junto à fase-G é também reportada nos trabalhos de BORJALI *et al.* [32] e BUCHANAN *et al.* [41]. Esses autores sugerem que este comportamento poderia dificultar a dissolução da fase-G uma vez ultrapassado seu campo de estabilidade por alterar a difusividade das espécies envolvidas. Contudo, este comportamento não foi observado em nenhuma das condições propostas neste trabalho.

Para a simulação do surto de temperatura foi considerado neste trabalho, que o pico de temperatura atingido neste evento durante a operação dos fornos de reforma, foi superior a 1000°C e sua duração, tempo entre o aumento rápido e o pico de temperatura, não foi maior do que 12 minutos, condição análoga à dos tubos que apresentaram trincas na seção anterior. A caracterização microestrutural das amostras submetidas às menores temperaturas de simulação de surto, a 1000°C e 1025°C, para ambos os casos, foi observado apenas um leve coalescimento dos carbeto primários e secundários, apontando que estas temperaturas não foram suficientes para promover a dissolução da fase-G, tampouco a solubilização aparente dos carbeto secundários que são os efeitos marcantes da ocorrência do surto de temperatura observados na prática [110,142,144].

Os resultados obtidos pela simulação do surto, nas temperaturas escolhidas para o presente trabalho, mostraram que o início da dissolução da fase-G se deu igualmente a 1050°C para os dois aços em estudo, ocorrendo na sequência, durante o resfriamento, a reprecipitação dos carbeto fragmentados de nióbio, como pode ser observado quando se comparam diretamente as microestruturas nas diferentes temperaturas propostas para simulação do surto de temperatura, Figuras 5.5 e 5.6, para a sequência de amostras CPNB e FFSE respectivamente.

Ao contrário do comportamento esperado por BORJALI *et al.* [32] e BUCHANAN *et al.* [41], a presença de carbeto do tipo (Nb,Ti)C não transformados durante o envelhecimento na amostra FFSE1050 não influenciou o processo de dissolução da fase-G que, aparentemente apresentou maior fração dissolvida quando comparada à amostra sem este elemento de liga para uma mesma condição de surto simulado, resultado que pode ser observado pela maior área ocupada pelos carbeto de nióbio reprecipitados na amostra FFSE1050 frente à amostra CPNB1050, como visto, em especial, nas Figuras 4.43 e 4.24 respectivamente.

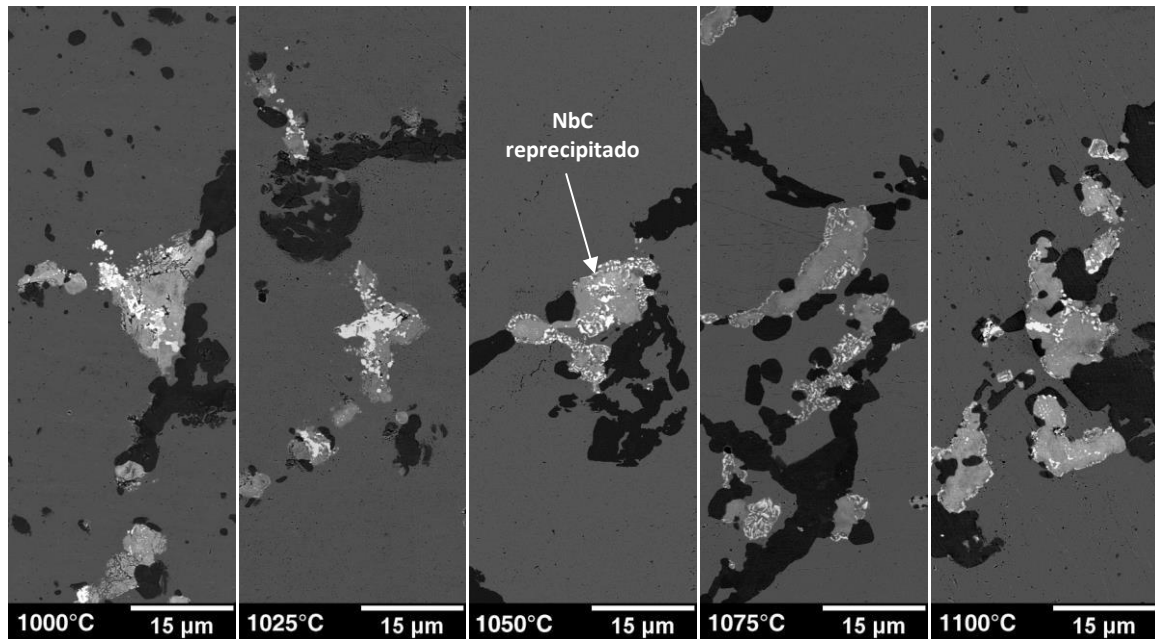


Figura 5.5. Micrografias obtidas por MEV-ERE das amostras da série CPNB na sequência de temperaturas utilizadas na simulação do surto de temperatura. Destaque para o início da solubilização da fase-G a 1050°C, utilizando como marcador microestrutural a presença de carbeto fragmentados de nióbio.

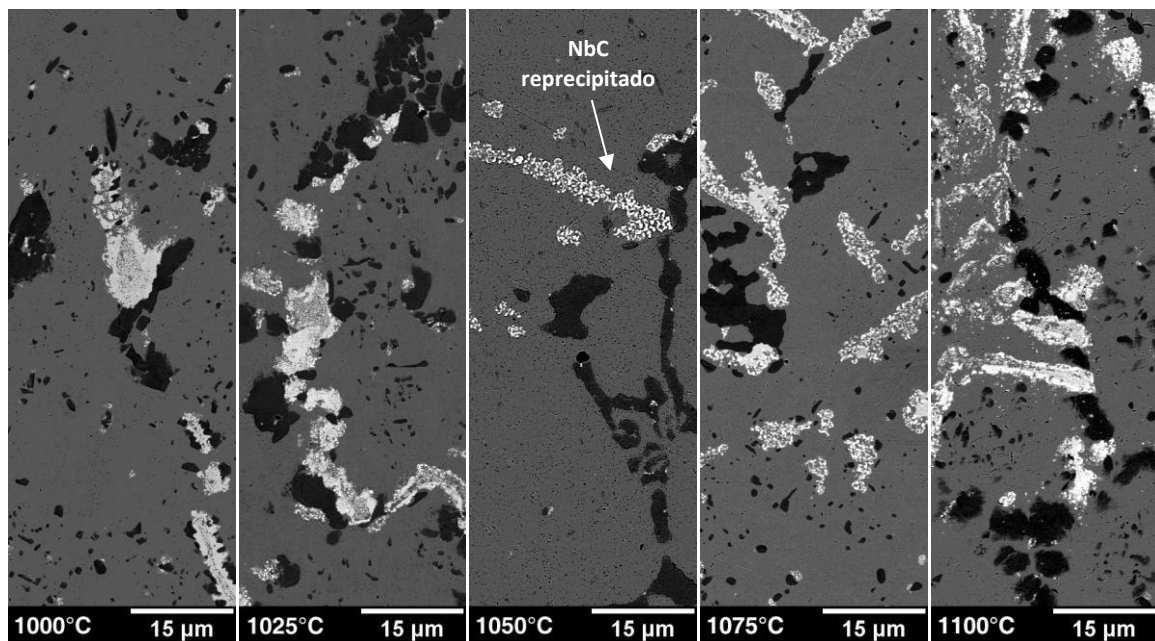


Figura 5.6. Micrografias obtidas por MEV-ERE das amostras da série FFSE na sequência de temperaturas utilizadas na simulação do surto de temperatura. Destaque para o início da solubilização da fase-G a 1050°C, utilizando como marcador microestrutural a presença de carbeto fragmentados de nióbio.

Tomando a dissolução da fase-G como um fenômeno dependente da difusão, atribui-se esse comportamento ao tamanho médio das partículas, que se torna preponderante sobre a taxa de dissolução da fase-G para este caso. LIMA [147], utilizando aços de composição semelhante, reporta que a presença de titânio na composição resulta

em partículas de fase-G com tamanho médio sensivelmente menor quando comparada à composição sem este elemento. Assume-se assim que o tempo entre o início e o término do surto de temperatura não é suficiente para dissolver partículas massivas de fase-G como as encontradas na amostra CPNB1050.

Além da reprecipitação dos carbeto de nióbio, outro efeito marcante do processo de dissolução da fase-G foi mostrado através de mapeamentos de composição obtidos por MEV-EDS apresentados nas Figuras 4.26 (c) e 4.44 (c), amostras CPNB1050 e FFSE1050 respectivamente. A rejeição do silício durante o processo de dissolução da fase-G pode ser observada e estes mostraram que a região próxima aonde se localizava este intermetálico se torna enriquecida deste elemento, indicado pelo aumento da intensidade da cor nos mapeamentos, corroborando o proposto na seção anterior de que o silício possui maior coeficiente de difusão frente ao nióbio.

Apesar do comportamento observado, são escassos na literatura os trabalhos que abordam o aspecto termodinâmico da reação $\text{NbC} \rightarrow \text{Fase-G}$ e, mais ainda, aqueles que tratam da dissolução deste intermetálico. A previsão desta reação, reportada nos trabalhos clássicos de SOARES [60] e IBAÑEZ [79], se soma a aplicação de técnicas modernas de simulação termodinâmica computacional, como visto nos trabalhos de DEWAR [9] e JOUBERT [55]. Contudo, particularmente nestes dois últimos trabalhos, os resultados apresentados se mostram inconsistentes, apontando a dissolução da fase-G para temperaturas significativamente menores do que as observadas na prática.

Neste sentido, este trabalho, baseado nos mapeamentos de EDS das amostras envelhecidas e que passaram por simulação de surto de temperatura, mostrou que o nítido enriquecimento da região interdendrítica em silício deve ser considerado nas simulações termodinâmicas, sobretudo a fim de avaliar o campo de estabilidade da fase-G. A Figura 5.7 apresenta diagramas de formação de fases, obtidos por simulação termodinâmica computacional, para as duas composições químicas em estudo nesta seção, considerando a composição química do líquido interdendrítico ao final da solidificação da matriz. Observa-se que, ao considerar a composição química local, as temperaturas de formação/dissolução da fase-G se apresentam mais próximas daquelas observadas através da caracterização microestrutural realizada neste trabalho.

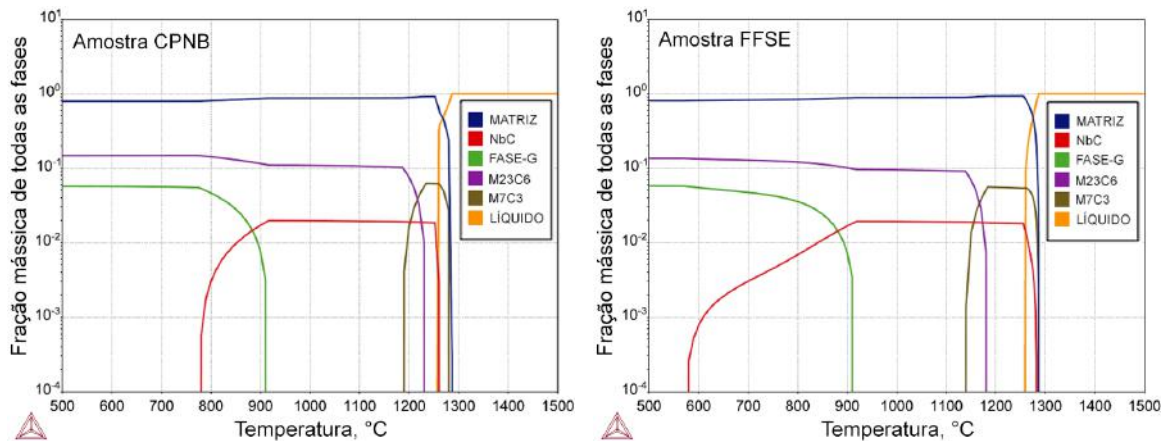


Figura 5.7. Diagramas de formação de fases, obtidos por simulação computacional considerando, entre outros, o enriquecimento de silício e nióbio no líquido interdendrítico. Na amostra CPNB, 1,53% de silício, 1,85% de nióbio, para a amostra FFSE, 1,72% de silício e 1,66% de nióbio. Observa-se que para ambos casos a temperatura de formação da fase-G ocorre para temperaturas mais elevadas quando comparado ao reportado pela literatura.

Este conjunto de modificações se somam aos efeitos observados à temperatura de 1050°C sobre a precipitação secundária em ambas amostras, as Figuras 4.24 e 4.43, amostras CPNB1050 e FFSE1050 respectivamente. Nos dois casos foi observada uma aparente solubilização dos carbeto de cromo no interior da matriz, efeito também utilizado como marcador microestrutural para o surto de temperatura. Cabe destacar que a temperatura de 1050°C também se aproxima daquela frequentemente reportada pela literatura como a de início de modificações mais acentuadas na microestrutura, como visto no trabalho de WANG *et al.* [133] que reportam a exposição de um aço HP40Nb à temperaturas acima de 1000°C resultando em uma considerável solubilização da precipitação secundária.

Segundo PEREZ *et al.* [110], a solubilização rápida destes carbeto secundários durante o surto de temperatura, seguido do resfriamento permite que os elementos que antes os compunham permaneçam em solução sólida, sem reduzir de forma significativa a resistência à fluência da liga. Contudo, como discutido na seção anterior, a solubilização promovida pelo surto de temperatura nos tubos que apresentaram trincas é, de fato, seguida por uma reprecipitação dos carbeto secundários em um tamanho sub-microscópico, como visto na Figura 5.2.

Apesar de resumidamente descrito nos parágrafos anteriores, a resposta da amostra FFSE1050 à simulação do surto de temperatura também tem que ser analisada de forma individual devido ao efeito do titânio. O mapeamento de composição obtido por MET, apresentado na Figura 4.45, mostra que a região de maior concentração de titânio é

coincidente àquela observada na amostra FFSE na condição com recebida. Este fato indica que o (Nb,Ti)C ocorre concomitantemente aos precipitados de estequiometria NbC após o surto de temperatura, reforçando a hipótese de que estes carbeto do tipo (Nb,Ti)C, presentes nas amostras FFSE, não foram transformados no envelhecimento.

A Figura 4.45 também permite observar que estes carbeto não apresentaram alterações, em termos de morfologia e área interfacial após a dissolução da fase-G. Este comportamento fica mais evidente quando comparados às demais condições propostas nesse estudo, indo ao encontro do reportado na literatura sobre a maior estabilidade do (Nb,Ti)C frente aos carbeto do tipo NbC [41,74,86,87,105]. BUCHANAN *et al.* [41] e WEN-TAI *et al.* [87] mostraram que a presença do titânio nos carbeto de estequiometria (Nb,Ti)C resulta em uma maior estabilidade devido ao aumento da energia interfacial entre estes precipitados e a matriz, culminando em morfologias termodinamicamente favoráveis, mais simples com interfaces regulares. Tal fato vai ao encontro da morfologia esférica e bem fina encontrada para estes precipitados na amostra FFSE e observada em maior aumento na Figura 4.37 (a).

Em contrapartida, os carbeto de nióbio reprecipitados após o surto de temperatura se apresentam aparentemente maiores quando comparados aos carbeto não transformados, em destaque na Figura 5.8. Este comportamento reforça a tese de que os carbeto do tipo (Nb,Ti)C não foram modificados ao longo do envelhecimento e corrobora aquele reportado pela literatura relacionado à instabilidade dos carbeto de nióbio, indicando que a taxa de resfriamento após o surto de temperatura foi suficiente para promover tanto a nucleação como o crescimento dessas partículas [9,17,32,52,69].

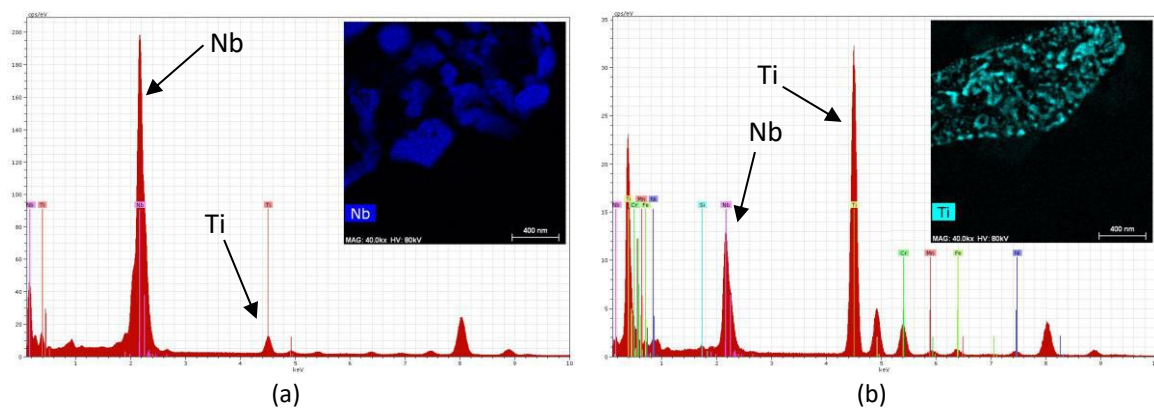


Figura 5.8. Resultados das análises de ponto e mapeamentos de composição química obtido em MEV-T, dos elementos nióbio e titânio para a amostra FFSE1050, evidenciado a presença concomitante de carbeto com estequiometria NbC reprecipitado em (a) e (Nb,Ti)C não transformados em (b).

Para as demais temperaturas de simulação do surto, 1075, 1100, 1125°C e 1150°C foram observados sobre a microestrutura efeitos análogos aos já discutidos para as amostras CPNB1050 e FFSE1050. Como esperado, com o aumento da temperatura a intensidade dessas modificações aumenta. Na região interdendrítica foi observado, para ambas composições, o coalescimento dos carbeto de cromo e um progressivo aumento da dissolução da fase-G, sendo este efeito diretamente proporcional à temperatura. Em relação aos carbeto de nióbio reprecipitados, não foram observadas alterações na morfologia, tampouco coalescimento dos mesmos para temperaturas mais elevadas de surto, assim como observado para os carbeto do tipo (Nb,Ti)C na amostra FFSE.

O mesmo se repete para os carbeto secundários, o aumento da temperatura de simulação de surto promoveu, como visto nas imagens obtidas por MEV-ERE, aparentemente uma maior solubilização. Contudo, não se pode desconsiderar a presença de carbeto secundários bem coalescidos na condição como recebida que, conseqüentemente não foram totalmente solubilizados, reforçando a influência do tamanho das partículas sobre a fração solubilizada ao longo do tempo de duração do surto de temperatura.

5.3 - Análise microestrutural das amostras envelhecidas artificialmente após passarem por surto de temperatura em operação

A literatura científica ainda é muito escassa de informações acerca do comportamento da microestrutura durante o surto de temperatura, particularmente sobre o comportamento destes materiais quando submetidos ao envelhecimento após eventos desta natureza ocorridos em operação. Não foi encontrada qualquer publicação sobre este aspecto, por esta razão este estudo tem particular importância para interpretar a propriedade de manter em operação aqueles tubos que passaram por surto de temperatura sem a formação de trincas longitudinais.

Marginalmente a este tema, está reportado o uso de tratamentos de solubilização, para recuperação da microestrutura e aumento da tenacidade, após o envelhecimento em operação para aços do tipo 20Cr32Ni1Nb é reportado nos trabalhos de GUO *et al.* [143], KNOWLES *et al.* [115] e SHI [7]. Nestes trabalhos, focados na recuperação de propriedades para fins de adequação à procedimentos de soldagem, os autores reportam que a

solubilização à 1200°C elimina toda a fase-G destes materiais. Contudo os mesmos divergem a respeito dos efeitos deste tratamento sobre a precipitação primária e secundária de carbeto de cromo, sobretudo acerca do coalescimento no primeiro e solubilização no segundo caso, respectivamente.

Na seção 4.3 foi apresentada a caracterização de um aço HPNb microligado ao titânio, amostra RDCE, retirado de operação após surto de temperatura sem a formação de trincas e cuja composição química detalhada se encontra na Tabela 3.1. Infelizmente, não existem registros sobre o tempo de operação do tubo de onde foram retiradas as amostras, no entanto a posição de retirada das mesmas, em relação ao eixo longitudinal do tubo, é equivalente à posição de formação das trincas em tubos vizinhos. A caracterização microestrutural realizada por microscopia ótica, Figura 4.54, permitiu classificar as amostras como no estado II de evolução microestrutural, dada a presença de uma fina distribuição de carbeto secundários na matriz austenítica, em uma região que deveria ser classificada como nos estados IV ou V, com carbeto secundários bem coalescidos, em condições normais de envelhecimento antes do surto de temperatura.

Esta primeira abordagem reforça a teoria de que a temperatura atingida por estes tubos, que não apresentaram trincas, seja menor do que daqueles que apresentaram a formação de grandes trincas. Mais além, permite ainda apontar que a temperatura não foi suficiente para a solubilização completa dos carbeto secundários, mas sim parcial, reduzindo significativamente o tamanho destas partículas, assim como visto na amostra FB77S e discutido na seção 5.1.

Por sua vez, na Figura 4.55, obtida por MEV-ERE e sem o uso de ataque químico, observa-se uma matriz austenítica aparentemente livre de precipitação secundária, permitindo inferir que estes atingiram um tamanho sub-microscópico durante a solubilização parcial decorrente do surto de temperatura. Apesar da contradição com o observado na análise por MO, deve-se considerar que o uso do ataque químico glicerégia consome a matriz empobrecida no entorno dos precipitados, criando um artefato que permite sua visualização em aumentos menores. Na região interdendrítica é possível observar a microestrutura característica após eventos desta natureza, composta por carbeto primários de cromo e carbeto de nióbio reprecipitados apresentando morfologia de pequenas partículas fragmentadas.

Apesar da presença de titânio na composição, não foi possível observar nesta amostra carbeto de estequiometria (Nb,Ti)C, com mesma distribuição e morfologia vistas nas amostras FFSE, embora o mapeamento de composição química da amostra RDCE, Figura 4.56, tenha mostrado a presença de titânio em áreas concomitantes às aquelas ocupadas pelos carbeto de nióbio reprecipitado e não transformados, permitindo entender que estas regiões são, de fato, ocupadas por uma mistura de carbeto de estequiometria NbC e (Nb,Ti)C. Este comportamento pode ser associado aos menores teores de nióbio e titânio na amostra RDCE, indicando a dependência de um teor mínimo destes elementos para a formação de carbeto com a morfologia e distribuição vistas na amostra FFSE.

Conforme a análise apresentada anteriormente, ao submeter as amostras que passaram por surto de temperatura durante a operação ao envelhecimento artificial à 900°C, foi observada uma retomada dos efeitos deste fenômeno sobre as amostras em períodos de tempo relativamente pequenos, muito menores do que aqueles baseados nas práticas industriais atualmente aplicadas.

Na caracterização microestrutural da amostra RDCE50, Figuras 4.57 e 4.58, MEV-ERE e MEV-EDS respectivamente, foi observada na região interdendrítica a presença de partículas de fase-G após 50 horas de envelhecimento artificial, enquanto normalmente se reporta a presença desta fase para tempos maiores de envelhecimento. Este comportamento está associado ao tempo limitado, durante o surto de temperatura, para a difusão dos elementos rejeitados durante a dissolução da fase-G, tal fato resulta em uma região supersaturada em silício adjacente aos carbeto de nióbio reprecipitados, ou seja, na mesma região antes ocupada pelas partículas de fase-G.

Outro ponto relevante neste aspecto tange o aspecto morfológico da fase-G formada a partir dos carbeto de nióbio reprecipitados. A Figura 5.9 permite observar que existe um aumento progressivo do tamanho e da fração volumétrica das partículas de fase-G com o avanço do tempo de envelhecimento, que assumem uma morfologia na forma de blocos cada vez mais massivos, assim como visto na fase-G formada nas condições de envelhecimento em serviço. Apesar de não esperado, a formação de partículas massivas desta fase vai ao encontro do reportado pela literatura a respeito do aumento significativo do tamanho das partículas de fase-G frente ao das partículas de NbC [26,69,74,101,143].

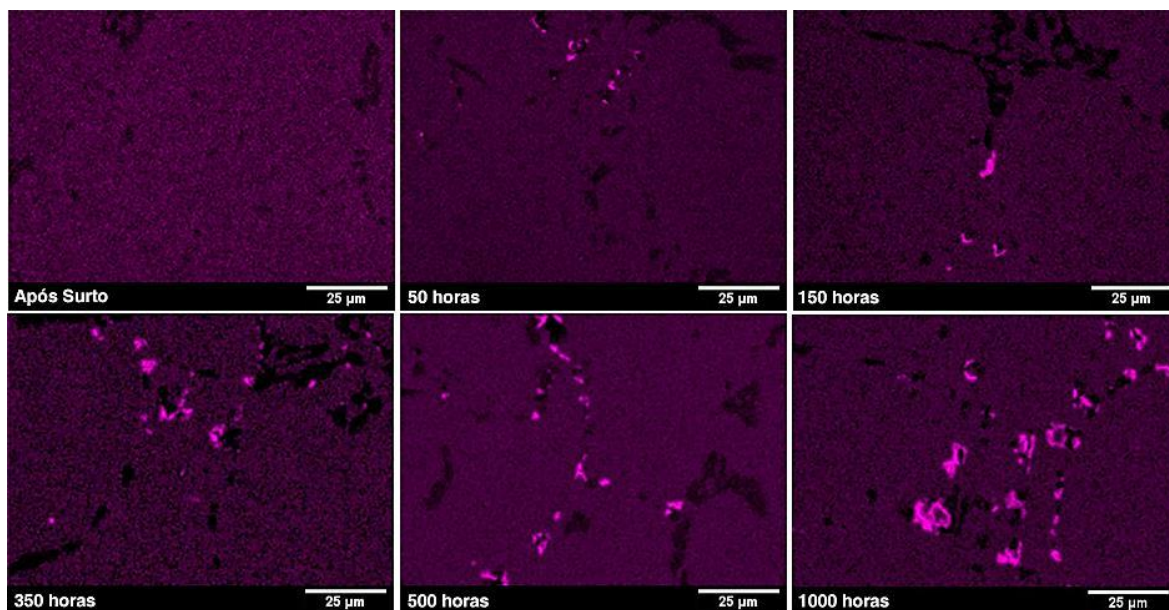


Figura 5.9. Mapeamentos de composição química do silício obtidos por MEV-EDS na sequência de tempos utilizados para o envelhecimento artificial. Observa-se, como tempo de envelhecimento, um gradual aumento da fração volumétrica e do tamanho das partículas de fase-G, identificadas pelas regiões mais brilhantes nos mapeamentos.

A caracterização microestrutural da amostra RDCE350, Figuras 4.61 e 4.62, mostraram que após 350 horas a 900°C a região interdendrítica apresenta uma fração volumétrica considerável de fase-G, que continuará em formação com a progressão do tempo, assim como visto para as condições de maior tempo de envelhecimento propostas neste trabalho, Figuras 4.64 e 4.66. A presença de carbeto de nióbio reprecipitados mesmo após 1000 horas de envelhecimento, como visto na amostra RDCE1000, pode ser atribuída à presença do titânio na composição química deste aço, permitindo uma fração maior de carbeto com estequiometria $(\text{Nb,Ti})\text{C}$, mais estáveis e menos susceptíveis à transformação para a fase-G, quando comparados aos carbeto do tipo NbC.

A caracterização microestrutural desta amostra, RDCE1000, realizada por microscopia eletrônica de transmissão, Figura 4.67, corrobora este comportamento quando se observa, assim como na amostra FFSE, a coexistência de duas estequiometrias de carbeto do tipo MC. Um de estequiometria NbC, com baixo teor de titânio, Figura 4.67 (e), maior e mais coalescido, que apresenta maior susceptibilidade à transformação para fase-G e um outro, de estequiometria $(\text{Nb,Ti})\text{C}$, com teor elevado de titânio, Figura 4.67 (f), de tamanho sub-microscópico e morfologia arredondada, menos susceptível à transformação para a fase-G.

A precipitação secundária, parcialmente solubilizada durante o surto de temperatura em tubos que não apresentaram formação de trincas após o surto de temperatura, também apresenta, em períodos de tempo curtos, os efeitos do envelhecimento. Os resultados apresentados na seção 4.3 e colocados lado a lado na Figura 5.10 mostraram que, após 50 horas, a matriz já apresenta uma fração volumétrica considerável de carbeto secundários quando comparada à amostra na condição como recebida, fruto do crescimento das partículas parcialmente solubilizadas no surto.

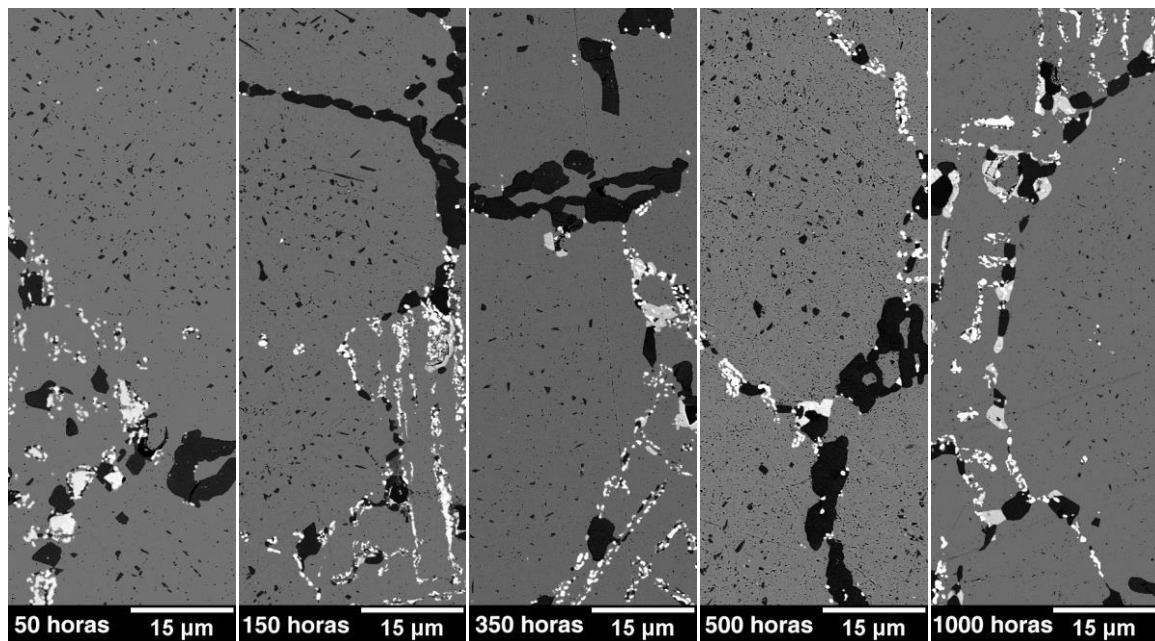


Figura 5.10. Micrografias obtidas por MEV-ERE das amostras da série RDCE na sequência de tempos utilizados para o envelhecimento artificial a 900°C. É possível observar após 50 horas de envelhecimento a presença massiva de carbeto secundários de cromo na matriz, atingindo sua consolidação após 350 horas de exposição à 900°C

Este comportamento permite estabelecer um paralelo com aquele observado na amostra FB77S e mostra que, de fato, não houve solubilização total da precipitação secundária com o surto de temperatura nestas amostras, favorecendo um crescimento acelerado, que pode ser considerado consolidado após 350 horas de envelhecimento a 900°C, quando se comparam as micrografias das amostras envelhecidas entre 50 e 500 horas. Mais além, o comportamento descrito permite uma discussão a respeito de práticas industriais mais eficientes relacionadas ao tempo necessário para se atingir a máxima performance dos tubos de reforma após eventos de surto de temperatura. Desconsiderando, assim, tempos muito longos de envelhecimento e de conseqüente baixo rendimento nos fornos de reforma que passaram por eventos desta natureza.

Capítulo 6

Conclusões

O surto simulado de temperatura promoveu, em todas as amostras, a dissolução da fase-G e a formação de uma região de solução sólida supersaturada que, na sequência, resultam em uma reprecipitação fragmentada dos carbeto de nióbio na região interdendrítica. Essa morfologia, considerada um marcador microestrutural da ocorrência do surto de temperatura, foi observada tanto em composições modificadas ao nióbio, série CPNB, quanto nas modificadas ao nióbio e microligadas ao titânio, série FFSE, ocorrendo na faixa de temperatura entre 1025 e 1050°C, independentemente da dissolução total da fase-G ou da presença do titânio na composição química.

Foi observado que, após o surto de temperatura, o nióbio supersaturado é consumido para a reprecipitação dos carbeto deste elemento, restando à região interdendrítica uma supersaturação de silício, que ocupa uma área semelhante àquela antes ocupada pelas partículas massivas de fase-G, reforçando a argumentação do tempo curto para difusão destes elementos.

Durante o surto ocorrido em operação, nos tubos que atingiram maiores temperaturas, a solubilização dos carbeto secundários foi total. Na sequência, durante o resfriamento, ocorreu uma reprecipitação dos mesmos, caracterizada pela fina dispersão dos carbeto secundários da amostra FB77T frente aos observados na amostra FB77S. Este fato possibilita o uso dessa transformação como um marcador sub-microestrutural pós-surto de temperatura.

A avaliação da adição de titânio na composição mostrou que seu papel vai além do refinamento da microestrutura. A presença de finos carbeto de estequiometria (Nb,Ti)C, tanto ao centro das regiões ocupadas pela fase-G, quando envelhecidas, quanto ao centro das regiões ocupadas pelo NbC reprecipitado após o surto de temperatura, indica que os carbeto do tipo (Nb,Ti)C possuem elevada estabilidade e não são transformados no envelhecimento. Foi observado que a presença do titânio reduz o campo de estabilidade

da fase-G, marcado pelo tamanho nitidamente menor das partículas e conseqüentemente do maior grau de dissolução nas amostras que passaram pelo surto simulado de temperatura.

A caracterização microestrutural das amostras envelhecidas artificialmente após o surto de temperatura permitiu concluir que o conjunto das modificações envolvidas no surto de temperatura, sobretudo o enriquecimento da região interdendrítica em silício e a presença de carbeto secundários submicroscópicos, resultou em uma aceleração dos fenômenos de evolução da microestrutura em uma temperatura próxima à de operação.

A presença de uma fina distribuição de carbeto secundários e a presença da fase-G na região interdendrítica após 50 horas de envelhecimento pós-surto permitiram classificar a microestrutura como em um estado IV de evolução microestrutural. Essa rápida evolução microestrutural permite discutir as práticas industriais acerca do tempo necessário para se atingir a máxima performance dos tubos de reforma após eventos de surto de temperatura.

Referências Bibliográficas

- [1] NUNES, F. C., 2005, **Alteração da Microestrutura e das Propriedades Mecânicas pela Adição de Ítrio em Aços Inoxidáveis do Tipo HP-modificado Fundidos por Centrifugação**, Ph.D. Thesis, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [2] BEELEY, P., **Foundry Technology**. 2 ed., Oxford, England: Butterworth-Heinemann, 2001.
- [3] LAIGO, J., CHRISTIEN, F., LE GALL, R., TANCRET, F., FURTADO, J., “SEM, EDS, EPMA-WDS and EBSD characterization of carbides in HP type heat resistant alloys”, **Materials Characterization**, n. 59, pp. 1580–1586, 2008.
- [4] CACERES-VALENCIA, P. G., BAIGES, I. J., “Effect of elemental redistribution on the failure of centrifugally cast HK40 alloy”, **Journal of Failure Analysis and Prevention**, n. 6, pp. 67–72, 2006.
- [5] MCLEOD, A. C., 2016, **Carburized Ethylene Pyrolysis Tubes – An Analysis of the Relationship between Microstructure, Creep Performance, and Magnetic Response**, Ph.D Thesis, University of Canterbury, Christchurch, Nova Zelândia.
- [6] WEN-TAI, H., HONEYCOMBE, R. W. K., “Structure of centrifugally cast austenitic SS: Part 1 HK 40 as cast and after creep between 750 and 1000°C”, **Materials Science and Technology**, n. 1, pp. 390–397, 1985.
- [7] SHI, S., 2006, **Repair Weldability of Heat-Resistant Stainless Steel Castings—HP45NB, HP50NB and 20-32NB Alloys**, Ph.D. Thesis, Ohio State University, Ohio, Estados Unidos da América.
- [8] CABALLERO, F.G., IMIZCOZ, P., LOPEZ, V., ALVAREZ, L. F., de ANDRÉS, C. G., “Use of titanium and zirconium in centrifugally cast heat resistant steel”, **Materials Science and Technology**, n. 5, v. 23, pp. 528–534, 2007.
- [9] DEWAR, M. P., 2013, **Characterization and Evaluation of Aged 20Cr32Ni1Nb Stainless Steels**, M.Sc. Thesis, University of Alberta, Edmonton, Alberta, Canada.
- [10] KIM, S.W., LEE, U. J., WOO, K. D., KIM, D. K., “Solidification microstructures and mechanical properties of vertical centrifugal cast high speed steel”, **Materials Science and Technology**. v. 19, pp. 1727–1732, 2003.

- [11] ORYSHCHENKO, A. S., “Structural Materials for Radiant Coils at High-Temperature Plants in Petrochemical Complexes”, **Metallurgist**, v. 52, pp. 66–68, 2008.
- [12] da SILVEIRA, T. L., LE MAY, I., “Reformer Furnaces : Materials , Damage Mechanisms , and Assessment”, **The Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 31, pp. 99–119, 2006.
- [13] BONACCORSI, L., GUGLIELMINO, E., PINO, R., SERVETTO, C., SILI, A., “Damage analysis in Fe-Cr-Ni centrifugally cast alloy tubes for reforming furnaces”, **Engineering Failure Analysis Journal**, n. 36, pp. 65–74, 2014.
- [14] da SILVEIRA, T. L., 1980, **Acumulação de Dano e Previsão da Vida Remanescente em Ligas Metálicas Sob Fluência**, Tese de doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [15] KAYA, A. A., “Microstructure of HK40 alloy after high temperature service in oxidizing / carburizing environment II . Carburization and carbide transformations”, **Materials Characterization**, n. 49, pp. 23–24, 2002.
- [16] WAHAB, A. A., 2007, **Three-dimensional Analysis of Creep Void Formation in Steam-Methane Reformer Tubes**, Ph.D Thesis, University of Canterbury, Christchurch, Nova Zelândia.
- [17] PONCE, O. A. Q., 2012, **Structural and Magnetic Studies of an Ex-service Cast Austenitic Steel Tube Used in Hydrogen Reformers**, University of Illinois, Chicago, United States of America.
- [18] WHITTAKER, M., WILSHIRE, B., BREAR, J., “Creep fracture of the centrifugally-cast superaustenitic steels, HK40 and HP40”, **Materials Science & Engineering A**, n. 580, pp. 391–396, 2013.
- [19] GARBIAK, M., JASI, W., PIEKARSKI, B., “Materials for Reformer Furnace Tubes. History of evolution”, **Archives of Foundry Engineering**, v. 11, pp. 47–52, 2011.
- [20] NOWAK, I. M., EVANS, H. E., CONNOLLY, B. J., FLAHAUT, D., ZHANG, Z., “Origins of tertiary creep in microalloyed 25Cr-35Ni centrifugally cast alloy tubes”, **Materials at High Temperatures**, n. 3, v. 31, pp. 191–197, 2014.

- [21] ZHU, S., LI, P., YU, Y., ZHANG, J., CAO, Z., “The Effect Of Temperature And Creep Damage On Creep Crack Growth In HK40 Steel”, **Materials Science and Engineering**, n. 2, pp. 66–71, 1989.
- [22] ASTM, **A 297/A 297M – 97**, Standard Specification for Steel Castings, Iron-Chromium and Iron-Chromium-Nickel, 2003.
- [23] DAVIS, J. R., **ASM Specialty Handbook Heat-Resistant Material**. ASM International, 1997.
- [24] GONZALEZ, C. S., 2006, **Efeitos do Hidrogênio nas Propriedades Mecânicas e Microestruturais de Aços Inoxidáveis Austeníticos Utilizados na Indústria Petrolífera**, Dissertação de mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [25] NORONHA, M. J., 2006, **Comportamento em Fluência De Aços HP-Modificados com Adições de Nióbio, Titânio e Ítrio**, Dissertação de mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [26] ANDRADE, A. R., BOLFARINI, C., FERREIRA, L. M., SOUZA FILHO, C. D., BONAZZI, L. H. C., “Titanium micro addition in a centrifugally cast HPNb alloy: High temperature mechanical properties”, **Materials Science & Engineering A**, n. 636, p. 48–52, 2015.
- [27] SOURMAIL, T., “Precipitation in creep resistant austenitic stainless steels”, **Materials Science and Technology**, v. 17, pp. 1–14, 2001.
- [28] SOURMAIL, T., 2002, **Simultaneous Precipitation Reactions in Creep-Resistant Austenitic Stainless Steels**, University of Cambridge, Cambridge, England.
- [29] GHAREHBAGHI, A., 2012, **Precipitation Study in a High Temperature Austenitic Stainless Steel using Low Voltage Energy Dispersive X-ray Spectroscopy**, M.Sc. Thesis, School of Industrial Engineering and Management, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden.
- [30] THOMAS, W., BORSHEVSKY, M., MARSHALL, A. N., “Assessment of thermal history of niobium modified HP50 reformer tubes by microstructural methods”, **Materials Science and Technology**, n. 8, 1992.
- [31] PIEKARSKI, B., KUBICKI, J., “Creep-resistant austenitic cast steel”, **Archives of Foundry Engineering**, v. 8, pp. 115–120, 2008.

- [32] BORJALI, S., ALLAHKARAM, S. R., KHOSRAVI, H., “Effects of working temperature and carbon diffusion on the microstructure of high pressure heat-resistant stainless steel tubes used in pyrolysis furnaces during service condition”, **Materials and Design**, n. 34, pp. 65–73, 2012.
- [33] KIM, Y.-J., LEE, D.-G., JEONG, H. K., LEE, Y.-T., JANG, H., “High temperature mechanical properties of HK40-type heat-resistant cast austenitic stainless steels”, **Journal of Materials Engineering and Performance**, n. 19, pp. 700–704, 2010.
- [34] BUCHANAN, K. G., 2013, **The Effects of Long-Term Isothermal Ageing on the Microstructure of HP-Nb and HP-NbTi Alloys**, Ph.D Thesis, University of Canterbury, Christchurch, Nova Zelândia.
- [35] KENIK, E. A., MAZIASZ, P. J., SWINDEMAN, R. W., CERVENKA, J., MAY, D., “Structure and phase stability in a cast modified-HP austenite after long-term ageing”, **Scripta Materialia**, n. 49, pp. 117–122, 2003.
- [36] KONDRAT’EV, S. Y., PTASHNIK, A. V., ANASTASIADI, G. P., PETROV, S. N., “Analysis of Transformations of Carbide Phases in Alloy 25Cr35Ni by the Method of Quantitative Electron Microscopy”, **Metal Science and Heat Treatment**, v. 57, n. 7-8, pp. 402–409, 2015.
- [37] QUEIROZ, F. S., 2010, **Influência de Surto de Temperatura Sobre o Comportamento dos Tubos de Fornos de Reforma Fundidos por Centrifugação em Liga HP40 Modificada ao Nióbio**, Trabalho de Conclusão de Curso, UFRJ/Escola Politécnica, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [38] TILLACK, D. J., GUTHRIE, J. E., “Wrought and cast heat-resistant stainless steels and nickel alloys for the refining and petrochemical industries”, **Nickel Development Institute**, Technical Series N°. 10071, pp. 1–16, 1998.
- [39] JAHROMI, S. A. J., NAGHIKHANI, M., “ ‘ Research Note ’ Failure Analysis of HP40-Nb Modified Primary Reformer Tube of Ammonia Plant”, **Iranian Journal of Science & Technology, Transaction B**, v. 28, pp. 2003–2005, 2004.
- [40] ALESSIO, D., GONZALEZ, G., PIRRONE, V. F., IURMAN, L., MORO, L., “Variation of Creep Properties in HP Steel by Influence of Temperature”, **Procedia Materials Science**, n. 1, pp. 104–109, 2012.

- [41] BUCHANAN, K. G., KRAL, M. V., BISHOP, C. M., “Crystallography and morphology of MC carbides in niobium-titanium modified as-cast HP alloys”, **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 45, pp. 3373–3385, 2014.
- [42] ZHU, S. J., WANG, Y., WANG, F. G., “Comparison of the creep crack growth resistance of HK40 and HP40 heat-resistant steels”, **Journal of Materials Science Letters**, n. 9, pp. 520–521, 1990.
- [43] DROTLEW, A., GARBIAK, M., PIEKARSKI, B., “Cast Steels for Creep-resistant Parts Used in Heat Treatment Plants”, **Archives of Foundry Engineering**, v. 12, pp. 31–38, 2012.
- [44] KEGG, G. R., SILCOCK, J. M., “The Effect of Nickel on the Precipitation of Chromium Carbide in Austenite”, **Metal Science Journal**, v. 6, pp. 47–56, 1972.
- [45] PADILHA, A. F., RIOS, P. R., “Decomposition of Austenite in Austenitic Stainless Steels”, **ISIJ International**, v. 42, n. 4, pp. 325–327, 2002.
- [46] LIU, C. J., CHEN, Y., “Variations of the microstructure and mechanical properties of HP40Nb hydrogen reformer tube with time at elevated temperature”, **Materials and Design**, v. 32, pp. 2507–2512, 2011.
- [47] CHEN, Q. Z., THOMAS, C. W., KNOWLES, D. M., “Characterisation of 20Cr32Ni1Nb alloys in as-cast and Ex-Service condition by SEM, TEM and EDX”, **Materials Science and Engineering A**, n. 374, pp. 398–408, 2004.
- [48] DEWAR, M. P., 2013, **Chapter 2 : Hydrogen reforming process , austenitic stainless steels , and the 2032Nb variant**, Pre-Print Chapter of Thesis, University of Alberta, Edmonton, Alberta, Canada.
- [49] RIBEIRO, A. F., 2013, **Evolução Microestrutural do Aço HP Modificado ao Nb e Nb Ti Durante o Envelhecimento**, Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [50] ALLAHKARAM, S. R., BORJALI, S., KHOSRAVI, H., “Investigation of weldability and property changes of high pressure heat-resistant cast stainless steel tubes used in pyrolysis furnaces after a five-year service”, **Materials and Design**, v. 33, pp. 476–484, 2012.

- [51] PIEKARSKI, B., "The influence of Nb, Ti, and Si additions on the liquidus and solidus temperatures and primary microstructure refinement in 0.3C-30Ni-18Cr cast steel", **Materials Characterization**, v. 61, pp. 899–906, 2010.
- [52] DE ALMEIDA, L. H., RIBEIRO, A. F., LE MAY, I., "Microstructural characterization of modified 25Cr – 35Ni centrifugally cast steel furnace tubes", **Materials Characterization**, v.49, pp. 219–229, 2003.
- [53] DEHMOLAEI, A., SHAMANIAN, R., KERMANPUR, M., "Factors Affecting Weldability Improvement of Dissimilar Welds of Aged HP Stainless and Alloy 800", **International Journal of ISSI**, v. 5, n. 1, pp. 15–21, 2008.
- [54] GONG, J. M., TU S. T., YOON, K. B., "Damage assessment and maintenance strategy of hydrogen reformer furnace tubes", **Engineering Failure Analysis**, v. 6, pp. 143-153, 1999.
- [55] JOUBERT, J. M., ST-FLEUR, W., SARTHOU, J., STECKMEYER, A., FOURNIER, B., "Equilibrium characterization and thermodynamic calculations on highly alloyed refractory steels", **CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry**, v. 46, pp. 55–61, 2014.
- [56] MCLEOD, A. C., BISHOP, C. M., STEVENS, K. J., KRAL, M. V., "Microstructure and Carburization Detection in HP Alloy Pyrolysis Tubes", **Metallography, Microstructure, and Analysis**, pp. 1020–1027, 2015.
- [57] BARBABELA, G. D., DE ALMEIDA, L. H., DA SILVEIRA, T. L., LE MAY, I., "Role of Nb in modifying the microstructure of heat-resistant cast HP steel", **Materials Characterization**, v.26, pp. 193–197, 1991.
- [58] NISHIMOTO, K., SAIDA, K., INUI, M., TAKAHASHI, M., "Mechanism of hot cracking in the heat affected zone of repair welds. Repair weld cracking of service-exposed HP-modified heat-resisting cast alloys (3rd report)", **Welding International**, v. 15, pp. 699–708, 2001.
- [59] LIU, J., WANG, Z., PAN, Z., "Effects of C Ni and Mo on the high temperature Strength of Fe Cr Ni alloys", **Materials Transactions JIM**, n. 37, pp. 138–141, 1996.

- [60] SOARES G. D. A., De ALMEIDA, L. H., Da SILVEIRA, T. L., LE MAY, I., “Niobium additions in HP heat-resistant cast stainless steels”, **Materials Characterization**, v.26, pp. 387–396, 1992.
- [61] ATTARIAN, M., TAHERI, A. K., “Microstructural evolution in creep aged of directionally solidified heat resistant HP-Nb steel alloyed with tungsten and nitrogen”, **Materials Science and Engineering A**, n. 659, pp. 104–118, 2016.
- [62] ZHU, S. J., LI, D. J., WANG Y., TIAN, W. Q., XU, S. G., WANG, F. G., “Effect of niobium on creep and creep crack growth of cast Ni–Cr austenitic steel”, **Materials Science and Technology**, n. 6, pp. 1193–1198, 1990.
- [63] WANG, F., NORTHWOOD, D. O., “The effect of carbon content on the microstructure of an experimental heat-resistant steel”, **Materials Characterization**, v.31, pp. 3–10, 1993.
- [64] MONOBE L. S., 2007, **Caracterização do Envelhecimento da Liga 20Cr32Ni+Nb fundida por centrifugação e de seu Efeito Sobre o Comportamento Mecânico a Frio**, Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil.
- [65] WIENGMON, A., “Carbides in high chromium cast irons”, **Naresuan University Engineering Journal**, v. 6, pp. 64–70, 2011.
- [66] STRANG, A., **Materials for high temperature power generation and process plant applications**, IOM Communications Ltd, 2000, London, England.
- [67] CHEN, W. Y., LI, M., ZHANG, X., KIRK, M. A., BALDO, P. M., LIAN, T., “In situ TEM study of G-phase precipitates under heavy ion irradiation in CF8 cast austenitic stainless steel”, **Journal of Nuclear Materials**, n. 464, pp. 185–192, 2015.
- [68] DULIEU, D., “The role of niobium in austenitic and duplex stainless steels”, **Niobium, Science and Technology**, 2001.
- [69] ECOB, R. C., LOBB, R. C., KOHLER, V. L., “The formation of G-phase in 20/25 Nb stainless steel AGR fuel cladding alloy and its effect on creep properties”, **Journal of Materials Science**, v. 22, pp. 2867–2880, 1987.

- [70] PLAUT, R., HERRERA, C., ESCRIBA, D., “A short review on wrought austenitic stainless steels at high temperatures: processing, microstructure, properties and performance”, **Materials Research**, v. 10, pp. 453–460, 2007.
- [71] HUGGETT, L. G., PIPER, L., Transfer of Silica in the Pressure Steam Reforming Process, In **Materials Technology in Steam Reforming Processes**, Pergamon Press, 1966, England.
- [72] FUJITA, N., BHADSHIA, H. K. D. H., “Modelling Precipitation of Niobium Carbide in Austenite: Multicomponent Diffusion, Capillarity, and Coarsening”, **Materials Science and Technology**, n. 17, pp. 403–408, 2001.
- [73] ANDRADE, A. R., BOLFARINI, C., FERREIRA L. A. M., VILAR, A. A. A., SOUZA FILHO, C. D., BONAZZI, L. H. C., “Influence of niobium addition on the high temperature mechanical properties of a centrifugally cast HP alloy”, **Materials Science and Engineering A**, n. 628, pp. 176–180, 2015.
- [74] JAVAHERI, V., SHAHRI, F., MOHAMMADNEZHAD, M., TAMIZIFAR, M., NASERI, M., “The Effect of Nb and Ti on Structure and Mechanical Properties of 12Ni-25Cr-0.4C Austenitic Heat-Resistant Steel after Aging at 900 °C for 1000 h”, **Journal of Materials Engineering & Performance**, v. 23, pp. 3558–3566, 2014.
- [75] POWELL, D. J., PILKINGTON, R., MILLER, D. A., “The precipitation characteristics of 20% Cr/25% NiNb stabilised stainless steel”, **Acta Metallurgica**, v. 36, pp. 713–724, 1988.
- [76] ERNEMAN, J., SCHWIND, M., ANDRÉN, H. O., NILSSON, J. O., WILSON, A., ÅGREN, J., “The evolution of primary and secondary niobium carbonitrides in AISI 347 stainless steel during manufacturing and long-term ageing,” **Acta Materialia**, v. 54, pp. 67–76, 2006.
- [77] LOTHONGKUM, G., THAWEEPORNKHASEMSUKH, N., WANGYAO, P., “The effect of long-term thermal exposure at elevated temperatures on microstructures and mechanical properties in centrifugally casted iron-base alloy,” **Journal of Metals, Materials and Minerals**, v. 16, n. 2, pp. 25–31, 2006.

- [78] GOMMANS, R. J., “Changes in microstructure and properties of cast low-carbon steel Fe-32Ni-25Cr-Nb and Fe-35Ni-25Cr-Nb after long-term ageing between 600 and 1000° C, 2002,” in **Schmidt-Clemens Group Symposium**, 2002.
- [79] IBAÑEZ, R. A. P., SOARES, G.D.A., DE ALMEIDA, L. H., LE MAY, I., “Effects of Si content on the microstructure of modified-HP austenitic steels,” **Materials Characterization**, v.30, pp. 243–249, 1993.
- [80] SWAMINATHAN, J., GUGULOTH, K., GUNJAN, M., ROY, P., GHOSH, R., “Failure analysis and remaining life assessment of service exposed primary reformer heater tubes”, **Engineering Failure Analysis**, v. 15, pp. 311–331, 2008.
- [81] MOSTAFAEI, M., SHAMANIAN, M., PURMOHAMAD, H., AMINI, M., SAATCHI, A., “Microstructural degradation of two cast heat resistant reformer tubes after long term service exposure”, **Engineering Failure Analysis**, v. 18, pp. 164–171, 2011.
- [82] BUCHANAN, K. G., “Crystallography and Morphology of Niobium Carbide in As-Cast HP-Niobium Reformer Tubes”, **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 43, pp. 1760–1769, 2012.
- [83] KONDRAT’EV, S. Y., KRAPOSHIN, V. S., ANASTASIADI, G. P., TALIS, A. L., “Experimental observation and crystallographic description of M_7C_3 carbide transformation in Fe – Cr – Ni – C HP type alloy”, **Acta Materialia**, v. 100, pp. 275–281, 2015.
- [84] NUNES, F. C., DE ALMEIDA, L. H., DILLE, J., DELPLANCKE, J. L., LE MAY, I., “Microstructural changes caused by yttrium addition to NbTi-modified centrifugally cast HP-type stainless steels”, **Materials Characterization**, v.58, pp. 132–142, 2007.
- [85] HAMZAH, E., MUDANG, M., JENQ, A. K., KHATTAK, M. A., “High Temperature Creep Behavior of Austenitic Fe-Ni-Cr Alloy”, **Advanced Materials Research**, v. 686, pp. 170–179, 2013.
- [86] GARBIAK, M., “Phases in Austenitic Cast Steel,” **Defect and Diffusion Forum**, v. 326–328, pp. 215–220, 2012.
- [87] WEN-TAI, H., HONEYCOMBE, R. W. K., “Structure of centrifugally cast austenitic stainless steels: Part 2 Effects of Nb, Ti, and Zr”, **Materials Science and Technology**, n. 1, pp. 390–397, 1985.

- [88] NISHIMOTO, K., SAIDA, K., INUI, M., TAKAHASHI, M., “Changes in microstructure of HP - modified , heat - resisting cast alloys under long - term aging . Repair weld cracking of service - exposed , HP - modified , heat - resisting cast alloys (2nd report)”, **Welding International**, pp. 37–41, 2009.
- [89] THOMAS, C. W., STEVENS, K. J., RYAN, M. J., “Microstructure and properties of alloy HP50-Nb: Comparison of as cast and service exposed materials,” **Materials Science and Technology**, n. 12, pp. 469–475, 1996.
- [90] MORAIS, V. L. D. E., 2010, **Estudo comparativo da deformação a frio e da resistência à corrosão nos aços inoxidáveis austeníticos AISI 201 e AISI 304**, Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil.
- [91] RODRÍGUEZ, J., HARO, S., VELASCO, A., COLÁS, R., “Metallographic study of aging in a cast heat-resisting alloy,” **Materials Characterization**, v. 45, pp. 25–32, 2000.
- [92] RAY, A. K., KUMAR, S., KRISHNA, G., GUNJAN, M., GOSWAMI, B., BOSE, S. C., “Microstructural studies and remnant life assessment of eleven years service exposed reformer tube,” **Materials Science and Engineering A**, v. 529, pp. 102–112, 2011.
- [93] MONOBE, L. S., SCHÖN, C. G., “Microstructural and fractographic investigation of a centrifugally cast 20Cr32Ni+Nb alloy tube in the ‘as cast’ and aged states,” **Journal of Materials Science & Technology**, n. 2, pp. 195–201, 2013.
- [94] KHODAMORAD, S. H., FATMEHSARI, D. H., REZAIE, H., SADEGHIPOUR, A., “Analysis of ethylene cracking furnace tubes,” **Engineering Failure Analysis**, v. 21, pp. 1–8 2012.
- [95] PICASSO, A. C., LANZ, C. A., LISSARRAGUE, M. S., “Microstructure Evolution of a Nickel-Base Alloy Resistant to High Temperature during Aging,” **Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering**, v. 4, pp. 48–61, 2016.
- [96] KONDRAT’EV, S. Y., KRAPOSHIN, V. S., ANASTASIADI, G. P., TALIS, A. L., “Experimental observation and crystallographic description of M_7C_3 carbide transformation in Fe – Cr – Ni – C HP type alloy”, **Acta Materialia**, v. 100, pp. 275–281, 2015.
- [97] GUAN K., WANG, Q., “Analysis of failed electron beam welds in ethylene cracking tubes,” **Engineering Failure Analysis**, v. 18, pp. 1366–1374, 2011.

- [98] SWAMINATHAN, J., PRASAD, P., GUNJAN, M. K., GUGLOTH, K., ROY, P. K., SINGH, R., GHOSH, R., "Mechanical strength and microstructural observations for remaining life assessment of service exposed 24Ni – 24Cr – 1.5Nb cast austenitic steel reformer tubes," **Engineering Failure Analysis**, v. 15, pp. 723–735, 2008.
- [99] WAHAB, A. A., KRAL, M. V., "3D analysis of creep voids in hydrogen reformer tubes," **Materials Science and Engineering A**, v. 412, pp. 222–229, 2005.
- [100] WAHAB, A. A., HUTCHINSON, C. R., KRAL, M. V., "A three-dimensional characterization of creep void formation in hydrogen reformer tubes," **Scripta Materialia**, v. 55, pp. 69–73, 2006.
- [101] YAN, J., GAO, Y., YANG, F., YAO, C., YE, Z., YI, D., MA, S., "Effect of tungsten on the microstructure evolution and mechanical properties of yttrium modified HP40Nb alloy," **Materials Science and Engineering A**, v. 529, pp. 361–369, 2011.
- [102] ALVINO, A., RAMIRES, D., TONTI, A., LEGA, D., "Influence of chemical composition on microstructure and phase evolution of two HP heat resistant stainless steels after long term plant-service aging," **Materials at High Temperatures**, v. 31, pp. 2–11, 2014.
- [103] CHYLIŃSKA, R., GARBIAK, M., PIEKARSKI, B., "Study of Microstructure and Phase Composition of Creep Resistant Cast Steel," **Materials Science Forum**, v. 782, pp. 335–338, 2014.
- [104] RIBEIRO, A. F., DE ALMEIDA, L. H., DOS SANTOS, D. S., FRUCHART, D., DOBROVNITCHII, G. S., "Microstructural modifications induced by hydrogen in a heat resistant steel type HP-45 with Nb and Ti additions," **Journal of Alloys and Compounds**, v. 356–357, pp. 693–696, 2003.
- [105] PIEKARSKI, B., "Effect of Nb and Ti additions on microstructure, and identification of precipitates in stabilized Ni-Cr cast austenitic steels," **Materials Characterization**, v. 47, pp. 181–186, 2001.
- [106] GHATAK, A., ROBI, P. S., "Effect of Microstructure with Hardness on Heat Treatment of HP40Nb Microalloyed Reformer Tube," **Metallography, Microstructure, and Analysis**, v. 4, pp. 12–15, 2014.

- [107] RIBEIRO, A., BORGES, R. M. T., DE ALMEIDA, L. H., "Phase Transformation in Heat Resistant Steel Observed by STEM. (NbTi)C – NiNbSi (G-phase)", **Acta Microscopica**, v. 9, 2000.
- [108] MONOBE L. S., SCHÖN, C. G., "Characterization of the cold ductility degradation after aging in centrifugally cast 20Cr32Ni+Nb alloy tube," **International Journal of Pressure Vessels and Piping**, v. 86, pp. 207–210, 2009.
- [109] VEKEMAN, J., DE WAELE M., "REPAIR WELDING OF HP40-Nb", **International Institute of Welding**, v. 54, pp. 34–42, 2010.
- [110] PEREZ, I. U., JUNIOR, L. N., BUENO, L. O., DE ALMEIDA, L. H., DA SILVEIRA, T. F., "Short Duration Overheating in a Steam Reformer: Consequences to the Catalyst Tubes", **Journal of Failure Analysis and Prevention**, v. 13, pp. 779–786, 2013.
- [111] DEWAR, M. P., GERLICH, A. P., "Correlation between experimental and calculated phase fractions in aged 20Cr32Ni1Nb austenitic stainless steels containing nitrogen," **Metallurgical Transactions A**, v. 44, pp. 627–639, 2013.
- [112] RIBEIRO, A. F., 2000, **Evolução Microestrutural do Aço HP Modificado ao Nb e Nb Ti Durante o Envelhecimento**, Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [113] ALVINO, A., LEGA, D., GIACOBBE F., MAZZOCCHI, V., RINALDI, A., "Damage characterization in two reformer heater tubes after nearly 10 years of service at different operative and maintenance conditions," **Engineering Failure Analysis**, v. 7, pp. 1526–1541, 2010.
- [114] DAI, S. H., "A study on the prediction of remaining life and ageing of material for pressurized tubes of industrial furnace operated at elevated temperature," **International Journal of Pressure Vessels and Piping**, v. 69, pp. 247–252, 1996.
- [115] KNOWLES, D. M., THOMAS, C. W., KEEN, D. J., CHEN, Q. Z., "In service embrittlement of cast 20Cr32Ni1Nb components used in steam reformer applications," **International Journal of Pressure Vessels and Piping**, v. 81, pp. 499–506 2004.

- [116] RUDSKOY, A. I., ORYSHCHENKO, A. S., KONDRAT'EV, S. Y., ANASTASIADI, G. P., FUKS, M. D., PETROV, S. N., "Special features of structure and long-term strength of cast refractory alloy 45Kh26N33S2B2," **Metal Science and Heat Treatment**, v. 55, pp. 209–215, 2013.
- [117] HUBER, J., JAKOBI, D., "Centricast Materials for High-Temperature Service," **Nitrogen+Syngas 2011 International Conference**, pp. 117–121.
- [118] SHARIAT, M. H., FARAJI, A. H., ASHRAFRIAHY, A., ALIPOUR, M. M., "In advanced creep failure of HP modified reformer tubes in an ammonia plant," **Journal of Corrosion Science and Engineering**, v. 6, pp. 1–20, 2003.
- [119] Schmid and Clemens, S. + C. GmbH, "Centralloy[®] G 4852 Micro R material data sheet," 1–8, 2009.
- [120] GUNARDSON, H. H., **Industrial gases in petrochemical processing: chemical industries**, CRC Press, 1997.
- [121] DYBKJAER, I., "Tubular reforming and autothermal reforming of natural gas — an overview of available processes," **Fuel Processing Technology**, v. 42, pp. 85–107, 1995.
- [122] MURZIN, D. Y., **Chemical Reaction Technology**, De Gruyter, Berlin, Boston, 2015.
- [123] ROSTRUP-NIELSEN, J. R., CHRISTIANSEN, L. J., BAK HANSEN, J.-H., "Activity of steam reforming catalysts: Role and assessment," **Applied Catalysis**, v. 43, pp. 287–303 1988.
- [124] RAY, A. K., SINHA, S. K., TIWARI, Y. N., SWAMINATHAN, J., DAS, G., CHAUDHURI, S., SINGH, R., "Analysis of failed reformer tubes," **Engineering Failure Analysis**, v. 10, pp. 351–362, 2003.
- [125] LE MAY, I., DA SILVEIRA, T. L., VIANNA, C. H., "Criteria for the evaluation of damage and remaining life in reformer furnace tubes," **International Journal of Pressure Vessels and Piping**, v. 66, pp. 233–241, 1996.
- [126] MAHARAJ, C., IMBERT, C. A. C., DEAR, J., "Failure analysis and creep remaining life of hydrogen reformer outlet pigtail tubes," **Engineering Failure Analysis**, v. 15, pp. 1076–1087, 2008.

- [127] TAWANCY.H. M., "Damage Analysis of Catalyst Tube of a Reformer Furnace Used in Hydrogen Production," **Metallography, Microstructure, and Analysis**, v. 1, pp. 199–207, 2012.
- [128] LE MAY, I., DA SILVEIRA, T. L., CHEUNG-MAK S. K. P., "Uncertainties in the evaluation of high temperature damage in power stations and petrochemical plant," **International Journal of Pressure Vessels and Piping**, v. 59, pp. 335–343, 1994.
- [129] ONES, D. R. H., "Creep failures of overheated boiler, superheater and reformer tubes," **Engineering Failure Analysis**, v. 11, pp.873–893, 2004.
- [130] EDELEANU, C., "Materials Technology In Steam Reforming Processes," **Materials Research Society Symposia Proceedings**, 1964.
- [131] BOUMAZA, M., "Effects of Catalyst Tubes Characteristics on a Steam Reforming Process in Ammonia," **International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering**, v. 4, pp. 684–689, 2010.
- [132] NEVES, D. L. C., SEIXAS, J. R. D. C., TINOCO, E. B., ROCHA, A. D. C., ABUD, I. D. C., "Stress and integrity analysis of steam superheater tubes of a high pressure boiler," **Materials Research**, v. 7, 2004.
- [133] WANG, W. Z., XUAN, F. Z., WANG, Z. D., WANG, B., LIU, C. J., "Effect of overheating temperature on the microstructure and creep behavior of HP40Nb alloy," **Materials Design**, v. 32, pp. 4010–4016, 2011.
- [134] RAY, A. K., ROY, N., RAJ, A., ROY, B. N., "Structural integrity of service exposed primary reformer tube in a petrochemical industry," **International Journal of Pressure Vessels and Piping**, v. 137, pp. 46–57, 2014.
- [135] SHIPLEY, D. G., "Creep damage in reformer tubes," **International Journal of Pressure Vessels and Piping**, v. 14, pp. 21–34, 1983.
- [136] LE MAY, I., FURTADO, H. C., "Creep damage assessment and remaining life evaluation," **International Journal of Fracture**, v. 97, pp. 125–135, 1999.
- [137] VISWANATHAN, R., **Damage Mechanisms and Life Assessment of High Temperature Components**, 1989, ASM International, Ohio, United States of America.

- [138] STASZCZAK, E. J., REBELLO, J. M. A., CARVALHO, M. B., “Análise da inspeção ultrassônica de tubos de aço HK 40 utilizados em fornos de plantas de processamento de petróleo” 3rd Pan American Conference for Nondestructive Testing - PANNDT, 2003.
- [139] A. P. Institute and T. A. S. of M. Engineers, “Fitness-For-Service” (2007).
- [140] NEUBAUER, B., WEDEL, U., “Restlife estimation of creeping components by means of replicas,” **Advanced life Prediction Methods**, pp. 307–313, 1983.
- [141] XIANG, Y., DENG, M., XUAN, F., LIU, C., “Cumulative second-harmonic analysis of ultrasonic Lamb waves for ageing behavior study of modified-HP austenite steel,” **Ultrasonics**, v. 51, pp. 974–981, 2011.
- [142] QUEIROZ, F. S., 2017, **Caracterização Microestrutural em Função da Temperatura de Serviço de Tubos de Aços HP-Modificados ao Nb e Ti Envelhecidos em Fornos de Reforma a Vapor**, Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [143] GUO, X., JIA, X., GONG, J., GENG, L., TANG, J., JIANG, Y., “Effect of long-term aging on microstructural stabilization and mechanical properties of 20Cr32Ni1Nb steel,” **Materials Science & Engineering A**, pp. 62–70, 2017.
- [144] NASCIMENTO, M. L. C., 2016, **Efeito do Surto de Temperatura na Microestrutura dos Aços HP-Modificados Durante Operação em Fornos de Reforma a Vapor**, Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [145] H. MOHRBACHER, “Niobium in Cast Steels – From Microalloying to Macroalloying” **NiobelCon Symposium**, 2008.
- [146] KAYA, A. A., KRAUKLIS, P., YOUNG, D. J., “Microstructure of HK40 alloy after high temperature service in oxidizing/carburizing environment: I. Oxidation phenomena and propagation of a crack,” **Materials Characterization**, v. 49, pp. 11–21, 2002.
- [147] LIMA, L. G., 2017, **Fração De Fases Em Aços HP-Modificados**, Trabalho de Conclusão de Curso, UFRJ/Escola Politécnica, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.