



Universidade Federal
do Rio de Janeiro

Escola Politécnica

CARACTERIZAÇÃO DE TRINCA EM TUBO DE AÇO INOXIDÁVEL HP FUNDIDO POR CENTRIFUGAÇÃO APÓS SURTO DE TEMPERATURA EM FORNO DE REFORMA A VAPOR

Renato Affonso de Lima

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

Orientador: Luiz Henrique de Almeida

Rio de Janeiro

Março de 2016

CARACTERIZAÇÃO DE TRINCA EM TUBO DE AÇO INOXIDÁVEL HP FUNDIDO
POR CENTRIFUGAÇÃO APÓS SURTO DE TEMPERATURA EM FORNO DE REFORMA
A VAPOR

Renato Affonso de Lima

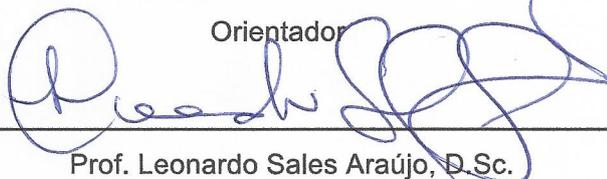
PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE
ENGENHARIA METALÚRGICA DA ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS
PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRO METALÚRGICO.

Examinada por:

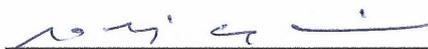


Prof. Luiz Henrique de Almeida, D.Sc.

Orientador



Prof. Leonardo Sales Araújo, D.Sc.



Eng. Mario Luiz Cruz Nascimento, M.Sc



Prof. Matheus Campolina Mendes, M.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

MARÇO de 2016

Lima, Renato Affonso

Caracterização de trinca em tubo de aço inoxidável HP fundido por centrifugação após surto de temperatura em forno de reforma a vapor/ Renato Affonso de Lima. – Rio de Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica, 2016.

xiii, 41 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Luiz Henrique de Almeida

Projeto de graduação – UFRJ/Escola Politécnica/ Engenharia Metalúrgica, 2016.

Referências bibliográficas: p. 39-41.

1. Caracterização. 2. Aço HP. 3. Surto. I. de Almeida, Luiz Henrique. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Curso de Engenharia Metalúrgica. III. Caracterização de trinca em aço inoxidável HP fundido por centrifugação após surto de temperatura em forno de reforma a vapor.

“36. O vácuo absoluto existe em alguma parte do Espaço universal?

‘Não, não há. O que te parece vazio está ocupado por matéria que te escapa aos sentidos e aos instrumentos.’”

Livro dos Espíritos

Agradecimentos

Em primeiro lugar a Deus e aos espíritos de força e luz que me ajudaram a alcançar essa grande conquista.

À minha mãe e minha tia que com todas as forças me apoiaram e me ajudaram extinguindo todas as dificuldades e os obstáculos que pudessem surgir.

Ao meu pai que infelizmente não pode ver a conclusão deste curso, mas que de onde quer que esteja me ajuda e me guarda em cada passo meu.

Aos meus amigos Herick Correa, Patrick Porto, Willerme Correa e todos os outros que formam a família que pude escolher e muitas vezes compreenderam a minha ausência para que pudesse alcançar meu objetivo.

Aos meus colegas de curso Caroline Slikta, Diogo Quirino, Guilherme Brandt e outros que por diversos fins de semana foram meus companheiros nas maratonas de estudos realizadas no Fundão ou em suas casas.

Ao meu orientador Luiz Henrique de Almeida que acreditou em meu potencial e me permitiu participar deste grande projeto, além do meu colega de laboratório Mario Luiz Nascimento que sempre me deu suporte técnico tirando todas minhas dúvidas com respeito ao projeto sempre muito paciente.

E a todas as pessoas que estiveram em minha vida e me ajudaram de alguma forma a alcançar essa grande conquista.

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

CARACTERIZAÇÃO DE TRINCA EM AÇO INOXIDÁVEL HP FUNDIDO POR CENTRIFUGAÇÃO APÓS SURTO DE TEMPERATURA EM FORNO DE REFORMA A VAPOR

Renato Affonso de Lima

Março/2016

Orientador: Luiz Henrique de Almeida, D.Sc.

Curso: Engenharia de Metalúrgica

Aços inoxidáveis fundidos por centrifugação resistentes ao calor da classe HP são os principais materiais usados nos tubos dos fornos de reforma a vapor. Esses fornos são fundamentais para a produção do hidrogênio que é utilizado no refino do petróleo para a obtenção dos seus derivados. As condições de serviço desses tubos são temperaturas entre 900°C e 950°C e um período de serviço da ordem de 100.000 horas. No entanto, devido a falhas de operação podem ocorrer superaquecimentos localizados chamados surtos de temperatura, com esta alcançando mais de 1000°C. O surto pode levar a ocorrência de trincas em alguns tubos, como foi o caso do material em questão. Sendo assim, este trabalho tem o objetivo de caracterizar a trinca existente em uma amostra de tubo e comparar com uma região do mesmo tubo, embora afastada da trinca, para compreender as mudanças existentes na microestrutura do material que passou por surto de temperatura e apresentou uma falha, tendo em vista que a microestrutura esta diretamente ligada às propriedades mecânicas do material. Para a avaliação destas amostras foram feitas a observação macroscópica, ensaios não destrutivos e metalografia usando microscopia ótica e eletrônica de varredura, além de avaliação quantitativa das composições dos precipitados encontrados usando espectrometria de energia de dispersão de raios-x. Esses métodos permitiram a caracterização e análise da evolução microestrutural do material

Palavras-chave: Aço HP, Forno de Reforma, Surto de temperatura, Fase G.

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

CRACK CHARACTERIZATION OF CENTRIFUGALLY HP AUSTENITIC
STAINLESS STEEL TUBES BEFORE OVERHEATING IN STEAM REFORMER
FURNACE

Renato Affonso de Lima

March/2016

Advisor: Luiz Henrique de Almeida, D.Sc.

Course: Metallurgical Engineering

Centrifugally cast stainless steel heat resistant HP class is the main material used in the tubes of the steam reforming furnace. These furnaces are essential for the production of hydrogen, which is used in petroleum refining for obtaining their derivatives. Service conditions for these pipes are temperatures between 900 °C and 950 °C and they have an operational life of more than 100,000 hours. However, because of operating faults, a localized overheating known as temperature surge may occur, with the temperature reaching over 1000°C. This surge may lead to the occurrence of cracks in some tubes as was the case of this one that is being analyzed. Therefore, this study is to characterize the existing crack in a tube sample and compare it to the same tube region, nonetheless spaced from the crack, in order to understand the existing changes in microstructure of the material that has undergone the temperature surge and presented a failure – given that the mechanical properties of the material are directly linked to the microstructure. The evaluation of the samples was made via macroscopic observation, nondestructive testing and metallography using optical microscopy and scanning electron microscopy, in addition to the quantitative assessment of the compositions of the precipitates using energy spectrometry of x-ray scattering. These technics allowed the material characterization and analysis of the microstructural evolution.

Keywords: HP Steel, Reformer furnaces, Temperature surge, G phases.

Índice

1. Introdução	1
2. Revisão Bibliográfica	2
2.1. Fornos de Reforma	2
2.2. Aços Inoxidáveis Austeníticos fundidos Resistentes ao Calor	4
2.3. Envelhecimento em Serviço dos Aços HP Modificados	7
2.4. Transformação NbC - Fase G	9
2.5. Ensaios não destrutivos	11
2.5.1. Ensaio de Inspeção Visual	11
2.5.2. Ensaio de Líquido Penetrante	11
2.5.3. Ensaio de Raios-X	12
2.5.4. Ensaio de Correntes Parasitas	13
3. Métodos Experimentais	15
3.1. Ensaios Não Destrutivos	15
3.2. Amostras	15
3.3. Corte	19
3.4. Preparação	19
3.5. Observação de Microestrutura por Microscopias Ótica e Eletrônica de Varredura	19
4. Resultados e Discussão	20
4.1. Inspeção Visual	20
4.2. Ensaio de Líquido Penetrante	21
4.3. Ensaio de Raios-X	23
4.4. Ensaio de Correntes Parasitas	23
4.5. Observação de Microestrutura por Microscopia Ótica e Eletrônica de Varredura	25
4.5.1. Microscopia Ótica	25
4.5.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	30
4.5.2.1. Distribuição dos Precipitados e vazios	30
4.5.2.2. Análise de Precipitação por EDS	33
4.5.2.3. Superfície de Fratura	37
5. Conclusões	37
6. Bibliografia	39

1. Introdução

Atualmente há uma crescente demanda por combustíveis com uma menor emissão de poluentes, de modo a atender legislação reguladora relativa ao meio ambiente. Diante desse panorama, particularmente no caso do Brasil, os fornos de reforma a vapor são fundamentais na obtenção do hidrogênio. O hidrogênio gerado é utilizado no hidrotratamento do óleo cru pesado. Este processo é utilizado para que seja possível estabilizar os derivados do petróleo e produzir combustíveis com um melhor controle de poluentes em sua combustão.

A obtenção do hidrogênio nos fornos através da reação de reforma a vapor é realizada pela passagem de vapor d'água e um hidrocarboneto em uma série de tubos com catalisadores em seu interior, aquecidos por queimadores externos situados na parede do forno a uma temperatura em torno de 950°C. Sendo a reação de reforma fortemente endotérmica, esta resfria os tubos mantendo-os na temperatura de serviço para o qual são projetados.

Além da elevada temperatura, estes tubos operam em pressões que variam entre 1 a 3 MPa. Para isso é necessário o uso de aço com propriedades adequadas a essas condições severas. O material comercialmente vantajoso para atender a essas especificações é o tubo de aço HP, inoxidável, austenítico, resistentes ao calor e fundido por centrifugação. O processo de fundição por centrifugação permite a produção de tubos sem costura, com rugosidade superficial adequada, propriedades mecânicas e microestruturas otimizadas. O aço HP possui em sua composição elementos de adição como Cr, Ni, Ti, Nb entre outros. A presença destes elementos permite uma precipitação primária interdendrítica e uma precipitação secundária durante a operação de carbeto intradendríticos, que contribuem para a resistência do material a altas temperaturas.

No entanto, na operação desses fornos, a passagem dos hidrocarbonetos e do vapor pode ser reduzida ou interrompida, ou pelo entupimento por conta da degradação dos catalisadores ou pela redução na vazão da alimentação de forma não intencional. Neste caso, não ocorre a reação fortemente endotérmica, de forma suficiente para promover a refrigeração dos tubos. Este fato pode levar a um superaquecimento local com as temperaturas ultrapassando os 1000°C.

Este evento de superaquecimento localizado é conhecido como surto de temperatura. O surto provoca modificações microestruturais que alteram as propriedades dos tubos, que por vezes, trincam.

Diante disso é importante saber se, após os surtos, os tubos afetados, porém sem trincas, apresentam condições microestruturais que permitam a continuidade de sua utilização na operação ou se os mesmos devem ser descartados e substituídos.

O objetivo desse trabalho é analisar e descrever as modificações microestruturais que ocorreram no material após ter sofrido surto de temperatura seguido de falha. Para isso amostras foram retiradas de dois segmentos de um tubo provenientes de um dos fornos de reforma da Reduc. Este forno em questão contém 14 tubos e sofreu surto de temperatura. Uma das metades contém uma parte da trinca causada pelo surto de temperatura e a outra metade foi retirada 1m acima da ponta da trinca.

A metodologia utilizada na análise da microestrutura foi a realização de ensaios não destrutivos por raios-x, líquidos penetrantes e correntes parasitas, a fim de se determinar exatamente o final do defeito seguido de corte e preparação de amostras para microscopia ótica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A observação das amostras no MO e no MEV possibilitou a identificação das fases constituintes dos precipitados primários e secundários, a variação na composição e na morfologia das microestruturas das regiões próximas e distantes da trinca, assim como observação da presença de vazios que podem ser associados a fusão localizada ou fluência na amostra da região da falha. Os resultados indicam que tubos que sofreram surto, porém sem empenar ou trincar, podem continuar em operação.

2. Revisão Bibliográfica

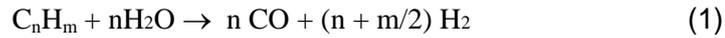
2.1. Fornos de Reforma

O hidrogênio é um produto de extrema importância nas refinarias mais modernas. Sua principal utilização é nos processos de hidrotreatamento e de hidrocrackeamento. Esses processos são necessários para produzir derivados mais nobres e de melhor qualidade a partir de cargas residuais [1].

Uma das formas de produção de hidrogênio em larga escala é mediante a utilização do gás residual oriundo da operação de reforma catalítica de nafta. No entanto, o processo não é realizado em todas as refinarias ou então nas que o realizam não é gerada quantidade de hidrogênio suficiente para o hidrotreatamento, surgindo assim necessidade de uma quantidade suplementar de hidrogênio. Esta quantidade suplementar pode ser produzida pela oxidação parcial de frações pesadas,

ou pela reforma com vapor de frações leves como gás natural, gás combustível, gás liquefeito e nafta [1].

A reforma a vapor é uma reestruturação de moléculas de hidrocarbonetos em presença de vapor d'água e catalisadores, produzindo o chamado gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$), segundo a reação 1.



Essa reação ocorre nos fornos de reforma, equipamentos que consistem de uma série de tubos, no interior dos quais ocorre a reação de reforma. Nesses fornos queimadores aquecem a câmara a uma temperatura em torno de 1100°C . Diante do caráter fortemente endotérmico da reação de reforma os tubos são resfriados mantendo-os a uma temperatura de operação da ordem de $850 - 950^\circ\text{C}$. Estes fornos apresentam tecnologia sofisticada e custo elevado, de modo que seus projetos variam de acordo com cada aplicação [2]. As amostras utilizadas neste trabalho foram retiradas de um forno do tipo *side fired* cujos detalhes são apresentados na Figura 1.

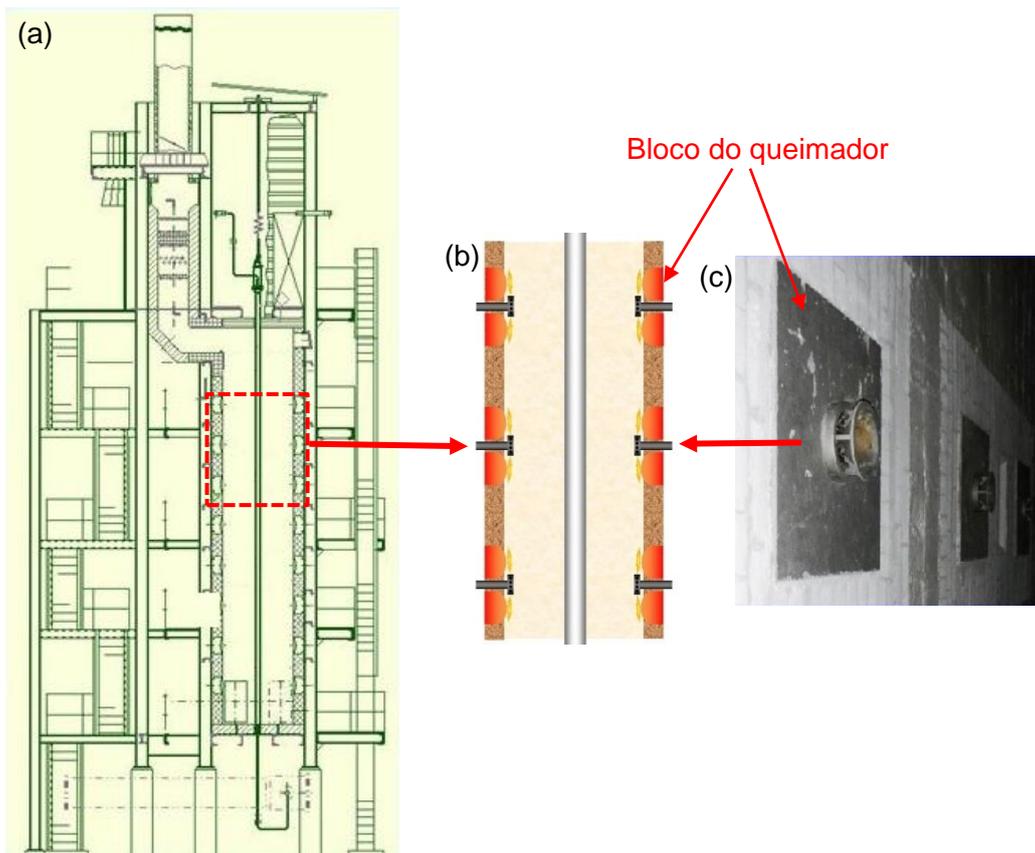


Figura 1: a) Sessão transversal de forno de reforma *side fired* semelhante ao forno da Reduc. b) Queimadores dispostos na parede lateral. c) Foto de queimador de parede radiante retirado de [3].

Estes fornos se caracterizam pela presença de apenas uma fileira de tubos em cada câmara, além dos queimadores serem situados ao longo da parede e em diferentes elevações. Esta disposição não apresenta incidência de chama nos tubos, visando também um perfil de liberação de calor mais uniforme, apesar disso, poucos fornos apresentam essa configuração.

Nestes fornos os tubos operam em condições severas de temperatura e pressão, de forma que são susceptíveis a falhas por fluência, a corrosão e a fadiga térmica. Na Tabela 1, modificada de BARBABELA [4], pode-se ver as condições típicas encontradas em um forno de reforma.

Tabela 1: Características de operação de fornos de reforma, modificado de [4].

Tipo de Forno	Temperatura [°C]			Pressão [Mpa]
	Entrada	Saída	Máxima	
Reforma	400-550	750-850	850-950	0,4 – 3,0

No entanto aquecimentos localizados da parede do tubo podem levar a condições de serviço acima das temperaturas projetadas, esses aquecimentos localizados são conhecidos como surtos de temperatura. Um dos principais fatores para ocorrência dos surtos de temperatura é a perda de atividade do catalisador durante o seu ciclo de vida. Além disso, com o decorrer do tempo em serviço, o gás de reação no interior do tubo de reforma busca caminhos preferenciais para seu fluxo através do leito de catalisador [5], levando também a sobreaquecimentos localizados devido à falta de refrigeração promovida pela reação endotérmica.

2.2. Aços Inoxidáveis Austeníticos Fundidos Resistentes ao Calor

Conforme já dito, os tubos utilizados nos fornos de reforma devem resistir a temperaturas e pressões elevadas durante a operação. Para serem adequados a estas condições estes são produzidos com aços inoxidáveis austeníticos mediante o processo de fundição por centrifugação, com altos teores de cromo e níquel, tipicamente da classe HK, e recentemente, da classe HP [2]. Estas classes são designadas pela letra H que indica a resistência a altas temperaturas (*high temperature*) seguida por uma segunda letra que indica o aumento na relação do teor de níquel e cromo, sendo o menor teor de níquel dado por A e o maior dado por Z, como pode ser visto na Tabela 2 [6].

A microestrutura bruta de fusão dos aços HP (25Cr/35Ni/0,4C) sem adição de nióbio apresenta uma matriz austenítica com uma precipitação primária de carbeto Cr_7C_3 preferencialmente nos contornos interdendríticos [7]. Esses carbeto, porém, apresentam uma alta taxa de coalescimento levando a degradação das propriedades mecânicas do material. O coalescimento acelerado faz com que estes carbeto não sejam eficientes em fortalecer os aços nas condições de alta temperatura, o que pode ser explicado pela alta mobilidade do carbono e do cromo na matriz austenítica [8].

Tabela 2: Composição química parcial dos aços inoxidáveis austeníticos fundidos resistentes ao calor, adaptada de [7]

Classe do Aço	Composição Química (%)		
	C	Cr	Ni
HA	0,20 máx.	8 - 10	---
HC	0,50 máx.	26 - 30	4 máx.
HD	0,50 máx.	26 - 30	4 – 7
HE	0,20 - 0,50	26 - 30	8 – 11
HF	0,20 - 0,40	19 - 23	9 – 12
HH	0,20 - 0,50	24 - 28	11 – 14
HI	0,20 - 0,50	26 - 30	14 – 18
HK	0,20 - 0,60	28 - 28	18 – 22
HK30	0,25 - 0,35	23,0 - 27,0	19,0 - 22,0
HK40	0,35 - 0,45	23,0 - 27,0	19,0 - 22,0
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	13,0 - 17,0	33,0 - 37,0
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

Em um primeiro momento a adição do nióbio surgiu como uma possibilidade de melhoria nas propriedades das ligas HP. A adição deste elemento promove modificações nos precipitados primários e secundários. Essa modificação se dá pela substituição parcial dos carbeto Cr_7C_3 pelos carbeto NbC . A nucleação e crescimento dos precipitados secundários ocorrem durante o serviço a temperaturas elevadas isto promove, um incremento na resistência a fluência das ligas HP. A maior integridade estrutural se dá pelo fato dos carbeto de nióbio serem mais estáveis que

os de cromo [9]. Na Tabela 3 são apresentadas as propriedades típicas para essa classe de aços. No entanto, com a adição de alguns elementos químicos, modificações microestruturais podem ser obtidas de modo a melhorar as propriedades mecânicas desses aços. Comumente elementos como Nb, Ti, Zr, Y e W são adicionados aos aços HP visando a melhora de suas propriedades sob fluência.

Tabela 3: Propriedades Físicas Típicas de Aços HP [9]

Propriedade	Valor
Ponto de Fusão	1350°C
Densidade	8,02 kg/dm ³
Coefficiente de Expansão	18,5 x 10 ⁻⁶ mm/°C
Condutividade térmica a 1050°C	30 W/m°C
Alongamento	8%
Limite de escoamento	250 MPa
Limite de Resistência	450 MPa

Maiores teores de nióbio no aço aumentam a tendência de conversão do carbeto de cromo do tipo M_7C_3 para $M_{23}C_6$, por nucleação em separado e crescimento competitivo. Este comportamento está relacionado a oferta de carbono, que diminui com o aumento do teor de nióbio no aço [4].

Além disso, a evolução dos carbeto de nióbio se dá pela transformação em um silicato de estequiometria $Ni_{16}Nb_6Si_7$, denominado fase G. Isso ocorre após 1000h de serviço à temperatura de 900°C [10, 11].

Em um segundo momento, adicionou-se titânio as ligas HP. A adição deste elemento favorece a formação de carbeto eutéticos mais complexos e estáveis e promove a precipitação secundária dispersa de carbeto do tipo MC, estáveis a temperaturas acima de 1093°C [12, 13].

Elementos como o Mo, Zr e V, além de terras raras, foram adicionados na composição destes aços obtendo efeitos semelhantes ao do Titânio [14]. Quanto à adição de terras raras vale ressaltar a adição de Y. Supõe-se que este elemento forma carbeto finos nas regiões interdendríticas antes dos carbeto de cromo, já que

possui maior estabilidade. Estes carbeto serviriam de sítios de nucleação heterogênea promovendo uma maior e mais fina precipitação de outros carbeto, gerando assim uma maior fragmentação da rede primária. Dessa forma dificultando a formação de uma rede contínua de carbeto primários. Sendo o caminho preferencial para o crescimento de trincas por fluência a rede contínua de carbeto, a adição de ítrio aumentaria assim, a vida em serviço do material [15].

2.3. Envelhecimento em Serviço dos Aços HP Modificados

A microestrutura dos aços HP possui uma evolução em serviço característica, ditada pela temperatura e tempo em serviço [4]. Esta evolução se inicia no crescimento da precipitação primária de carbeto do tipo M_7C_3 e NbC nos contornos interdendrítico originalmente fragmentados e com morfologia semelhante a escrita chinesa, no caso dos carbeto de nióbio, oriundos da estrutura bruta de fusão, seguido pelo surgimento de precipitados intradendríticos secundários finos do tipo $M_{23}C_6$ e culminando no coalescimento e transformação dos carbeto primários de nióbio em fase G [16]. Na Figura 2 é mostrada a evolução microestrutural e o surgimento da fase G de um aço HP40 Nb a 900°C.

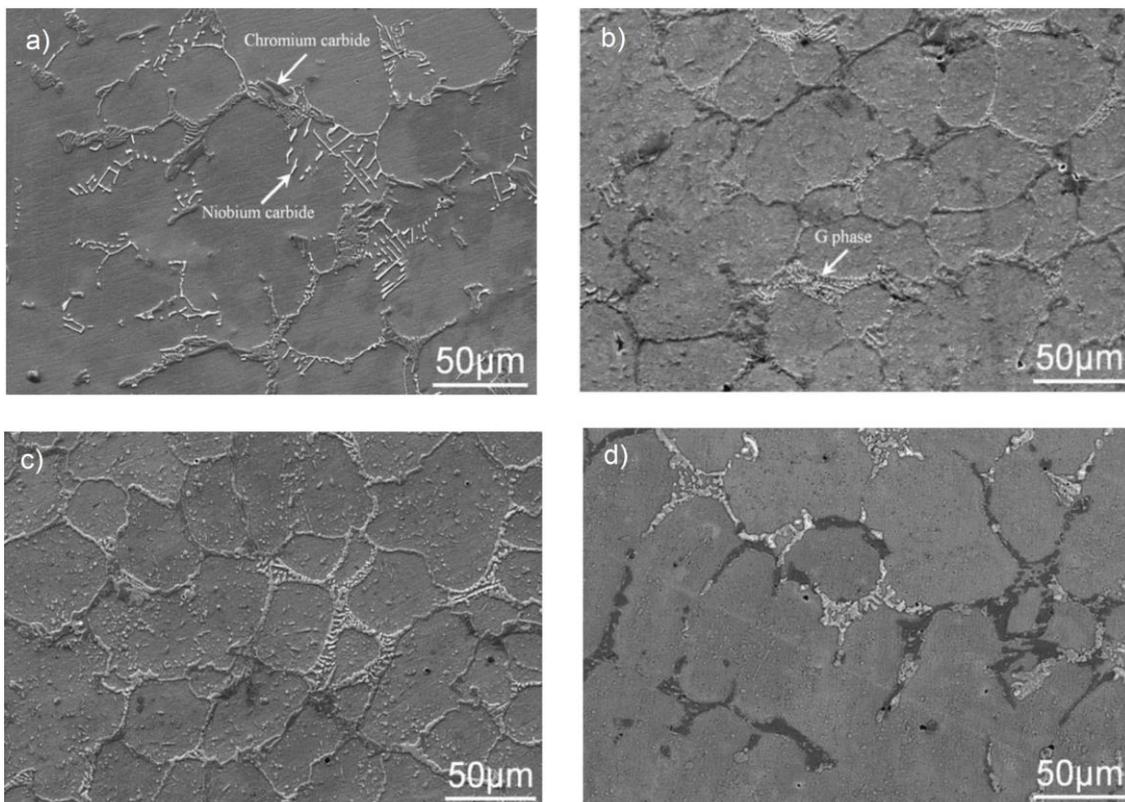


Figura 2: Evolução microestrutural e o surgimento da fase G de um aço HP40 Nb, a) estado bruto de fusão, b) após 840h, c) 2016h e d) após 130.000h. Modificado de [17] em [16].

Essa evolução microestrutural para a classe HK pode ser classificada a partir de imagens de microscopia ótica. Estas imagens permitem correlacionar o grau de envelhecimento a temperatura de serviço, baseado nas características descritas acima. A evolução com relação a precipitação secundária é semelhante para a classe HK e HP, porém a evolução na precipitação primária somente pode ser avaliada por meio de microscopia eletrônica.

Temperaturas inferiores a 600°C não são suficientes para gerar modificações microestruturais para a resolução por microscopia ótica. Sendo assim define-se como estado I o envelhecimento até essa temperatura. Seguindo, com aquecimentos em 600°C e 700°C é dado o estado II que se caracteriza pelo início do coalescimento dos carbeto primários de forma a se assemelharem a blocos, além de ocorrer a nucleação dos carbeto secundários no interior da matriz austenítica primeiramente ao longo dos contornos dendríticos.

No estado III, que ocorre em temperaturas entre 700 e 800°C, ocorre a transformação completa dos carbeto primários da morfologia eutética para a forma de blocos compactos e finos. Quanto aos carbeto secundários, estes se encontram dispersos na matriz.

O estado IV ocorre em temperaturas entre 800°C e 900°C. Esse estado se caracteriza pela estabilização da morfologia dos carbeto primários e o coalescimento e redução na quantidade dos carbeto secundários no contorno dendrítico devido à difusão do carbono para os carbeto primários. O estado V ocorre em temperaturas entre 900°C e 1000°C, este apresenta os carbeto secundários em menor número, mais coalescidos. Finalmente no estado VI, que ocorre em temperaturas acima de 1000°C, os carbeto secundários são solubilizados dando a matriz austenítica um aspecto semelhante a condição de como fundido [18, 16].

A Figura 3 ilustra esse critério com micrografias de amostras retiradas próximas à superfície interna, transversalmente ao eixo de um mesmo tubo de aço HK após 69.000 h de serviço, atacadas com água régia saturada com solução de CuCl_2 . Tal critério não é encontrado na literatura para os aços HP, no entanto, sua evolução é semelhante com relação à evolução de sua precipitação secundária. Diante disso outras metodologias de análise devem ser utilizadas para avaliar o grau de degradação e evolução dos aços HP.

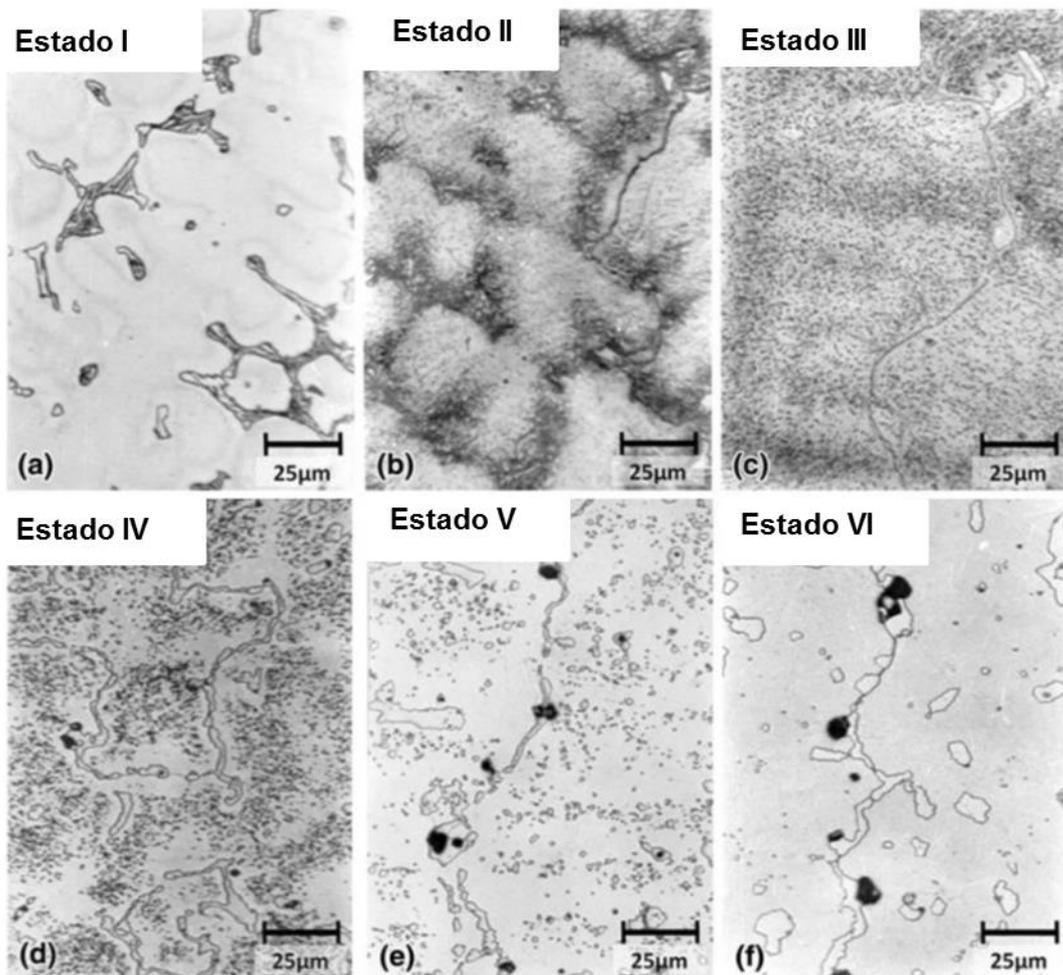


Figura 3: Amostras de aço HK com 69.000 h de serviço: (a) Condição I: temperaturas até 600°C; (b) Condição II: temperaturas entre 600 e 700°C; (c) Condição III: temperaturas entre 700 e 800°C; (d) Condição IV: temperaturas entre 800 e 900°C; (e) Condição V: temperaturas entre 900 e 1000°C; (f) Condição VI: temperaturas acima de 1000°C. As cavidades vistas em (e) e (f) são indicativas de danos por fluência a temperaturas elevadas [19].

2.4. Transformação NbC - Fase G

A adição de nióbio aos aços propicia a precipitação primária de NbC nos contornos interdendríticos, como já foi mencionado. Este carbeto apresenta uma estrutura atômica cúbica de face centrada do tipo NaCl e sua morfologia é conhecida como “escrita chinesa” devido ao seu arranjo semelhante aos ideogramas chineses. O envelhecimento ocorrendo no intervalo de 700 a 900 °C acarreta na instabilidade dos carbetos de nióbio que se transformam em silicatos de nióbio conhecidos como fase G. Segundo análises de raios-x encontradas na literatura a fase G tem composição $Ni_{16}Nb_7Si_6$, por outro lado, análises de EDS encontradas em literatura mostram a composição desta fase como sendo $Ni_6Nb_{5,5}Si_{4,3}$ [11]. Com relação à morfologia desta fase ela se apresenta associada aos carbetos primários de nióbio [11]. A curva de

tempo-temperatura precipitação para a transformação de NbC em fase G numa liga com 1,97% de Nb é mostrada a seguir.

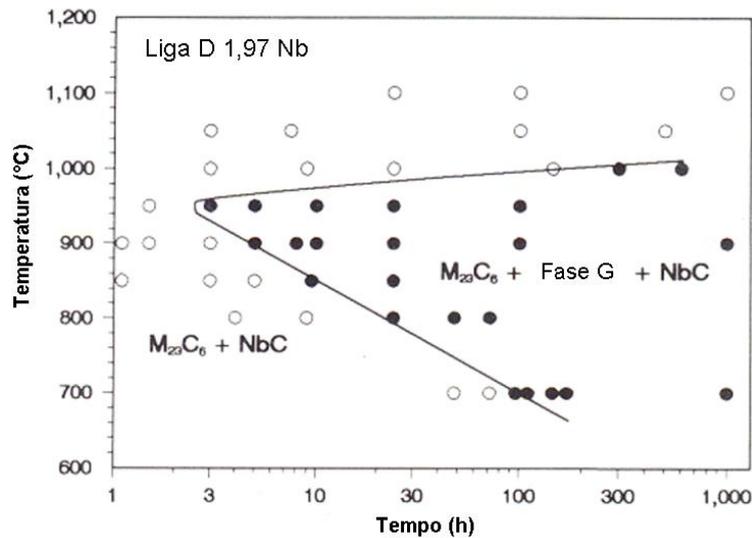


Figura 4: Curva Tempo Temperatura Precipitação para liga com 1,97%Nb, modificado de [2, 11].

Quando temperaturas acima de 1000°C são atingidas a fase G se solubiliza sendo somente a fase NbC e os carbetos $M_{23}C_6$ estáveis a essa temperatura [2]. Em seu trabalho Nascimento [3] descreveu a ocorrência da solubilização da fase G em surtos de temperatura. Na ocorrência de surto acima dos 1000°C a fase G se solubiliza gerando uma região rica em nióbio. Após o surto uma acentuada redução na temperatura ocorre, causando assim, uma alta taxa de nucleação gerando então uma morfologia de pequenas partículas de NbC precipitadas na região onde antes era ocupada pela fase G, como é mostrado na Figura 5.

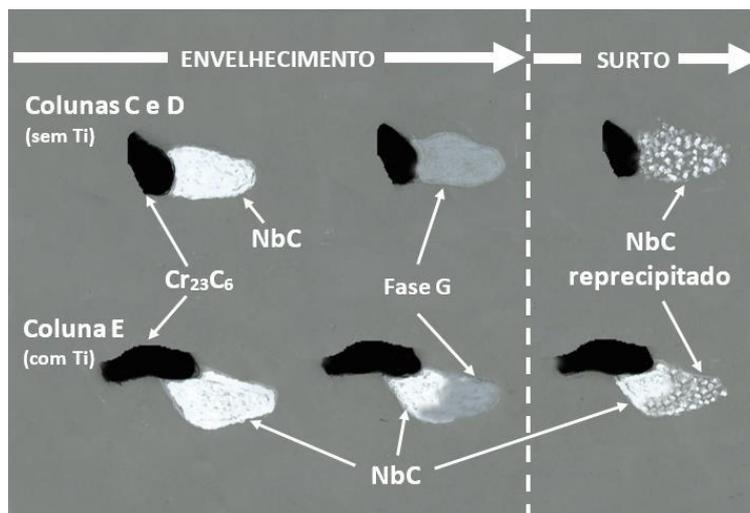


Figura 5: Evolução da precipitação dos carbetos de nióbio em fase G e sua modificação devido ao surto de temperatura, retirada de [3].

2.5. Ensaios não destrutivos

Os ensaios não destrutivos (END) são ensaios realizados em materiais e peças, sem destruí-las, não interferindo na utilização futura das mesmas. Os ensaios devem ser realizados por pessoas com o devido treinamento, qualificação e certificação. Os ensaios não destrutivos são largamente utilizados nos setores petroquímico, nuclear, automobilístico, naval, siderúrgico, aeroespacial e na medicina. A seleção do ensaio depende de uma série de fatores, tais como: tipo de material, acabamento, processo de fabricação, descontinuidades esperadas, entre outros [20].

2.5.1. Ensaio de Inspeção Visual

Este ensaio consiste da observação a olho nu da região de interesse procedendo com o registro das áreas que se mostrem relevantes. O modo mais comum do registro dessas áreas é por meio de fotografias digitais. Esse procedimento ainda permite dimensionamentos com instrumentos como réguas, paquímetros micrômetros entre outros.

2.5.2. Ensaio de Líquido Penetrante

O ensaio por líquidos penetrantes (LP) presta-se a detectar descontinuidades superficiais e que sejam abertas na superfície, tais como trincas, poros, dobras e outros, podendo ser aplicado em todos os materiais sólidos e que não sejam porosos ou com superfície muito grosseira. Este ensaio é muito usado em materiais não magnéticos como alumínio, magnésio, aços inoxidáveis austeníticos, ligas de titânio, e zircônio, além dos materiais magnéticos [21].

Este ensaio consiste em fazer penetrar na abertura da descontinuidade um líquido. Após a remoção do excesso de líquido da superfície, faz-se sair da descontinuidade o líquido retido através de um revelador. A imagem da descontinuidade fica então desenhada sobre a superfície [21], conforme ilustrado na Figura 6.

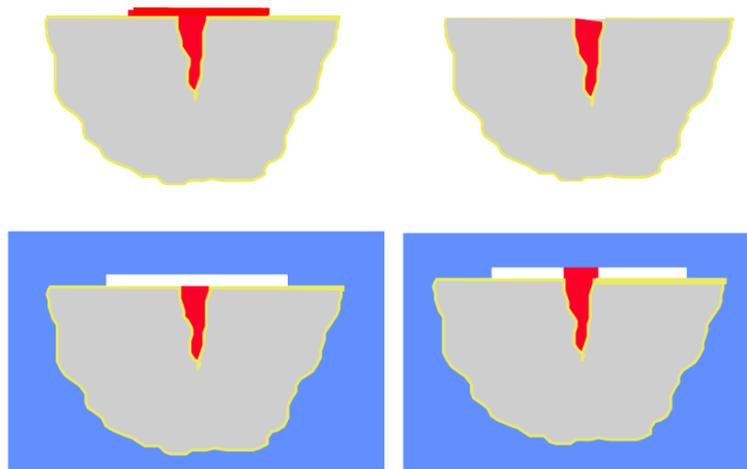


Figura 6: Etapas de realização de ensaios de LP, aplicação do líquido penetrante, limpeza do excesso do líquido penetrante, aplicação do revelador e formação da imagem, respectivamente, modificado de [21].

2.5.3. Ensaio de Raios-X

O ensaio de raios-x é um método usado para inspeção não destrutiva que se baseia na absorção diferenciada da radiação penetrante pela peça que está sendo inspecionada. Devido às diferenças na densidade e variações na espessura do material, ou mesmo diferenças nas características de absorção causadas por variações na composição do material, diferentes regiões de uma peça absorverão quantidades diferentes da radiação penetrante. Essa absorção diferenciada da radiação poderá ser detectada através de um filme, ou através de um tubo de imagem ou mesmo medida por detectores eletrônicos de radiação. Essa variação na quantidade de radiação absorvida, detectada através de um meio, irá nos indicar, entre outras coisas, a existência de uma falha interna ou defeito no material [22].

O ensaio de raios-x, mostrado na Figura 7, é então usado para detectar variação de uma região de um determinado material que apresenta uma diferença em espessura ou densidade comparada com uma região vizinha, em outras palavras, a radiografia é um método capaz de detectar com boa sensibilidade defeitos volumétricos. Isto quer dizer que a capacidade do processo de detectar defeitos com pequenas espessuras em planos perpendiculares ao feixe, como trinca, dependerá da técnica de ensaio realizado. Defeitos volumétricos como vazios e inclusões que apresentam uma espessura variável em todas as direções serão facilmente detectados desde que não sejam muito pequenos em relação à espessura da peça [22].

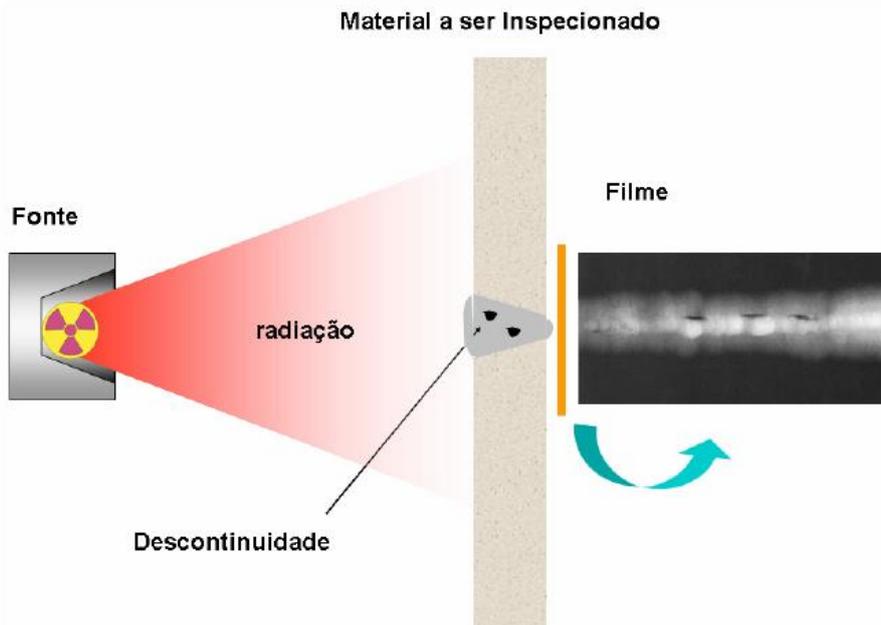


Figura 7: Ilustração de ensaio de raios-x mostrando a fonte de radiação, o material inspeccionado e o filme no qual a imagem será gerada, retirada de [22].

2.5.4. Ensaio de Correntes Parasitas

O ensaio de correntes parasitas tem como base o fenômeno observado por Jean Bernard Leon Foucault. Foucault observou que, quando um disco de cobre era colocado entre os pólos de um magneto, era preciso mais força para fazê-lo girar do que quando não havia o magneto, devido ao surgimento de correntes parasitas no interior do metal, produzidas pela variação do fluxo. Após mais de 100 anos de desenvolvimento esse fenômeno pode ser utilizado para a avaliação de descontinuidades em um material [20].

O ensaio de correntes parasitas é realizado mediante a passagem de uma corrente elétrica por um fio condutor. Essa passagem da corrente elétrica gera um campo magnético primário (H_p) associado a ela. Quando esse fio na forma de bobina é aproximado de outro material condutor, no qual se deseja avaliar, correntes parasitas são geradas neste material. Diante disso, ocorre a formação de um campo magnético secundário (H_s) associado a correntes induzidas no material a ser avaliado. A Figura 8 apresenta um resumo do processo da formação dos campos primário e secundário. Havendo descontinuidades no material o fluxo das correntes parasitas será modificado causando assim variações no campo magnético secundário, de modo que o campo magnético resultante (H_p-H_s) que deveria ser zero vai apresentar variações [20].

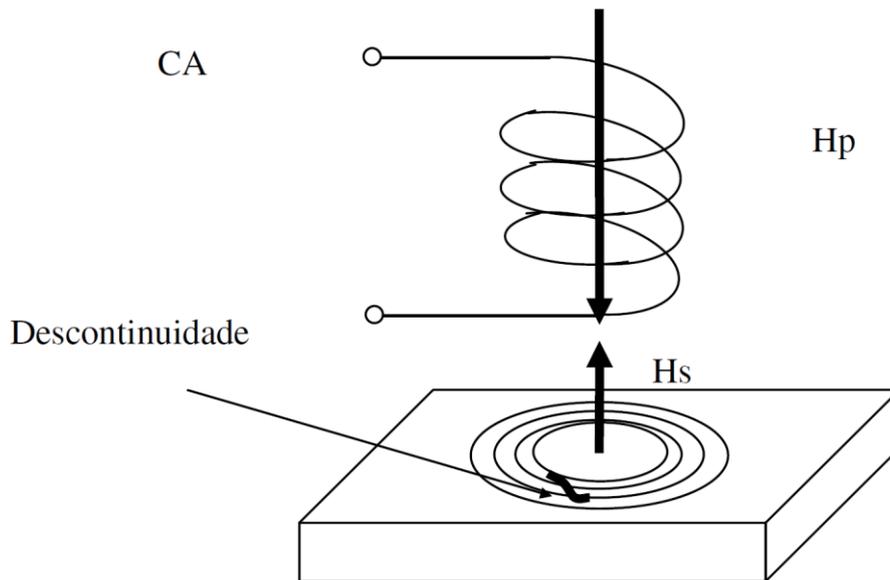


Figura 8: Formação das correntes parasitas em um material devido ao campo magnético primário (H_p) e o surgimento de um campo magnético secundário (H_s).Retirado de [20].

Uma evolução na utilização desse método se deu pela utilização de uma malha de sondas conhecida como *phased array*, Figura 9. Essa malha de bobinas forma uma sonda que pode ser coordenada eletronicamente de modo que cada bobina individual na sonda produza um sinal relativo à fase e amplitude da estrutura a ser ensaiada. Desse modo os dados gerados por cada bobina podem ser referenciados para uma posição e tempo de modo que é possível representar graficamente através de uma imagem em C-Scan. Essa técnica promove uma enorme economia de tempo de ensaio além de uma maior sensibilidade de detecção no resultado [20].

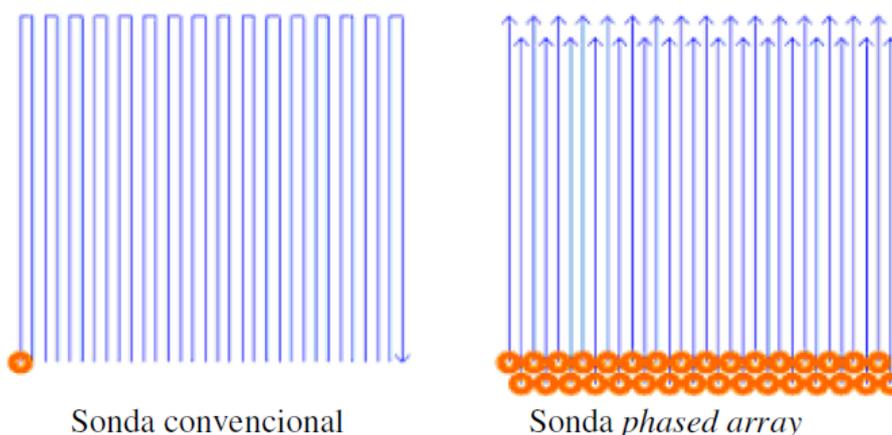


Figura 9: Sonda convencional e percurso de análise em comparação com sonda *phased array* e percurso muito menor, retirado de [20].

3. Métodos Experimentais

3.1. Ensaios Não Destrutivos

Os ensaios não destrutivos (END) foram realizados na parte do tubo que continha a trinca, para que os cortes feitos na retirada de amostras pudessem preservar ao máximo as informações microestruturais do material. Os ensaios realizados foram o ensaio de líquido penetrante (LP), ensaio de raios-x e ensaio de correntes parasitas.

3.2. Amostras

As amostras do presente trabalho foram cedidas no âmbito de projeto de pesquisa em convênio com a UFRJ. Estas foram retiradas de um tubo trincado provenientes de um forno de reforma a vapor da REDUC, a partir de dois segmentos cortados conforme indicado na Figura 10 e apresentadas em detalhe na Figura 11. Estes dois segmentos foram cortados gerando partes que se tornaram amostras do presente trabalho e amostras a serem utilizadas em outros trabalhos. Na Figura 12 estão indicadas as partes que deram origem as amostras utilizadas para observação em microscópio ótico e microscópio eletrônico de varredura como mostrado na Figura 13 e Figura 14. O dimensionamento dos locais de cortes das partes da Figura 12 se deu a partir dos resultados do ensaio não destrutivo de corrente parasita que será mostrado na sessão 4.4.

Foi gerada uma codificação de forma a identificar cada amostra produzida. O tubo surtado retirado do forno foi codificado como REDUC-E e as partes do tubo seriam REDUC-E3A (parte sem a trinca) e REDUC-E4A (parte com a trinca) como indicado na Figura 10. A cada corte feito inicialmente numerou-se as partes geradas da parte superior para a inferior. Caso essas partes fossem subdivididas letras eram atribuídas a estas amostras. Esta nomenclatura permitiu identificar cada amostra a partir de sua posição. Diante desta codificação as amostras de fractografia e microscopia ótica receberam o título de amostras E4A-3A, E4A-3B, E4A-3C, respectivamente. As amostras de microscopia eletrônica foram designadas como E3A-4B2 e E3A-6C2. Esta codificação encontra-se resumida na Tabela 4.

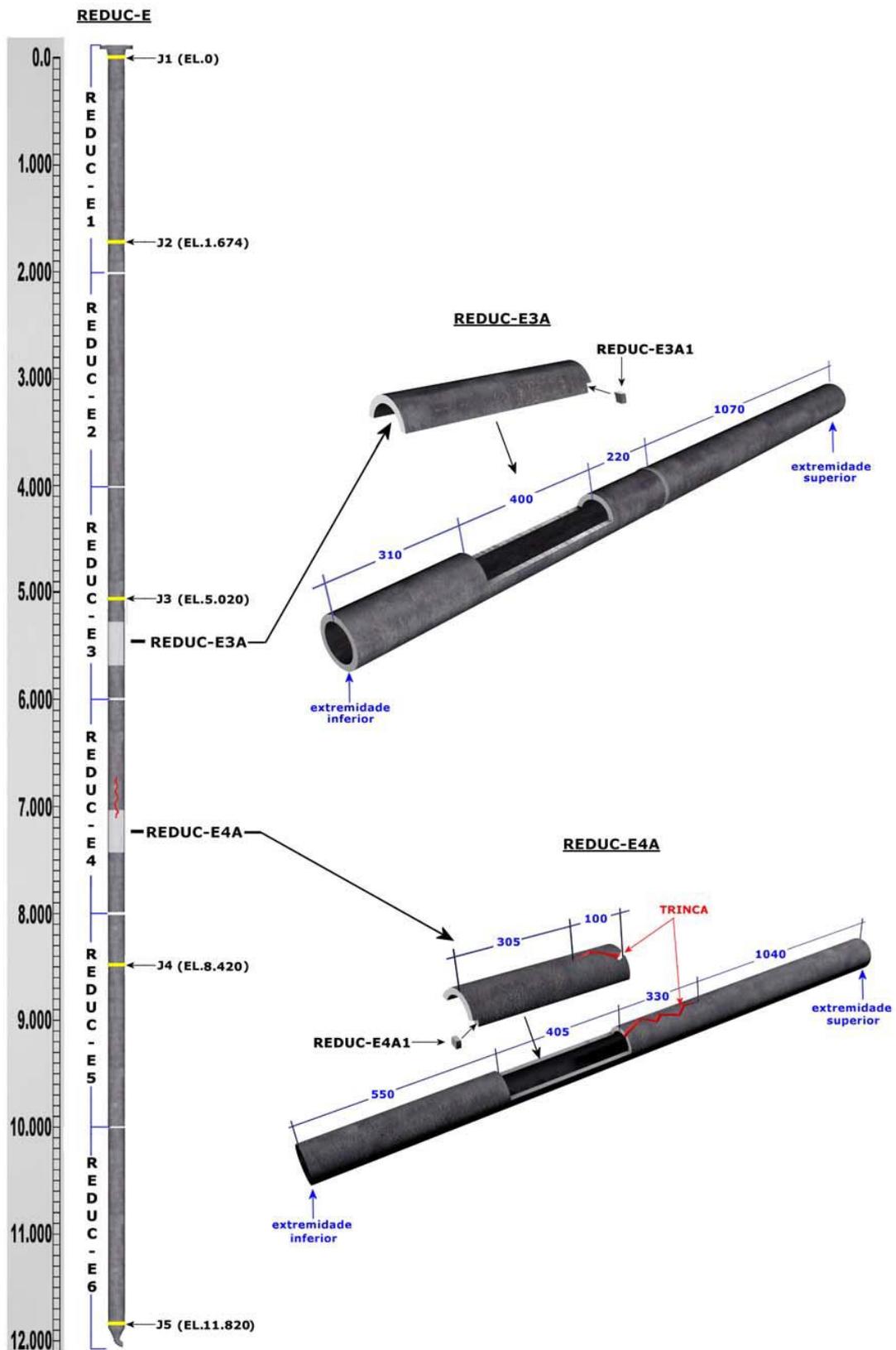


Figura 10: Plano de corte aplicado ao tubo REDUC-E proveniente de forno de reforma.

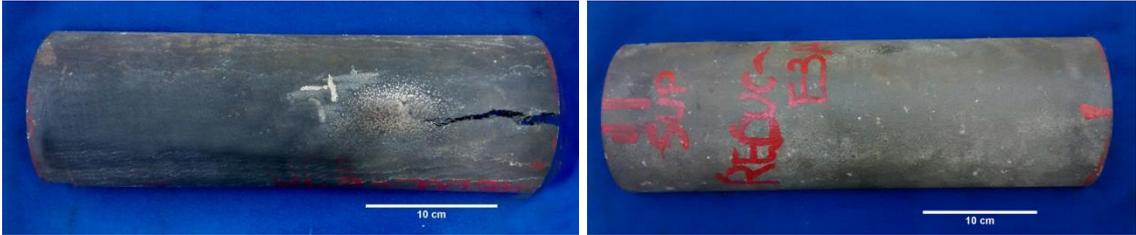


Figura 11: Detalhe da parte contendo a trinca Reduc E4A e parte acima da trinca Reduc E3A retiradas do tubo surtado e fraturado REDUC-E.

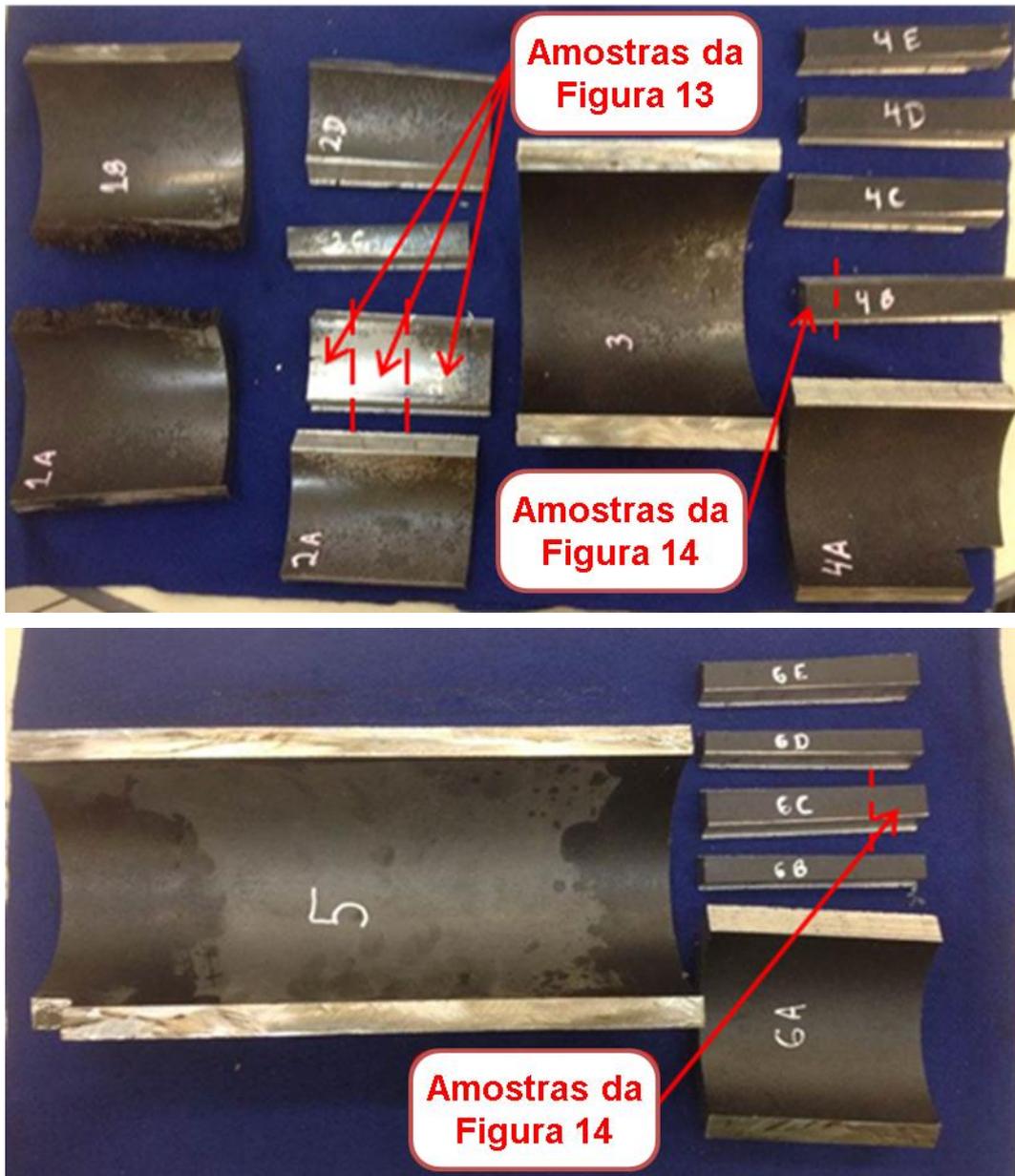


Figura 12: Partes de tubo trincado E4A e cima da trinca E3A após corte e mostrando local de retirada das amostras.



Figura 13: a) Direção longitudinal da superfície interna do tubo e b) Direção transversal das amostras retiradas da região da ponta da trinca. A primeira amostra, E4A-3A, foi partida e a superfície de fratura foi observada em MEV. A segunda e terceira amostras E4A-3B e E4A-3C foram observadas em MO.

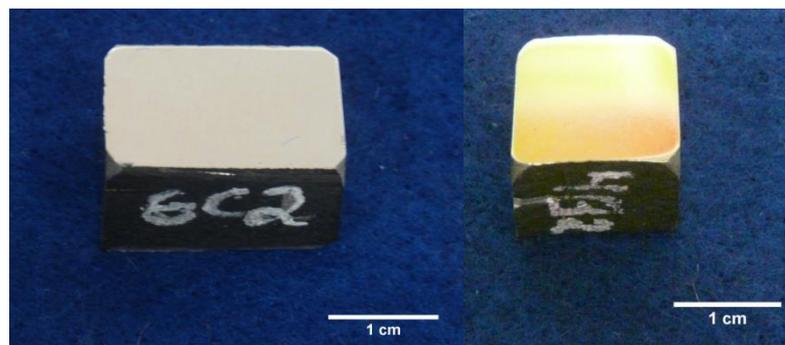


Figura 14: Amostras observadas em MEV. Amostra E3A-6C2 retirada da região distante da trinca e amostra E4A-4B2 retirada da parte próxima da trinca.

Tabela 4: tabela contendo resumo da nomenclatura das amostras e suas localizações

Nomenclatura da amostra	Região	Caracterização
E4A-3A	Ponta da trinca com superfície de fratura	Fratografia em MEV
E4A-3B	Ponta da trinca contendo trincas	Microscopia Ótica
E4A-3C	Ponta da trinca concentração de defeitos	Microscopia Ótica
E4A-4B2	Parte do tubo contendo a trinca	MEV e EDS
E3A-6C2	Parte do tubo distante da trinca	MEV e EDS

3.3. Corte

Antes da realização dos cortes para obtenção das amostras foram realizados ensaios não destrutivos a fim de se determinar precisamente o final da região afetada pela trinca ou com uma baixa concentração de defeitos. Para isso foram realizados ensaios de raios-x, de líquido penetrante e finalmente de correntes parasitas. Os cortes das amostras foram então feito com uma serra industrial de fita, sendo utilizado óleo refrigerante para evitar aquecimentos.

3.4. Preparação

As amostras cortadas foram então preparadas para serem observadas em MO e MEV. A preparação das superfícies se deu através do lixamento sucessivo com as lixas de 80 até 1500, sofrendo ainda ataque químico por imersão em glicerégia (três partes de glicerina, duas partes de HCl e uma parte de HNO_3) para uma melhor revelação da microestrutura. As amostras para MEV passaram ainda por polimentos sucessivos em panos de polimento com pasta de diamante com partículas de 6 μm , 3 μm e 1 μm .

3.5. Observação de Microestrutura por Microscopias Ótica e Eletrônica de Varredura

Foram observadas, através de microscópio ótico, as microestruturas das amostras E4A-3B e E4A-3C da parte do tubo contendo uma fração da trinca em regiões próximas a ponta da trinca e logo a sua frente, região com concentração de defeitos. As observações foram feitas na direção longitudinal da parede interna do tubo e na direção transversal a parede. Essas observações foram realizadas sem e com ataque químico. O ataque químico consistiu de imersão em Glicerégia para melhor revelação da microestrutura.

Quanto a microscopia eletrônica de varredura, esta foi realizada no modo de elétrons retroespalhados a 20 Kv. Esta técnica se mostra adequada já que o contraste da imagem é gerado mediante a diferença de massa atômica dos elementos, gerando assim contraste diferente entre a matriz rica em ferro, os carbeto ricos em nióbio e os carbeto ricos em cromo. Espectrometria de Energia de Dispersão de Raios-X (EDS) foi também utilizada a fim de caracterizarmos os precipitados, mediante avaliação qualitativa dos espectros obtidos.

4. Resultados e Discussão

A realização dos ensaios não destrutivos (END) permitiu o correto dimensionamento da trinca, e também da região de maior concentração de defeitos na parte do tubo do forno de reforma que continha a trinca. Esse dimensionamento preciso permitiu a realização dos cortes para obtenção dos corpos de prova com uma menor perda de informações microestruturais e morfológicas do material.

Além disso, a análise das amostras retiradas da parte do tubo com e sem a trinca em MO e MEV foi de grande importância. Esta análise possibilitou avaliar os efeitos localizados do surto de temperatura, pela comparação da microestrutura da região superaquecida com a microestrutura de uma região do mesmo tubo não afetada pelo sobreaquecimento localizado, porém em um local com perfil de temperatura semelhante.

4.1. Inspeção Visual

O primeiro END consistiu da inspeção visual da parte que continha a trinca retirada do tubo do forno de reforma. Esta trinca era longitudinal, de grandes dimensões e atravessava a espessura do tubo.

As medições da extensão da trinca foram todas realizadas tomando como origem o lado no qual a trinca esta aberta à espessura, ou seja, realizadas da esquerda para direita conforme Figura 15 e Figura 16. Foi realizado um lixamento manual na parte interna e externa do segmento de forma a melhorar a visualização da ponta da trinca.

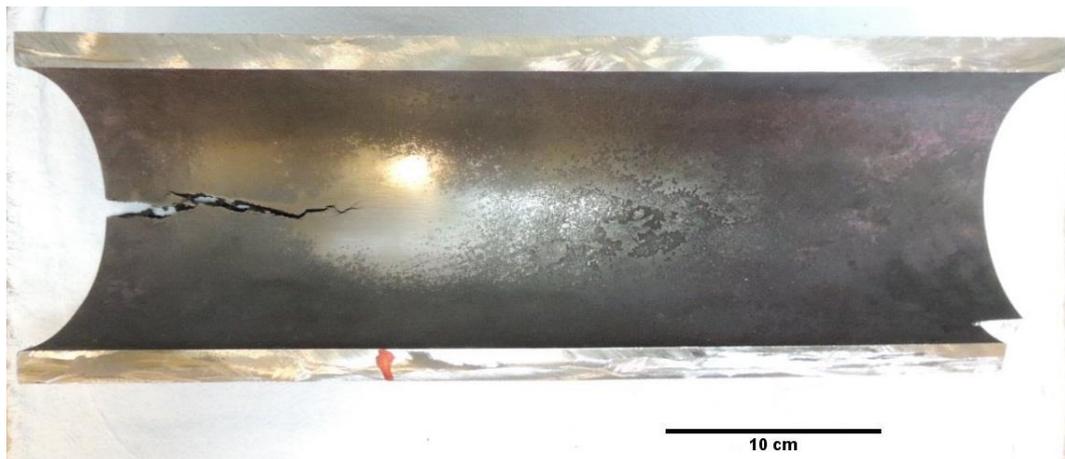


Figura 15: Inspeção visual da parte do tubo que continha a extremidade inferior da trinca E4A, parte interna.

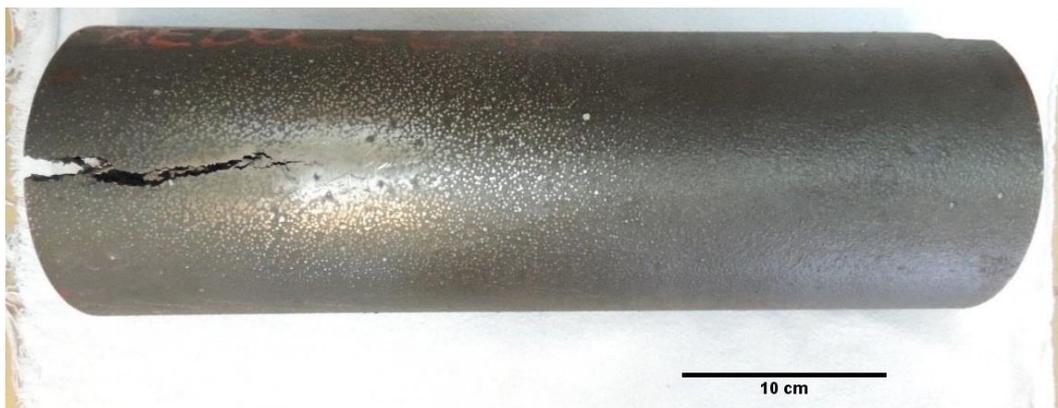


Figura 16: Inspeção visual da parte do tubo que continha a extremidade inferior da trinca E4A, parte externa.

Através da inspeção visual foi possível dimensionar a fração da trinca contida dessa parte do tubo em 117 mm de comprimento na parte externa e 140 mm na parte interna. Foi possível ainda observar a presença de ramificações existentes na ponta da trinca.

4.2. Ensaio de Líquido Penetrante

O ensaio de líquido penetrante (LP) é apropriado para defeitos de pequenas dimensões abertos à superfície. Sendo a trinca existente na amostra de grandes dimensões, atravessando sua espessura em algumas partes, como é possível ver na Figura 17 e Figura 18, o ensaio de LP não se mostrou a técnica mais adequada para analisar essa trinca, pois caso houvesse defeitos internos situados à frente da ponta da trinca esses não poderiam ser revelados.

Mesmo o LP não sendo ensaio mais adequado este, no entanto, revelou a existência de trincas secundárias que não puderam ser observadas na inspeção visual, permitindo também um dimensionamento mais preciso da trinca, porém ainda insuficiente para reduzir as perdas de informações metalográficas. A partir dessa técnica foi possível dimensionar a fração da trinca na amostra em 145 mm na superfície interna e 125 mm na superfície externa. A trinca foi medida da mesma forma que na inspeção visual, ou seja, tomando como origem o lado no qual a trinca está aberta à espessura.



Figura 17: Parede interna do segmento do tubo com a trinca após ensaio de LP.

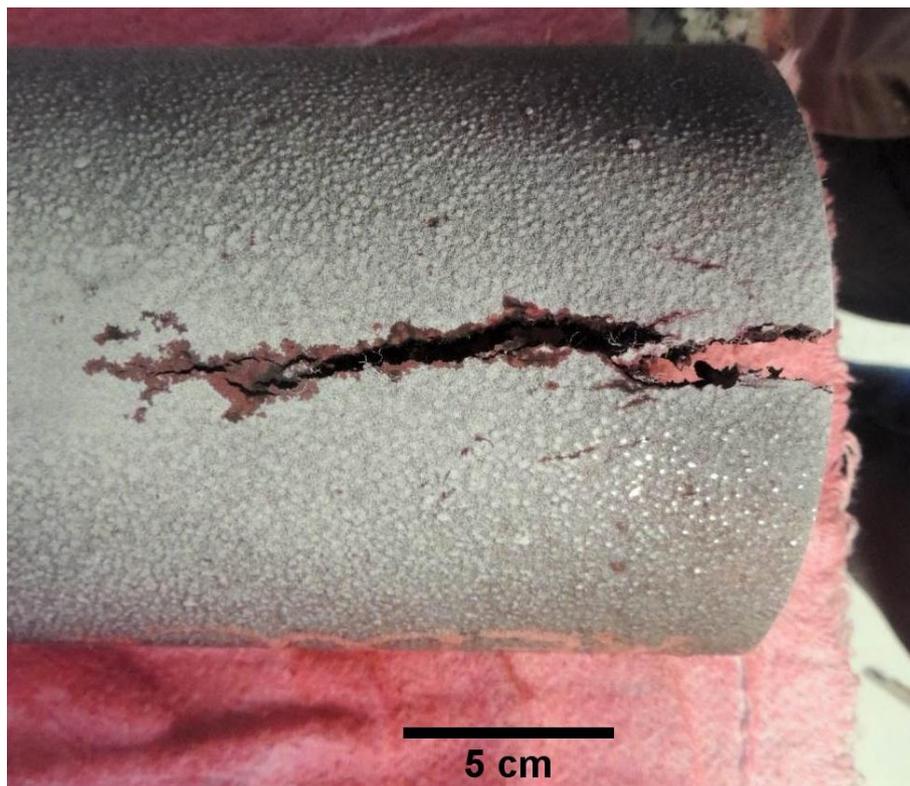


Figura 18: Parede externa do segmento do tubo que contém a trinca após ensaio de LP.

4.3. Ensaio de Raios-X

Esse ensaio caracteriza preferencialmente defeitos internos da ordem de poucos centímetros. Mediante a realização do ensaio de raios-x com 160 kV, 4mA, 30 frames e utilização de filtro de cobre. Com esse ensaio não se realizou o dimensionamento da trinca já que este foi realizado com o intuito de avaliar a existência de defeitos não abertos à superfície. Foi possível observar a presença de diversas ramificações e trincas secundárias associadas à trinca passante principal, indicadas pelas setas, e diante disso surgiu a necessidade de outro ensaio que pudesse dimensionar adequadamente essa região. O ensaio de correntes parasitas, apresentado na próxima sessão, foi realizado com o intuito desse preciso dimensionamento. O resultado do ensaio de raios-x para a parte do tubo que contém a trinca pode ser observado na Figura 19.

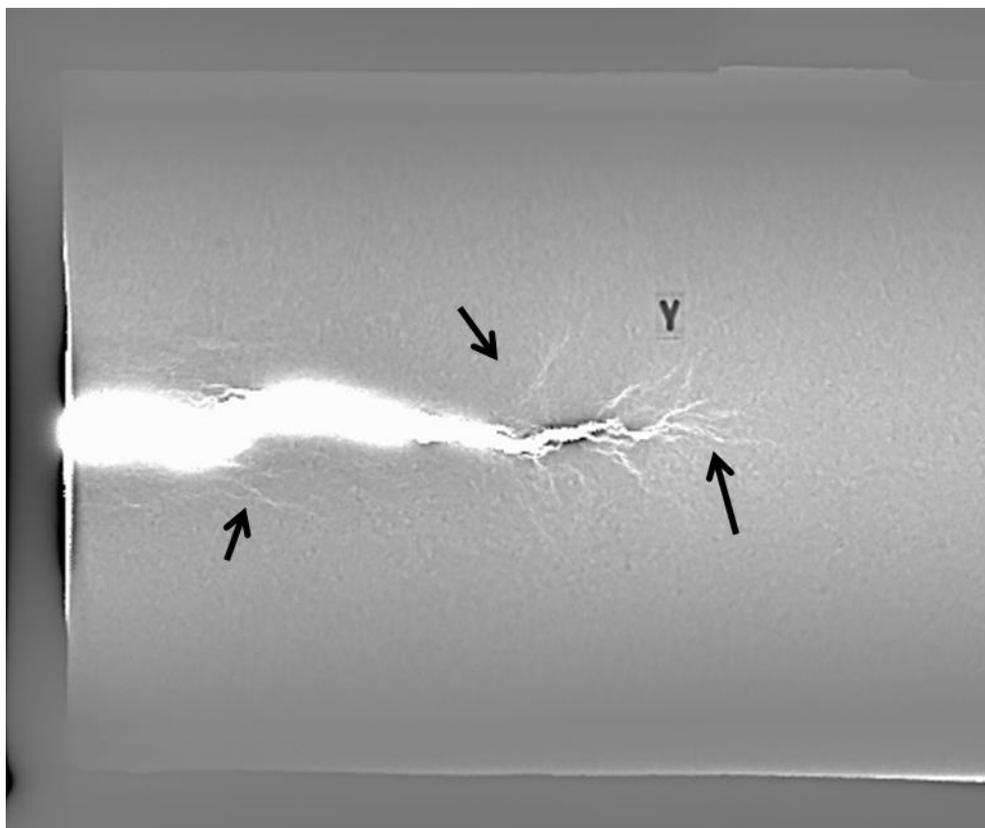


Figura 19: Raios-x da parte do tubo com a trinca 16kV, 4mA, 30 frames e filtro de cobre.

4.4. Ensaio de Correntes Parasitas

O último ensaio não destrutivo realizado antes do corte das amostras foi o ensaio de correntes parasitas. Este ensaio permite a detecção de discontinuidades na estrutura do material através da captação de um sinal que pode ser expresso em uma imagem referente à concentração de defeitos existentes na peça. Com essa técnica foi

possível definir a região adjacente à trinca com baixa concentração de defeitos, de forma que os cortes promoveram uma menor perda de informação microestrutural e com um dimensionamento adequado.

Devido ao fato de não ter um bloco de referência específico para este corpo de prova, não foi utilizado nenhum procedimento de inspeção existente, sendo necessário criar um procedimento próprio de inspeção. Dessa forma seria possível calibrar o ensaio de forma que a detecção de defeitos e melhor visualização do sinal na tela do equipamento. O valor da frequência foi configurado para que as correntes parasitas fiquem bem próximas à superfície do material, ideal para a detecção de defeitos superficiais, sendo utilizado um valor de 200 kHz. O valor do ângulo de fase foi ajustado conforme o sinal de variação *lift-off* (distância da sonda para o corpo de prova), buscando-se colocar este sinal no eixo e eliminar a componente vertical do mesmo, sendo utilizado um valor de 254 graus. A alimentação da sonda foi de 1Volt, valor máximo permitido pelo equipamento para a sonda utilizada. Os valores de ganho e ganho vertical foram escolhidos de modo a se ter uma melhor visualização do sinal no aparelho, e com isso uma medição mais precisa de amplitude, e principalmente ângulo de fase do sinal de um defeito. O valor utilizado para o ganho foi de 42 dB e do ganho vertical foi de 0 dB. Além disso, foi feita uma inspeção automatizada da parede interna do segmento de tubo com o objetivo de se obter uma imagem de topo da trinca (imagem do tipo C-Scan) mostrada na Figura 20, sendo varrida uma área de 4000 mm² com uma resolução de 1 passo por milímetro.

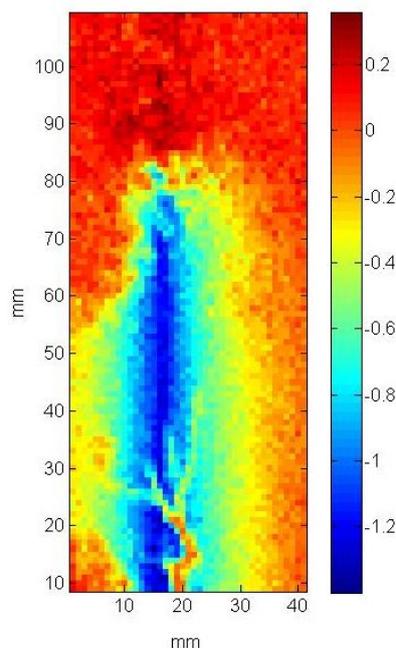


Figura 20: Imagem de C-Scan da trinca na parede interna do tubo. Região azul mostra a trinca e região em vermelho o material sem defeitos.

4.5. Observação de Microestrutura por Microscopia Ótica e Eletrônica de Varredura

Após todos os ensaios não destrutivos e os cortes das amostras antes apresentadas, estas foram analisadas por microscopia ótica (MO) para observar a microestrutura assim como os defeitos associados à trinca. Outras amostras foram observadas por microscópio eletrônico de varredura (MEV) para a identificação das fases presentes e caracterizar as mesmas mediante a composição obtida através de EDS.

4.5.1. Microscopia Ótica

Na amostra E4A-3B tanto na direção longitudinal da parede interna do tubo como na direção transversal é possível observar claramente o caminho interdendrítico da trinca, como é mostrado na Figura 21, Figura 22, Figura 23 e Figura 24. Esse caminho preferencial pode indicar a presença de precipitados que favoreceram essa propagação. Por outro lado essa propagação pode ter ocorrido por conta eventualmente da evolução de danos causado por fluência ou ainda devido a fusões localizadas por conta da elevação da temperatura durante o surto, como será mostrado em imagens mais a frente.

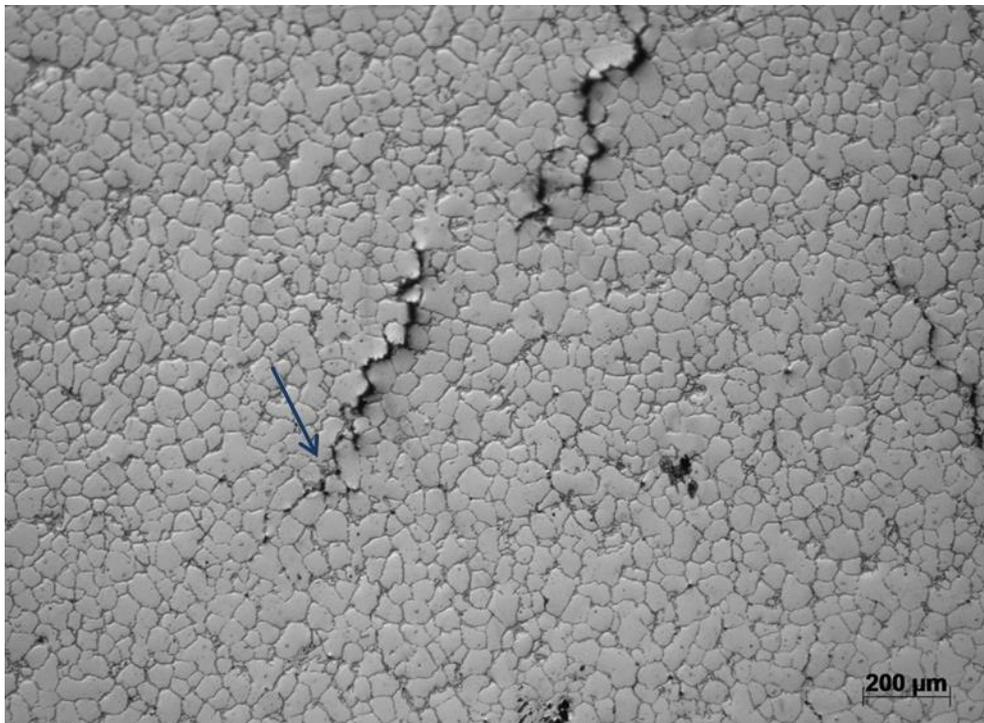


Figura 21: Amostra E4A-3B direção longitudinal da parede interna atacada mostrando caminho interdendrítico das trincas.

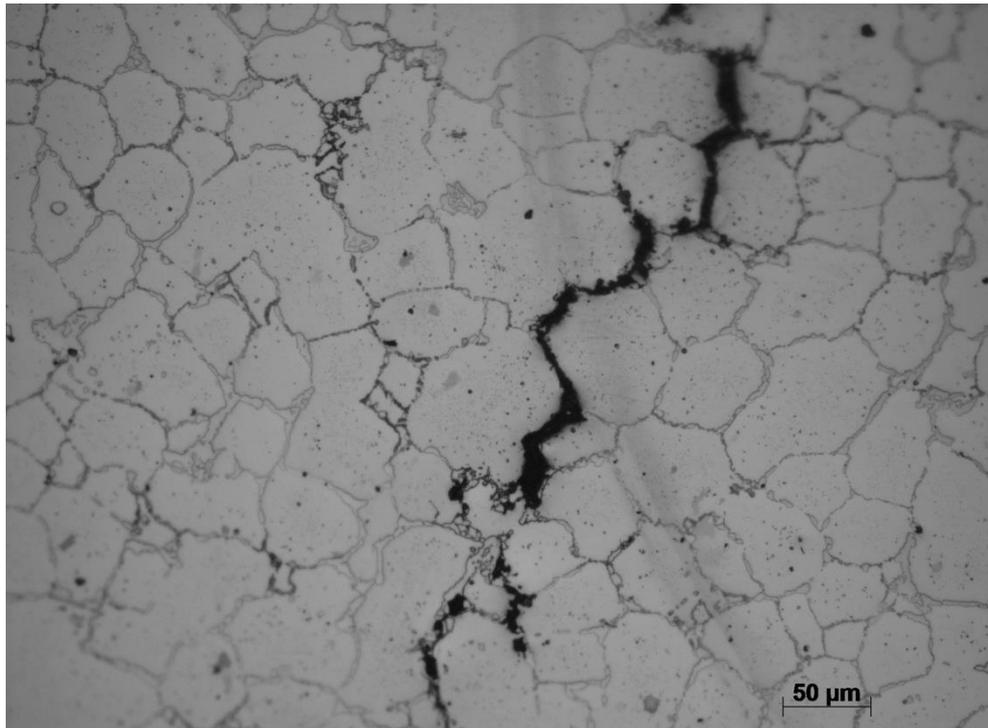


Figura 22: Amostra E4A-3B direção longitudinal da parede interna atacada mostrando caminho interdendrítico das trincas.

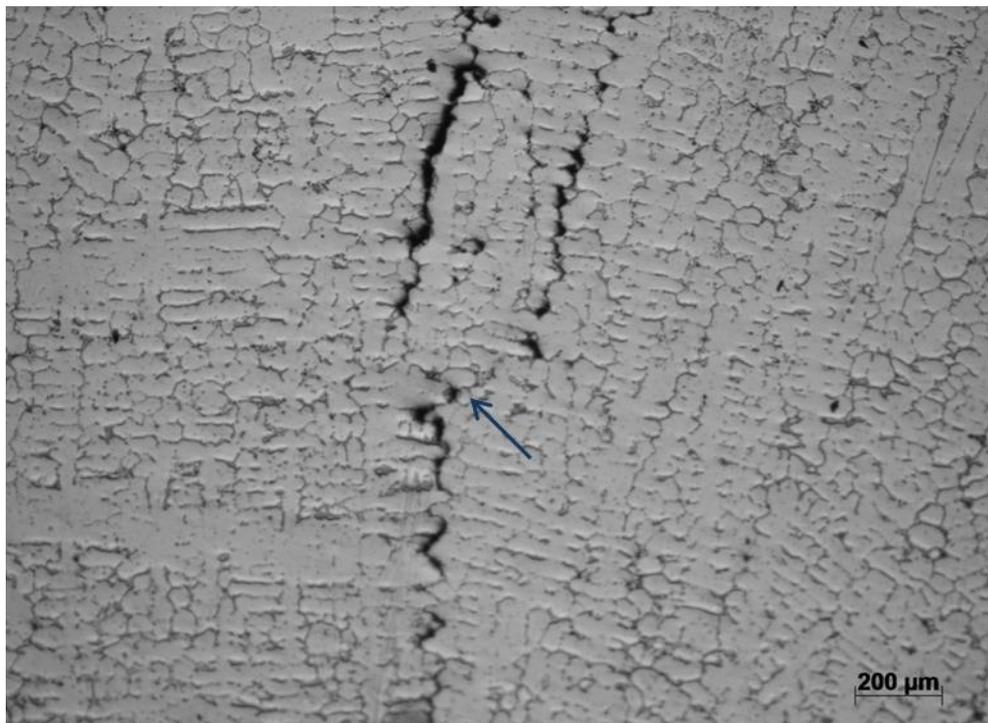


Figura 23: Amostra E4A-3B direção transversal atacada mostrando caminho interdendrítico.

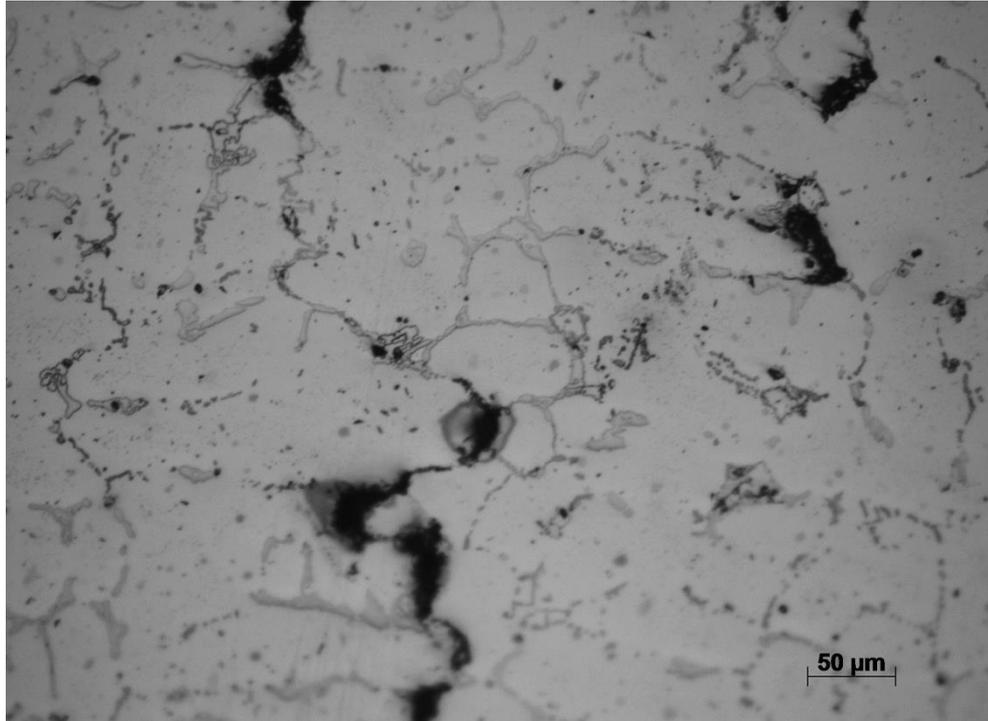


Figura 24: Amostra E4A-3B direção transversal atacada, mostrando precipitação interdendrítica e trinca contornando a dendrita.

Ainda na amostra E4A-3B é possível observar uma grande concentração de vazios, Figura 25. Estes vazios, indicados pelas setas, aparecem associados à precipitação interdendrítica podem ser relacionados a danos devido à fluência ou ainda a fusão localizada como visto nas Figura 26 e Figura 27 e conforme mencionado anteriormente.

Na amostra E4A-3C é possível observar uma alta concentração de vazios, assim como o alinhamento destes, Figura 27 e Figura 28. Esse alinhamento de vazios está associado ao mecanismo de nucleação e propagação dessas trincas.

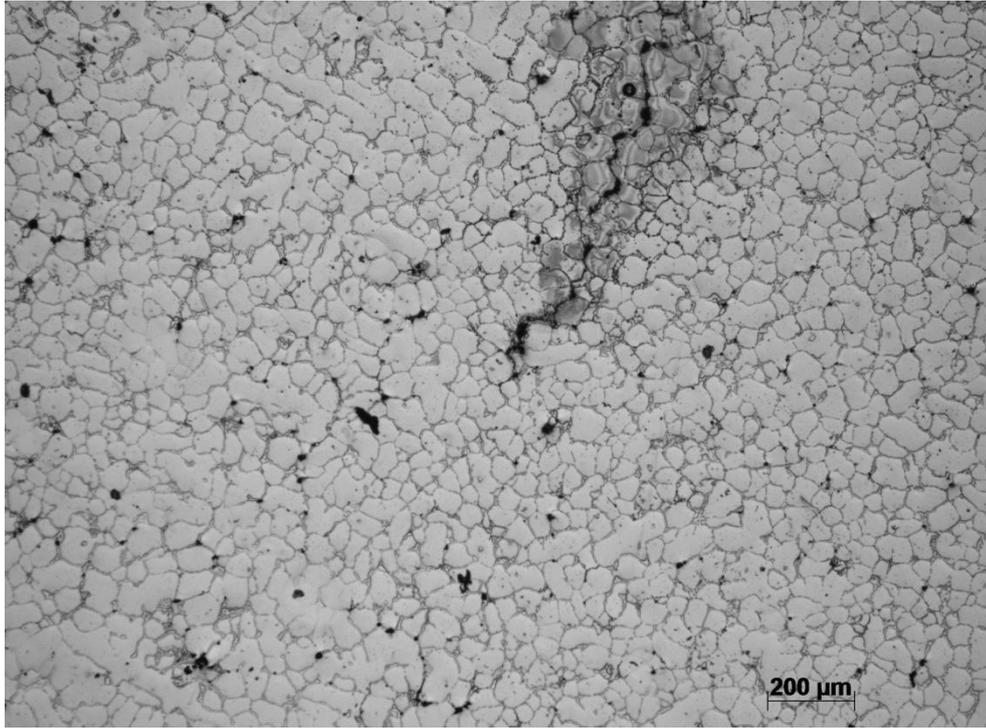


Figura 25: Amostra E4A-3B direção longitudinal da parede interna atacada mostrando concentração de vazios.

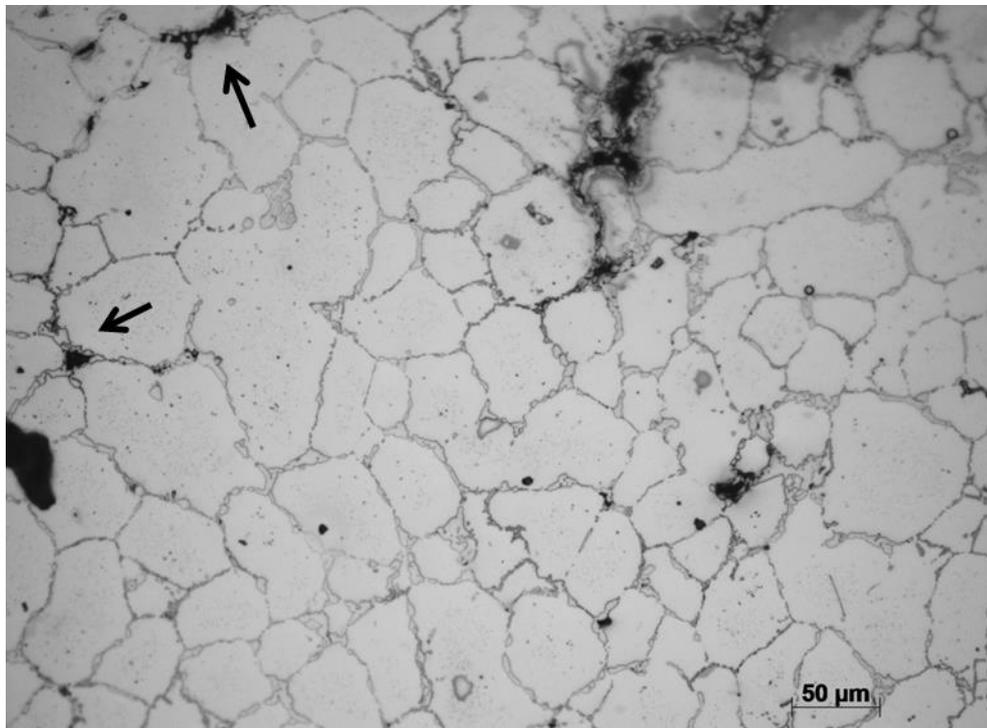


Figura 26: Amostra E4A-3B direção longitudinal da parede interna atacada mostrando vazios associados à precipitação interdendrítica.

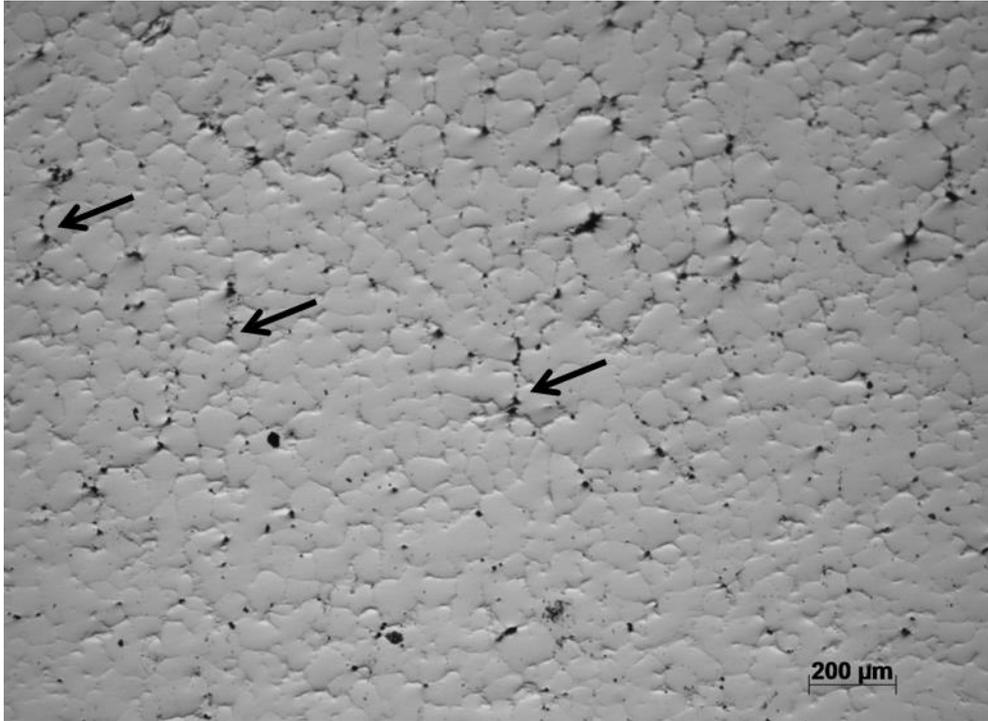


Figura 27: Amostra E4A-3C direção transversal sem ataque com alta concentração de vazios.

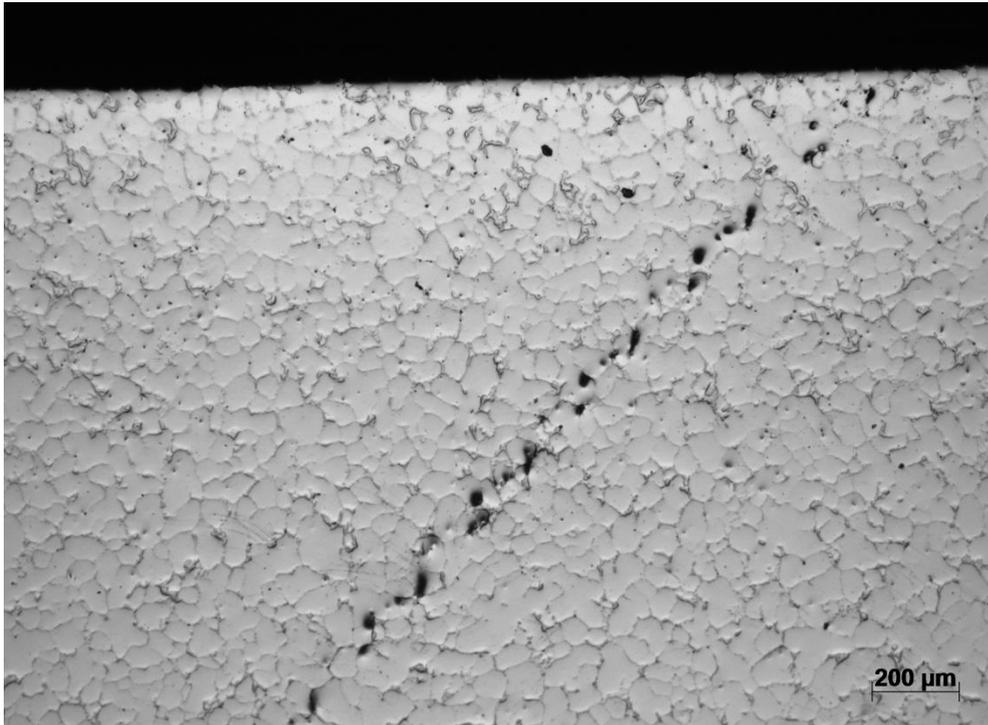


Figura 28: Amostra E4A-3C parede interna sem ataque com alinhamento de vazios.

4.5.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A partir das imagens feitas no MEV foi possível identificar as fases e observar a distribuição dos precipitados encontrados bem como as transformações causadas pelo surto. Através de EDS foi possível analisar a composição dos precipitados. Ainda foi possível observar a topografia da superfície da fratura.

4.5.2.1. Distribuição dos Precipitados e vazios

A partir das imagens feitas no MEV foi possível observar a morfologia característica dos precipitados de nióbio de escrita chinesa tanto na amostra E4A-4B2 quanto na distante, amostra E3A-6C2. No entanto, na amostra E4A-4B2 uma maior quantidade de vazios sempre associados ao contorno precipitado matriz, que é uma região de segregação de impurezas reforça assim o entendimento de que os vazios encontrados são devidos à fusão localizada, além da precipitação de cromo se apresentar mais grosseira como pode ser visto na Figura 29 e Figura 30.

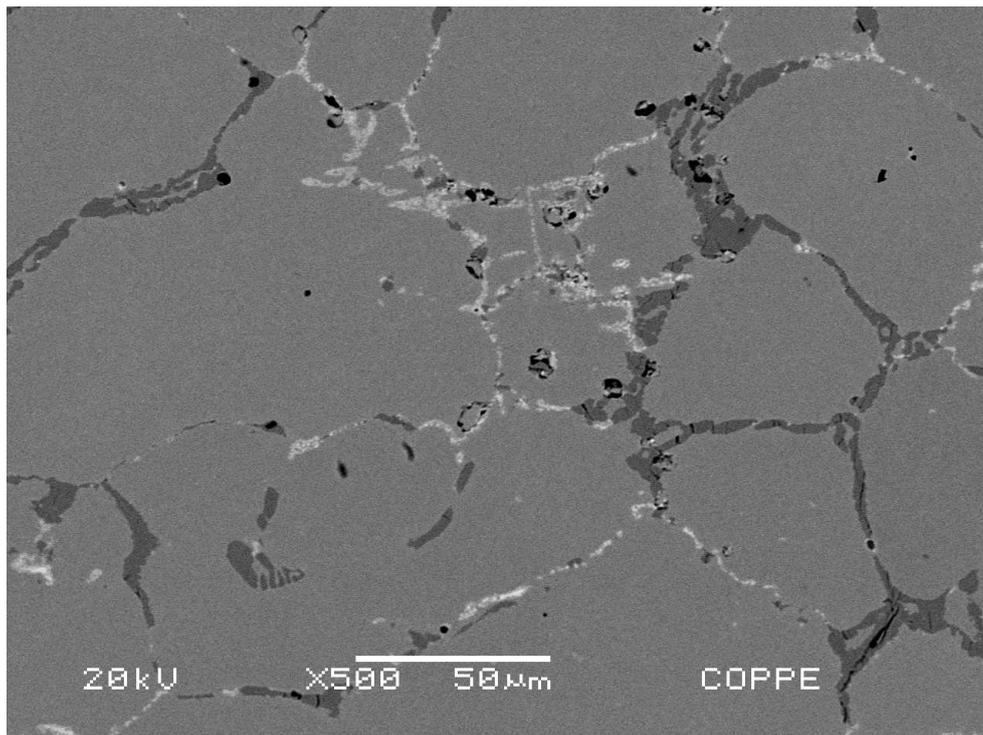


Figura 29: Microestrutura da amostra E4A-4B2, com carbeto de nióbio em branco e carbeto de cromo em cinza escuro e vazios em preto.

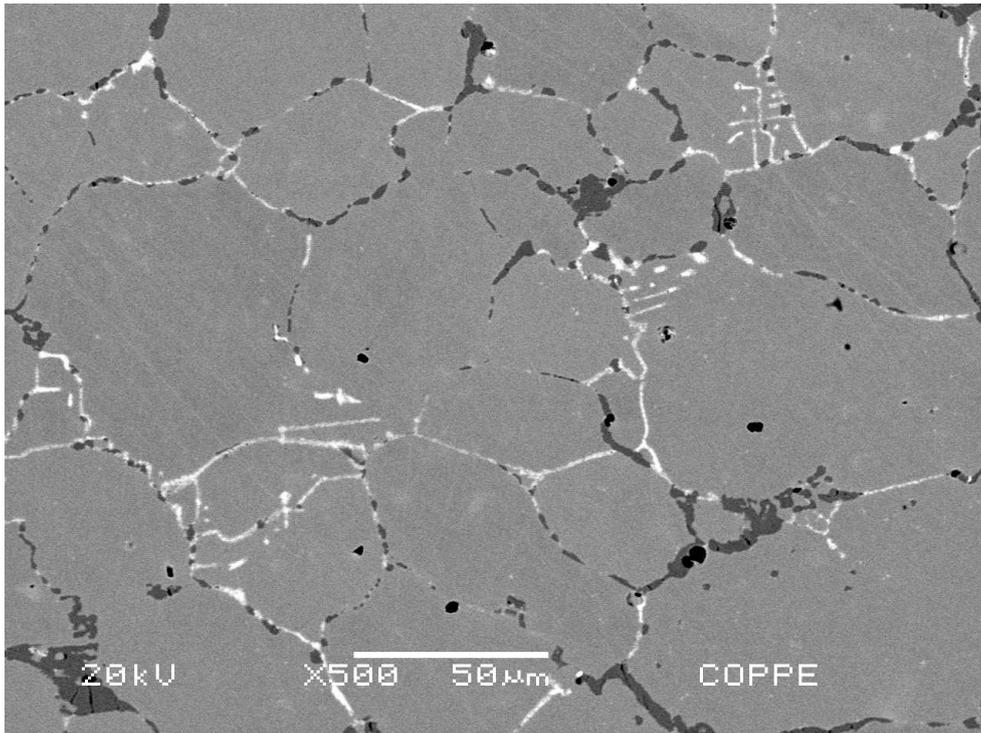


Figura 30: Microestrutura da amostra E3A-6C2, com carbeto de nióbio em branco e carbeto de cromo em cinza escuro e vazios em preto.

A morfologia desse material como fundido apresenta os carbeto de cromo massivos e os de nióbio dispostos de forma semelhante à escrita chinesa. Com a evolução do envelhecimento ocorre a transformação total ou parcialmente dos carbeto de nióbio para a fase G, como mostrado na sessão 2.2. Diante disso a presença dessa fase era esperada. No entanto, podemos sugerir que devido às temperaturas próximas de 1000°C atingidas durante o surto levaram à dissolução da fase G como mostrado no diagrama de precipitação tempo temperatura na Figura 4. Essa dissolução gerou uma região enriquecida em nióbio no qual após o surto promoveu a precipitação de carbeto de nióbio na forma de pequenas partículas.

Na observação das amostras E3A-6C2 e E4A-4B2 em um aumento de 500X ambas apresentaram microestruturas semelhantes à esperada após o envelhecimento. No entanto quando a amostra próxima da trinca, E4A-4B2, foi observada em um aumento de 2000X, Figura 31, foi possível observar o resultado da evolução descrita acima na amostra. Isso indica que a precipitação de carbeto de nióbio se deu em uma região rica neste elemento, dando assim indícios da presença de fase G prévia e mostrando que a temperatura alcançada foi superior a 1000°C de acordo com o diagrama de precipitação tempo temperatura mostrado na Figura 4, e descrito na sessão 2.4.

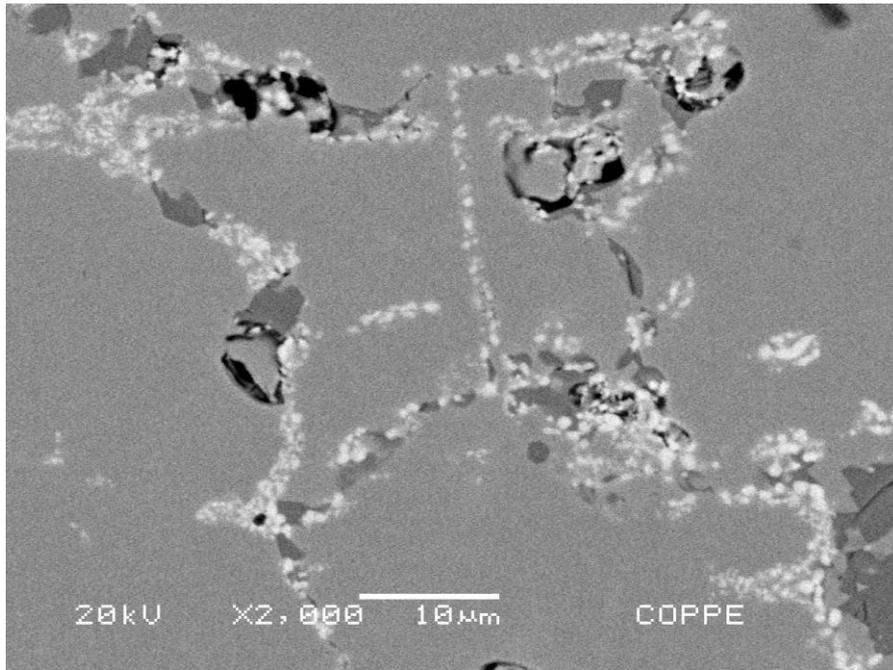


Figura 31: Amostra E4A-4B2 mostrando a reprecipitação dos carbetos de nióbio com morfologia de pequenas partículas.

Analisando a amostra E3A-6C2, Figura 32, observam-se também a morfologia de reprecipitação dos carbetos de nióbio dispostos onde previamente haveria a fase G mostrando que essa morfologia é característica de regiões onde ocorreu o surto. Além disso, é possível observar a presença dos vazios associados a danos causados possivelmente pela fusão localizada na interface dos carbetos de cromo com a matriz.

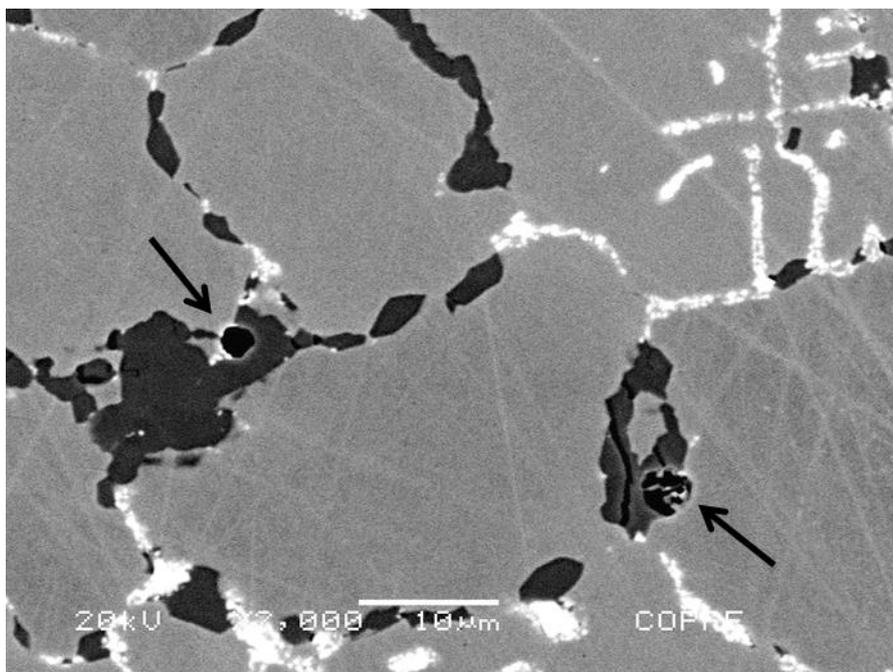


Figura 32: Amostra E3A-6C2 mostrando carbetos de nióbio reprecipitados e vazios associados aos carbetos de cromo.

4.5.2.2. Análise de Precipitação por EDS

Por meio da técnica do EDS foi possível fazer uma análise qualitativa da composição de cada um dos precipitados e da matriz. De acordo com as figuras a seguir é possível observar que os precipitados brancos são precipitados que apresentam elevada concentração de nióbio e os precipitados cinza escuros tem alta concentração de cromo, tanto na amostra E3A-6C2, distante da trinca, quanto na amostra E4A-4B2. Em nenhum dos pontos analisados se observou um espectro característico da fase G.

Na sessão anterior foi mencionado que a morfologia fragmentada e arredondada dos precipitados indicaria a presença de carbeto de nióbio reprecipitados da fase G solubilizada. Isso poderia ser confirmado pela presença do silício nas pequenas partículas de carbeto nióbio, como pode ser visto no espectro do ponto 3 da Figura 33, no entanto esses picos são muito semelhantes a matriz indicando que essa região entre os precipitados de nióbio é muito semelhante a matriz e demanda maiores análises.

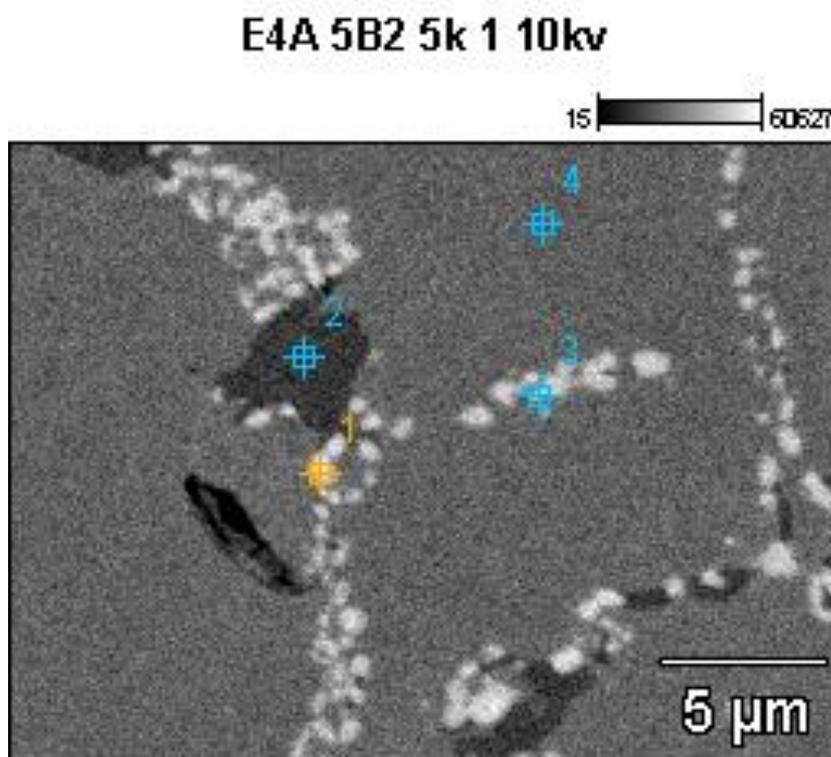


Figura 33: Pontos onde foi feita a composição química por meio de EDS na amostra E4A-4B2

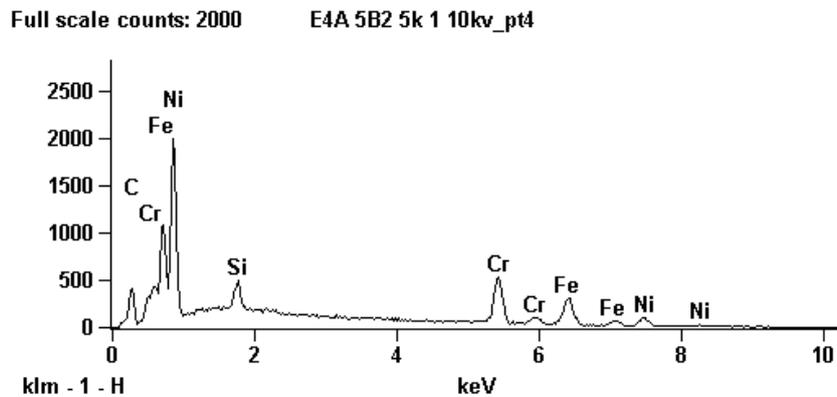
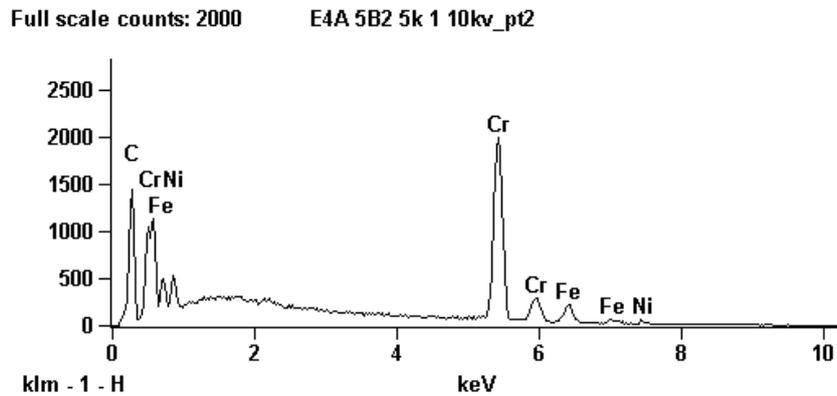
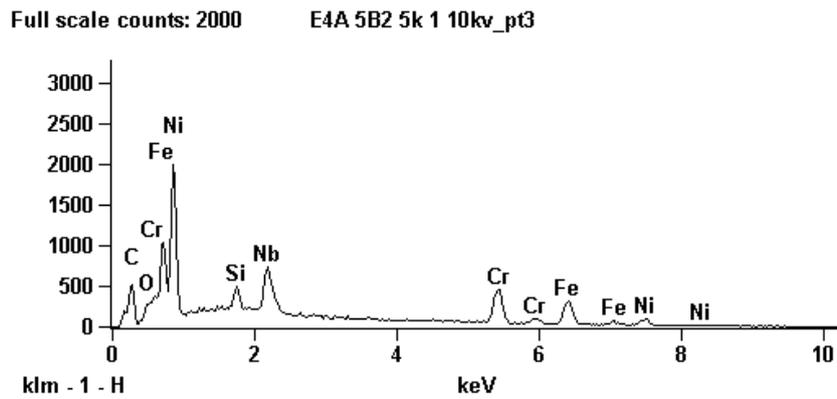
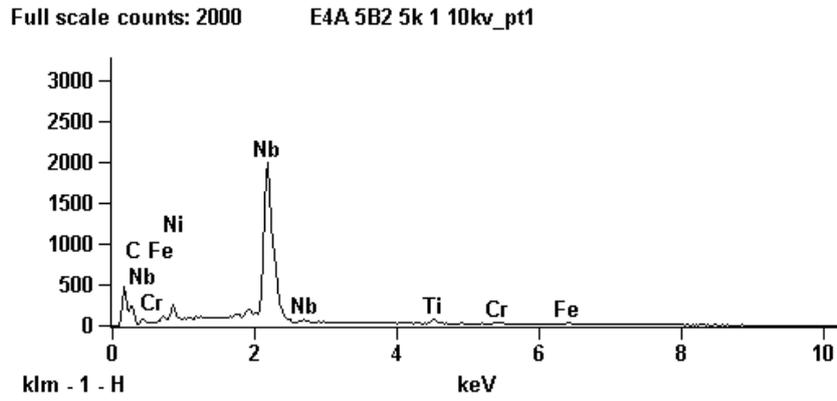


Figura 34: Espectros de composição química nos pontos 1, 2, 3 e 4, respectivamente, da Figura 33 mostrando a presença de silício no ponto 3 associado a reprecipitação de Carbeto de nióbio em local de fase G solubilizada.

Os espectros de EDS da região distante da trinca corroboram com a proposta da reprecipitação oriunda da solubilização da fase G, devido a existência de precipitados de nióbio. Novamente surge a dificuldade de determinar a origem do silício próximo aos precipitados de nióbio já que seu pico é bem semelhante aos da matriz, como pode ser visto no ponto 1 das Figura 35 e Figura 36. Mostrando ainda que essa região também esteve sujeita a temperaturas da ordem de 1000 °C.

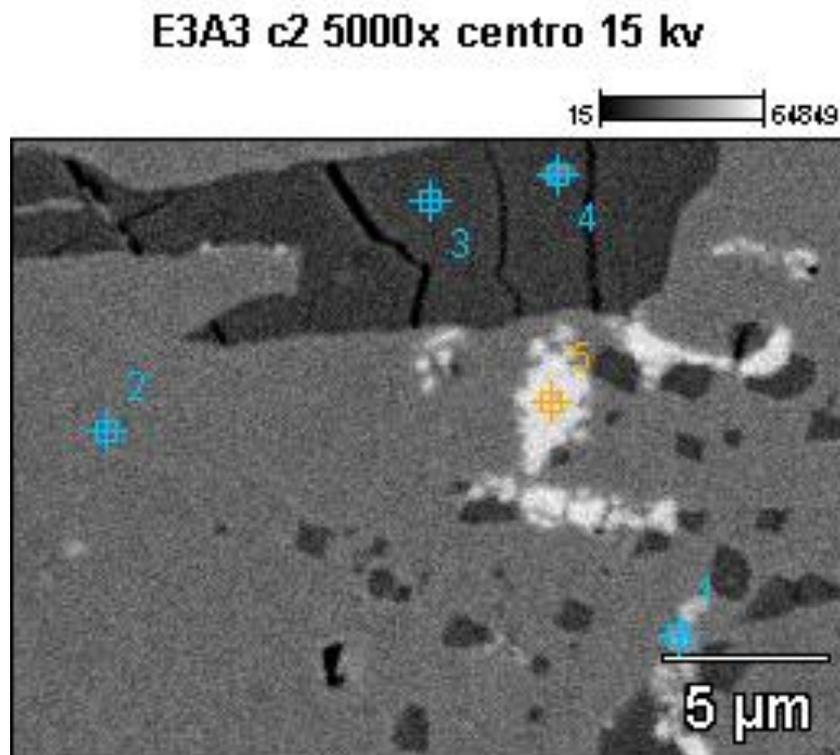
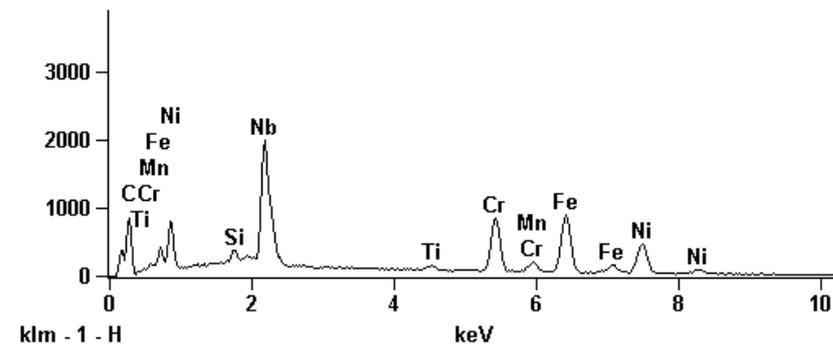
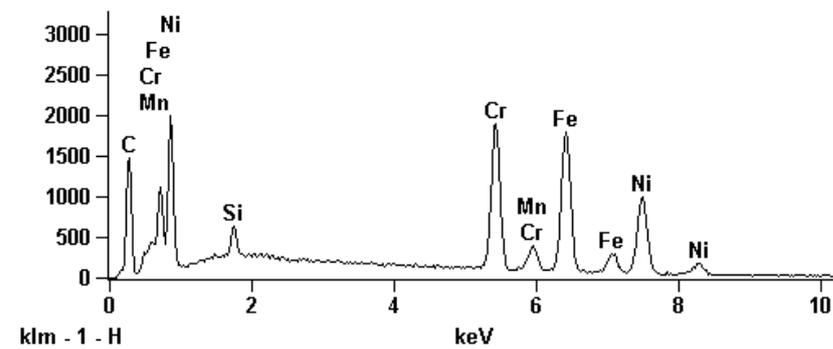


Figura 35: Pontos onde foi feita a composição química por meio de EDS na amostra E3A-6C2

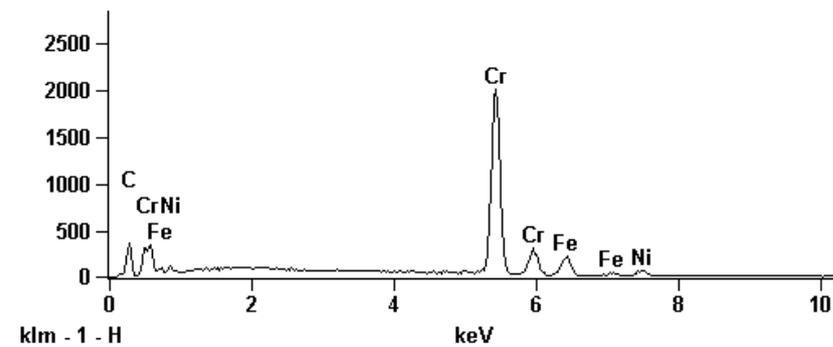
Full scale counts: 2000 E3A3 c2 5000x centro 15 kv_pt1



Full scale counts: 2000 E3A3 c2 5000x centro 15 kv_pt2



Full scale counts: 2002 E3A3 c2 5000x centro 15 kv_pt3



Full scale counts: 2001 E3A3 c2 5000x centro 15 kv_pt5

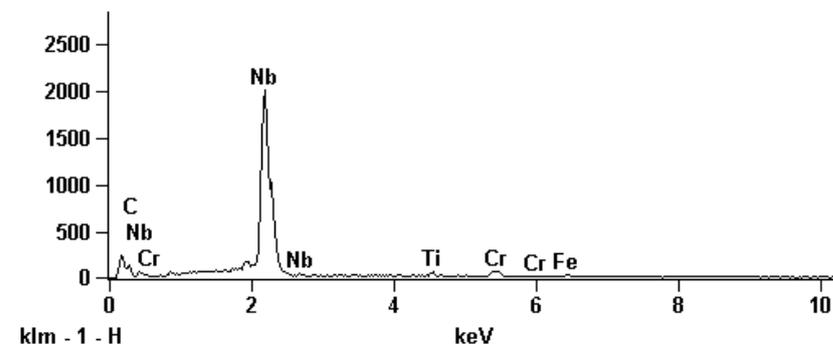


Figura 36: Espectros de composição química nos pontos 1, 2, 3, 4 e 5 respectivamente da Figura 35 mostrando ausência de silício associada ao carbeto de nióbio.

4.5.2.3. Superfície de Fratura

A amostra E4A-3A foi dimensionada e cortada de forma que preservasse uma parte da trinca para que a superfície de fratura pudesse ser observada, e por sorte no seu corte as duas partes da trinca não se separaram de modo que foi necessário realizar essa separação. A amostra foi então separada de forma a preservar a topografia da superfície de fratura para que esta pudesse ser observada no MEV. Esta superfície foi limpa mediante imersão em acetona e aplicado ultrassom.

A fratógrafia corrobora as análises feitas através de MO, no qual o caminho da trinca é interdendrítico, ainda na observação da superfície de fratura não vemos nenhum outro modo de propagação da trinca sendo esta puramente interdendrítica, mostrada na Figura 37.

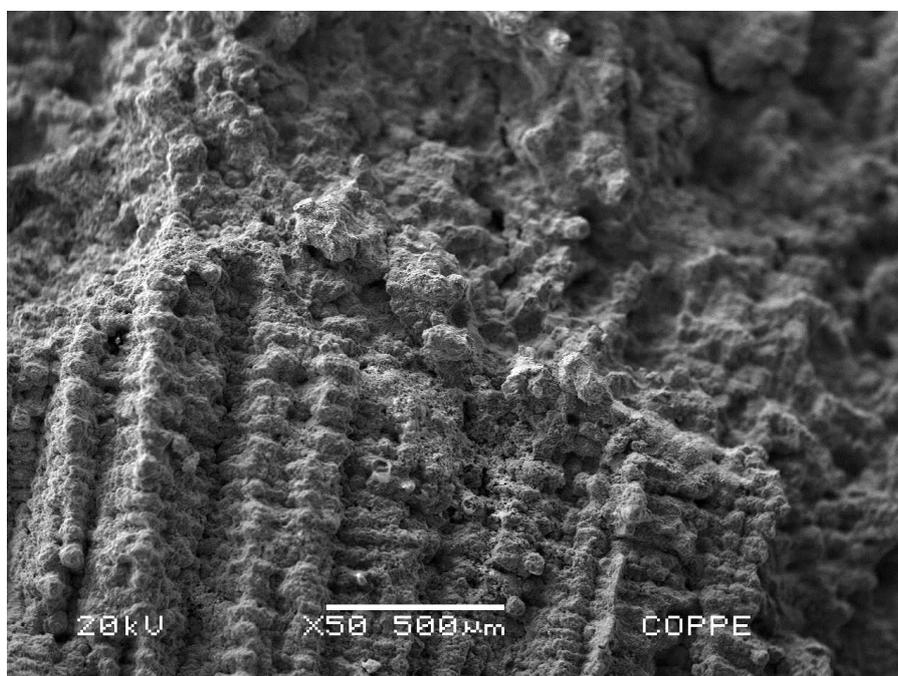


Figura 37: Superfície de fratura mostrando topografia interdendrítica da amostra E4A-3A.

5. Conclusões

Os ensaios não destrutivos foram importantes para a definição dos locais de onde seriam retiradas as amostras mais relevantes e ainda para a avaliação da trinca mostrando sua extensão e suas características como trincas secundárias e ramificações.

Diante das análises realizadas em MEV corroboradas pelo EDS podemos constatar que em eventos de surto de temperatura a solubilização da fase G prévia

gera uma região rica em nióbio, no qual ocorre a reprecipitação de carbeto deste elemento, porém com morfologia fragmentada e distribuída na região na qual originalmente estava a precipitação massiva anterior. E isso mostra que temperaturas acima de 1000°C foram atingidas, levando assim, a formação de vazios devido a fusões localizadas na região de contornos matriz precipitados. Esses vazios foram observados nas imagens em microscópio ótico assim como nas imagens de MEV. O alinhamento destes vazios nuclearam e propagaram a trinca de forma interdendrítica fato que é mostrado tanto na fractografia quanto nas microscopias óticas.

6. Bibliografia

- [1] Equipe Petrobras, 2002. [Online]. Available: http://www.tecnicodepetroleo.ufpr.br/apostilas/petrobras/processos_de_refino.pdf. [Acesso em Setembro 2015].
- [2] F. Queiroz, “Influência de surto de temperatura sobre o comportamento dos tubos de fornos de reforma,” 2012.
- [3] M. L. C. Nascimento, “Efeito do surto de temperatura na microestrutura dos aços hp-modificados durante operação em fornos de reforma a vapor,” *Tese de Mestrado - UFRJ/COPPE*, 2016.
- [4] G. D. Barbabela, “Estabilidade estrutural de aços resistentes ao calor do tipo HP com adição de nióbio,” *Tese de D.Sc.*, 1990.
- [5] T. L. Da Silveira e I. Le May, “Reformer furnaces: materials, damage mechanisms and assessment,” *The Arabian Journal for Science and Engineering*, vol. 31, n. 2C, pp. 99-119, 2006.
- [6] K. C. Fernandes, “Análise microestrutural do aço HP modificado ao Nb em diferentes condições de envelhecimento,” *Projeto de Graduação*, 2013.
- [7] ASM, *Metals Handbook, Cast stainless steels*, 1990.
- [8] W. Hou e R. W. K. Honeycombe, “Structure of centrifugally cast austenitic stainless steel: Part 2, Effects of Nb, Ti and Zr.,” *Materials Science Technology* 1, pp. 390-397, 1985.
- [9] S. A. J. Jahromi e M. Naghikhani, “Creep life assessment of primary reformer HP40-Nb modified steel tube of an ammonia plant,” *IJE Transactions B:*

Applications, vol. Volume 17, pp. 189-190.

- [10] G. D. Barbabela, L. H. de Almeida, T. L. da Silveira e L. M. I., "Role of Nb in modifying the microstructure of heat-resistant cast HP steel," *Materials Characterization* 26, pp. 193-197, 1991.
- [11] G. D. Barbabela, d. A. L. H. e d. S. I. L. M. T. L., "Niobium additions in HP heat-resistant cast stainless steels.," *Materials Characterization* 29, pp. 387-396, 1992.
- [12] . D. Salari, M. R. Shoja, A. Niaei e . R. Nabavi, "Coke formation reduction in the steam cracking of naphtha on industrial alloy steels using sulfur-based inhibitors.," *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, vol. 8 , 2010.
- [13] F. Wang e D. O. Northwood, "The effect of carbon content on the microstructure of an experimental heat-resistant steel.," *Materials Characterization* 31, pp. 3-10, 1993.
- [14] R. M. T. Borges e L. H. de Almeida, "Microstructure of a centrifugally cast modified-HP steel tube with yttrium additions.," *Acta Microsc Suppl A(8)*, pp. 251-252, 1999.
- [15] F. C. Nunes, J. Dille, J. L. Delplancke e L. H. de Almeida, "Yttrium addition to heat-resistant cast stainless steel.," *Scripta Materialia* 54(9), pp. 1553-1556., 2006.
- [16] M. L. C. Nascimento, "Análise microestrutural e de propriedades mecânicas de um tubo de aço inoxidável da classe HP fundido por centrifugação de forno de reforma catalítica a vapor após surto de temperatura," *Seminário de Mestrado,PEMM - COPPE- UFRJ*, 2015.
- [17] C. J. Liu e Y. Chen, "Variations of the microstructure and mechanical properties of HP40Nb hydrogen reformer tube with time at elevated temperature.," *Materials &*

Design, vol. 32(4), pp. 2507-2512, 2011.

- [18] I. Le May, T. L. da Silveira e C. H. Vianna, "Criteria for the evaluation of damage and remaining life in reformer furnace tubes.," *International Journal of Pressure Vessels and Piping* 66, pp. 233-241, 1996.
- [19] I. U. Perez, L. N. Júnior, L. de Oliveira Bueno, L. H. de Almeida e T. F. da Silveira , "Short duration overheating in a steam reformer: Consequences to the catalyst tubes.," *Journal of Failure Analysis and Prevention* 13, pp. 779-786, 2013.
- [20] J. C. Matarezi, "Aplicação do ensaio de eddy current phased array em componentes aeroespaciais," *Dissertação de mestrado, Universidade de Taubaté*, 2009.
- [21] R. Andreucci, "Ensaio por líquidos penetrantes," *Abendi*, 2014.
- [22] R. Andreucci, "A radiologia industrial," *Abendi*, 2014.