



Universidade Federal
do Rio de Janeiro
Escola Politécnica

Caracterização de um Aço HP Modificado ao Nióbio por Espectroscopia Raman

Raphael Silva de Araújo

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

Orientadora: Gabriela Ribeiro Pereira

Co-orientadora: Elaine Felix da Silva

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2017

CARACTERIZAÇÃO DE UM AÇO HP MODIFICADO AO NIÓBIO POR
ESPECTROSCOPIA RAMAN

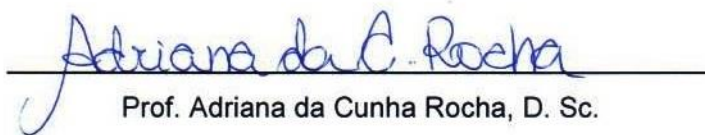
Raphael Silva de Araújo

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

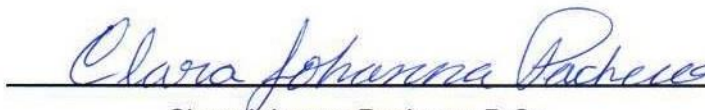
Examinada por:



Prof. Gabriela Ribeiro Pereira, D.Sc.



Prof. Adriana da Cunha Rocha, D. Sc.



Clara Johanna Pacheco, D.Sc.



Elaine Felix da Silva, M.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL.

FEVEREIRO DE 2017

Araújo, Raphael Silva de

Caracterização de um Aço HP Modificado ao Nióbio por Espectroscopia Raman. / Raphael Silva de Araújo. – Rio de Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica, 2017.

vii, 72 p.: il; 29,7 cm.

Orientador: Gabriela Ribeiro Pereira. Elaine Felix da Silva
Projeto de graduação – UFRJ/Escola Politécnica/
Engenharia Metalúrgica, 2017.

Referências Bibliográficas: p. 69-72.

1. Espectroscopia Raman. 2. Aço HP. 3. Caracterização.
4. Camada de óxido. I. Pereira, Gabriela Ribeiro. II.
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica,
Curso de Engenharia Metalúrgica. III Caracterização de um
Aço HP Modificado ao Nióbio por Espectroscopia Raman

AGRADECIMENTOS

À Deus por todas as Suas infinitas bençãos, ensinamentos e toda Sua grandeza.

Aos meus pais, Eduardo e Margareth, e ao meu irmão, Hugo, por tudo que me ensinaram, por sempre me apoiarem e sempre estarem ao meu lado nos momentos mais difíceis. É por eles que eu busco sempre ser alguém melhor. Sem vocês eu não estaria aqui hoje e nada disso seria possível.

Aos meus familiares por todos os momentos importantes sempre estarem presentes e por tantos momentos especiais que passamos juntos. Em particular minha tia e madrinha, Maria Emília, minhas avós, Margarida e Zélia, meu padrinho e compadre, Manoel Azeredo (“Tio Lula”), minhas tias Ana Cristina (Xoxa), Beth e Márcia, assim como meus tios Eduardinho, Gil, Márcio e Zé Antônio.

Aos amigos de longos anos que sempre estiveram ao meu lado e são como uma segunda família para mim: Carla, Joyce, Luis Eduardo, Leonardo, Gabriela, Camila, Vitor e Paula.

Aos amigos que conheci na Metalmat dos quais alguns levarei comigo pro resto da vida. Em especial agradeço aos “Metalmanos”, Anderson, Amanda, Bruno, Ciça, Daniel, Gabriel, Ian, Kling, Léo, Ughor e Virginia por sempre estarmos juntos nos tantos momentos de dificuldades encontrados durante a engenharia. Foram muitos trabalhos, provas e desafios que se tornaram um pouco mais fáceis e mais leves. Dentre os “Metalmanos” destaco ainda os amigos Marcus (Vinil), Hayla e Rodrigo que muito me ajudaram nos momentos de fraqueza ou quando pensei em desistir e que muito me ensinaram durante esses anos, esses com certeza levarei comigo pro resto da vida.

À minha orientadora, Gabriela, por ter me aceitado como orientando, pelos ensinamentos, pela motivação e sempre estar pronta para me ajudar durante a pesquisa.

À Johanna por todos os ensinamentos, apoio e por me auxiliar em diversos momentos durante o trabalho.

À Elaine por ter compartilhado comigo seus ensinamentos sobre a espectroscopia Raman e me ensinado sobre essa técnica que, até o início desse trabalho, era desconhecida por mim. E também pelas boas conversas, risadas e cafezinhos enquanto aguardávamos os ensaios do Raman terminarem.

À professora Adriana por ter aceitado fazer parte da banca.

À todos os professores do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais por todos os conhecimentos transmitidos.

Aos amigos do LNDC, Mônica, Lucas, Iane e Mariana por todos os momentos divertidos e de descontração que ajudavam a aliviar as tensões e estresses diários. À toda equipe do LNDC também por todo suporte concedido para a realização do trabalho.

À Petrobras pelas amostras fornecidas e à COPPETEC pelo apoio financeiro.

Resumo do Projeto de Graduação apresentado ao DEMM/EP/UFRJ como parte integrante dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Metalúrgico

CARACTERIZAÇÃO DE UM AÇO HP MODIFICADO AO NIÓBIO POR ESPECTROSCOPIA RAMAN

Raphael Silva de Araújo

Fevereiro/2017

Orientador: Gabriela Ribeiro Pereira

Co-orientador: Elaine Felix da Silva

Curso: Engenharia Metalúrgica

O presente trabalho teve como objetivo avaliar a aplicabilidade da técnica de espectroscopia Raman, desenvolvendo uma metodologia para caracterizar os componentes microestruturais e da camada de óxido de um aço HP modificado com nióbio. Foram estudadas três amostras extraídas de diferentes alturas de um segmento de tubo de um forno de reforma, com estados de envelhecimento I, IV e V. Dois cortes transversais de cada amostra foram feitos ao longo da espessura e um deles foi embutido para se ter uma vista lateral da camada de óxido. Todas as amostras foram analisadas pela técnica de espectroscopia Raman, algumas por ensaio de topo e outras de perfil. Os espectros obtidos no estudo dos componentes do “*bulk*” da amostra não embutida com estado de envelhecimento I permitiram diferenciar os carbeto de cromo, dos demais componentes dessa região, por apresentar uma banda em aproximadamente 261 cm^{-1} . Ao analisar os resultados adquiridos no estudo da camada de óxido das amostras foi observado que a da amostra com estado de envelhecimento I é composta por óxidos de ferro, Fe_2O_3 e Fe_3O_4 , e espinel rico em ferro e níquel, NiFe_2O_4 . Já os resultados obtidos no estudo da camada de óxido das amostras com estado de envelhecimento IV e V mostraram que essas amostras apresentam em sua composição óxido de cromo, Cr_2O_3 , e espinéis do tipo MnCr_2O_4 , FeCr_2O_4 e/ou NiCr_2O_4 . Após análise de todos os resultados obtidos pôde-se concluir que a espectroscopia Raman se mostrou uma técnica eficiente para a caracterização de aços HP modificado com nióbio.

Palavras-chave: espectroscopia Raman, aço HP, caracterização, camada de óxidos.

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

CHARACTERIZATION OF AN HP STEEL MODIFIED BY NIOBIUM BY RAMAN SPECTROSCOPY

Raphael Silva de Araújo

February/2017

Advisors: Gabriela Ribeiro Pereira
Elaine Felix da Silva

Course: Metallurgical Engineering

The present work aimed to evaluate the applicability of the Raman spectroscopy technique, developing a methodology to characterize the microstructural components and the oxide layer of a niobium modified HP steel. Three samples extracted from different heights of a tube segment of a reforming furnace with aging states I, IV and V were studied. Two cross sections of each sample were made along the thickness and one was embedded to have a lateral view of the oxide layer. All samples were analyzed by Raman spectroscopy technique, some by top assay and others by profile. The spectra obtained in the study of the bulk components of the non-embedded sample with state of aging I allowed to differentiate the chromium carbides from the other components of this region, presenting a band at approximately 261 cm^{-1} . When analyzing the results obtained in the study of the oxide layer of the samples it was observed that the samples with aging state I is composed of iron oxides, Fe_2O_3 and Fe_3O_4 , and iron and nickel rich spinel, NiFe_2O_4 . The results obtained in the study of the oxide layer of the samples with state of aging IV and V showed that these samples present in their composition chromium oxide, Cr_2O_3 , and spinel of type MnCr_2O_4 , FeCr_2O_4 and / or NiCr_2O_4 . After analyzing all the results obtained it was possible to conclude that Raman spectroscopy proved to be an efficient technique for the characterization of niobium-modified HP steels.

Key-words: Raman spectroscopy, HP steel, characterization, oxide layer.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	1
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1	Fornos de Reforma.....	4
2.2.	Aços Resistentes ao Calor	7
2.2.1.	Microestrutura dos Aços HP Modificados com Nióbio.....	10
2.2.2.	Envelhecimento dos Aços HP Modificados com Nióbio.....	12
2.3.	Oxidação em altas temperaturas	16
2.3.1.	Tipos de oxidação em ligas metálicas.....	18
2.3.2.	Oxidação interna.....	19
2.3.3.	Oxidação em alta temperatura de tubos de aços HP e HK.....	20
2.4.	Espectroscopia Vibracional	23
2.4.1.	Espectroscopia no Infravermelho.....	26
2.4.2.	Espectroscopia Raman.....	27
2.4.2.1.	Estudos Raman de aços inoxidáveis austeníticos.....	30
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	37
3.1.	Materiais	37
3.2.	Microscópio Raman.....	40
3.3.	Tratamento dos dados	41
3.4.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	41
3.5.	Ataque eletrolítico.....	42
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
4.1.	Análise Raman do carbetto de Nióbio.....	43
4.2.	Análise da região “bulk” do aço HP modificado ao Nióbio	44
4.3.	Análise da camada de óxidos do aço HP modificado ao Nióbio	55
4.3.1.	Ensaio de topo.....	55
4.3.2.	Ensaio de perfil	59
5.	CONCLUSÕES.....	67
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	68
7.	BIBLIOGRAFIA.....	69

1. INTRODUÇÃO

Metade do hidrogênio que é produzido no mundo é usado na fabricação de amônia e pouco menos de 40% é utilizado no refino do petróleo, tanto em conversão de hidrocarbonetos pesados para um de maior demanda, como na eliminação do enxofre para atender as normas ambientais (BALL e WIETSCHEL, 2009). O gás hidrogênio (H₂) também é utilizado na produção de metanol, cloro e soda cáustica e, além disso, há também um interesse considerável na utilização de hidrogênio como fonte de energia limpa em células a combustível (CRUZ, 2010).

Segundo BALL e WIETSCHEL (2009), aproximadamente 96% do total de hidrogênio que é produzido é obtido a partir de combustíveis fósseis. Dentre esses, 48% são provenientes do gás natural, 30% de frações de petróleo bruto recuperado em refinarias ou na indústria química dos gases e 18% a partir do carvão, já os 4% restantes são provenientes da eletrólise, conforme Figura 1.1.

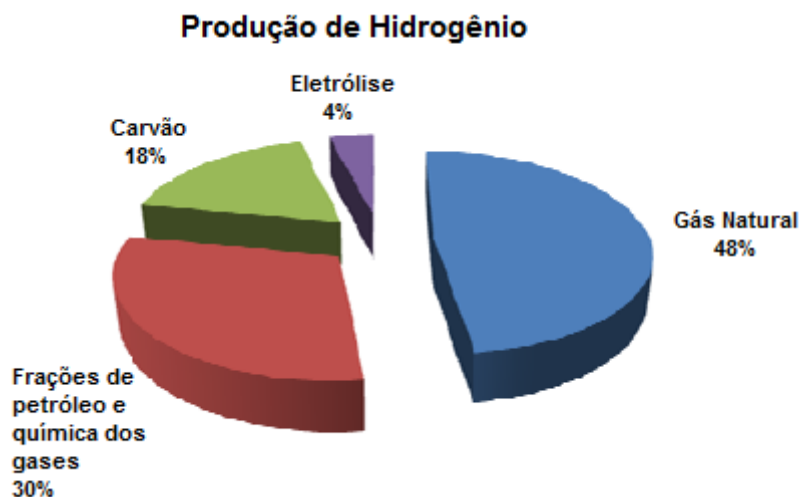


Figura 1.1 - Distribuição da origem de qual o hidrogênio é produzido

No Brasil, uma das principais maneiras de se obter hidrogênio é através dos fornos de reforma a vapor. Esses fornos são compostos por uma série de tubos em cujo interior passam hidrocarbonetos e vapor de água que, na presença de catalisadores, e devido ao aquecimento provocado pelos queimadores externos localizados nas paredes do forno, produzem uma reação extremamente endotérmica (reação de reforma). Essa retirada de energia provocada pela reação faz com que os tubos sejam mantidos na temperatura de operação, sendo então necessário que estes sejam feitos de um material capaz de resistir a essas condições extremas por longos períodos.

As ligas de aços inoxidáveis austeníticos fundidos por centrifugação da família HP modificada tem sido largamente utilizadas na fabricação dos tubos de reforma devido

não só a sua boa resistência a altas temperaturas, mas também à fluência, carburização e oxidação. Por serem fortes formadores de carbetos, nióbio puro ou combinado com titânio normalmente são adicionados à composição dos aços HP melhorando suas propriedades. Devido às condições de operação sob o qual esses tubos estão submetidos, ocorrem alterações microestruturais (envelhecimento) e conseqüentemente nas suas propriedades comprometendo a vida útil do aço.

A vida útil projetada para os tubos dos fornos de reforma são de 100.000h, o que corresponde a aproximadamente 11,4 anos, porém falhas prematuras são normalmente observadas devido a danos mecânicos, tais como fluência, carburização, oxidação, choques térmicos e superaquecimento (ALVINO *et al.*, 2010). Paradas não planejadas do forno e/ou perdas de produção acarretadas pelas falhas de tubos podem ter um custo elevado e devem ser minimizadas sempre que possível. Por isso se faz necessário com que sejam realizadas, regularmente, inspeções não destrutivas. Além disso, devido às condições altamente oxidantes em que os tubos são submetidos ocorre a formação de uma camada de óxido na superfície externa do aço. Como os tubos de fornos de reforma são aquecidos externamente por queimadores localizados no topo do forno, a temperatura na parte superior é diferente do que na parte inferior, e com isso essa camada que é formada em cada uma dessas regiões do tubo apresenta uma composição química e propriedades distintas.

A espectroscopia Raman é uma técnica de análise de superfície utilizada como alternativa para as técnicas mais convencionais de caracterização. O uso do espalhamento Raman fornece informações químicas e estruturais de compostos não-metálicos e esses resultados complementam os dados da composição dos elementos fornecidos por espectroscopias de superfície convencionais. Usando o método Raman, dados estruturais podem frequentemente ser obtidos para filmes finos (menores do que 5 μm) que não são possíveis de serem analisados por difração de raio-X (DRX). Essa técnica permite que medidas, em atmosfera ambiente e em altas temperaturas, sejam obtidas *in situ* em vários casos. (FARROW *et al.*, 1980). Além disso, a técnica pode ser combinada com a de microscopia convencional, sendo então chamada de Microscopia Raman confocal, e assim ser capaz de selecionar a região específica do material que se deseja estudar.

O objetivo desse trabalho é avaliar a aplicabilidade da técnica de espectroscopia Raman desenvolvendo uma metodologia para caracterizar os componentes microestruturais e da camada de óxido de um aço ASTM A297 Gr HP modificado com nióbio em diferentes estados de envelhecimento. Esse estudo visa auxiliar a correlação entre a composição química do material e as suas propriedades eletromagnéticas macroscópicas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

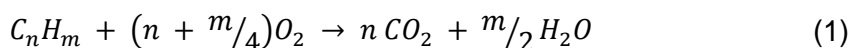
2.1 Fornos de Reforma

Na indústria petroquímica os fornos de reforma são utilizados para a obtenção do hidrogênio, proveniente dos hidrocarbonetos presentes no petróleo. O hidrogênio é importante em diversos segmentos da indústria, tanto como insumo químico como energético (CRUZ, 2010). As principais aplicações desse produto são indicadas na Tabela 2.1.

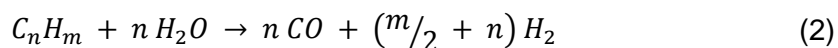
Tabela 2.1 - Aplicações do hidrogênio na indústria (CRUZ, 2010)

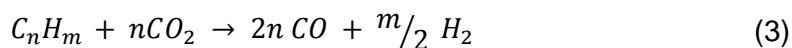
Segmento	Aplicação
<i>Refino de Petróleo</i>	Remoção de enxofre de combustíveis (dessulfurização) e hidrocraqueamento.
<i>Processos Químicos</i>	Fabricação de amônia, metanol, cloro e soda cáustica.
<i>Indústria Farmacêutica</i>	Fabricação de Sorbitol, utilizado em cosméticos, vitaminas, surfactantes e adesivos
<i>Indústria Alimentícia</i>	Utilizado na hidrogenação de óleos e aumento da saturação de gorduras
<i>Processos Metalúrgico</i>	Agente redutor de minérios metálicos
<i>Industria Eletrônica</i>	Utilizado no processo de fabricação de semicondutores
<i>Geração de Energia</i>	Utilizado como fonte de energia térmica em queimadores ou como insumo de células a combustível.

Os principais processos de obtenção do hidrogênio são: Oxidação parcial de frações pesadas e Reforma com vapor de frações leves. O processo de Oxidação Parcial consiste na queima de hidrocarbonetos pesados, como óleo combustível, por uma corrente de oxigênio com elevada pureza (PETROBRAS, 2002). Parte dos hidrocarbonetos são totalmente queimados de acordo com a seguinte reação:



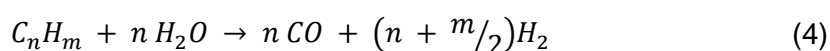
Essa reação para de ocorrer quando consumir todo o oxigênio fornecido, liberando uma certa quantidade de energia que serve como fonte calor para as reações da segunda etapa do processo (endotérmica). Nessa etapa, o combustível em excesso, que não sofreu queima, reage com os produtos da reação (1) da seguinte forma:





As reações acima não atingem o equilíbrio uma vez que o contato entre os reagentes é rápido, fazendo com que permaneça uma quantidade residual de hidrocarbonetos e dióxido de carbono no gás produzido (PETROBRAS, 2002).

No processo de Reforma a vapor a produção de hidrogênio ocorre devido às reações endotérmicas entre hidrocarbonetos (principalmente metano) e vapor de água, através do processo químico catalítico que envolve uma quantidade significativa de calor (SILVEIRA e MAY, 2006). O craqueamento dos hidrocarbonetos ocorre na presença de catalisadores no interior dos tubos de reforma segundo a seguinte reação:



Os gases formados então reagem com o excesso de vapor de água, gerando mais hidrogênio de acordo com a reação:



Como última etapa, o CO₂ é absorvido em solução de MEA (mono-etanol-amina), gerando-se uma corrente de hidrogênio de elevada pureza (PETROBRAS, 2002).

As colunas dos tubos de fornos de reforma estão submetidos a condições extremas, com temperatura variando entre 600 e 1000°C e pressão entre 20 e 40 bar em seu interior durante o processo. Devido a essas condições extremas ocorre o surgimento de trincas que podem se propagar e provocar falhas nessas colunas. Por isso são utilizados aços inoxidáveis cromo-níquel (SILVEIRA e MAY, 2006) que são aços austeníticos resistentes a elevadas temperaturas.

Diversos segmentos de tubo, chamados de harpa, constituem os fornos de reforma. Na parte superior do forno, maçaricos são posicionados no sentido para baixo, garantindo o aquecimento também nas partes inferiores do tubo. São instalados contrapesos para aliviar tensões verticais. A Figura 2.1 apresenta um segmento de um forno de reforma com queimadores posicionados no teto.

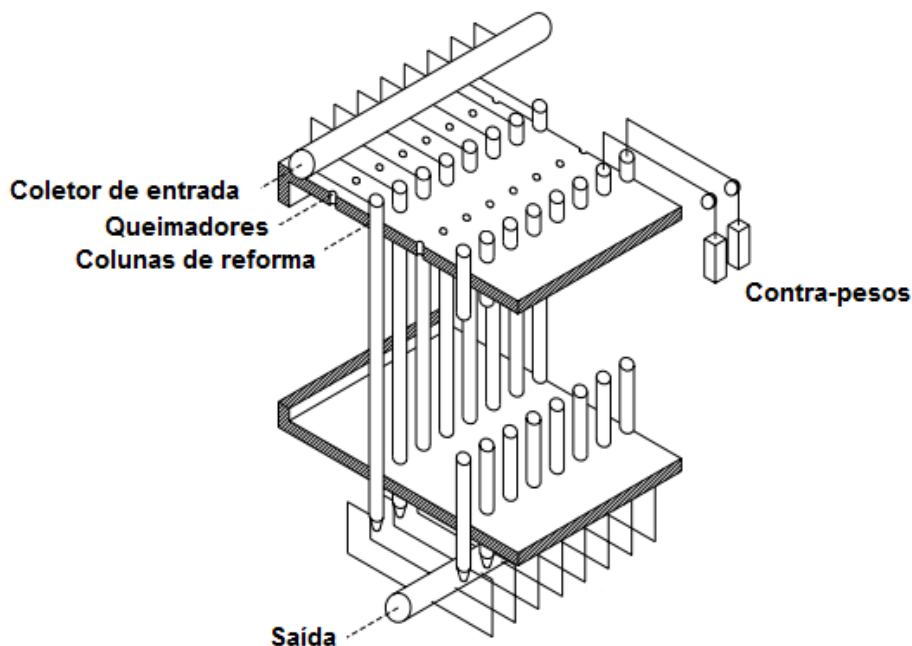


Figura 2.1 - Desenho esquemático de um forno de reforma adaptado de SILVEIRA (2002).

Esses tubos são fabricados de aço inoxidável austenítico da classe HP resistentes a altas temperaturas através do processo de fundição por centrifugação. As colunas de reforma têm diâmetro externo entre 100 e 200 mm, espessura entre 10 e 20 mm e altura entre 10 e 14 m. Como o processo de fundição por centrifugação limita o comprimento dos tubos, geralmente entre 1 e 7 m, é necessário então que os seguimentos sejam soldados a fim de obter o tamanho necessário para que ocorra a reação. O tempo de vida útil dos tubos é de aproximadamente 100.000 h (SWAMINATHAN *et al.*, 2008). O caráter endotérmico da reação que ocorre na parte interna do tubo garante um controle da temperatura dos tubos, evitando um superaquecimento pelos maçaricos. Porém, uma vez que o fluxo interno seja bloqueado inadequadamente, a reação endotérmica é cessada, resultando em um superaquecimento, fenômeno também conhecido como surto de temperatura.

Devido a altas temperaturas e longos períodos de tempo (processo de envelhecimento) sob os quais esses tubos estão submetidos, ocorrem alterações microestruturais no material, que conseqüentemente alteram suas propriedades mecânicas. Em sua tese de doutorado, EMYGDIO (1996) descreveu as conseqüências das condições de serviço nos quais os tubos de reforma estão submetidos. São elas:

- A ação do meio causa a descarbonetação nos fornos de reforma levando à degradação das suas propriedades;
- As flutuações de temperatura causam fadiga térmica;

- Altas temperaturas que levam a modificações estruturais ao longo do tempo acarretando em modificação nas propriedades do aço como perda de ductilidade na região mais fria e redução de resistência a fluência na região mais quente;
- A ação conjunta de temperatura e tensão acaba acarretando em danos por fluência.

Portanto é indispensável que haja uma programação de substituição, visando prevenir quaisquer falhas sérias e buscando também o maior aproveitamento possível do tempo em serviço dos tubos (SWAMINATHAN *et al.*, 2008).

2.2. Aços Resistentes ao Calor

Os fornos de reforma apresentam condições extremas de serviço, com temperaturas acima de 650°C, e por isso materiais com elevada resistência aos danos causados por essas condições devem ser utilizados. Na indústria petroquímica, o principal material que é empregado são aços resistentes ao calor que pertencem às ligas austeníticas compostas predominantemente por ferro, cromo e níquel. Essas ligas são divididas em duas classes principais: Fe-Ni-Cr e Fe-Cr-Ni. A primeira delas apresenta um teor de níquel maior do que o de cromo e podem suportar grandes carregamentos, variações de temperatura moderadas e possuem uma alta resistência à fluência normalmente podendo ser utilizada em condições oxidantes ou redutoras. Já a segunda classe, apresenta um teor de cromo maior do que o de níquel e são mais resistentes a condições oxidantes e carburizantes, apenas quando não estão na presença de uma quantidade significativa de enxofre (TOMISKA, 2004).

Segundo SILVEIRA (2002) essas classes recebem o seguinte padrão para sua nomenclatura: i) a primeira letra, “H”, indica que o material é apropriado para uso em altas temperaturas; ii) a segunda letra pode variar de “A” a “Z” tal variação dependendo do teor nominal de cromo e níquel presente na liga, de forma que a medida que o teor de níquel aumenta a letra cresce em ordem alfabética; iii) os números seguintes indicam o máximo teor de carbono; iv) se algum outro elemento de liga for adicionado, ele é indicado por seu símbolo ao final da especificação. A Tabela 2.2 mostra a composição química dos aços inoxidáveis resistentes aos calor.

Tabela 2.2 - Composição química dos aços resistentes ao calor (ASM, 1990)

Classe do aço	Composição Química		
	C	Cr	Ni
HA	0.2 máx.	8 – 10	-
HC	0.5 máx.	26 – 30	4 máx.
HD	0.5 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
HK 30	0.25 – 0.35	23 – 27	19 – 22
HK 40	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

Antigamente o material utilizado nos tubos de reforma apresentava uma composição química que era especificado para a classe de aço ASTM A 351 grau HK 40, porém esses foram substituídos por um material da classe ASTM A297 grau HP 40 com adições de elementos de liga como nióbio, titânio, zircônio e tungstênio, devido a melhores propriedades de fluência (GOMMANS, 2002). A composição química de uma liga HP e suas propriedades são apresentas, respectivamente, nas Tabelas 2.3 e 2.4.

Tabela 2.3 - Composição química de uma liga HP (ASTM, 2008)

Elemento	Ni	Cr	C	Mn	Si	P	S	Mo	Fe
% em peso	33-37	24-28	0.35-0.75	2	2-2.5	0.04	0.04	0.5	Bal.

Tabela 2.4 - Propriedades de uma liga HP (JAHROMI e NAGHIKHANI, 2004)

Ponto de Fusão	1350°C
Densidade	8.02 kg/dm ³
Coefficiente de expansão	18.5 x 10 ⁻⁶ mm/mm/°C
Condutividade térmica a 1050 °C	30 W/m°C
Limite de escoamento	250 MPa
Limite de resistência	450 MPa

O comportamento da liga é influenciado por cada elemento. O carbono promove a formação de carbeto que dificultam a movimentação das discordâncias na rede cristalina além de conferir um aumento de resistência por solução sólida. Ele é um forte estabilizador da austenita e a resistência à fluência do material é proporcional ao seu teor. Porém, para teores acima de 0,5% a ductilidade e a soldabilidade do material são diminuídas (BARBABELA, 1990). O cromo, quando em teor maior do que 20%, confere resistência à carburização e oxidação devido à camada de óxido aderente e estável que é formada e protege o material do carbono e do oxigênio que estão presentes no ambiente do forno (BIEHL, 2002). Além disso, devido à formação de carbeto do tipo M_7C_3 e $M_{23}C_6$, ele também confere um aumento na resistência à fluência. A fase sigma, uma fase deletéria que causa a perda de ductilidade e resistência a temperaturas inferiores a 150 °C, pode ter sua formação favorecida quando o cromo, que é um forte estabilizador da ferrita, é exposto a alta temperatura por algum tempo (SHI e LIPPOLD, 2008). Já o níquel ajuda na resistência ao rompimento da camada de óxido, uma vez que ele diminui a diferença entre os coeficientes de expansão térmica do metal de base e da camada de óxido aderida (MONOBE, 2007). O níquel, por ser um forte estabilizador da austenita, reduz as chances de formação de fases deletérias causadas pela exposição do material a altas temperaturas (ZHU, WANG e WANG, 1990). O silício por sua vez auxilia na resistência à oxidação e carburização, quando seu teor está em até 2,5% em peso, porém ele tende a diminuir a resistência à fluência e se adicionado acima desse teor limite pode formar fases deletérias por ser um elemento ferritizante e estabilizador da fase sigma (BARBABELA, 1990). O nióbio é adicionado como elemento modificador e forma carbeto mais estáveis que o de cromo, deixando este livre para a formação da camada passiva, além de aumentar a resistência mecânica, visto que seus carbeto dificultam o deslocamento das discordâncias. A adição de outros elementos como W, Ti e Zr tem como objetivo aumentar a resistência à fluência agindo na distribuição e alteração dos carbeto secundários, além de diminuir a susceptibilidade de crescimento desses carbeto (MONOBE, 2007).

2.2.1. Microestrutura dos Aços HP Modificados com Nióbio

Durante o processo de solidificação, a formação da fase austenita é favorecida devido à presença de elevados teores de carbono, acima de 0.4% em massa, no aço HP. Porém, uma rede de carbeto eutéticos, complexos e grosseiros surge devido ao excesso de carbono em solução sólida, que provoca a saturação da austenita (SHI e LIPPOLD, 2008).

Esta precipitação grosseira pode assumir formas como filmes delineando a estrutura dendrítica da austenita, uma rede de carbeto de composição eutética interdendrítica ou ilhas isoladas nas regiões interdendríticas. A presença destes precipitados depende da segregação prévia de seus constituintes em uma região, da relação C/Cr e da velocidade de resfriamento do aço durante o processo de fundição por centrifugação. Os principais precipitados que são formados no aço HP modificados ao nióbio no estado como fundido são os M_7C_3 e o NbC, e se apresentam com uma morfologia conhecida como escrita chinesa (EMYGDIO, 1996). A adição de nióbio causa o refino e a fragmentação da rede de carbeto primários e conseqüentemente a redução do crescimento da trinca por fadiga na interface carbeto/matriz. Além disso, como pode ser observado na Figura 2.2, à medida que o teor de nióbio aumenta nos aços como fundidos a estequiometria dos carbeto de cromo muda de M_7C_3 para $M_{23}C_6$, uma vez que o consumo de carbono é preferencial para a precipitação do carbeto de nióbio (SOARES *et al.*, 1992). Baseado em uma análise de EDS realizada por SOARES *et al.* (1992), tanto o carbeto Cr_7C_3 quanto o $Cr_{23}C_6$ contêm níquel e ferro dissolvido, e por isso são usualmente referenciados como sendo M_7C_3 e $M_{23}C_6$, respectivamente.

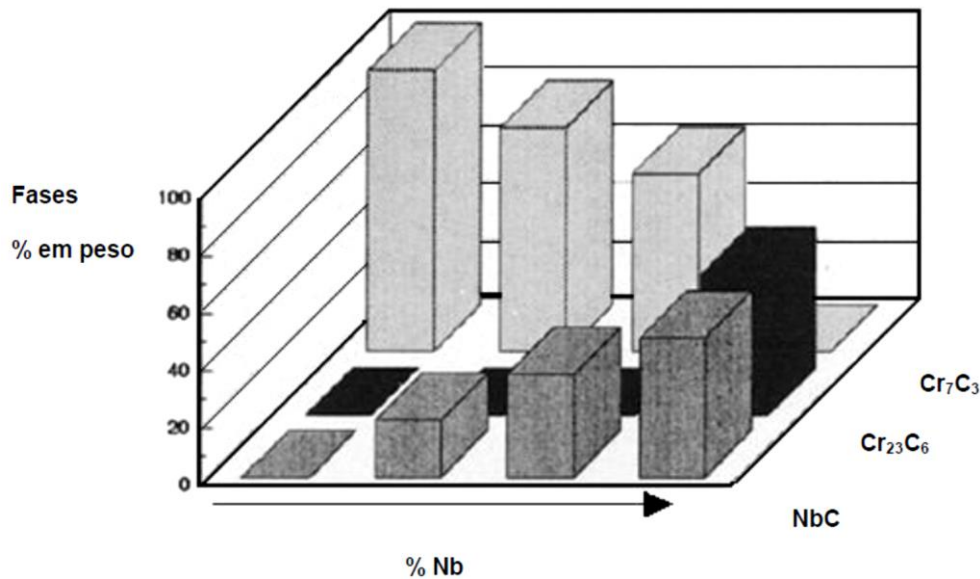


Figura 2.2 - Diagrama de barras relacionando o teor de nióbio no aço como fundido e as frações volumétricas dos carbetos. Adaptado de SOARES *et al.* (1992)

Já a adição de nióbio combinada com titânio nos aços HP causa a formação de carbeto eutéticos mais complexos nos contornos de grãos e como consequência disso a redução da permeação de hidrogênio e o aumento da resistência à fluência são favorecidos. Com isso a produção nos fornos de reforma aumenta, pois a adição de titânio torna possível a redução da espessura dos tubos, permitindo assim um aumento significativo na temperatura de operação e aumento da troca térmica (ALMEIDA, RIBEIRO e MAY, 2003) (SHI e LIPPOLD, 2008).

Na Figura 2.3 (a) e (c) são apresentadas as imagens de micrografia ótica e de MEV, respectivamente, de um aço HP modificado com nióbio e nelas pode ser observado a matriz austenítica juntamente com uma rede de carbeto interdendrítico do tipo M_7C_3 (fase escura) e NbC (fase clara). Já na Figura 2.3 (b) e (d) são apresentadas as imagens de micrografia ótica e de MEV, respectivamente, de um aço HP modificado com nióbio e adição de titânio e nelas pode ser observado que os carbeto dendríticos são menos contínuos, devido à presença de titânio. Nessas imagens há a presença de carbeto $M_{23}C_6$ (escuros), NbC (claros) e (NbTi)C (ALMEIDA, RIBEIRO e MAY, 2003).

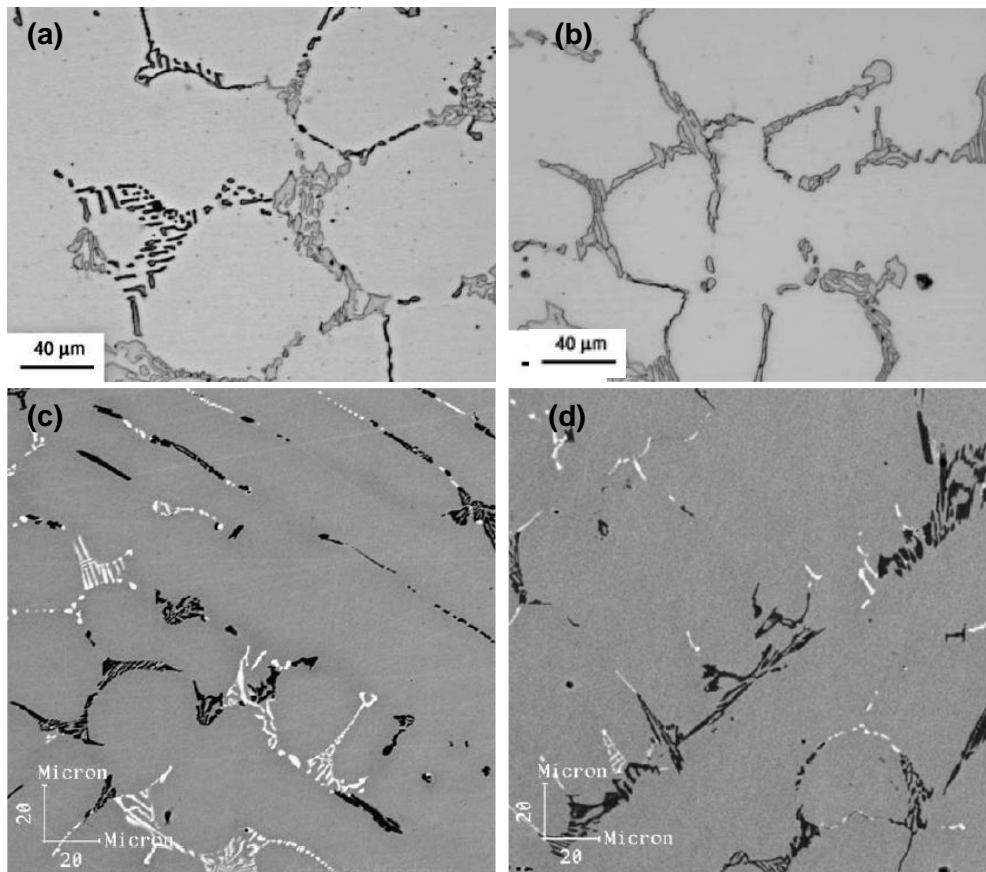


Figura 2.3 – Micrografia ótica na condição como fundida das ligas (a) HP-Nb e (b) HP-NbTi; Imagem de MEV obtida com detector de elétrons retroespalhado das ligas (c) HP-Nb e (d) HP-NbTi. Adaptado de ALMEIDA, RIBEIRO e MAY (2003)

2.2.2. Envelhecimento dos Aços HP Modificados com Nióbio

Segundo SILVEIRA e MAY (2006), apesar de os aços inoxidáveis austeníticos resistentes ao calor serem produzidos para uso em altas temperaturas, pode ocorrer degradação metalúrgica após a um tempo de serviço acima de 600°C, levando à fragilização do material. Outros fatores podem fazer com que a temperatura da parede dos tubos em serviços dos fornos de reforma varie, além da temperatura do processo em si. A regulagem do queimador é um desses fatores, uma vez que esta pode se desviar com o tempo (SILVEIRA e MAY, 2006). A perda de atividade do catalisador durante seu ciclo de vida é outro fator, que pode ter seu efeito compensado pelo aumento da temperatura da parede dos tubos. Com o tempo, ocorre também a predisposição do gás de reação, no interior do tubo, formar caminhos preferenciais para o seu fluxo através do leito de catalisador (SILVEIRA e MAY, 2006), e com isso algumas regiões da parede podem ficar mais quentes devido à falta de refrigeração.

Em diferentes regiões do tubo de reforma o nível de envelhecimento em serviço pode variar. Normalmente, a parte inferior do tubo possui um nível de envelhecimento

maior do que a parte superior, uma vez que essa região é submetida a temperaturas mais elevadas, de até 1000°C, como pode ser observado na Figura 2.4.

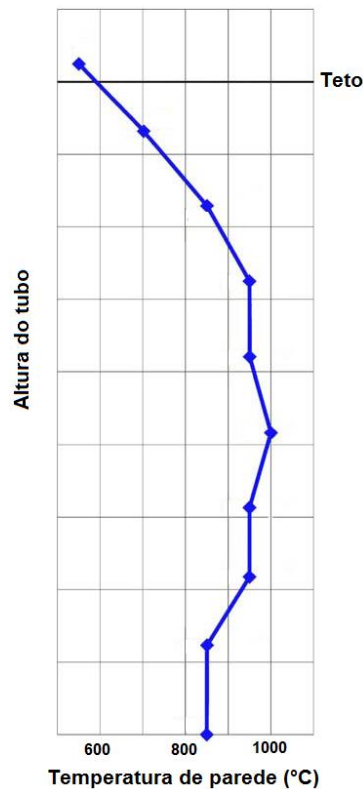


Figura 2.4 - Perfil de Temperatura no forno de reforma. Adaptado de QUEIROZ (2012).

As principais mudanças microestruturais observadas em diferentes estados de envelhecimento no aço HK serão descritas abaixo, e tais alterações são as mesmas que ocorrem no aço HP (SILVEIRA e MAY, 2006):

- No **Estado I** o material foi submetido a uma temperatura de parede inferior a 600°C e não é observada nenhuma mudança microestrutural. Assim como no estado como fundido, o material apresenta estruturas conhecidas como “escrita chinesa” e a matriz não apresenta carbeto aparentes. Os carbeto apresentam-se na forma de plaquetas localizadas nos contornos das dendritas, Figura 2.5 (a);
- No **Estado II** o material foi submetido a uma temperatura de operação entre 600 e 700°C, e ocorre a nucleação dos carbeto secundários no interior da matriz austenítica, que primeiramente se precipitam ao longo dos braços das dendritas. Nesse estado, os carbeto primários começam a coalescer, se agrupando em blocos compactos, Figura 2.5 (b);

- No **Estado III** o material foi submetido a uma temperatura de operação entre 700 e 800°C, os carbeto primários deixam de ser eutéticos morfologicamente e são totalmente transformados em blocos compactos e além disso ocorre a nucleação de carbeto finamente dispersos na matriz, Figura 2.5 (c);
- No **Estado IV** o material foi submetido a uma temperatura de operação entre 800 e 900°C, ocorre o coalescimento dos carbeto secundários e a estabilização da morfologia dos carbeto primários. Além disso, ao longo dos limites das dendritas, ocorre a redução da quantidade de carbeto secundários, uma vez que o carbono se difunde para os carbeto primários, Figura 2.5 (d);
- No **Estado V** o material foi submetido a uma temperatura de operação entre 900 e 1000°C, e, devido ao coalescimento dos carbeto primários, o tamanho médio dos precipitados aumenta consideravelmente e a quantidade de precipitados secundários no interior da matriz diminui, Figura 2.5 (e);
- No **Estado VI** o material foi submetido a uma temperatura superior a 1000°C, pode ser observado uma evolução da condição descrita para o estado de envelhecimento anterior, sendo mais intenso o coalescimento dos carbeto secundários, Figura 2.5 (f).

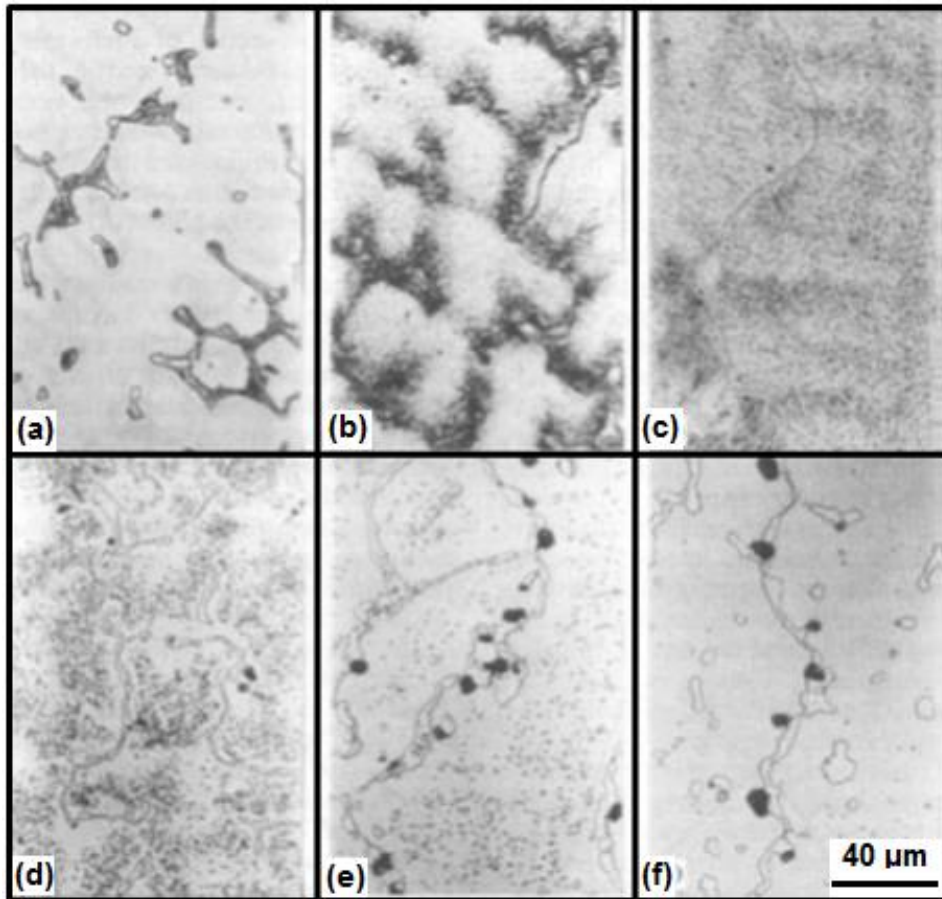


Figura 2.5 - Micrografias óticas foram tomadas perto da superfície interna do tubo, dos diferentes estados de envelhecimento do aço HK: (a) Estado I; (b) Estado II; (c) Estado III; (d) Estado IV; (e) Estado V; (f) Estado VI. Podem ser observadas cavidades escuras nas imagens (e) e (f) que são indícios de danos por fluência. Adaptado de SILVEIRA e MAY (2006)

Para as ligas HP-Nb, segundo estudo feito por SOARES *et al.* (1992), durante tempo em serviço, ocorre o envelhecimento dos precipitados primários da estrutura como fundida (M_7C_3 , $M_{23}C_6$ e NbC) sendo esses transformados parcialmente em uma precipitação secundária ($M_{23}C_6$, Fase G e NbC). Estas mudanças microestruturais são dependentes da temperatura e da composição do material. Com o aumento do teor de nióbio a precipitação secundária diminui, a rede de carbeto primários é fragmentada e a coalescência dos precipitados é reduzida. Mesmo os carbeto primários ricos em cromo sendo estáveis nas condições de envelhecimento, é detectada a transformação de M_7C_3 para $M_{23}C_6$ após envelhecimento em alta temperatura. Já o carbeto de nióbio, por outro lado não é estável sob determinadas condições de envelhecimento e pode sofrer uma transformação localizada para um siliceto níquel-nióbio, conhecido como fase G (SOARES *et al.*, 1992). Na Figura 2.6 são apresentados os principais componentes formados na matriz austenítica no estado como fundido e após tempo em serviço em altas temperaturas (envelhecimento).

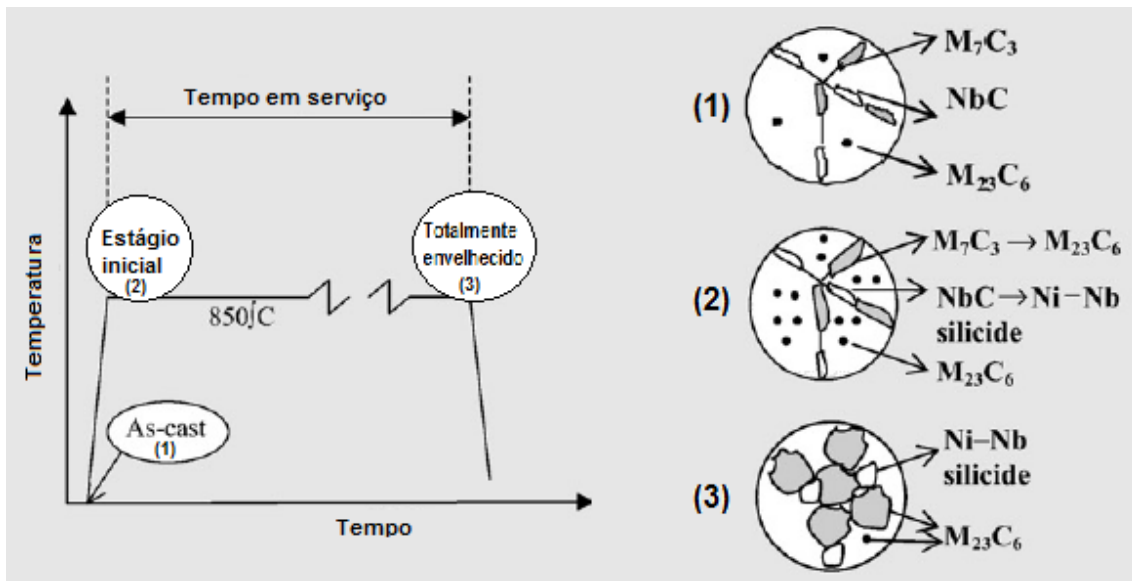


Figura 2.6 - Morfologia da microestrutura de um aço HP-Nb e sua evolução com o aumento da temperatura e do tempo em serviço. (1) Morfologia estrutural no estado como fundido; (2) morfologia dos precipitados no estágio inicial e; (3) morfologia dos precipitados quando o material está completamente envelhecido. Adaptado de SHI e LIPPOLD (2008)

2.3. Oxidação em altas temperaturas

A oxidação de metais pode ser um processo complexo uma vez que é dependente de uma série de fatores e mecanismos de reações. A oxidação em altas temperaturas possui, normalmente, como resultado a formação de um filme ou camada de óxido na superfície metálica. Essa camada pode ser porosa ou compacta, e dependendo da sua natureza ela irá controlar o mecanismo da oxidação. Caso seja compacta, ela irá funcionar como uma barreira entre o metal e o gás oxigênio (KOFSTAD, 1966).

A taxa de oxidação em altas temperaturas é limitada pela difusão no estado sólido através da camada compacta de óxidos, isso se há oxigênio suficiente na superfície desta. Na Figura 2.7 são apresentadas as reações interfaciais sob condições de altas temperaturas. Pode ser observado que, para os dois casos o produto da reação irá separar os reagentes e para que o processo de oxidação continue se faz necessário garantir que a migração iônica e eletrônica através do óxido seja acompanhada por reações iônicas nas interfaces para a formação de um novo óxido. A migração dos cátions irá formar uma nova camada na interface óxido-gás e a migração dos ânions na interface metal-óxido, acarretando assim no crescimento da camada de óxidos. Devido à esse crescimento, a distância para difusão aumenta e com isso ocorre uma queda na taxa de reação com o tempo. Quando a superfície do óxido apresenta algum filme ou

camada espessa, a reação é determinada pelo gradiente de potencial químico através da camada (KOFSTAD, 1966).

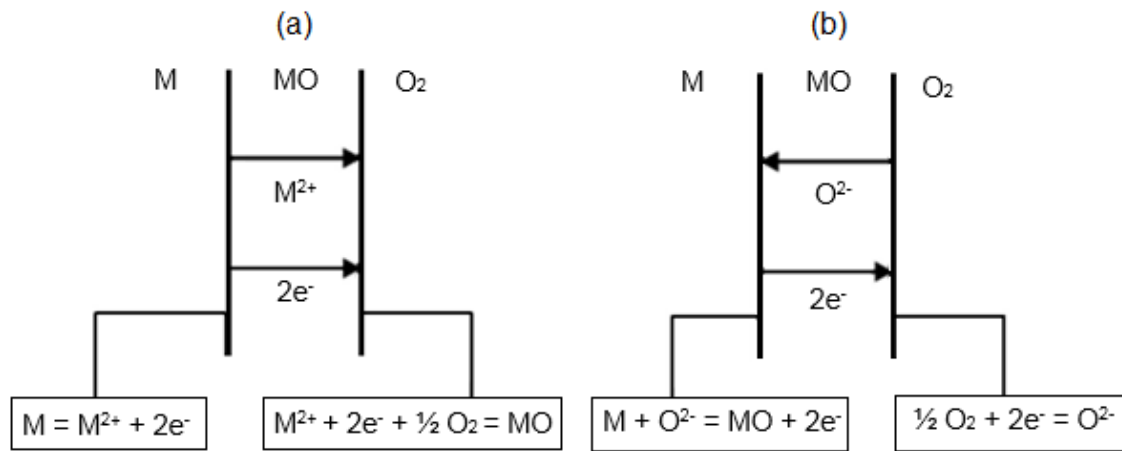


Figura 2.7 - Reações interfaciais que ocorre durante oxidação em altas temperaturas. (a) difusão de cátions; (b) difusão de ânions. Adaptado de BIRKS, MEIER e PETTIT (2006)

O gráfico Ganho de peso (w) x Tempo (t), apresentado na Figura 2.8, mostra uma curva típica da taxa de oxidação para ligas ferro-cromo e aços inoxidáveis. Quando a liga é submetida a condições pouco severas, ocorre a formação de um filme fino de óxido na sua superfície sob uma taxa decrescente, representado pela curva OAD. Quando as condições da atmosfera são mais severas, após um período de proteção inicial, representado pela curva OA, ocorre um repentino aumento da taxa, originando assim a curva OAB. Esse estágio é frequentemente seguido por uma redução da taxa de oxidação, segundo a curva BC, porém, em alguns casos quando o óxido fica sem proteção, a taxa pode seguir pela curva BE. Em ambientes muito agressivos, não é observado o período de proteção inicial e a taxa de oxidação se inicia na curva AB. O tamanho e forma das diferentes partes da curva resultante dependem da liga e do meio de uma maneira complexa (WOOD, 1961).

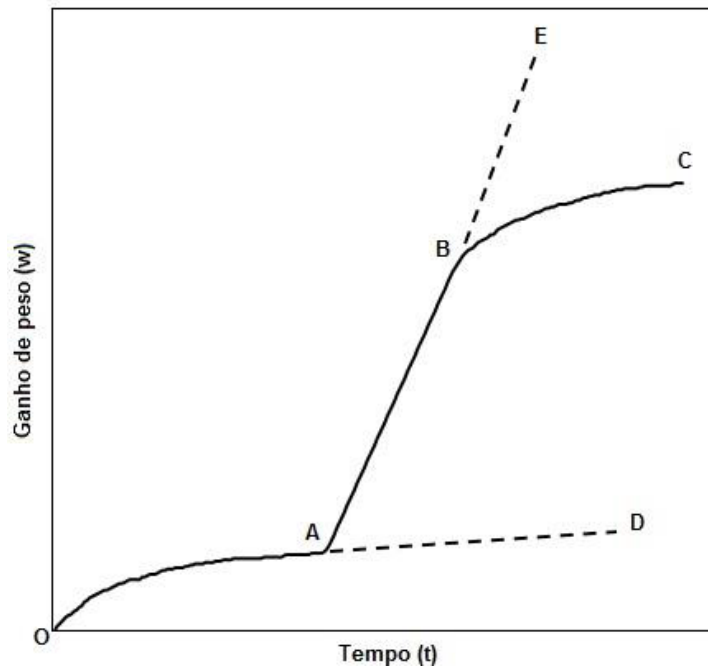


Figura 2.8 - Curva de crescimento típica para oxidação de ligas Fe-Cr e aços inoxidáveis.
Adaptado de WOOD (1961).

Para que se inicie a reação entre o metal e o oxigênio o gás deve ser absorvido na superfície metálica, e essa absorção é considerada a taxa determinante nesse processo inicial de formação da camada de óxido. Segundo KOFSTAD (1966) e BIRKS *et al.* (2006), a camada de óxido formada, no começo do processo de oxidação, é fina e por isso a difusão dos íons através dela é rápida. Essa camada terá sua espessura aumentada a medida que a reação prossegue a uma taxa constante e com isso o gradiente de atividade do metal ao longo da mesma será reduzido e, conseqüentemente, o fluxo de íons também. Nessas condições, o processo que controla a taxa de reação passa a ser o transporte de íons através da camada, que reduz com o tempo de acordo com uma taxa parabólica.

2.3.1. Tipos de oxidação em ligas metálicas

Dependendo do tipo de comportamento, a oxidação em ligas pode ser: seletiva, formação de camadas compostas e formação de óxidos complexos.

Na oxidação seletiva, a camada de óxido que é formada é normalmente protetiva e apresenta apenas uma fase. O elemento que é oxidado preferencialmente é o menos nobre dentre aqueles presente na liga e um fator determinante é a sua concentração na liga.

Quando dois óxidos se formam durante o processo de oxidação de uma liga e são insolúveis entre si, ocorre então a formação de óxidos compostos, isto é, em uma liga

AB com concentrações intermediárias de A e de B, a camada de óxido será dita composta, apresentando os óxidos AO e BO. Porém, quando esses óxidos formados podem reagir uns com os outros é possível que ocorra a formação, em pelo menos uma parte da camada de óxido, de um óxido complexo, ou espinel, cuja composição e morfologia muda a medida que a oxidação prossegue.

Há dois tipos de espinéis que podem ser formados: normal e inverso. O espinel normal apresenta uma estrutura com cátions M^{2+} ocupando os sítios tetraédricos e os cátions M^{3+} os sítios octaédricos. Caso os cátions ocupem posições opostas, isso é, se os do tipo M^{3+} ocupar os sítios tetraédricos e os do tipo M^{2+} os sítios octaédricos, o espinel é chamado de inverso. Normalmente o que é observado na prática é uma estrutura mista, sendo os cátions distribuídos de forma combinada entre a estrutura normal e inversa (KJELLQVIST, SELLEBY e SUNDMAN, 2008). A taxa de difusão nos espinéis é consideravelmente menor em comparação aos óxidos simples, justificando assim seu caráter protetivo. Um exemplo disso é a oxidação prolongada de ligas Fe-Cr onde, nessas condições, o cromo se difunde para o óxido de ferro mais externo e forma espinéis de $FeCr_2O_4$ (KOFSTAD, 1966).

Dependendo da pressão parcial de oxigênio que atua num metal, diferentes óxidos podem ser formados, devido a capacidade desse metal de variar de valência, e, conseqüentemente, formar uma seqüência de camadas de óxidos (KOFSTAD, 1966). Um exemplo disso é apresentado em BIRKS *et al* (2006), que mostra que na oxidação do ferro ao ar em altas temperaturas, a camada de óxido formada consiste de FeO, Fe_3O_4 e Fe_2O_3 , dependendo da temperatura. Pelo diagrama de fases Fe-O não há formação de FeO abaixo de 570°C. A fase Fe_3O_4 é um espinel do tipo $Fe^{2+}(Fe^{3+})_2O_4$, que possui íons Fe^{2+} ocupando sítios octaédricos e metade dos íons trivalentes, Fe^{3+} , ocupando sítios tetraédricos. Já a fase Fe_2O_3 pode existir com estrutura romboédrica (α - Fe_2O_3) e com estrutura cúbica (γ - Fe_2O_3). Entretanto, acima de 400°C o Fe_3O_4 se oxida para formar α - Fe_2O_3 , sendo por isso a única estrutura necessária de ser considerada acima desta temperatura.

2.3.2. Oxidação interna

Quando o oxigênio se dissolve na liga e reage com um ou mais elementos presentes nela ocorre a precipitação de óxidos na zona subsuperficial e esse fenômeno é conhecido como oxidação interna. Para que ele ocorra é necessário que a taxa de difusão do oxigênio seja maior do que o elemento de liga, estabelecendo assim um gradiente de oxigênio na mesma. A espessura da região oxidada internamente irá se expandir até que a concentração de oxigênio dissolvido seja baixa o suficiente para que

não ocorra a formação de óxidos (KOFSTAD, 1966) (BIRKS, MEIER e PETTIT, 2006). O tamanho dessa região em diferentes ligas é dependente da solubilidade e difusividade do oxigênio nessa liga, ou seja, é consequência das diferentes taxas em que esse elemento se difunde no material (HÄNSEL, BODDINGTON e YOUNG, 2003).

A oxidação interna nas ligas austeníticas ocorre preferencialmente nos contornos de grãos. A presença dos carbeto de cromo nas ligas resistentes a altas temperaturas pode ter uma forte influência no comportamento da liga durante a oxidação, uma vez que quando esses carbeto estão localizados próximos à superfície da liga eles podem ser oxidados pela difusão interna do oxigênio (YOUNG, 2008). Devido a oxidação seletiva do cromo, surge uma região empobrecida desde elemento logo abaixo da superfície da liga acarretando na severidade do ataque oxidante e da evolução morfológica dos produtos da reação (AKHIANI *et al.*, 2015).

Segundo BIRKS *et al.* (2006) os óxidos que são formados na oxidação interna apresentam uma morfologia que irá influenciar nas propriedades mecânicas, magnéticas e no processo geral de corrosão da liga. É um processo destrutivo, responsável por uma grande parcela das falhas que ocorrem em altas temperaturas (YOUNG, 2008).

2.3.3. Oxidação em alta temperatura de tubos de aço HP e HK

Por estarem por longos períodos de tempo expostos à temperaturas elevadas, os tubos de reforma sofrem degradação microestrutural e, conseqüentemente, mudanças nas suas propriedades mecânicas. Ao mesmo tempo em que a superfície interna desses tubos está exposta aos gases da reação junto com os catalisadores, a superfície externa é continuamente exposta aos gases provenientes da combustão causada pelos queimadores.

Em condições ambientes, as ligas Fe-Ni-Cr apresentam uma camada de óxido de cromo (Cr_2O_3), chamada de camada passiva e que, por ser aderente e impenetrável, garante que o aço inoxidável seja protegido contra processos corrosivos além de fornecer maior resistência contra oxidação em altas temperaturas. Porém tensões associadas ao crescimento da camada de óxidos, tensões de serviço, limitações geométricas e tensões térmicas podem causar o desprendimento do filme de óxidos (EVANS, 1989), deixando assim a superfície do material sujeito a um rápido ataque oxidante. Os aços inoxidáveis austeníticos resistentes a altas temperaturas como os de grau HK e HP, quando expostos à essas condições altamente oxidantes, formam uma camada de óxido complexa que terá sua composição dependente da temperatura, da

composição química da liga e da pressão parcial de oxigênio. O Diagrama de Ellingham, apresentado na Figura 2.9, fornece informações acerca do ΔG_f^0 dos óxidos de vários elementos em função da temperatura e pode ser de grande auxílio na determinação de quais óxidos podem ser formados preferencialmente nas respectivas temperaturas de operação do forno de reforma (ACUÑA, 2012).

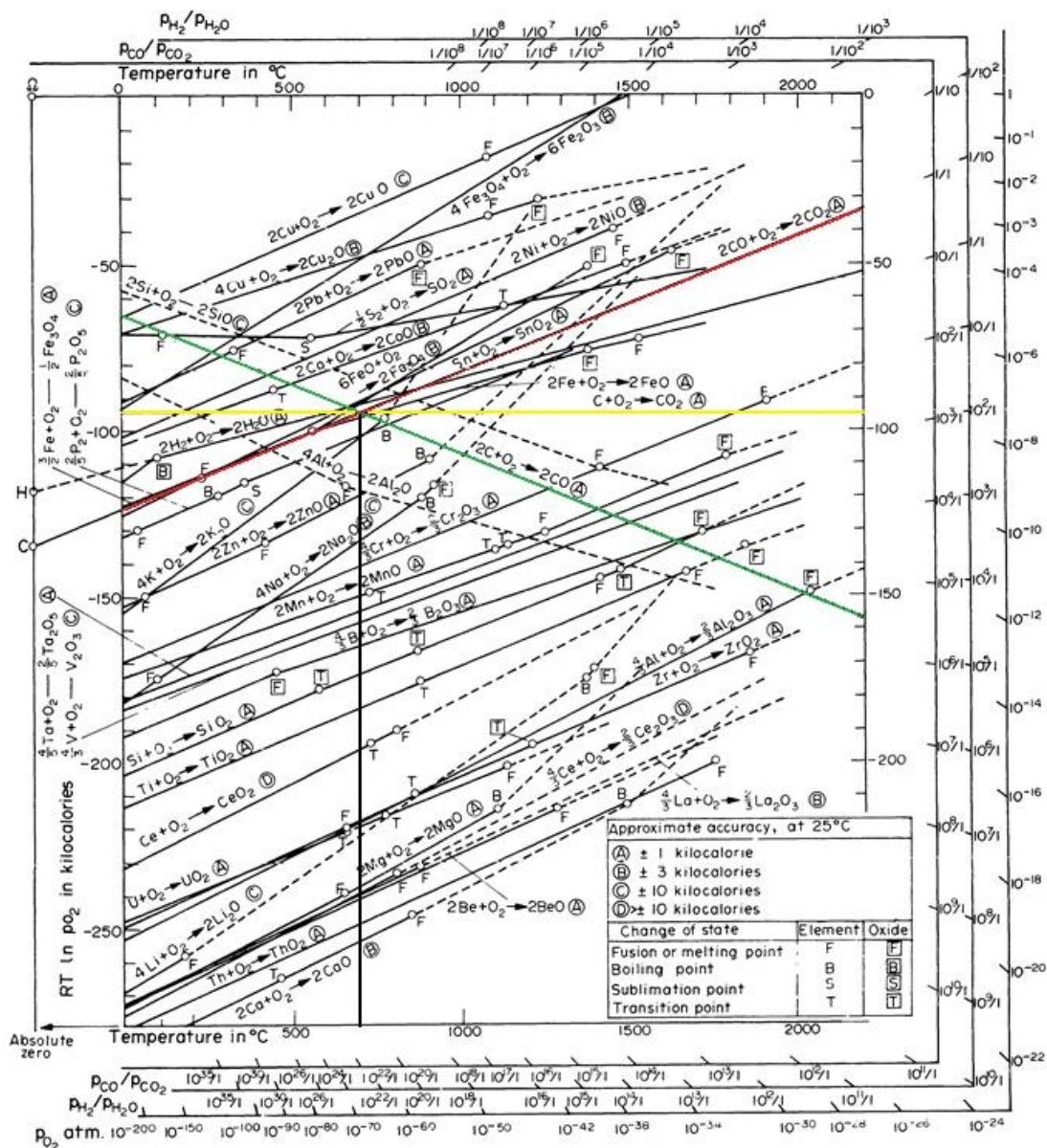
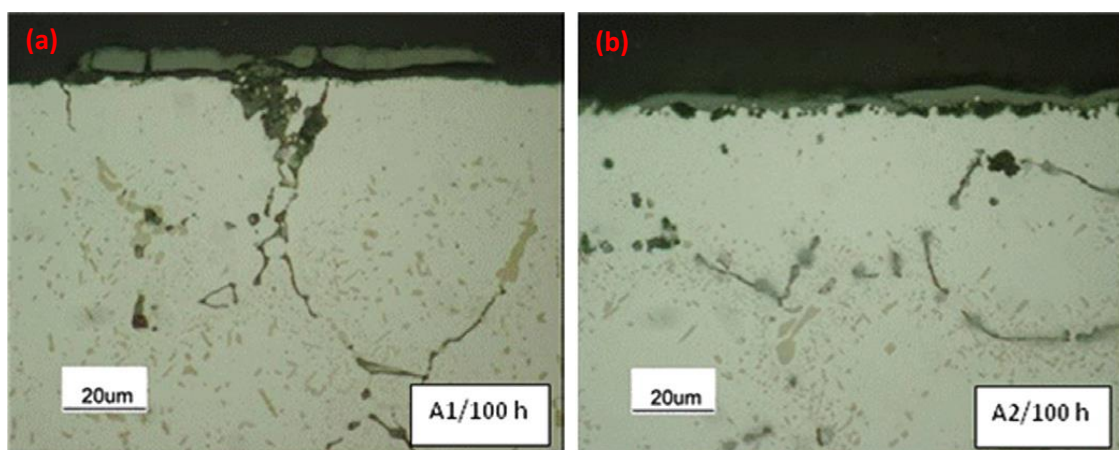


Figura 2.9 - Diagrama de Ellingham para óxidos (ACUÑA, 2012)

Num estudo feito por XU *et al.* (2008), duas amostras de aço HP40 modificadas com nióbio foram submetidas a uma mistura de gases CO – 4,3%CO₂ em temperaturas de 982 e 1080°C com uma pressão total de aproximadamente 1 atm, por 100 e 1000 horas. A principal diferença entre as ligas estava em seu teor de silício e manganês, enquanto a amostra da liga A1 apresentava 1,5% de Si em peso e 1,3% de Mn, a

amostra da liga A2 apresentava 0,6% de Si e 0,7% de Mn. Em ambas as ligas ocorreu o desprendimento parcial da camada passivadora durante o resfriamento e, devido a oxidação da liga, foi formada uma camada de óxido cuja composição mais externa era do espinel $MnCr_2O_4$, seguida por Cr_2O_3 e SiO_2 na camada mais interna. Segundo os autores, quanto maior o teor de Mn na liga maior é a quantidade de $MnCr_2O_4$ devido à rápida movimentação desse elemento através do Cr_2O_3 . A concentração de cromo na região subsuperficial diminui com o aumento da camada de óxido de cromo, levando até à dissolução de carbeto secundários ricos em cromo ($M_{23}C_6$) presentes nesta região.

Inicialmente acreditava-se que o maior teor de Si na amostra A1 iria ocasionar um crescimento mais rápido da camada de sílica, porém isso não ocorreu a $982^\circ C$. Com isso, os autores constataram que na amostra da liga A2, devido ao seu baixo teor de Si, ocorreu a formação mais rápida da sílica interna e em uma camada mais contínua, diminuindo assim a difusão do Cr e o crescimento do óxido. Como observado pelos autores e apresentado na Figura 2.10, ocorreu oxidação interna na região logo abaixo da superfície da liga, sendo a extensão e intensidade desse fenômeno é maior na amostra A1 do que na A2, uma vez que a primeira não foi capaz de produzir uma camada contínua e protetiva de SiO_2 .



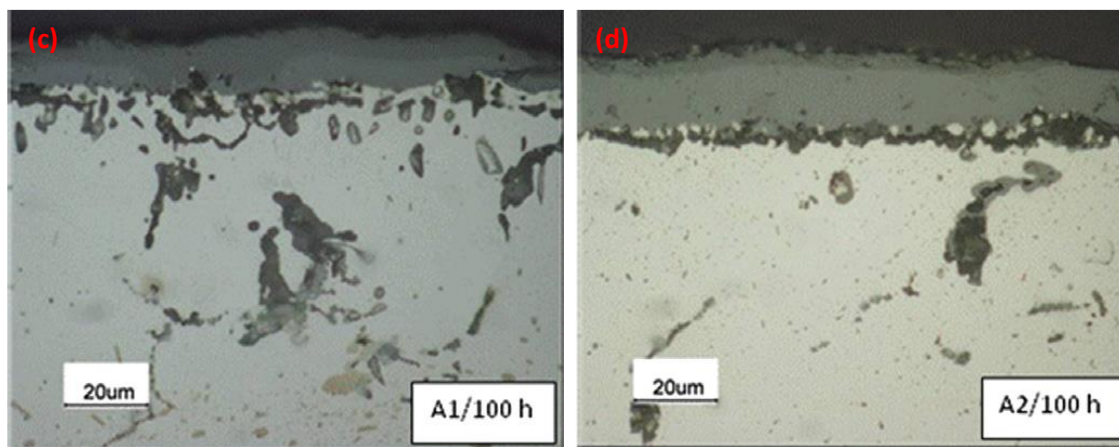


Figura 2.10 – Seção transversal da superfície das ligas a 982°C em (a) e (b) e a 1080°C em (c) e (d). Adaptado de XU *et al.* (2008)

Em um estudo feito por TEMPEST e WILD (1985) foram analisados os parâmetros que governam a formação e crescimento da camada de óxidos em uma liga de aço HK modificado com nióbio desde os estágios iniciais até longos períodos de oxidação e sob uma variedade de temperaturas. Em um ambiente com pressão maior que 1 atm de CO₂ e temperatura menor que 850°C a primeira camada de átomos a se formar na camada de óxidos é um espinel rico em ferro (FeCr₂O₄). Em seguida uma camada de óxido de cromo (Cr₂O₃) cresce linearmente com o tempo abaixo do espinel, por reação de redução em estado sólido, até que atinja uma certa espessura quando a difusão dos cátions começam a controlar a taxa de crescimento da camada de óxidos. Em temperaturas elevadas o espinel rico em ferro se transforma em um outro espinel de composição MnFe_xCr_{2-x}O₄, devido a incorporação de Mn.

2.4. Espectroscopia Vibracional

A espectroscopia é a interação de uma radiação eletromagnética com a matéria e um dos seus principais objetivos é determinar os níveis de energia dos átomos ou moléculas. Os espectros fornecem as transições energéticas (diferença de energia entre os níveis) e a partir dessas medidas é possível determinar as posições relativas dos níveis energéticos. Para o caso de moléculas, essas transições serão observadas em uma determinada região espectral dependendo do tipo de nível envolvido: eletrônico, vibracional ou rotacional. Geralmente na região do ultravioleta ou visível estão situadas as transições eletrônicas, na região do infravermelho estão as vibracionais enquanto que na região de micro-ondas estão as rotacionais, conforme mostrado na Figura 2.11. Cada tipo de espectroscopia tem sua própria tecnologia, visto que diferentes espectrômetros com elementos dispersivos e detectores apropriados são necessários para as diferentes regiões espectrais (SALA, 2008).

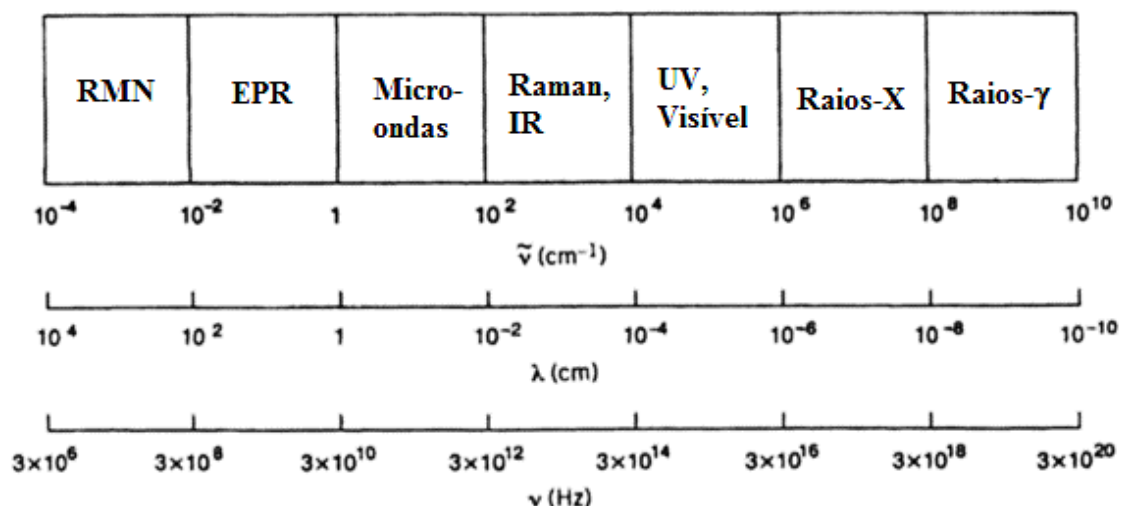


Figura 2.11 - Regiões do espectro eletromagnético e suas respectivas unidades de energia.
Adaptado de NAKAMOTO (2009)

A radiação eletromagnética é composta pelo campo elétrico e pelo campo magnético, que se propagam ortogonalmente entre si e em relação à direção de propagação da onda, como pode ser observado na Figura 2.12. A componente elétrica é que interage com a molécula e é responsável pela transição dos estados moleculares, sendo desconsiderado o efeito provocado pela componente magnética.

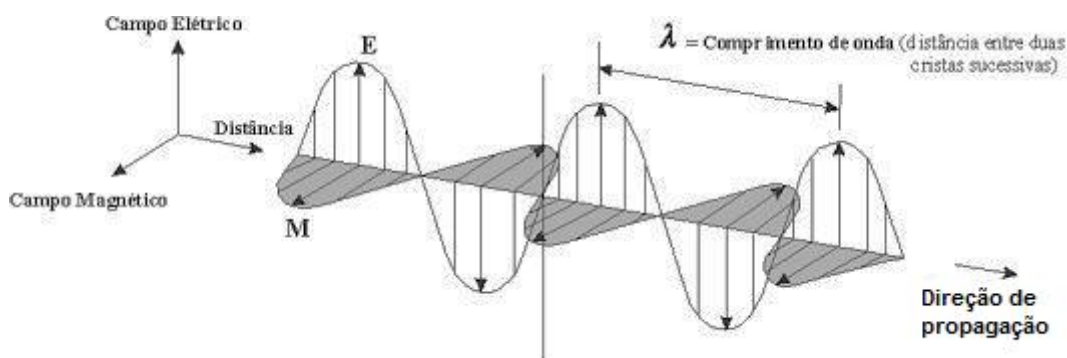


Figura 2.12 - Onda eletromagnética

As moléculas, compostas por dois ou mais átomos, podem interagir com a radiação eletromagnética e apresentar vibrações envolvendo suas ligações químicas, seja através do aumento da distância média das ligações (estiramento), ou através da deformação de ângulos específicos formados pelos átomos (deformação angular). Esse fenômeno pode ser entendido de maneira mais simples a partir do modelo do oscilador harmônico envolvendo um átomo de massa m , uma parede com massa maior que m , ligadas por uma mola comum com constante de força k , como observado na Figura 2.13

(a). A partir desse modelo, obtemos que a frequência de vibração (ν) dessa partícula é dada por:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (6)$$

Analisando o modelo apresentado na Figura 2.13 (b), composto por duas partículas de massa m_1 e m_2 , ligadas por uma mola de constante k (que nesse caso refere-se a ligação química entre dois átomos, que formam a molécula) pode-se obter que a frequência de vibração (ν) desse sistema é dada por:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (6)$$

Onde μ é a massa reduzida, dada por:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (7)$$

Uma vez que sabemos a frequência de oscilação de uma vibração molecular, podemos obter, a partir da equação de Planck ($E = h\nu$), qual é a energia referente a esse movimento (OLIVEIRA, 2001).

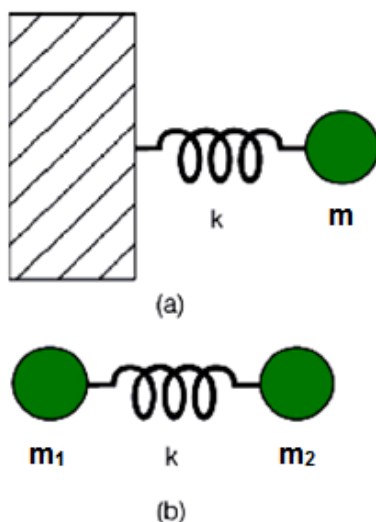


Figura 2.13 - Modelo do oscilador harmônico: (a) partícula de massa m ligada a uma parede de massa maior e (b) duas partículas de massa m_1 e m_2 ligadas entre si. Adaptado de OLIVEIRA (2001)

A espectroscopia vibracional apresenta como principais técnicas a absorção no infravermelho (IR) e o espalhamento Raman. Embora, em uma mesma frequência, um determinado modo vibracional possa aparecer tanto nos espectros de IR quanto no de

Raman, a intensidade será diferente em virtude do fenômeno físico que governa cada técnica (SALA, 2008). Por exemplo, para um modo vibracional ser ativo no infravermelho deve haver variação no momento de dipolo durante essa vibração, enquanto que para haver atividade no Raman deve haver variação da polarizabilidade da molécula durante a vibração. Além disso, o tipo de fonte de radiação incidente utilizada é diferente para as duas técnicas, sendo policromática para a do infravermelho e monocromática para a do Raman. A Tabela 2.5 mostra algumas das principais diferenças entre as técnicas de absorção no infravermelho e espalhamento Raman.

Tabela 2.5 - Características básicas das espectroscopias Raman e no IR. Adaptado de SOLOMON e LEVER (2006)

Parâmetro	Espectroscopia no IR	Espectroscopia Raman
Fenômeno Físico	Absorção da luz	Espalhamento inelástico de luz
Fonte de excitação	Radiação Infravermelha policromática	Radiação monocromática no UV, Visível ou IR próximo
Origem molecular	Momento de dipolo	Momento de dipolo induzido
Requisito para atividade vibracional	Mudança no momento de dipolo durante a vibração	Mudança na polarizabilidade durante a vibração
Medida da frequência vibracional	Absoluta: $\nu_{\text{vib.}} = \nu_{\text{IR}}$	Relativa a frequência de excitação: $\nu_{\text{vib.}} = \nu_{\text{exc.}} - \nu_{\text{esp.}}$
Moléculas inativas	Diatômicas homonucleares	Nenhuma

2.4.1. Espectroscopia no Infravermelho

Um espectro de infravermelho é normalmente obtido pela passagem de radiação através de uma amostra e é então determinado qual fração da radiação incidente é absorvida em uma determinada energia. A energia em que cada pico aparece no espectro de absorção corresponde a frequência de vibração de uma parte da molécula (KIRK-OTHEMER, 2005). Como resultado da absorção da radiação incidente a molécula é promovida para um estado vibracionalmente excitado (SALA, 2008), como pode ser observado na Figura 2.14.

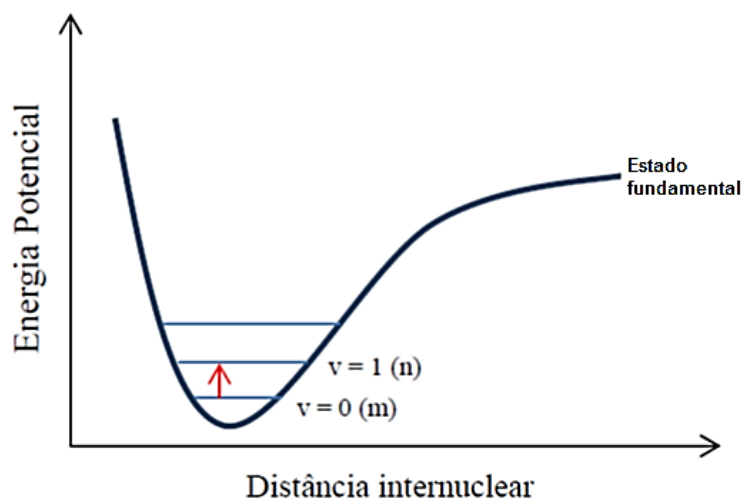


Figura 2.14 - Esquema da transição no infravermelho. Adaptado de SILVA (2013)

Para que esse fenômeno ocorra, é necessário que a energia do fóton incidente seja igual à diferença de energia (ΔE) entre os dois auto-estados vibracionais considerados, ou seja:

$$\Delta E = E_f - E_i = h\nu \quad (8)$$

Onde E_f e E_i são as energias final e inicial dos auto-estados vibracionais n e m , respectivamente, que se encontram no estado eletrônico fundamental, ν é a frequência da radiação eletromagnética e h é a constante de Planck.

Para que uma molécula absorva a radiação infravermelha o seu momento de dipolo deve oscilar com a mesma frequência do campo elétrico da radiação incidente (SALA, 2008). O momento de dipolo intrínseco (μ) de uma molécula é uma grandeza vetorial com orientação do centro de massa das cargas positivas para o de massas das cargas negativas e possui como módulo o produto das cargas (q) pela distância (r) entre elas, o que é matematicamente equivalente à:

$$\mu = qr \quad (9)$$

No caso de moléculas diatômicas a radiação será absorvida se esta possuir um momento de dipolo intrínseco diferente de zero e, no caso de poliatômicas, se apresentar ligações polarizadas (SILVA, 2013).

2.4.2. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica que usa uma fonte monocromática de luz cuja componente eletromagnética interage com a matéria através do seu campo elétrico, levando-a até um estado virtual, assim chamado por não corresponder a um auto-estado

da molécula (FARIA, SANTOS e GONÇALVES, 1997). Na verdade, o estado virtual é um auto-estado da entidade formada pela combinação da molécula e da radiação, que se origina da perturbação que a função de onda eletrônica da molécula sofre mediante interação com a radiação, a qual ocorre em uma escala de tempo curta o suficiente para que o fóton perca sua identidade e se torne indistinguível das energias cinética e potencial dos elétrons perturbados (SILVA, 2013). A molécula pode então ter sua energia relaxada de duas maneiras: retornando ao seu estado vibracional original, caracterizando assim o espalhamento elástico de luz ou espalhamento Rayleigh que é responsável pela coloração azul do céu, ou então retornar para um estado com diferente energia, caracterizando assim o espalhamento inelástico ou, espalhamento Raman. A Figura 2.15 mostra a esquematização do espalhamento Raman.

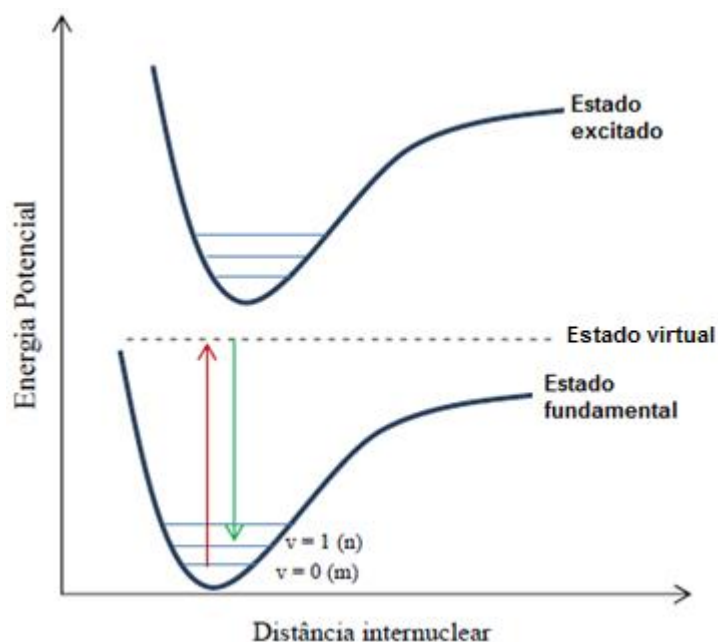


Figura 2.15 - Esquema do espalhamento Raman. Adaptado de SILVA (2013)

Esse espalhamento inelástico pode ter como resultado tanto um fóton de menor energia, quanto um fóton de maior energia do que aquele incidente. No primeiro caso, a radiação incidente encontra a molécula num estado fundamental e o fóton espalhado a deixa em um estado vibracionalmente excitado (espalhamento Raman na região Stokes). Já no segundo caso, devido à distribuição de Boltzmann, existe um número finito de moléculas que, nas condições ambientes, já estão vibracionalmente excitadas e quando a molécula retorna ao estado fundamental a partir de um estado virtual, um fóton com maior energia do que o fóton incidente é criado (espalhamento Raman na região Anti-Stokes) (FARIA, SANTOS e GONÇALVES, 1997). Devido à quantidade populacional de moléculas, em temperaturas normais, no estado excitado ser menor do

que no estado fundamental, a intensidade do espalhamento Raman na região Stokes é mais intensa do que na região Anti-Stokes. A Figura 2.16 mostra esses tipos de espalhamentos que a radiação incidente pode sofrer ao interagir com uma molécula.

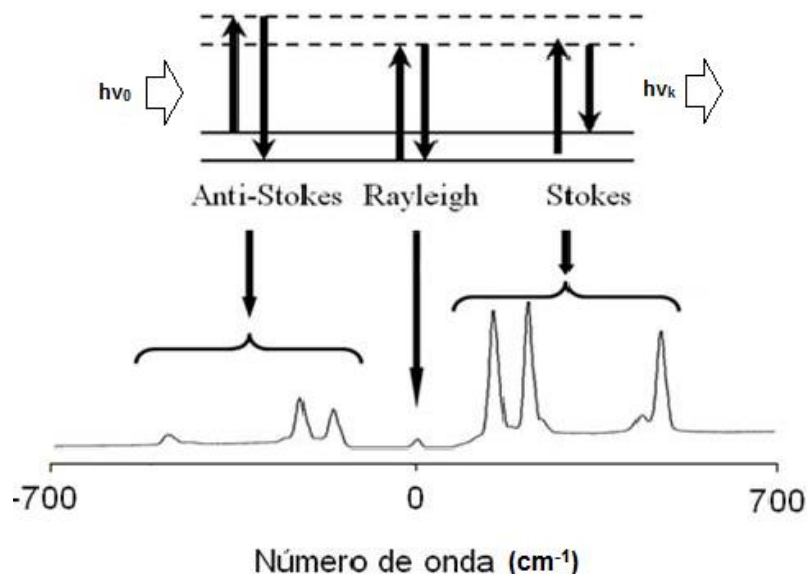


Figura 2.16 - Esquema geral representando o espalhamento da luz. As linhas contínuas são níveis de energia próprios da molécula estudada e as linhas tracejadas são os níveis virtuais, com tempo de vida curto ($\sim 10^{-15}$ s); $h\nu_0$ e $h\nu_k$ são, respectivamente, a energia da radiação incidente e a da radiação espalhada. Adaptado de FARIA (2011)

A energia de uma transição vibracional no espectro Raman é dada por:

$$\Delta E = h\nu_0 - h\nu_k = h(\nu_0 - \nu_k) \quad (10)$$

Onde ν_0 é a frequência de oscilação da radiação incidente e ν_k é a frequência da parcela espalhada após interação com a matéria. Essa diferença de energia entre a radiação incidente e a espalhada corresponde à energia com que as moléculas presentes na área estudada estão vibrando e essa frequência de vibração permite descobrir como os átomos estão ligados, ter informação sobre a geometria molecular, sobre como as espécies químicas presentes interagem entre si e com o ambiente, entre outras coisas.

Para que um modo de vibração seja ativo na espectroscopia Raman, deve ocorrer variação do momento de dipolo induzido (P) na molécula devido à ação do campo elétrico (E) da radiação incidente, uma vez que este é capaz de deformar a sua nuvem eletrônica. Matematicamente:

$$P = \alpha E \quad (11)$$

Onde α é a polarizabilidade, uma propriedade intrínseca da molécula e uma constante que estabelece uma relação linear entre o momento de dipolo induzido e o campo elétrico. Pode-se perceber então que os espectros Raman têm origem completamente diferente dos espectros de infravermelho, apesar de as técnicas serem de natureza complementar.

A espectroscopia Raman ainda permite que seja a técnica seja combinada com a de microscopia ótica convencional no qual a objetiva serve tanto para focalizar o feixe de radiação incidente na amostra quanto para coletar a radiação que é espalhada por ela, tendo assim a Microscopia Raman confocal, a qual permite o estudo de áreas de até $1\mu\text{m}$ de diâmetro, Figura 2.17.

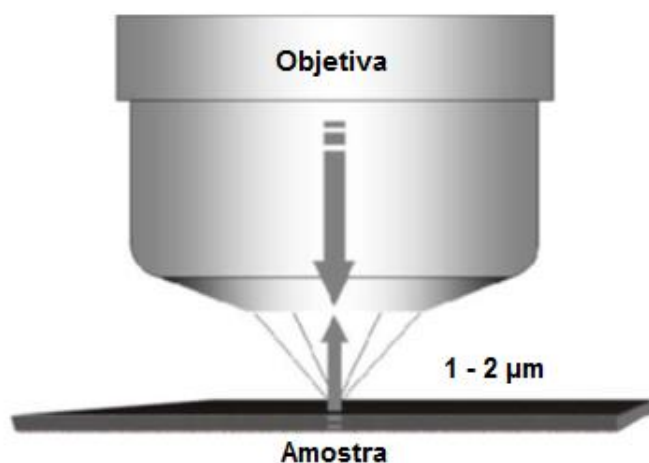


Figura 2.17 - Esquema da microscopia Raman. Adaptado de FARIA (2011)

2.4.2.1. Estudos Raman de aços inoxidáveis austeníticos

Foram encontrados alguns estudos utilizando a espectroscopia Raman na avaliação da camada de óxidos de aços inoxidáveis austeníticos. Estes serão importantes para analisar e entender os resultados obtidos no presente trabalho.

GARDINER *et al.* (1986) analisaram, por microscopia Raman, o perfil da camada de óxido de um aço HK modificado com nióbio que foi formada após o material sofrer uma pré-oxidação, seguido de uma oxidação cíclica por 306 h. A camada formada apresenta uma espessura entre $20\text{-}40\mu\text{m}$. A Figura 2.18 (a) mostra o espectro Raman do perfil obtido em intervalos de $4\mu\text{m}$ através da camada de óxido. Os autores observaram que a camada mais próxima da interface metal-óxido é composta por óxido de cromo (Cr_2O_3). Essa camada é progressivamente substituída por uma camada mais externa de espinel MnCr_2O_4 .

Os autores então avaliaram a influência da adição de um traço, uma quantidade mínima, de cério na evolução dessa camada. Nesse caso, os ciclos de oxidação levaram a formação de uma camada de óxido mais fina do que a anterior. O espectro dessa avaliação é apresentado na Figura 2.18 (b) e mostra que apenas a camada externa entre 1-2 μm é composta por espinel $\text{MnCr}_2\text{O}_4\text{-(FeNiCr)O}_4$.

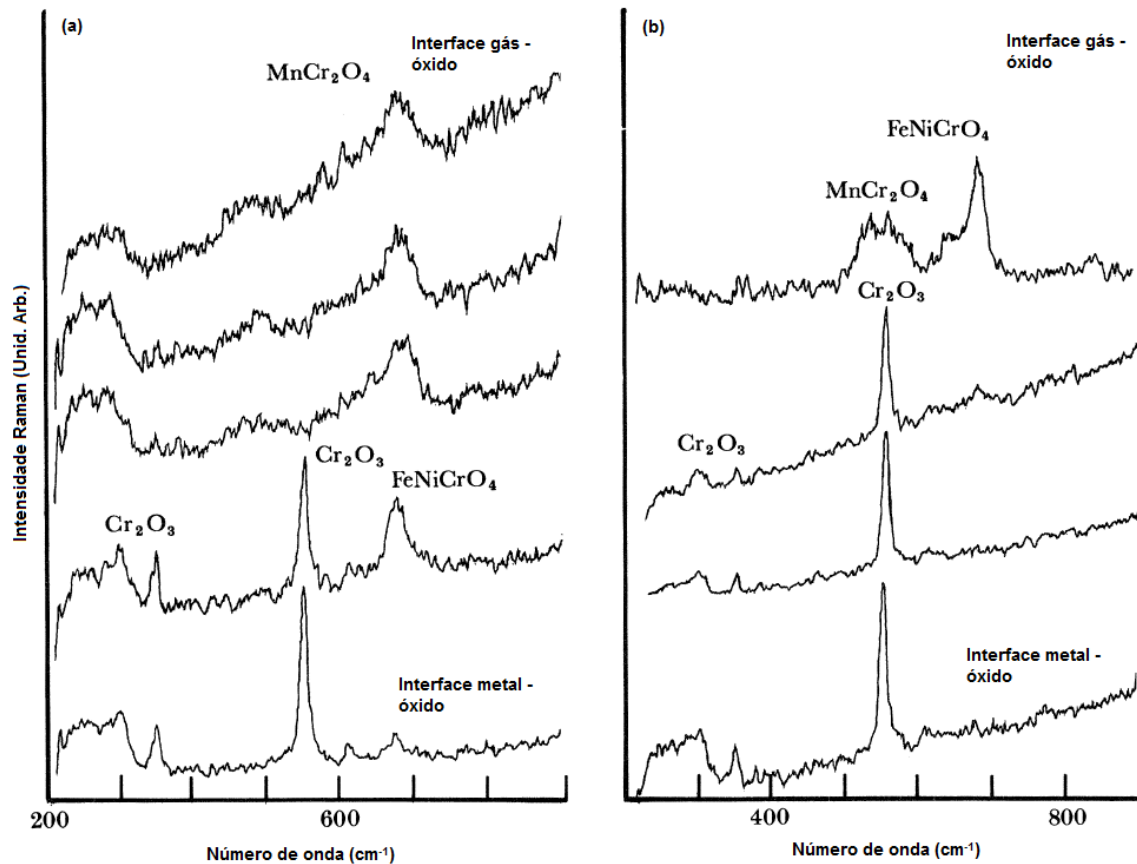


Figura 2.18 - Espectro Raman obtido em passos com intervalos de 4 m através (a) da camada de óxido da amostra de aço HK modificada com nióbio e (b) HK modificada com nióbio e contendo cério, mostrando a composição química de cada ponto. Adaptado de GARDINER, BOWDEN e GRAVES (1986)

ENGLAND *et al.* (1986) estudaram a diferença na composição da camada de óxidos formada em um aço inoxidável austenítico modificado com nióbio (20Cr-25Ni-Nb) durante oxidação por 25 h sob temperaturas entre 600 e 950°C e após 1000h sob 825°C, em um ambiente contendo apenas CO₂ e em outro CO₂ + 4%CO + 300 vpm CH₄ + 300 vpm H₂O + 400 vpm H₂. Foram obtidos espectros Raman, apresentados nas Figuras 2.19 e 2.20, e as bandas presentes neles foram comparadas com as posições das bandas dos óxidos mais relevantes encontradas na literatura.

O principal padrão que foi observado é que todas as camadas contêm óxidos a base de ferro e esses foram os principais componentes identificados que foram

formados em 600 e 700°C. Nas camadas formadas sob o gás de composição mista, o óxido foi um espinel a base de ferro, enquanto que sob o gás CO₂ camadas de Fe₂O₃ foram mais predominantes e também estiveram presentes em temperaturas mais altas, provavelmente em conjunto com um espinel a base de ferro mais dominante. A composição desse espinel não pode ser especificada exatamente, mas segundo os autores é provável que seja Fe(Fe_xCr_{2-x}O₄). Nas temperaturas a partir de 800°C ocorre um alargamento da banda presente em aproximadamente 620 cm⁻¹ e surge uma banda larga em torno de 500 cm⁻¹ sugerindo que ou a composição do espinel foi sendo modificada com o aumento da incorporação de manganês ou o espinel MnCr₂O₄ foi formado em conjunto com o espinel a base de ferro. De acordo com os autores, é provável também que a composição da camada de espinel varie na direção da espessura com o enriquecimento de Mn aumentando com a distância da interface do gás. Foi identificada também camadas de Cr₂O₃, formadas nos dois meios e em temperaturas a partir de 800°C, em camadas separadas abaixo da camada de espinel mais externa. A banda presente em aproximadamente 760 cm⁻¹ não foi atribuída pelos autores.

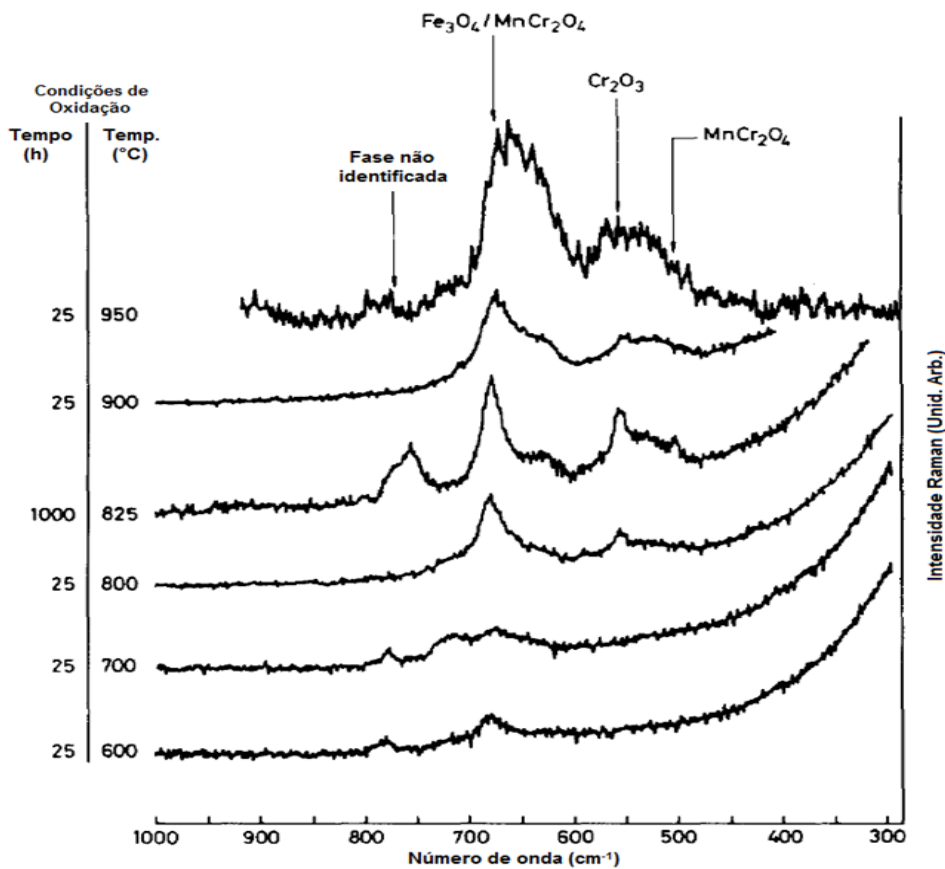


Figura 2.19 - Espectros Raman obtidos em diferentes condições de oxidação num meio contendo gás de composição CO₂ + 4%CO + 300 vpm CH₄ + 300 vpm H₂O + 400 vpm H₂.

Adaptado de ENGLAND *et al.* (1986)

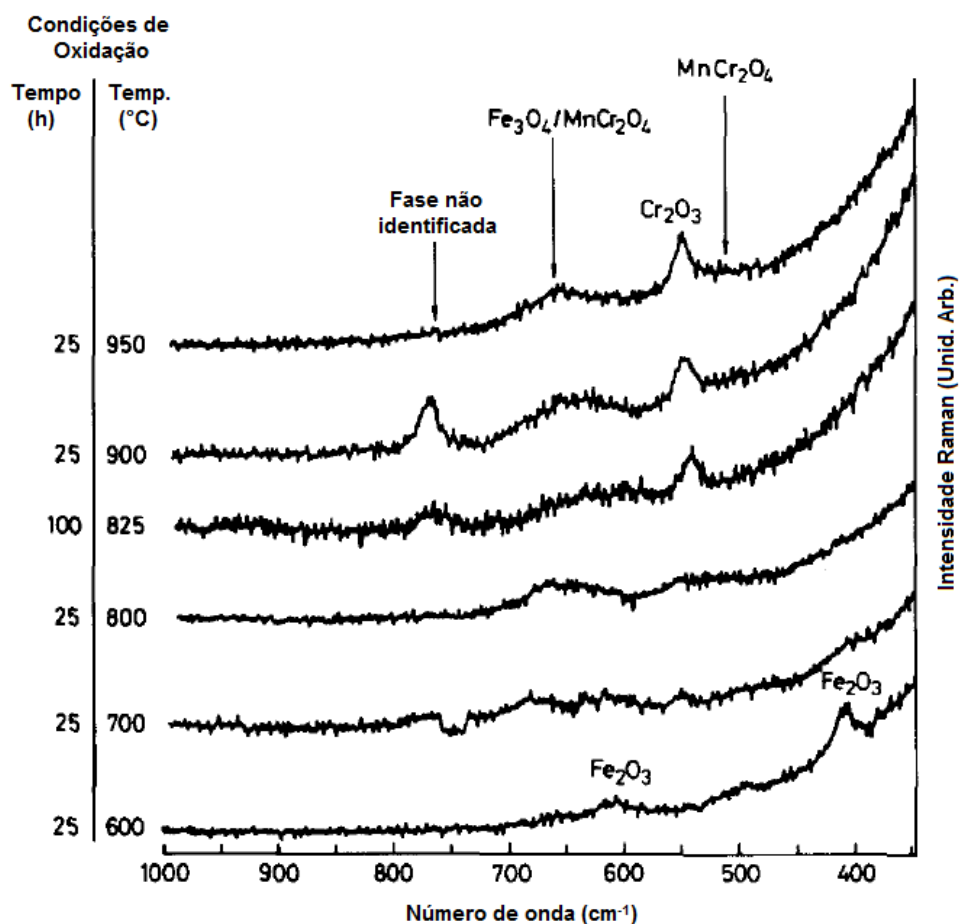


Figura 2.20 - Espectros Raman obtidos em diferentes condições de oxidação num meio contendo gás CO₂. Adaptado de ENGLAND *et al.* (1986)

Em sua tese de doutorado HOSTERMAN (2011) apresentou espectros Raman padrões de óxidos sintéticos dos quais alguns, apresentados nas Figuras 2.21-26, que foram usados como base para comparação dos resultados obtidos no presente trabalho e identificação das espécies analisadas.

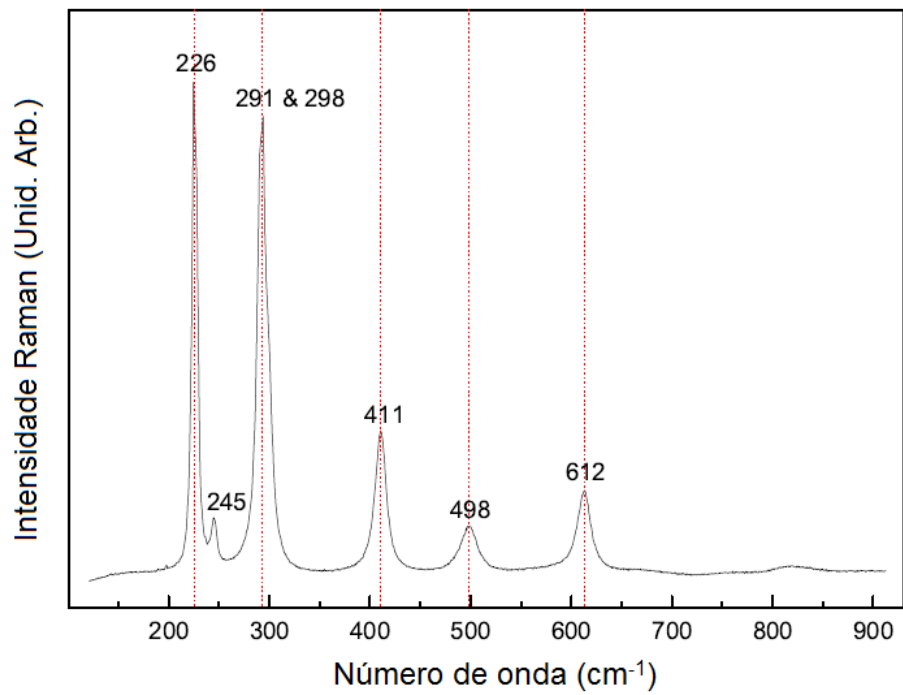


Figura 2.21 - Espectro Raman da Hematita (Fe₂O₃). Adaptado de HOSTERMAN (2011)

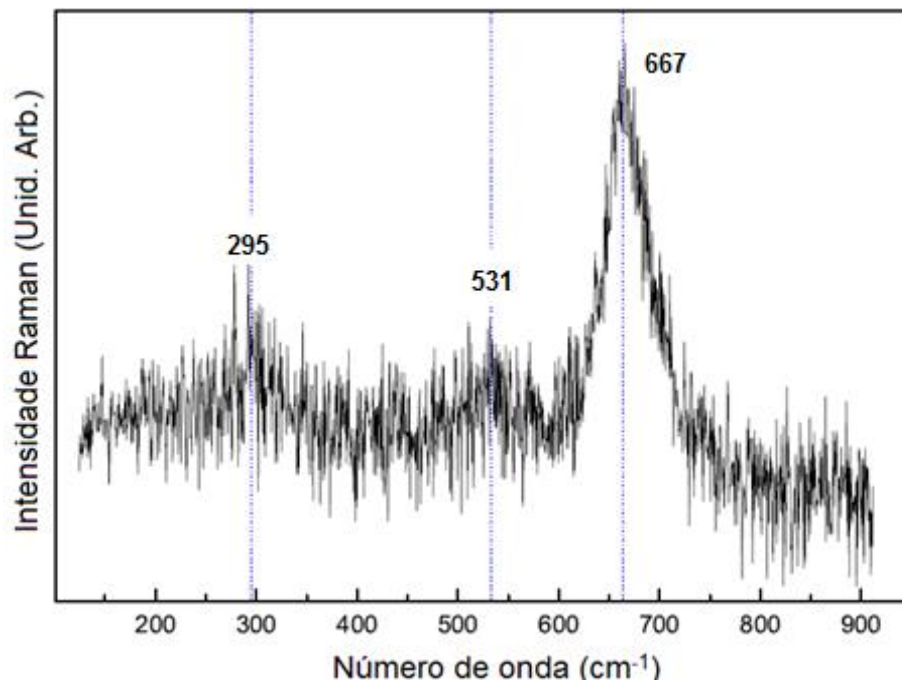


Figura 2.22 - Espectro Raman da Magnetita (Fe₃O₄). Adaptado de HOSTERMAN (2011)

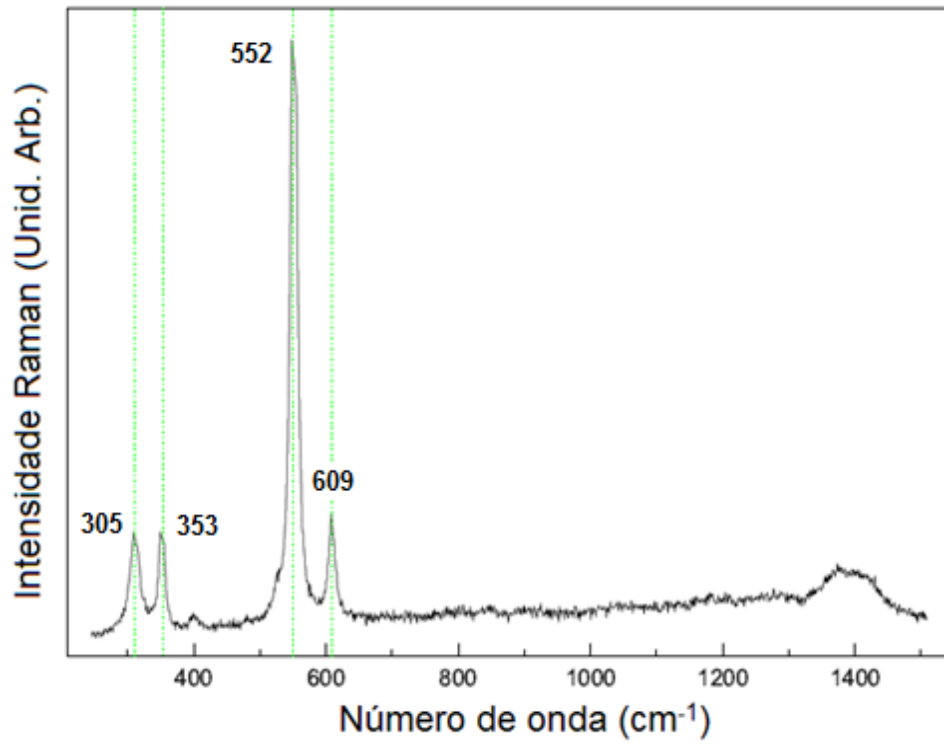


Figura 2.23 - Espectro Raman do óxido de cromo (Cr₂O₃). Adaptado de HOSTERMAN (2011)

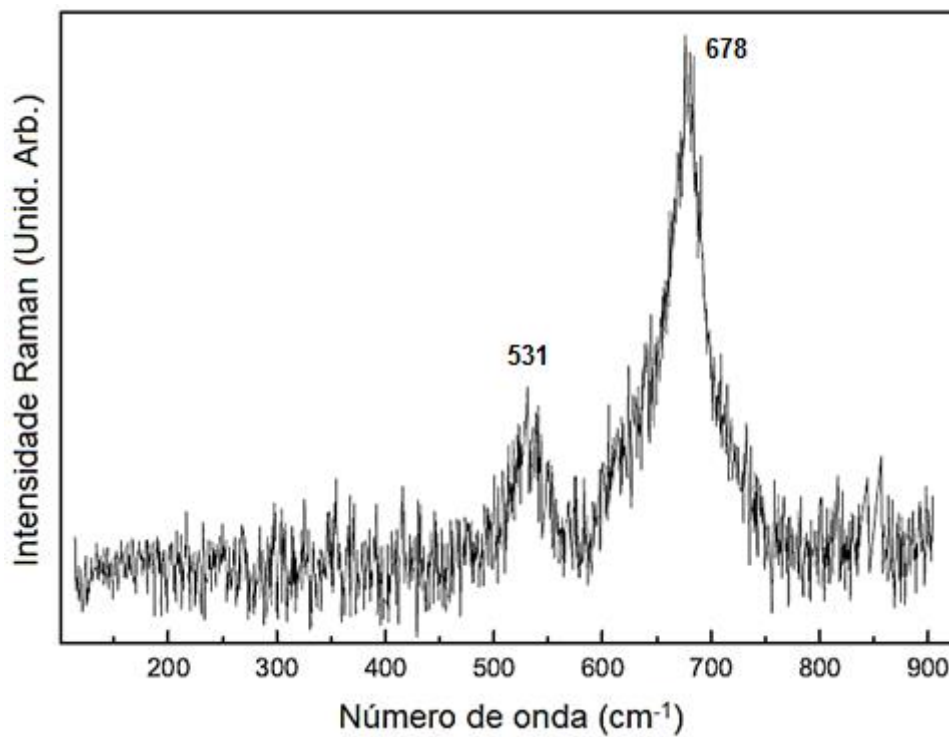


Figura 2.24 - Espectro Raman do espinel FeCr₂O₄. Adaptado de HOSTERMAN (2011)

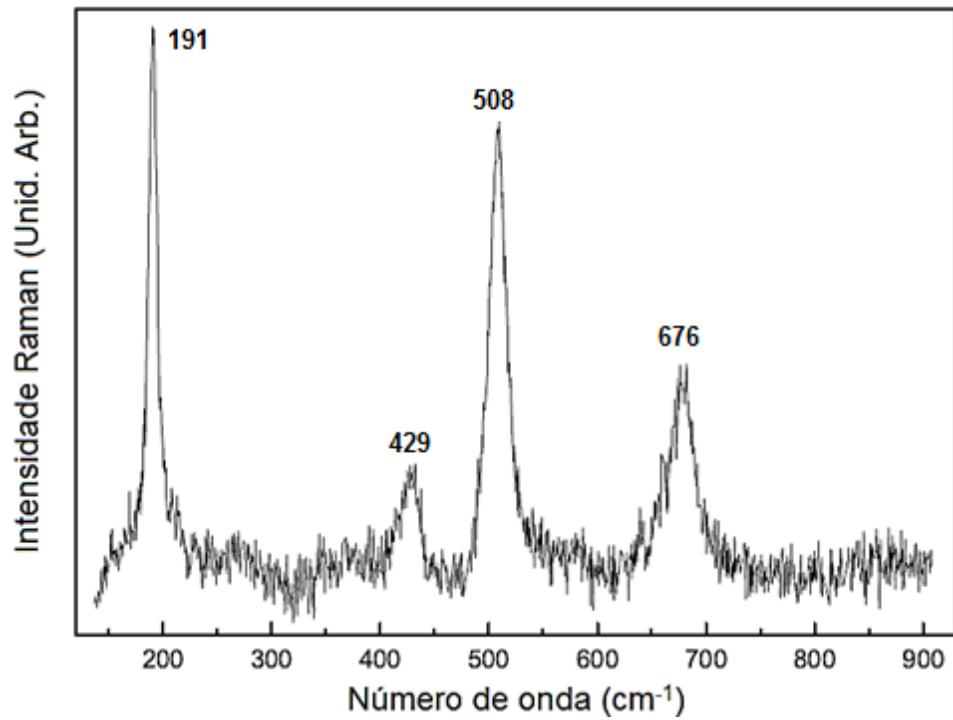


Figura 2.25 - Espectro Raman do espinel NiCr_2O_4 . Adaptado de HOSTERMAN (2011)

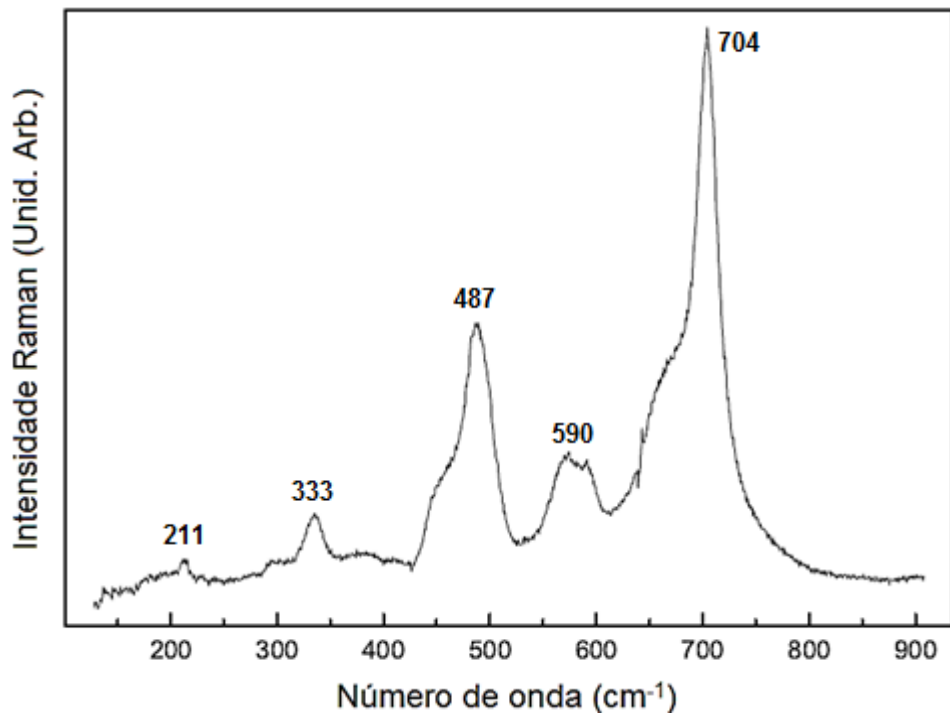


Figura 2.26 - Espectro Raman do espinel NiFe_2O_4 . Adaptado de HOSTERMAN (2011)

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

As amostras utilizadas no presente trabalho foram obtidas de uma mesma coluna de forno de reforma submetidas a diferentes temperaturas de operação e com 70.000 horas de tempo em serviço. O forno é composto por nove harpas distribuídas paralelamente, cada uma contendo 44 tubos reformadores, no qual ocorre a reação de obtenção do hidrogênio a partir de hidrocarbonetos e vapor d'água a altas temperaturas e em presença de catalisador, e um *riser*, rodeadas por duas fileiras de queimadores, responsáveis por fornecer calor aos tubos catalisadores, dispostos no teto. Na Figura 3.1 é indicada a posição do tubo analisado.

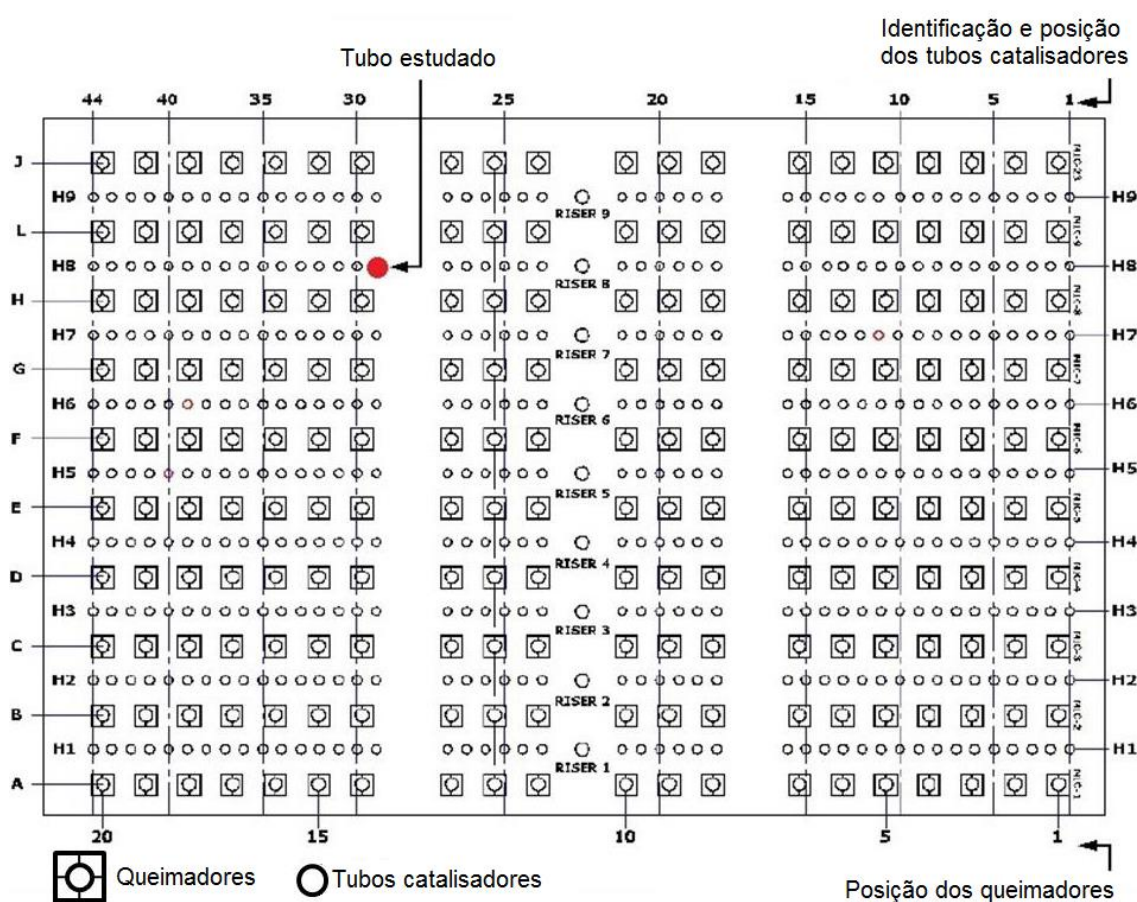


Figura 3.1 - Posição do tubo analisado dentro do forno de reforma. Adaptado de QUEIROZ (2012)

O material desse tubo é um aço HP modificado ao nióbio, com diâmetro externo de 112,7 mm e interno de 91,3 mm e com uma espessura nominal de parede de 10,7 mm (QUEIROZ, 2012).

As alterações na morfologia dos carbetos devido a exposição prolongada de temperatura são as mudanças microestruturais inicialmente apresentadas. Apesar de o

tempo ter uma forte influência nessa alteração, a variável mais importante é a temperatura de operação, uma vez que as microestruturas resultantes podem estar estreitamente correlacionadas com a temperatura de serviço (SILVEIRA e MAY, 2006). A altura em que cada amostra se encontra no tubo estudado e seu respectivo estado de envelhecimento é especificado na Figura 3.2.

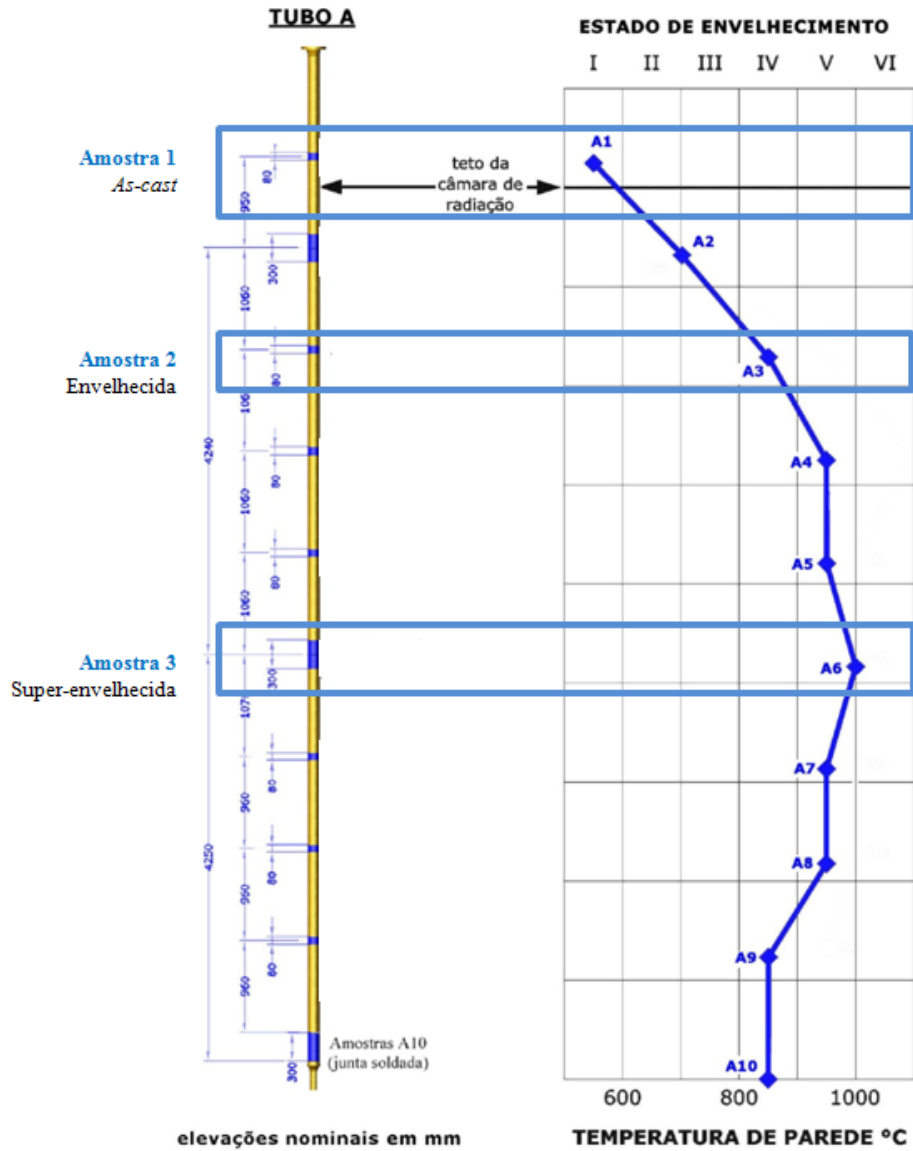


Figura 3.2 - Posição das amostras analisadas. Adaptado de QUEIROZ (2012)

As amostras 1, 2 e 3 foram classificadas, respectivamente, como *as-cast*, envelhecida e superenvelhecida, correspondendo aos estados de envelhecimento I, IV e V, de acordo com o que foi descrito no item 2.2.2. Os corpos de prova utilizados na caracterização por espectroscopia Raman foram retirados de segmentos de tubos provenientes de um forno de reforma e são apresentados na Figura 3.3. Foram feitos dois cortes transversais de cada amostra ao longo da espessura a partir da parede

externa. Um dos cortes de cada amostra retirada foi embutido transversalmente a frio com resina epóxi com o objetivo de se obter uma vista lateral da camada de óxido. As amostras embutidas e não embutidas utilizadas no presente trabalho são apresentadas na Figura 3.4.



Figura 3.3 - Tubos dos quais foram obtidos os cortes estudados. Adaptado de CORREA (2013)

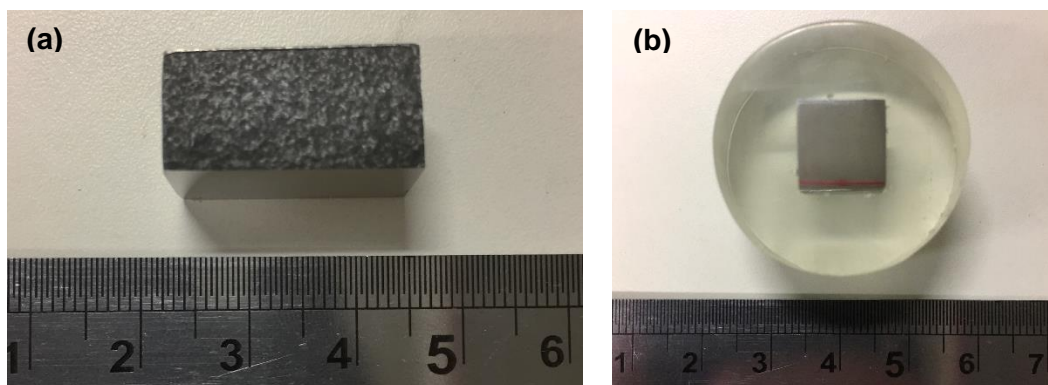


Figura 3.4 – Amostra Super-envelhecida (a) não embutida e (b) embutida

A camada de óxido das amostras 1, 2 e 3 não embutida foram analisadas por microscopia Raman fazendo com que o feixe do laser incidisse pelo topo, conforme o esquema apresentado na Figura 3.5(a). Já as amostras 1, 2 e 3 que foram embutidas tiveram suas respectivas camadas de óxido analisadas por perfil, conforme o esquema apresentado na Figura 3.5(b). A região “*bulk*” apenas da amostra 1 (estado de envelhecimento I) não embutida foi analisada também como tentativa de estudar a matriz austenítica desse material e os carbeto nela presentes.

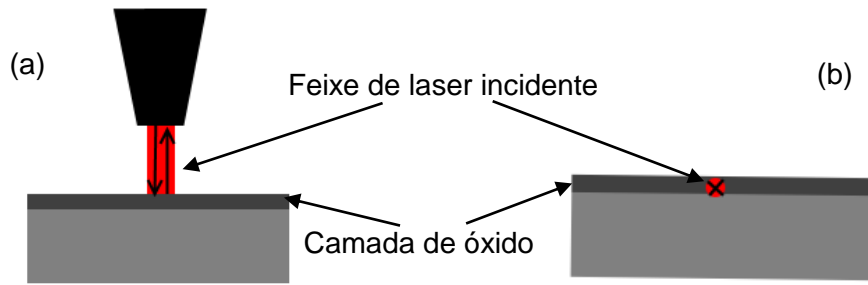


Figura 3.5 – Esquema para o ensaio Raman de topo (a) e de perfil (b)

Com o objetivo de estudar o carbeto de nióbio presente microestrutura do aço HP foi comprada do fabricante Goodfellow uma amostra sintética em pó desse carbeto com pureza de 99%. As partículas apresentavam um tamanho máximo de 45 μm . Uma pequena quantidade desse pó foi compactada e analisada por microscopia Raman para comparação com o espectro obtido com aquele encontrado na literatura e com o carbeto de nióbio presente na matriz austenítica dos aços HP.

3.2. Microscópio Raman

Os espectros estudados no presente trabalho foram obtidos a partir de um microscópio Raman confocal, mostrado na Figura 3.6, modelo SENTERRA, da marca Bruker, equipado com duas grades de difração e detector CCD usando como fonte de excitação a linha de 532 nm e 785 nm e objetivas da marca Olympus de 50x e 100x (“*long-working distance*”) de aumento.

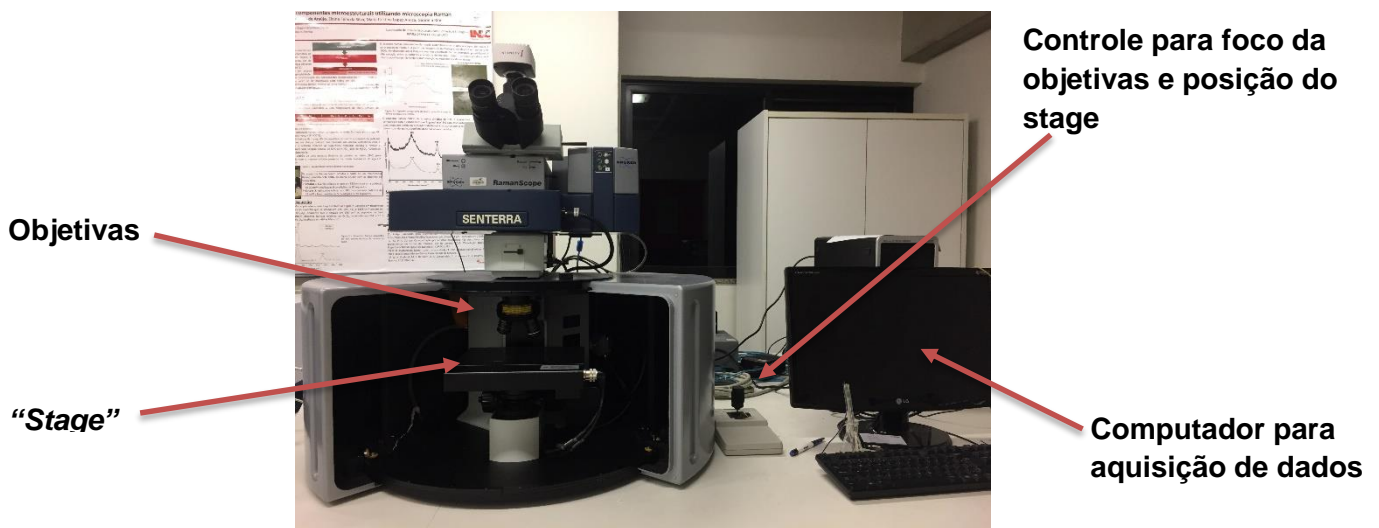


Figura 3.6 - Microscópio Raman utilizado para caracterização

A abertura da fenda utilizada foi de 50x1000 μm com uma resolução de 3-5 cm^{-1} . A potência de laser usada foi de 20 mW para a linha de 532 nm e 25 mW para a de 785

nm. A região espectral selecionada foi de 80-2640 cm^{-1} na qual estão presentes as principais bandas de interesse dos compostos metálicos.

3.3. Tratamento dos dados

Os espectros Raman que foram obtidos no equipamento descrito no item acima tiveram suas linhas bases corrigidas e foram normalizados utilizando o software OMNIC, versão 7.3 e em seguida foram plotados e suavizados utilizando o Origin 8.1. O objetivo desses tratamentos é tentar diminuir a quantidade de ruído dos sinais obtidos pelo espalhamento Raman e assim seja possível melhor interpretá-los.

3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de MEV apresentadas nesse trabalho foram obtidas nos equipamentos Zeiss DSM 940, localizado no Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica e Microanálise do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFRJ, e Zeiss EVO MA 25, localizado no Laboratório de Ensaios Não-Destrutivos, Corrosão e Soldagem, apresentados nas Figuras 3.7 e 3.8 respectivamente. As amostras foram lixadas utilizando-se lixas de 220, 320, 420, 600, e 1200 e entre cada troca de lixa a amostra era lavada em água corrente e girada em 90° até que os traços da lixa anterior tivessem desaparecido. Em seguida as amostras foram polidas utilizando um pano de 1 μm embebido em álcool e com uma leve camada de pasta abrasiva de diamante. Ao final elas foram lavadas utilizando-se um algodão com detergente e água e em seguida com acetona para então ser secada com ar comprimido. As imagens MEV foram obtidas utilizando a técnica de elétrons retroespalhados, pois através dela temos um melhor contraste entre as fases enquanto que a técnica de elétrons secundários fornece mais informações a respeito da topografia da superfície que está sendo analisada.

Para identificação das fases foi utilizado o EDS NORAN System Six 200, também instalado no Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica e Microanálise.



Figura 3.7 - Equipamento MEV Zeiss DSM 940 utilizado (CORREA, 2013)



Figura 3.8 - Equipamento Zeiss EVO MA 25 utilizado

3.5. Ataque eletrolítico

Uma amostra lixada e polida está pronta para o exame macro ou microscópico desde que os seus elementos estruturais possam ser distinguidos uns dos outros, através da diferenciação de cor, relevo, falhas estruturais como trincas, poros, etc. Ao incidir a luz sobre a superfície metálica polida há uma reflexão uniforme, de modo que se faz necessário um contraste para distinguirem-se os detalhes de sua estrutura.

Com o objetivo de estudar o centro de parede (*“bulk”*) do material, melhorar o contraste entre as fases presentes observadas no microscópio Raman e diminuir a reflexividade dessa região, foi realizado um ataque eletrolítico. Utilizou-se para isso uma solução aquosa de 63% de H_3PO_4 e 15% de H_2SO_4 e uma corrente de 5V. A amostra foi atacada durante 5 segundos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Análise Raman do carbeto de Nióbio

O espectro Raman obtido para a amostra sintética de carbeto de nióbio com 99% de pureza é apresentada na Figura 4.1. Para a obtenção desse espectro foram realizadas 5 co-adições de 10 segundos utilizando como fonte de excitação a linha de 785 nm e uma potência de laser de 25 mW.

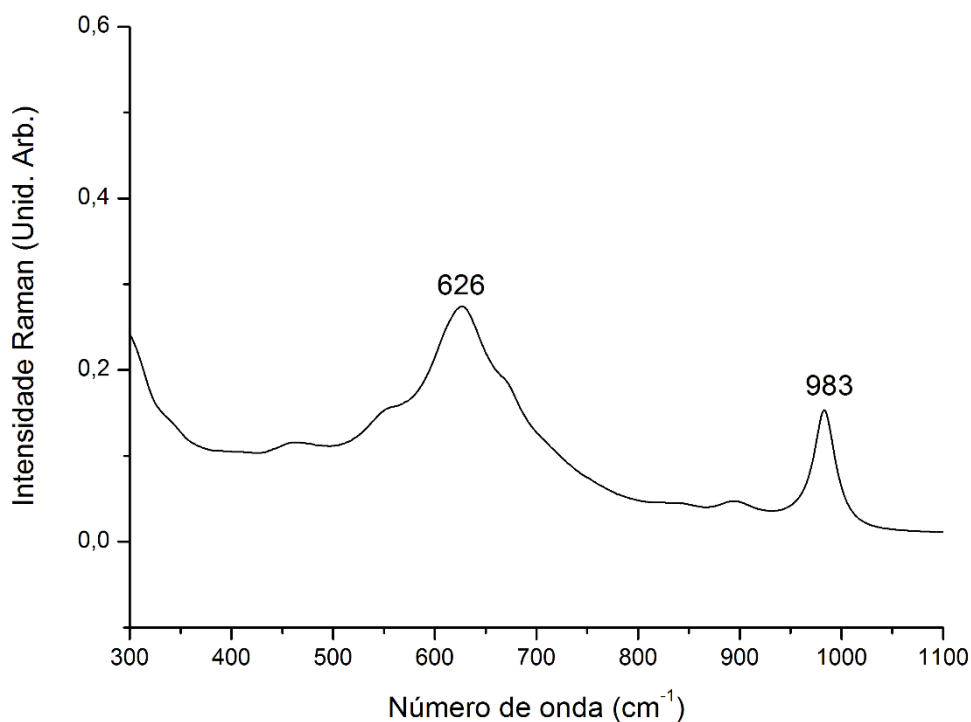


Figura 4.1 - Espectro Raman obtida para o carbeto de nióbio

Uma análise do carbeto de nióbio feita por espectroscopia Raman foi reportada por ENGLAND *et al.* (1986), e, de acordo com o espectro desse componente, ele apresenta bandas com números de onda em 623 cm⁻¹ (mais intenso) e em 982 cm⁻¹. Observou-se então que o resultado obtido está de acordo com o que foi relatado pelos autores, conforme mostrado na Figura 4.2. Esse resultado demonstra a confiabilidade das medidas obtidas nesse trabalho e que serão apresentadas nos próximos itens desta sessão.

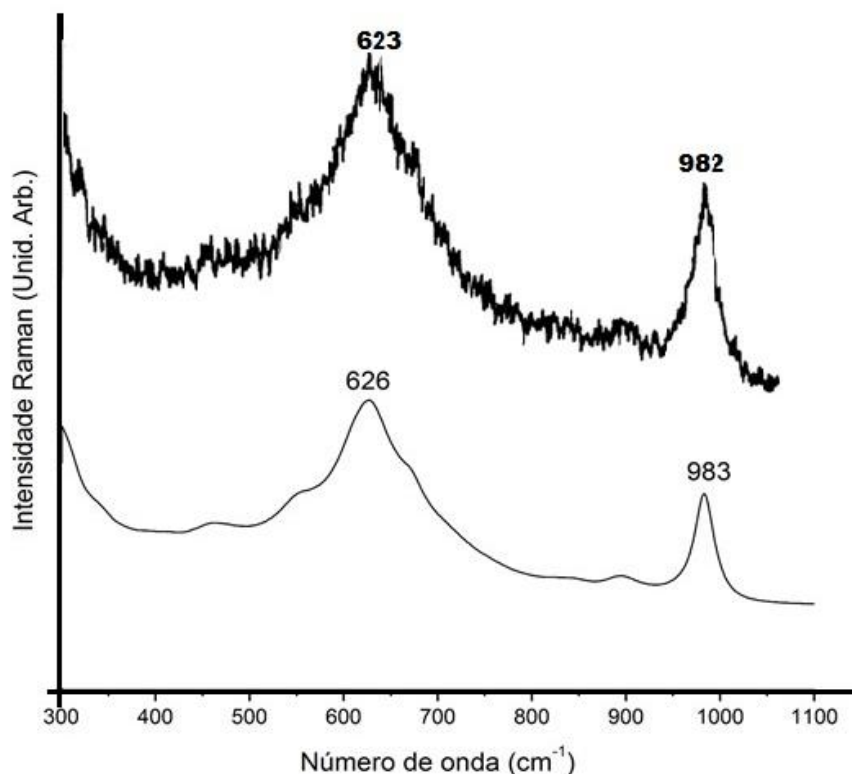


Figura 4.2 - Espectro para o NbC apresentado por ENGLAND *et al.* (1986) (superior) e obtido no presente trabalho (inferior)

4.2. Análise da região “*bulk*” do aço HP modificado ao Nióbio

Antes de realizar o ataque eletrolítico, tentou-se estudar as regiões do “*bulk*” da Amostra 1 (estado de envelhecimento I) que, quando observadas pelo microscópio, fossem visualmente distintas, sugerindo assim, corresponderem a compostos distintos. A amostra foi lixada e polida, como descrito no item 3.4, e então foi realizado ensaio Raman em três regiões, escolhidas aleatoriamente, apresentadas na Figura 4.3, e os respectivos espectros são mostrados na Figura 4.4.

O resultado mostra que as três regiões, além de apresentarem diferença de coloração e contraste entre si, apresentam diferentes espectros confirmando então que corresponderem a compostos distintos. As bandas detectadas não foram destacadas, pois a identificação específica de cada componente não era o objetivo dessa etapa do estudo.

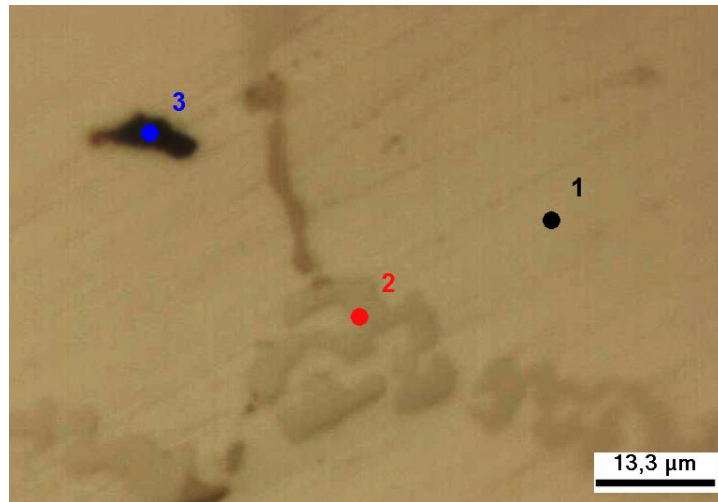


Figura 4.3 - Imagem de microscopia obtida com objetiva de 100x das três regiões que foram analisadas pela técnica Raman

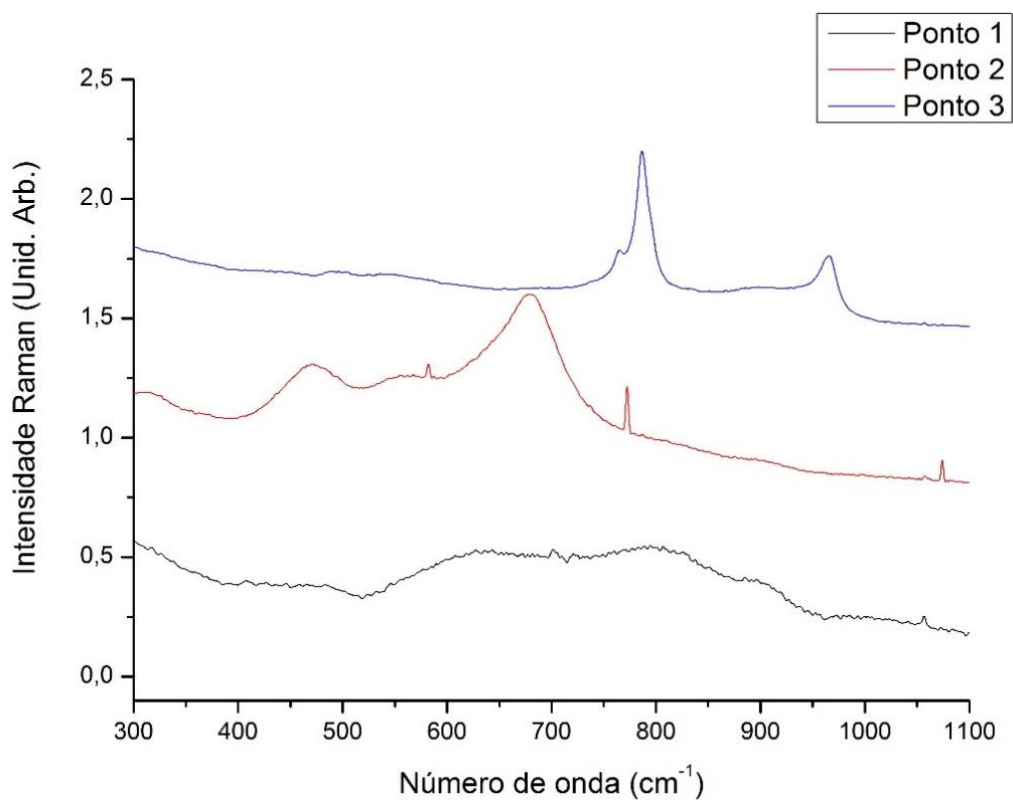


Figura 4.4 - Espectros Raman obtidos das regiões mostradas na figura anterior

Durante o ataque eletrolítico alguns grãos e fases serão mais atacados pelo reagente do que outros, isso faz com que cada um destes reflita a luz de maneira diferente de seus vizinhos. Esse efeito realça os contornos de grão e dá diferentes tonalidades às fases permitindo a identificação das mesmas no microscópio. Não foi encontrado na literatura nenhum estudo se haveria alguma influência do ataque químico

na matriz de um aço no ensaio de espectroscopia Raman, então foi realizado um ataque eletrolítico no “*bulk*” da Amostra 1.

Após o ataque foi observado, como esperado, uma melhora no contraste entre a matriz e as fases presentes nela, conforme Figura 4.5. Porém, como pode ser observado na Figura 4.6, os espectros Raman obtidos para as três regiões visivelmente distintas do “*bulk*” do material apresentaram um aspecto similar entre si, não sendo capaz de diferenciar as espécies analisadas. Essa perda de informação pode ser justificada pela possível formação de um filme fino criado pelo ataque na superfície do “*bulk*” que foi capaz de ser detectado pela técnica de Microscopia Raman. Mais uma vez as bandas detectadas não foram destacadas pois a identificação específica de cada componente não era o objetivo dessa etapa do estudo, mas sim a influência do ataque eletrolítico no ensaio Raman.

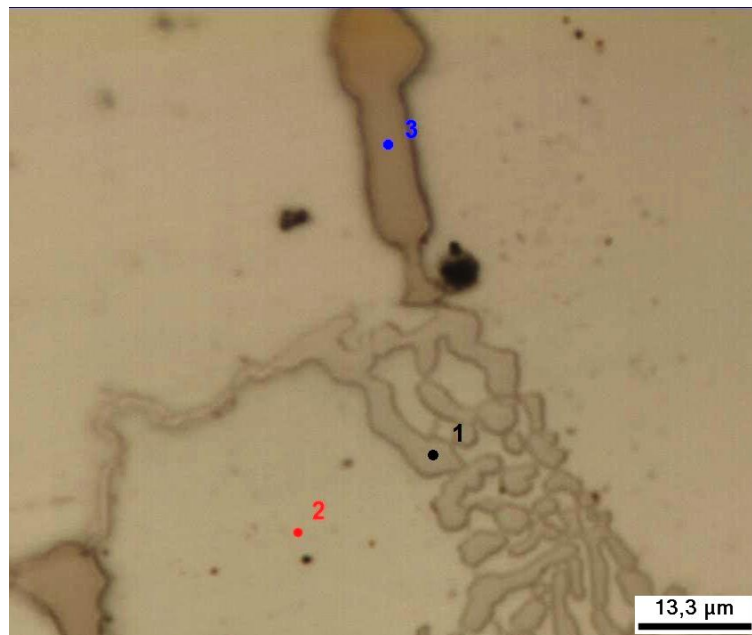


Figura 4.5 - Imagem de microscopia obtida com objetiva de 100x das três regiões, após o ataque eletrolítico que foram analisadas pela técnica Raman

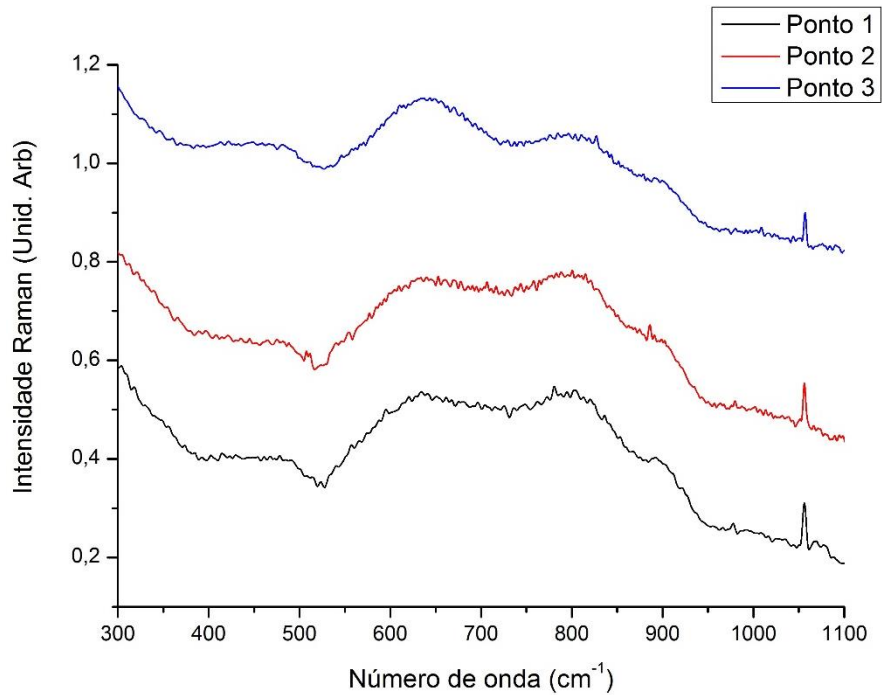


Figura 4.6 - Espectros Raman obtidos das regiões mostradas na figura anterior

Ao comparar apenas os pontos referentes à matriz austenítica dessa amostra, antes e depois do ataque, conforme Figura 4.7, podemos observar que os sinais obtidos com a microscopia Raman não evidenciaram alteração no espectro devido ao ataque. O ponto 1 e 2 que são indicados abaixo, referem-se respectivamente àqueles mostrados na Figura 4.3 e 4.5.

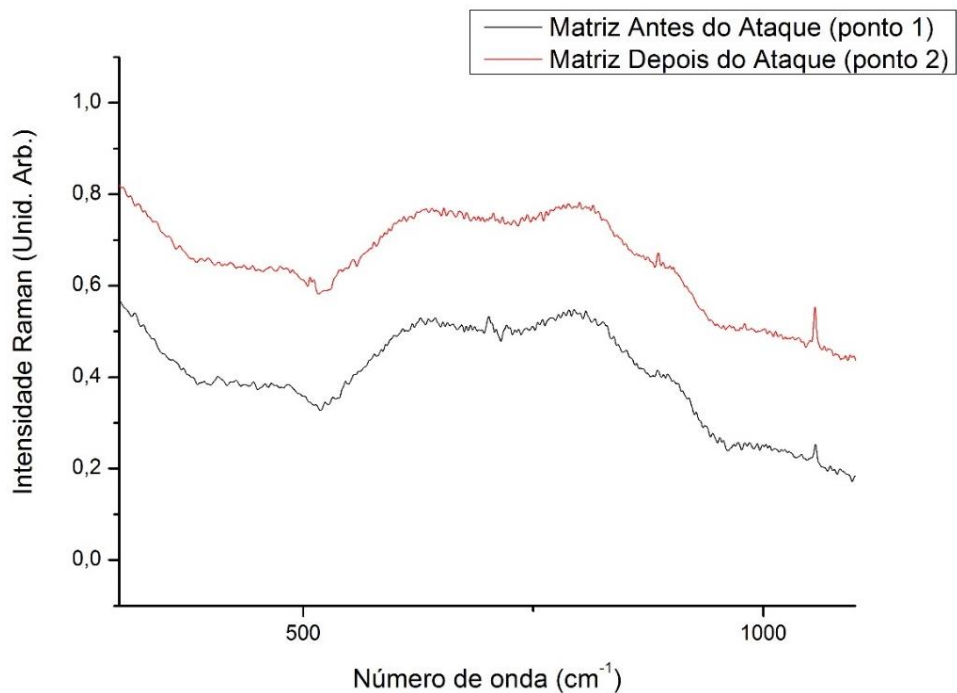


Figura 4.7 - Espectros comparativo da matriz austenítica antes e depois do ataque eletrolítico

Portanto, a partir dos resultados obtidos pode-se dizer que o ataque eletrolítico criou um filme fino na superfície do “*bulk*” que alterou os sinais Raman não sendo mais possível diferenciar fases visivelmente distintas entre si, apesar de o contraste entre elas ter melhorado e os contornos terem sido destacados. Por isso, a amostra foi então lixada e polida novamente para poder remover qualquer resquício da camada formada pelo ataque sobre a superfície do “*bulk*”, e então foram estudados a matriz e os carbeto nela presentes.

Primeiramente foi preciso identificar as principais fases presentes no “*bulk*” da Amostra 1 do aço HP que estava sendo estudada. Através da técnica de MEV foi possível observar a microestrutura do material e analisar a composição química de três regiões específicas através da técnica de EDS, devido à falta de informações da espectroscopia Raman na literatura.

Analisando a imagem MEV da Figura 4.8, pode ser observada a matriz austenítica juntamente com uma rede de fases claras e escuras. Ao obter uma imagem MEV em um aumento maior e realizar um ensaio EDS nas três regiões específicas foi observado que, apesar de o carbono não apresentar picos significativos no resultados EDS (Figura 4.9 b e c) por ser um elemento mais leve do que aqueles detectados, as fases claras correspondem ao carbeto de nióbio e as escuras correspondem ao carbeto de cromo, conforme mostrado na Figura 4.9. Então a região do “*bulk*” da amostra aqui estudada de aço HP com estado de envelhecimento I é composta por uma matriz austenítica com uma rede de carbeto interdendríticos de cromo (fase escura) e de nióbio (fase clara), equivalente ao estado como fundido desse material de acordo com o que foi reportado por ALMEIDA *et al.* (2003).

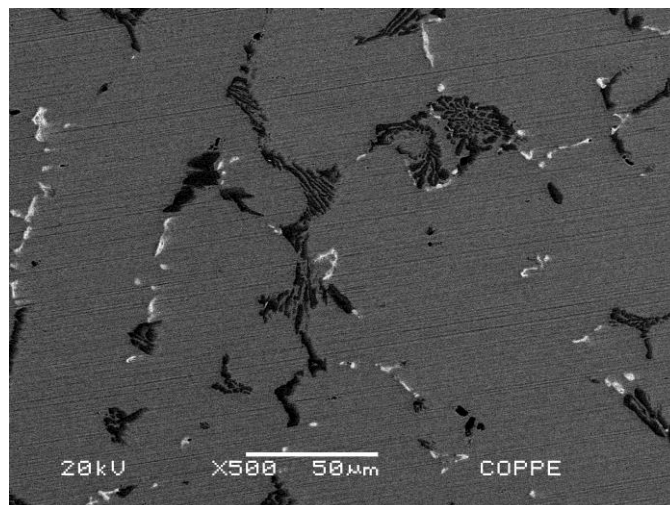


Figura 4.8 - Imagem MEV da região do “*bulk*” da Amostra 1 com aumento de 500x

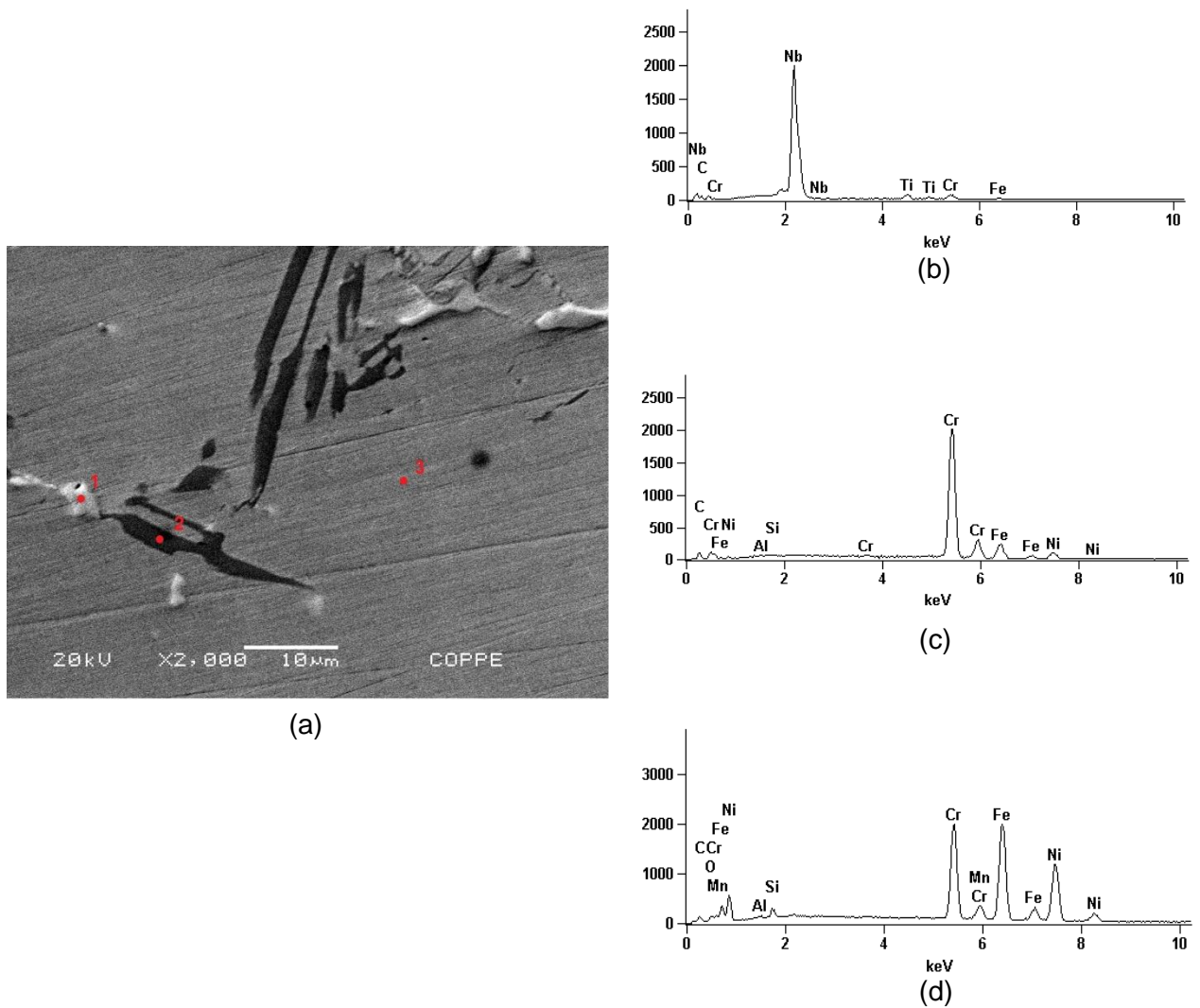


Figura 4.9 – Imagem MEV da região do “bulk” da Amostra 1 com aumento de 2000x (a); EDS do ponto 1 (b); EDS do ponto 2 (c); EDS do ponto 3 (d) matriz austenítica

Para que pudéssemos identificar quais eram os carbeto da matriz que estavam sendo estudados pela técnica de Microscopia Raman, foram feitas marcações na superfície da amostra e obtida uma imagem MEV (Figura 4.10). A amostra foi então observada no Microscópio Raman e após encontrar uma região próxima de alguma das marcações, e que pudéssemos correlacionar com a alguma das regiões da imagem obtida por MEV, tirou-se uma foto desta (Figura 4.11). Foi então percebido que os carbeto quando analisados pelo microscópio óptico apresentavam um contraste inverso àquele observado no MEV, ou seja, o carbeto de nióbio era a fase mais escura e carbeto de cromo a fase clara.

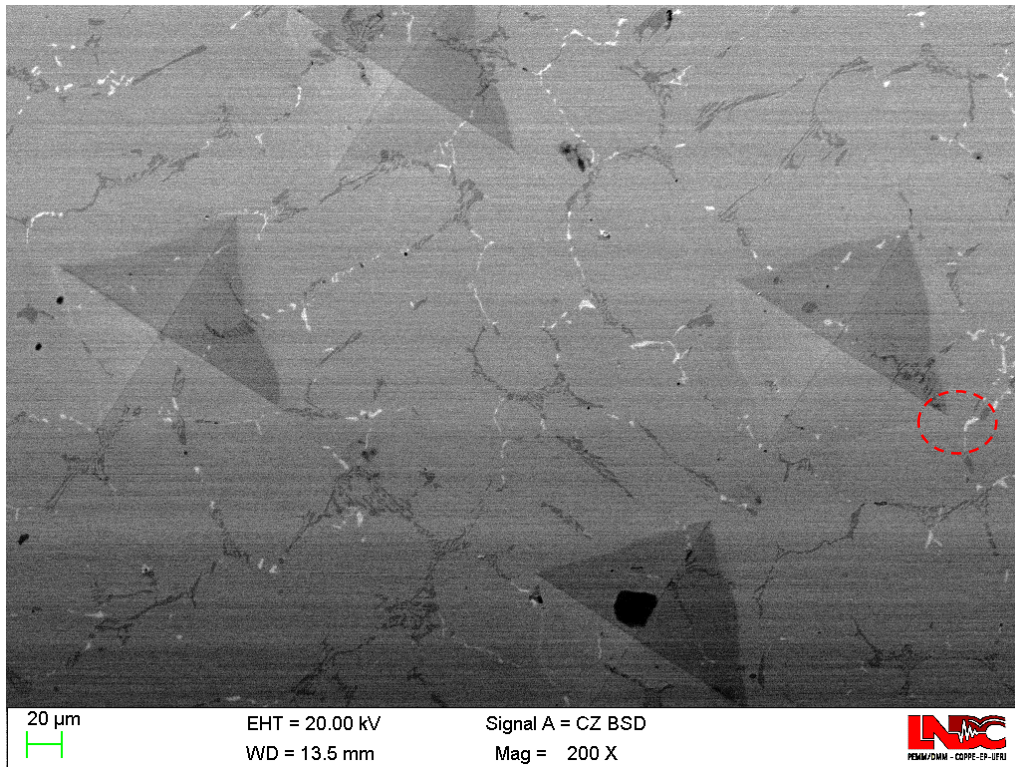


Figura 4.10 - Imagem obtida por MEV da região do “bulk” da amostra com estado de envelhecimento I. A região destacada em vermelho corresponde à região que foi observada no microscópio e apresentada a seguir



Figura 4.11 - Imagem obtida por microscópio usando a objetiva de 100x da região destacada na figura anterior. Nos pontos destacados foram realizados ensaios Raman

Foi então realizado ensaio de espectroscopia Raman nos pontos indicados na Figura 4.11, e os respectivos espectros são apresentados na Figura 4.12.

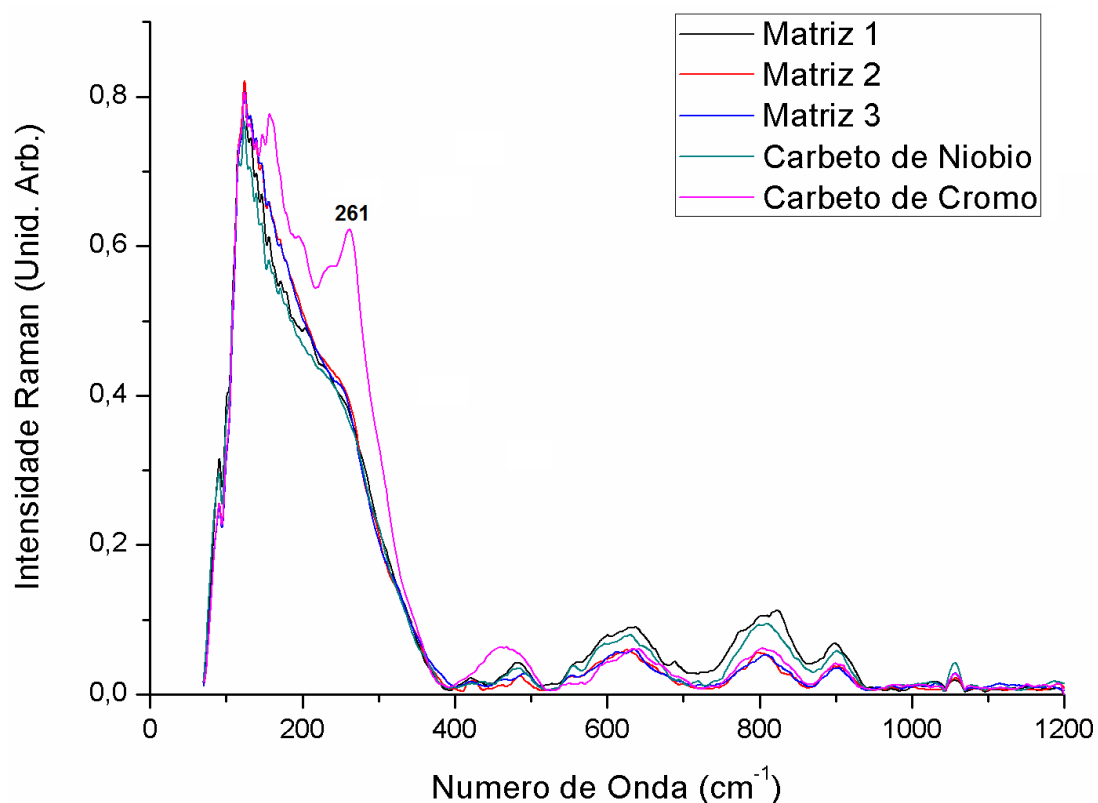


Figura 4.12 - Espectros Raman obtidos para os pontos apresentados na Figura 4.11

Numa primeira análise podemos observar que os espectros apresentam um comportamento similar, sendo apenas o carbeto de cromo possível de ser diferenciado por apresentar uma banda em 261 cm⁻¹.

Para conferir reprodutibilidade aos resultados, foram obtidos de outra região (Figura 4.13), outros espectros de carbetos de nióbio (Figura 4.14) e de outras duas regiões (Figura 4.15), espectros carbetos de cromo (Figura 4.16). Os carbetos de número zero correspondem aos carbetos de mesmo nome (cromo ou nióbio) apresentados na Figura 4.11.



Figura 4.13 - Imagem do “bulk” da Amostra 1, obtida com a objetiva de 100x, destacando os carbeto de nióbio que foram analisados pela técnica Raman

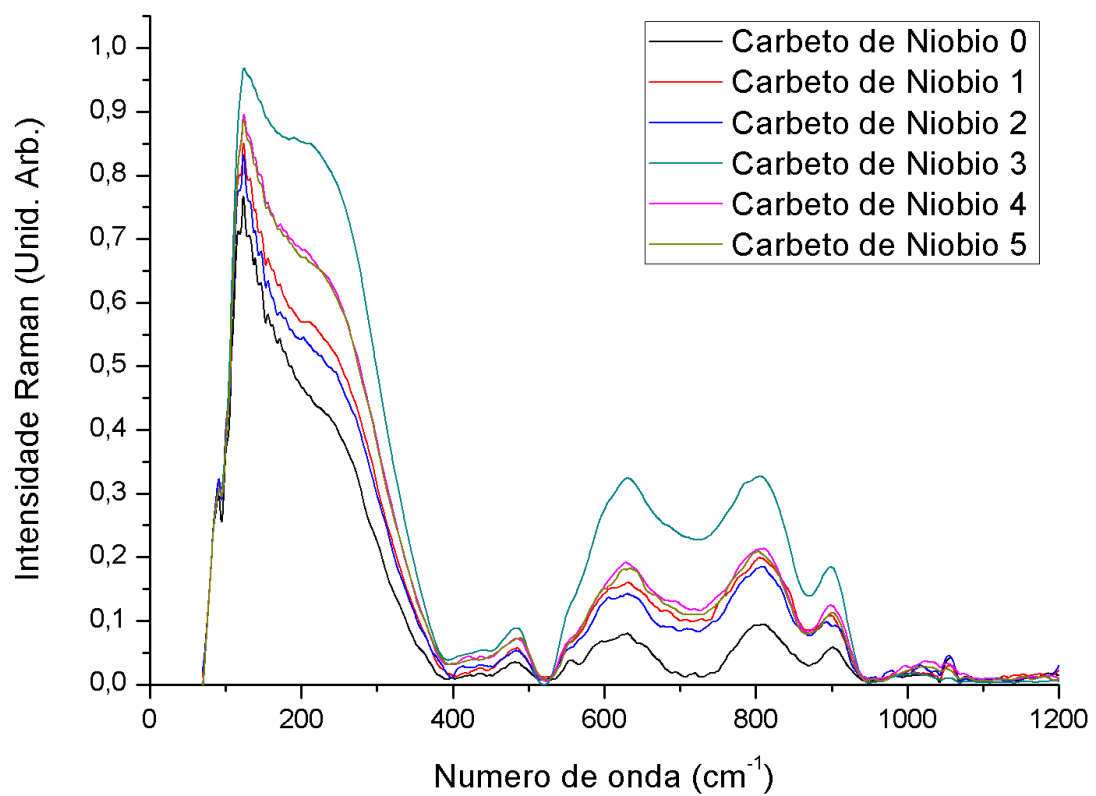


Figura 4.14 - Espectros Raman obtidos para os carbeto de nióbio presentes nas regiões estudadas do “bulk” da Amostra 1

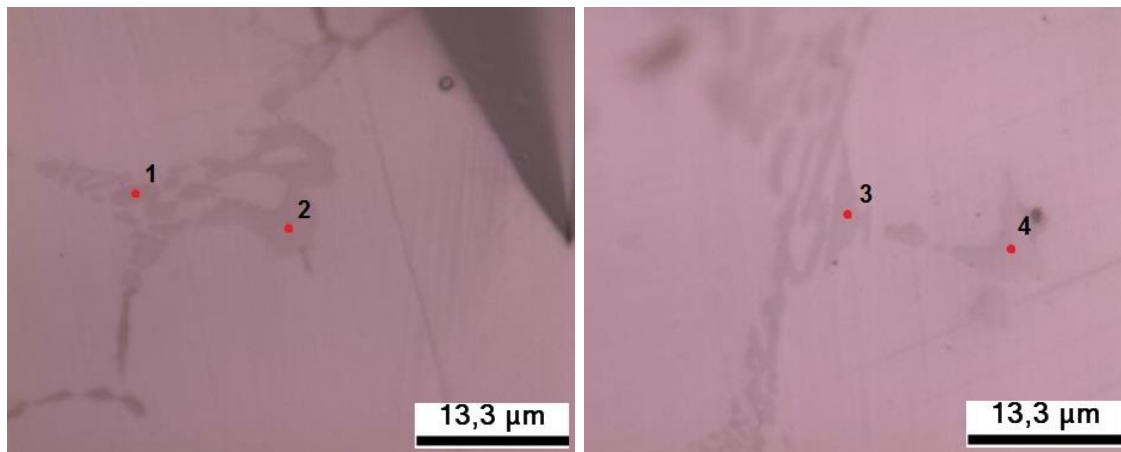


Figura 4.15 – Imagens obtidas com a objetiva de 100x de duas regiões diferentes do “bulk” da Amostra 1 com os pontos dos carbeto de cromo, que foram analisados pela técnica Raman, indicados

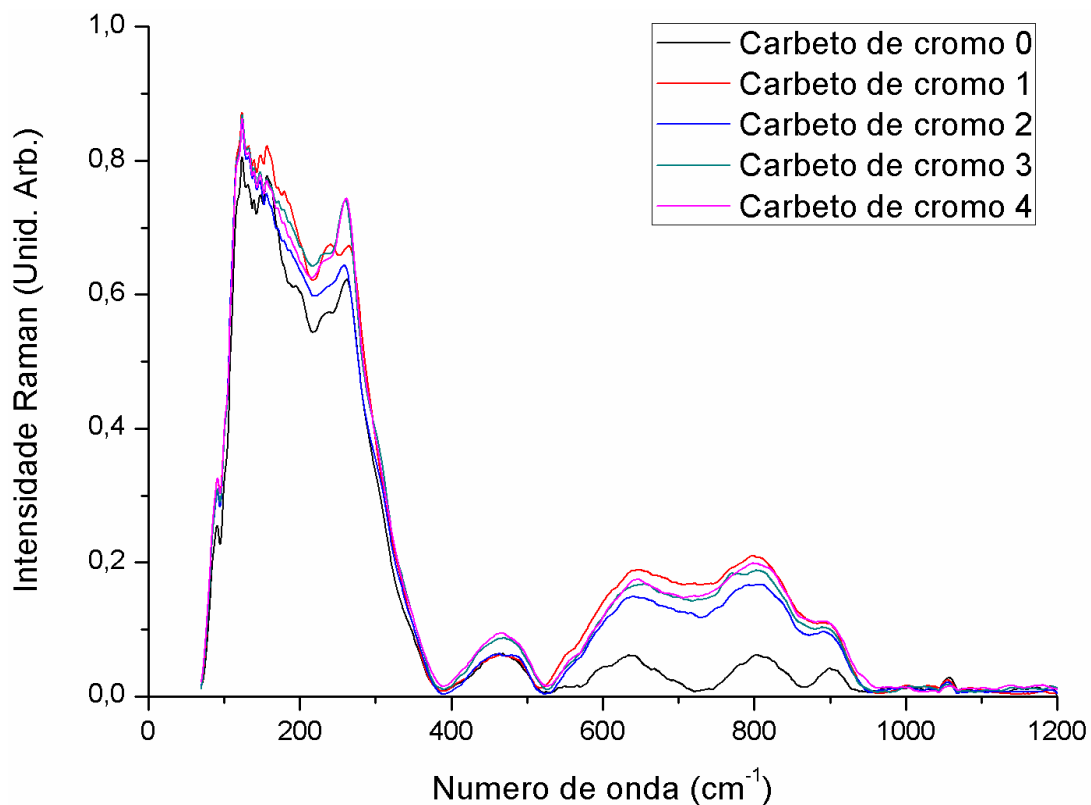


Figura 4.16 - Espectros Raman obtidos para os carbeto de cromo presentes nas regiões estudadas do “bulk” da Amostra 1

Para comparar os resultados adquiridos de cada região característica do “bulk” (matriz austenítica, carbeto de níobio e carbeto de cromo), os principais espectros de cada uma delas, ou seja, aqueles que apresentaram uma melhor reprodutibilidade entre si, foram colocados em um mesmo gráfico, como mostra a Figura 4.17. Apesar dos

espectros dos carbeto apresentarem maior intensidade do que os da matriz, a principal diferença entre eles é a banda característica do carbeto de cromo presente em aproximadamente 261 cm^{-1} . Porém fora isso, os espectros apresentam comportamentos similares, não sendo possível, a princípio, diferenciar os componentes por essa técnica.

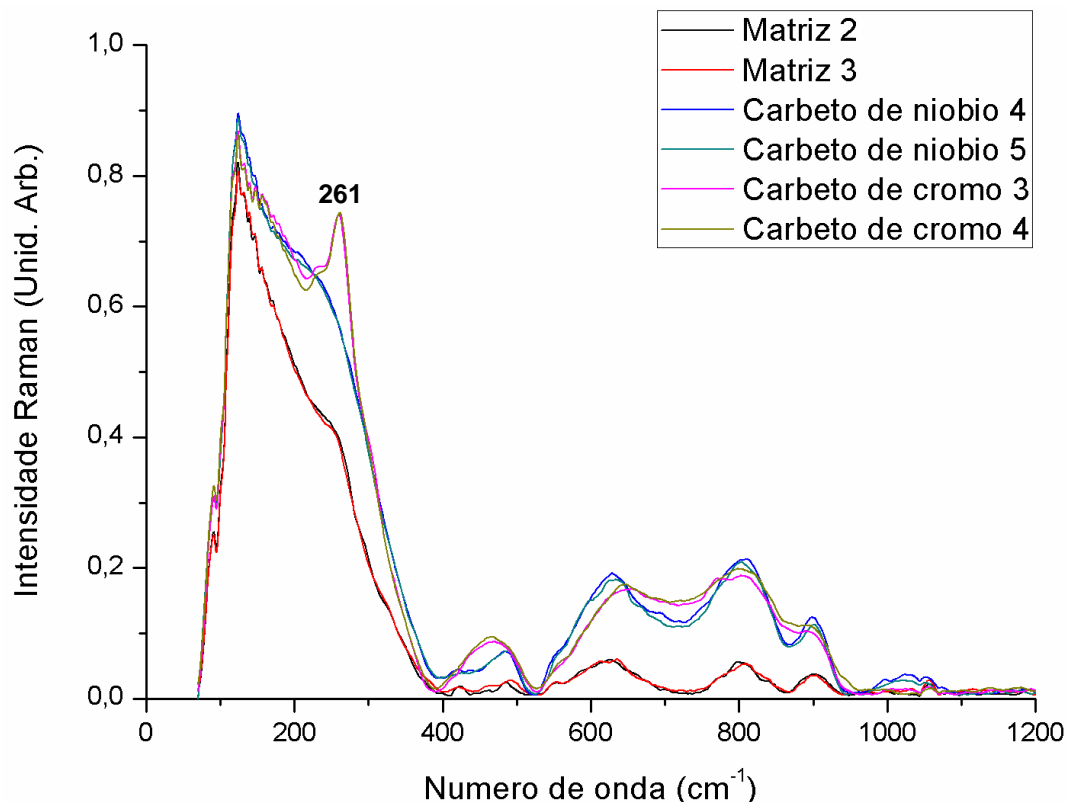


Figura 4.17 - Espectros Raman dos pontos da matriz e dos carbeto que apresentaram melhor reprodutibilidade

Foi feito ainda um aumento no intervalo de $400\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ do gráfico acima, conforme Figura 4.18, como tentativa de identificar as principais bandas e verificar se algumas apareciam somente em determinado componente, tornando então possível diferenciá-los. Nessa comparação foram destacadas duas bandas (indicadas pelas setas tracejadas), em 623 e 982 cm^{-1} , que são aquelas reportadas por ENGLAND *et al.* (1986) como sendo características do carbeto de nióbio. As bandas características do carbeto de cromo não foram destacadas, pois não foi encontrado nada sobre estas na literatura.

Pode-se observar que a banda em 623 cm^{-1} está presente não só nos espectros referentes ao carbeto de nióbio, mas também nos da matriz e nos de carbeto de cromo. Já a banda de 982 cm^{-1} característica do NbC não foi detectada, porém bandas próximas a ela, mas ainda assim em todos os componentes do “*bulk*”. Foram observados também, em todos os espectros, picos não só do NbC, mas, possivelmente, dos outros

constituintes do “*bulk*” em aproximadamente 470, 800 e 900 cm^{-1} . Como não foi encontrado na literatura estudo por espectroscopia Raman de uma matriz austenítica nem do carbeto de cromo, não foi possível atribuir qual dessas bandas eram característica de qual desses componentes.

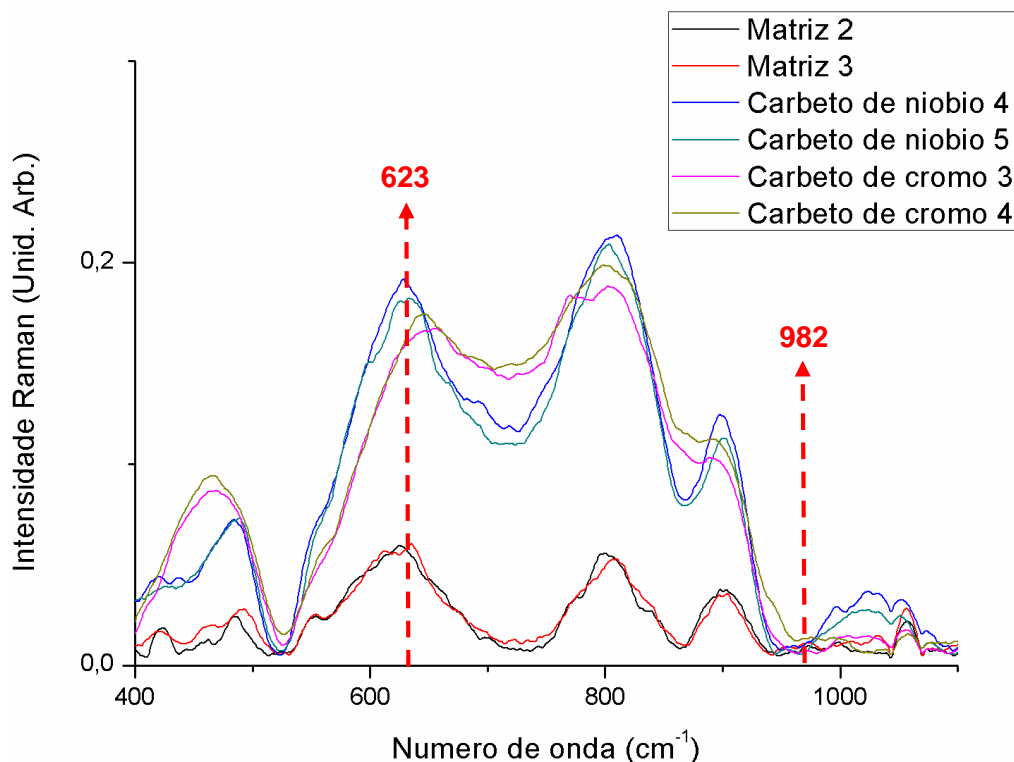


Figura 4.18 - Espectros Raman dos pontos da matriz e carbetos de melhor reprodutibilidade com aumento no intervalo de 400-1100 cm^{-1} . As setas tracejadas indicam as bandas características do carbeto de nióbio que são reportadas por (ENGLAND, BENNETT, *et al.*, 1986)

Uma possível explicação para esse comportamento similar dos espectros Raman dos componentes específicos do “*bulk*” do aço HP modificado ao nióbio é que, devido ao spot size do laser utilizado (aproximadamente 2 μm), cada um deles influencia no sinal de resposta do outro durante o ensaio, tornando difícil sua diferenciação pela técnica Raman. Uma alternativa para estudar esses componentes seria utilizar um equipamento de microscopia Raman que possua objetivas com menor spot size, que permita diferenciar os sinais dos carbetos e da matriz austenítica.

4.3. Análise da camada de óxidos do aço HP modificado ao Nióbio

4.3.1. Ensaio de topo

Para o estudo da camada de óxidos por ensaios Raman de topo (esquema mostrado na Figura 3.5 a) foram utilizadas as amostras não embutidas. Foi visto logo

no início das análises que, ao observarmos a camada de óxido de todas as amostras pelo microscópio, elas apresentavam uma superfície irregular, tornando por isso difícil uma imagem com bom foco. Foram escolhidos pontos aleatórios dessas camadas e que melhor pudessem representar a composição de cada uma delas. Os espectros Raman de todas as amostras que serão apresentados a seguir foram adquiridos nas mesmas condições: 6 co-adições de 80 segundos com um laser incidente com comprimento de onda de 532 nm e potência de 20 mW. Os resultados para cada uma das amostras serão apresentados e discutidos nos itens abaixo.

- **Amostra 1 (Estado de Envelhecimento I)**

Os espectros dos pontos que foram analisados da camada de óxido da Amostra 1 são apresentados na Figura 4.19.

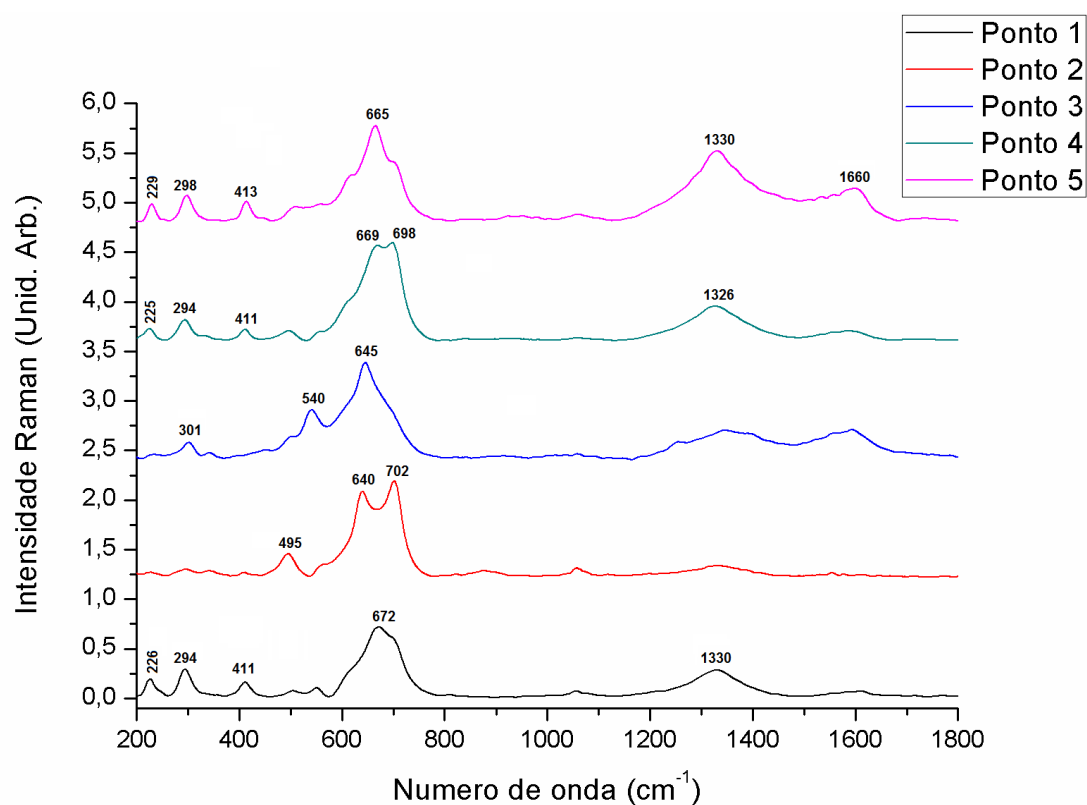


Figura 4.19 - Espectros Raman dos pontos escolhidos aleatoriamente da camada de óxidos da Amostra 1

Baseado em HOSTERMAN (2011), as bandas presentes no espectro do ponto 1 que se situam em 225, 294, 411 cm^{-1} podem ser atribuídas à hematita, Fe_2O_3 . A banda em 1330 cm^{-1} também é atribuída à hematita, porém segundo FARIA *et al.* (1997) ela é uma característica dos compostos antiferromagnéticos, referente ao espalhamento de duplo magnon deste. Magnon é uma excitação coletiva da estrutura do spin de um

elétron em uma estrutura cristalina. Essas mesmas bandas foram detectadas no ponto 4 e próximas a ela no ponto 5, indicando a presença de hematita também nesses pontos da superfície da camada. Já a banda presente em 672 cm^{-1} , no ponto 1, é característica da magnetita, Fe_3O_4 , enquanto que a observada em 665 e 668 cm^{-1} , detectadas nos pontos 5 e 4 respectivamente, podem ser atribuída a magnetita ou ao espinel NiFe_2O_4 e a em 698 cm^{-1} , observada no ponto 4, é conferida apenas ao espinel.

Já o espectro do ponto 2 as bandas que se situam em 495 e 702 cm^{-1} são atribuídas ao espinel inverso NiFe_2O_4 , enquanto a banda em 640 é referente ao espinélio de ferro FeCr_2O_4 . Enquanto isso, a banda presente em 301 e 540 cm^{-1} do ponto 3 podem ser atribuídas a magnetita, Fe_3O_4 , e a banda em 645 cm^{-1} é referente ao espinélio de ferro FeCr_2O_4 .

No ponto 5 foi observado duas bandas largas uma posicionada em 1330 cm^{-1} e outra em 1660 cm^{-1} que podem indicar a presença de carbono.

Vale ressaltar que, como essa amostra esteve submetida a temperaturas de serviço de até 600°C e que a magnetita (Fe_3O_4) se oxida para hematita (Fe_2O_3) acima de 400°C , como foi dito no item 3.3.1, a presença de magnetita nessa amostra indica que ela não foi totalmente transformada durante a oxidação em altas temperaturas. Além disso, caso o componente presente na camada ainda assim seja a magnetita, a potência do laser durante o ensaio Raman pode ser suficiente também para fazer com que esta se oxide em Fe_2O_3 (HOSTERMAN, 2011).

- **Amostra 2 (Estado de Envelhecimento IV)**

Os espectros dos pontos que foram analisados da camada de óxido da Amostra 2 são apresentados na Figura 4.20.

Segundo HOSTERMAN (2011), as bandas observadas nos pontos 2, 3, 4 e 5 situadas em aproximadamente 305 , 350 , 553 e 613 cm^{-1} são atribuídas ao óxido de cromo, Cr_2O_3 . Porém as bandas presente em 684 - 694 cm^{-1} podem ser atribuídas a algum espinel de cromo contendo manganês (MnCr_2O_4), ferro (FeCr_2O_4) ou níquel (NiCr_2O_4), que por apresentarem espalhamento Raman próximos dificulta a diferenciação de qual deles está sendo observado. As bandas detectadas no ponto 1 em 215 e 484 cm^{-1} são referentes ao espinel inverso NiFe_2O_4 .

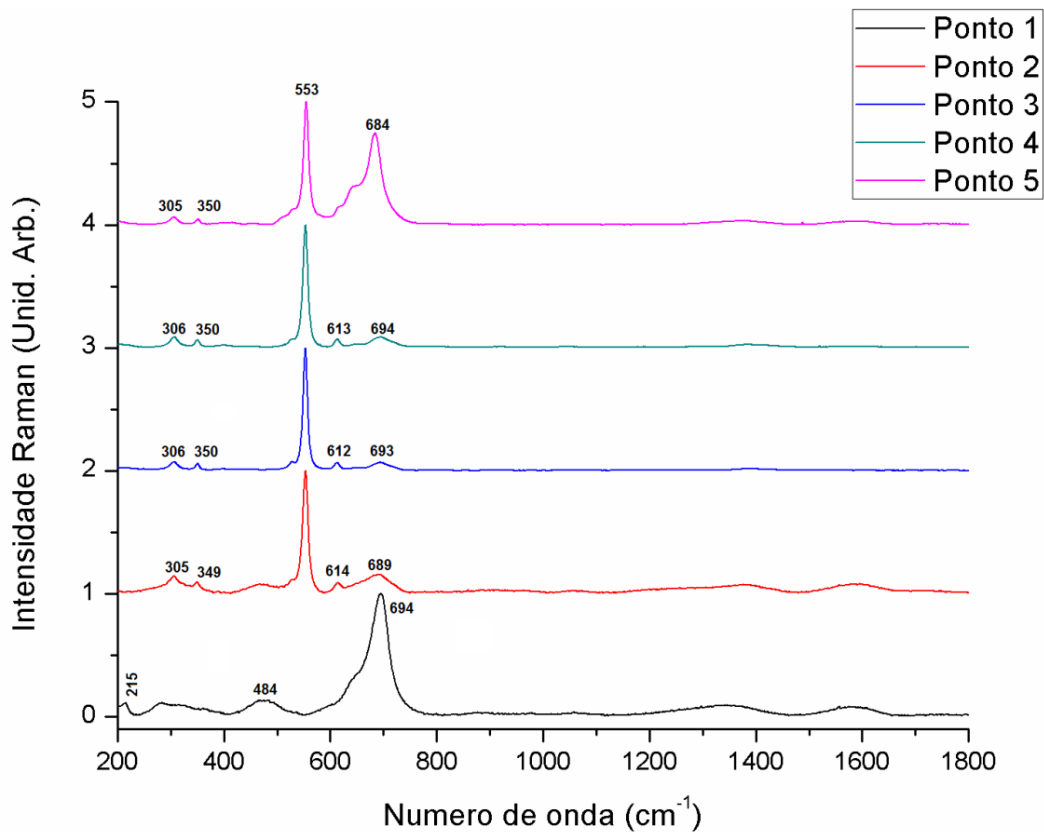


Figura 4.20 - Espectros Raman dos pontos escolhidos aleatoriamente da camada de óxidos da Amostra 2

- **Amostra 3 (Estado de Envelhecimento V)**

Os espectros dos pontos que foram analisados da camada de óxido da Amostra 3 são apresentados na Figura 4.21.

Pode ser observado que quase todos os pontos apresentaram bandas em aproximadamente 700 cm^{-1} que, de acordo com HOSTERMAN (2011), é característica do espinel NiFe_2O_4 assim como as bandas 335 e $489\text{-}496\text{ cm}^{-1}$. Foram detectadas também bandas referentes ao Cr_2O_3 em $301\text{-}303$, 351 , 556 e 617 cm^{-1} . A banda em 689 cm^{-1} pode ser conferida aos espinéis MnCr_2O_4 , FeCr_2O_4 e NiCr_2O_4 indicando a presença de pelo menos um destes no ponto 5 da camada. Há uma possível banda detectada em 641 cm^{-1} no ponto 1 que pode ser atribuída ao espinel FeCr_2O_4 .

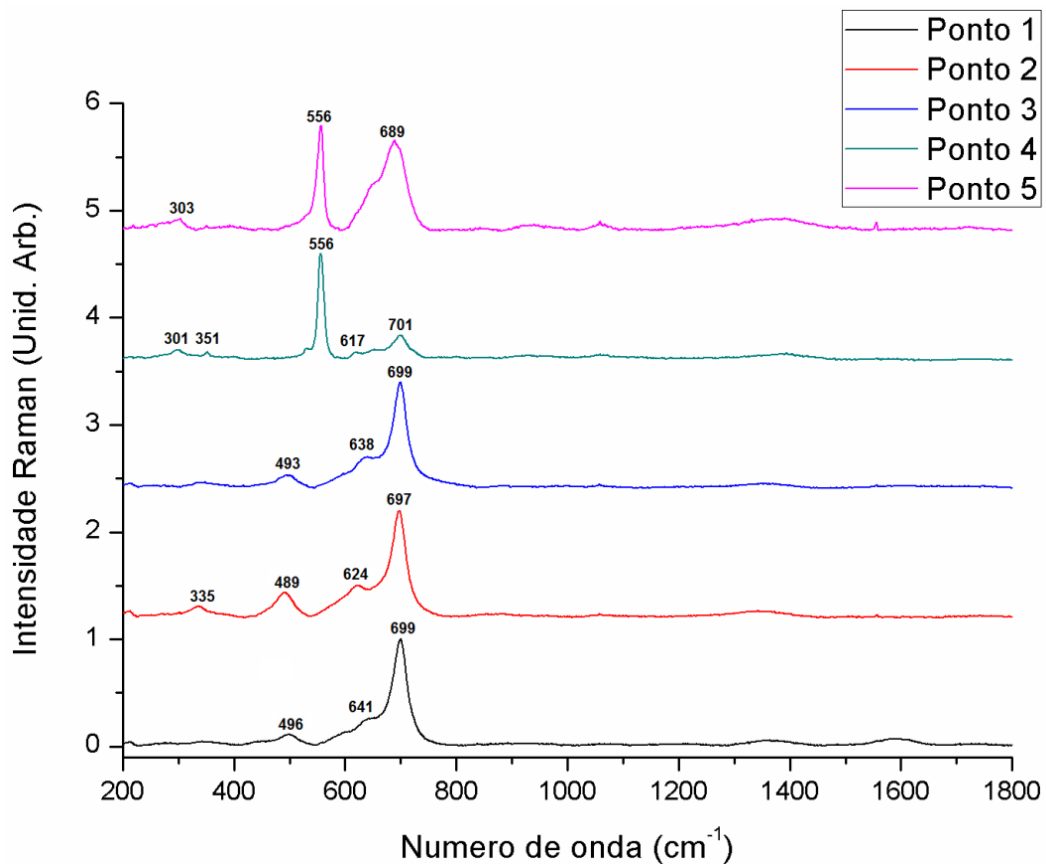


Figura 4.21 - Espectros Raman dos pontos escolhidos aleatoriamente da camada de óxidos da Amostra 3

4.3.2. Ensaio de perfil

Para o estudo da camada de óxido, observada por perfil pela técnica de Microscopia Raman (esquema mostrado na Figura 3.5 b), foram utilizadas as amostras embutidas. Elas foram lixadas e polidas, de acordo com o que foi descrito no item 3.4, para que fosse possível uma melhor visualização da camada de óxido que estava sendo analisada. Primeiramente foram obtidas imagens de MEV de algumas regiões para que fosse possível analisar a extensão dessa camada, em seguida foram obtidas imagens pelo microscópio, utilizando a objetiva de 50x, e realizados ensaios Raman em pontos característicos de cada uma delas. As condições utilizadas para obtenção dos espectros apresentados a seguir foram as mesmas para todas as amostras: 6 co-adições de 80 segundos com um laser incidente com comprimento de onda de 532 nm e potência de 20 mW. Os resultados para cada uma das amostras serão apresentados e discutidos nos itens abaixo.

Uma vez que essas amostras estudadas estavam embutidas decidiu-se tirar um espectro Raman da resina epóxi, mostrado a Figura 4.22, para avaliar se havia alguma influência desta nas análises.

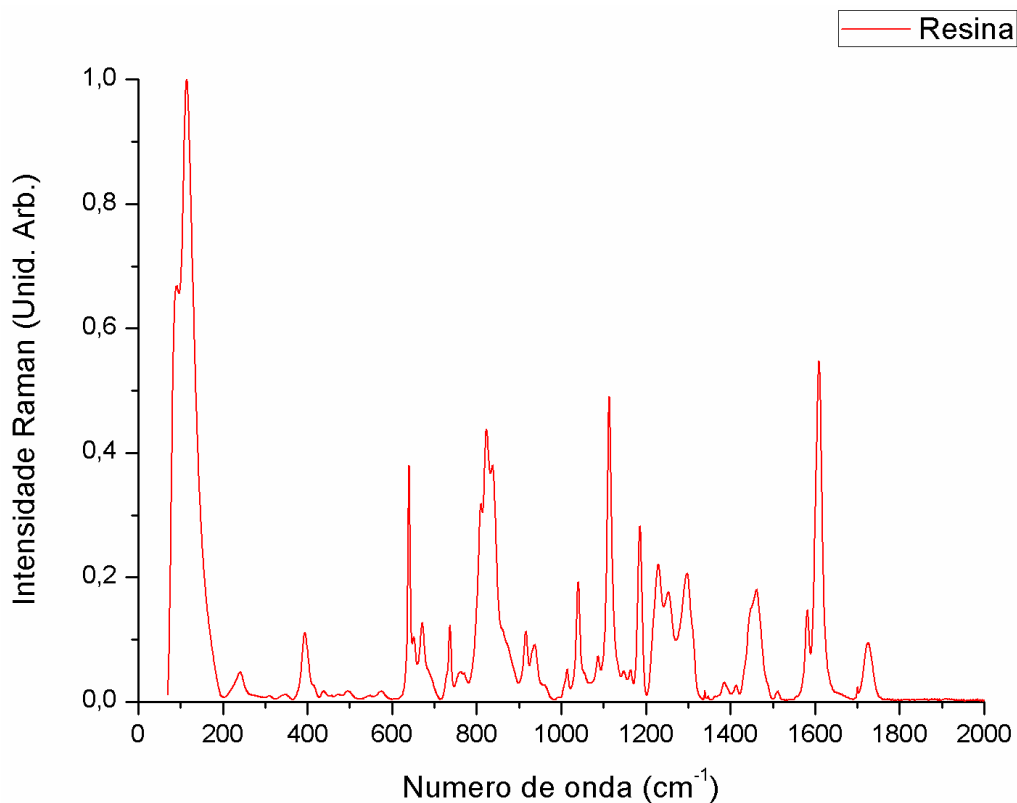
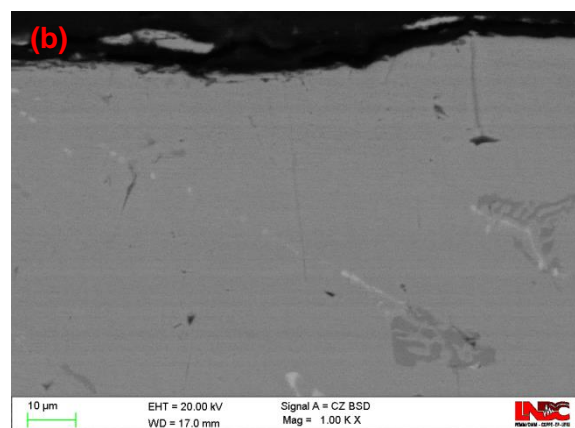
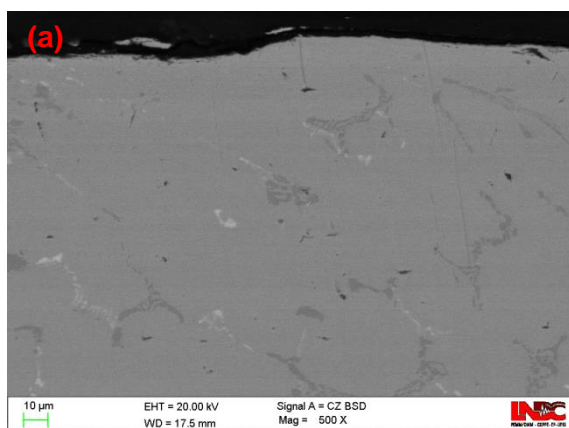


Figura 4.22 - Espectro da resina epóxi na qual as amostras estão embutidas.

- **Amostra 1 (Estado de Envelhecimento I) – embutida**

Pela técnica de MEV, quando analisamos a Amostra 1, não foi encontrada em nenhuma região a presença de camada de óxido. Para ilustrar esse fato, foram obtidas imagens em duas regiões utilizando aumentos de 500x e 1000x, apresentadas na Figura 4.23. Por não ter sido detectada nenhuma camada, não foi realizado ensaio Raman por perfil dessa amostra.



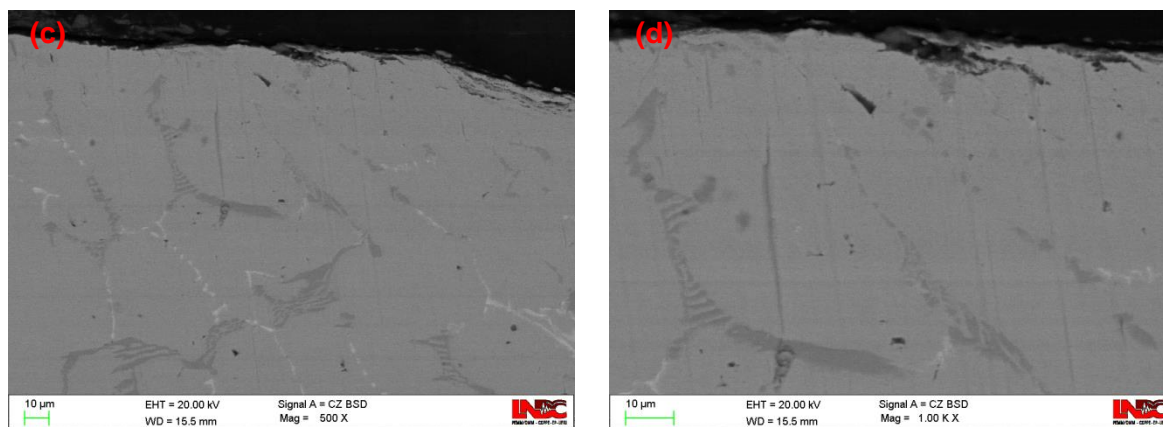


Figura 4.23 - Imagens obtidas por MEV da amostra com estado de envelhecimento I: Região 1 com aumento de 500x (a) e 1000x (b); Região 2 com aumento de 500x (c) e 1000x (d).

- **Amostra 2 (Estado de Envelhecimento IV) – embutida**

São apresentadas na Figura 4.24 as imagens obtidas por MEV de duas regiões diferentes da camada de óxido da Amostra 2 que são representativas do que é observado em toda esta. Pode-se observar que a espessura dessa camada é irregular, apresentando regiões de maior extensão do que outras.

Essas mesmas regiões foram encontradas no Microscópio Raman, conforme Figura 4.25, na qual estão destacados os pontos onde foram obtidos os espectros apresentados na Figura 4.26.

Baseado em HOSTERMAN (2011), as bandas do ponto 1 presentes em 351, 552 e 615 cm^{-1} são atribuídas ao óxido de cromo (Cr_2O_3). Já a banda em 683 cm^{-1} indica a presença de pelo menos um dos espinel de cromo contendo ferro (FeCr_2O_4), manganês (MnCr_2O_4) ou níquel (NiCr_2O_4). A diferença desse ponto para o ponto 2 é a detecção de uma banda em 350 também referente ao óxido de cromo, e uma banda bem larga em 683 cm^{-1} , já dita sobre quais componentes é característica, que pode encobrir a banda de 615 também do Cr_2O_3 .

As bandas presentes em 304, 348-349, 550-552 e 609-611 cm^{-1} nos espectros dos pontos da região 2 podem ser atribuída, segundo HOSTERMAN (2011), ao óxido de cromo, Cr_2O_3 . Já as bandas em 679-689 cm^{-1} podem ser atribuídas a pelo um dos espinéis NiCr_2O_4 , FeCr_2O_4 e/ou MnCr_2O_4 .

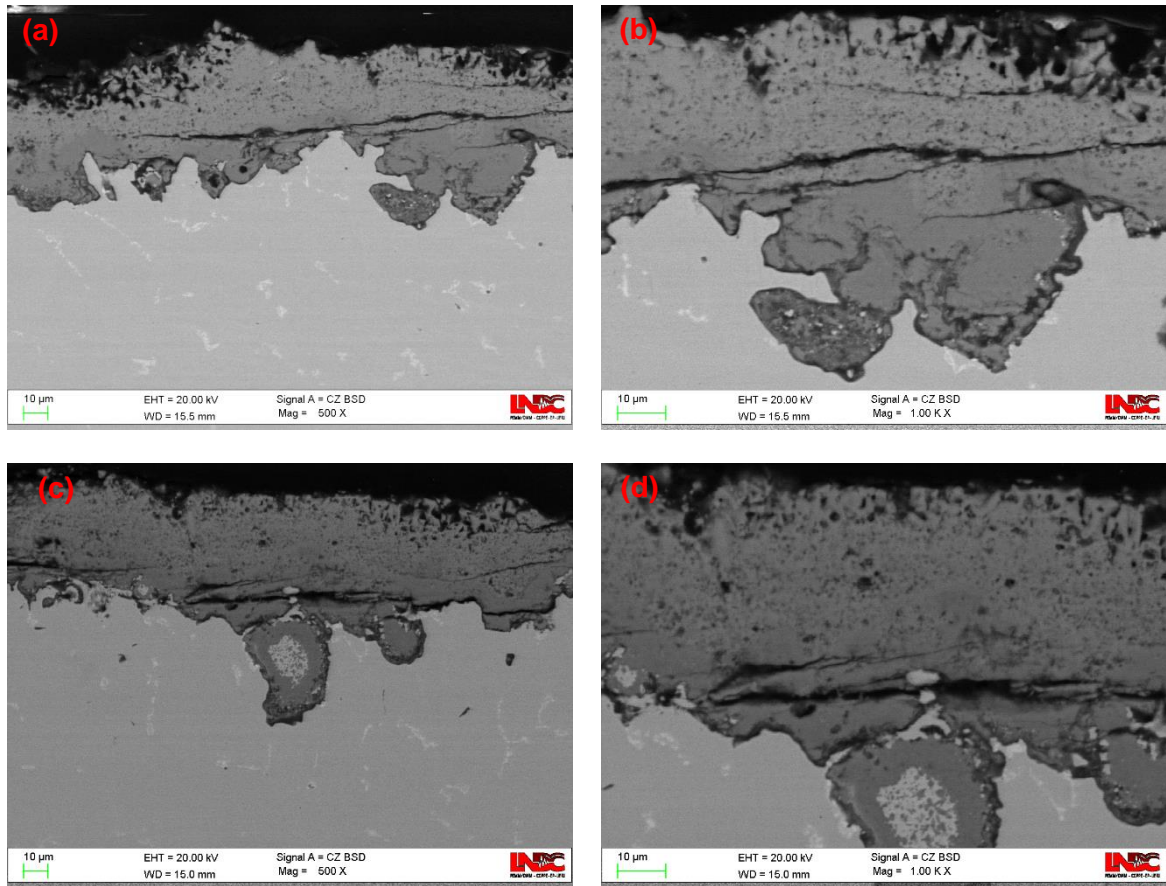
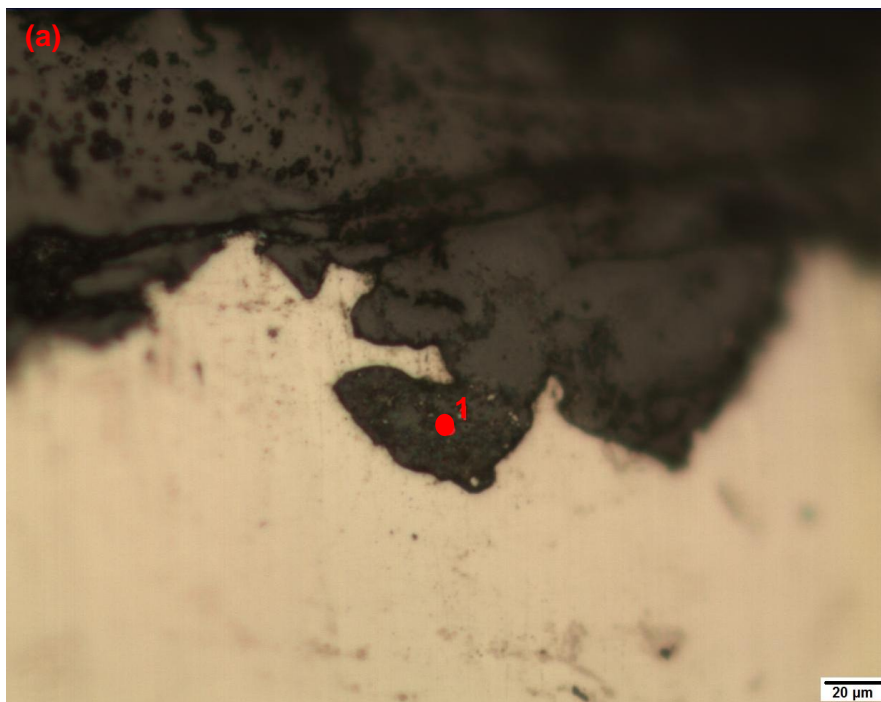


Figura 4.24 - Imagens obtidas por MEV da amostra com estado de envelhecimento IV: Região 1 com aumento de 500x (a) e 1000x (b); Região 2 com aumento de 500x (c) e 1000x (d).



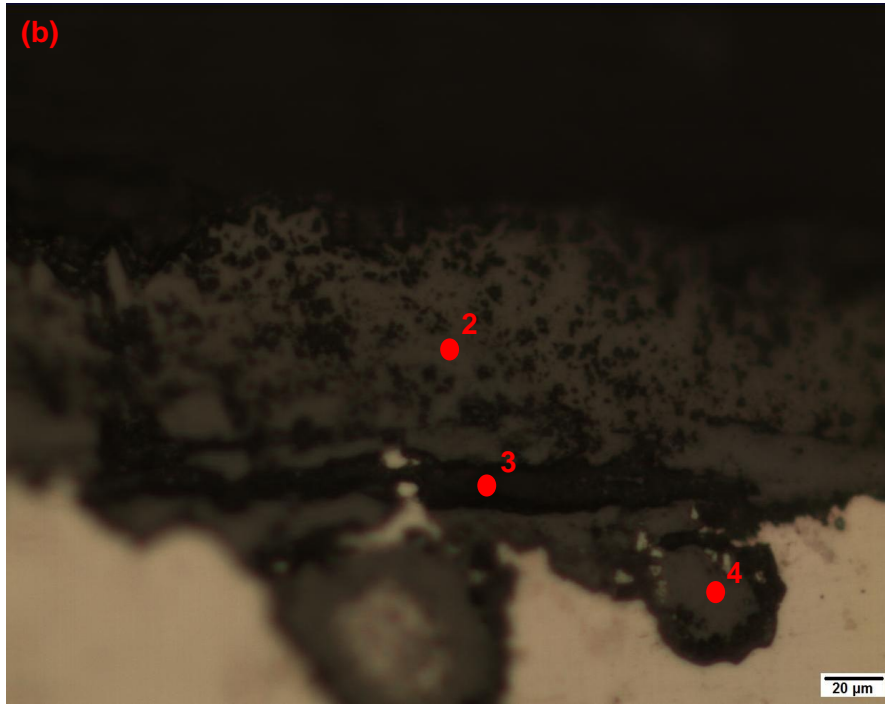


Figura 4.25 - Imagens obtidas no microscópio utilizando a objetiva de 50x. (a) Região 1 e (b) Região 2. Os pontos indicam onde foi realizado ensaio Raman.

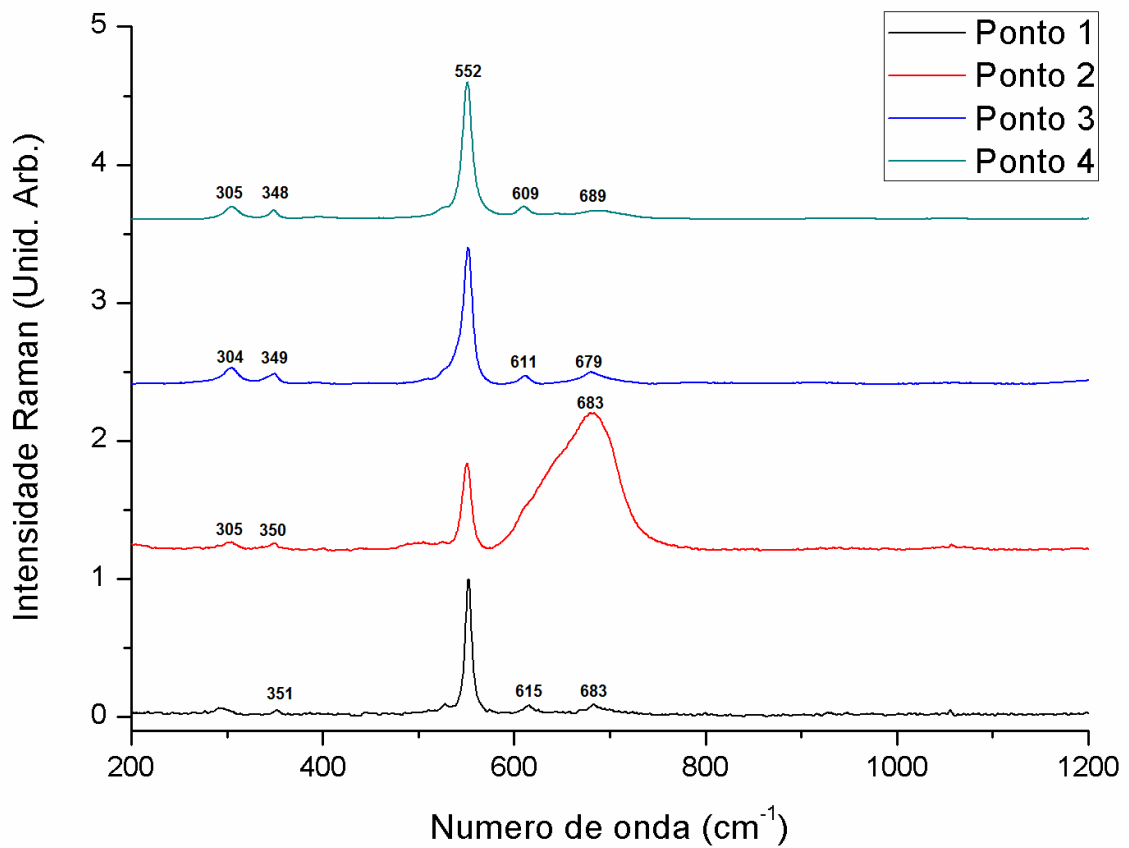


Figura 4.26 - Espectros Raman dos pontos das regiões 1 e 2 da camada de óxidos da Amostra 2 vista em perfil.

- **Amostra 3 (Estado de Envelhecimento V) – embutida**

Na Figura 4.27 são apresentadas as imagens obtidas por MEV de duas regiões distintas da camada de óxido da Amostra 3 que são representativas do que é observado em toda esta. Pode-se observar que a espessura é irregular, sendo de maior extensão em algumas partes do que em outras. É possível ver também que há um princípio de formação de uma camada mais escura logo abaixo da camada de óxido, sendo possível indicação de oxidação interna. Isso porque ao analisar os carbetos no aumento de 500x (Figura 4.27 a e c) são detectadas apenas as fases claras, ou seja, NbC, indicando uma região empobrecida em cromo, como foi descrito no item 2.3.2.

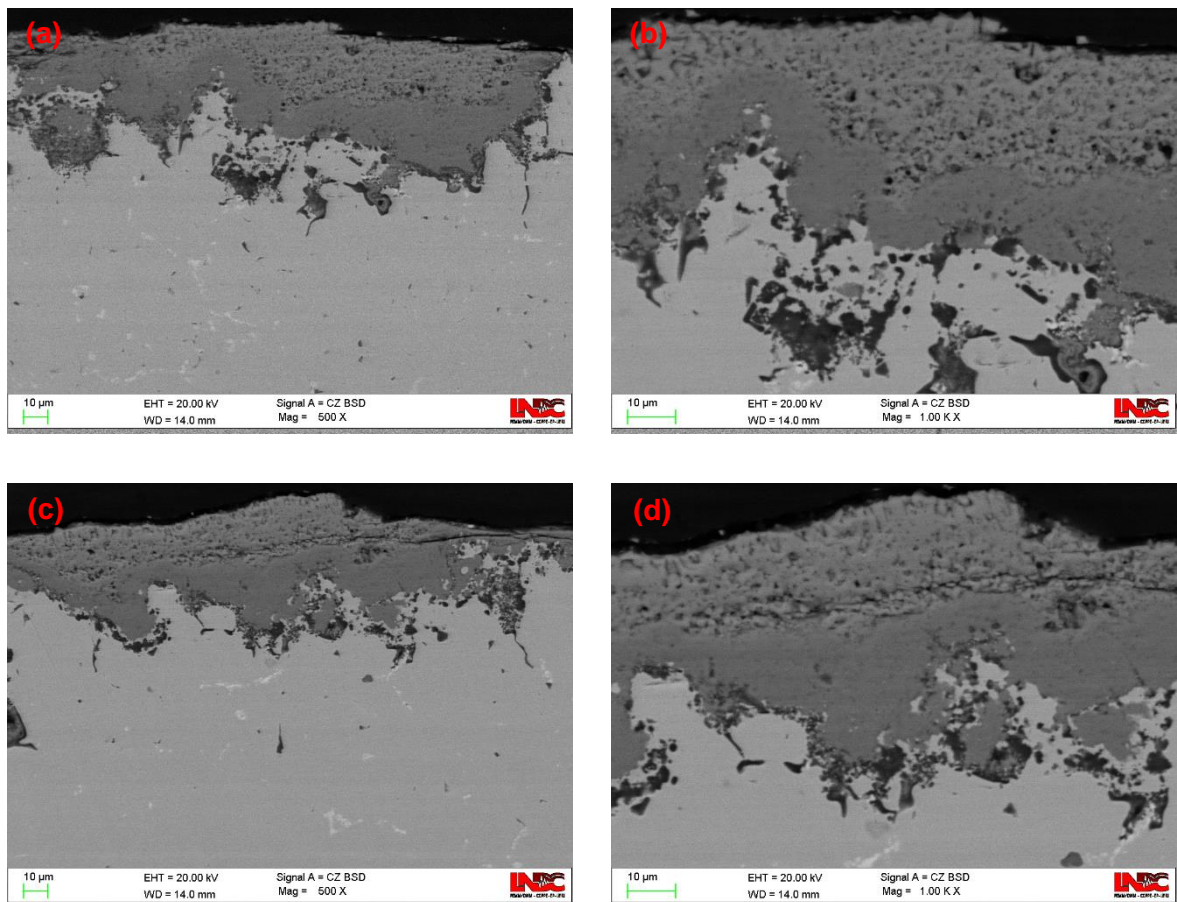


Figura 4.27 - Imagens obtidas por MEV da amostra com estado de envelhecimento V: Região 1 com aumento de 500x (a) e 1000x (b); Região 2 com aumento de 500x (c) e 1000x (d)

Não foram encontradas, no microscópio Raman, as mesmas regiões observadas no equipamento MEV, por isso foram obtidas imagens de outras duas regiões, apresentadas na Figura 4.28. Os pontos nela destacados foram onde se realizou a medida Raman, obtendo-se os espectros mostrados na Figura 4.29.

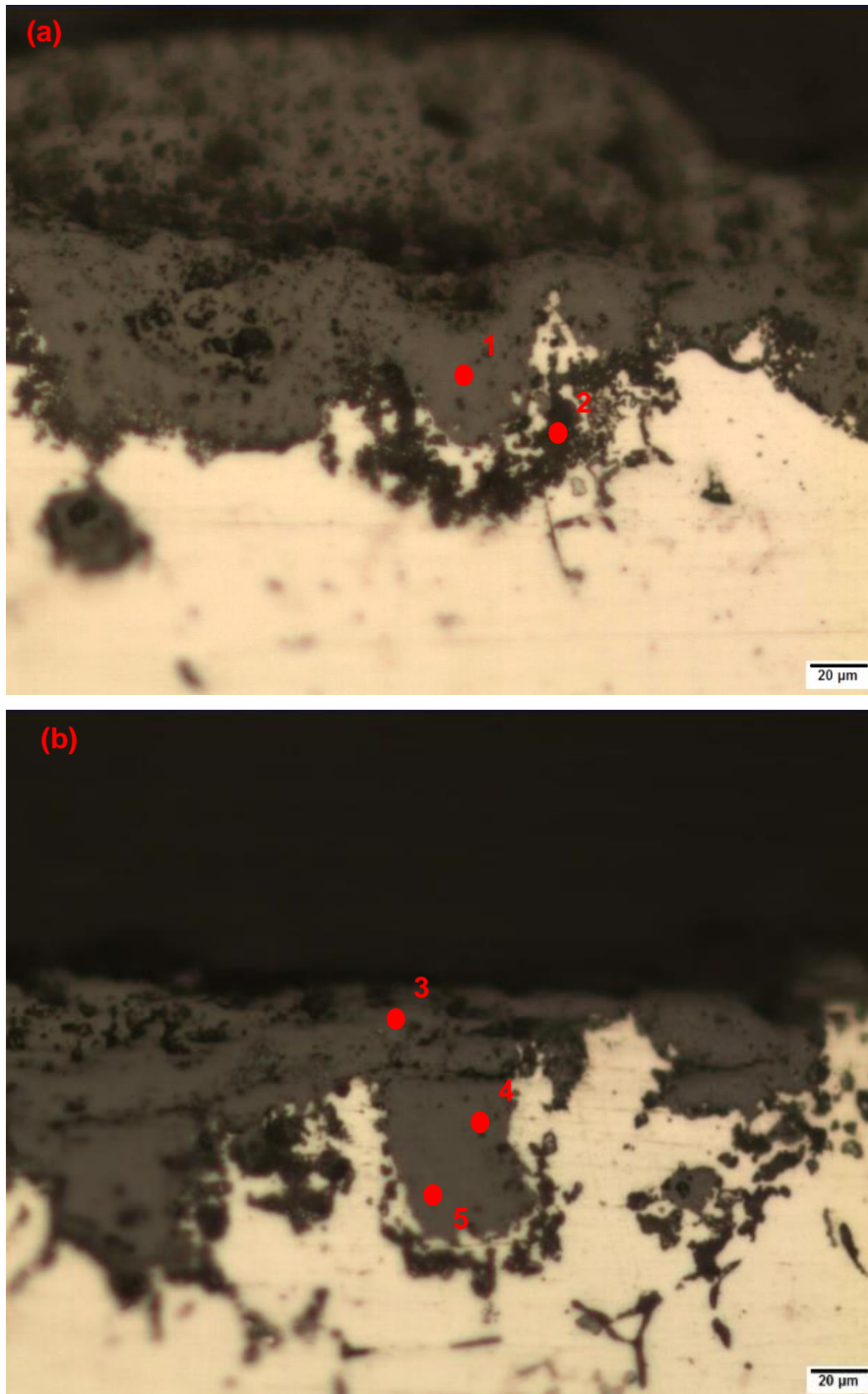


Figura 4.28 - Imagens obtidas no microscópio utilizando a objetiva de 50x. (a) Região 3 e (b) Região 4, assim chamadas por serem diferentes daquelas encontradas pela técnica de MEV.

Os pontos indicam onde foi realizado ensaio Raman

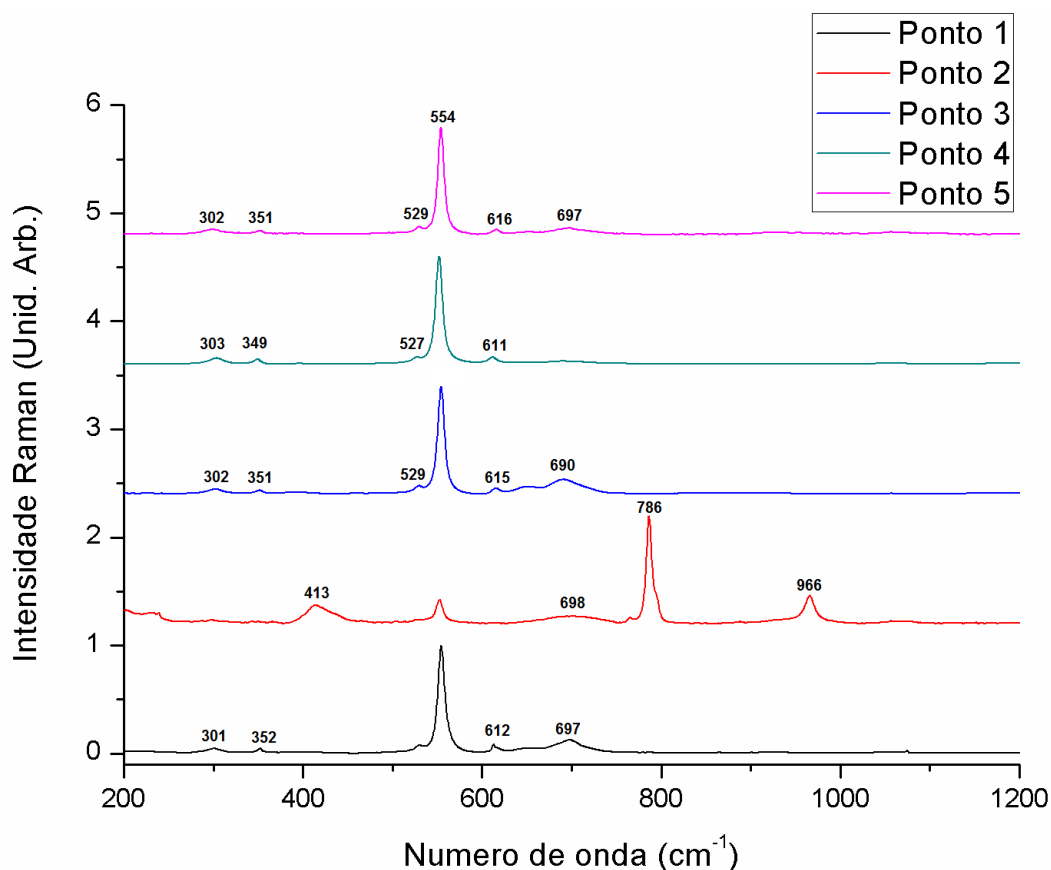


Figura 4.29 - Espectros Raman dos pontos das regiões 3 e 4 da camada de óxidos da Amostra 3 vista em perfil

O principal componente que foi detectado na maioria dos pontos analisados foi o óxido de cromo, Cr_2O_3 , uma vez que quatro dos cinco pontos analisados apresentaram bandas em aproximadamente 302, 351, 530, 554 e 612 cm^{-1} que são características desse composto (HOSTERMAN, 2011). As bandas em 697 e 698 cm^{-1} são atribuídas ao espinel inverso NiFe_2O_4 enquanto que a banda de 690 pode ser atribuída ao espinel MnCr_2O_4 e/ou FeCr_2O_4 .

Os sinais obtidos para o ponto 2 apresentaram bandas bem definidas em 413, 786 e 966 cm^{-1} mas que não são características de nenhum dos possíveis compostos formados nesse material com essa composição. Ele foi comparado com o espectro da resina para saber se havia alguma influência desta na análise, porém percebeu-se não haver contribuição desta no sinal obtido. Esse ponto corresponde a região escura observada na Figura 4.28 (a) sugerindo ser algum produto decorrente da oxidação interna dessa amostra.

5. CONCLUSÕES

Nesse trabalho, foi desenvolvida uma metodologia para o estudo do aço HP modificado ao nióbio utilizando a espectroscopia Raman com a qual foi possível obter os espectros característicos de diferentes componentes da camada de óxido e do “*bulk*” desse material. Inicialmente, a equivalência entre os resultados obtidos no estudo do carbetos de nióbio sintético e o encontrado na literatura evidenciou a confiabilidade que os resultados encontrados neste trabalho possuem.

Os resultados do estudo da camada de óxido por ensaios Raman mostraram que a composição desta para a amostra que esteve submetida em serviço a temperaturas de até 600°C (Amostra 1 – estado de envelhecimento I) contém óxido de ferro, Fe_2O_3 e Fe_3O_4 , e um espinel rico em ferro e níquel, NiFe_2O_4 . Enquanto que a camada de óxidos das amostras submetidas em serviço a temperaturas maiores do que 800°C (Amostra 2, estado de envelhecimento IV, entre 800 e 900°C e Amostra 3, estado de envelhecimento V, entre 900 e 1000°C) possui na sua composição óxido de cromo (Cr_2O_3) e espinéis mistos do tipo MnCr_2O_4 , FeCr_2O_4 , NiCr_2O_4 e NiFe_2O_4 . Esses resultados estão de acordo com o que foi estudado por ENGLAND *et al.* (1986) que analisaram um aço com composição similar (HK-Nb), sendo que, nos resultados aqui apresentados, os componentes formados na camada de óxido acima de 800°C incluem, além de Cr_2O_3 e MnCr_2O_4 , espinéis FeCr_2O_4 , NiCr_2O_4 e NiFe_2O_4 .

Já os resultados do estudo das regiões do “*bulk*” (matriz austenítica e carbetos) mostraram que numa primeira análise é possível diferenciar apenas os carbetos de cromo por apresentarem uma banda em aproximadamente 261 cm^{-1} . Fora desse intervalo os carbetos apresentam comportamento similar. Com a finalidade de diferenciar os sinais de cada um dos componentes sem a influência do entorno, é necessário realizar análises que permitam avaliar a técnica usando diferentes condições como por exemplo o uso de um equipamento que possua menor spot size.

Pode-se concluir que a técnica de espectroscopia Raman pode ser aplicada na caracterização da camada de óxido e “*bulk*” do aço HP modificado ao nióbio, porém alguns parâmetros devem ser aprimorados quando se for estudar a matriz austenítica e os carbetos para que seja possível diferencia-los.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para trabalhos futuros, considera-se:

- Realizar ensaios de profundidade utilizando a microscopia Raman para analisar a composição dos óxidos a partir da superfície da camada de óxidos até o metal;
- Fazer varredura em linhas na camada de óxido vista em perfil;
- Realizar ensaios Raman com diferentes parâmetros para estudar a matriz austenítica e os carbeto nela presentes;
- Obter espectros Raman de várias regiões da superfície da camada de óxidos como tentativa de mapeá-la;
- Obter uma amostra sintética do carbeto de cromo e realizar ensaio de espectroscopia Raman para obter o espectro desse composto e poder comparar com aquele encontrado na matriz, assim como foi feito com o carbeto de nióbio.

7. BIBLIOGRAFIA

AKHIANI, H.; NEZAKAT, M.; PENTTILÄ, S.; SZPUNAR, J. The oxidation resistance of thermo-mechanically processed Incoloy 800HT in supercritical water. **The Journal of Supercritical Fluids**, 101, 2015. 150-160.

ACUÑA M., A. Equilíbrio de Energia, 2012. Disponível em:
<<http://equalejandro.blogspot.com.br/>>. Acesso em: 20 de fevereiro de 2017.

ALMEIDA, L. H.; RIBEIRO, A. F.; MAY, I. L. Microstructural characterization of modified 25Cr-35Ni centrifugally cast steel tubes. **Materials Characterization**, v. 49, n. 3, p. 219-229, 2003.

ALVINO, A.; Lega, D.; GIACOBBE, F.; MAZZOCCHI, V.; RINALDI, A. Damage characterization in two reformer heater tubes after nearly 10 years of service at different operative and maintenance conditions. **Engineering Failure Analysis**, 17, 2010. 1526-1541.

ASM. Cast Stainless Steels. In: **Metals Handbook**. 10ª. ed. v. 1, 1990.

ASTM, A. 2. 2.-. **Standard Specification for Steel Castings, Iron-Chromium and Iron-Chromium-Nickel, Heat Resistant for General Application**. ASTM. 2008.

BALL, M.; WIETSCHER, M. **The Hydrogen Economy - opportunities and challenges**. 1ª. ed. New York: Cambridge University Press, 2009.

BARBABELA, G. D. **Estabilidade Estrutural de aços resistentes ao calor do tipo HP com adição de Nióbio**. Tese de doutorado. COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro, RJ, Brasil. 1990.

BIEHL, L. V. **Estudo da Carburização de Tubos de Ligas de Fe-Cr-Ni Aplicadas em fornos de pirólise**. Tese de doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. PPGEM/UFRGS. Porto Alegre, RS, Brasil. 2002.

BIRKS, N.; MEIER, G. H.; PETTIT, F. S. **Introduction to the High Temperature Oxidation of Metals**. 2ª. ed. Cambridge University Press, 2006. 338 p.

CORREA, M. P. A. **Caracterização por Ensaios Magnéticos Não Destrutivos de Aços HP Provenientes de Fornos de Reforma**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais. COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro, Brasil, p. 84. 2013.

CRUZ, F. E. D. **Produção de Hidrogênio em refinarias de petróleo: avaliação exergética e custo de produção**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica. Universidade de São Paulo. São Paulo. 2010.

EMYGDIO, P. R. O. **Caracterização de Juntas Soldadas em Tubos Fundidos por Centrifugação de Aços para Altas Temperaturas**. Tese de doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais. COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro, RJ, Brasil. 1996.

ENGLAND, W. A.; BENNETT, M. J.; GREENHALGH, D. A.; JENNY, S. N.; KNIGHTS, C. F. The Characterization by Raman Spectroscopy of Oxide Scales Formed on a 20Cr-25Ni-Nb Stabilized Stainless Steel. **Corrosion Science**, 26, n. 7, 1986. 537-545.

- EVANS, H. E. Cracking and Spalling of Protective Oxide Layers. **Materials Science and Engineering**, A120, 1989. 139-146.
- FARIA, D. L. A. QuímicaViva - CRQ-IV. **CRQ-IV**, 2011. Disponível em: <http://crq4.org.br/sms/files/file/Espectroscopia_Raman_4.pdf>. Acesso em: 21 dez. 2016.
- FARIA, D. L. A.; SANTOS, L. G. C.; GONÇALVES, N. S. Uma Demonstração Sobre o Espalhamento Inelástico de Luz: Repetindo o Experimento de Raman. **Química Nova**, v. 20, p. 319-323, 1997.
- FARIA, D. L. A.; SILVA, S. V.; OLIVEIRA, M. T. Raman Microspectroscopy of Some Iron Oxides and Oxyhydroxides. **Journal of Raman Spectroscopy**, 28, 1997. 873-878.
- FARROW, R. L.; BENNER, R.E.; NAGELBERG, A.S.; MATTERN, P.L. Characterization of surface oxides by Raman spectroscopy. **Thin Solid Films**, 73, 1980. 353-358.
- GARDINER, D. J.; BOWDEN, M.; GRAVES, P. R. Novel Applications of Raman Microscopy. **Philosophical Transactions of the Royal Society A**, Londres, A320, 1986.
- GOMMANS, R. J. **Life Assessment and Inspection Techniques in Reformer Furnaces**. 6th Schmidt + Clemens Group Symposium. Bali, Indonesia. 2002.
- HÄNSEL, M.; BODDINGTON, C. A.; YOUNG, D. J. Internal oxidation and carburisation of heat-resistant alloys. **Corrosion Science**, v. 45, p. 967-981, 2003.
- HOSTERMAN, B. D. **Raman Spectroscopic Study of Solid Solution Spinel Oxides**. Tese de Doutorado em Física. Universidade de Nevada. Las Vegas, p. 144. 2011.
- 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**, 17, 2004. 183-190.
- KIRK-OTHMER. **Encyclopedia of Chemical Technology**. 5ª. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., v. 14, 2005.
- KJELLQVIST, L.; SELLEBY, M.; SUNDMAN, B. Thermodynamic modelling of the Cr-Fe-Ni-O system. **Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry**, v. 32, p. 577-592, 2008.
- KOFSTAD, P. **High Temperature Oxidation of Metals**. New York: John Wiley & Sons, 1966. 340 p.
- 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 Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais USP. São Paulo, SP, Brasil. 2007.
- NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Part A - Theory and applications in inorganic chemistry**. 6ª. ed. Nova Jersey: John Wiley and Sons, 2009. 419 p.
- OLIVEIRA, L. F. C. Espectroscopia Molecular. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola** N°4, Maio 2001.

PETROBRAS.

http://www.tecnicodepetroleo.ufpr.br/apostilas/petrobras/processos_de_refino.pdf. **Tecnico de petroleo**, 2002. Disponível em:

<http://www.tecnicodepetroleo.ufpr.br/apostilas/petrobras/processos_de_refino.pdf>.

Acesso em: 10 Novembro 2016.

QUEIROZ, F. 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 em Engenharia Metalúrgica. UFRJ. Rio de Janeiro, RJ, Brasil. 2012.

SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia Raman e no Infravermelho**. 2ª. ed. São Paulo: UNESP, 2008.

SHI, S.; LIPPOLD, J. C. Microstructure evolution during service exposure of two cast, heat-resisting stainless steels — HP–Nb modified and 20–32Nb. **Materials Characterization**, v. 59, n. 8, p. 1029-1040, 2008.

SILVA, E. F. **Investigação vibracional do comportamento anfótero de formamida: um composto modelo para sistemas biológicos**. Dissertação de Mestrado em Físico-Química UFRJ. Seropédica, RJ, p. 69. 2013.

SILVEIRA, T. F. A. **Carburização em tubos de aço inoxidável austenítico da família**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais. COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro, Brasil, p. 206. 2002.

SILVEIRA, T. L.; MAY, I. L. Reformer Furnaces: Materials, damage mechanisms and assessment. **The Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 31, p. 99-119, Dezembro 2006.

SOARES, G. D. A.; ALMEIDA, L. H.; SILVEIRA, T. L.; MAY, I. L. Niobium Additions in HP Heat-Resistant Cast Stainless Steels. **Materials Characterization**, v. 29, n. 3, p. 387-396, Outubro 1992.

SWAMINATHAN, J.; GUGULOTH, K.; GUNJAN, M.; ROY, P.; GHOSH, R. Failure analysis and remaining life assessment of service exposed primary reformer heater tubes. **Engineering Failure Analysis**, v. 15, p. 311-331, 2008.

TEMPEST, P. A.; WILD, R. K. Formation and Growth of Spinel and Cr₂O₃ Oxides on 20% Cr-25% Ni-Nb Stainless Steel in CO₂ Environments. **Oxidation of Metals**, 23, n. 3-4, 1985. 207-235.

TOMISKA, J. The system Fe–Ni–Cr: revision of the thermodynamic description. **Journal of Alloys and Compounds**, 379, 2004. 176–187.

WOOD, G. C. The Oxidation of Iron-Chromium Alloys and Stainless Steels at High Temperatures. **Corrosion Science**, v. 2, p. 173-196, 1961.

XU, N.; MONCEAU, D.; YOUNG, D.; FURTADO, J. High temperature corrosion of cast heat resisting steels in CO + CO₂ gas mixtures. **Corrosion Science**, 50, 2008. 2398–2406.

YOUNG, D. J. **High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals**. 1. ed. Cambridge, UK: Elsevier, v. 1, 2008.

ZHU, S. J.; WANG, Y.; WANG, F. G. Comparison of the creep crack growth resistance of HK40 and HP40 heat-resistant steels. **Journal of Materials Science Letters**, 9, 1990. 520-521.