



Universidade Federal
do Rio de Janeiro

Escola Politécnica

ANÁLISE QUANTITATIVA E TERMODINÂMICA DA FRAÇÃO DE FASES EM AÇOS HP-MODIFICADOS ENVELHECIDOS EM SERVIÇO

Luiz Gustavo Oliveira Lima

Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Engenheiro Metalúrgico.

Orientadores: Leonardo Sales Araújo

Mario Luiz Cruz Nascimento

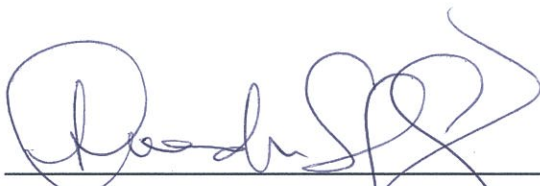
Rio de Janeiro
Fevereiro de 2017

ANÁLISE QUANTITATIVA E TERMODINÂMICA DA FRAÇÃO DE FASES EM AÇOS HP-MODIFICADOS ENVELHECIDOS EM SERVIÇO


Luiz Gustavo Oliveira Lima

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO
CURSO DE ENGENHARIA METALÚRGICA DA ESCOLA
POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A
OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRO METALÚRGICO.

Examinado por:




Prof. Leonardo Sales Araújo, D. Sc.



Eng. Mario Luiz Cruz Nascimento, M. Sc.



Prof. Luiz Henrique de Almeida, D. Sc.



Prof. Matheus Campolina Mendes, M. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

FEVEREIRO DE 2017

Lima, Luiz Gustavo Oliveira

Análise Quantitativa e Termodinâmica da Fração de Fases em Aços HP-Modificados Envelhecidos em Serviço / Luiz Gustavo Oliveira Lima – Rio de Janeiro: UFRJ/ESCOLA POLITÉCNICA, 2017.

X, 70 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Leonardo Sales Araújo e Mario Luiz Cruz Nascimento

Projeto de Graduação – UFRJ / Escola Politécnica / Curso de Engenharia Metalúrgica, 2017.

Referências Bibliográficas: p. 67-70.

1. Aços HP 2. Análise quantitativa e termodinâmica de aços HP I. Araújo, Leonardo Sales *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, curso de Engenharia Metalúrgica. III. Título.

Resumo do Projeto de Graduação apresentado à Escola Politécnica/ UFRJ como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Metalúrgico.

ANÁLISE QUANTITATIVA E TERMODINÂMICA DA FRAÇÃO DE FASES EM AÇOS HP-MODIFICADOS ENVELHECIDOS EM SERVIÇO

Luiz Gustavo Oliveira Lima

Fevereiro/2017

Orientadores: Leonardo Sales Araújo e Mario Luiz Cruz Nascimento

Curso: Engenharia Metalúrgica

Uma das principais aplicações dos aços inoxidáveis da classe HP é na fabricação de tubos para serem utilizados em fornos de reforma para a produção de hidrogênio. Estes tubos são submetidos à severas condições de temperatura e pressão durante sua operação. A compreensão do equilíbrio das fases presentes no material, sua distribuição e o efeito dos elementos de liga, fatores que controlam o comportamento mecânico, é de extrema importância para garantir uma operação mais segura e um maior embasamento para a previsão da vida útil. Atualmente, muitas análises de caráter qualitativo são feitas a respeito da microestrutura deste material. Porém, nos últimos anos, duas vertentes de análises vêm ganhando espaço no campo destes aços altamente ligados, são essas a simulação termodinâmica e o tratamento de imagens. A busca de dinamismo para o desenvolvimento de novos materiais e a compreensão do efeito de diversas composições abre um leque para o uso da modelagem termodinâmica como uma ferramenta semi-empírica visando poupar custo e tempo. Por outro lado, o processamento de imagens traz consigo a possibilidade de entender quantitativamente a microestrutura destes aços. A finalidade do presente trabalho é quantificar as frações volumétricas de fases e tamanho médio de precipitados para duas composições químicas na condição envelhecida e avaliar a fração de fases ao longo da espessura de cada amostra. As frações obtidas por análise de imagens são então comparadas com as frações calculadas pelo método CALPHAD utilizando-se duas bases de dados termodinâmicas (TCFE6, TTNI8). Os resultados obtidos por análise de imagens mostraram-se eficazes para ambas amostras. No entanto, a concordância entre os cálculos termodinâmicos e os observados no tratamento de imagens divergiu em alguns pontos.

Abstract of Undergraduate Project presented to POLI/UFRJ as a partial fulfillment of
the requirements for the degree of Metallurgic Engineer

QUANTITATIVE AND THERMODYNAMIC ANALYSIS OF PHASE FRACTIONS
IN HP-MODIFIED STEELS AGED IN SERVICE

Luiz Gustavo Oliveira Lima

February/2017

Advisors: Leonardo Sales Araújo and Mario Luiz Cruz Nascimento

Course: Metallurgical Engineering

One of the main applications involving HP grade stainless steels is present in the manufacturing of tubes employed in reformer furnaces used for hydrogen production. During its operation, these tubes undergo severe temperature and pressure conditions so that the understanding of the behavior and distribution of the phases along the material is extremely important to ensure safer operation conditions and a more efficient background about the tube remaining life. In the course of the years, plenty of qualitative-type analysis has been carried out regarding to comprehend the microstructure of this material. However, two different sort of analysis have been gaining ground in the field of this highly alloyed steels, these are the image analysis and the thermodynamic calculations. The search for flexibility in the development of new materials and the comprehension of the various alloy compositions opens a range for the use of thermodynamic modelling as a semi-empirical tool in order to save time and costs. On the other hand, the image analysis brings the possibility of a quantitative understanding of the microstructure of these steels. The purpose of this project is to quantify the volumetric fraction for each phase formed and the mean size of the precipitates for two different chemical compositions and evaluate the behavior and distribution of the phases fraction along the thickness of the material. The fractions obtained through image analysis are compared to the fractions calculated within the CALPHAD method with two different databases (TCFE6, TTNI8). The results obtained from the image analysis were quite efficient for both samples. However, the agreement between thermodynamic calculations and those observed in the image analysis did diverge at some points.

“Histórias nossas histórias, dias de luta, dias de glória.”

Chorão

Em memória de meus avôs Joaquim Amâncio e José Roque.

Agradecimentos

Em primeiro lugar, agradeço a Deus por iluminar a minha vida e ser meu principal guia desde sempre.

Em segundo lugar, agradeço aos meus pais, Heyne e Luciana Lima, por terem dado todo suporte necessário durante todo caminho da minha vida até hoje. Por terem deixado de viver muitas coisas para poder me dar uma boa educação. Por terem me dado amor e bons valores. Estes foram dois guerreiros.

Agradeço a Vitória Mattos pelo amor, carinho, parceria e por ser maravilhosa. Além disso, por sua motivação, esforço e por ter sido a peça chave durante toda jornada deste trabalho. Pela ajuda na elaboração, formatação e por ter tornado esse caminho até aqui mais leve e alegre.

À vó Isa e vó Heni pelo apoio incondicional que me deram durante minha vida. Principalmente na minha criação.

A toda família Oliveira e Lima pelo carinho e apoio.

Aos meus irmãos Paulo e Isadora por terem compartilhado praticamente todos os momentos da vida comigo e pela nossa parceria. Mesmo estando longe, sempre estivemos perto.

Aos irmãos, José Victor, Thiago Fernandes, Leonardo e Marcus Lima e Robson Valadares por terem sido essencial em minha vida e terem me influenciado muito como pessoa.

Agradeço às minhas madrinhas tia Rita, tia Marília, tia Socorro, tia Eliene e meu padrinho tio Haroldo pelo carinho.

Às minhas tias Lúcia, Luciene e Marlene por terem me ajudado no período que estive longe dos meus pais em Ipatinga.

Agradeço aos meus companheiros da República dos Créto, Talison Alvarenga, Henrique Lovatti, Luís Ricci, Maurício, e os agregados Salvador e Edson, pois sem eles nada disto seria possível, principalmente na questão do amadurecimento e diversão durante meu período no Rio de Janeiro.

Agradeço a Janete Rosa por ter sido minha segunda mãe durante a faculdade.

Aos meus companheiros do Ratiti, Aléf, Vinicius, Renan, Emerson e por terem me apoiado no ano em que vivemos juntos e terem se tornado minha família

Aos meus imortais companheiros da Metalmat, aqueles que estão comigo desde o início desta jornada e que vou guardar para sempre comigo, Pedro Lima, Bruno Ribeiro, Lucas Ribeiro, Luís Alberto, Leandro Pereira, Vitor Alves, Carlos Marques, Daniel Castro, Danilo Naiff, Tulio, Vitor Andrade, Filipe de Luca, Rodrigo Vitorino, Gabriel Cerqueira, Caio Natarelli, Renan Lacana, Lucas Caldas, Lorrán Américo, Adriano Merlo.

Aos meus companheiros de ensino médio Gabriel Paiva, Filipe César, Felipe Oliveira, Otávio Augusto e Pedro Takahashi por estarem presentes como amigos até hoje e com certeza influenciando em minha vida de maneira positiva.

Aos engenheiros do Propmec Mario Luiz, Matheus Campolina e Fábio Queiroz pela imensa ajuda e dicas na realização deste trabalho. Sem eles eu não saberia nada.

Aos meus amigos estatísticos Miranda Muualo e Cachimo Assane pela ajuda na reta final.

Ao meu orientador Leonardo Sales pela paciência a por ter se disposto a me orientar neste projeto, dando o suporte para que eu pudesse desenvolvê-lo.

Dedico à memória de meus tios Eli Amâncio, José Amâncio e vó Maria.

Dedico ao meu tio Márcio, não pude conhecê-lo pessoalmente, mas tenho a certeza que ele me conhece de alguma forma.

Encerro essa jornada consciente de que tanto os momentos bons quanto os ruins serviram para o meu crescimento acadêmico e pessoal. Risadas, choros, e muita determinação e alegria. Tudo valeu a pena. Obrigado a todos!

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1	Fornos de Reforma	3
2.2	Aços utilizados em Fornos de Reforma	7
2.3	Processo de Fundição por Centrifugação	11
2.4	Microestrutura Bruta de Fusão	12
2.5	Envelhecimento em Serviço.....	17
2.6	Termodinâmica Computacional	28
3	MATERIAIS E MÉTODOS	31
3.1	Materiais.....	31
3.1.1	Corte e identificação das amostras.....	32
3.2	Procedimentos	35
3.2.1	Microscopia Ótica.....	35
3.2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura	35
3.2.3	Processamento de Imagem.....	37
3.2.4	Simulações Termodinâmicas (ThermoCalc)	43
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
4.1	Microscopia Ótica	45
4.2	Microscopia Eletrônica de Varredura	46
4.3	Processamento de Imagens.....	49
4.3.1	Fração volumétrica média de fase e tamanho médio de precipitado X Composição química das amostras	49
4.3.2	Comportamento da fração volumétrica ao longo da espessura.....	56
4.4	Análise Termodinâmica	62
5	CONCLUSÕES.....	65
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	67

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o crescente rigor dos órgãos reguladores passou a exigir menor impacto ambiental e maior qualidade no setor de produção de combustíveis. Para atender a esta demanda, a indústria petrolífera vem recorrendo a processos eficientes de refino que utilizam o hidrogênio. O hidrotreatamento, por exemplo, visa eliminar compostos indesejáveis do petróleo bruto, sendo aplicado em unidades de dessulfuração devido ao fato dos gases de queima do enxofre (SO_2 e SO_3) serem altamente poluentes. Este processo também visa a obtenção de um produto final de maior qualidade, estabilizando frações de petróleo. Desse modo, a produção do hidrogênio é de notória importância na indústria petroquímica brasileira.

A reforma de metano a vapor é o processo mais empregado para produção de hidrogênio e gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$). Esta consiste em reações entre o metano e o vapor de água, produzindo hidrogênio, monóxido e dióxido de carbono (FRANCISQUINI *et al.*, 2005). Este conjunto de reações ocorre dentro dos fornos de reforma, geralmente a temperaturas de ordem superior a 900°C no interior de colunas verticais preenchidas por material catalisador.

As severas condições de serviço nas quais as colunas de reforma são submetidas durante o serviço, requerem que os tubos sejam fabricados de modo a atender de maneira eficiente estas condições. Os tubos de reforma são fabricados de aços refratários austeníticos altamente ligados produzidos pelo processo de fundição por centrifugação. Nos tempos modernos, os aços de classe HP são os mais utilizados para esta aplicação.

Essas ligas possuem alto teor de cromo, necessário para manter a alta resistência à corrosão, aliado ao alto teor de níquel, que permite a manutenção de uma estrutura austenítica necessária para assegurar boas propriedades de fluência (JOURBERT *et al.*, 2014). Em busca de melhores propriedades e estabilidade estrutural à altas temperaturas, adições de elementos como nióbio e titânio podem ser consideradas. Estes são capazes de influenciar a microestrutura, melhorando as propriedades mecânicas.

As elevadas temperaturas as quais os tubos são submetidos levam a mudanças microestruturais que podem ocasionar danos, principalmente por fluência. Baseado neste contexto, a compreensão do equilíbrio das fases presentes no material é de extrema

importância para garantir uma operação mais segura e maior embasamento da previsão da vida útil.

Duas vertentes de análise vêm ganhando espaço no campo dos aços altamente ligados, a simulação termodinâmica e o tratamento de imagens. A busca de flexibilidade para o desenvolvimento de novos materiais e a compreensão do comportamento de diversas composições abre espaço para o uso da modelagem termodinâmica como uma ferramenta teórica visando poupar custo e tempo. Por outro lado, o processamento de imagens traz consigo a possibilidade de entender quantitativamente a microestrutura destes aços.

Dadas condições de operação em fornos de reforma, onde as ligas são mantidas a altas temperaturas por um longo período de tempo, pode-se considerar que o equilíbrio de fases é atingido em algumas milhares de horas. Portanto, cálculos termodinâmicos de equilíbrio podem ser representativos para o estado da liga. Dentre várias ferramentas de modelagem termodinâmica, a ferramenta CALPHAD (*Calculation of Phase Diagrams*) foi escolhida devido a sua habilidade em tratar sistemas complexos com vários elementos.

Frente ao caráter operacional e econômico do contexto dos aços HP, o presente trabalho teve como objetivo determinar quantitativamente, para duas amostras de aço HP com composições diferentes, a fração de fases, o tamanho médio de precipitados, a distribuição das fases e sua variação ao longo da espessura dos tubos. E, a partir das médias das frações de fase, comparar com a fração de fases obtidas por cálculos termodinâmicos utilizando diferentes bases de dados.

As imagens processadas foram geradas por microscopia eletrônica de varredura com elétrons retroespalhados. Esta foi executada ao longo de vários pontos da espessura de cada amostra. O cálculo termodinâmico pontual foi realizado para 900°C pois esta é a temperatura normal de operação de ambos os tubos.

Foi possível observar que o método de análise de imagens foi eficaz para determinar tanto a fração volumétrica das fases, quanto o tamanho dos precipitados para as amostras analisadas. Os resultados da simulação termodinâmica mostraram algumas divergências quando comparados aos resultados obtidos por análise de imagens.

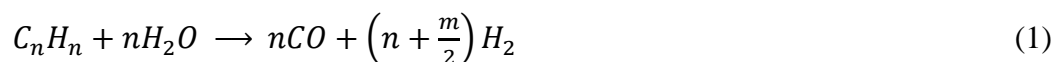
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Fornos de Reforma

No cenário atual da indústria petroquímica, a produção de hidrogênio se destaca por ser de grande importância nas refinarias de petróleo. Em particular, a produção do hidrogênio em larga escala tem se tornado muito importante visando sua utilização em unidades de hidrotratamento e hidrocrackeamento das refinarias almejando a obtenção de produtos de melhor qualidade (PETROBRAS, 2002; FOSTER WHEELER, 2015).

O processo de reforma a vapor de hidrocarbonetos teve seu início no ramo industrial durante os anos 60 e acarretou em uma base mais eficiente na produção de gás de síntese e hidrogênio. Atualmente, a reforma a vapor é o primórdio para uma ampla parte da produção de amônia no setor de fertilizantes, tal como a geração de hidrogênio em refinarias (ROSTRUP-NIELSEN; CHRISTENSEN; DYBKJAER, 1998).

Processos de reforma a vapor promovem a obtenção do hidrogênio à partir de um hidrocarboneto (FRANCISQUINI *et al*, 2005). A reação de reforma é baseada na reação, em meio catalítico, entre gás natural ou algum hidrocarboneto leve (geralmente o metano) e vapor d'água, produzindo hidrogênio, monóxido de carbono e dióxido de carbono, conforme ilustram as reações (1) e (2) (ALVINO *et al*, 2010; FRANCISQUINI *et al*, 2005):



As reações ocorrem nos fornos de reforma, aparatos de alto custo e tecnologia porém com design específico à aplicação desejada (SILVEIRA, 2002). Os fornos de reforma são equipados por um conjunto de segmentos de tubos, que enfileirados na zona de radiação de calor, constituem as chamadas harpas (JÚNIOR; QUEIROZ; SILVEIRA, 2010).

Na prática, as reações de reforma entre a mistura vapor-hidrocarboneto ocorrem no interior do forno e são realizadas em tubos preenchidos por catalisadores (FOSTER

WHEELER, 2015). A reação global que ocorre no interior dos tubos é de caráter fortemente endotérmico, sendo necessário grande aporte de calor para que ocorra a taxas adequadas (FOSTER WHEELER, 2015). Por outro lado, o caráter endotérmico da reação controla a temperatura de parede dos tubos evitando um superaquecimento pelos queimadores, evitando assim, a ocorrência de dano ou falha. Uma vez que o processo requer alta quantidade de calor, os tubos são posicionados verticalmente na região de radiação de calor do forno (EBRAHIMI *et al*, 2014).

Fornos de reforma são classificados pela sua forma, direção de chama, direção dos gases do processo e do tipo de gás utilizado no forno (LATHAM *et al.*, 2011). A Figura 1 ilustra a classificação dos fornos de acordo com a disposição dos queimadores, que podem ser classificados como queima no teto (*top fired*), queima lateral (*side fired*), queima em prateleira (*terrace wall*) e queima no fundo (*bottom fired*).

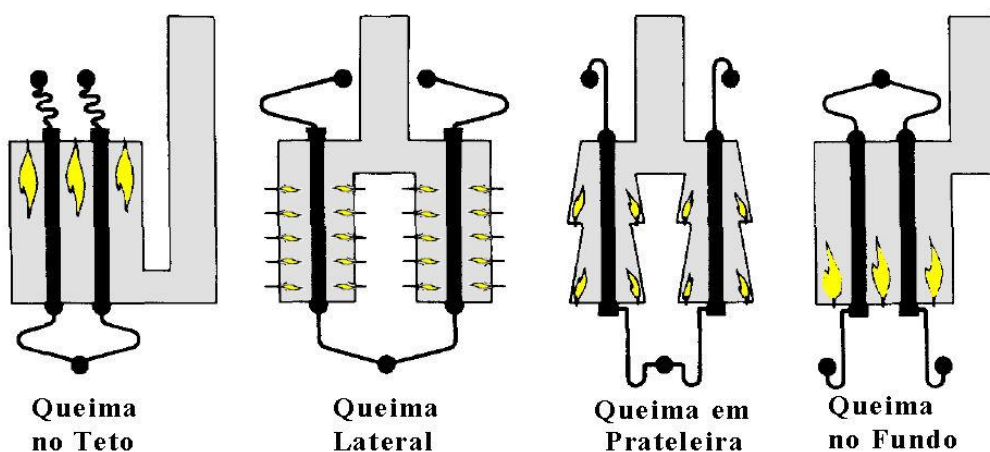


Figura 1 - Classificação dos fornos de reforma de acordo com a disposição dos queimadores. Adaptada de (DYBKJAER, 1995).

A maioria dos fornos utilizados são do tipo caixa com queima no teto (*top fired*), com queimadores dispostos em fileiras em ambos os lados de cada coluna de tubos (DA SILVEIRA; LE MAY, 2006).

A Figura 2 apresenta o esquema de um forno do tipo *top fired*. Nesta montagem, a carga de reagentes é recebida no coletor de entrada. Em seguida, ela é distribuída nas colunas de tubos através dos *pigtails* de entrada, estes são canais que conectam os tubos aos coletores de entrada. A carga reage ao longo do comprimento do tubo de modo que o produto alcança o coletor de saída e em sequência sobe através de um *riser* contido na

câmara de radiação e é levado até a câmara de efluentes, finalizando o processo (DA SILVEIRA; LE MAY, 2006).

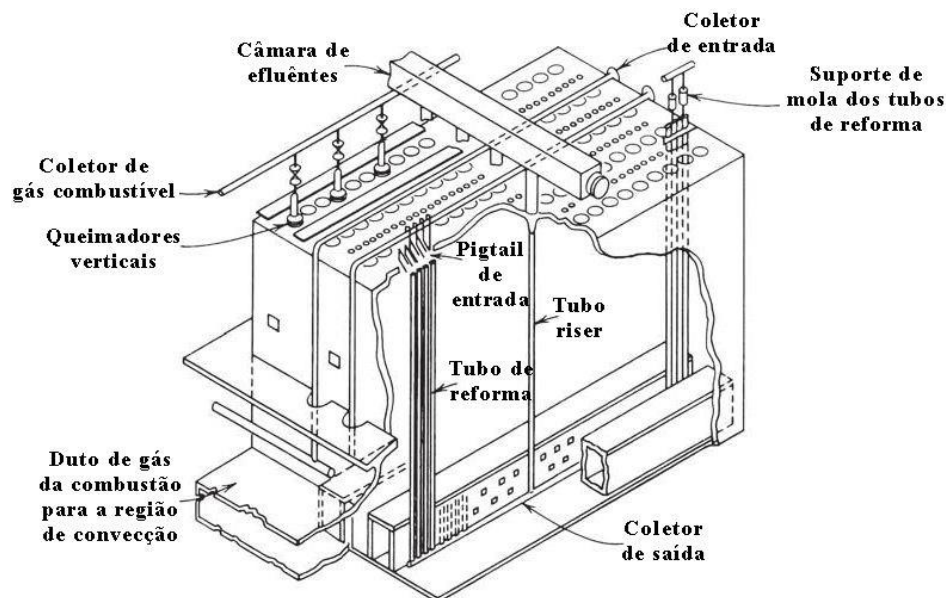


Figura 2 - Esquema de um forno de reforma do tipo *top fired*. Adaptada de (SALMI; MIKKOLA; WARNA, 2011).

A conexão entre o coletor de saída e a coluna de tubos se dá através de canais, chamados *pigtails* de saída, que são feitos de aços de baixa liga Cr-Mo. Além da função de conectores, os *pigtails* de saída fornecem flexibilidade visando compensar sua expansão térmica e a expansão térmica do coletor de saída (DA SILVEIRA; LE MAY, 2006).

Os tubos podem ser os componentes mais críticos de um forno de reforma visto que são expostos a condições severas por longos períodos de tempo de serviço. Estes tubos, que geralmente apresentam diâmetro interno de 60-200 mm, espessura de parede compreendida entre 10-25 mm e comprimento de 10-15 m, são fabricados para um vida útil de média de 100.000 horas de serviço para temperaturas até 980°C (BONACCORSI *et al.*, 2014) e pressão de operação interna entre 1 e 5 MPa (DA SILVEIRA; LE MAY, 2006). A temperatura de carga no coletor de entrada encontra-se normalmente entre 420 e 550°C e a temperatura de saída do gás de reação nos tubos abaixo do piso do forno está entre 800 e 900°C (DA SILVEIRA; LE MAY, 2006).

A Figura 3 mostra o perfil de temperatura na zona de radiação de vários fornos baseado em observações metalográficas realizadas por (DA SILVEIRA; LE MAY, 2006).

Apesar dos queimadores estarem posicionados na parte superior do forno, nota-se que esta é a região do tubo que apresenta a menor temperatura de parede, segundo o perfil de temperatura. Tal comportamento é observado devido à maior intensidade da reação endotérmica nesse setor.

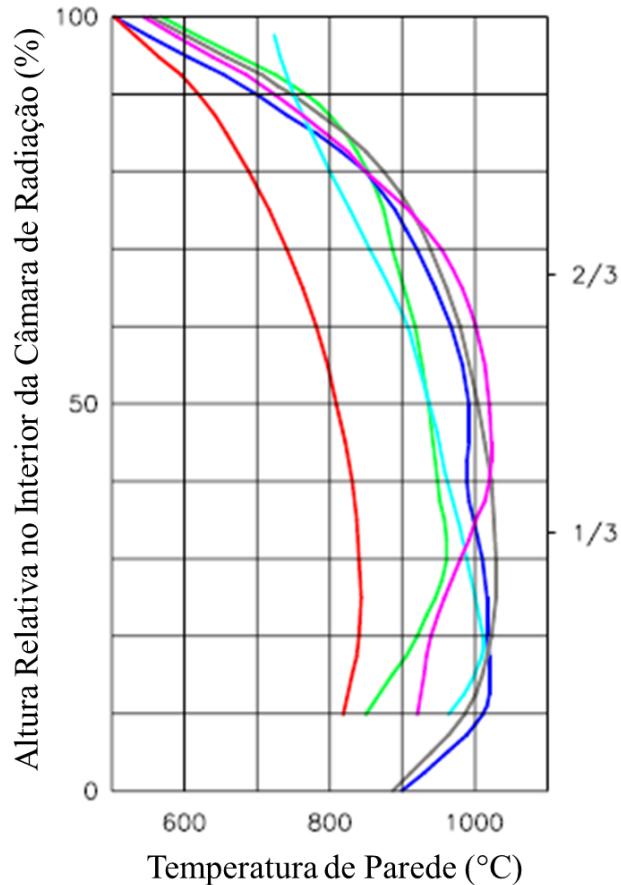


Figura 3 - Perfil de temperatura para diferentes condições de operações para diferentes tubos de reforma. Adaptado de (DA SILVEIRA; LE MAY, 2006).

As colunas de reforma são montadas com tubos fabricados pelo processo de fundição por centrifugação, fator que limita o comprimento destes tubos. Assim, é necessária a união dos segmentos através de soldas. Os tubos são feitos de aços inoxidáveis austeníticos da classe HP, conhecidos por serem utilizados em altas temperaturas de serviço, apresentando ótimas características de resistência à fluência.

2.2 Aços utilizados em Fornos de Reforma

Devido às condições críticas de operação das colunas de reforma, ligas resistentes em altas temperaturas, com boas propriedades mecânicas e resistentes à corrosão são requeridas. Os materiais utilizados nos tubos destes fornos vêm sendo aprimorados nos últimos 50 anos visando alcançar rotinas de operação mais seguras (BONACCORSI *et al.*, 2014).

A resistência à fluência dessas ligas deve ser intrinsecamente dependente de sua composição química e da distribuição de fases que se formam durante a fabricação ou durante o período de serviço.

A partir do início da década de 60, a indústria petroquímica passou a utilizar aços inoxidáveis fundidos por centrifugação da classe 25Cr/20Ni/0,4C/Fe designados como HK-40 em fornos de reforma e pirólise. Esta classe de aço substituiu as superligas tradicionais da época, uma vez que apresentavam maior resistência a altas temperaturas e à corrosão além de um menor custo (DE ALMEIDA; RIBEIRO; LE MAY, 2002).

No entanto, nas décadas seguintes, os aços da classe HP-40 (25Cr-35Ni-0,4C-Fe), básicos ou modificados com adições de Nb, Ti, Zr, Y e W, tornaram-se mais comuns que os da classe HK frente ao fato de apresentarem maior estabilidade estrutural e maior resistência à fluência que seus antecessores devido aos teores mais elevados de Cr e Ni (NASCIMENTO, 2016).

A classe de aços austeníticos da classe H resistentes a altas temperaturas segue uma nomenclatura própria onde a letra H implica que o aço é adequado para altas temperaturas (*High Temperature Service*) e os índices de A a Z representam a relação entre níquel e cromo de modo que a medida que se vai de A a Z, aumenta-se o teor de níquel. A Tabela 1 mostra a composição química dos principais elementos que constituem os aços austeníticos inoxidáveis fundidos resistentes ao calor.

Tabela 1 - Composição química dos elementos de liga que constituem os aços inoxidáveis resistentes ao calor e sua respectiva classe. Adaptada de (ASM, 1990).

Classe do Aço	Composição Química (% em peso)		
	C	Cr	Ni
HA	0,20 máx.	8 - 10	—
HC	0,50 máx.	26 - 30	4 máx.
HD	0,50 máx.	26 - 30	4 - 7
HE	0,20 - 0,50	26 - 30	8 - 11
HF	0,20 - 0,40	19 - 23	9 - 12
HH	0,20 - 0,50	24 - 28	11 - 14
HI	0,20 - 0,50	26 - 30	14 - 18
HK	0,20 - 0,60	28 - 28	18 - 22
HK30	0,25 - 0,35	23 - 27	19 - 22
HK40	0,35 - 0,45	23 - 27	19 - 22
HL	0,20 - 0,60	28 - 32	18 - 22
HN	0,20 - 0,60	19 - 23	23 - 27
HP	0,35 - 0,75	24 - 28	33 - 37
HP 50 WZ	0,45 - 0,55	24 - 28	33 - 37
HT	0,35 - 0,75	13 - 17	33 - 37
HT 30	0,25 - 0,35	13 - 17	33 - 37
HU	0,35 - 0,75	17 - 21	37 - 41
HW	0,35 - 0,75	10 - 14	58 - 62
HX	0,35 - 0,75	15 - 19	64 - 68

As propriedades físicas normalmente apresentadas por uma liga de aço HP no estado bruto de fusão são expostas na Tabela 2.

Tabela 2 - Propriedades de um aço HP no estado bruto de fusão. Adaptada de (JAHROMI; NAGHIKHANI, 2004).

Características da Liga HP no estado bruto de fusão	
Ponto de Fusão	1350 °C
Densidade	8,02 kg/dm ³
Coefficiente de Expansão	18,5 x 10 ⁻⁶ mm/°C
Condutividade Térmica a 1050°C	30 W/m°C
Alongamento	8%
Limite de Escoamento	250 MPa
Limite de Resistência	450 MPa

As ligas com alto teor de Ni-Cr usadas nos tubos de reforma não são facilmente conformadas ou extrudadas, logo é necessária a produção de estruturas fundidas. A fundição por centrifugação é o processo normalmente empregado e propicia uma microestrutura de caráter uniforme, com grãos orientados na direção radial fornecendo forte resistência mecânica e melhores propriedades de resistência à fluência (BONACCORSI *et al.*, 2014).

A faixa de composição química admissível da liga ASTM A297HP é representada na Tabela 3 abaixo (ASM, 1990).

Tabela 3 - Composição química permitida para um aço HP.

Composição (% peso)				
%C	%Cr	%Ni	%Si	%Mn
0,35 - 0,75	24 - 28	33 - 37	2,00 máx.	2 máx.

Como observado no perfil temperatura apresentado na Figura 3, nota-se que este varia consideravelmente ao longo do comprimento dos tubos de reforma caracterizando um perfil não uniforme de temperatura. Isso acarreta em diferenças microestruturais ao longo do comprimento do tubo e, conseqüentemente, diferentes graus de envelhecimento.

Os aços HP podem ser de composição química básica ou do tipo modificados através da adição de elementos formadores de carbetos, como Nb, Ti e Zr, que melhoram as propriedades de fluência (GOMMANS, 2002).

O carbono confere aumento de resistência através de solução sólida intersticial, dificultando assim, o deslocamento de discordâncias na matriz austenítica. A dificuldade de deformação é ocasionada pela distorção que os átomos de carbono geram na matriz (NASCIMENTO, 2016). O carbono também atua estabilizando a austenita (KENIK *et al.*, 2003). Além disso, há um crescimento da resistência à fluência ao se elevar o teor de carbono visto que esse aumenta a precipitação de carbetos (NASCIMENTO, 2016). No entanto, a eficiência do carbono depende de seu teor, de modo que para valores abaixo de 0,2% em peso, o aço fundido não é endurecido suficientemente. Por outro lado, quando o teor excede 0,6% em peso e o aço é utilizado por um longo período de tempo em temperaturas elevadas, (WANG; NORTHWOOD, 1993) apontam que os carbetos coalescem degradando a ductilidade do aço, tornando inviável sua utilização e que as

melhores propriedades de ruptura por fluência foram obtidas para teores de carbono de 0,45 a 0,56 em peso.

O cromo é responsável por atribuir à essas ligas resistência à corrosão, por causa da sua capacidade em formar um óxido passivo, estável e aderente. Isso ocorre devido ao fato que sua presença em solução sólida dificulta a difusão de oxigênio e carbono presentes no forno para o interior do material (BORGES; DE ALMEIDA, 1999). O cromo, além de ser um elemento estabilizador da ferrita, contribui para resistência à fluência, pois está presente em carbeto do tipo M_7C_3 , $M_{23}C_6$ e M_6C .

O níquel, por ser um elemento estabilizador da fase austenítica, reduz a precipitação de fases intermetálicas frágeis. Além disto, diminui a possibilidade de rompimento da camada de óxido protetora pois aumenta sua espessura. A presença do níquel reduz tensões que possam danificar a camada de óxido visto que ele diminui a diferença entre o coeficiente de expansão térmica do metal base e do filme de óxido. Em aços austeníticos resistentes em altas temperaturas, o níquel, em conjunto com o silício e nióbio, formam a fase intermetálica denominada fase G (MONOBE, 2007).

O silício auxilia essas ligas aumentando a resistência à oxidação e à carburização, porém diminui a resistência à fluência. Sua adição se faz em teores até 2% em peso (MONOBE, 2007). No entanto, em fornos de reforma, essas adições costumam ocorrer em teores menores para evitar a formação da ferrita ou fase sigma e melhorar a resistência à fluência (NASCIMENTO, 2016). O aumento do teor de silício atua em favor da transformação do NbC para fase G (IBAÑEZ *et al*, 1993).

O manganês tem caráter de formação de sulfetos, reduzindo a fragilização a quente acarretada pelo enxofre quando aliado ao ferro (MONOBE, 2007). Além disso, atua na estabilização da estrutura austenítica (SOURMAIL, 2001).

O nióbio é um forte formador de carbeto quando utilizado na composição química dos aços HP modificados. Este elemento possui uma maior afinidade pelo carbono do que o cromo, diminuindo a disponibilidade de carbono para reagir com os átomos de cromo, causando a substituição de parte dos carbeto de cromo por NbC na estrutura bruta de fusão. Adições de nióbio nos aços HP resultam em um refino da rede de carbeto primários (BARBABELA *et al*, 1991) aumentando a vida em fluência do

material devido à fragmentação da rede primária de carbetos causada pela precipitação de carbetos NbC.

Assim como o nióbio, o titânio é um forte formador de carbetos. Adições desse elemento causam uma fragmentação da microestrutura bruta de fusão e promovem uma precipitação intradendrítica mais finamente dispersa durante o envelhecimento.

2.3 Processo de Fundição por Centrifugação

O processo mais utilizado para a fabricação de tubos utilizados em fornos de reforma é o de fundição por centrifugação horizontal visto que os aços utilizados possuem um alto teor de carbono, fator que dificulta qualquer tipo de conformação (ASM, 1988).

O processo de fundição por centrifugação consiste em um molde giratório que, ao ser rotacionado rapidamente, gera uma força centrífuga capaz de lançar o metal fundido contra as paredes do molde, gerando a geometria cilíndrica pretendida (ASM, 1988). A Figura 4 ilustra o esquema básico de fundição por centrifugação.

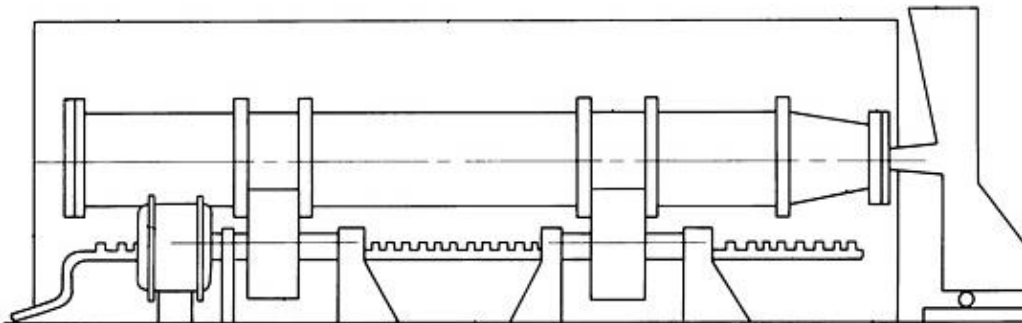


Figura 4 - Esquemática de um equipamento de fundição por centrifugação. Adaptado de (ASM, 1988).

As (ASM, 1988) vantagens da utilização deste processo são:

- Utilizado para uma ampla variedade de ligas metálicas;
- Solidificação direcional das peças, melhorando suas propriedades mecânicas;
- Bom acabamento superficial;

- Aumento do rendimento do aço visto que pode diminuir ou eliminar posteriores etapas de usinagem.

A microestrutura obtida a partir deste processo é consideravelmente uniforme e fornece grãos orientados radialmente (ASM, 1988). Este tipo de fundição proporciona uma taxa mais elevada de fluxo de calor e uma rápida taxa de solidificação, resultando em uma microestrutura mais fragmentada de carbeto, no caso do aço HP e, por conseguinte, melhorias nas propriedades mecânicas. Além disso, reduz a possibilidade de defeitos e poros no aço solidificado proporcionando maior resistência à fluência (ASM, 1988).

2.4 Microestrutura Bruta de Fusão

Os aços HP de composição básica, apresentam a microestrutura característica de aços fundidos resistentes a altas temperaturas, sendo esta constituída de uma matriz austenítica cercada por carbeto em orientação interdendrítica. Esses carbeto são definidos como primários, pois são formados durante o processo de solidificação dos tubos estando presente na estrutura bruta de fusão. A rede primária de carbeto eutéticos desempenha um importante papel prevenindo o deslizamento do contorno de grão garantindo melhores propriedades de fluência ao material (DE ALMEIDA; RIBEIRO; LE MAY, 2002). A existência de teores elevados de carbono nos aços HP (acima de 0,4 em peso) tende a estabilizar a austenita na solidificação (RIBEIRO, 2000). A presença de altos teores de níquel também é responsável pela estrutura austenítica no estado bruto de fusão.

A exigência de melhor produtividade dos aços HP tem sido alcançada através da adição de fortes elementos formadores de carbeto, como o nióbio e o titânio, de modo que os carbeto de cromo normalmente presentes são substituídos parcialmente por carbeto de Nb ou Ti, caracterizando os aços HP modificados. Adições desses elementos fornecem uma melhor estabilidade estrutural em altas temperaturas (DE ALMEIDA SOARES *et al*, 1992).

(BARBABELA *et al*, 1991) realizaram um trabalho buscando determinar a influência do nióbio na modificação da microestrutura dos aços HP. As quatro amostras

utilizadas neste trabalho estão representadas na Tabela 4. Vale ressaltar que o teor de nióbio é crescente da amostra A até a amostra D (BARBABELA *et al*, 1991).

Tabela 4 - Composição química das ligas experimentais usadas por (BARBABELA *et al*, 1991), adaptada.

Liga	Composição (% em peso)					
	C	Ni	Cr	Mn	Si	Nb
A	0,43	32,6	26	0,92	1,81	-
B	0,43	33,8	24,3	1,11	1,71	0,69
C	0,39	33,4	22,3	1,11	1,8	1,23
D	0,39	32,6	20,4	0,97	1,97	1,97

Fe (Balanço)

A Figura 5 (a) mostra a microestrutura bruta de fusão de um aço HP básico sem adição de nióbio constituída pela matriz austenítica decorada por carbeto interdendríticos. As adições de nióbio refinam a estrutura bruta de fusão e fragmentam a rede de carbeto primários em consequência da precipitação de NbC conforme pode ser visto nas Figuras 5 (b), (c) e (d). Esse efeito é crescente conforme aumenta-se o teor de Nb. Tal fragmentação da rede é considerada responsável por minimizar o crescimento de trincas por fluência na interface carbeto/matriz visto que os carbeto são sítios preferenciais para propagação das trincas (BARBABELA *et al*, 1991).

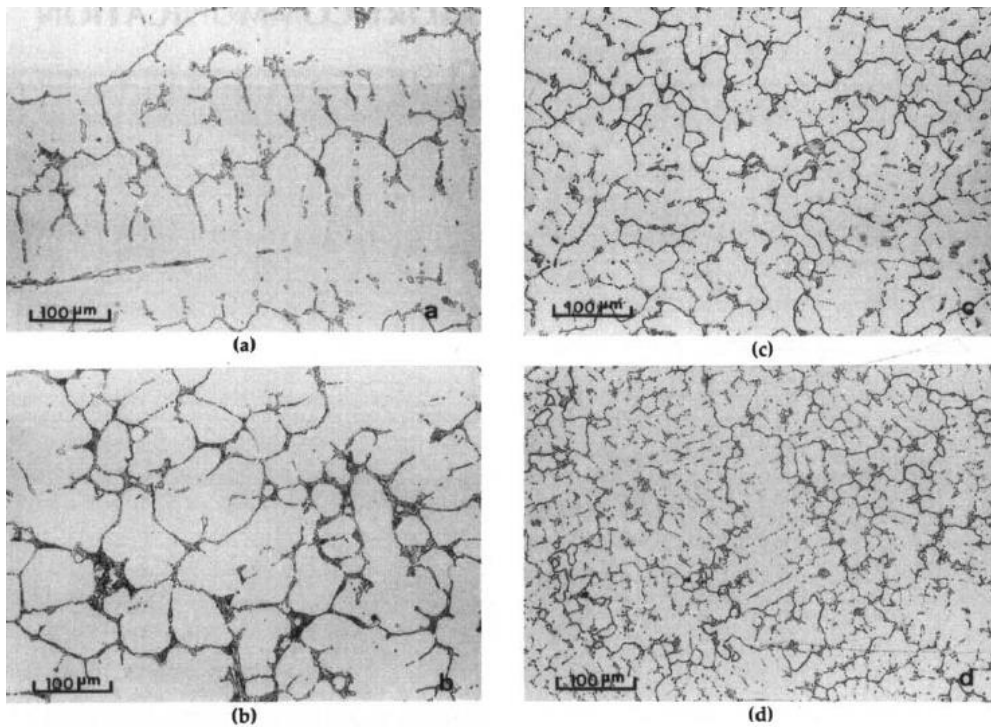


Figura 5 - Microscopia ótica da estrutura bruta de fusão das ligas: (a) Liga A, Aço HP básico, (b) Liga B, HP modificado 0,69% Nb, (c) Liga C, HP modificado 1,23% Nb e (d) Liga D, HP modificado 1,97% Nb. Adaptado de (BARBABELA *et al*, 1991).

A Figura 6 ilustra um diagrama de barras que esquematiza a fração em peso de cada tipo de carbeto identificado por difração de raios X e quantificado pela análise química de resíduos extraídos das ligas no estado bruto de fusão, considerando relações estequiométricas. A liga em seu estado básico, com 0% de nióbio, apresenta somente os carbetos interdendríticos do tipo Cr_7C_3 , designados por M_7C_3 , visto que os elementos Ni e Fe também estão contidos na liga assim como o Cr. A razão NbC/carbeto de cromo aumenta à medida que o teor de Nb cresce. Isto é explicado pelo fato do nióbio ter maior afinidade com o carbono do que o cromo. Na liga com 1,97% de Nb foram encontrados somente carbeto de estequiometria M_{23}C_6 . A formação de carbeto desse tipo pode ser explicada como consequência da menor disponibilidade de carbono para combinar com o cromo, ocasionando uma maior razão Cr/C (DE ALMEIDA SOARES *et al*, 1992).

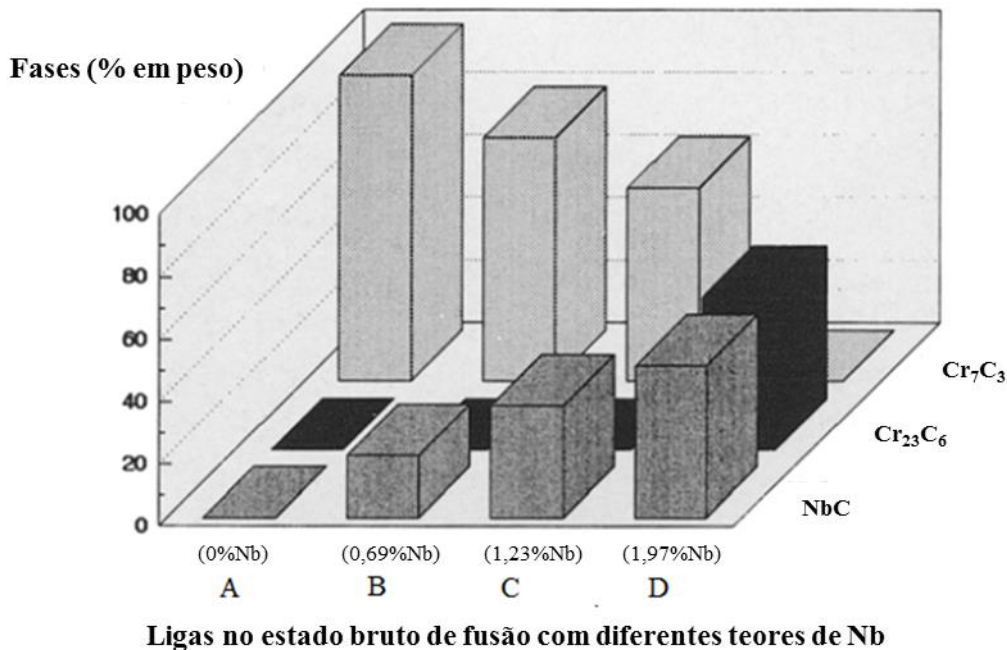


Figura 6 - Diagrama de barras exibindo a fração em peso de cada tipo de carbeto identificado por difração de raios X e quantificados por análise química dos resíduos extraídos das ligas como fundidas, considerando as relações estequiométricas. Adaptado de (DE ALMEIDA SOARES *et al*, 1992).

A Figura 7 ilustra a microestrutura do aço HP modificado ao Nb no estado bruto de fusão. Nesta micrografia, os carbeto primários interdendríticos NbC de estrutura cúbica de face centrada encontram-se na morfologia “escrita chinesa” (RIBEIRO, 2000).

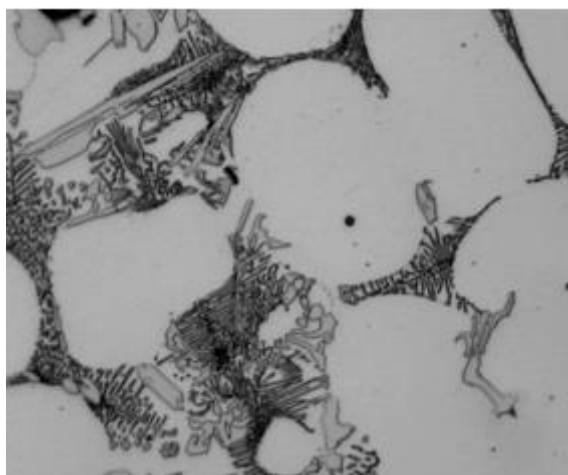


Figura 7 - Microestrutura da liga de Aço HP com carbeto de nióbio primários apresentando morfologia do tipo "escrita chinesa" (RIBEIRO, 2000).

(DE ALMEIDA; RIBEIRO; LE MAY, 2002) realizaram um estudo analisando o efeito da adição de titânio nos aços HP-Nb utilizando as ligas apresentadas na Tabela 5. Após cuidadosa preparação, ambas amostras foram caracterizadas por microscopia ótica. A liga HP-NbTi, ou seja, com a presença do titânio e do nióbio como elementos modificadores, também apresentou uma matriz austenítica decorada por carbeto interdendríticos. No entanto, quando esta liga é comparada à liga HP-Nb, nota-se que a rede de carbeto dendrítico da liga HP-NbTi mostra-se menos contínua, Figura 8.

Tabela 5 - Composição Química das ligas HP-Nb e HP-NbTi. Adaptada de (DE ALMEIDA; RIBEIRO; LE MAY, 2002).

Liga	Composição (% em peso)						
	C	Cr	Ni	Si	Mn	Nb	Ti
A	0,43	24,8	34,1	1,67	1,0	1,34	-
B	0,41	25,5	34,9	1,91	1,0	0,78	0,04

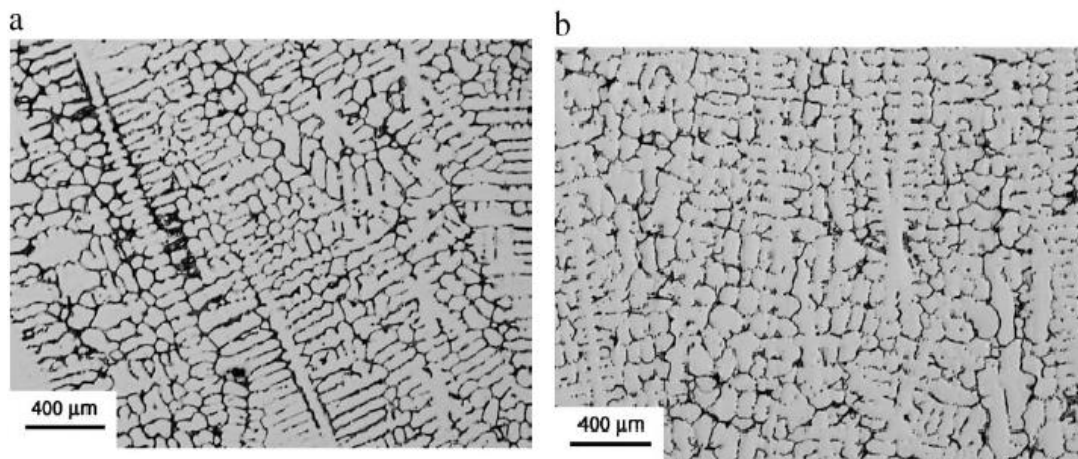


Figura 8 - Microscopia ótica de ambas as ligas no estado bruto de fusão sendo (a) Liga HP-Nb e (b) Liga HP-NbTi (DE ALMEIDA; RIBEIRO; LE MAY, 2002).

(DE ALMEIDA; RIBEIRO; LE MAY, 2002), no estudo das ligas HP modificadas ao nióbio com ou sem adição de Ti, caracterizaram microestruturalmente as amostras nos estados brutos de fusão, envelhecidos e soldados. A presença do titânio promove uma precipitação secundária mais fina e dispersa. Ao modificar a liga com teores de nióbio e titânio de 0,78% e 0,04% respectivamente, ocorre a substituição parcial dos carbeto primários de cromo por carbeto de nióbio e titânio (NbC, NbTiC) devido à maior afinidade destes elementos pelo carbono. Concomitantemente, os carbeto de cromo passam da estequiometria M_7C_3 para $M_{23}C_6$ aumentando a razão Cr/C. Micrografias obtidas por MEV no modo de elétrons retroespalhados exibem as amostras no estado bruto de fusão, onde a fase escura pode ser identificada como a rica em cromo ao passo que as fases ricas em Nb ou NbTi aparecem como regiões claras, uma vez que o nióbio é mais pesado que o cromo, Figura 9.

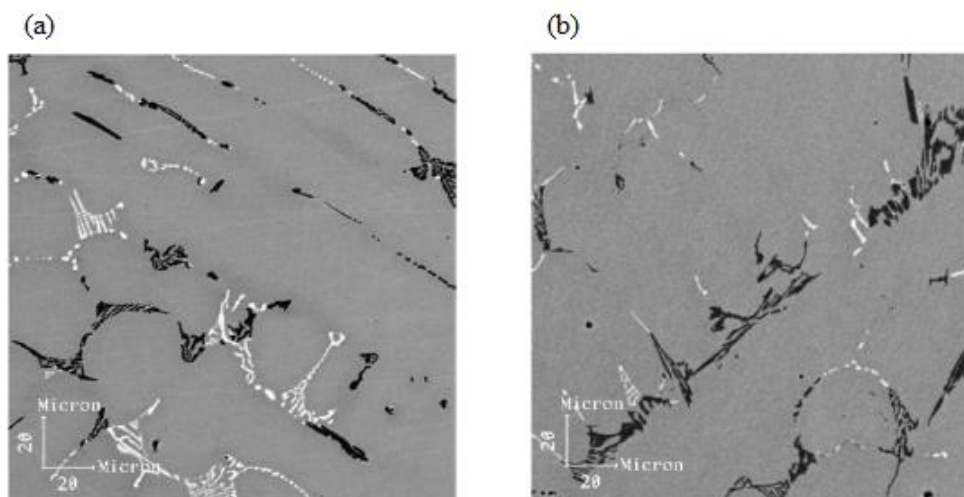


Figura 9 - Imagens de MEV das ligas HP-Nb e HP-NbTi no estado bruto de fusão usando elétrons retroespalhados: (a) HP-Nb e (b) HP-NbTi (DE ALMEIDA; RIBEIRO; LE MAY, 2002).

No envelhecimento, os carbetos interdendríticos primários NbC, (NbTi)C, M_7C_3 e $M_{23}C_6$ sofrem transformações resultantes do processo de difusão. Dentre essas está a precipitação secundária intradendrítica de carbetos do tipo $M_{23}C_6$ e a transformação do carbeto de nióbio em fase G. (DE ALMEIDA SOARES *et al*, 1992).

2.5 Envelhecimento em Serviço

No processo de envelhecimento, os aços HP passam por mudanças microestruturais que são ditadas pela temperatura e tempo, que afetam de forma significativa suas propriedades mecânicas. No decorrer da vida em serviço dos tubos de reforma, o envelhecimento é uma constante que sempre é levada em conta no design dos fornos (NASCIMENTO, 2016).

O envelhecimento em serviço dos aços HP é caracterizado pelo surgimento de finas precipitações secundárias intradendríticas e pelo coalescimento da precipitação primária nos contornos interdendríticos. Os carbetos secundários distorcem a rede cristalina dificultando o movimento de discordâncias (DE ALMEIDA SOARES *et al*, 1992; NASCIMENTO, 2016).

Adições de nióbio e titânio propiciam melhor estabilidade estrutural em altas temperaturas visto que seus carbetos formados na estrutura bruta de fusão são mais

estáveis que os carbeto ricos em cromo, fator que dificulta o movimento das discordâncias (BARBABELA *et al*, 1991).

Estudo realizado por (BARBABELA *et al*, 1991) avaliou a estabilidade estrutural de uma liga de aço HP de composição básica (sem nióbio) a 900°C durante 1000 horas de envelhecimento, sendo esta a temperatura próxima à temperatura de serviço deste aço. Após o experimento, a liga apresentou extensiva precipitação secundária de carbeto de cromo do tipo $M_{23}C_6$, conforme ilustra a Figura 10. A análise por difração de raios X mostrou que os carbeto primários M_7C_3 se transformaram totalmente em carbeto de estequiometria $M_{23}C_6$.

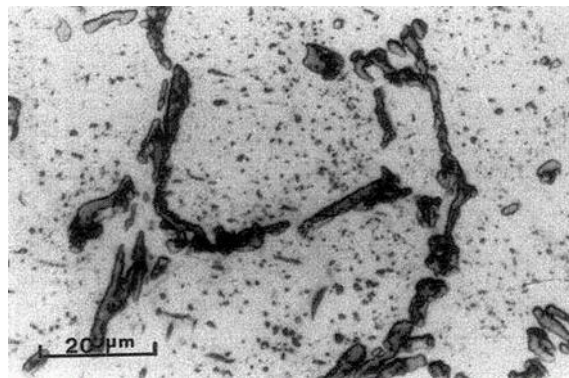


Figura 10 - Microestrutura de aço HP de composição básica após exposição a 900°C durante 1000 horas. Nota-se uma extensiva precipitação secundária do carbeto do tipo $M_{23}C_6$ (BARBABELA *et al*, 1991).

O aumento do teor de nióbio na liga reduz a extensão do coalescimento da precipitação secundária, acentua a fragmentação da rede primária de carbeto e diminui a coalescência das fases precipitadas (DE ALMEIDA SOARES *et al*, 1992). A Figura 11 indica a microestrutura de uma liga com 1,97% de Nb em peso após exposição a 900°C durante 1000 horas. Quando comparada à liga sem nióbio apresentada na Figura 10 (acima), nota-se que a liga com adição de nióbio exibe uma estrutura com precipitação secundária mais fina (BARBABELA *et al*, 1991).

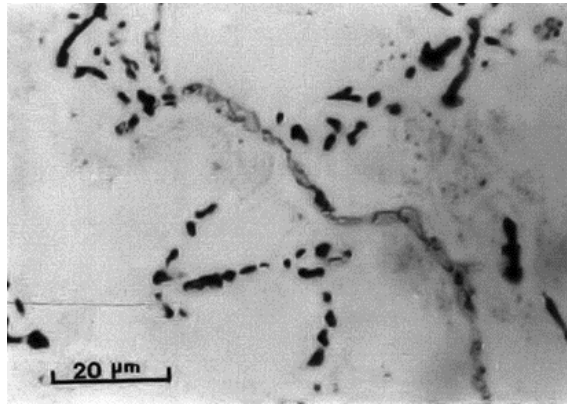


Figura 11 - Microestrutura de uma liga de aço HP com 1,97% Nb a 900°C após 1000h (BARBABELA *et al*, 1991).

Os carbetos de nióbio apresentam instabilidade em certas condições de envelhecimento e sofrem uma transformação *in situ* em um siliceto complexo de níquel e nióbio, de estequiometria $Ni_{16}Nb_6Si_7$, denominado fase G (DE ALMEIDA SOARES *et al*, 1992). (BARBABELA *et al*, 1991) constataram que, nas ligas HP-Nb envelhecidas a 900°C por 1000 horas, os carbetos NbC apresentaram instabilidade e se transformaram em fase G.

Um estudo posterior conduzido por (DE ALMEIDA SOARES *et al*, 1992) teve por objetivo avaliar o comportamento de ligas de aço HP modificadas quando submetidas a temperaturas de 700°C, 900°C e 1100°C por 1000 horas. Essas temperaturas foram escolhidas pois são, respectivamente, a temperatura na região “fria” do tubo, a temperatura aproximada de serviço e a temperatura máxima atingida nesses fornos. Os precipitados após o envelhecimento foram identificados por análise de MEV, espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e difração de raios X. A fase G foi detectada apenas nas amostras envelhecidas a 700°C e 900°C, sendo a transformação a 700°C não tão bem definida quanto a transformação a 900°C, temperatura na qual a transformação de NbC para fase G se dá de maneira extensiva, conforme mostra o espectro de difração de raios X da Figura 12. O envelhecimento a 700°C apresentou expressiva precipitação secundária. Tal precipitação é constituída de carbetos do tipo $M_{23}C_6$ e pequenas partículas de fase G. Muitas dessas partículas foram observadas na interface matriz/carbetos primários de cromo. Por outro lado, o envelhecimento a 900°C mostrou significativo coalescimento da precipitação secundária.

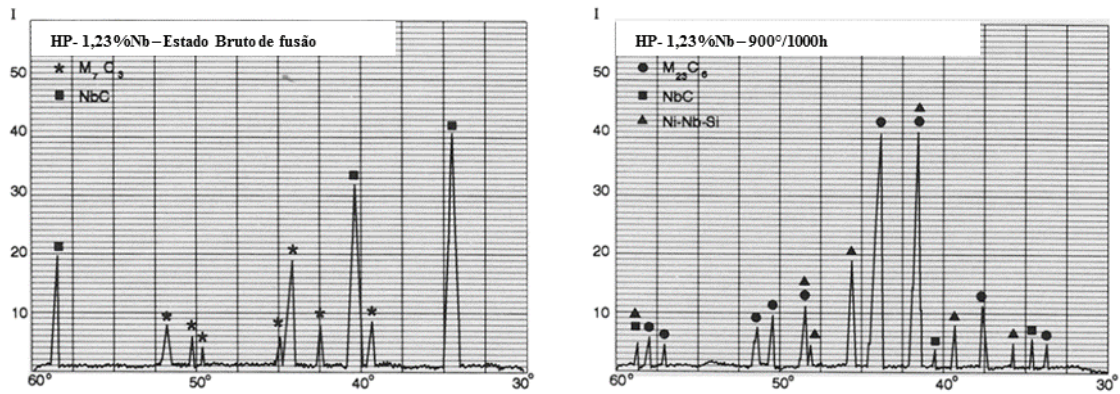


Figura 12 - Espectro de difração de raios X para amostra de aço HP-1,23Nb, mostrando intensidade versus ângulo de difração. (a) Estado bruto de fusão e (b) Após 1000 h a 900°C, explicitando a acentuada diminuição na intensidade dos picos de NbC devido à transformação de NbC para fase G. Adaptado (DE ALMEIDA SOARES *et al*, 1992).

Nenhuma das amostras envelhecidas a 1100°C mostrou a presença de fase G. Frente ao fato da fase G não ter sido detectada por meios de difração de raios X ou por microscopia eletrônica a 1100°C, a faixa de estabilidade do NbC foi determinada através de testes de envelhecimento adicionais realizados na liga modificada com 1,97% de Nb em peso. A curva de precipitação tempo-temperatura demonstrada na Figura 13 representa o intervalo de estabilidade da fase G (DE ALMEIDA SOARES *et al*, 1992).

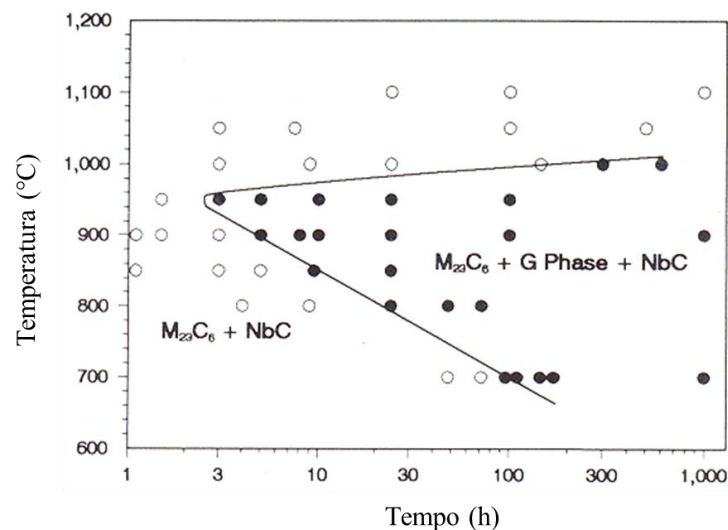


Figura 13 - Curva de precipitação Tempo-Temperatura determinada através de difração de raios X para liga HP (1,97% Nb), mostrando a faixa de estabilidade para a fase G. Os círculos sólidos representam condições nas quais os carbeto $M_{23}C_6$, fase G e NbC coexistem. Adaptada de (DE ALMEIDA SOARES *et al*, 1992).

Além do Nb, o titânio é um elemento que também influencia notoriamente no envelhecimento dos aços HP. A Figura 14 apresenta duas micrografias obtidas por

microscopia eletrônica de varredura utilizando-se o modo de elétrons retroespalhados para duas ligas na condição envelhecida de 900°C durante 1000h. A primeira é uma liga HP-Nb e a segunda uma liga HP-Nb com adição de 0,04% de titânio em peso. Conforme ilustrado nas imagens feitas no modo de elétrons retroespalhados, as fases NbC, (NbTi)C e fase G (tons mais claros) podem ser claramente distinguidas dos precipitados primários e secundários de cromo (tons mais escuros). A liga HP-Nb apresenta somente duas fases, sendo essas os carbeto de cromo e a fase G formada devido à instabilidade no carbeto de Nb em altas temperaturas. A liga HP-NbTi apresentou três fases, carbeto de cromo, fase G e carbeto titânio-nióbio. Nota-se, portanto, que todo o NbC da liga HP-Nb foi transformado em fase G, assim, conclui-se que o titânio inibe a transformação do (NbTi)C para fase G visto que essa não é capaz de dissolver o titânio (DE ALMEIDA; RIBEIRO; LE MAY, 2002). O titânio também é capaz de propiciar uma precipitação secundária mais fina e uniformemente dispersa conforme ilustrado na Figura 15.

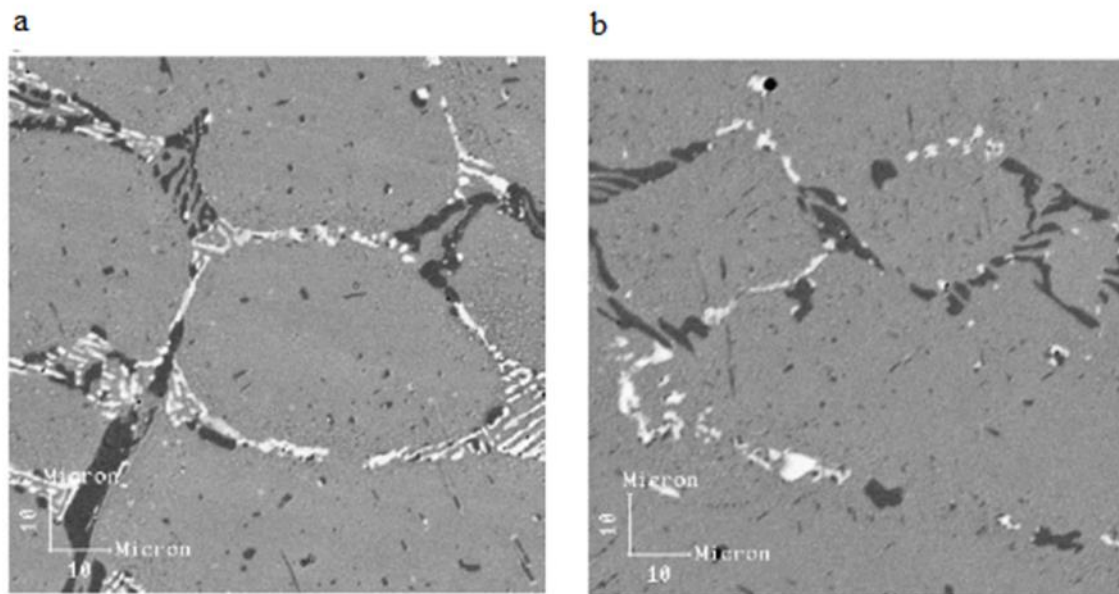


Figura 14 - Imagem de MEV no modo elétrons retro espalhados de duas amostras envelhecias a 900° durante 1000h sendo (a) HP-Nb e (b) HP-NbTi adaptado de (DE ALMEIDA; RIBEIRO; LE MAY, 2002).

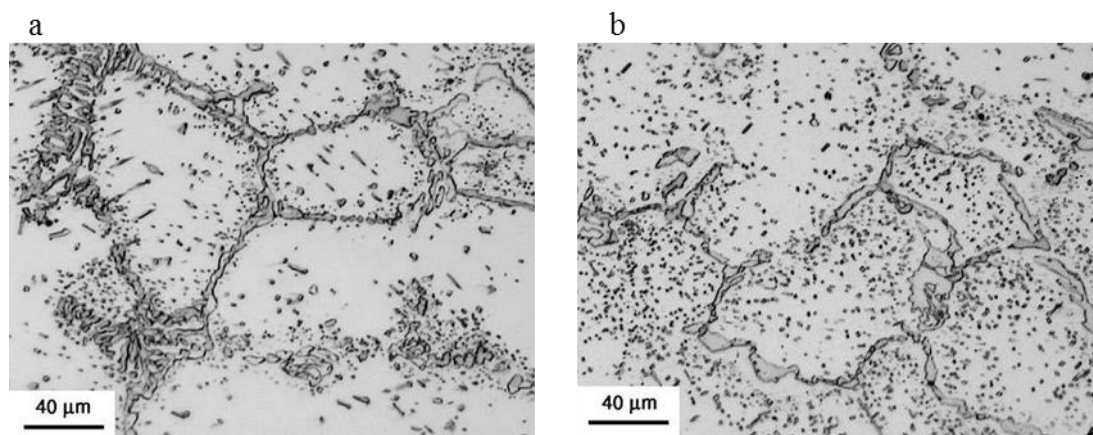


Figura 15 - Microscopia ótica de duas ligas na condição envelhecida sendo (a) Liga HP-Nb e (b) Liga HP Nb-Ti (DE ALMEIDA; RIBEIRO; LE MAY, 2002).

Como dito anteriormente, o Ti inibe e controla a transformação de (NbTi)C para fase G. Além disso, esse elemento não apresenta solubilidade na fase G. Essa reação começa do lado de fora e continua em direção ao centro da fase. Uma distribuição fina e mais uniformemente dispersa da precipitação secundária, uma rede de carbeto dendríticos menos contínua e uma fração volumétrica menor de fase transformada em fase G podem ser a explicação para as propriedades de fluência superiores quando comparada com aços tendo somente adições de Nb (DE ALMEIDA; RIBEIRO; LE MAY, 2002).

No estudo sobre a fase G, (BARBABELA, 1990) concluiu que essa fase não demonstra ser deletéria às propriedades mecânicas do aço. Desta forma, a queda de propriedade estaria associada ao coalescimento dos carbeto de cromo secundários. No entanto, (RIBEIRO, 2000) reportou que a mudança de volume na transformação para fase G faz com que interface matriz/fase G funcione como sítio preferencial para a nucleação de vazios de fluência, o que a torna deletéria ao aço. A Figura 16 expõe uma microestrutura de um aço HP com a presença de vazios de fluência.

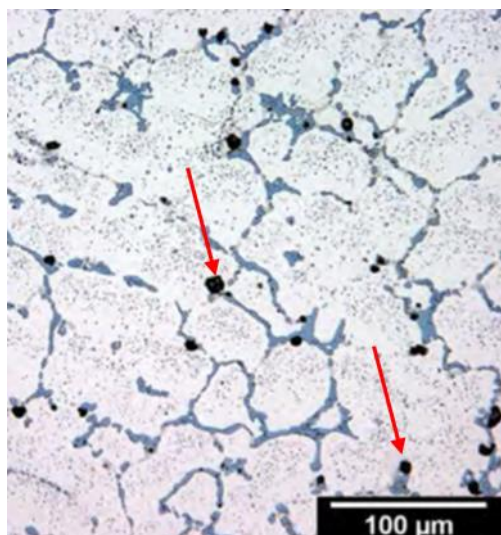


Figura 16 - Presença de vazios de fluência em um aço HP indicados pelas setas. Adaptada de (WAHAB, 2007).

As mudanças microestruturais que ocorrem nesses aços fundidos, resultado da exposição prolongada a altas temperaturas, são primeiramente alterações nas morfologias dos carbeto primários. Apesar do tempo exercer influência nessas mudanças, o fator mais significativo a ser considerado é a temperatura. Observações feitas por autores acerca das transformações que ocorrem nos aços resistentes em altas temperaturas indicam que as mudanças iniciais na microestrutura acontecem de modo rápido a certo grau de temperatura (normalmente em algumas milhares de horas) de modo que a extensão dessas mudanças se torna muito pequena com função do tempo. Desse modo, as mudanças microestruturais determinam o perfil de temperatura, caracterizando os chamados estados de envelhecimento (LE MAY; DA SILVEIRA; VIANNA, 1996).

Os estados de envelhecimento relativos às temperaturas de exposição estão ilustrados na Figura 17 que mostra micrografias retiradas da superfície interna de um tubo de aço HK40 após 69.000 horas de serviço. Abaixo de 600°C as mudanças microestruturais não são detectáveis por microscopia ótica, definindo o estado de envelhecimento I. No intervalo entre 600°C e 700°C os carbeto primários tendem a coalescer e passam a ter a leve morfologia de blocos. Concomitantemente, ocorre a nucleação de carbeto secundários no interior da matriz austenítica, precipitando-se primeiramente ao nas proximidades dos contornos dendríticos. Esse é o estado de envelhecimento II. Entre 700°C e 800°C os carbeto primários passam completamente da morfologia eutética para a morfologia de blocos compactos massivos e os carbeto secundários tornam-se bastante finos e dispersos ao longo da matriz, caracterizando o

estado de envelhecimento III. Entre 800°C e 900°C a morfologia dos carbeto primários se estabiliza e os carbeto secundários coalescem. Ocorre uma depleção de carbeto secundários ao longo dos contornos dendríticos devido à difusão do carbono para os carbeto primários. Esse é o estado de envelhecimento IV. Quando o material é exposto à temperaturas entre 900°C e 1000°C, é observada uma maior coalescência dos carbeto secundários de modo que eles se apresentam em menor quantidade quando comparados em menores temperaturas. Ocorre uma zona deficiente em carbeto secundários ao redor dos precipitados primários. Esse é definido como estado de envelhecimento V. Acima de 1000°C, a precipitação de carbeto secundários desaparece e a matriz austenítica passa a ter uma aparência similar à do estado bruto de fusão, o que é denominado como estado de envelhecimento VI (LE MAY; DA SILVEIRA; VIANNA, 1996). É possível verificar a presença de vazios de fluência nas Figuras 17 (d), (e) e (f).

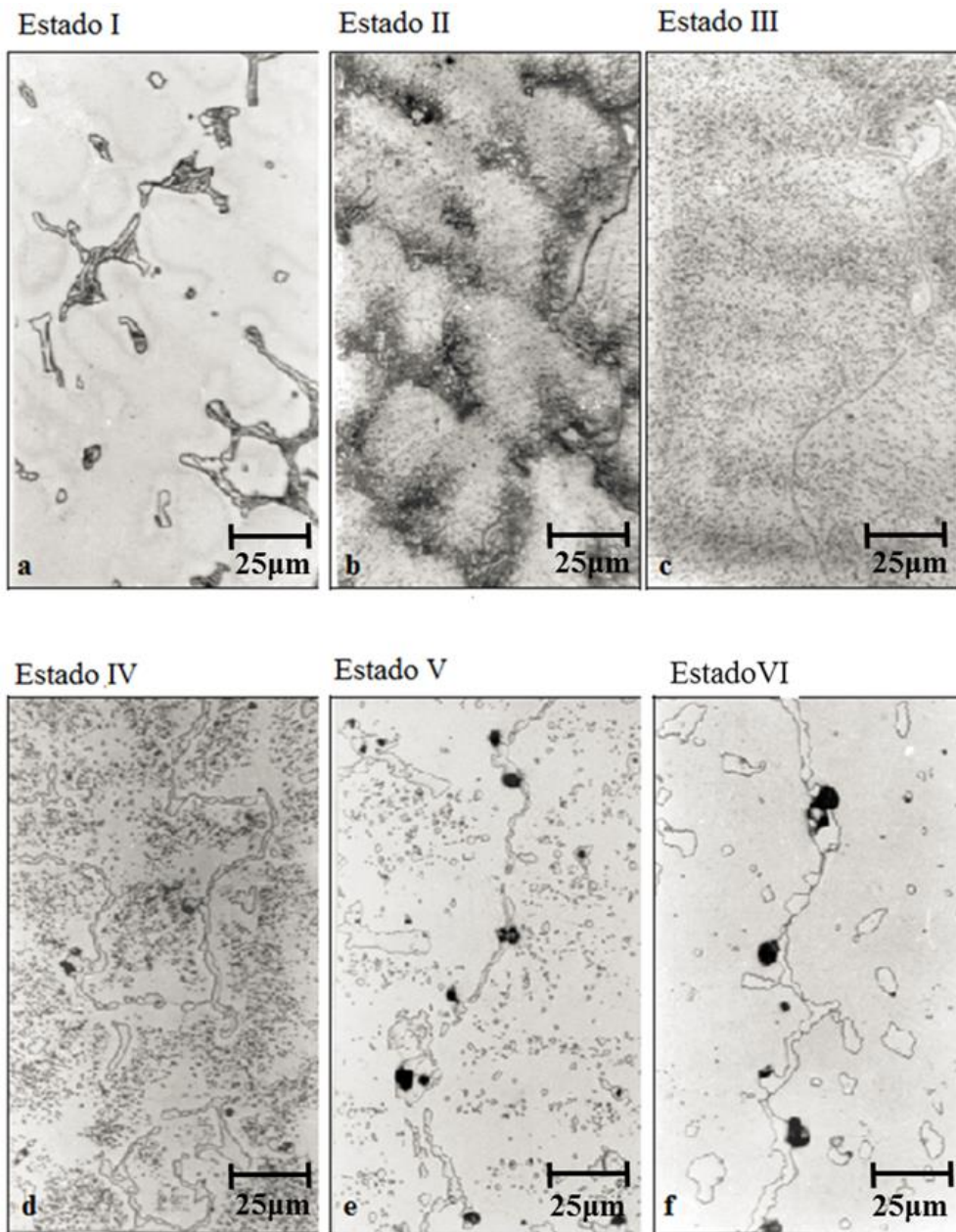


Figura 17 - Estados de envelhecimento para um aço HK40 exposto a 69.000 horas de serviço, (a) Estado I: até 600°C; (b) Estado II: 600 – 700 °C; (c) Estado III: 700 - 800°C; (d) Estado IV: 800 - 900°C; (e). Estado V: 900 - 1000°C; (f) Estado VI: acima de 1000°C. Vale ressaltar que as cavidades escuras observadas nas Figuras (d), (e), (f) são indicações de danos por fluência que ocorrem em temperaturas elevadas. Adaptada de (LE MAY; DA SILVEIRA; VIANNA, 1996).

(LE MAY; DA SILVEIRA; VIANNA, 1996), em uma abordagem modificada do método de Neubauer e Wedel, desenvolveram um critério para a avaliação de dano acumulado por fluência e como os vazios podem ser classificados com relação a sua quantidade e distribuição ao longo da espessura do tubo. Este critério é ilustrado na Figura 18 de modo que, no nível A de dano acumulado (0% da vida consumida), não existem vazios detectáveis. No nível B (25% da vida consumida), os vazios são cavidades

isoladas. O nível C (50% da vida consumida) por sua vez apresenta os vazios dispostos de forma alinhada. O nível D (75% da vida consumida) apresenta a presença de microtrincas devido ao coalescimento dos vazios alinhados. Finalmente, o nível E (fim da vida útil) é composto por macrotrincas de propagação que alcançam 2/3 da espessura. Foram realizados repetidos ciclos de polimento e ataque na secção transversal para enfatizar o dano na forma de cavidades ou microtrincas. Os vazios inicialmente se localizam nos contornos dendríticos a aproximadamente um terço da espessura (tendo como referência a parede interna). O alinhamento dos vazios segue a direção normal à tensão principal aplicada. As microtrincas que se desenvolvem propagam-se primeiramente para a superfície interna e mais tarde para a superfície externa causando vazamento. Experimentos têm mostrado que esse processo é suficientemente lento de modo que uma efetiva previsão da vida remanescente do tubo pode ser feita através de uma simples metalografia qualitativa aplicada às secções transversais de amostras extraídas do tubo (LE MAY; DA SILVEIRA; VIANNA, 1996). Através do diagrama apresentado na Figura 18, observa-se que a quantidade de vazios decresce no sentido da parede externa. Devido à combinação dos estados de tensão longitudinal e radial, a tensão máxima ocorre a cerca de um terço da espessura da parede interna, favorecendo formação dos vazios de fluência. Com isso, eles se formam preferencialmente na parede interna, mesmo a temperatura sendo menor em comparação à parede externa. A principal melhoria que proporcionou o aumento da vida útil dos tubos foi o uso do *pigtail*, que permite uma melhor acomodação da variação de comprimento, reduzindo a tensão longitudinal e, conseqüentemente, os vazios de fluência. A tensão longitudinal advém do peso dos tubos e a radial da pressão na parede interna.

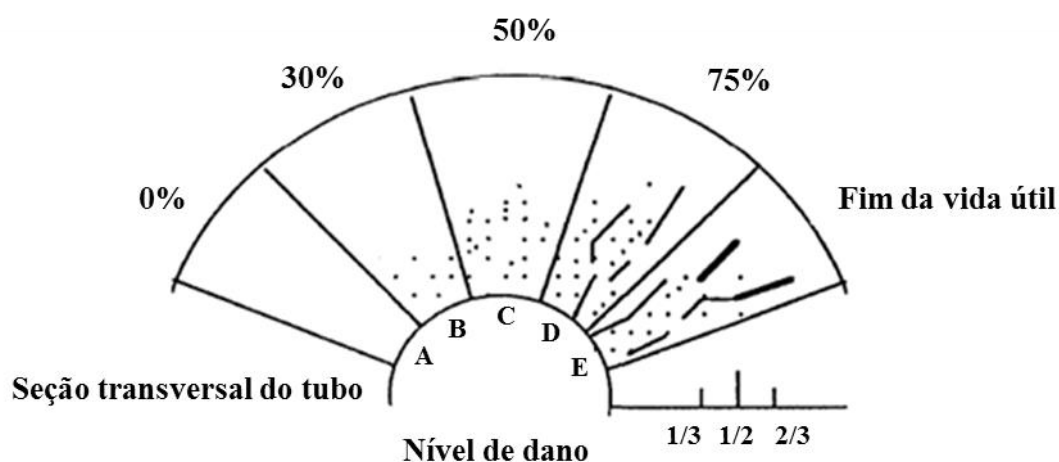


Figura 18 - Classificação do dano na parede de um tubo de forno de reforma após preparação metalográfica. Adaptada de (LE MAY; DA SILVEIRA; VIANNA, 1996).

Os vazios nos contornos dendríticos são gerados pelo agrupamento de lacunas originadas pela difusão de espécies sob tensão e deformação (DA SILVEIRA; LE MAY, 2006). Eles também podem ser gerados a partir da decoesão da interface matriz/precipitado (LE MAY; DA SILVEIRA; VIANNA, 1996). Os carbeto de cromo precipitados durante o processo de solidificação levam a uma depleção de cromo nas regiões próximas à matriz de modo que a decoesão se inicia nessas regiões pobres em cromo. Isto se justifica devido ao fato da carência de cromo deixar a região mais dúctil do que o resto da matriz, acomodando deformações de forma preferencial passando a ser um sítio preferencial para a nucleação de cavidades (PADILHA; GUEDES, 1994).

Ao realizar uma análise tridimensional da formação de vazios de fluência em três amostras provenientes de diferentes cotas de um tubo aço HP retiradas de um forno que operou durante 90.000 horas de serviço, (WAHAB, 2007) constatou que existe um decréscimo do volume total dos vazios de fluência da região da parede interna para a região da parede externa do tubo embora a temperatura seja maior na parede externa, Figura 19 . O autor ressaltou o fato da parede interna do tubo apresentar uma estrutura equiaxial, a qual em geral contém maior área de contornos de grão para a nucleação e crescimento dos vazios.

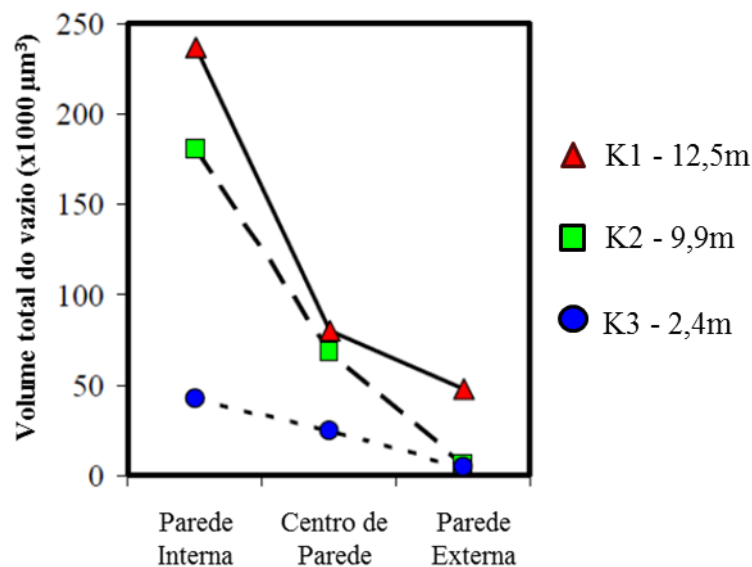


Figura 19 – Comportamento do volume total de vazios de fluência da parede interna para a parede externa de três amostras de uma coluna de aço HP que operou durante 90.000 h. A cota das amostras é relativa à distância do flange superior. Adaptada de (WAHAB, 2007).

Vale ressaltar que os vazios foram caracterizados a partir de reconstruções tridimensionais, um total de 1268 vazios foram reconstruídos para esta análise.

2.6 Termodinâmica Computacional

Os designs eficientes de materiais e processos de fabricação demandam a existência de informações confiáveis sobre estes materiais (KATTNER, 2016). A maioria das ligas comerciais são constituídas por um grande número de elementos, e o conjunto de dados necessários para a idealização de novos materiais e processos são pouco disponíveis. Visto este contexto, o método CALPHAD (*Calculation Phase Diagrams* ou *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*) surgiu para constituir a filosofia básica dos *softwares* de simulação termodinâmica, obtendo um papel primordial no desenvolvimento de materiais e processos de maneira mais flexível.

O ThermoCalc é um pacote de *software* capaz de realizar vários tipos de cálculos termodinâmicos de equilíbrio para sistemas de multicomponentes (MCGUIRE, 2008). Este *software* é baseado no método CALPHAD (MCGUIRE, 2008). Tal método permite a obtenção de uma descrição consistente do equilíbrio de fases e das propriedades termodinâmicas de modo a prever com segurança o conjunto de fases estáveis e suas propriedades termodinâmicas em regiões sem informações experimentais e para estados metaestáveis durante simulações de transformações de fases (THERMO-CALC SOFTWARE, 2017).

Na elaboração deste método, toda a informação experimental e teórica sobre o equilíbrio de fases e propriedades termoquímicas em um sistema é coletada e avaliada. As propriedades termodinâmicas de cada fase são então descritas através da energia livre de Gibbs aplicando-se um modelo matemático contendo parâmetros ajustáveis. Estes parâmetros são avaliados através da otimização do ajuste do modelo à todas as informações avaliadas, o que envolve também as fases coexistentes. Em seguida, é possível recalcular o diagrama de fases, bem como as propriedades termodinâmicas de todas as fases e o sistema como um todo (THERMO-CALC SOFTWARE, 2017).

O *software* ThermoCalc minimiza a energia livre de Gibbs total do sistema em relação à várias variáveis tais como temperatura, pressão e composição química, deste modo prevendo o estado de energia mais estável (ou de equilíbrio). O programa também

pode ser utilizado para investigar problemas de equilíbrio metaestável (MCGUIRE, 2008).

Utiliza-se tal *software* em conjunto com bases de dados termodinâmicas contendo funções polinomiais que descrevem a energia livre de Gibbs de diferentes fases de acordo com certos modelos que levam em consideração interações químicas de fases em soluções. Essas bases de dados são alicerçadas em uma avaliação crítica dos dados da termodinâmica e do equilíbrio de fases para sistemas binários, ternários, e alguns sistemas de ordens maiores. Diferentes bases de dados estão disponíveis para diferentes tipos de materiais, sistemas ou aplicações. Por exemplo, existem banco de dados para aços e outras ligas de ferro; superligas de níquel, ligas de alumínio, magnésio, titânio e zircônio; materiais nucleares dentre outros (MCGUIRE, 2008).

Embora as bases de dados sejam fundamentadas primeiramente na avaliação crítica de sistemas binários, ternários e quaternários, a metodologia CALPHAD fornece um quadro teórico sobre quais extrapolações podem ser feitas para prever o equilíbrio de fases para sistemas de ordem maior de multicomponentes (quanto mais alta a ordem do sistema, mais fracos se tornam os parâmetros de interação não ideal). Portanto, este *software* pode ser usado em concomitância com certas bases de dados para fazer previsões para sistemas de multicomponentes e ligas de relevância industrial. Os cálculos podem ser comparados com o comportamento real das ligas desde que essa informação esteja disponível, porém vale ressaltar que os cálculos não são baseados em dados de ligas de maiores ordens (mais de quatro elementos) e sim em um sistema de ordem menor com as extrapolações adequadas (MCGUIRE, 2008).

O *software* ThermoCalc é normalmente utilizado para o cálculo de (THERMOCALC SOFTWARE, 2016):

- Equilíbrio de fase estável e metaestável para sistemas heterogêneos;
- Quantidade de fases e sua composição;
- Temperaturas de transformação, tais como *liquidus* e *solidus*;
- Força motriz para transformação de fases;
- Diagrama de fases (binários, ternários e de multicomponentes);

- Solidificação aplicando o modelo de Scheil-Gulliver;
- Propriedades Termodinâmicas de reações químicas.

Na condição de haver uma escassa literatura sobre uma certa liga, ou do usuário estar em busca de fazer pequenos ajustes para modificar a microestrutura do material, o ThermoCalc pode diminuir significativamente o tempo e custo necessário para experimentos, reduzindo a abordagem de tentativa e erro existente no passado.

Em um estudo realizado, (JOURBERT *et al.*, 2014) compararam o equilíbrio calculado pelo software Thermocalc utilizando-se diferentes bases de dados termodinâmicas (TCFE7, TCNI5, TTNI7) com dados experimentais obtidos para um aço HP-NbTi de classe industrial. O material original consistiu de um tubo desse aço fundido por centrifugação, do qual foram retiradas diversas amostras. As medidas experimentais incluíram submeter as amostras no estado bruto de fusão a ciclos térmicos para temperaturas entre 500°C e 1300° durante algum tempo necessário para se aproximar do equilíbrio. Ao calcular termodinamicamente o equilíbrio entre 500° e 1500°C para este material e compará-lo com os dados obtidos experimentalmente, observou-se que os cálculos termodinâmicos se mostram eficazes em reproduzir a estrutura austenítica da matriz, a precipitação eutética de carbeto MC e M_7C_3 , a dos carbeto $M_{23}C_6$ durante o envelhecimento e a dissolução dos carbeto a aproximadamente 1200°C. No entanto, para as bases de dados TCFE7 e TTNI8, ocorreu a precipitação da fase G em baixas temperaturas de modo que sua faixa de precipitação se estendeu apenas até aproximadamente 800°C. Esta fase não esteve presente na base de dados TCNI5 embora esta base de dados contenha essa fase em sua descrição. Isto está relacionado pela diferença como as fases intermetálicas são tratadas em cada base de dados. As mesmas fases não são necessariamente descritas da mesma maneira nas bases de dados utilizadas para aços e nas utilizadas para ligas a base de níquel. Apesar do estudo ter provado a habilidade do método CALPHAD em mostrar a presença das fases que normalmente estão presentes nessa classe de aço, as discrepâncias encontradas com relação a faixa de precipitação de algumas fases e sua proporção quando comparadas aos dados experimentais e dados da literatura, levaram a conclusão de que as bases de dados não são ideais para materiais com alta quantidade de elementos de liga como no caso desses aços refratários altamente ligados.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

As duas amostras de aço HP utilizadas neste trabalho foram obtidas de duas colunas de reforma provenientes de dois fornos distintos que se encontravam em operação. Ambos do tipo queima no teto (*top fired*). O primeiro forno é constituído de uma câmara de radiação principal contendo 72 colunas de reforma arranjadas em duas harpas dispostas de 36 colunas cada. As duas harpas situam-se entre três fileiras de 7 queimadores cada. O segundo forno é constituído por 7 conjuntos de colunas onde cada conjunto (harpa) contém 52 tubos dispostos paralelamente. Os dois fornos produzem o gás de reação a partir da mistura gás natural e vapor superaquecido. O esquema de uma harpa que compõe o forno de reforma é mostrado na Figura 20.

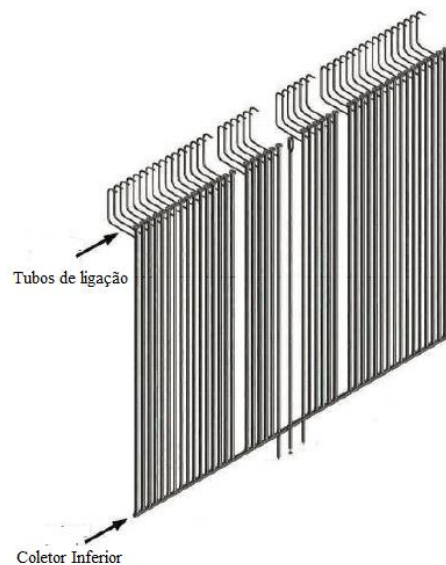


Figura 20 - Esquema de uma harpa que constitui um forno de reforma.

Para efeitos de nomenclatura, os tubos provenientes do primeiro e segundo forno foram denominados como tubo B e tubo C respectivamente.

O tubo B teve sua instalação realizada em 1999 e foi submetido a um tempo de serviço de 107.000 horas. O tubo C, por sua vez, operou durante 90.000 horas e teve 2004 como ano de sua instalação. Ambos os tubos possuíam 900°C como temperatura normal

de operação. A Tabela 6 apresenta informações sobre os tubos mencionados anteriormente tais como o ano de operação, tempo de operação, comprimento das colunas diâmetro interno e externo, e espessura de parede.

Tabela 6 - Dados de operação e dimensões dos tubos utilizados.

Dados	Tubo B	Tubo C
Ano de instalação	1999	2004
Tempo de operação (h)	107.000	90.000
Comprimento da coluna (m)	13,4	11,1
Diâmetro Interno (mm)	106,5	84,5
Diâmetro Externo (mm)	128	107,6
Espessura da parede (mm)	10,75	11,55

3.1.1 Corte e identificação das amostras

A Figura 21 apresenta um esquema das duas colunas divididas em seus respectivos segmentos. Cada segmento foi seccionado em uma determinada cota para a obtenção de anéis dos quais foram retiradas amostras para a análise metalográfica.

As amostras retiradas de cada anel constituem seções circulares destes e foram obtidas através do uso de uma esmerilhadora com disco abrasivo. A nomeação das amostras ocorreu de forma que correspondesse aos seus respectivos tubos de origem. Logo, foram designadas por amostra B e amostra C.

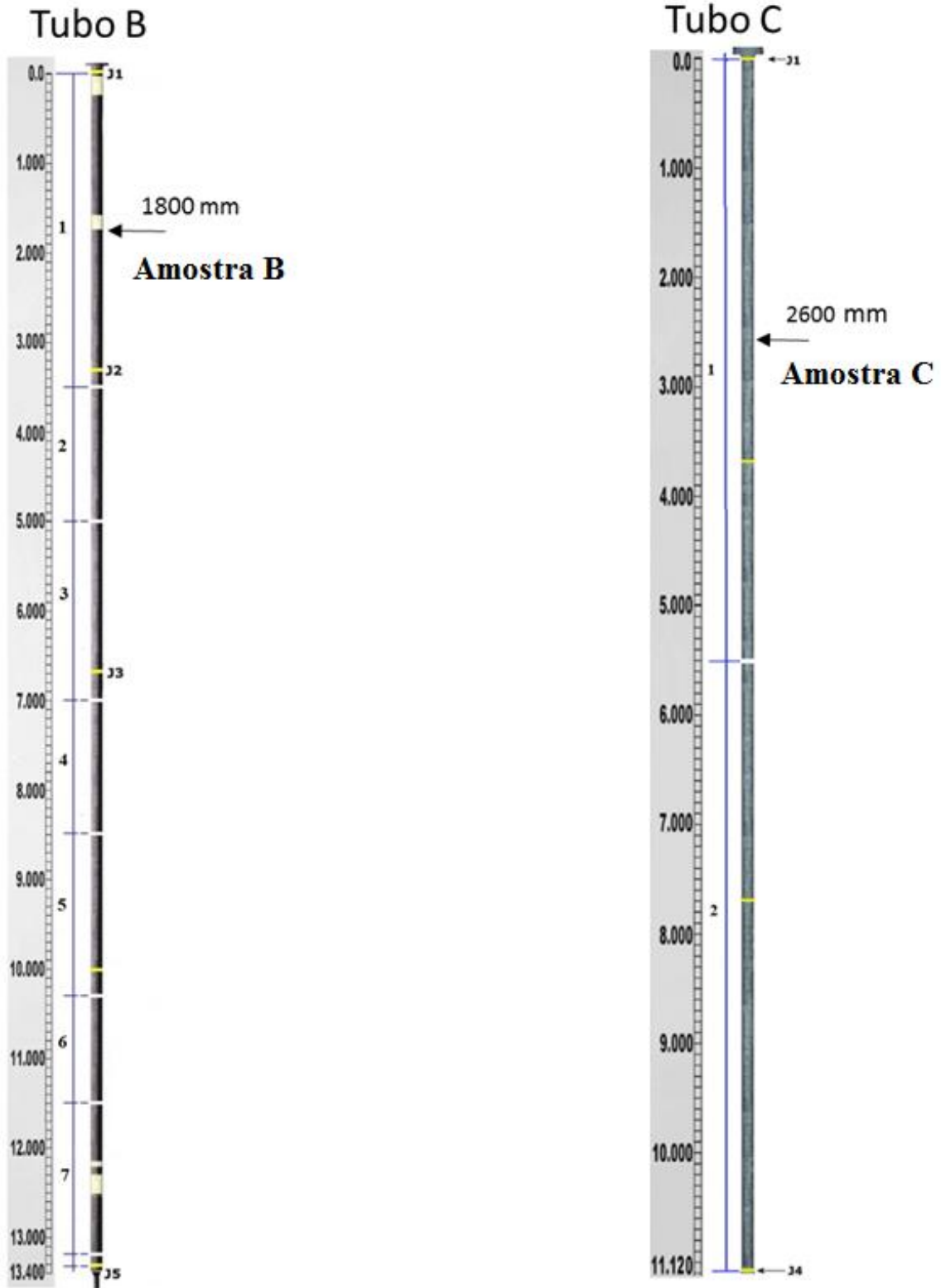


Figura 21 - Posição e nomenclatura das mostras retiradas das colunas B e C. A coluna B está subdividida em 7 segmentos. A coluna C está subdividida em 2 segmentos. As linhas amarelas representam as juntas soldadas.

Para o tubo B, o anel foi retirado do segmento 1 localizado a uma cota de 1.800 mm a contar a partir da primeira junta de solda J1. O anel do tubo C foi removido do segmento 1 em uma cota de 2.600 mm também contando a partir da sua primeira junta soldada J1. A Figura 22 ilustra os anéis com as amostras já extraídas.

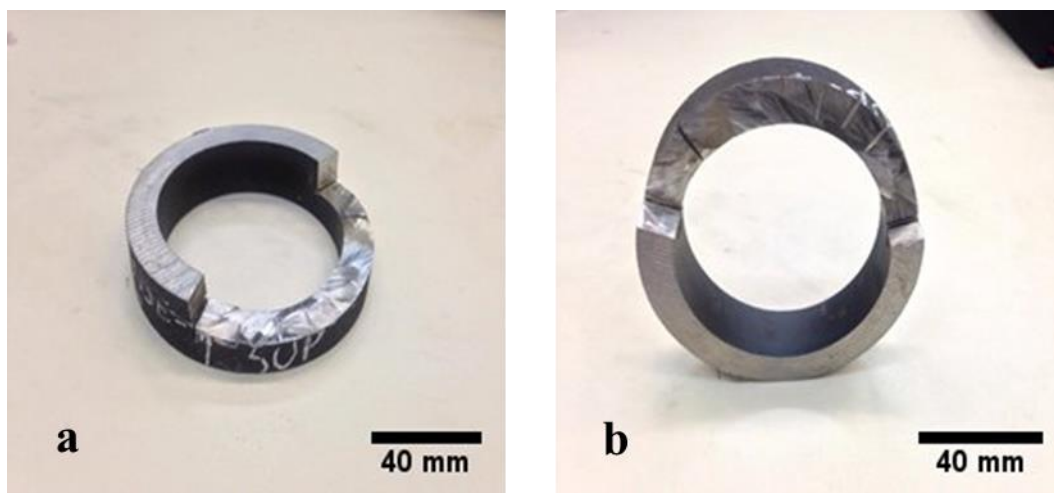


Figura 22 - Ilustração dos anéis retirados de cada segmento com a extração das amostras já realizadas. (a) Anel retirado do segmento 1 do tubo B e (b) Anel extraído do segmento 2 do tubo C.

A escolha das amostras baseou-se em suas respectivas composições, obtidas através de análise química, Tabela 7. Assim, destaca-se que a amostra C apresenta maior teor de nióbio e possui a presença do titânio, enquanto a amostra B não possui a presença do titânio. Além disso, a amostra C possui maiores teores de C e Si.

Tabela 7 - Composição química para cada uma das amostras provenientes do tubo B e tubo C. Os elementos representados são aqueles que apresentam maior relevância para as amostras de aço HP análise.

Amostras	Teor em peso (%)											
	Ni	Cr	C	Nb	Ti	Si	W	Co	Mo	Zr	V	Fe
TUBO-B	34	26,1	0,44	0,92	0,01	1,34	0,13	0,057	0,05	0,016	0,037	Balanço
TUBO-C	35	25,5	0,54	1,13	0,083	1,6	0,039	0,02	0,01	0,001	0,028	Balanço

3.2 Procedimentos

3.2.1 Microscopia Ótica

Para a análise de microscopia ótica, as amostras passaram por um processo de preparação com o objetivo de revelar os contornos da estrutura dendrítica. A primeira etapa consistiu no lixamento da amostra. Para tal, foram utilizadas lixas com granulometrias de 100, 220, 320, 400, 500, 800 e 1200 mesh. Em seguida, as amostras passaram pela etapa de polimento para a obtenção de uma superfície espelhada. O polimento foi realizado com alumina. Por fim, as amostras passaram pela etapa de ataque químico. Foi utilizada uma solução de água régia saturada com cloreto de cobre durante um tempo de 8 segundos de imersão.

As amostras foram observadas com uma lente de aumento de 500X. A microscopia ótica visou aferir sobre o estado de envelhecimento no qual cada amostra se encontra.

3.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Para a observação no microscópio eletrônico de varredura, as amostras passaram por um processo de preparação. A primeira etapa foi a de lixamento. As lixas usadas possuíam granulações de 100, 220, 320, 400, 500, 800 e 1.200 mesh cada. Ao mudar-se de uma lixa para outra, as amostras foram giradas em torno de 90° para que a etapa seguinte do lixamento removesse os riscos gerados pela etapa anterior. Após o lixamento, as amostras foram polidas utilizando-se pasta de diamante.

O equipamento utilizado para microscopia eletrônica de varredura foi um FEI FEG Versa 3D Dual Beam de modo que a visualização das amostras pode ser realizada tanto no modo de elétrons retroespalhados quanto no modo de elétrons secundários.

As imagens de MEV (doravante, essa sigla designará tanto o equipamento quanto as micrografias obtidas por esta técnica) foram realizadas visando a obtenção de imagens da microestrutura ao longo da espessura de cada amostra para posterior tratamento de imagem. As micrografias obtidas iniciam-se a partir das proximidades da superfície

interna e seguem em direção a superfície externa, Figura 23. Utilizou-se um aumento de 500X para ter-se melhor representatividade da amostra de modo a obter-se um comportamento geral ao longo da espessura. As imagens foram geradas por elétrons retroespalhados com a finalidade de alcançar um contraste significativo entre as fases presentes.

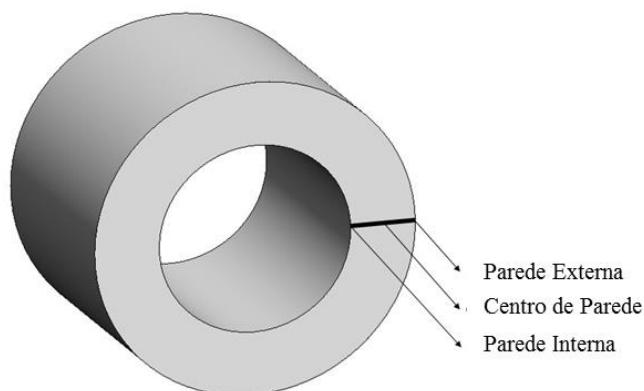


Figura 23 - Esquema da posição de observação das micrografias geradas por MEV expostas no trabalho.

A Figura 24 mostra ambas as amostras posicionadas para análise após devido processo de preparação. A seta amarela indica o sentido em que as imagens foram feitas, partindo da superfície interna e indo em direção a superfície externa. A localização dos pontos nos quais as imagens foram geradas ao longo da espessura foi ordenada em ordem alfabética, indo de A até I, para a amostra B, e de A até M, para a amostra C. Uma vez que a parede do tubo C possui maior espessura que a verificada no tubo B, mais pontos foram analisados ao longo da espessura.

Na amostra B, as posições A, E e I representam respectivamente a parte mais interna da espessura, o centro de parede e a parte mais externa. Para a amostra C, à essas posições são atribuídas as letras A, G e M, respectivamente.

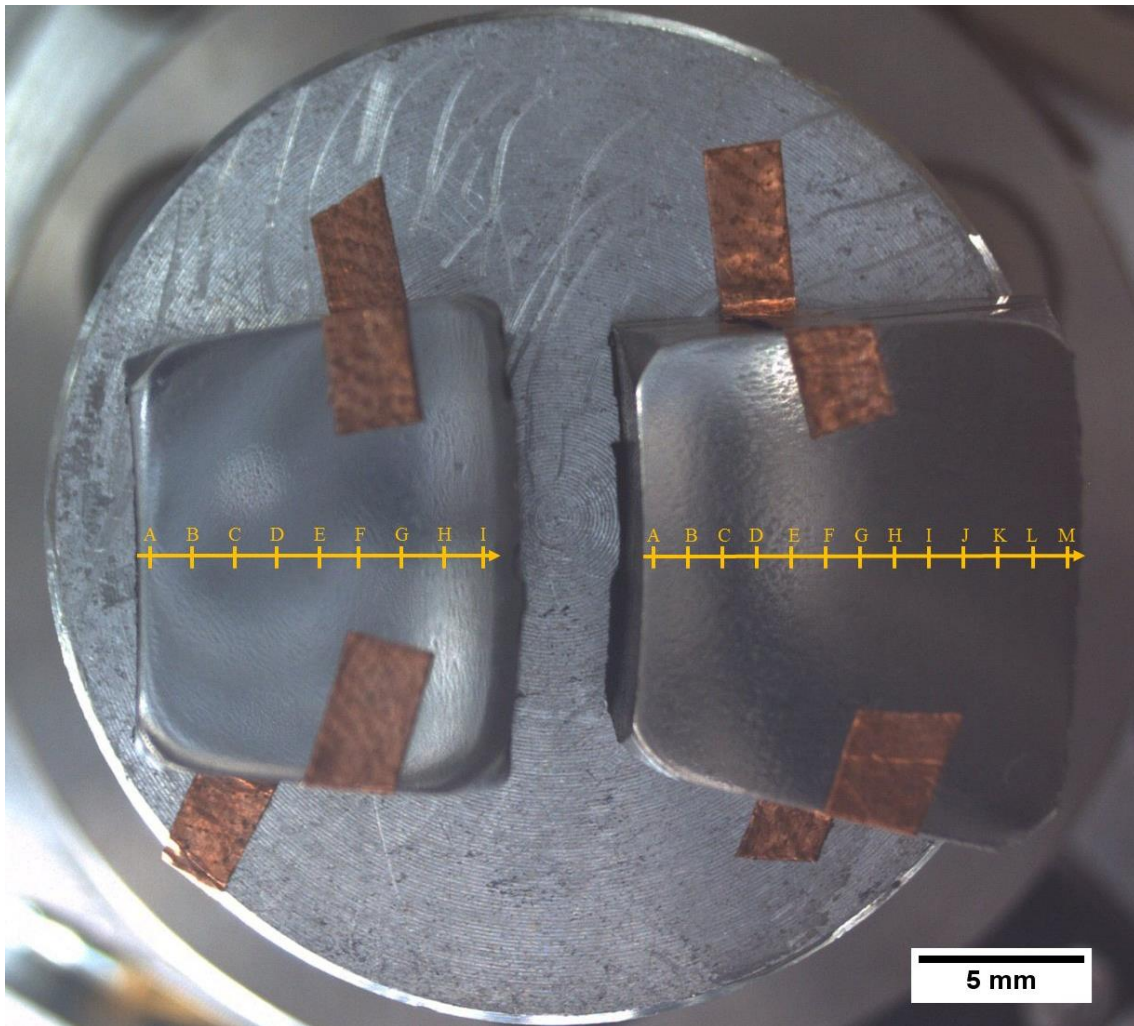


Figura 24 - Amostras posicionadas para análise no MEV, B a esquerda e C a direita. A seta indica o sentido no qual imagens foram geradas (da parede interna para a parede externa) e as letras indicam os pontos que foram observados.

3.2.3 Processamento de Imagem

As imagens obtidas pela microscopia eletrônica de varredura ao longo dos pontos indicados na Figura 24 foram submetidas a um tratamento de imagens. Este foi feito utilizando-se o *software* ImageJ, através do qual foi possível quantificar a fração volumétrica e o tamanho médio dos precipitados presentes em cada imagem. Vale ressaltar que o modo de elétrons retroespalhados foi fundamental para a obtenção de imagens com nítido contraste entre as fases. Desta forma, o *software* foi capaz de detectar as diversas intensidades em tons de cinza e, conseqüentemente, fazer a distinção de cada fase. A aproximação de 500X foi outro fator importante visto que permitiu uma maior representatividade da amostra.

Primeiramente, a imagem é convertida em uma escala de cinza (8 bits) para facilitar o processo de separação das fases. Em seguida, é aplicado um filtro (*Gaussian Blur*) para suavizar os pixels e remover possíveis ruídos causados na análise de MEV, visto que estes podem interferir nos resultados. O *software* reconhece as imagens através da cor de seus pixels gerando um histograma característico relacionando os valores máximos e mínimos dos tons de cinza encontrados. Este é referente aos 256 tons de cinza desde o mais escuro (preto) até o mais claro (branco). Para reforçar a lógica de separação das fases utilizada pelo programa, a Figura 25 apresenta um histograma gerado pelo ImageJ para uma das 22 imagens analisadas. O eixo x representa a intensidade correspondente à tonalidade do pixel detectado de modo que a intensidade 0 representa a tonalidade preta e a intensidade 255 a tonalidade branca. Os valores intermediários correspondem a qualquer tom de cinza. Por outro lado, o eixo y representa número de pixels detectados para determinada intensidade. Foi aplicada a escala logarítmica para que os picos referentes a cada fase se tornassem mais visíveis.

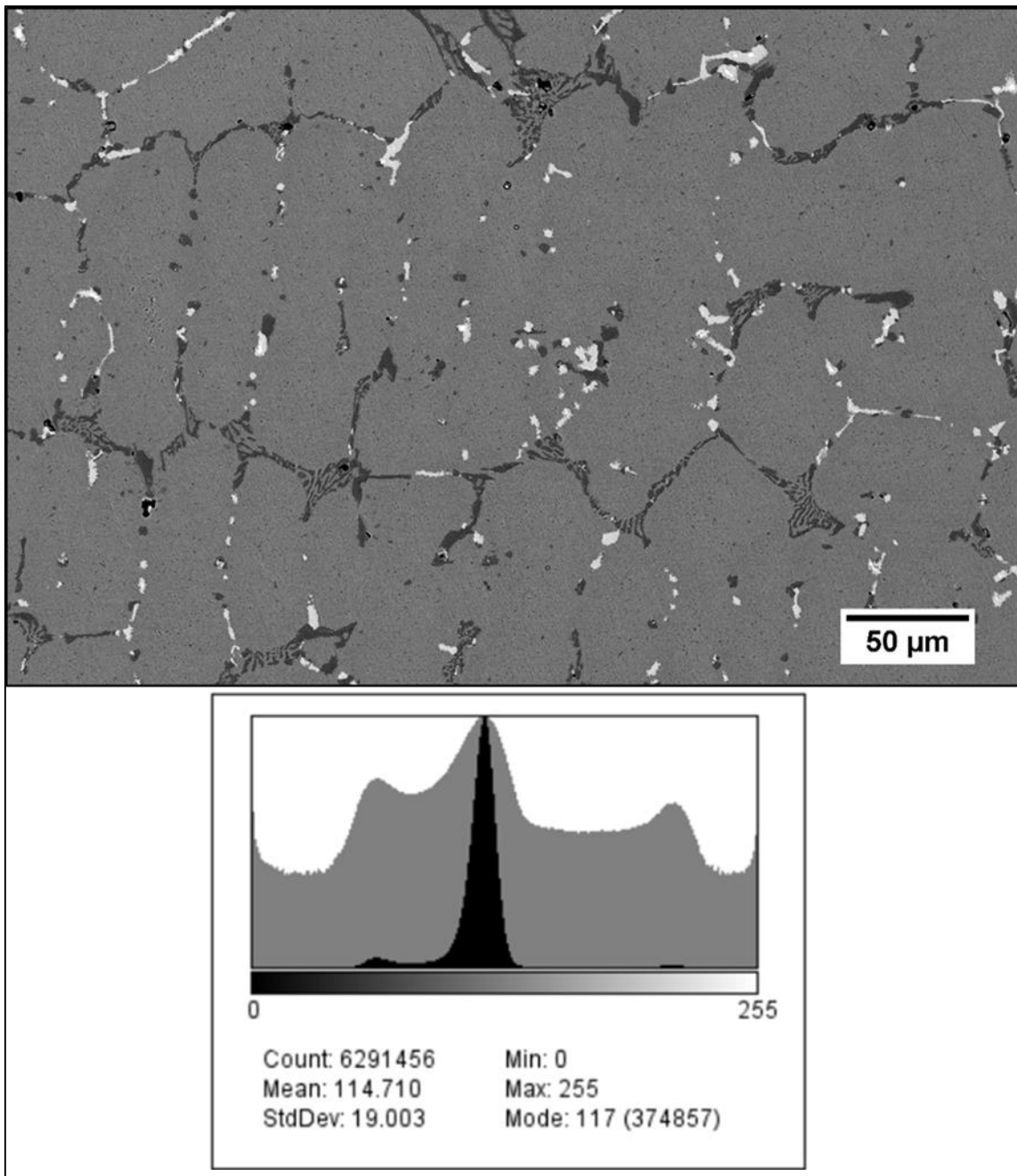


Figura 25 – Imagem de MEV associada ao seu histograma característico. Nota-se a variação de tonalidades conforme se vai de 0 a 255 no eixo horizontal.

Cada intervalo de intensidade é referente a uma fase, estes são dados pela distância entre um mínimo e outro. A Figura 26 mostra o mesmo histograma, porém, plotado de maneira que evidencie melhor o intervalo de intensidade para cada fase.

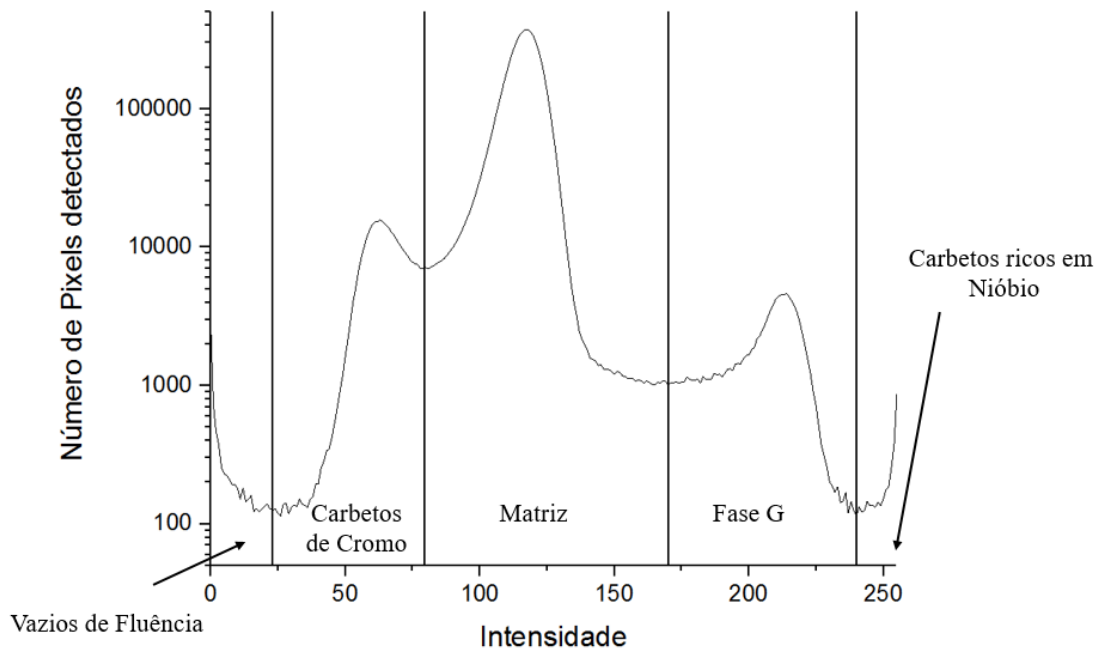


Figura 26 – Histograma representativo referente a Figura 25 evidenciando os intervalos de intensidade para cada fase. O intervalo referente a cada fase corresponde aos valores de intensidade compreendidos entre os pontos de mínimo mostrados no gráfico.

Após observar-se o histograma da imagem que está sendo analisada, é possível segmentar os intervalos manualmente de modo a separar cada fase. Para exemplificar, primeiramente tem-se a Figura 27, que não sofreu nenhum processamento. Esta imagem é referente à posição C (Figura 24) da amostra C. Em seguida, nas Figuras 28 a 31, a mesma imagem é apresentada, porém, com as fases de interesse realçadas pelo processo de segmentação (*threshold*). A cor utilizada para destacar as fases no comando de segmentação foi a cor vermelha. No total, foram discretizadas quatro fases que serão identificadas propriamente na próxima seção. No entanto, para vias de resolução, estas fases serão apenas citadas nas legendas. Conforme nota-se na Figura 30, a análise de imagem não distinguiu a precipitação primária de carbeto de cromo da secundária ao realizar a separação, sendo essa fase referida posteriormente somente como carbeto de cromo. Após a segmentação de cada fase o *software* é capaz de calcular os valores de interesse referentes a essa.

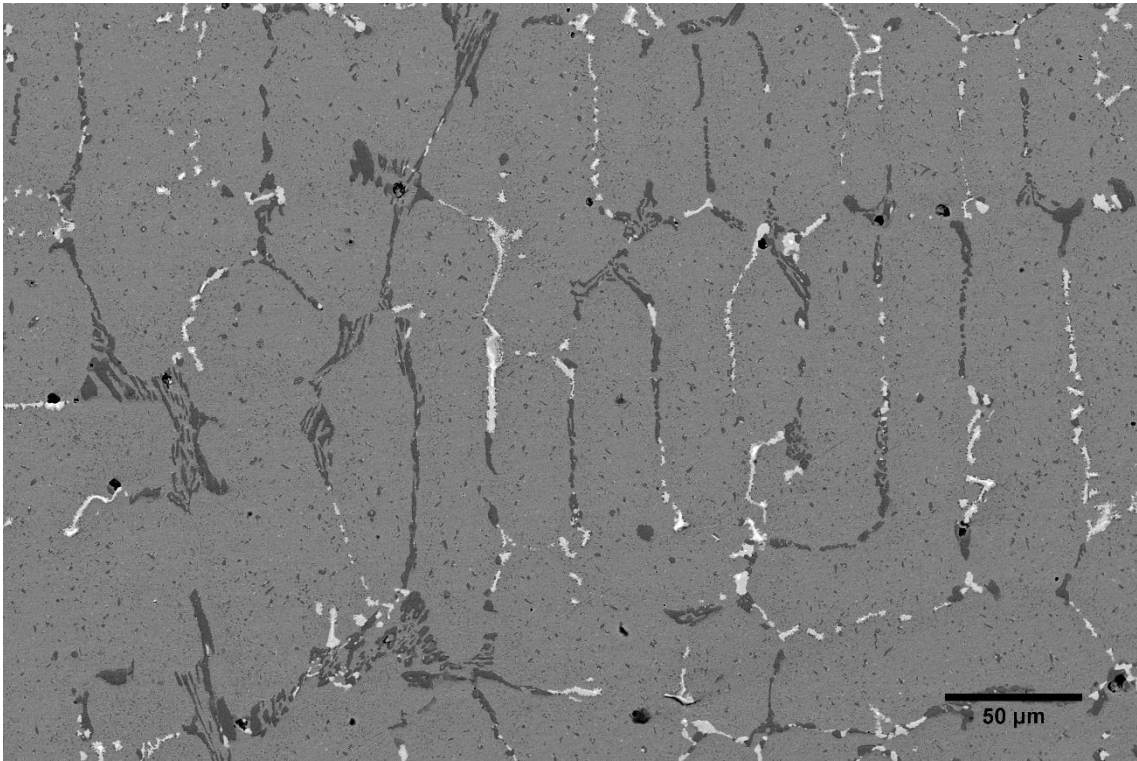


Figura 27 - Imagem de MEV de aço HP antes de ser processada pelo *software* ImageJ.

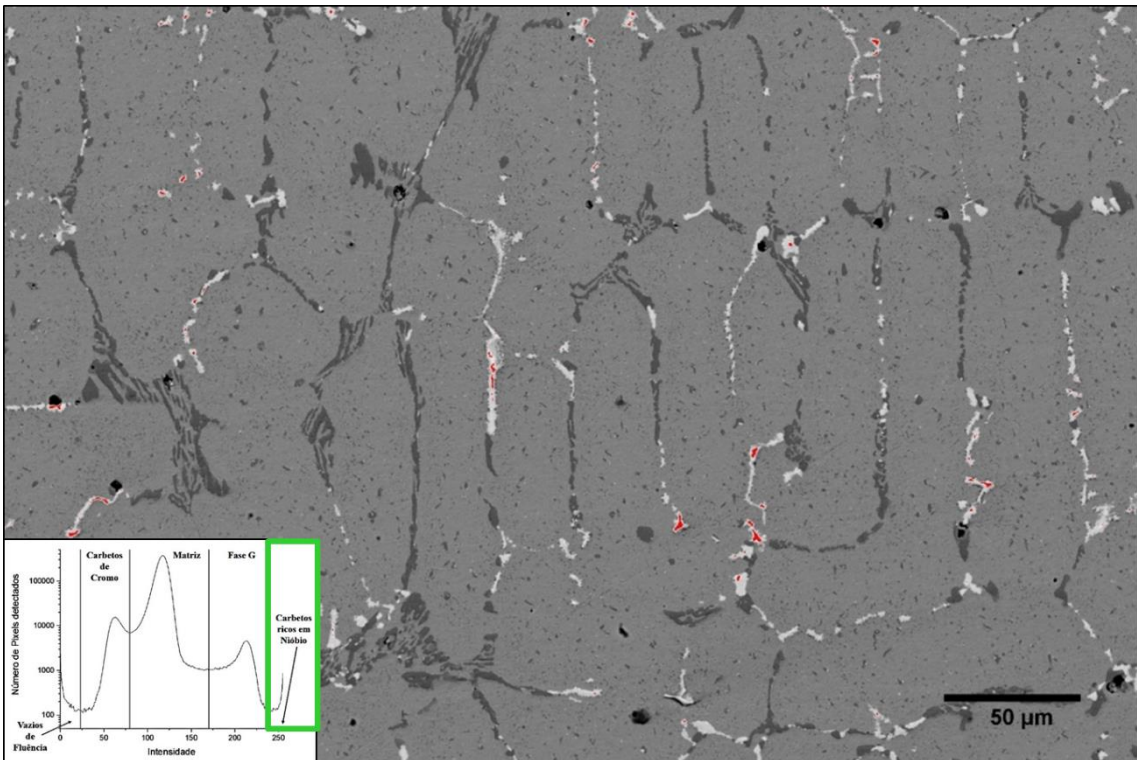


Figura 28 - Imagem de MEV de aço HP após ser processada pelo *software* ImageJ discretizando os carbeto rico em níobio (MC) que possuem tonalidade branca. Separação feita baseada nos intervalos de intensidade apresentados no histograma.

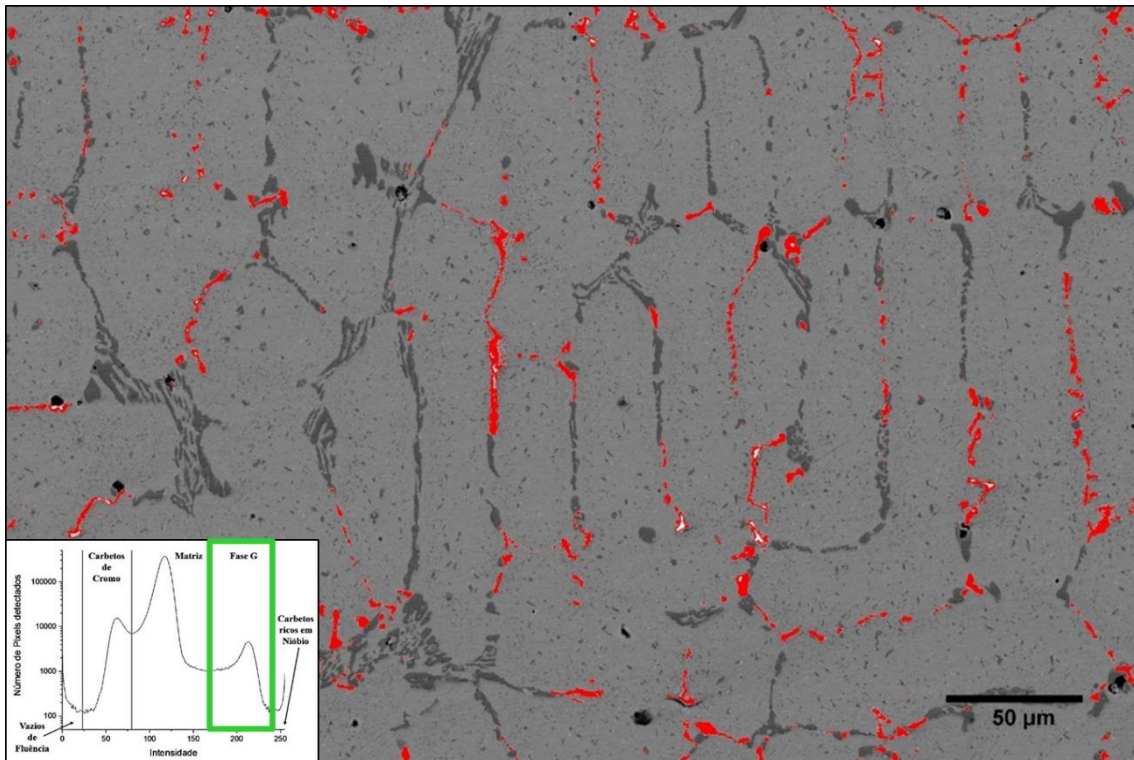


Figura 29 - Imagem de MEV de aço HP após ser processada pelo *software* ImageJ discretizando a fase G de tom levemente mais escuro que os de carbeto rico em nióbio. Separação feita baseada nos intervalos de intensidade apresentados no histograma.

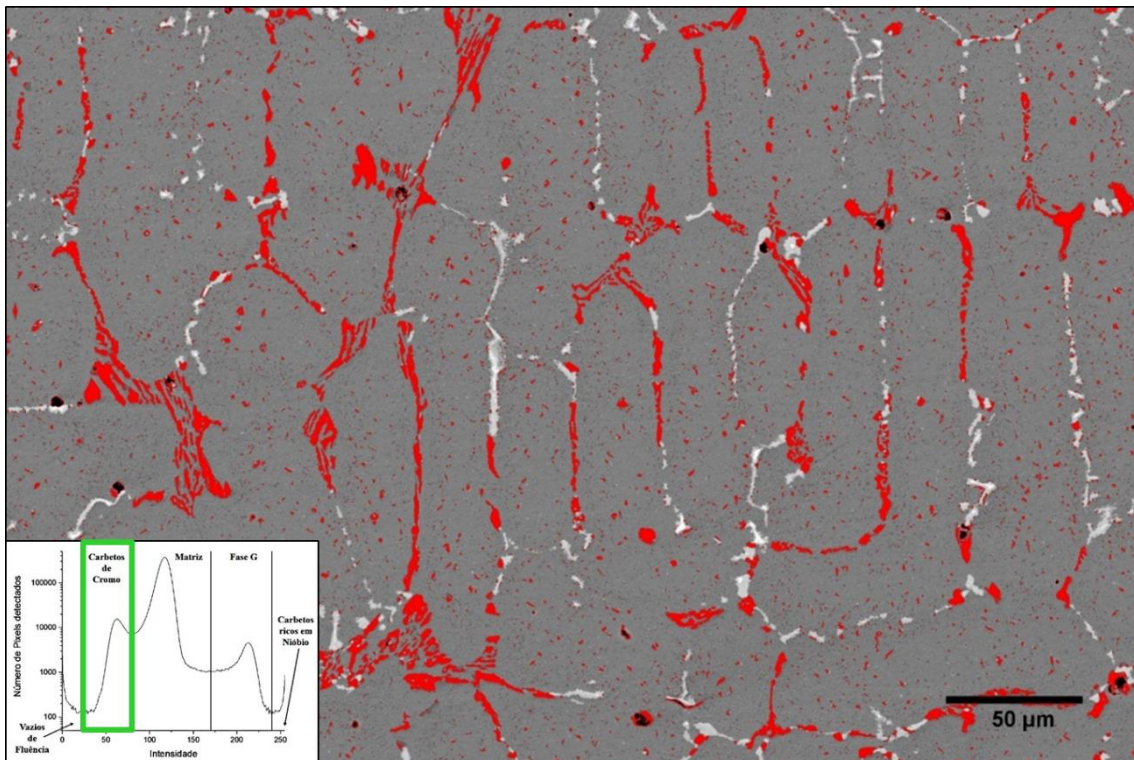


Figura 30 - Imagem de MEV de aço HP após ser processada pelo *software* ImageJ discretizando os carbeto de cromo de tonalidade cinza escuro. Separação feita baseada nos intervalos de intensidade apresentados no histograma.

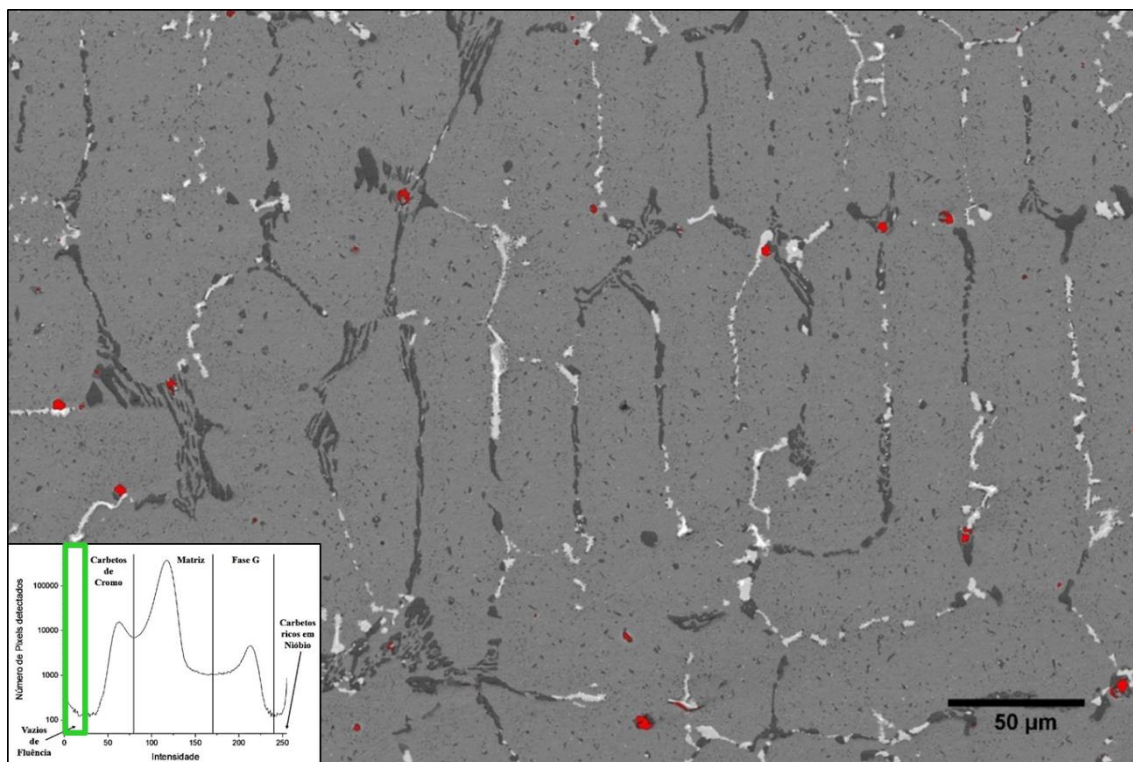


Figura 31 - Imagem de MEV de aço HP após ser processada pelo *software* ImageJ discretizando os vazios de fluência. Estes apresentam-se em tonalidade preta. Separação feita baseada nos intervalos de intensidade apresentados no histograma.

Após a etapa de separação de cada fase, o programa faz uma binarização da imagem. Nesta, a respectiva fase de interesse que foi destacada na cor desejada (neste caso a cor vermelha), assume a cor preta, e o resto da imagem assume a cor branca, tornando possível quantificar a fração da fase em relação ao todo.

Após a quantificação das fases presentes nas amostras B e C, foi feito o tratamento de dados adequado visando a comparação com dados termodinâmicos e com a composição de cada amostra.

3.2.4 Simulações Termodinâmicas (ThermoCalc)

No presente estudo, o *software* THERMOCALC[®] foi utilizado em sua versão 2015a para a análise termodinâmica das duas ligas em estudo visando o cálculo da fração volumétrica de fases para as composições das amostras B e C em temperatura definida.

As composições químicas presentes na Tabela 7 foram cadastradas no sistema. Em seguida, selecionou-se o modelo “*Single Point Equilibrium Calculation*” no qual o

software descreve o equilíbrio estável das fases presentes para valores fixados de temperatura, pressão e composição química, fornecendo a fração volumétrica de cada fase, sua estequiometria, e os elementos que as constituem. A temperatura selecionada foi de 900°C, pois é a temperatura normal de operação dos tubos.

Os cálculos de equilíbrio foram feitos utilizando duas bases de dados termodinâmicos, TTNI8 e TCFE6. A base de dados TTNI8 (*Thermotech Ni-based superalloys Database*) é empregada para superligas de níquel comerciais, ligas de níquel com altos teores de ferro e superligas a base de níquel com estrutura de monocristal. Utiliza-se a base de dados TCFE6 (*TCS Steel and Fe-Alloys Database*) para diferentes tipos de aço e ligas a base de ferro (aço inoxidável, aços rápidos, aços ferramentas, aços HSLA e aços resistentes a altas temperaturas). Por a liga conter altos teores de níquel e ferro, escolheu-se as bases de dados citadas acima.

As frações volumétricas encontradas pelo *software* para cada base de dados foram comparadas àquelas encontradas por análise de imagem procurando estabelecer uma validade para a utilização desta ferramenta neste tipo de liga resistente em altas temperaturas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Microscopia Ótica

As imagens obtidas por microscopia ótica são ilustradas nas Figuras 32 (a) e (b). Ambas com aumento de 500X. Ao se comparar as imagens com o critério dos estados de envelhecimento proposto para o aço HK por (LE MAY; DA SILVEIRA; VIANNA, 1996) conforme mostrado na Figura 17, observa-se que tanto a amostra B quanto a amostra C podem ser associadas ao estado de envelhecimento IV. Este é caracterizado por temperaturas entre 800° e 900°C.

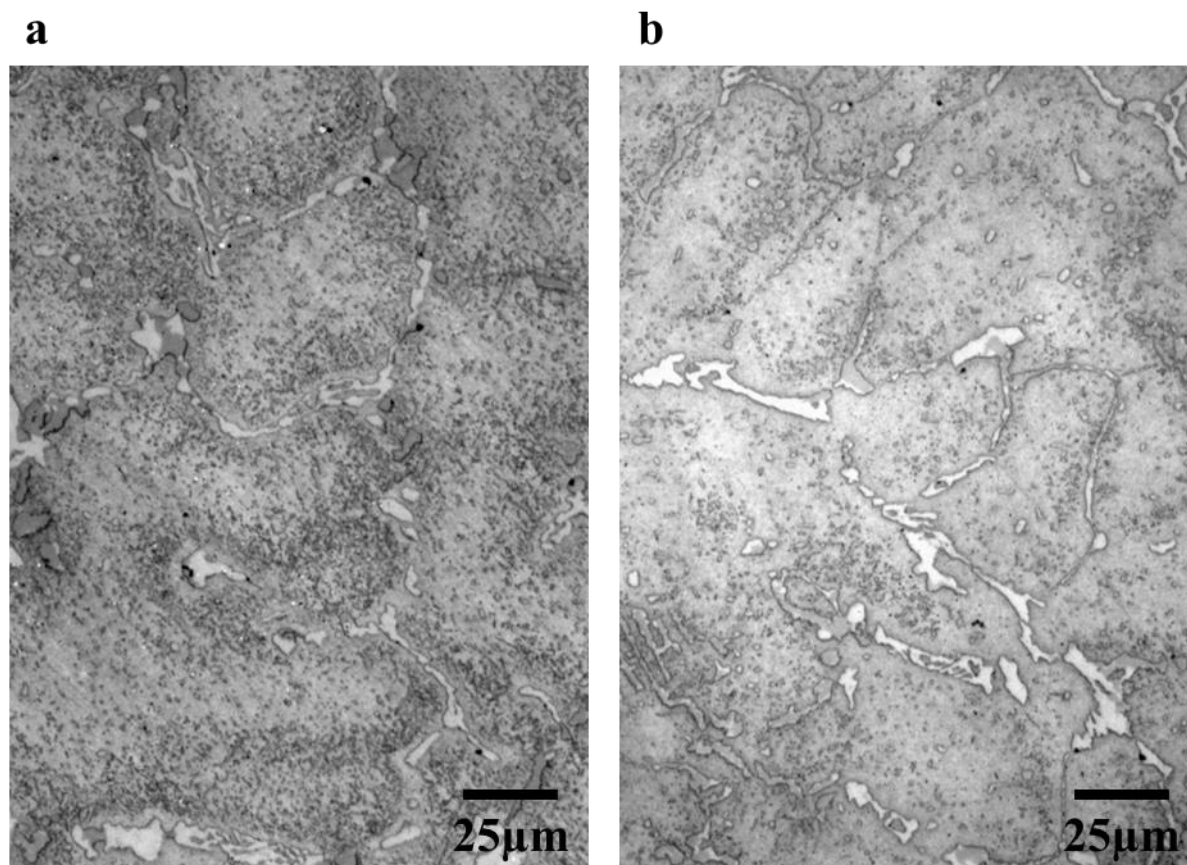


Figura 32 – Imagens de microscopia ótica sendo (a) Amostra B e (c) Amostra C.

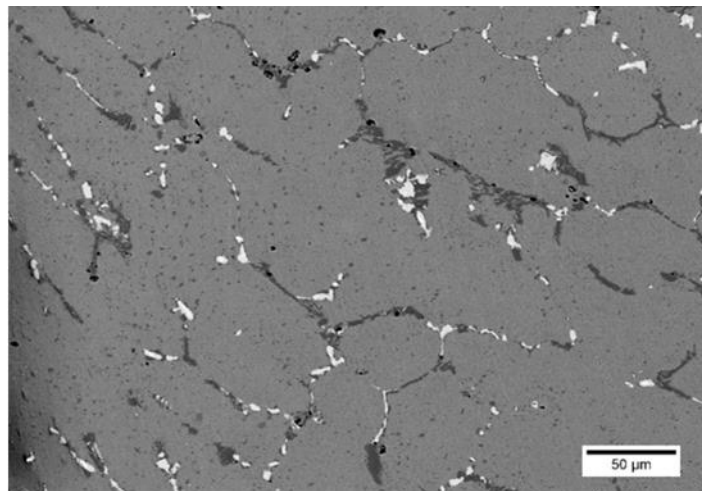
Nota-se nas duas amostras uma depleção de carbeto secundários nos contornos dendríticos, provavelmente devido à difusão do carbono para os carbeto primários, fato que ocorre para o estado de envelhecimento IV.

4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

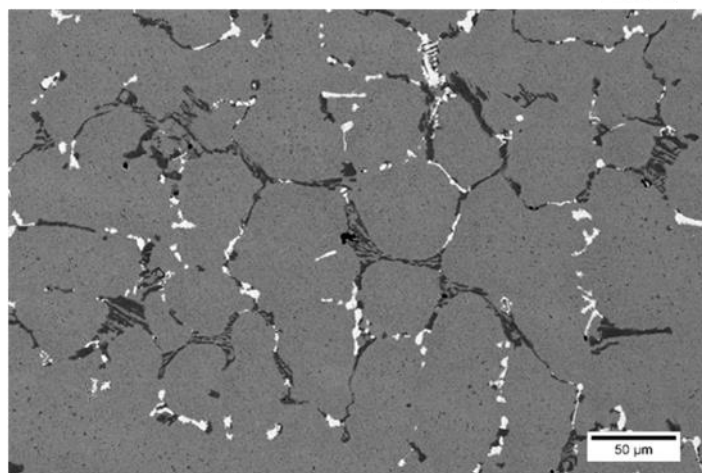
Visto que foram feitas 9 imagens referentes à amostra B, e 13 na amostra C, para ilustrar as micrografias geradas por MEV, foram escolhidas as imagens da parede interna, parede externa e centro de parede respectivamente. A primeira sequência de imagens, Figura 33, é referente à amostra B, seguida pelas imagens geradas para a amostra C, Figura 34. Todas as imagens estão em um aumento nominal de 500X.

Em ambos os casos, nota-se precipitados primários e secundários distribuídos ao longo da matriz austenítica. Para a amostra B observa-se um leve coalescimento do tamanho dos grãos formados da parede interna para a parede externa. Tanto o tamanho quanto a interconexão da rede de precipitados primários não sofreram marcante alteração. Em todas as amostras são evidenciadas regiões mais escuras, que podem potencialmente, ser identificadas como vazios de fluência. Porém cabe ressaltar que tais regiões também podem ser associadas a artefatos produzidos durante a preparação das amostras (FURTADO; LE MAY, 2004). Nota-se a formação desses vazios associados à carbeto de cromo. (WAHAB, 2007), constatou ao fazer uma análise tridimensional dos vazios de fluência em uma amostra de aço HP que operou durante 60.000, horas que uma quantidade considerável dos vazios observados estavam associados aos carbeto do tipo $M_{23}C_6$ em algum ponto em torno de seu perímetro. Os vazios também são observados na interface matriz/Fase G. Os precipitados primários e secundários mais escuros são associados aos carbeto ricos em cromo, como M_7C_3 e $M_{23}C_6$. Os precipitados de tons de cinza mais claros são associados às fases ricas em Nb, podendo ser precipitados do tipo ricos em nióbio (MC) ou fase G. Nessas regiões, nota-se uma leve diferença de intensidade. Os carbeto MC, mais ricos em Nb tendem a ser mais claros, enquanto a fase G, que tem menor proporção de Nb, tem uma tonalidade levemente mais escura. É importante ressaltar que em algumas regiões tal separação é dificultada pela resolução da imagem. Maiores aumentos favorecem a resolução e conseqüente separação entre as fases, mas reduzem a representatividade de cada imagem e aumentam consideravelmente o número de imagens necessárias para mantê-la.

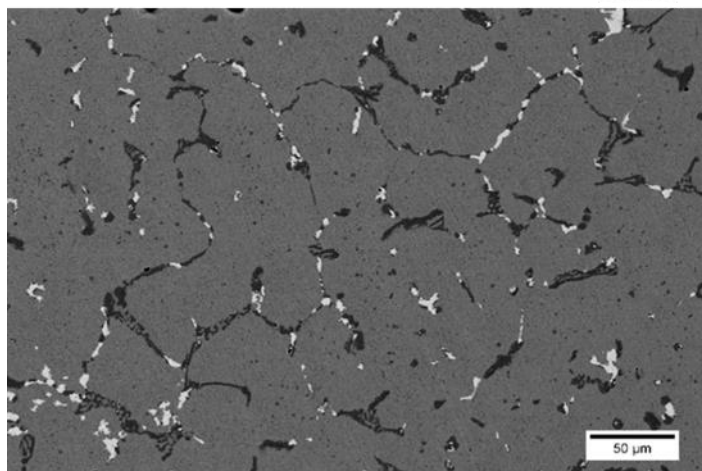
AMOSTRA B



(a)



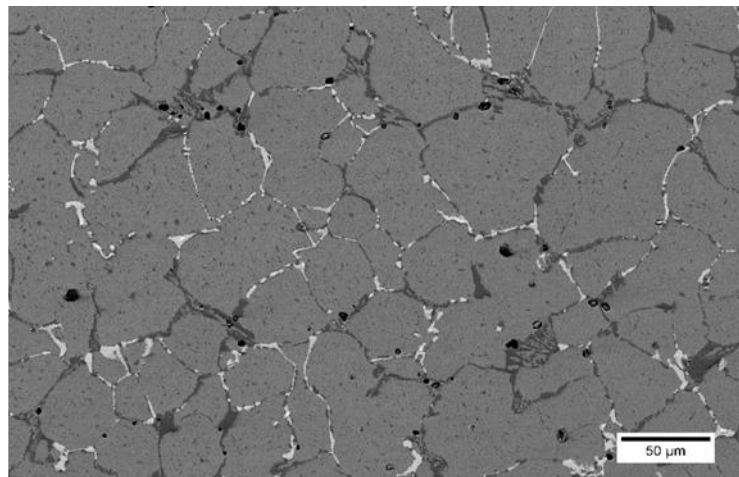
(b)



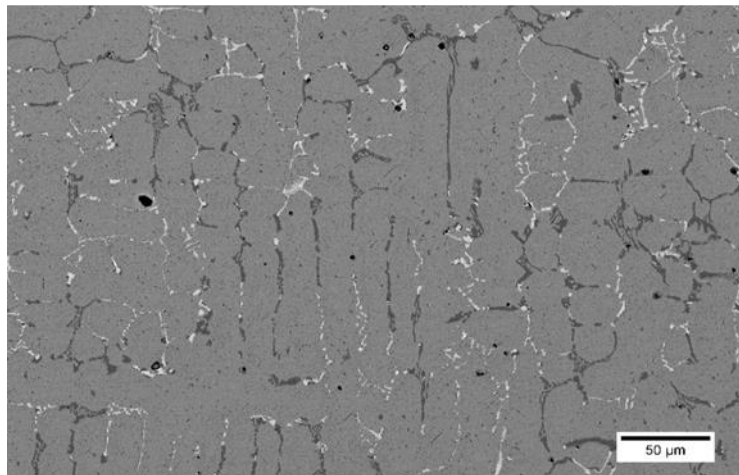
(c)

Figura 33 - Microestruturas a, b e c obtidas por MEV referindo-se respectivamente a parede interna, centro de parede e parede externa do tubo B com 107.000 horas de serviço.

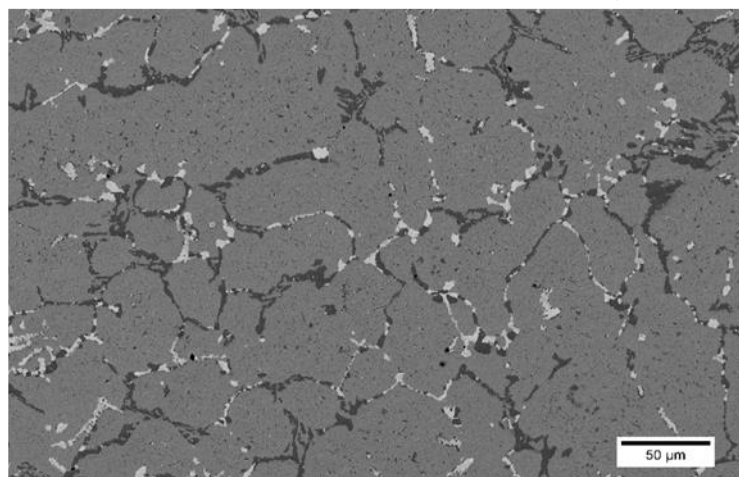
AMOSTRA C



(a)



(b)



(c)

Figura 34 - Microestruturas a, b e c obtidas por MEV referindo-se respectivamente a parede interna, centro de parede e parede externa do tubo C com 90.000 horas de serviço.

4.3 Processamento de Imagens

O processamento de imagens foi executado com o objetivo de analisar quantitativamente a fração volumétrica e o tamanho médio dos precipitados ao longo da espessura das amostras. Desta forma, foi possível comparar os valores obtidos pelo tratamento de imagens com o comportamento esperado da microestrutura frente a sua composição química. A análise da distribuição das fases ao longo da espessura das amostras também foi executada.

4.3.1 Fração volumétrica média de fase e tamanho médio de precipitado X Composição química das amostras

Os resultados expostos nas Tabelas 8 a 15 explicitam a fração volumétrica e o tamanho médio de precipitados calculados para cada posição ao longo da espessura de cada amostra. Os cálculos foram feitos para fase G, carbetos de cromo, carbetos ricos em nióbio e vazios de fluência. Para vias de comparação, foi utilizada a média dos valores obtidos.

FASE G

Tabela 8 - Fração volumétrica (%) e tamanho médio (μm) de fase G obtidos por análise de imagem para cada posição ao longo da espessura da amostra B acompanhados por sua média e desvio padrão (DP).

Fase G (Amostra B)		
Posição	Tamanho médio (μm)	Fração Volumétrica (%)
A	5,957	1,949
B	6,053	1,785
C	6,519	2,094
D	7,272	1,935
E	8,471	2,454
F	7,323	1,974
G	8,202	2,125
H	6,852	2,189
I	6,925	1,897
MÉDIA \pm DP	7,064 \pm 0,866	2,045 \pm 0,198

Tabela 9 - Fração volumétrica (%) e tamanho médio (μm) de fase G obtidos por análise de imagem para cada posição ao longo da espessura da amostra C acompanhados por sua média e desvio padrão (DP).

Fase G (Amostra C)		
Posição	Tamanho médio (μm)	Fração Volumétrica (%)
A	5,533	2,629
B	5,369	2,753
C	4,515	2,051
D	4,471	2,465
E	4,646	2,305
F	3,628	2,343
G	2,130	1,985
H	3,271	2,470
I	2,667	2,555
J	3,065	2,964
K	2,594	2,102
L	2,969	2,134
M	4,363	3,371
MÉDIA \pm DP	3,786 \pm 1,100	2,471 \pm 0,395

CARBETOS DE CROMO

Tabela 10 - Fração volumétrica (%) e tamanho médio (μm) de carbetos de cromo obtidos por análise de imagem para cada posição ao longo da espessura da amostra B acompanhados por sua média e desvio padrão (DP).

Carbetos de Cromo (Amostra B)		
Posição	Tamanho médio (μm)	Fração Volumétrica (%)
A	2,158	5,067
B	3,212	4,983
C	3,165	4,878
D	3,567	4,839
E	3,873	5,450
F	3,348	5,474
G	3,598	5,425
H	4,377	6,611
I	3,290	5,980
MÉDIA \pm DP	3,399 \pm 0,601	5,412 \pm 0,579

Tabela 11 - Fração volumétrica (%) e tamanho médio (μm) de carbetos de cromo obtidos por análise de imagem para cada posição ao longo da espessura da amostra C acompanhados por sua média e desvio padrão (DP).

Carbetos de Cromo (Amostra C)		
Posição	Tamanho médio (μm)	Fração Volumétrica (%)
A	2,158	7,563
B	2,229	6,978
C	1,875	5,672
D	1,920	5,471
E	2,247	5,563
F	1,428	8,319
G	1,860	4,918
H	2,079	5,843
I	2,173	6,586
J	1,618	8,507
K	2,011	5,864
L	2,290	6,772
M	2,987	8,939
MÉDIA \pm DP	2,067 \pm 0,375	6,692 \pm 1,298

CARBETOS RICOS EM NIÓBIO

Tabela 12 - Fração volumétrica (%) e tamanho médio (μm) dos carbetos ricos em nióbio obtidos por análise de imagem para cada posição ao longo da espessura da amostra B acompanhados por sua média e desvio padrão (DP).

Carbetos ricos em Nióbio (Amostra B)		
Posição	Tamanho médio (μm)	Fração Volumétrica (%)
A	1,322	0,042
B	1,289	0,049
C	1,017	0,033
D	1,159	0,011
E	0,471	0,008
F	0,234	0,009
G	0,334	0,007
H	0,221	0,005
I	0,330	0,003
MÉDIA \pm DP	0,709 \pm 0,476	0,019 \pm 0,018

Tabela 13 - Fração volumétrica (%) e tamanho médio (μm) dos carbetos ricos em nióbio obtidos por análise de imagem para cada posição ao longo da espessura da amostra C acompanhados por sua média e desvio padrão (DP).

Carbetos ricos em Nióbio (Amostra C)		
Posição	Tamanho médio (μm)	Fração Volumétrica (%)
A	1,008	0,035
B	0,624	0,021
C	0,966	0,047
D	0,972	0,025
E	0,371	0,012
F	0,659	0,015
G	0,366	0,011
H	0,835	0,010
I	0,863	0,005
J	0,498	0,004
K	0,403	0,005
L	0,358	0,006
M	0,248	0,001
MÉDIA \pm DP	0,629 \pm 0,273	0,015 \pm 0,014

VAZIOS DE FLUÊNCIA

Tabela 14 - Fração volumétrica (%) de vazios de fluência obtidos por análise de imagem para cada posição ao longo da espessura da amostra C acompanhados por sua média e desvio padrão (DP).

Vazios de Fluência (Amostra B)	
Posição	Fração Volumétrica (%)
A	0,218
B	0,128
C	0,085
D	0,115
E	0,091
F	0,125
G	0,071
H	0,084
I	0,058
MÉDIA ± DP	0,108 ± 0,048

Tabela 15 - Fração volumétrica (%) de vazios de fluência obtidos por análise de imagem para cada posição ao longo da espessura da amostra C acompanhados por sua média e desvio padrão (DP).

Vazios de Fluência (Amostra C)	
Posição	Fração Volumétrica (%)
A	0,408
B	0,212
C	0,133
D	0,170
E	0,362
F	0,079
G	0,137
H	0,165
I	0,072
J	0,063
K	0,070
L	0,024
M	0,024
MÉDIA ± DP	0,148 ± 0,120

A Tabela 16 apresenta um resumo dos valores da fração volumétrica média das fases em cada amostra e seus respectivos valores de desvio padrão. Foi feito o teste de hipóteses através da estatística do teste *t de student* para analisar as médias da mesma fase em cada amostra e ver se elas são estatisticamente comparáveis a um nível de confiança de 95% frente aos seus valores de desvio padrão. Segundo o teste, para a fase G e os carbeto de cromo, há diferença entre as médias de modo que elas podem ser comparadas. No entanto, para os carbeto ricos em nióbio e vazios de fluência, o teste *t de student* atesta que não há diferença significativa entre as médias de modo que elas não são estatisticamente comparáveis.

Tabela 16 - Resumo da fração volumétrica média de fases obtidas para as amostras B e C seus valores de desvio padrão.

Amostra	Fração Volumétrica Média (%) ± Desvio Padrão			
	Fase G	Carbeto de Cromo	Carbeto ricos em Nióbio	Vazios de Fluência
B	2,045 ± 0,198	5,412 ± 0,579	0,019 ± 0,018	0,108 ± 0,048
C	2,471 ± 0,395	6,692 ± 1,298	0,015 ± 0,014	0,148 ± 0,120

Os valores mostram que para ambas as amostras, houve uma transformação massiva dos carbeto ricos em nióbio para fase G. Além disso, a fração média de fase G formada foi maior na amostra C. Isto está diretamente relacionado com o fato da amostra C apresentar teores mais elevados de silício e nióbio do que a amostra B. (IBAÑEZ *et al.*, 1993) reportaram que o silício age a favor da decomposição dos carbeto ricos em nióbio e diminui tempo necessário para iniciar a transformação para fase G. O teor de 23% a mais de nióbio presente na amostra C também é um fator para a maior formação de fase G, pois esse elemento em maiores teores, age expandindo o campo de estabilidade dessa fase (BARBABELA *et al.*, 1991). Desse modo, havendo maior teor de nióbio, pode-se considerar uma maior probabilidade de se formarem estes carbeto que se transformam em fase G durante o envelhecimento. Embora (DE ALMEIDA; RIBEIRO; LE MAY, 2002) tenham constatado que o titânio inibe e controla a transformação do carbeto rico em nióbio do tipo (NbTi)C para fase G, a amostra contendo titânio foi a que apresentou maior quantidade média desta fase. Isto pode ter ocorrido devido à presença dos outros elementos de liga favoráveis à sua formação.

Os valores obtidos para os carbeto de cromo mostraram a presença de maior fração desses na amostra C. Esse fato está relacionado ao teor de 23% a mais de carbono presente nessa amostra. A maior quantidade de carbono gera a precipitação de mais carbeto durante o envelhecimento visto a maior quantidade de carbono disponível para

reagir com os elementos formadores de carbeto. Segundo (WANG; NORTHWOOD, 1993), quanto maior o teor de carbono, maior a quantidade deste em solução supersaturada na austenita e maior a quantidade de precipitados secundários durante o envelhecimento. Além disso, a presença do siliceto de composição $Ni_{16}Nb_6Si_7$ (Fase G) ocorre associada a formação de carbeto de cromo secundários devido ao carbono expelido pela transformação de carbeto ricos em nióbio em fase G (DE ALMEIDA SOARES *et al.*, 1992). É provável que a transformação mais intensa dos carbeto ricos em nióbio em fase G presentes na amostra C tenha expelido maior quantidade de carbono para a formação desses precipitados de cromo.

Ao observar-se as frações volumétricas médias de carbeto ricos em nióbio formados, apesar destas não serem comparáveis entre si segundo o teste *t de student*, nota-se que para as duas amostras, essa fase apresentou valores significativamente inferiores àqueles apresentados pela fase G. Isto é relacionado ao fato das amostras B e C estarem no estado de envelhecimento IV conforme comprovado pela microscopia ótica. Esse estado é caracterizado por temperaturas entre 800° e 900°C. Nessa faixa de temperatura, a transformação de carbeto ricos em nióbio para Fase G pode ocorrer de maneira pronunciada, fato que sugere os baixos teores desses carbeto nas duas amostras.

Assim como foi feito para a fração volumétrica, a Tabela 17 resume os valores de tamanho médio dos precipitados ao longo da espessura obtidos por análise de imagem para as duas amostras analisadas. Os mesmos cálculos de desvio padrão e análise estatística (teste *t de student*) foram realizados para o tamanho médio dos precipitados. Segundo a análise estatística, a comparação numérica entre as médias de cada fase, somente é viável para os valores quantificados para fase G e carbeto de cromo. As médias para os carbeto ricos em nióbio não são estatisticamente comparáveis. O tamanho médio dos precipitados quantificados na amostra C apresentou-se menor para todas as fases do que aqueles encontrados para a amostra B. Este fato é devido à maior presença do nióbio (23% a mais) e à presença do titânio na amostra proveniente do tubo C. Adições desses elementos causam um refino da estrutura bruta de fusão, ocasionando uma fragmentação da rede primária de carbeto. Durante o envelhecimento, o nióbio retarda o coalescimento da precipitação secundária de modo que os precipitados permanecem menos coalescidos e mais finamente dispersos (BARBABELA *et al.*, 1991).

Tabela 17 - Resumo do tamanho médio de precipitados de cada fase calculado para as amostras B e C acompanhados dos seus valores de desvio padrão. Os valores correspondem às médias obtidas ao longo da espessura de cada amostra.

Amostra	Tamanho Médio dos Precipitados (μm) \pm Desvio Padrão		
	Fase G	Carbetos de Cromo	Carbetos ricos em Nióbio
B	7,064 \pm 0,866	3,399 \pm 0,601	0,709 \pm 0,476
C	3,786 \pm 1,100	2,067 \pm 0,375	0,629 \pm 0,273

A presença do titânio também deve ser levada em conta no menor tamanho médio dos precipitados visto que este elemento, quando adicionado a ligas já contendo adições de nióbio, ocasiona uma precipitação secundária ainda mais fina e dispersa e também contribui na fragmentação da rede (DE ALMEIDA; RIBEIRO; LE MAY, 2002).

4.3.2 Comportamento da fração volumétrica ao longo da espessura

Os dados anteriormente tabelados referentes aos valores da fração volumétrica de cada fase ao longo de cada ponto na espessura das amostras B e C, foram plotados nas Figuras 34 a 37. A posição ao longo da espessura foi determinada por letras do alfabeto, indo de A até I para a amostra B, e de A até M para a amostra C. A análise foi feita para avaliar o comportamento de cada fase ao longo da espessura e como elas se distribuem. Vale ressaltar novamente que para a amostra B, a letra A representa a parede interna, a letra E o centro de parede e a letra I a parede externa. Para a amostra C, as posições citadas anteriormente são representadas pelas letras A, G e M respectivamente.

FASE G

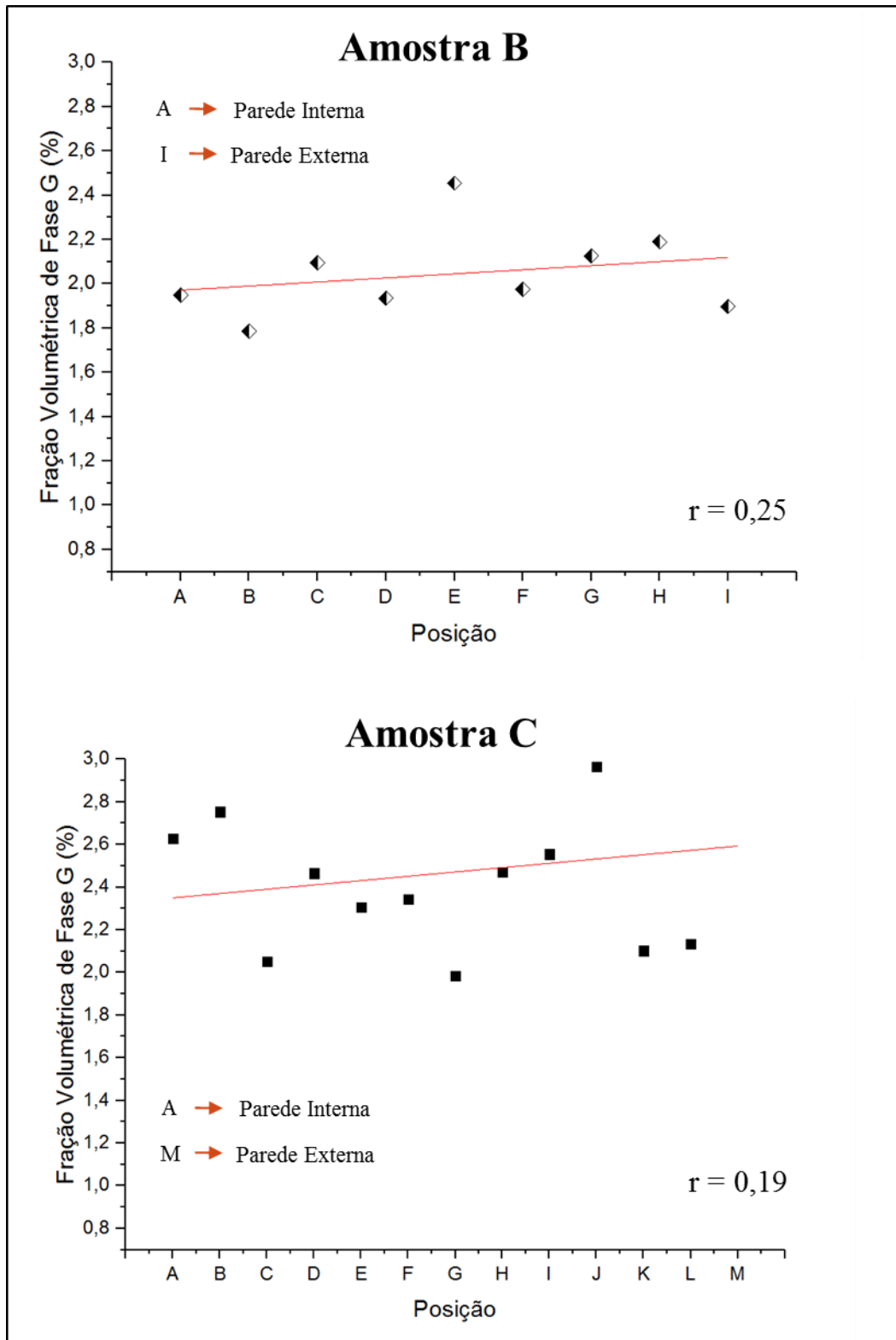


Figura 35 - Gráficos da variação da fração volumétrica da fase G ao longo da posição na espessura das amostras B e C.

CARBETOS DE CROMO

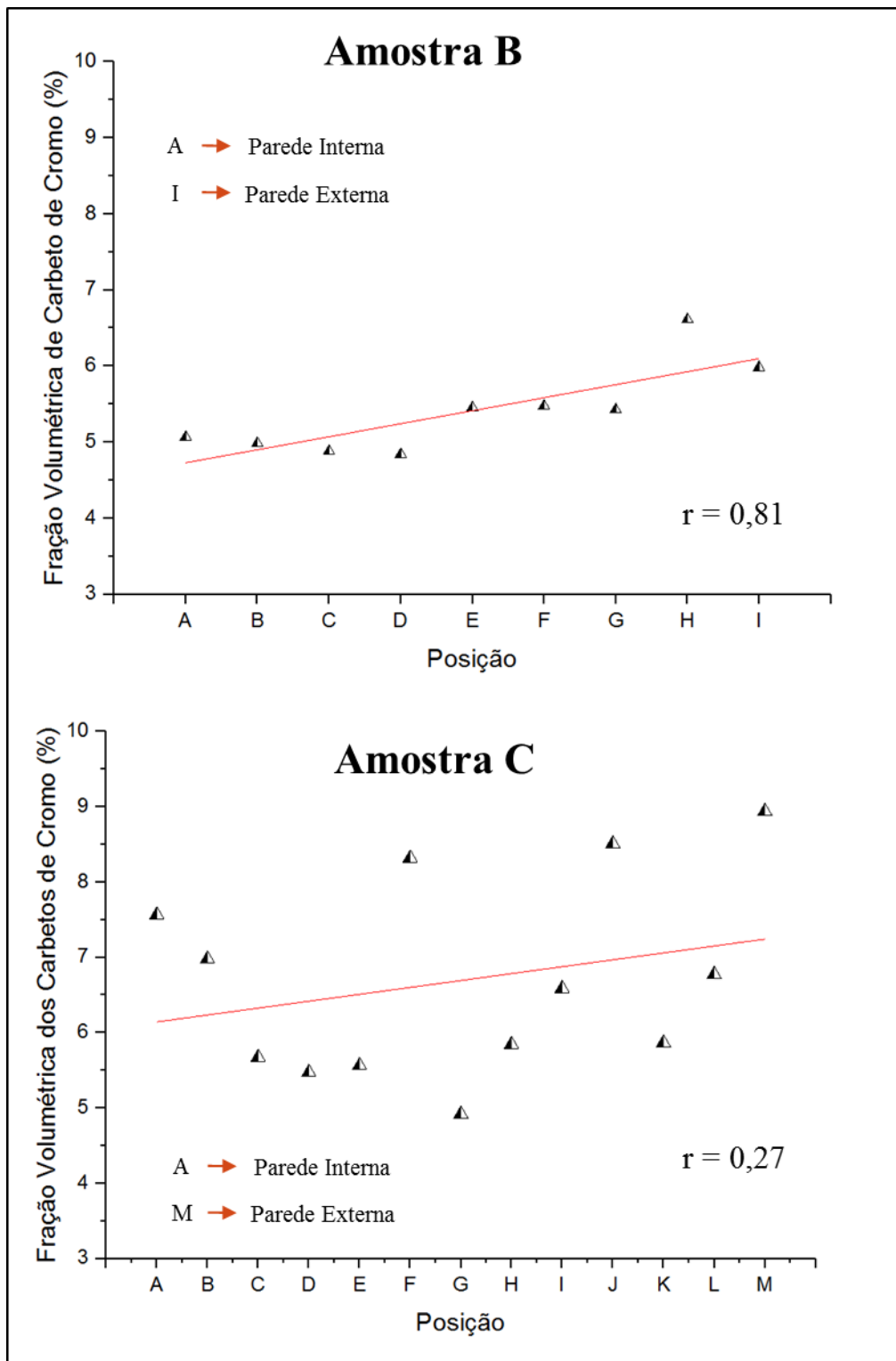


Figura 36 - Gráficos da variação da fração volumétrica dos carbetos de cromo ao longo da posição na espessura das amostras B e C.

CARBETOS RICOS EM NIÓBIO

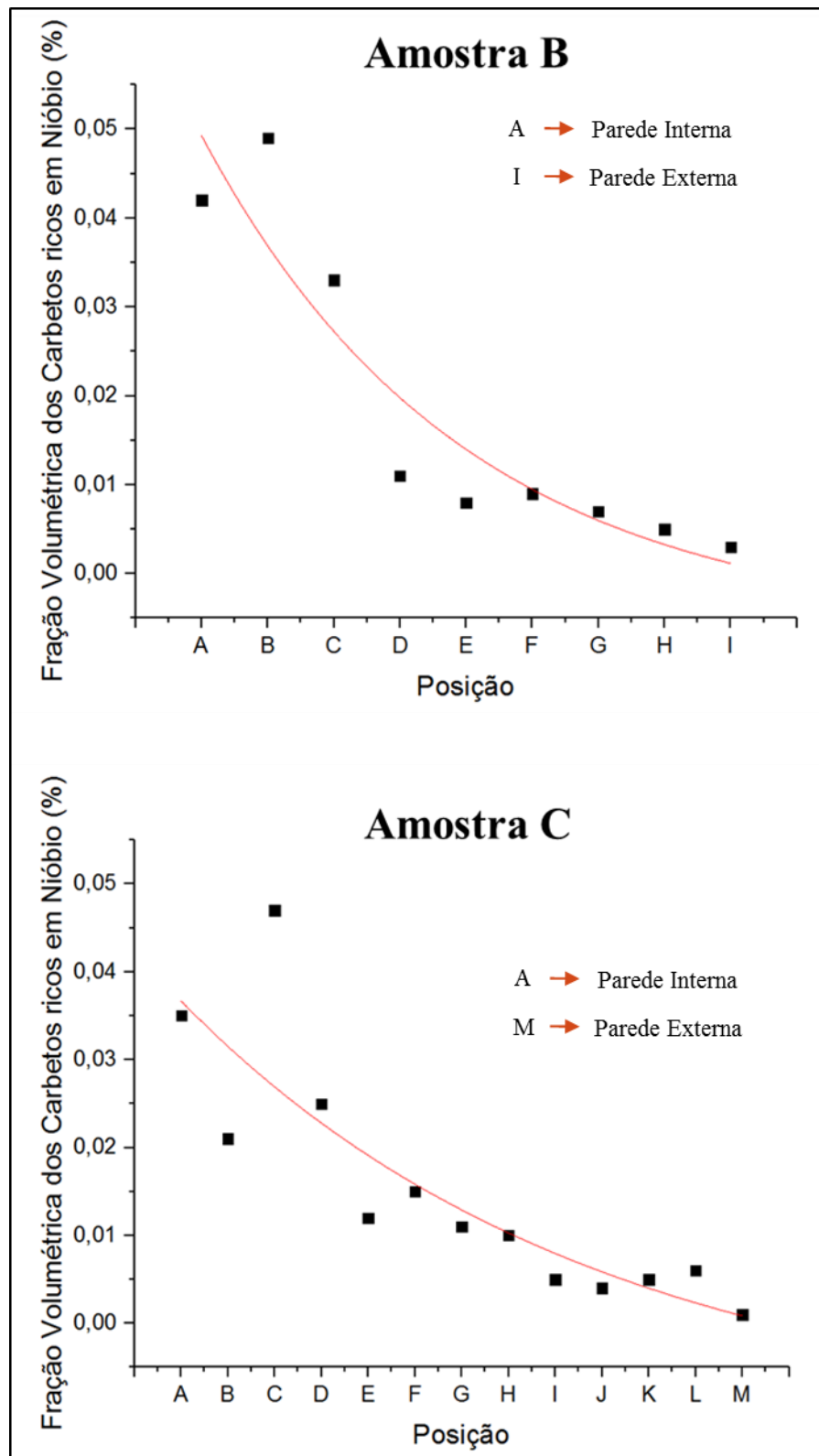


Figura 37 - Gráficos da variação da fração volumétrica dos carbetos ricos em nióbio ao longo da posição na espessura das amostras B e C.

VAZIOS DE FLUÊNCIA

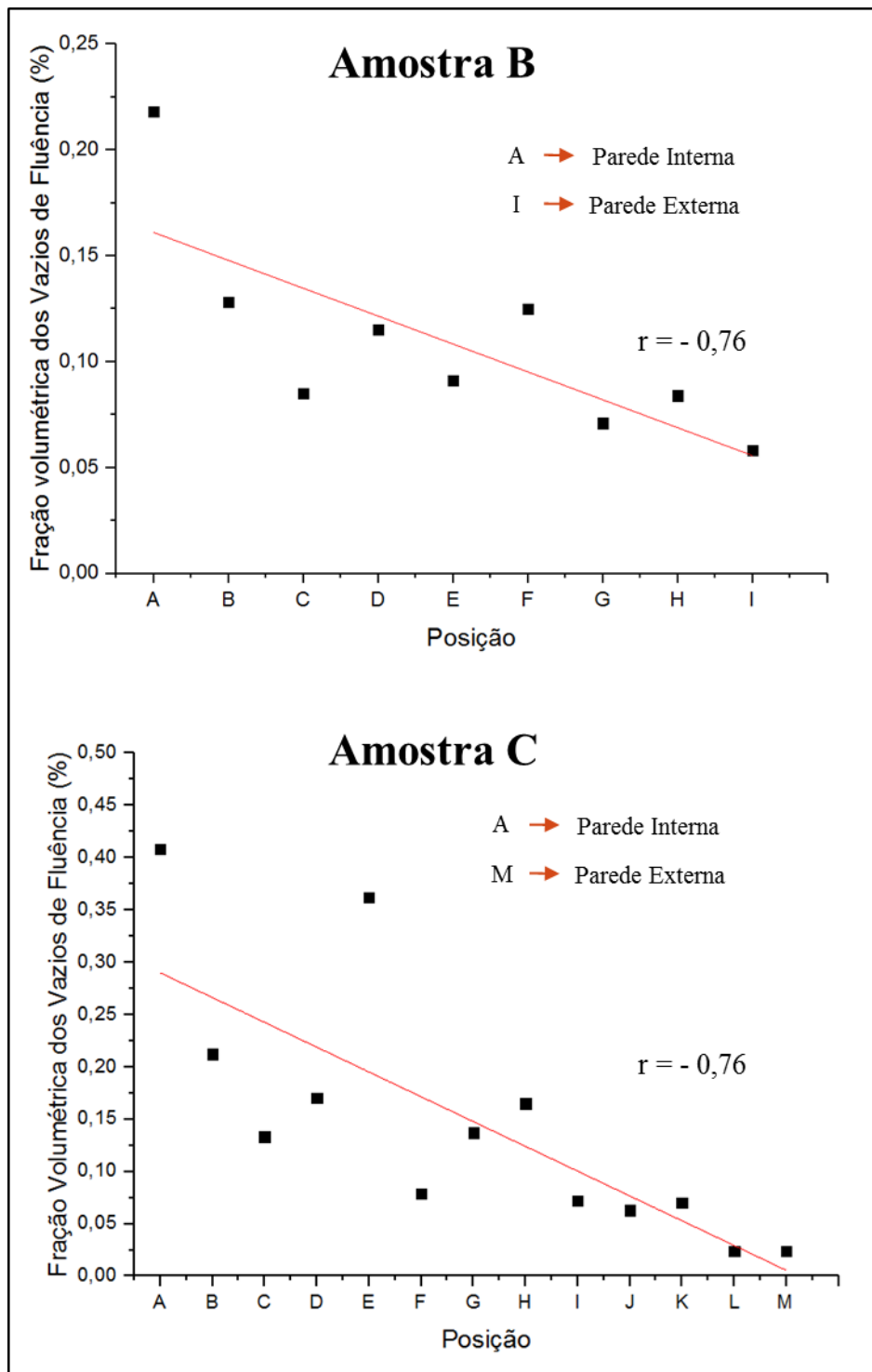


Figura 38 – Gráficos da variação da fração volumétrica dos vazios de fluência ao longo da posição na espessura das amostras B e C.

As Figuras 34 e 35 ilustram os gráficos referentes ao comportamento da fase G e dos carbeto de cromo ao longo da espessura de cada amostra. Os dados indicam que a dispersão de pontos na amostra C é mais acentuada do que na amostra B para ambas as fases. Apesar dos pontos apresentarem considerável dispersão, nota-se que em ambas as amostras, sugere-se uma tendência crescente da fração de fase G e carbeto de cromo da parede interna para a parede externa. Este fato pode ser embasado pelos valores positivos do coeficiente de correlação linear de *Pearson* (representados por r) gerados por regressão linear e apresentados em cada gráfico. Para a fase G, os pontos indicam uma correlação positiva linearmente fraca em ambas amostras. No caso dos carbeto de cromo, os pontos sugerem uma correlação positiva linearmente forte para a amostra B e positiva linearmente fraca para a amostra C.

No caso dos carbeto ricos em nióbio, Figura 37, a tendência observada é decrescente para as duas amostras de modo que observa-se um caráter exponencial da curva que melhor se ajustou ao modelo de pontos. A tendência decrescente possivelmente ocorre em função da precipitação crescente de fase G, que é um substituto aos carbeto ricos em nióbio. Além disso, há a possibilidade de se considerar a diferença de temperatura entre a parede interna e externa dos tubos durante a operação. Por um lado, os queimadores posicionados no teto do forno, entre as harpas, aquecem a parede externa por radiação ao passo que no interior dos tubos, acontece a reação endotérmica de maneira intensa. Desta maneira, pode existir um gradiente de temperatura no qual a parede externa está submetida a uma temperatura maior do que a parede interna. A maior temperatura relacionada à parede externa pode estar relacionada à maior decomposição dos carbeto ricos em nióbio nesta região.

Os gráficos referentes à fração volumétrica dos vazios de fluência ilustrados na Figura 38 sugerem uma tendência decrescente da dispersão dos pontos ao longo da espessura das duas amostras. Essa ideia é fortalecida através do coeficiente de correlação de *Pearson* em cada gráfico. Esses sugerem uma correlação negativa linearmente forte para B e C. Ao associar-se os gráficos com o critério de dano proposto por (LE MAY; DA SILVEIRA; VIANNA, 1996), é possível notar que assim como neste, a quantidade de vazios tende a diminuir da parede interna para a externa. Devido à combinação dos estados de tensão longitudinal e radial associados à pressão interna nos tubos, a tensão máxima tende a ocorrer a cerca de um terço da espessura da parede interna. Com isso, eles se formam preferencialmente na parede interna, mesmo essa apresentando menor

temperatura em comparação com à parede externa. Um estudo de (WAHAB, 2007), também averiguou que há um decréscimo do volume total de vazios da região da parede interna para a região da parede externa. Esse ressaltou que em suas amostras, a região da parede interna apresentou uma microestrutura de caráter equiaxial, e afirmou que possivelmente esta contém maior quantidade de contornos dendríticos para os vazios nuclearem e crescerem. Vale ressaltar que o tubo de aço HP analisado por esse autor operou por 90.000 horas, mesmo tempo de operação da amostra C.

Apesar da análise gráfica ter abrangido vários pontos da espessura, deve-se levar em consideração uma incerteza maior dos valores nas extremidades A e I para a amostra B e A e M para a amostra C devido a possibilidade da existência de artefatos de polimento e da presença da camada de óxido.

4.4 Análise Termodinâmica

A Tabela 18 apresenta a comparação entre os valores das frações de fase obtidos da análise termodinâmica realizada no *software* ThermoCalc e os valores médios obtidos por análise de imagem, para as amostras B e C. O cálculo termodinâmico pontual foi realizado utilizando as diferentes bases de dados considerando-se uma temperatura de 900°C.

Tabela 18 – Frações volumétricas (%) calculadas para as amostras através de duas bases de dados termodinâmicas e por processamento de imagens.

Fase	Fração Volumétrica (%)					
	ThermoCalc (900°C)				Análise de Imagem	
	TTN18		TCFE6			
	Amostra B	Amostra C	Amostra B	Amostra C	Amostra B	Amostra C
Fase G	-	-	-	-	2,045	2,471
Carbetos ricos em Nióbio	1,004	1,297	0,927	1,281	0,019	0,015
Carbetos de Cromo	5,902	6,977	6,030	6,946	5,412	6,692

De acordo com a tabela, nota-se que o cálculo de equilíbrio termodinâmico foi capaz de reproduzir a presença da precipitação de carbetos de cromo durante o envelhecimento e a presença de carbetos ricos em nióbio (MC) para as duas amostras, o que é corroborado por (JOUBERT *et al.*, 2014). Observa-se também que o programa possivelmente considerou a variação da composição química entre as amostras visto que

calculou maior fração volumétrica de carbeto rico em nióbio e de carbeto de cromo para a amostra C, que possui maiores teores de carbono e nióbio.

Observa-se que os resultados fornecidos pelas diferentes bases de dados foram muito próximos para a mesma amostra. As bases também não previram a transformação dos carbeto rico em nióbio para a fase G na temperatura de 900°C, fato que foi observado nas imagens de MEV e na literatura (DE ALMEIDA SOARES *et al.*, 1992).

A quantidade de carbeto rico em nióbio prevista pelo ThermoCalc foi significativamente superior à calculada por análise de imagem de modo que mesmo ao se considerar em conjunto as fases ricas em nióbio (Fase G e carbeto MC) na comparação, a fração obtida pelo cálculo termodinâmico foi cerca de 50% menor do observado por análise de imagens.

Em relação aos carbeto de cromo, ambas as bases de dados foram capazes de calcular de maneira bastante próxima as frações volumétricas calculadas experimentalmente. Baseado na informação termodinâmica fornecida pelo ThermoCalc, constata-se que o precipitado formado é do tipo $M_{23}C_6$. A fração volumétrica levemente superior calculada pelo ThermoCalc para essa fase pode estar associada à baixa solubilidade do carbono na austenita quando comparada à solubilidade real da liga de aço HP. O *software* leva em consideração que todo o carbono em solução irá se precipitar como carbeto do tipo $M_{23}C_6$ (DEWAR; GERLICH, 2013).

É importante ressaltar que a cinética e os efeitos de segregação não são levados em conta nas simulações termodinâmicas. No entanto, são fatores primordiais no comportamento real das microestruturas. Mesmo para um material que esteve em serviço por 16 anos, desvios do equilíbrio ainda podem ocorrer na microestrutura resultando em discrepâncias nos valores (DEWAR; GERLICH, 2013).

Ao utilizar o ThermoCalc para verificar os intervalos de precipitação das fases em um aço HP, (JOUBERT *et al.*, 2014) constataram uma baixa temperatura de precipitação para a fase G de modo que sua temperatura máxima de precipitação ocorreu para valores inferiores àqueles reportados para o material real. Isto embasa a ausência desta fase nos cálculos realizados neste estudo para 900°C. Outra razão para esta ausência é o fato da base TCFE6 não possuir a fase G em seu banco de dados (DEWAR; GERLICH, 2013).

Mesmo a TTNI8 não apresentando fase G à 900°C, essa base de dados apresenta esta fase a temperaturas menores.

Desse modo, as diferenças entre os valores simulados e os obtidos experimentalmente neste estudo são corroborados por (JOURBERT *et al.*, 2014) . Esses autores sugerem que as bases de dados termodinâmicas desenvolvidas para ligas a base de ferro e ligas a base de níquel não mostraram resultados eficazes para aços altamente ligados.

O método de CALPHAD prevê quais extrapolações podem ser feitas para sistemas multicomponentes através da análise de sistemas de menor ordem. Contudo, um aço com elevados diversos elementos de liga em sua composição provavelmente requer um número significativo de extrapolações, fato que pode ter gerado imprecisão nos cálculos neste trabalho. No entanto, os algoritmos estão continuamente sendo otimizados a partir de dados experimentais, o que acarretará em novas bases de dados para futuras análises.

5 CONCLUSÕES

Em relação à análise de imagem pode-se concluir que:

Os valores médios das frações volumétricas calculadas por análise imagem mostraram que a amostra C apresentou uma maior fração de fase G e de carbeto de cromo. Isto ocorreu devido à presença de maiores teores de elementos de liga favoráveis à formação dessas fases.

Ambas as amostras apresentaram frações volumétricas muito pequenas para as fases ricas em nióbio quando comparadas às frações de fase G, mostrando que a transformação para fase G ocorreu de maneira intensa durante o envelhecimento.

As fases precipitadas na amostra C apresentaram menor tamanho médio. Esse efeito foi causado pela maior fragmentação da rede ocasionada pela presença do titânio e pelo maior teor de nióbio. O efeito do nióbio em retardar o coalescimento da precipitação secundária e do titânio em ocasionar uma precipitação secundária mais finamente dispersa também embasam este resultado.

Notou-se uma tendência de crescimento da fração de fase da parede interna para a parede externa do material tanto para a fase G quanto para os carbeto de cromo ao passo que, para os carbeto ricos em nióbio, o comportamento mostrou-se decrescente. Este último podendo estar relacionado ao gradiente de temperatura entre essas duas regiões.

A análise gráfica também apresentou um comportamento decrescente para a fração volumétrica de vazios de fluência da parede interna para a parede externa para as duas amostras, o que é corroborado por outros autores que observaram comportamento semelhante através de diferentes tipos de análise. Esse comportamento está relacionado ao estado de tensões ao longo da parede do tubo.

Em relação à análise termodinâmica concluiu-se que:

Na comparação dos dados termodinâmicos com os dados obtidos por análise de imagens, observou-se para as amostras B e C que as frações volumétricas dos carbeto de cromo ficaram próximas dos valores médios observados pela análise de imagem ao passo

que houve uma notória discrepância para os carbetos ricos em nióbio. Além disso, não foi prevista formação da fase G para a temperatura de 900°C.

As frações volumétricas calculadas para as duas bases de dados em cada amostra foram muito semelhantes. No entanto, a ausência da fase G no banco de dados da TCFE6 faz com que a base TTNI8 seja a mais adequada para ser utilizada neste tipo de material visto que essa ainda pode apresentar a fase G em algum intervalo de temperatura pois possui esta fase em seu banco de dados.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVINO, A. *et al.* Damage characterization in two reformer heater tubes after nearly 10 years of service at different operative and maintenance conditions. **Engineering Failure Analysis**, v. 17, n. 7–8, p. 1526–1541, 2010.

ASM. **ASM Handbook: Casting**, v. 15, 9 ed., 1988.

ASM. **Metals Handbook, Properties and Selections: Irons, Steels, and High Performance Alloys**, v. 1, 10 ed., 1990.

BARBABELA, G. D. **Estabilidade Estrutural de Aços Resistentes ao Calor do Tipo HP com Adição de Nióbio**, Tese de D.Sc.; COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1990.

BARBABELA, G. D. *et al.* Role of Nb in modifying the microstructure of heat-resistant cast HP steel. **Materials Characterization**, v. 26, n. 3, p. 193–197, 1991.

BARBABELA, G. D. *et al.* Phase characterization in two centrifugally cast HK stainless steel tubes. **Materials Characterization**, p. 1–7, 1992.

BONACCORSI, L. *et al.* Damage analysis in Fe-Cr-Ni centrifugally cast alloy tubes for reforming furnaces. **Engineering Failure Analysis**, v. 36, p. 65–74, 2014.

BORGES, R. M. T.; DE ALMEIDA, L. H. **Microstructure of a centrifugally cast modified-HP steel tube with yttrium additions** *Acta Microscopy Supply*, 1999.

DA SILVEIRA, T. L.; LE MAY, I. Effects of Metallographic Preparation Procedures on Creep Damage Assessment. **Materials Characterization**. v. 85, p. 75–85, 1992.

DA SILVEIRA, T. L.; LE MAY, I. Reformer Furnaces: Materials , Damage Mechanisms , and Assessment. **The Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 31, n. 2, p. 99–119, 2006.

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, n. 3, p. 219–229, 2002.

DE ALMEIDA SOARES, G. D. *et al.* Niobium additions in HP heat-resistant cast stainless steels. **Materials Characterization**, v. 29, n. 3, p. 387–396, 1992.

DEWAR, M. P.; GERLICH, A. P. Correlation between experimental and calculated phase fractions in aged 20Cr32Ni1Nb austenitic stainless steels containing nitrogen. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 44, n. 2, p. 627–639, 2013.

DYBKJAER, I. Tubular reforming and autothermal reforming of natural gas - an overview of available processes. **Fuel Processing Technology**, v. 42, n. 2–3, p. 85–107, 1995.

EBRAHIMI, H. *et al.* Analysis of reformer furnace tubes for hydrogen production using radiative zonal model. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 25, p. 13164–13173, 2014.

FOSTER WHEELER. **Steam-hydrocarbon reformer furnace design**. p. 1–26, 2015.

FRANCISQUINI, D. R. *et al.* Desempenho de um reator integral de reforma a vapor de metano recheado com um catalisador industrial. **Acta Sci. Technol**, p. 119–122, 2005.

GOMMANS, R. J. **Life Assessment and Inspection Techniques in reformer furnaces**, 6th Schmidt + Clemens Group Symposium, Bali, Indonesia, Ago 2002.

IBAÑEZ, R. A. *et al.* Effects of Si content on the microstructure of modified-HP austenitic steels. **Materials Characterization**, v. 30, n. 4, p. 243–249, 1993.

JAHROMI, S. A. J.; NAGHIKHANI, M. CREEP LIFE ASSESSMENT OF PRIMARY REFORMER HP40-NB MODIFIED STEEL TUBE OF AN AMMONIA PLANT. **IJE Transactions B: Applications**, v. 28, n. 2, p. 2003–2005, 2004.

JOUBERT, J. M. *et al.* Equilibrium characterization and thermodynamic calculations on highly alloyed refractory steels. **Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry**, v. 46, p. 55–61, 2014.

JÚNIOR, L. N.; QUEIROZ, F. DOS S.; SILVEIRA, T. L. **Short-Time Overheating in Catalytic Reformer Tube**, presented in the 2nd DEMAT International Workshop on Degradation in Metallic Materials; UFRJ; Rio de Janeiro; Brazil, 2010.

KATTNER, U. R. The Calphad Method and Its Role in Material and Process Development. **Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração**, v. 13, n. 1, p. 3–15, 2016.

KENIK, E. A. *et al.* Structure and phase stability in a cast modified-HP austenite after long-term ageing. **Scripta Materialia**, v. 49, n. 2, p. 117–122, 2003.

LATHAM, D. A. *et al.* Mathematical modeling of an industrial steam-methane reformer for on-line deployment. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 8, p. 1574–1586, 2011.

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, n. 1–3, p. 233–241, 1996.

MCGUIRE, M. **Stainless Steels For Design Engineers**, 2008.

MONOBE, L. S. **Caracterização do Envelhecimento da Liga 20Cr32Ni+Nb fundida por centrifugação e de seu Efeito Sobre o Comportamento Mecânico a Frio**, Dissertação de M.Sc.; Escola Politécnica/USP, São Paulo, SP, Brasil, 2007.

NASCIMENTO, M. L. C. **Efeito do surto de Temperatura na microestrutura dos aços HP-modificados durante operação em fornos de reforma a vapor**, Dissertação de M.Sc.; COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2016.

PADILHA, A.; GUEDES, L. **Aços Inoxidáveis Austeníticos: Microestrutura e Propriedades**. 1 ed, São Paulo, Brasil, Hemus editora Ltda, 1994.

PETROBRAS. **Curso de Formação de Operadores de Refinaria: Processos de Refino**. p. 1–73, 2002.

QUEIROZ, F. DOS S. **Influência de Surto de Temperatura sobre o Comportamento dos Tubos de Fornos de Reforma Fundidos por Centrifugação em Liga HP40 Modificada ao Nióbio**, Projeto de Graduação; Escola Politécnica/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2012. Disponível em: <<http://monografias.poli.ufrj.br/monografias/monopoli10004799.pdf>>

RIBEIRO, A. F. **Evolução Microestrutural do Aço HP Modificado ao Nb e Nb Ti Durante o Envelhecimento**, Tese de D.Sc.; COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2000.

ROSTRUP-NIELSEN, J. R.; CHRISTENSEN, T.; DYBKJAER, I. Steam Reforming of Liquid Hydrocarbons. **Recent Advances in Basic and Applied Aspects of Industrial Catalysis**, v. 113, n. 3, p. 81–95, 1998.

SALMI, T. O.; MIKKOLA, J.-P.; WARNA, J. P. **Chemical Reaction Engineering and Reactor Technology**. New York: CRC Press, 2011.

SILVEIRA, T. L. **Carburização em tubos de aço inoxidável austenítico da família HP fundidos por centrifugação**. Tese de M.Sc., COPPE / UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2002.

SOURMAIL, T. Precipitation in creep resistant austenitic stainless steels. **Materials Science and Technology**, v. 17, n. January, p. 1–14, 2001.

THERMO-CALC SOFTWARE. **Thermodynamic software - Thermo-Calc**. Disponível em: <<http://www.thermocalc.com/products-services/software/thermo-calc/>>.

THERMO-CALC SOFTWARE. **The CALPHAD method - Thermo-Calc Software**. Disponível em: <http://www.thermocalc.com/media/5980/dbd_ttni8_bh.pdf>.

WAHAB, A. A. **Three-Dimensional Analysis of Creep Void Formation**. Thesis of D.Sc. University of Canterbury, 2007.

WANG, F.; NORTHWOOD, D. O. The effect of carbon content on the microstructure of an experimental heat-resistant steel. **Materials Characterization**, v. 31, n. 1, p. 3–10, 1993.