

AVALIAÇÃO DA CARBURIZAÇÃO EM AÇOS HP POR ENSAIO  
MAGNÉTICO NÃO-DESTRUTIVO

Ivan Costa da Silva

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS  
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE  
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS  
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS  
EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

---

Prof. João Marcos Alcoforado Rebello, D.Sc.

---

Prof. Antônio Carlos Oliveira Bruno, D.Sc.

---

Prof. Sérgio Souto Maior Tavares, D.Sc.

---

Prof. Lindberg Lima Gonçalves, D.Phil.

---

Prof. Luiz Henrique de Almeida, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL  
OUTUBRO DE 2006

SILVA, IVAN COSTA DA

Avaliação da Carburização em Aços  
HP por Ensaio Magnético Não-Destrutivo  
[Rio de Janeiro] 2006

XIV, 119 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ,  
D.Sc., Engenharia Metalúrgica e Materiais,  
2006)

Tese - Universidade Federal do Rio de  
Janeiro, COPPE

1. Ensaios Não-destrutivos

I. COPPE/UFRJ II. Título ( série )

Dedico este trabalho  
aos meus pais Olivan e Synéa,  
a minha esposa Alissandra  
e aos meus filhos Ivan e Renan.

## **AGRADECIMENTOS**

Esta tese não seria possível sem a colaboração e apoio de diversas pessoas, a quem sou muito grato.

Aos meus orientadores João Marcos e Antônio Bruno pela oportunidade e paciência.

Ao Prof Tito Silveira, ao Vicente e a Cláudia Farias pelo constante incentivo.

A Rodrigo e Luciana pelo apoio dado aos experimentos.

Aos meus colegas de Laboend, Antônio, Daniel, Demerson e Pedro,

Aos meus novos colegas recém chegados ao Laboend, Nívea, Zuin, Fred, Toseli, Mota e Ingrid.

A Suzana Freitas e Tito Fernando da TSEC.

Ao Prof. Jean Dille da Universidade Livre de Bruxelas.

Aos professores da COPPE/UFRJ.

Aos meus colegas funcionários do PEMM.

A DEUS por mais esta oportunidade de aprendizado.

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

## AVALIAÇÃO DA CARBURIZAÇÃO EM AÇOS HP POR ENSAIO MAGNÉTICO NÃO-DESTRUTIVO

Ivan Costa da Silva

Outubro/2006

Orientadores: João Marcos Alcoforado Rebello  
Antônio Carlos de Oliveira Bruno

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Este trabalho desenvolve um método para avaliação da carburização em tubos HP de serpentinas de fornos de pirólise por ensaios magnéticos não-destrutivos. Além disso, desenvolve um modelo para a solução do problema inverso dos momentos magnéticos dos dipolos, otimizado por algoritmo genético, estabelecendo uma comparação com os valores das frações volumétricas dos carbetos de cromo ao longo da espessura para cada amostra. Os resultados obtidos indicam haver uma relação linear entre a densidade de fluxo magnético medida próximo a superfície externa dos tubos com a quantidade de carbetos de cromo precipitados, e dessa forma demonstra o potencial dessa técnica não destrutiva para a determinação da evolução de sua fração volumétrica.

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

EVALUATION OF CARBURIZED HP STEELS USING MAGNETIC  
NODESTRUCTIVE TESTING

October/2006

Ivan Costa da Silva

Advisors: João Marcos Alcoforado Rebello  
Antônio Carlos de Oliveira Bruno

Department: Metallurgical and Materials

This work present a method for evaluation of carburization in HP tubes from pyrolysis furnaces coils using magnetic nondestructive testing. In addition, a theoretical model for inverse problem solution for magnetic dipoles moment optimized by genetic algorithm. A comparison between magnetic moments of dipole and through-wall volumetric fraction of chromium carbides is established. The results show a linear relation between magnetic flux density measurements at the external tube surface and the amount of precipitated chromium carbides.

## ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1. Introdução.....	3
2.2. O Processo de Geração do Etileno.....	3
2.3. Fornos de Pirólise.....	5
2.4. Tubos para Fornos de Pirólise.....	7
2.5. Função dos Elementos de Liga.....	8
2.6. Mecanismos de Danos Recorrentes.....	10
2.7. Carburização.....	11
2.8. Influência da Temperatura.....	12
2.9. Influência da atividade de carbono e da pressão parcial de oxigênio.....	13
2.10. Mecanismos e Transformações Associadas.....	13
2.11. Profundidade de Carburização.....	14
2.12. Critério para Classificação de Severidade.....	15
2.13. Grandezas magnéticas.....	18
2.14. Campo magnético produzido por um dipolo magnético.....	20
2.15. Origem atômica do ferromagnetismo.....	21
2.16. Temperatura de Curie.....	22
2.17. Teoria dos domínios de Weiss.....	23
2.18. Classificação Magnética dos Materiais.....	23
2.18.1. Paramagnéticos.....	23
2.18.2. Ferromagnéticos.....	24
2.19. Caracterização magnética de ligas HP.....	26
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
3.1. Introdução.....	36
3.2. Material.....	36
3.3. Critérios para Classificação das Amostras.....	37
3.4. Medida da Densidade de Fluxo do Campo Magnético.....	38
3.4.1. Equipamento.....	38
3.4.2. Varredura.....	38
3.4.3. Retirada de amostras para caracterização da microestrutura.....	39
3.5. Análise Química.....	40
3.6. Microscopia Ótica.....	40
3.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	40
3.8. Difração de Elétrons Retroespalhados.....	41
3.9. Levantamento das Frações Volumétricas.....	41
3.10. Solução do Problema Inverso para as Frações Volumétricas das Amostras.....	41
4. RESULTADOS.....	44
4.1. Medida da Densidade de Fluxo do Campo Magnético.....	44
4.2. Comparação das Medidas de Densidade de Fluxo do Campo Magnético com o Estado de Carburização das Amostras.....	48
4.3. Levantamento das Curvas de Frações Volumétricas dos Carbetos de Cromo.....	48
4.4. Correlação da fração volumétrica dos carbetos de cromo com medida da resposta magnética das amostras.....	55
4.5. Análise Química.....	56
4.6. Caracterização das amostras por microscopia ótica.....	56
4.7. Análise da microestrutura por MEV e EDS.....	67
4.8. Análise dos carbetos de cromo por EBSD.....	84
4.9. Solução do Problema Inverso para o Momento Magnético Equivalente do Modelo de Dipolos.....	90
5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	95
6. CONCLUSÕES.....	100
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	101
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	102
APÊNDICE.....	105

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Diagrama de um forno de pirólise (DIEHL, 2004).

Figura 2.2. Esquema de serpentina SRT (ABB, 2006)

Figura 2.3. Imagem obtida por MEV de um depósito de coque catalítico na parede interna de uma serpentina de pirólise. (MOREIRA, 2002)

Figura 2.4. Efeito do níquel na resistência à carburização das ligas Cr; Ni; Si. Os valores em cada ponto referem-se aos percentuais em teor de C/Ni (PARKS, 1996).

Figura 2.5. A) Tubo ovalizado com redução da espessura. B) Junta soldada com trincamento (Guan, 2005).

Figura 2.6. Carburização em função da temperatura (PARKS,1996).

Figura 2.7. Variação do teor de carbono ao longo da espessura de parede de tubos carburizados. A) Amostra com diâmetro nominal 90mm, 91000h de serviço. B) Amostra com diâmetro nominal 170mm, 66000h de serviço (Santos, 2004)

Figura 2.8. Transformação por carburização ao longo da espessura, grau A. (SILVEIRA,2002).

Figura 2.9. Transformação por carburização ao longo da espessura, grau B. (SILVEIRA,2002).

Figura 2.10. Transformação por carburização ao longo da espessura, grau C. (SILVEIRA,2002).

Figura 2.11. Transformação por carburização ao longo da espessura, grau D. (SILVEIRA,2002).

Figura 2.12. Transformação por carburização ao longo da espessura, grau F. (SILVEIRA,2002).

Figura 2.13. Corrente numa trajetória circular produzindo um campo magnético H.

Figura 2.14. Momento de dipolo magnético provocado por uma espira.

Figura 2.15. Átomo de Fe com desbalanceamento dos spins da subcamada  $m_d$ .

Figura 2.16. Diagrama de fase de uma liga Fe-Ni-Cr. A linha tracejada limita a zona de transição do estado ferromagnético (FM) para paramagnético (P) (MAJUNDAR, 1984).

Figura 2.17. A) Material com domínios magnéticos desalinhados. B) Domínios magnéticos orientados sob a ação de um campo (JILES,1998).

Figura 2.18. Alinhamento paralelo dos momentos magnéticos.

Figura 2.19. Curva de histerese, os pontos  $B_r$  e  $+B_r$  de magnetismo remanente .

Figura 2.20. Curvas de histerese para amostras carburizadas e resfriadas em diferentes tempos (ASNT, 2004).

Figura 2.21. Determinação da carburização em seis amostras retiradas de serviço. A) Medidas de permeabilidade magnética. B) Medidas da espessura da camada carburizada por ataque químico.

Figura 2.22. Medidas de permeabilidade magnética nas regiões interna e externa de amostras retiradas de 5 tubos HP carburizados em serviço. (STEVENS, 2001)

Figura 2.23. Modelo em elementos finitos de um transdutor sobre uma material carburizados (STEVENS, 2001).

Figura 2.24. Amostra de tubo HPX. A) Microscopia de força atômica. B) Microscopia de força magnética (Biehl).

Figura 2.25. Imagem de MEV de uma região próxima a superfície interna do tubo. Os carbetos de cromo aparecem em tons escuros. (Stevens, 2003)

Figura 2.26. Diagrama de fase ternário para ligas Fe-Ni-Cr a 20<sup>o</sup> Celsius, mostrando os materiais ferromagnético (círculos, quadrados e triângulos ) e paramagnéticos (estrelas). A posição da composição nominal do tubo HPM novo é marcada, assim como dos pontos A, B e C da Tabela 2.7.

Figura 2.27. AFM e MFM correspondentes aos pontos A , B e C da Figura 2.25. A) Região a 2,2mm da borda interna não magnética. B) Região a 1,2mm da borda apresentando magnetismo. C) Região a 0,2mm da borda apresentando magnetismo na matriz e carbetos.

Figura 2.28. A) Esquema do transdutor para determinação da camada carburizada. B) Esquema do sistema de medida da resposta magnética implementado por Ferreti. (FERRETI, 2002).

Figura 2.29. Determinação da espessura carburizada em tubo HP (Biehl, 2002).

Figura 2.30. A) Instrumento de medição de indutância. B): Posicionamento da bobina num corpo de provas. (Santos, 2004).

Figura 3.1. Corpos de provas utilizados neste trabalho retirados de um forno de pirólise.

Figura 3.2. Sistema para medida da resposta magnética utilizado.

Figura 3.3. Marcação do utilizada nos corpos de provas para mapeamento da resposta magnética.

Figura 3.4. Esquema do modelo utilizado para ajuste dos momentos de dipolos magnéticos e frações volumétricas.

Figura 3.5. Fluxograma do algoritmo microgenético implementado para ajuste dos momentos de dipolos magnéticos.

Figura 4.1. Mapeamento da densidade de fluxo magnético no corpo de provas 1. Valores normalizados em relação à leitura do sensor fora da amostra. O ponto marcado pelo círculo indica o local onde foi retirada a amostra 1.

Figura 4.2. Mapeamento da densidade de fluxo magnético no corpo de prova 2. Valores normalizados em relação à leitura do sensor no ar afastado da amostra. Os pontos marcados pelos círculos indicam os locais onde foram retiradas as amostras 2 e 3. A escala indica o valor em volts obtido pelo sensor.

Figura 4.3. Mapeamento da densidade de fluxo magnético no corpo de provas 3. Valores normalizados em relação à leitura do sensor fora da amostra. Os pontos marcados pelos círculos indicam os locais onde foram retiradas as amostras 4, 5, 6, 7 e 8.

Figura 4.4. Mapeamento da densidade de fluxo magnético no corpo de provas 4. Valores normalizados em relação à leitura do sensor fora da amostra.

Figura 4.5. Curva de variação da fração volumétrica ao longo da espessura de parede da amostra 1.

Figura 4.6. Curva de variação da fração volumétrica ao longo da espessura de parede da amostra 2.

Figura 4.7. Curva de variação da fração volumétrica ao longo da espessura de parede da amostra 3.

Figura 4.8. Curva de variação da fração volumétrica ao longo da espessura de parede da amostra 4.

Figura 4.9. Curva de variação da fração volumétrica ao longo da espessura de parede da amostra 5.

Figura 4.10. Curva de variação da fração volumétrica ao longo da espessura de parede da amostra 6.

Figura 4.11. Curva de variação da fração volumétrica ao longo da espessura de parede da amostra 7.

Figura 4.12. Curva de variação da fração volumétrica ao longo da espessura de parede da amostra 8.

Figura 4.13. Fração volumétrica dos carbetos de cromo numa amostra nova.

Figura 4.14. Comparação entre resposta magnética do material e área sob a curva da fração volumétrica dos carbetos.

Figura 4.15. Amostra 1. Evolução da microestrutura a partir 0,5mm da superfície interna com deslocamento de 1 em 1mm, obtida por M.O..

Figura 4.16. Amostra 2. Evolução da microestrutura a partir 0,5mm da superfície interna com deslocamento de 1 em 1mm obtida por M.O..

Figura 4.17. Amostra 3 - Evolução da microestrutura a partir 0,5mm da superfície interna com deslocamento de 1 em 1mm, obtida por M.O..

Figura 4.18. Amostra 4. Evolução da microestrutura a partir 0,5mm da superfície interna com deslocamento de 1 em 1mm, obtida por M.O..

Figura 4.19. Amostra 5 - Evolução da microestrutura a partir 0,5mm da superfície interna com deslocamento de 1 em 1mm, obtida por M.O..

Figura 4.20. Amostra 6, evolução da microestrutura a partir 0,5mm da superfície interna com deslocamento de 1 em 1mm, obtida por M.O..

Figura 4.21. Amostra 7, evolução da microestrutura a partir 0,5mm da superfície interna com deslocamento de 1 em 1mm, obtida por M.O..

Figura 4.22. Amostra 8, evolução da microestrutura a partir 0,5mm da superfície interna com deslocamento de 1 em 1mm, obtida por M.O..

Figura 4.23. Amostra 9, microestrutura típica do estado de fusão, obtida por M.O..

Figura 4.24. Imagem obtida por MEV próximo a parede interna, com carbetos de cromo em tons cinza e os de nióbio, na forma de pontos brancos.

Figura 4.25. A) Detalhe da região demarcada na figura 4.24 . B) EDS do ponto 1 carbetos de nióbio. C) EDS do ponto 2, carbetos de cromo. D) EDS do ponto 3 matriz.

Figura 4.26. Imagem obtida por MEV na região do centro de parede, com carbetos de cromo em tons cinza.

Figura 4.27. A) Detalhe da região do centro de parede. B) EDS do ponto 1, carbetos de Cr. C) EDS do ponto 2, fase G.

Figura 4.28. Imagem obtida por MEV da região externa da amostra 1.

Figura 4.29. Distribuição dos carbetos de cromo próximo a parede interna da amostra.

Figura 4.30. Imagem de MEV da região do centro de parede da amostra 2.

Figura 31. A) Detalhe a área marcada na Figura 4.X. B) EDS da linha mostrada em A.

Figura 4.32. Região próxima a parede externa da amostra 2.

Figura 4.33. Região interna da amostra 3. Precipitação de carbetos e uma zona livre de precipitados

Figura 4.34. região do centro de parede da amostra 3.

Figura 4.35. Região externa da amostra 3.

Figura 4.36. Imagem de MEV da região interna da amostra 4.

Figura 4.37. Imagem de MEV da região do centro de parede.

Figura 4.38. Imagem de MEV da região externa.

Figura 4.39. Imagem obtida por MEV próximo a parede interna, com carbeto de cromo em tons cinza e os de nióbio, na forma de pontos brancos.

Figura 4.40. Imagem obtida por MEV no centro de parede, com carbeto de cromo em tons cinza e os de nióbio, na forma de pontos brancos.

Figura 4.41. Imagem obtida por MEV próximo a parede externa, com carbeto de cromo em tons cinza e a presença da fase G mais clara.

Figura 4.42. MEV da região interna da amostra 6.

Figura 4.43. MEV da região do centro de parede.

Figura 4.44. MEV da região externa.

Figura 4.45. Região próxima a parede interna da amostra 7.

Figura 4.46. Região do centro de parede da amostra 7.

Figura 4.47. Região externa da amostra 7, grande número de carbeto de cromo.

Figura 4.48. Carbeto de cromo coalescidos próximos à parede interna da amostra 8.

Figura 4.49. Região a meia espessura da amostra 8.

Figura 4.50 A) Imagem da região do centro de parede da amostra 8. B) EDS no interior do carbeto de cromo (1). C) EDS da matriz (2). D) EDS no carbeto de nióbio (3).

Figura 4.51. Carbeto de cromo acompanhados da fase G próximos a parede externa.

Figura 4.52. A) Carbeto de cromo e Nióbio precipitados numa amostra nova. B) Detalhe da zona demarcada na Figura 4.51A) com carbeto de cromo do tipo  $M_{23}C_6$ .

Figura 4.53. Região próxima a parede interna da amostra 2. A) MEV. B) Carbeto  $M_7C_7$ . C) Matriz austenítica.

Figura 4.54. Região de transição da amostra 2 A) MEV. B) Matriz austenítica. C) Carbeto  $M_{23}C_6$ . D) Carbeto  $M_7C_7$ .

Figura 4.55. Região próxima a parede externa da amostra 7. A) MEV. B) Mapeamento da matriz, austenita. C) Carbeto de cromo  $M_{23}C_6$ .

Figura 4.56. Região próxima a parede interna da amostra 7. A) MEV. B) Mapa de fase, matriz austenítica em vermelho. C) Matriz austenítica com grãos com diferentes orientações cristalográficas. D) Carbeto  $M_7C_3$ .

Figura 4.57. Região de transição da amostra 8. A) MEV da região de transição. B) Carbeto  $M_{23}C_6$  em azul, enquanto os  $M_7C_3$  em amarelo.

Figura 4.58. Região de transição da amostra 8. A) MEV. B) Mapa de fase. C) Austenita. D)  $Cr_{23}C_6$ . E)  $Cr_7C_3$

Figura 4.59. Região próxima a parede externa da amostra 7. A) MEV. B) Mapa de fase, matriz austenítica em vermelho com carbeto  $M_{23}C_6$  em azul. C) Diferentes orientações cristalográficas da matriz. D) Carbeto  $M_{23}C_6$  coerentes com a matriz.

Figura 4.60. Comparação da fração volumétrica dos carbetos de cromo com os momentos de magnéticos para amostra 2.

Figura 4.61. Comparação da fração volumétrica dos carbetos de cromo com os momentos de magnéticos para amostra 3.

Figura 4.62. Comparação da fração volumétrica dos carbetos de cromo com os momentos de magnéticos para amostra 4.

Figura 4.63. Comparação da fração volumétrica dos carbetos de cromo com os momentos de magnéticos para amostra 5.

Figura 4.64. Comparação da fração volumétrica dos carbetos de cromo com os momentos de magnéticos para amostra 6.

Figura 4.65. Comparação da fração volumétrica dos carbetos de cromo com os momentos de magnéticos para amostra 7.

Figura 4.66. Comparação da fração volumétrica dos carbetos de cromo com os momentos de magnéticos para amostra 8.

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Parâmetros de processo na produção de etileno.

Tabela 2.2. Composição da liga ASTM A 297 Gr HP (% em peso).

Tabela 2.3. Propriedades mecânicas da liga ASTM A 297 Gr HP no estado bruto de fusão a temperatura ambiente.

Tabela 2.4. Ligas proprietárias utilizadas em serpentinas de pirólise (Santos,2004).

Tabela 2.6. Estequiometria dos carbonetos em função da temperatura (Biehl).

Tabela 2.7. Composição química em três distâncias a partir da parede interna. (Stevens, 2003)

Tabela 3.1. Corpos de provas utilizados.

Tabela 3.2. Designação e estado de carburização das amostras.

Tabela 3.3. Parâmetros utilizados no AG.

Tabela 4.1. mostra a composição química das amostras retiradas dos três corpos de provas. Os teores de Cr e Ni confirmam que a liga dos corpos de provas é do tipo HP.

## 1. INTRODUÇÃO

Os fornos de pirólise são equipamentos destinados à produção de hidrocarbonetos leves na indústria petroquímica. A partir da pirólise pode-se obter o etileno e outros produtos que são matéria-prima para produção de plásticos. Neste processo, grandes moléculas de hidrocarbonetos, na forma gasosa, são craqueadas por vapor em altas temperaturas. Os tubos que compõem o forno de pirólise são dispostos em serpentinas contendo vários passes onde a reação química depende da temperatura, em torno de  $1000^{\circ}\text{C}$ , e do tempo de permanência dos gases.

A carburização é um mecanismo de dano associado ao ingresso e a difusão de carbono a partir da parede interna do tubo. A fonte de carbono é o gás de reação que escoar no interior das serpentinas do forno de pirólise. Devido a carburização tem-se a formação de carbeto de cromo e o conseqüente empobrecimento deste elemento na matriz promovendo uma redução do limite de resistência a fluência, perda de ductilidade e soldabilidade.

Os fabricantes de tubos para estes equipamentos, buscam a cada geração, composições de ligas capazes de resistir às agressivas condições de operação. Os fornos de pirólise neste contexto passaram a ser produzidos com aço inoxidável da classe HP, resistente ao calor, como uma opção de trabalho em elevadas temperaturas com espessura de paredes menores do que os da geração anterior (HK), o que possibilita um ganho de produtividade. Os tubos HP, são fundidos por centrifugação, sendo basicamente um sistema Fe-Ni-Cr, com matriz austenítica. Existe uma prática antiga dos trabalhadores em fornos de pirólise usar imãs para avaliar qualitativamente a carburização dos tubos das serpentinas. Isto porque a liga HP na condição original tem um comportamento paramagnético e com a carburização passa a ter um comportamento ferromagnético. Devido a necessidade de determinação do momento para troca dos tubos na serpentina, há uma demanda pelo estabelecimento de um método não-destrutivo mais preciso para avaliação do seu grau de carburização.

Métodos magnéticos têm sido usados para determinação da espessura da camada carburizada, composta majoritariamente por carbeto  $\text{M}_7\text{C}_3$ , através da comparação de alguma grandeza elétrica ou magnética sensível às variações de permeabilidade do material. Contudo, estes métodos são basicamente empíricos, havendo pouca informação sobre a relação entre a magnetização do material carburizado e a quantidade e fase dos carbeto precipitados nesta liga.

Esta tese busca relacionar de forma quantitativa a densidade de fluxo magnético na superfície da amostra com a evolução da fração volumétrica dos carbetos de cromo ao longo de toda a espessura. A categorização do grau de carburização foi feita com base num estudo anterior de Silveira (2002) baseado em critérios quantitativos e morfológicos dos carbetos de cromo através de observações por microscopia ótica. Além disso, a técnica de microscopia eletrônica de varredura foi usada para determinação das frações volumétricas dos carbetos, enquanto a técnica de difração de elétrons retroespalhados foi utilizada para determinação a sua fase nas regiões próximas a parede interna e externa das amostras.

Para realização das medidas de densidade de fluxo magnético foi desenvolvida uma sonda baseada num sensor magneto-resistivo com sensibilidade para campos magnéticos fracos (RIPKA,1999). O equipamento desenvolvido, comparado com outros utilizados para este fim, mostrou-se do ponto de vista eletrônico mais simples. Complementando o ensaio não-destrutivo, foi desenvolvido um modelo de dipolos magnéticos equivalentes, de forma reproduzir a magnetização do material ao longo da espessura da parede. O ajuste dos momentos magnéticos dos dipolos do modelo foi realizado por um algoritmo genético, que é uma técnica baseada na teoria da evolução das espécies onde possíveis soluções, aleatoriamente geradas, são combinadas gerando novas sobrevivendo o individuo de maior aptidão.

No capítulo 2, desta tese é feita uma revisão de trabalhos publicados sobre aços HP utilizados em fornos de pirólise, caracterização destes aços sujeitos ao processo de carburização e ensaios magnéticos não-destrutivos.

No capítulo 3, são descritas: as amostras e as técnicas utilizadas para sua caracterização; o sistema de inspeção; o modelo de dipolos magnéticos e a técnica baseada em algoritmos genéticos para obtenção dos momentos magnéticos dos dipolos.

Nos capítulos 4 e 5 são respectivamente mostrados os resultados obtidos e feita a sua discussão.

As conclusões deste trabalho são apresentadas no capítulo 6. Adicionalmente há um Apêndice com o trabalho publicado no periódico *NDT&E International* e aceito para publicação no periódico *Scripta Materialia*.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1. Introdução**

Este capítulo está dividido em duas partes de acordo com os temas aqui tratados. Na primeira é fornecida uma revisão sobre fornos de pirólise, ligas HP neles utilizadas e problemas decorrentes da carburização. Na segunda parte é feita uma revisão sobre grandezas magnéticas e medidas de carburização em tubos HP empregando técnicas não-destrutivas magnéticas e de caracterização de materiais.

### **2.2. O Processo de Geração do Etileno**

O processo industrial clássico de fabricação do etileno consiste no craqueamento térmico de uma mistura de hidrocarbonetos na presença de vapor em equipamentos denominados fornos de pirólise (SILVEIRA, 2002). Um diagrama de uma planta de produção de etileno a partir de nafta é mostrada na Figura 2.1 . A reação ocorre em serpentinas, que atuam como reatores, na câmara de radiação de fornos de pirólise, a carga é constituída de uma mistura de hidrocarboneto e vapor de diluição. Esta mistura sofre um pré-aquecimento na zona superior, mais fria, da câmara de convecção e é introduzido nas serpentinas localizadas na câmara de irradiação, onde ocorre o craqueamento do hidrocarboneto para a produção de etileno e demais subprodutos. O vapor atua como moderador da reação.

Os produtos resultantes do craqueamento deixam a câmara de radiação em temperaturas entre 805°C e 855°C. Essa temperatura depende dos parâmetros de processo e da matéria prima tomada como carga. A Tabela 2.1 relaciona matéria prima, temperatura de craqueamento e a relação vapor/hidrocarboneto utilizada para moderar esta reação (FRANCESCHETTI, 2004).

O gás resultante do craqueamento é resfriado no TLE (do inglês "Transfer Line Exchanger") trocando calor com água de caldeira. O TLE é um trocador calor de feixe tubular, vertical onde o gás passa no interior dos tubos e a água é transformada em vapor no lado casco. A mistura de água e vapor que deixa o TLE é separada no tubulão. A água recircula e o vapor saturado é encaminhado para superaquecimento na câmara de convecção do forno. O vapor deixa a câmara de convecção tipicamente a 510°C e 120kgf/cm<sup>2</sup>. Nessa condição ele é utilizado para movimentar turbinas a vapor em geração elétrica e no acionamento dos compressores e bombas de grande porte da unidade.

O gás de processo deixa o TLE numa temperatura da ordem de 400°C seguindo para as etapas subseqüentes onde o etileno e os subprodutos são separados e tratados. Entre os subprodutos do craqueamento tem-se: propileno, butadieno, butenos e isobutenos (aromáticos), benzenos, orto-xileno, xilenos mistos, tolueno, alquibenzenos e resíduos.

Tabela 2.1 - Parâmetros de processo na produção de etileno (FRANCESCHETTI, 2004).

Matéria Prima	Temperatura de craqueamento	Relação vapor / hidrocarboneto
Etano	855°C	0,3
Nafta	830°C	0,5
Gasóleo	805°C	0,9

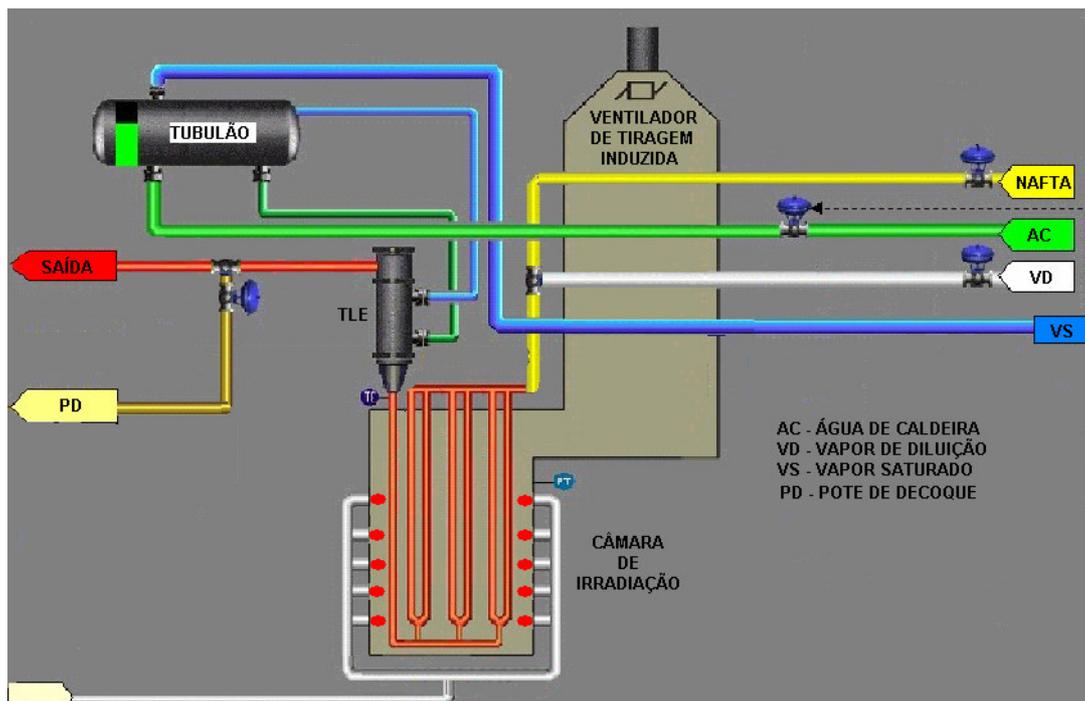


Figura 2.1. Diagrama de um forno de pirólise [DIEHL,2002].

### 2.3. Fornos de Pirólise

Os fornos de pirólise são reatores tubulares na forma de serpentinas, contendo vários passes a fim de aumentar a produtividade do processo, Figura 2.2. Os corpos de prova utilizados neste estudo foram retirados de fornos de projeto LUMMUS, tipo SRT-4 (do inglês "Short Resident Time") que utilizam a nafta como carga. Trata-se de uma geração de projeto relativamente antiga mas de emprego comum no país. A serpentina de um forno LUMMUS tipo SRT-4 é formada por quatro passes simétricos, ligados dois a dois e arranjados em um plano vertical disposto no centro da câmara de radiação do forno. Um passe é constituído por oito tubos em paralelo de diâmetro nominal 60mm por onde entra a carga. Em seqüência a massa reacional passa por quatro tubos de diâmetro nominal 90mm igualmente em paralelo e volta a atravessar por mais duas vezes a extensão da câmara de radiação em tubos de diâmetro nominal de 170mm (SANTOS, 2004).

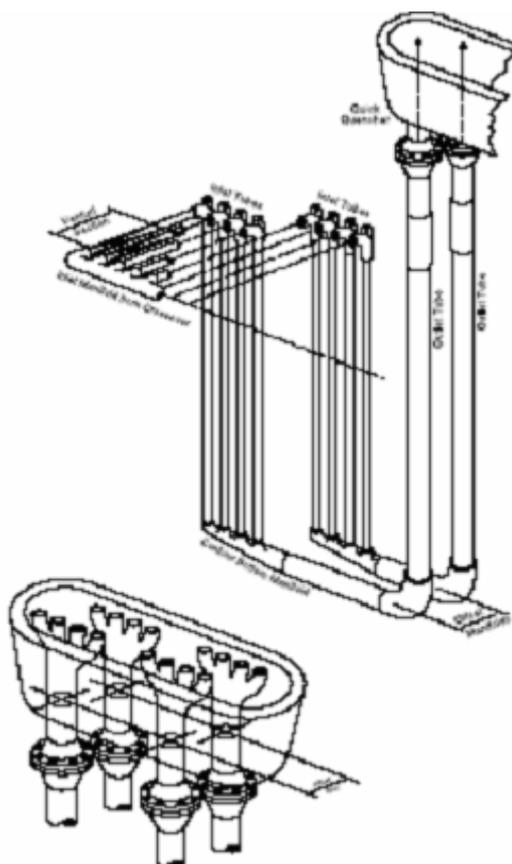


Figura 2.2. Esquema de serpentina SRT (ABB, 2006)

A temperatura no interior dos tubos das serpentinas varia de 850°C a 1100°C e como subproduto da quebra do hidrocarboneto ocorre a formação de coque que pode ser do tipo catalítico ou pirolítico. O coque catalítico é formado pela desidrogenação

do hidrocarboneto com componentes catalíticos do metal na superfície do tubo na serpentina. Pequenas partículas de ferro e níquel deixam a superfície interna do tubo quando absorvem carbono (dos radicais CH) no lado mais frio da partícula e depositam-no no seu lado mais quente. A deposição se dá na forma de filamentos tubulares que crescem em comprimento, Figura 2.3. Esta forma de carbono tem muito espaço livre entre filamentos e é um bom isolante térmico, são duros e de difícil remoção durante o decoque (THAM, 2006). O crescimento desses filamentos gera um estado local de tensão, rompendo a camada de óxido que normalmente reveste a superfície interna da serpentina e originando novos sítios de nucleação (SILVEIRA, 2002). O coque catalítico é associado a carburização porque o carbono depositado na superfície interna da serpentina desloca as partículas metálicas do tubo e difunde-se para o interior da matriz metálica sob alta temperatura. Da reação do carbono difundido com o cromo dissolvido na matriz precipitam carbetos do tipo  $(Cr, Fe)_7C_3$  e  $(Cr, Fe)_{23}C_6$  (TOH, 2002).

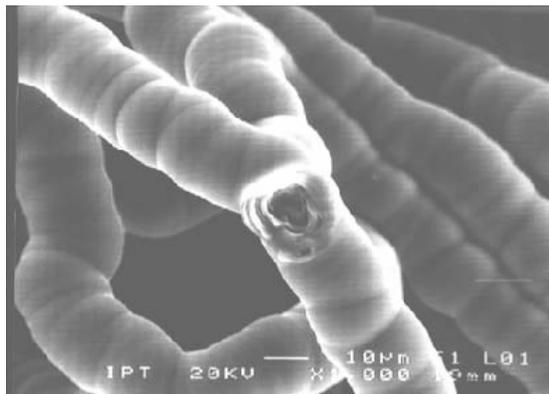


Figura 2.3. Imagem obtida por MEV de um depósito de coque catalítico na parede interna de uma serpentina de pirólise. (MOREIRA, 2002)

Sobre o coque catalítico ocorre a deposição do coque pirolítico, que se apresenta em variedade de arranjos relacionados à composição do fluido de processo e às condições operacionais (BERGERON, 1999). A composição do fluido de processo afeta não só a morfologia do coque pirolítico, mas também a proporção relativa entre os dois tipos de coque. Nos fornos que operam com carga gasosa (etano ou gás natural) o coque catalítico corresponde de 80% a 90% do total do coque depositado. No fornos que recebem carga líquida (nafta ou gasóleo) o coque catalítico representa de 30% a 40% do coque total (SILVEIRA, 2002).

Por ser um isolante térmico o depósito de coque na superfície interna da serpentina reduz a eficiência do processo de pirólise ocasionando ao aumento da

temperatura de operação (carga térmica). O tempo entre paradas para decoque depende das variáveis do processo e do tipo de carga. Para fornos de nafta a campanha tem uma duração típica de 60 dias e para fornos de etano as campanhas são mais longas (180 dias) e o tempo de parada pode atingir de 2 a 3 dias. O momento de parada é determinado pela redução do rendimento da reação de pirólise. Para realização do decoque a temperatura da serpentina é reduzida para uma faixa de 650°C a 700°C e é introduzida uma mistura de ar e vapor pelo interior da serpentina (BIEHL, 2002). Por ser um processo exotérmico a temperatura de parede dos tubos atinge aproximadamente 1100°C. Como a espessura do coque não é uniforme na extensão da serpentina, resulta que o aquecimento do material promovido pela queima do coque não é uniforme, o que pode ser prejudicial ao material por gerar solicitações termomecânicas.

Ocorre também que a partir da deposição do coque e a difusão do carbono (carburização) no metal, inicia-se um processo de fragilização da matriz, com o surgimento de regiões com diferentes coeficientes de dilatação térmica. Os diversos ciclos de aquecimento e resfriamento e as tensões decorrentes das alterações locais das propriedades mecânicas podem levar o tubo ao trincamento e falha.

#### 2.4. Tubos para Fornos de Pirólise

As condições severas de operação dos tubos utilizados em fornos de pirólise levaram os fabricantes a desenvolverem ligas capazes de resistir a altas temperaturas e atmosferas carburizantes. Estas são designadas por HP e são do tipo Fe-Cr-Ni. As Tabelas 2.2 e 2.3 mostram respectivamente a composição química e propriedades mecânicas segundo especificação ASTM A 297 GR HP (ASTM, 2003).

Tabela 2.2 - Composição da liga ASTM A 297 Gr HP (% em peso), (ASTM, 2003).

C	Cr	Ni	Si máx	Mn máx	Mo máx	P máx	S máx
0,35-0,75	24-28	33-37	2,50	2,00	0,5	0,04	0,04

Tabela 2.3 - Propriedades mecânicas da liga ASTM A 297 Gr HP no estado bruto de fusão a temperatura ambiente, (ASTM, 2003).

Limite de escoamento	Limite de resistência	Elongação (50mm)
235 MPa (min.)	430 MPa (min.)	4,5% (min.)

A partir da especificação normalizada ASTM diversos fabricantes desenvolveram ligas proprietárias introduzindo nióbio, titânio e outros elementos complementares que contribuem na melhoria das propriedades mecânicas e resistência ao ambiente de operação. A Tabela 2.4 mostra os principais fornecedores de tubos e acessórios em ligas do tipo HP e suas composições elementares.

Tabela 2.4 - Ligas proprietárias utilizadas em serpentinas de pirólise (Santos,2004).

Fabricante	Liga	Composição % peso									
		Cr	Ni	C	Si	Mn	Mo	P	S	Nb	Outros
Engemasa	HP	24,0 28,0	33,0 37,0	0,35 0,75	2,5 máx	2,0 máx	0,5 máx	0,04 máx	0,4 máx	1,5 máx	Ti
Kubota	HP Modificado	30, 35,0	40,0 46,0	0,4 0,6	2,0 máx	2,0 máx	---	0,03 máx	0,03 máx	0,5 1,8	Ti, Al
Manoir	Manaurite XTM	34,0 37,0	43,0 48,0	0,40 0,45	1,0 2,0	1,0 2,0	---	---	---	ad	Ti
	Manaurite XT	32,0 37,0	42,0 46,0	0,35 0,45	1,0 2,0	1,0 1,5	---	---	---	ad	
Schmidt	GX45	25,0 máx	35,0 máx	0,45 máx	1,5 máx	1,0 máx	---	---	---	1,5 máx	Ti
+ Clemens	G-NiCr28W	28,0 máx	48,0 máx	0,45 máx	1,5 máx	1,5 máx	---	---	---	---	W

## 2.5. Função dos Elementos de Liga

São a seguir indicadas as funções desempenhadas pelos principais constituintes das ligas modificadas a partir da composição básica (25%Cr; 35%Ni; 0,4C).

**Carbono:** Contribui para a resistência à fluência; está relacionado com o endurecimento por solução sólida que dificulta a movimentação das discordâncias na rede cristalina. Quanto maior o teor de carbono maior é a resistência à deformação por fluência nessas ligas, entretanto teores de carbono acima de 0,5% comprometem a ductilidade e a soldabilidade do material (BARBABELA, 1990).

**Cromo:** Proporciona alto desempenho mecânico em temperaturas elevadas através da formação de carbonetos que restringem a deformação por fluência. Contribui para resistência à corrosão por gases quentes em atmosferas oxidantes. Para teores acima de 20%, ocorre a formação de uma camada protetora superficial estável de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com solubilidade de carbono praticamente nula (BIEHL, 2002).

Usualmente opta-se por teores acima de 25% tendo por objetivo evitar um severo empobrecimento de cromo imediatamente abaixo da camada de óxido (SILVEIRA, 2002).

**Níquel:** O aumento do teor de níquel nas ligas acrescenta resistência à carburização (BRUCK, 1985), uma vez que a elevação do teor deste elemento diminui a solubilidade e a difusibilidade do carbono na liga, Figura 2.4 (PARKS, 1996). O níquel também favorece a resistência ao choque térmico e à fadiga térmica. Apresenta características magnéticas, exceto quando na forma de solução sólida em ligas Fe-Cr-Ni (BIEHL, 2002).

**Silício, titânio e alumínio:** Esses elementos facilitam a formação de camadas protetoras nas superfícies constituídas por óxidos estáveis, com efeito, benéfico sobre a resistência à oxidação e à carburização mesmo em atmosferas fortemente redutoras. O silício tem efeito benéfico importante na resistência à carburização, entretanto teor acima de 2,0% compromete a soldabilidade, característica essencial na montagem das serpentinas de pirólise (BRUCK, 1985). Quando presente em teores acima de 1,7% na liga o Si pode reagir com o oxigênio formando uma camada de SiO<sub>2</sub> abaixo da de óxido de cromo servindo de proteção ao seu descolamento ou conversão (BIEHL, 2002).

**Manganês:** Promove o endurecimento da matriz por solução sólida e também atua como neutralizador do enxofre presente.

**Nióbio:** É um elemento formador de carbonetos com elevada estabilidade e com isso aumenta a resistência a fluência em altas temperaturas. Este é um elemento comumente presente, assim como o titânio, nas ligas proprietárias desenvolvidas a partir da composição básica (25%Cr; 35%Ni; 0,4C). O ajuste da composição de nióbio e demais elementos de adição particulares dita o diferencial tecnológico que distingue entre si as ligas produzidas pelos distintos fabricantes.

**Tungstênio:** forma carbeto estáveis e aumenta a resistência a carburização (PARKS, 1996).

Microadições são elementos presentes em teores reduzidos, mas que são inseridos para cumprir funções determinadas. Entre as microadições destacam-se: háfnio para formação de sulfetos e óxidos estáveis neutralizando o enxofre e o oxigênio (BARBABELA, 1990); ítrio melhora o desempenho em fluência (NUNES, 2005); zircônio e boro melhoram as propriedades mecânicas a altas temperaturas.

Elementos residuais são aqueles presentes acidentalmente e que dentro de certos limites não comprometem o desempenho da liga. Entre eles cita-se antimônio, magnésio, arsênio, bismuto, chumbo, cobre, estanho, enxofre e fósforo (BARBABELA, 1990). Elementos como chumbo, arsênio, zinco e estanho são capazes de segregar

nos contornos das dendritas para formar fases de baixo ponto de fusão. O teor máximo admissível desses resíduos é tipicamente 100ppm (ABB, 1999).

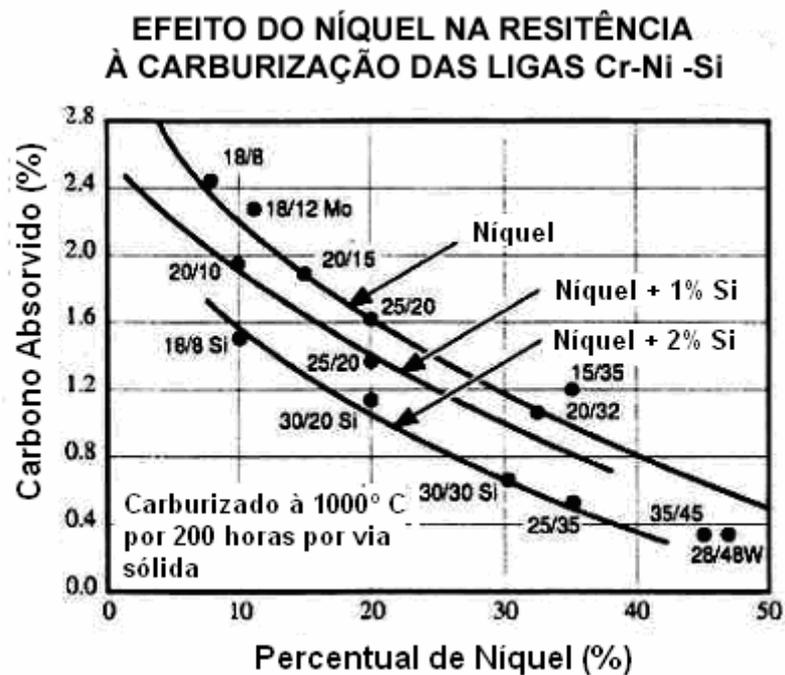


Figura 2.4 - Efeito do níquel na resistência à carburização das ligas Cr; Ni; Si. Os valores em cada ponto referem-se aos percentuais em teor de C/Ni (PARKS, 1996).

## 2.6. Mecanismos de Danos Recorrentes

Por trabalharem num ambiente sob carregamento em altas temperaturas e sujeitos a interações com os fluidos de processo, os tubos das serpentinas dos fornos de pirólise estão sujeitos a diversos mecanismos de danos:

Fluência ;

Fadiga;

Erosão;

Sobrecarga mecânica;

Superaquecimento decorrente de erro na operação;

Corrosão uniforme interna ou externa;

Carburização, que pode levar aos seguintes danos (UL-HAMID, 2006) e (Guan, 2005):

- a) Ovalização dos tubos devido a diferença dos coeficientes de dilatação térmica da camada carburizada e a não carburizada, Figura 25a.

- b) Trincamento em função da perda de ductilidade da camada carburizada
- c) Redução da resistência a fluência
- d) Perda da soldabilidade com o aparecimento de trincas que dificultam a substituição de trechos dos tubos, Figuras 2.5b.

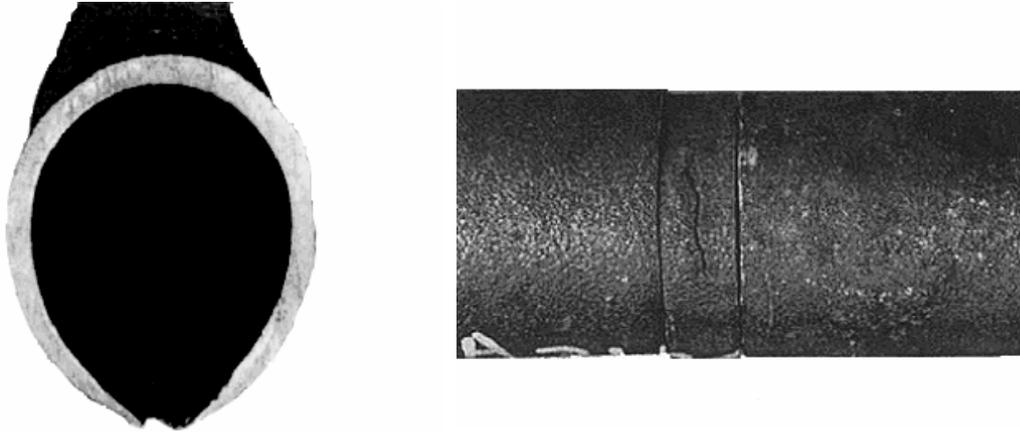


Figura 2.5. A) Tubo ovalizado com redução da espessura. B) Junta soldada com trincamento (Guan, 2005).

## 2.7. Carburização

A carburização é um mecanismo de dano associado à difusão do carbono no material dos tubos das serpentinas dos fornos de pirólise. O fenômeno se dá pela absorção do carbono oriundo da massa de reação que ao reagir com elementos de liga presentes na matriz, sobretudo Cr, forma carbonetos. Este processo é mais intenso em temperaturas superiores a  $1000^{\circ}\text{C}$  e tem como consequência a perda de ductilidade, diminuição dos limites de resistência a tração e fluência.

O quadro ambiental que favorece a carburização é de temperaturas entre  $800^{\circ}\text{C}$  e  $1200^{\circ}\text{C}$ , atmosfera redutora e atividade de carbono ( $a_c$ )  $\approx 1$ . (SILVEIRA 2002), contudo a criação de uma camada de óxidos aderente e não porosa pode manter o fenômeno em níveis desprezíveis. Estas camadas são constituídas durante o decoque, após o decoque ou durante a campanha do forno. É em geral durante os resfriamentos para decoque e paradas de manutenção que pode ocorrer o trincamento, criando-se condições para penetração do carbono por difusão. Posteriormente o carbono combina com o óxido de cromo passivo formando carbonetos de cromo nas regiões intergranulares, transformação esta favorecida quando a retirada do coque é realizada acima de  $1050^{\circ}\text{C}$  (BIEHL, 2002).

## 2.8. Influência da Temperatura

A temperatura é uma variável importante na determinação das condições de carburização. A temperaturas inferiores a 900°C, o coeficiente de difusão do carbono nas ligas da família (25%Cr; 35%Ni; 0,4%C) é baixo, e transformações substanciais na microestrutura requerem dezenas de milhares de horas. A elevação da temperatura influencia o coeficiente de difusão segundo uma lei exponencial, Figura 2.6. Para temperaturas acima de 1000°C e sob condições favoráveis à absorção do carbono pela superfície, essas ligas sofrem carburização em poucos milhares de horas. Embora temperaturas mais baixas sejam mais indicadas para a diminuição da carburização o rendimento do processo é maior para temperaturas mais altas (SILVEIRA, 2002).

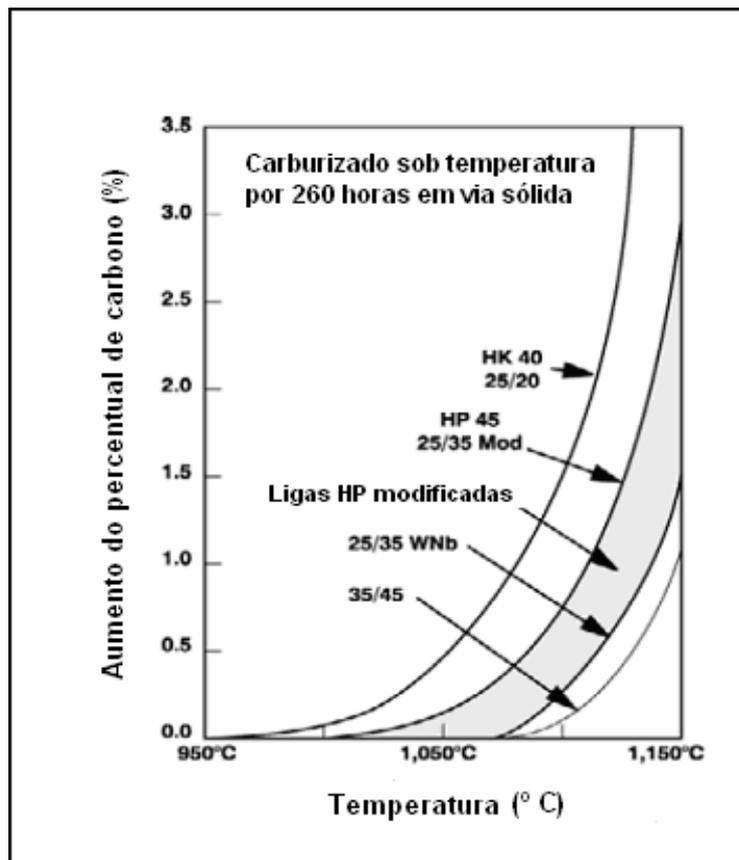


Figura 2.6. Carburização em função da temperatura (PARKS, 1996).

## 2.9. Influência da atividade de carbono e da pressão parcial de oxigênio

A atividade do carbono e a pressão parcial de oxigênio influenciam a carburização do material. Para atividade de carbono menor que 1 ( $a_c < 1$ ) e pressão parcial de oxigênio baixa, o equilíbrio da pressão parcial para a formação do óxido de cromo não ocorre, não formando a camada protetora. Não havendo esta proteção a taxa de carburização dependerá da difusão e solubilidade do carbono no material. Se a atividade do carbono for menor que 1 e pressão parcial de oxigênio for alta o suficiente para permitir a formação da camada protetora de óxido de cromo não haverá carburização, contudo a penetração do carbono poderá ocorrer através das trincas desta camada ou se houver o seu rompimento mecânico. (BIEHL, 2002)

Para um coeficiente de atividade de carbono maior que 1 ( $a_c > 1$ ) e baixa pressão parcial de oxigênio ocorrerá um processo de erosão metálica chamada de “metal dusting”, que pode ser definido como uma degradação de ligas em temperaturas moderadamente altas (400° a 800°C) em atmosferas com alta atividade de carbono ( $a_c > 1$ ) e baixa pressão parcial de oxigênio (GABRIELE, 2003). O metal se desintegra, formando inicialmente pites, contendo um pó formado por produtos de corrosão, grafite, carbetos metálicos e óxidos.

O mecanismo de dano baseia-se na penetração do carbono na região próxima à superfície interna do tubo em contato com os gases de reação, levando a uma supersaturação da matriz. O aumento do teor de carbono proporciona a formação de carbetos de ferro e níquel. Com a deposição localizada na parede interna do tubo, o coque proveniente da atmosfera gasosa, o carbono tem sua atividade reduzida ( $a_c = 1$ ) tornando estes carbetos instáveis, o que leva a sua decomposição em carbono e partículas metálicas. Estas partículas catalisam a formação de mais coque. O volume muda associado com estas transformações gerando grandes tensões internas e subsequente desintegração da superfície numa mistura de pó de carbono e partículas metálicas (HOLLAND, 1996, GRABKE, 2004). O fluxo de gás que flui em alta velocidade no forno arrasta o material depositado nos pites, reiniciando o processo, gerando grandes perdas de espessura e aumento da área afetada.

## 2.10. Mecanismos e Transformações Associadas

Uma das conseqüências do ingresso do carbono por difusão na matriz do aço HP, é que durante o estágio de aquecimento, óxidos de cromo  $Cr_2O_3$  são formados ao longo dos contornos de grãos, como resultado do empobrecimento de Cr da matriz.

Sabe-se que à medida que a matriz se enriquece de carbono, ela perde elementos de liga pela formação de carbonetos e se torna sujeita a corrosão (BEZERRA, 1985, GRABKE, 1987). Em tubos de ligas Fe-Ni-Cr a difusão do carbono permite o surgimento de carbonetos a partir de óxidos de cromo  $Cr_2O_3$ . Os primeiros carbonetos a surgir, na camada interna, são da forma  $M_{23}C_6$ . Devido à solubilidade e difusão do carbono nestas camadas, eles penetram dentro da liga avançando em direção às camadas mais externas. Devido à alta atividade do carbono ( $a_c$ ) nas camadas internas, mais expostas, os carbonetos  $M_{23}C_6$  convertem-se em  $M_7C_3$ . A composição estequiométrica dos carbonetos depende da temperatura de carburização, Tabela 2.6.

O carbono pode também reagir com outros elementos. Em ligas que contenham Nb ou Ti, e admitindo-se a presença desses elementos em solução sólida os primeiros carbonetos precipitam sob a forma  $(Nb,Ti)C$ , de aspecto arredondado, uma vez que seu produto de solubilidade é inferior ao dos carbonetos de cromo. Tal fenômeno pode ocorrer tanto no interior das dendritas quanto nos seus contornos (SILVEIRA, 2002).

**Tabela 2.6.** Estequiometria dos carbonetos em função da temperatura (Biehl, 2002).

Temperatura (K)	Tipo de Carboneto	Varição Estequiométrica
1073	$M_7C_3$	$Cr_{3,4}Fe_{3,6}C_3$
	$M_{23}C_6$	$Cr_{10,2}Fe_{12,3}C_3 - Cr_{16,6}Fe_{5,8}Ni_{0,6}C_6$
1123	$M_7C_3$	$Cr_{3,8}Fe_{3,2}C_3 - Cr_{3,9}Fe_{3,1}C_3$
	$M_{23}C_6$	$Cr_{7,9}Fe_{14,7}Ni_{0,4}C_6 - Cr_{16,5}Fe_{5,9}Ni_{0,6}C_6$
1223	$M_7C_3$	$Cr_{3,1}Fe_{14,5}C_3 - Cr_{4,2}Fe_{2,8}C_3$
	$M_{23}C_6$	$Cr_{7,7}Fe_{14,5}Ni_{0,8}C_6 - Cr_{14,1}Fe_{8,3}Ni_{0,6}C_6$

### 2.11. Profundidade de Carburização

A carburização é consequência da difusão do carbono e do rompimento da camada interna de óxido protetora. Por se tratar de um processo de difusão, o teor de carbono encontrado em tubos de serpentinas de fornos de pirólise é fortemente influenciado pela temperatura da parede. Santos (2004) analisou o teor de carbono de amostras retiradas a diferentes profundidades da espessura de parede de dois tubos,

Figura 2.7. Na amostra com 91.000 horas de operação o teor de carbono encontrado na superfície externa é compatível com o encontrado em tubos novos. Próximo a superfície interna o teor de carbono é seis vezes maior ao de um tubo não carburizado. Na amostra com 66.000 horas o teor de carbono na parede externa é duas vezes maior que o de um tubo novo, enquanto que na interna o teor é aproximadamente sete vezes superior. Os teores de carbono encontrado nas amostras não são proporcionais ao tempo de uso, mas a temperatura de trabalho. Tubos com diâmetros maiores trabalham em regiões mais quentes da serpentina.

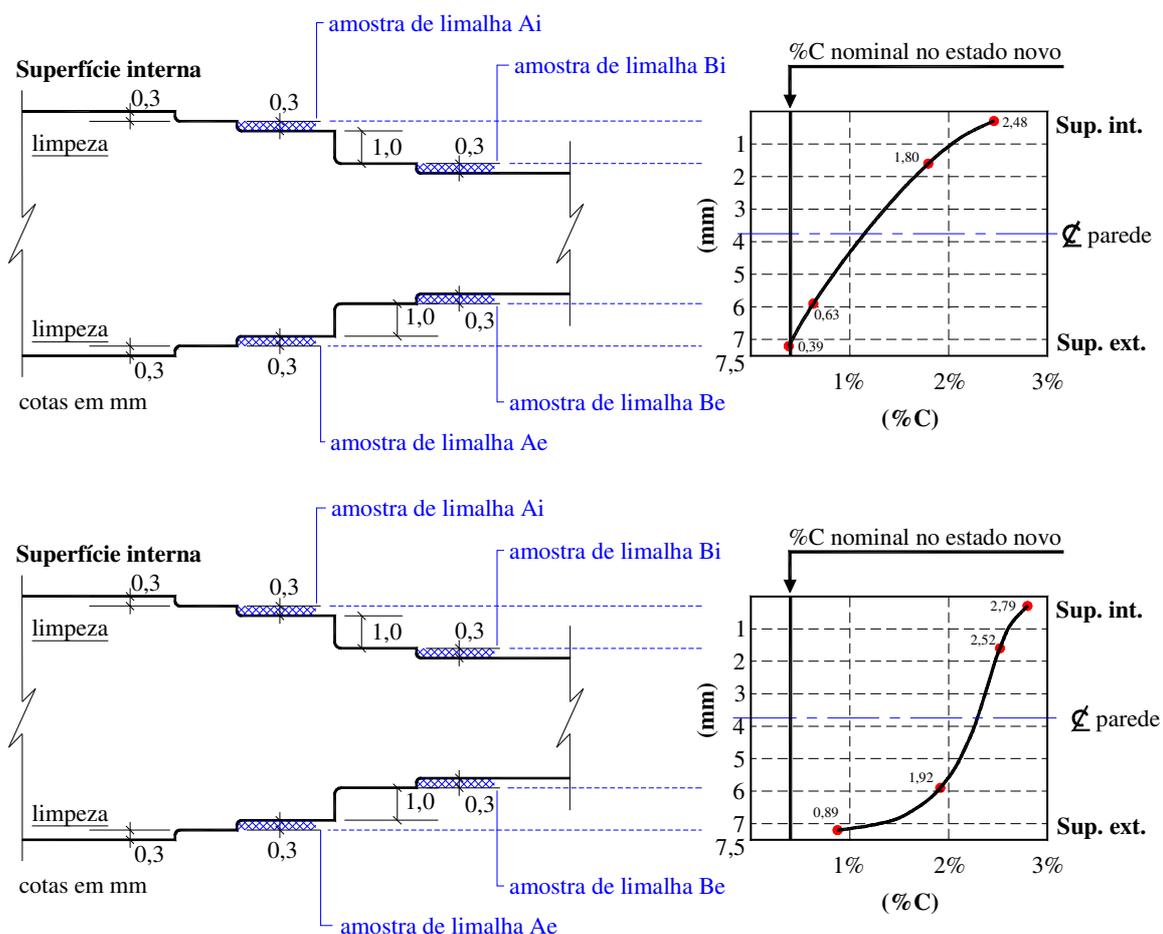


Figura 2.7 - Variação do teor de carbono ao longo da espessura de parede de tubos carburizados. A) Amostra com diâmetro nominal 90mm, 91000h de serviço. B) Amostra com diâmetro nominal 170mm, 66000h de serviço (Santos, 2004)

## 2.12. Critério para Classificação de Severidade

Um critério para a classificação da severidade da carburização estabelecido por SILVEIRA (2002) leva em consideração a morfologia dos carbonetos formados e sua distribuição ao longo da espessura de parede. São definidos seis níveis de

transformação por carburização, sendo aplicáveis a ligas da família (25%Cr; 35%Ni; 0,4%C) com adição moderada de elementos estabilizadores dos carbonetos:

Nível A se refere ao material envelhecido, porém não carburizado. Na região mais aquecida da serpentina de pirólise a temperatura de parede supera 1000°C. A microestrutura típica é constituída por matriz austenítica livre de precipitados passíveis de observação microscópica e carbonetos interdendríticos coalescidos, ricos em cromo, sob forma  $M_7C_3$  ou  $M_{23}C_6$ , ou do tipo (Nb, Ti) C, Figura 2.8;

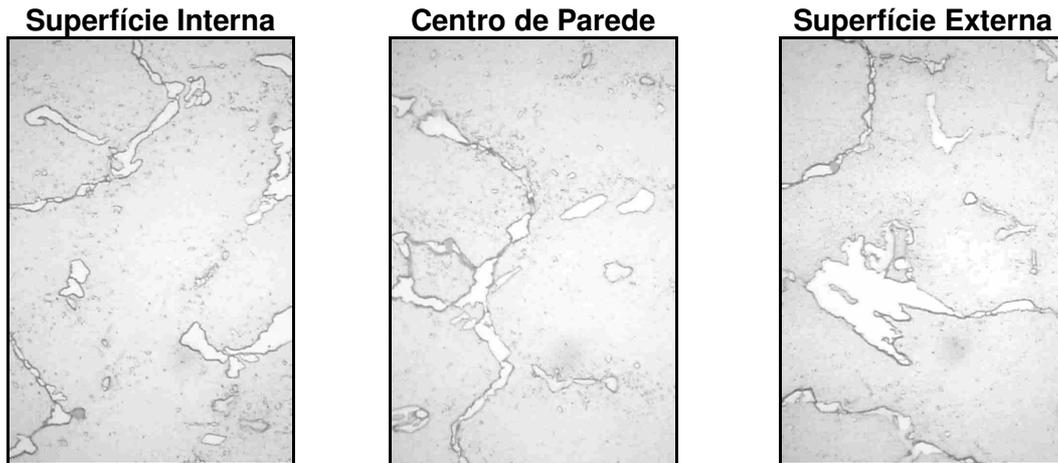


Figura 2.8. Transformação por carburização ao longo da espessura, grau A. (SILVEIRA,2002).

No Nível B a carburização encontra-se em estágio inicial. Os carbonetos primários variam significativamente ao longo da espessura, os carbonetos se apresentam no tipo  $M_7C_3$  na superfície interna enquanto que na superfície externa são do tipo  $M_{23}C_6$ . No centro de parede as duas espécies de carbonetos coexistem, Figura 2.9;

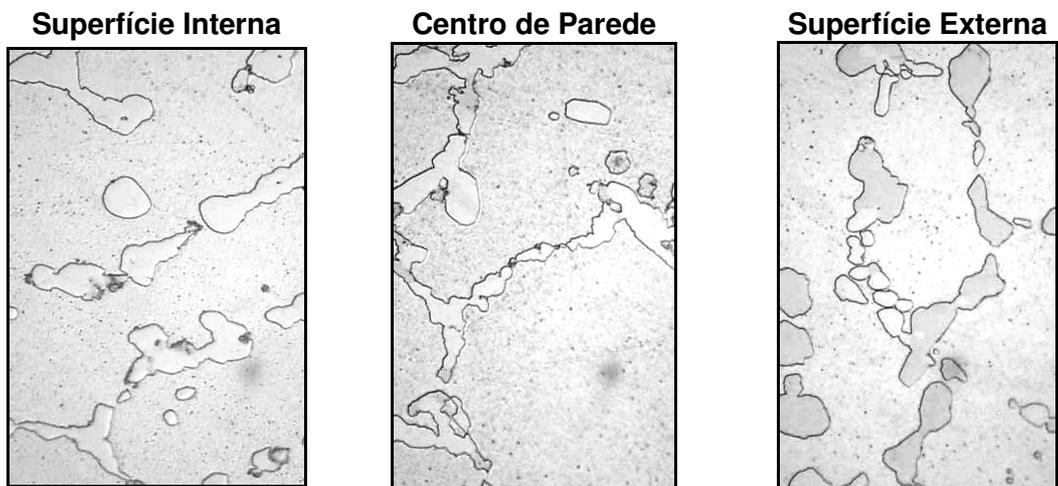


Figura 2.9. Transformação por carburização ao longo da espessura, grau B. (SILVEIRA,2002).

O Nível C corresponde à carburização leve. Na superfície interna há um sensível coalescimento dos carbonetos primários quase exclusivamente do tipo  $M_7C_3$ , no centro de parede e superfície externa a morfologia dos carbonetos e sua distribuição permanecem equivalentes ao Nível B, Figura 2.10;

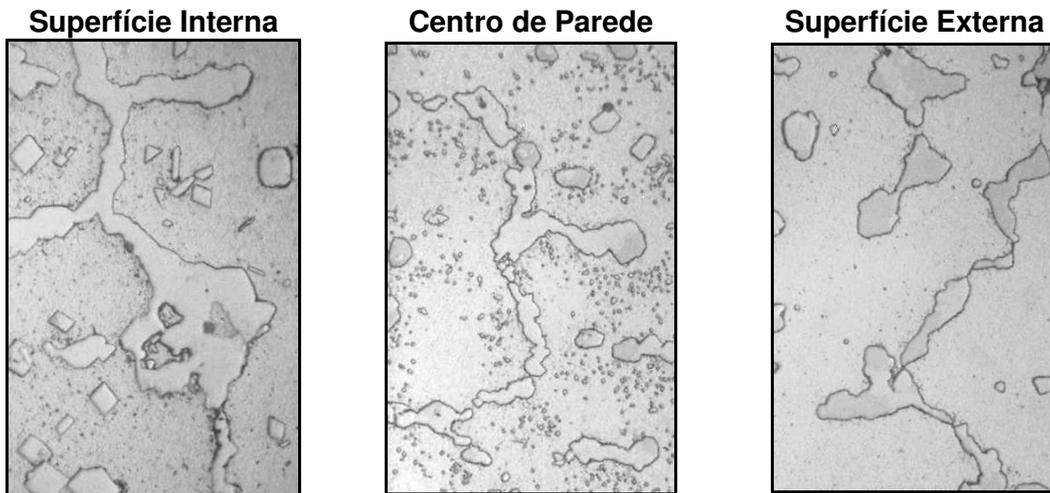


Figura 2.10. Transformação por carburização ao longo da espessura, grau C. (SILVEIRA,2002).

No Nível D tem-se carburização moderada, Figura 2.11. É caracterizado pela presença de carbonetos denominados por SILVEIRA (2002) de “carbeto pipoca” na superfície interna. No centro de parede e proximidades da superfície externa, os carbonetos estão próximos aos níveis B e C;

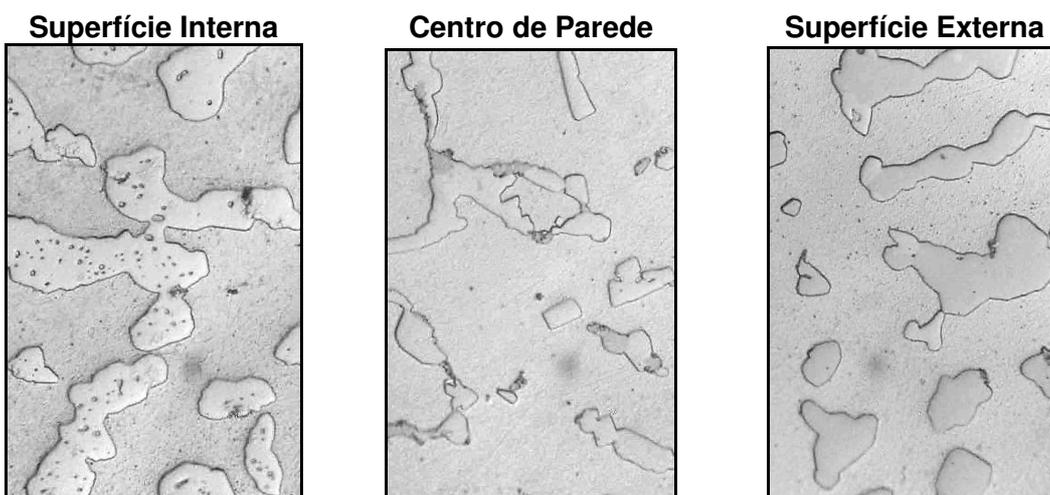


Figura 2.11. Transformação por carburização ao longo da espessura, grau D. (SILVEIRA,2002).

Nível E, carburização severa. Esse nível não se encontra caracterizado na documentação metalográfica disponibilizada pelo autor do critério (SILVEIRA, 2002). Estima-se que os “carbonetos pipoca” se estendam até o centro da parede e os demais carbonetos interdendríticos apresentam coalescimento mais intenso que no nível D;

O Nível F representa a maior intensidade possível das transformações resultantes da carburização, Figura 2.12. Os “carbetos pipoca” estão presentes por toda a espessura de parede. Mesmo que não haja trincamento associado às transformações descritas, a vida útil das serpentinas é considerada extinta devido à baixa confiabilidade decorrente do comportamento mecânico.

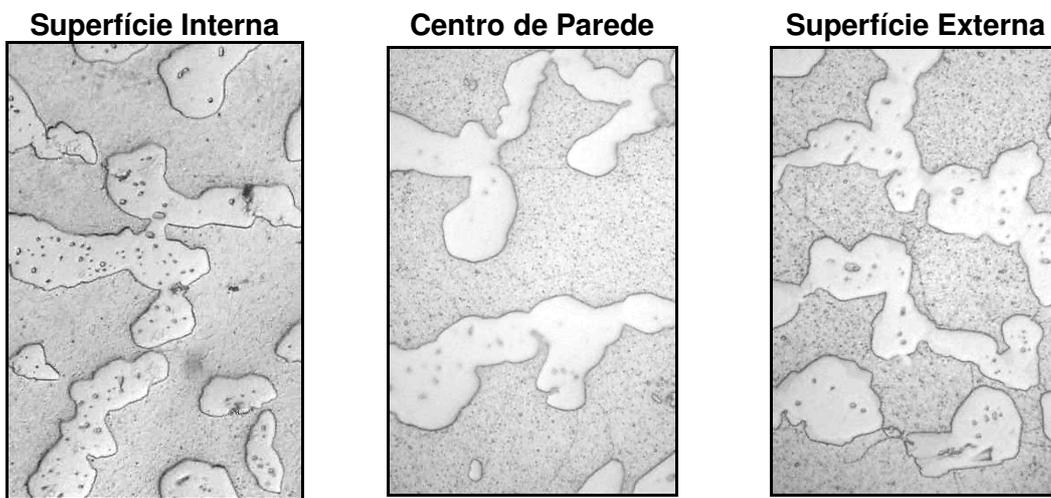


Figura 2.12. Transformação por carburização ao longo da espessura, grau F. (SILVEIRA,2002).

### 2.13. Grandezas magnéticas

Antes da revisão bibliográfica de como variam as propriedades magnéticas dos aços HP com a carburização, convém definir algumas grandezas magnéticas básicas que serão úteis no entendimento dos testes aplicados a estes materiais. No SI, um campo magnético  $H$  será produzido no centro de uma trajetória circular, ver Figura 2.13, com intensidade dada por

$$\vec{H} = \frac{i}{2r} \text{ (Amperes/metro, A/m)}$$

Onde  $i$  é a corrente que percorre a trajetória circular e  $r$  o seu raio.

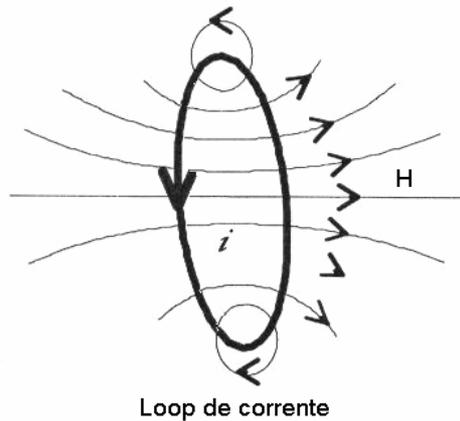


Figura 2.13. Corrente numa trajetória circular produzindo um campo magnético H.

A corrente nesta trajetória tem um momento,  $m$  a ela associada.

$$\vec{m} = \vec{i} \times \text{Área} \quad (\text{Am}^2)$$

A intensidade da magnetização,  $M$  é igual ao momento magnético por unidade de volume e tem a mesma unidade que  $H$ .

$$M = \frac{\vec{m}}{v} \quad (\text{A/m})$$

Por último cabe definir a densidade de campo magnético. Pode-se representar um campo magnético por meio de linhas de campo onde a direção da tangente a uma linha de campo magnético, em qualquer ponto, fornece a direção de  $H$  naquele ponto e o espaçamento das linhas é uma medida do módulo de  $H$ . Portanto, o campo magnético é forte onde as linhas estão mais próximas umas das outras e inversamente. O número de linhas de fluxo que passam por uma unidade de área é denominada densidade de fluxo magnético ( $\vec{B}$ ) ou indução magnética. Pode-se escrever  $\vec{B}$  como uma função de  $\vec{H}$  e  $M$ , no SI, através da equação:

$$\vec{B} = \mu_0 \cdot (\vec{H} + \vec{M}),$$

onde  $\mu_0$  é a permeabilidade magnética no espaço livre, igual a  $4\pi \times 10^{-7}$  Henry/m

## 2.14. Campo magnético produzido por um dipolo magnético

Considere um dipolo magnético localizado na origem de um sistema de eixos  $x$ ,  $y$  e  $z$  (REITZ et al, 1993). Para um ponto P distante do “loop”, Figura 2.14.

$$\vec{B}(\vec{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \left[ -\frac{\vec{m}}{r^3} + \frac{3(\vec{m} \cdot \vec{r})\vec{r}}{r^5} \right]$$

Onde  $\vec{r} = (x, y, z)$  é a distância do ponto P a origem do sistema de coordenadas onde esta localizado o dipolo.

O vetor B para um ponto P qualquer no espaço para  $\vec{m}_z = (0,0,m)$  é dado por

$$B_x = \frac{\mu_0}{4\pi} \left[ \frac{3mxz}{r^5} \right] = \frac{\mu_0}{4\pi} \left[ \frac{3mxz}{(x^2 + y^2 + z^2)^{5/2}} \right]$$

$$B_y = \frac{\mu_0}{4\pi} \left[ \frac{3myz}{r^5} \right] = \frac{\mu_0}{4\pi} \left[ \frac{3myz}{(x^2 + y^2 + z^2)^{5/2}} \right]$$

$$B_z = \frac{\mu_0}{4\pi} \left[ \frac{m(3z^2 - r^2)}{r^5} \right] = \frac{\mu_0}{4\pi} \left[ \frac{m(2z^2 - x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2 + z^2)^{5/2}} \right]$$

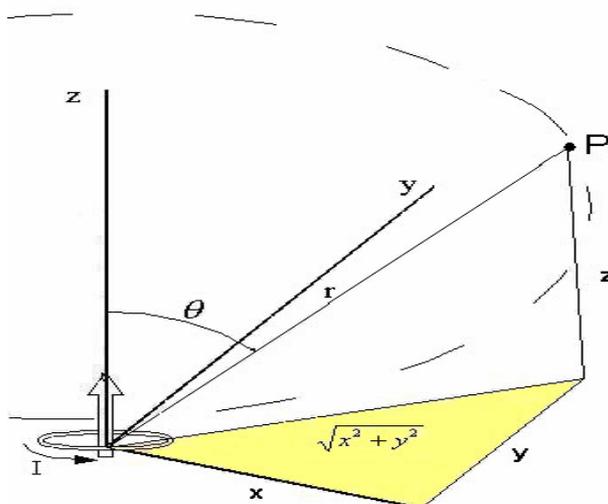


Figura 2.14. Momento de dipolo magnético provocado por uma espira.

## 2.15. Origem atômica do ferromagnetismo

O comportamento magnético dos materiais vem dos momentos magnéticos dos seus átomos. Existem duas contribuições para o momento magnético dos átomos que tem origem no momento dos elétrons de suas camadas mais externas: primeiramente, devido ao movimento rotação dos elétrons (spin); segundo devido ao seu movimento orbital ao redor do núcleo.

O princípio de exclusão de Pauli permite apenas a um elétron num átomo ter uma combinação particular de quatro números quânticos  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  e  $m_s$ . Os três primeiros números especificam o estado de energia do elétron. O número quântico do spin,  $m_s$ , pode apenas tomar dois valores  $\pm 1/2$  (YARDLEY,2003). Cada estado de energia contudo contém até dois elétrons. Se apenas um elétron está presente, o seu momento de spin contribui para o momento geral do átomo. É necessário um segundo elétron com um momento de spin antiparalelo ao primeiro para que os dois spins se cancelem, resultando num momento magnético nulo. Propriedades magnéticas fortes estão associadas a elementos que têm um grande número de spins sem pares, a Figura 2.15 mostra como exemplo o caso do átomo de Fe.

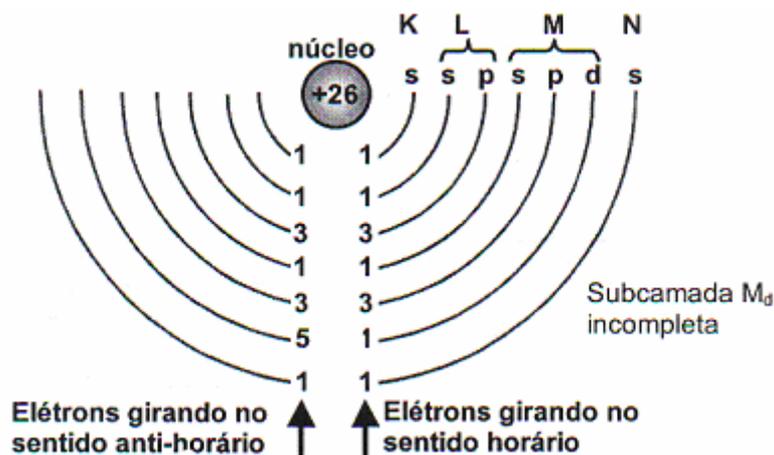


Figura 2.15. Átomo de Fe com desbalanceamento dos spins da subcamada  $m_d$ .

Em materiais sólidos, os momentos orbitais estão fortemente relacionados aos parâmetros dos cristais e desta forma são incapazes de mudar a direção quando um campo magnético é aplicado. Dessa forma, o momento magnético nos sólidos podem ser considerados devido apenas aos spins. Um átomo com desequilíbrio nos spins tem um momento magnético na ausência de um campo magnético. Sólidos compostos por este tipo de átomo são chamados de paramagnéticos. Geralmente os momentos

magnéticos atômicos nos materiais paramagnéticos estão aleatoriamente alinhados na ausência de um campo magnético, o processo de magnetização consiste de seu alinhamento na direção de um campo. Contudo alguns materiais paramagnéticos fazem uma transição, se resfriados, para um estado de ordenamento no qual acontece um alinhamento localizado dos momentos magnéticos. Este estado de ordenamento será ferromagnético se os momentos atômicos adjacentes estiverem alinhados paralelamente uns aos outros, e antiferromagnético se estiverem antiparalelamente alinhados.

## 2.16. Temperatura de Curie

Apesar das forças de acoplamento de troca nos materiais ferromagnéticos serem muito intensas, energia térmica pode eventualmente superar o acoplamento de troca produzindo um efeito de desordenamento aleatório dos momentos magnéticos. Isto ocorre em temperaturas características de cada material, chamada de temperatura de Curie ( $T_c$ ). Abaixo da temperatura de Curie o material está ordenado apresentando características ferromagnéticas, acima está desordenado.

MAJUNDAR et al (1984) estudou o comportamento magnético de uma liga ternária  $Fe_{80-x}Ni_xCr_{20}$  com teores de Ni variando entre 10% e 30%. O diagrama de fase dessa liga com a transição para a condição ferromagnética é mostrado na Figura 2.16, onde é comparado o resultado obtido pelo autor com os de outros pesquisadores.

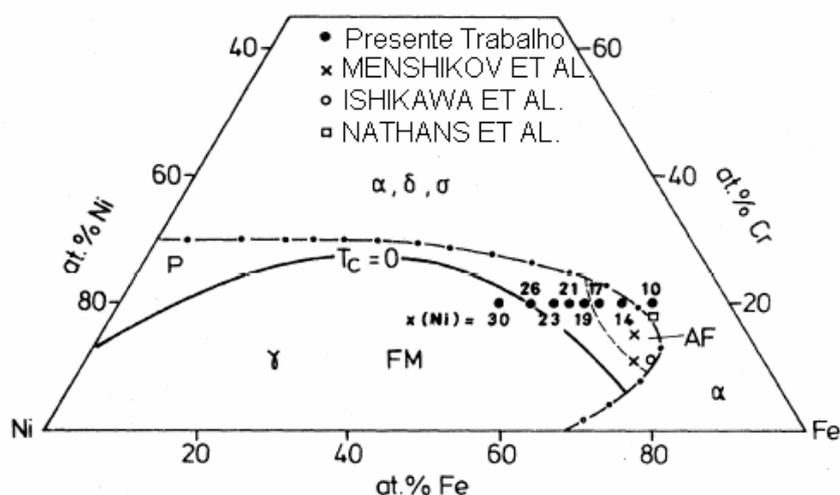


Figura 2.16. Diagrama de fase de uma liga Fe-Ni-Cr. A linha tracejada limita a zona de transição do estado ferromagnético (FM) para paramagnético (P) (MAJUNDAR, 1984).

## 2.17. Teoria dos domínios de Weiss

Em 1906 Weiss postulou que os átomos nos materiais ferromagnéticos tinham momentos magnéticos permanentes os quais estavam alinhados paralelamente um ao outro por uma extensiva região da amostra. Isto foi refinado mais tarde com teoria dos domínios dos momentos paralelos. Em que a magnetização total (momento magnético por unidade de volume) de um bloco de material é o vetor soma das magnetizações dos domínios. No estado de desmagnetizado o somatório é zero (YARDLEY,2003), Figura 2.17A. Se um campo for aplicado as mudanças na configuração dos domínios, por exemplo a largura relativa dos domínios, permitiram uma magnetização na direção do campo, Figura 2.17B. As primeiras imagens dos domínios magnéticos foram obtidas, por Bitter em 1935, usando um pó de material magnético muito fino suspenso num líquido sobre a superfície da amostra. Nas posições onde as paredes do domínio interseccionavam a superfície, o campo resultante que se desviava atraíam as partículas mais fortemente do que nas regiões vizinhas.

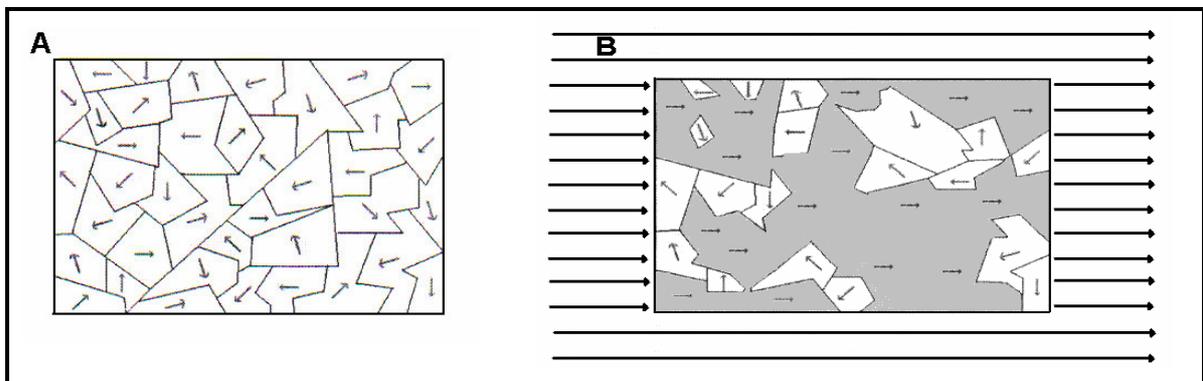


Figura 2.17. A) Material com domínios magnéticos desalinhados. B) Domínios magnéticos orientados sob a ação de um campo (YARDLEY,2003).

## 2.18. Classificação Magnética dos Materiais

### 2.18.1. Paramagnéticos

Um segundo grupo de materiais são os paramagnéticos onde  $\chi$  é pequeno e positivo e tipicamente  $\chi \approx 10^{-3} - 10^{-5}$ . Nos materiais paramagnéticos os dipolos magnéticos estão orientados randomicamente. Ao se introduzir um campo magnético

os seus dipolos se alinham na direção e sentido do campo. Ao se retirar o campo, os dipolos voltam a sua condição inicial. A magnetização dos materiais paramagnéticos é fraca, mas alinhada paralelamente com a direção do campo magnético. Exemplos de materiais paramagnéticos são o alumínio, a platina e o magnésio.

### 2.18.2. Ferromagnéticos

Dos materiais magnéticos os mais largamente conhecidos são os ferromagnéticos onde a susceptibilidade é positiva e muito maior que 1, e tipicamente pode ter valores  $\chi \approx 50$  a 10000. Nos materiais ferromagnéticos alguns elétrons têm seus momentos de dipolos magnéticos resultante alinhados Figura 2.18, os quais produzem regiões com forte magnetismo. Um campo magnético externo pode alinhar o momento magnético dessas regiões, produzindo um forte campo magnético. Exemplos destes materiais são o ferro, o cobalto e o níquel e diversos metais de terras raras e suas ligas.

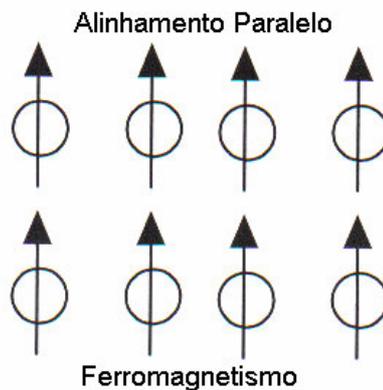


Figura 2.18. Alinhamento paralelo dos momentos magnéticos.

Uma propriedade importante dos ferromagnéticos é sua alta permeabilidade (JILES, 1998). A permeabilidade do ferromagnético não é função constante do campo magnético como é a permeabilidade dos materiais paramagnéticos. Ao contrário, para caracterizar as propriedades de um material ferromagnético é necessário medir a densidade de fluxo  $\vec{B}$  como função de  $\vec{H}$ .

O meio mais comum para representar as propriedades magnéticas de um material ferromagnético é traçando a densidade de fluxo magnética  $\vec{B}$  para várias intensidades de campo  $\vec{H}$ , Figura 2.19. Alternativamente traçar  $\vec{M}$  contra  $\vec{H}$  também pode ser utilizado, mas contém a mesma informação. A adequação dos

materiais ferromagnéticos para aplicações é determinada principalmente pelas características mostradas pela sua curva de magnetização, que apresenta histerese. Da curva de magnetização pode se observar que os materiais ferromagnéticos em seu estágio inicial são não magnetizados. A aplicação de um campo  $\vec{H}$  causa uma indução magnética que aumenta na direção do campo. Se  $\vec{H}$  aumenta indefinidamente a magnetização eventualmente alcançará a saturação no valor que é designado por  $B_{\text{máx}}$ . Isto representa a condição onde todos os dipolos magnéticos dentro do material estão alinhados na direção do campo magnético. Quando o campo é reduzido para zero depois da magnetização do material a indução magnética remanescente é chamada de indução remanente e a magnetização é chamada de magnetização remanente.

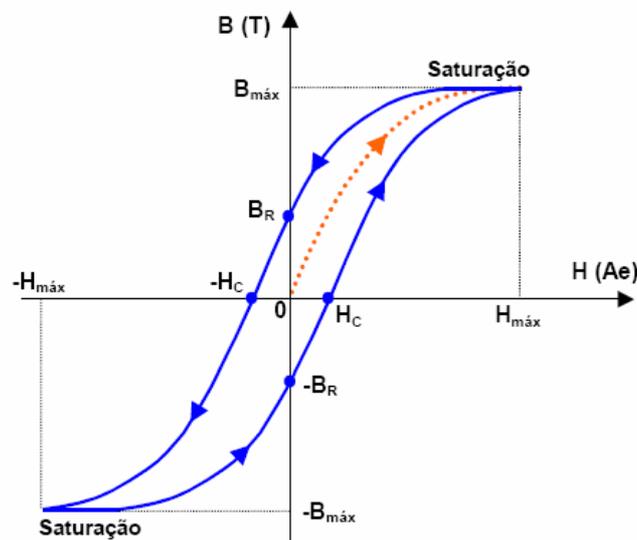


Figura 2.19. Curva de histerese, os pontos  $B_r$  e  $+B_r$  de magnetismo remanente .

Um exemplo de como a carburização pode afetar o comportamento magnético do material é mostrado na Figura 2.20, onde duas amostras de aço G10150 foram carburizadas por 1 hora a  $900^{\circ}$  C. com diferentes tempos de resfriamento. A curva com maiores valores de magnetização corresponde à amostra resfriada lentamente. A curva com valores inferiores de magnetização e força coerciva maior corresponde a amostra resfriada rapidamente ( ASNT, 2004).

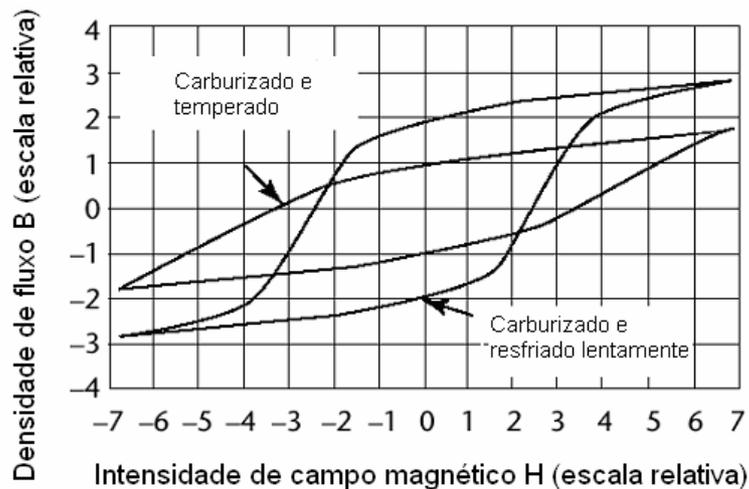


Figura 2.20. Curvas de histerese para amostras carburizadas e resfriadas em diferentes tempos ( ASNT, 2004).

### 2.19. Caracterização magnética de ligas HP

É bem conhecida a prática de utilizar ímãs para uma avaliação grosseira do estado de carburização dos tubos nos fornos de pirólise. O aço HP como fundido é austenítico, de estrutura cristalina cúbica de face centrada e paramagnética. Com o aumento da intensidade de carburização, ele se torna gradativamente ferromagnético, devido à precipitação de carbeto de cromo nos contornos de grãos, a partir da migração do cromo dissolvido na matriz. (GRABKE, 1997). Esta migração causa um empobrecimento de cromo da matriz nas vizinhanças dos carbeto de cromo. Quando o teor de cromo na solução sólida atinge valores menores que 20%, na temperatura ambiente (20°C), a matriz passa gradativamente a exibir um comportamento ferromagnético nas regiões carburizadas (STEVENS, 2003) e (PARKS, 1996). Este fenômeno favorece a utilização de técnicas baseadas na medida de propriedades magnéticas para determinação da carburização.

Hendrix (1998) realizou um estudo comparativo da resistência à carburização de seis corpos de provas, especialmente inseridos para este fim, e expostos a semelhantes condições de operação numa serpentina de pirólise. As amostras estavam assim distribuídas: A e B de liga HP-50 1%Nb (aluminizada), C tipo G-NiCr28W (45% C, 28%Cr e 48Ni); D do tipo HK40; E e F de liga HP50 1%Nb (sem adição de alumínio). O autor utilizou as seguintes técnicas para avaliação do grau de carburização: medida da permeabilidade magnética; medidas de microdureza ao longo da espessura; e ataque químico. Segundo o autor os resultados de maior confiabilidade foram obtidos por ataque químico, Figura 2.21A e por medidas de

permeabilidade magnética Figura 2.21B. O corpo de prova que apresentou maior resistência a carburização foi o do tipo G-NiCr28W e o de pior desempenho foi o de HK40. As amostras aluminizadas apresentaram maior resistência à carburização do que as não aluminizadas, contudo não houve correspondência entre as medidas de permeabilidade magnética e a profundidade da carburização. Se compararmos os resultados obtidos, a amostra D que teve toda a espessura de parede carburizada, deveria apresentar a maior permeabilidade magnética, enquanto a amostra E deveria ter um valor de permeabilidade superior a F. As incoerências em alguns resultados mostram que as medidas da permeabilidade magnética feitas na superfície das amostras são influenciadas por outros fatores que não só a espessura da camada carburizada.

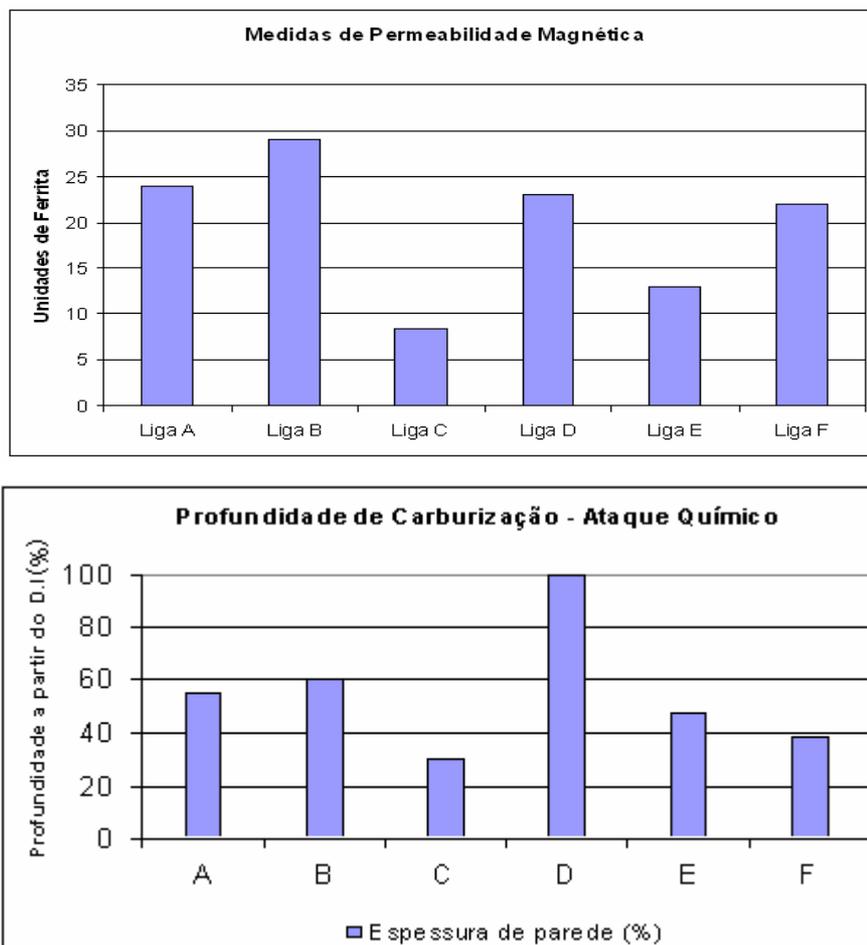


Figura 2.21. Determinação da carburização em seis amostras retiradas de serviço. A) Medidas de permeabilidade magnética. B) Medidas da espessura da camada carburizada por ataque químico. (HENDRIX, 1998)

Stevens (STEVENS,2001) utilizou um magnetômetro de amostra vibrante para medir a permeabilidade magnética de amostras retiradas das regiões interna (ID) e externa (OD) de 5 tubos HP carburizados, verificando que as camadas mais próximas à superfície interna possuem valores maiores do que as mais externas, havendo uma relação entre a permeabilidade magnética e a carburização, exceto para as amostras 1 e 4 fracamente carburizadas, Figura 2.22. Neste mesmo trabalho o autor utilizou um transdutor eletromagnético, semelhante a um YOKE, consistindo de uma bobina de 700 voltas com um núcleo em “C” de ferrita para medida das componentes reativas e resistivas do sinal através de um resistor em série e um amplificador “lock in”. Um modelo em elementos finito para este transdutor e material foi construído para comparação com as medidas experimentais, Figura 2.23. O material foi dividido em quatro camadas ao longo da sua espessura e um valor  $\mu_r$  atribuído à camada mais interna, dois terços de  $\mu_r$  e um terço de  $\mu_r$  para as seguintes. Para a camada mais externa foi atribuído um valor de permeabilidade relativa igual a do ar considerando que não há carburização nesta camada. Os resultados teóricos de espessura carburizada fornecidos pelo modelo foram comparados com medidas de dureza guardando boa similaridade, exceto para a amostra 5 que apresentou uma camada carburizada mais fina do que a determinada experimentalmente.

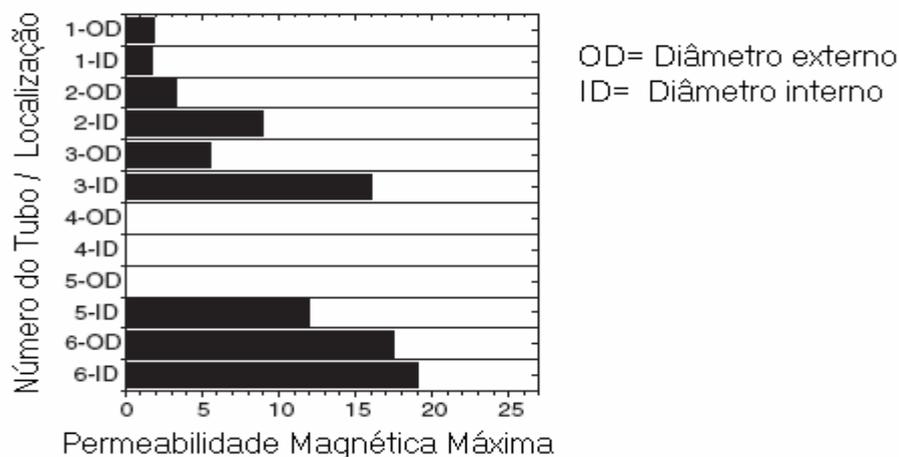


Figura 2.22. Medidas de permeabilidade magnética nas regiões interna e externa de amostras retiradas de 5 tubos HP carburizados em serviço (STEVENS, 2001).

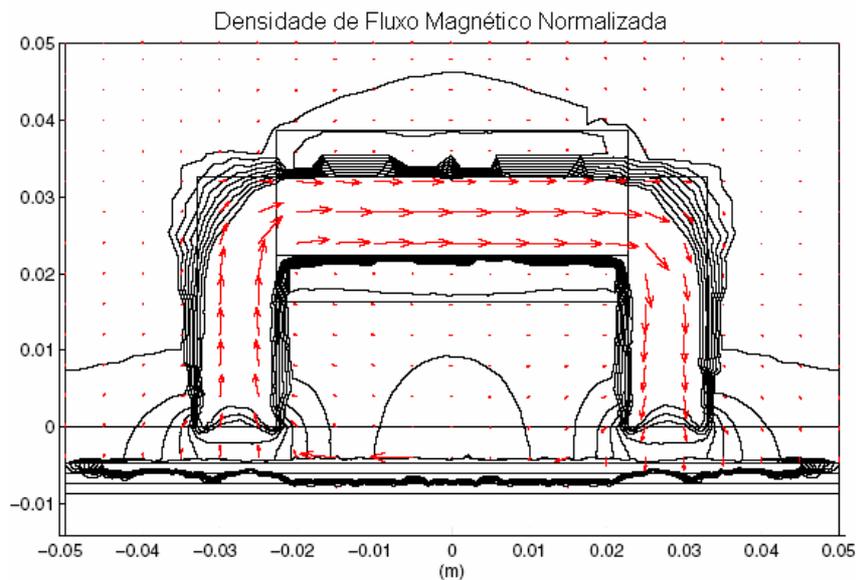


Figura 2.23. Modelo em elementos finitos de um transdutor sobre uma material carburizados (STEVENS, 2001).

Biehl (2002) estudou a topologia e o magnetismo por microscopia de força atômica e magnética em amostras de aço HP carburizadas em laboratório e retiradas de serviço. A técnica de microscopia atômica (MFA) é baseada na medida das deflexões de um suporte em cuja extremidade livre está montada uma sonda. Estas deflexões são causadas pelas interações das forças de Van der Waals que agem entre a sonda e a amostra. O microscópio de força magnética (MFM) é uma variante do de força atômica, onde não só as forças atômicas, mas também as forças de interação magnética podem ser detectadas. Uma varredura de um AFM detecta alterações de topologia da amostra, enquanto no MFM são detectadas as variações de natureza magnéticas. Comparando-se as Figuras 2.24A e 2.24B pode-se verificar a coincidência entre os carbeto de cromo e os pontos de maior magnetismo. Este comportamento foi observado tanto para as amostras carburizadas em laboratório quanto para as retiradas de serviço.

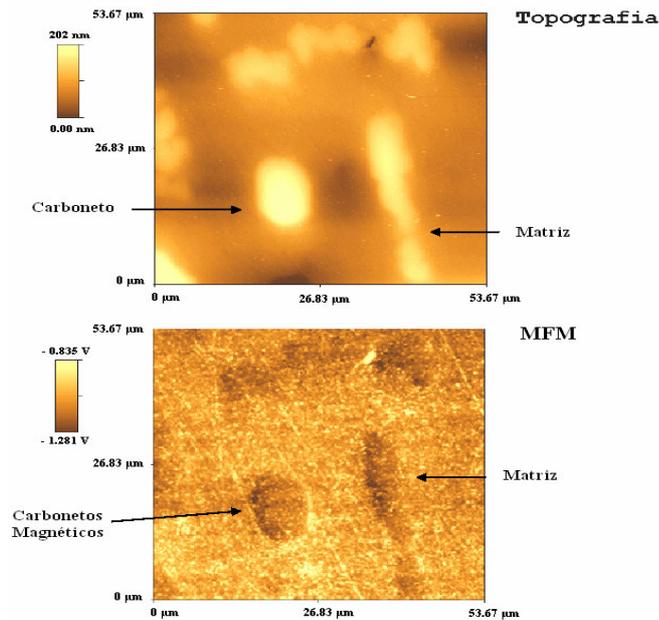


Figure 2.24. Amostra de tubo HPX. A) Microscopia de força atômica. B) Microscopia de força magnética (Biehl).

Stevens et al (STEVENS,2003) estudou a relação entre o empobrecimento de cromo e o magnetismo presente em três regiões de uma amostra carburizada de tubo HPM, Figura 2.25. As regiões A, B e C situam-se respectivamente a 2mm, 1mm e 0.2mm da parede interna do tubo. Utilizando um microscópio eletrônico de transmissão (MET) e análise de energia dispersiva de raios-X foi determinado o percentual dos principais elementos de liga na matriz presentes no três pontos (A, B e C) comprovando a redução do teor de cromo próximo à parede interna, Tabela 2.7.

Complementando a análise, um diagrama ternário Fe-Ni-Cr, com valores da temperatura de Curie, mostra que o ponto A, mais externo está na região considerada paramagnética, o ponto B esta numa região intermediária enquanto o ponto C com uma matriz mais empobrecida de cromo, numa região ferromagnética, Figura 2.26. Para comprovação experimental da alteração no magnetismo da matriz o autor utilizou a técnica de microscopia de força magnética nos três pontos onde foram medidas as concentrações de cromo. Na Figura 2.27, pode-se claramente observar o aumento do magnetismo nas imagens à medida que se aproximam da parede interna. Na Figura 2.27A a imagem obtida por MFA mostra carbeto de cromo precipitados na matriz, mas análise por MFM mostra uma matriz clara onde os carbeto de cromo são pouco visíveis. Na Figura 2.27B correspondente ao ponto B da Figura 2.26 onde o teor de Cr está em torno de 14% os carbeto podem ser bem vistos na forma de regiões mais escuras do que a matriz havendo boa similaridade com a imagem obtida por MFA e coerente com os resultados obtidos por Biehl (BIEHL, 2002). Apenas na Figura 2.27C,

a análise por MFM da região C da Figura 2.30, apresenta teor de Cr em torno de 10%, a matriz exibe um comportamento magnético superior ao carbeto, sobretudo na sua metade inferior.

Relacionando as três imagens obtidas por MFM com a análise do empobrecimento de cromo na matriz observa-se o aumento do magnetismo a medida em que se aproxima da parede interna, mas não fica evidente que o ferromagnetismo tem origem nas vizinhanças dos carbeto de cromo, como afirma o autor, já que nas Figuras 2.27A e 2.27B são os carbeto que apresentam um magnetismo superior ao da matriz. Num trabalho posterior (STEVENS, 2004) o autor afirma que o material ferromagnético primeiro se forma na zona empobrecida de Cr no volume em torno dos carbeto precipitados numa matriz anteriormente com característica paramagnética. Com o aumento do empobrecimento de Cr, o material ferromagnético se une formando estruturas de domínio.

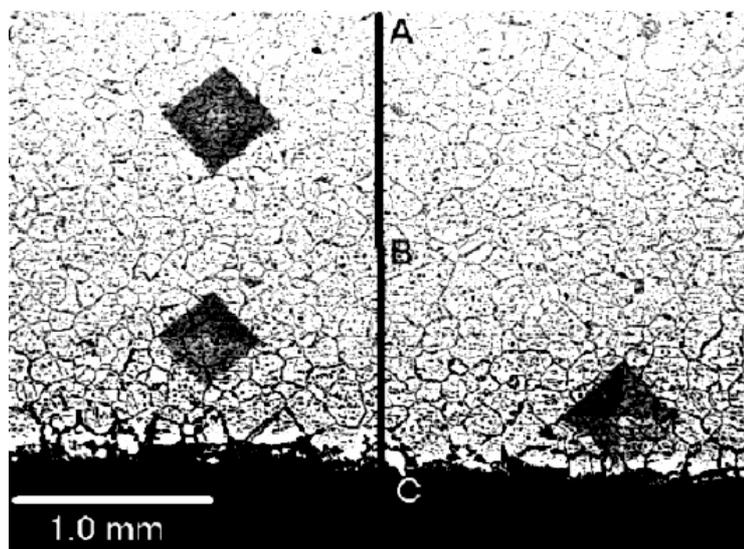


Figura 2.25. Imagem de MEV de uma região próxima a superfície interna do tubo. Os carbeto de cromo aparecem em tons escuros. (Stevens, 2003)

Tabela 2.7. Composição química da matriz em três distâncias a partir da parede interna (Stevens, 2003).

Ponto	Distância (mm)	Composição (%)						
		Cr	Fe	Ni	Ti	Mn	Mo	Si
A	2.2	22.45	35.03	38.43	0.40	0.96	1.17	1.57
B	1.2	14.16	38.34	43.58	0.30	1.17	0.52	1.81
C	0.2	10.41	39.62	47.35	0.01	0.46	0.90	1.21

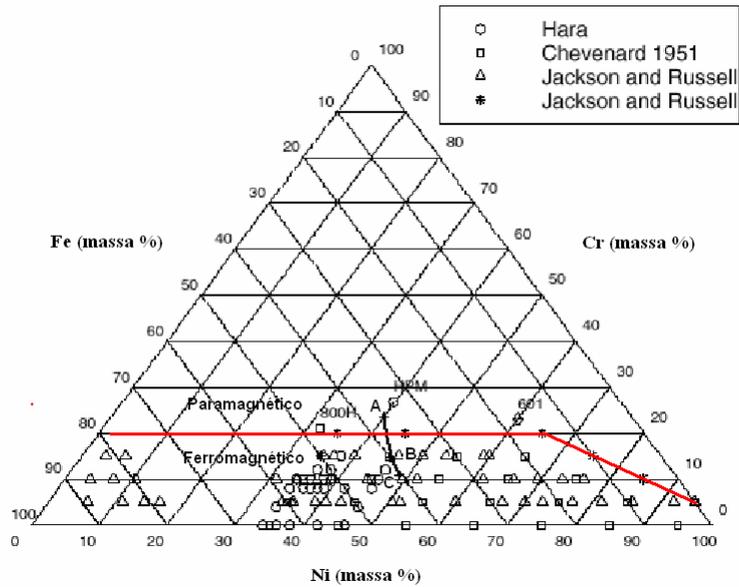


Figura 2.26. Diagrama de fase ternário para ligas Fe-Ni-Cr a 20<sup>o</sup> Celsius, mostrando os materiais ferromagnético (círculos, quadrados e triângulos ) e paramagnéticos (estrelas). A posição da composição nominal do tubo HPM novo é marcada, assim como dos pontos A, B e C da Tabela 2.7. (Stevens, 2003)

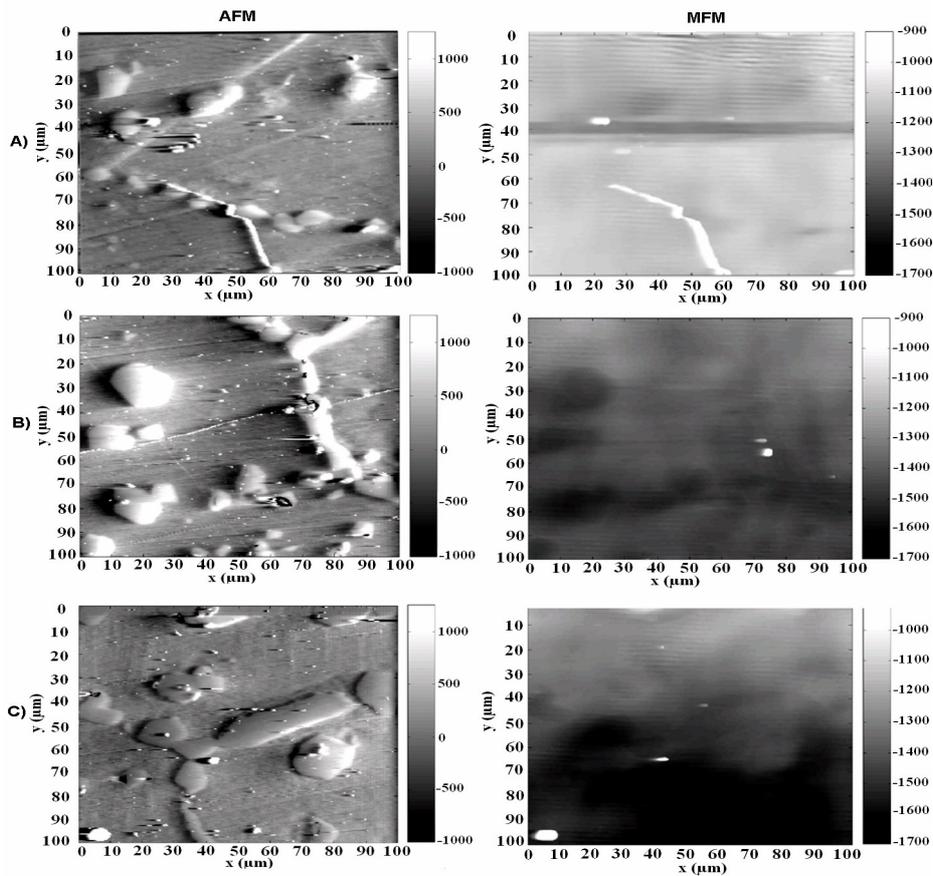


Figura 2.27. AFM e MFM correspondentes aos pontos A , B e C da Figura 2.25. A) Região a 2,2mm da borda interna não magnética. B) Região a 1,2mm da borda apresentando magnetismo. C) Região a 0,2mm da borda apresentando magnetismo na matriz e carbeto. (Stevens, 2003)

Todas as técnicas mencionadas anteriormente são destrutivas. Os métodos magnéticos não destrutivos baseiam-se na medida de alguma grandeza magnética, tal como: permeabilidade, indutância, relutância, impedância do transdutor ou densidade de fluxo magnético devido à camada carburizada, rica em carbeto  $M_7C_3$ . Avaliando o volume do material como um todo, contorna-se a questão da origem microestrutural do ferromagnetismo. A bibliografia a respeito dos equipamentos desenvolvidos para avaliação da carburização não é muito extensa, mas sabe-se da existência de pelo menos um equipamento comercial desenvolvido exclusivamente para este fim pela KUBOTA, importante fabricante de tubos para fornos de pirólise. Porém não foi encontrado nenhum trabalho avaliando resultados obtidos com este equipamento.

SPINOSA (2003) utilizou um equipamento de correntes parasitas comercial para medidas de condutividade e um equipamento desenvolvido em laboratório para medidas de relutância em amostras carburizadas. Os resultados mostram que os equipamentos são capazes de detectar se o material está ou não carburizado, mas não foi capaz de separar amostras com diferentes graus de carburização.

FERRETI (2002) desenvolveu transdutores de espiras com entreferro de material ferromagnético, para determinação da camada cementada de amostras de liga HP40, Figura 2.28A. O foco deste trabalho foi avaliar o desempenho das leituras fornecidas pelos transdutores sob diferentes geometrias de ensaio e frequências de excitação. A Figura 2.28B, mostra o esquema de um dos transdutores usados, constituindo de uma ponte de Wheatstone com duas bobinas. A bobina  $L_x$  é responsável pela medida enquanto a  $L$  serve de referência ficando afastada da peça sob teste. Uma fonte de excitação é responsável pela alimentação das bobinas, enquanto a saída da ponte é lida por um multímetro via condicionador de sinais. A aproximação do transdutor de um material ferromagnético irá alterar o fluxo magnético no entreferro e a indutância  $L$  da bobina de medida levando a ponte de Wheatstone a um desequilíbrio. A diferença de potencial obtida na saída da ponte é correlacionada com as alterações provocadas pelo processo de carburização.

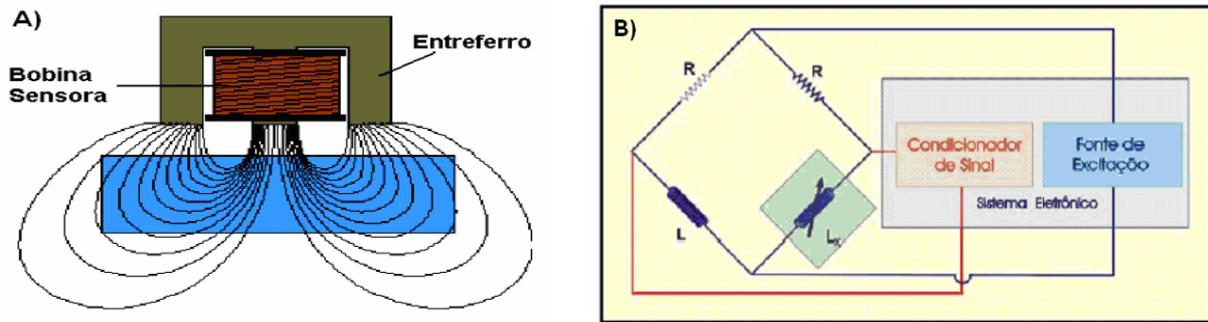


Figura 2.28. A) Esquema do transdutor para determinação da camada carburizada. B) Esquema do sistema de medida da resposta magnética implementado por Ferreti (2002).

Do mesmo grupo de pesquisa, Biehl (2002) utilizou o transdutor da Figura 2.28A para determinação da espessura média da camada carburizada em tubos de ligas da família HP. Na Figura 2.29, temos as medidas de diferença de voltagem na saída do transdutor contra a espessura média da camada carburizada, rica em carbeto do tipo  $M_7C_3$ , dimensionadas a partir do ataque químico das amostras. O gráfico poderia ser dividido em duas retas com inclinações distintas. As leituras iniciais, até 300mV e 1mm de espessura, foram feitas em corpos de provas carburizados em laboratório, enquanto as demais acima de 300mV em corpos de provas retirados de operação. Esta mudança de inclinação na curva é atribuída pelo autor às diferenças dos tempos de ensaio das amostras de laboratório e as industriais.

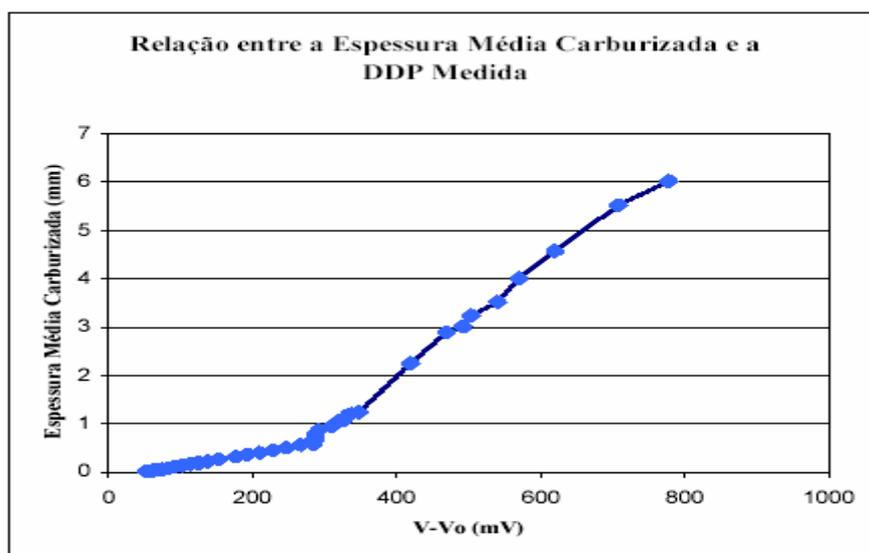


Figura 2.29. Determinação da espessura carburizada em tubo HP (Biehl, 2002).

Um medidor de indutância foi utilizado por Santos (2004) para avaliação do estado de carburização de tubos da família HP. O instrumento fornece medidas diretas de indutância a partir de duas frequências alternativas de excitação, que são 120Hz e 1kHz. A bobina excitada pelo instrumento tem sua indutância alterada pelo tubo. Essa indutância mútua oferece indicação das características microestruturais apresentadas pelo material. As leituras são tomadas com a bobina em contato envolvendo o tubo sem qualquer folga entre os dois.

A relação entre indutância e variação de microestrutura introduzida por efeito de carburização nos aços tipo 25%Cr; 35%Ni; 0,4%C e similares é obtida mediante comparação entre a medida executada sobre amostra de tubo carburizado e sobre amostra de referência do material no estado de como fundido com as mesmas dimensões nominais e composição. Este método fornece uma indicação média do estado de carburização para uma região ao longo do perímetro do tubo. O grau de carburização determinado por microscopia ótica é dado por uma escala em três níveis: carburização pouco significativa ou inexistente; moderada, e severa. Na avaliação dos corpos de provas, a autora concluiu que a razão entre indutância medida (L) e a do corpo de provas de referência ( $L_0$ ) pode ser divididos em três níveis:

- nível  $\alpha$ ,  $(L/L_0) < 1,2$  ;
- nível  $\beta$ ,  $1,2 < (L/L_0) < 1,6$ ;
- nível  $\delta$ ,  $(L/L_0) \geq 1,6$

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Introdução

Neste capítulo são apresentadas as informações relevantes sobre os segmentos de tubos que foram usados como corpos de provas. Também é feita uma descrição do sensor desenvolvido para medidas de densidade fluxo do campo magnético, da metodologia de medida, dos pontos escolhidos e das técnicas aplicadas para caracterização da microestrutura, do modelo para solução do problema inverso do momento magnético dos dipolos ajustado por algoritmo genético.

#### 3.2. Material

Foram feitas inspeções em 4 corpos de provas fabricados em aço HP, sendo um novo e três retirados de serviço, apresentando diferentes níveis de carburização, Tabela 3.1 e Figura 3.1. A amostra no estado novo foi fabricada pela ENGEMASA. As amostras foram retiradas de regiões consideradas quentes de fornos de projeto LUMMUS tipo SRT-4.

Os tubos analisados foram fundidos por centrifugação em aço HP de composição nominal 25%Cr; %35Ni; 0,4%C com adição de Nb.

**Tabela 3.1.** Corpos de provas utilizados.

Tubos	Posição na Serpentina	Tempo de Serviço (h)	Dimensões (mm)		
			Diâmetro	Espessura	Comprimento
1	Inferior	6800	176	9,0	150
2	Inferior	25000	176	9,0	150
3	Inferior	Indeterminado >25000	176	9,0	1000
4	-	-	-	9,0	30X30

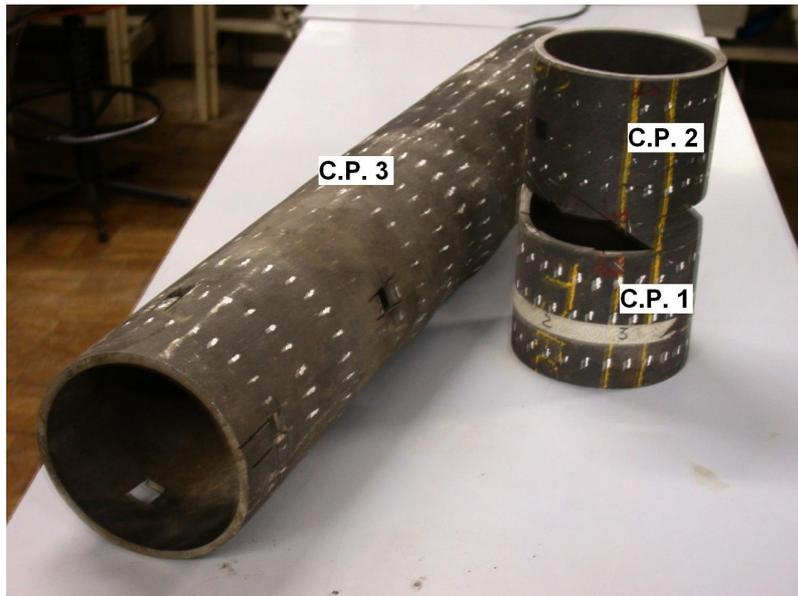


Figura 3.1. Corpos de provas utilizados neste trabalho retirados de um forno de pirólise.

### 3.3. Critérios para Classificação das Amostras

Para classificação dos corpos de provas segundo as transformações microestruturais foi adotado os critérios utilizados por Silveira (SILVEIRA, 2002). Três classes foram estabelecidas:

Leve ou inexistente. Apresenta características microestruturais semelhantes as do estado envelhecido. Eventual coalescimento dos carbeto de cromo promovido pela elevação do teor de carbono ocorre de modo uniforme ao longo da espessura de parede, sem que seja identificado um gradiente de transformações relevantes;

Moderado. A fração volumétrica dos carbeto de cromo primários dispostos sobre os contornos das dendritas passa a apresentar um gradiente ao longo da espessura de parede do tubo e o coalescimento torna-se mais intenso junto à superfície interna.

Severo. Além do coalescimento acentuado, a morfologia dos carbeto primários interdendríticos se altera nas vizinhanças da superfície interna do tubo. Nessa região, observa-se a presença de alterações morfológicas na forma de pequenos buracos no carbeto que foram denominadas de “pipocas” por Silveira (2002). Em casos mais extremos estes carbeto são encontrados nas regiões além da metade da espessura de parede ou próximo à parede externa.

### 3.4. Medida da Densidade de Fluxo do Campo Magnético

#### 3.4.1. Equipamento

A técnica utilizada consiste em medir a densidade de fluxo do campo magnético, na superfície da amostra, gerada a partir de um pequeno ímã. Um sensor magnetoresistivo AH002, fabricado pela NVE Sensors, foi utilizado para a medida da densidade do campo magnético, na superfície externa do tubo. O valor do campo magnético no ar foi subtraído do valor medido na superfície da amostra, desta forma temos apenas a resposta do campo em função da presença do material, Figura 3.2. Uma fonte de voltagem CC (ICEL PS4000) e um voltímetro são responsáveis pela alimentação do sensor GMR e pela leitura da resposta magnética respectivamente.

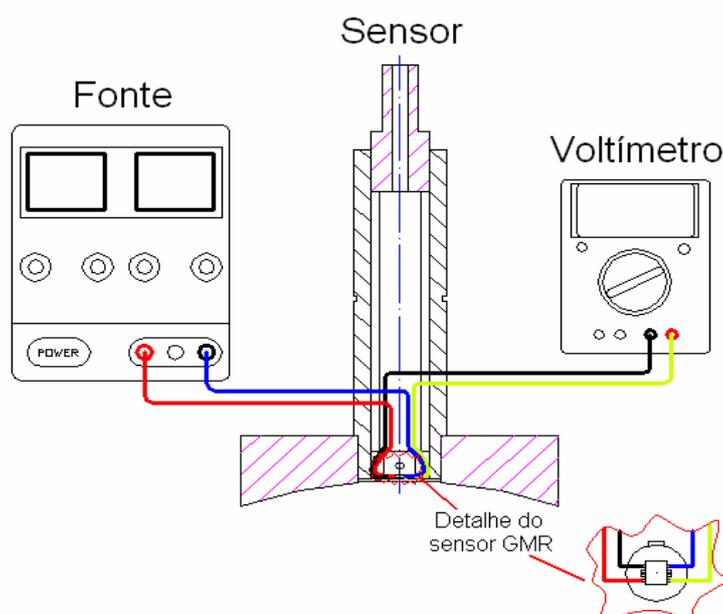


Figura 3.2. Sistema para medição da resposta magnética utilizado.

#### 3.4.2. Varredura

As medições da resposta magnética nos 3 corpos de prova retirados de serviço foram executadas com espaçamento de 25mm ao longo do seu perímetro e 50mm ao longo do comprimento, tomando-se a precaução de orientar o eixo de sensibilidade do sensor com a direção da geratriz do tubo, Figura 3.3. A amostra virgem foi examinada através de uma mesa de varredura com deslocamento automático no Laboratório de Ensaios Não Destrutivos Magnéticos da PUC-Rio.

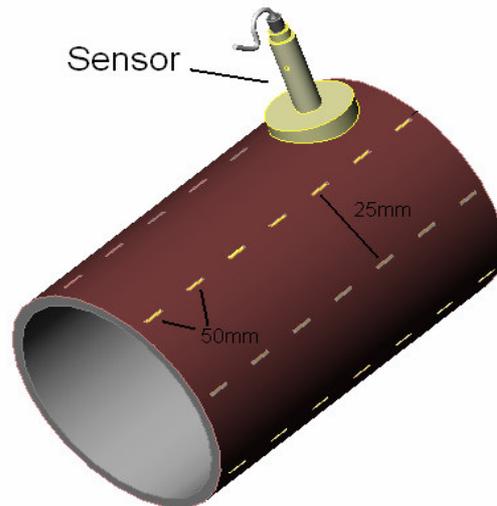


Figura 3.3. Marcação do utilizada nos corpos de provas para mapeamento dos valores de densidade de fluxo de campo magnético.

A saída do transdutor fornece valores de tensão que podem ser convertidos em intensidade de campo magnético. Para um valor de alimentação do sensor de 20V o fator de conversão determinado experimentalmente foi de 64V/T.

#### 3.4.3. Retirada de amostras para caracterização da microestrutura

Os valores da densidade de fluxo magnético medidos foram passados para uma planilha eletrônica. Nos quatro corpos de provas foram selecionados nove pontos para retirada de amostras e caracterização da microestrutura. A Tabela 3.2 mostra os corpos de provas escolhidos e os pontos para correlação das medidas com as frações volumétricas. O estado de carburização foi estimado em função do tempo de operação dos corpos de prova.

Tabela 3.2. Designação e estimativa de carburização das amostras.

Tubo	Amostra	Estimativa da Carburização
1	1	Inexistente ou desprezível
2	2	Moderada
2	3	Moderada
3	4	Severa
3	5	Severa
3	6	Severa
3	7	Severa
3	8	Severa
4	9	Amostra nova

### **3.5. Análise Química**

Foi retirada uma amostra de cada um dos corpos de prova retirados de serviço a fim de verificar a compatibilidade de sua composição química com a de um aço da família HP. A análise dos teores de carbono e enxofre foi obtida por combustão a LECO. Para os demais elementos foi utilizado o método de absorção atômica.

### **3.6. Microscopia Ótica**

As amostras retiradas para metalografia ótica foram embutidas em resina poliéster e identificadas para garantir a rastreabilidade quanto à sua origem e posição relativa na serpentina.

Como meio de desbaste foi aplicada uma série de lixas de granulação 100, 220, 320, 400, 500 e 600. Empregou-se para polimento mecânico aluminas de granulação 1  $\mu\text{m}$  e 0,3 $\mu\text{m}$ . O ataque químico foi obtido por imersão em Água Régia (10 ml de  $\text{HNO}_3$ , 20 ml de  $\text{HCl}$  e 60 ml de  $\text{H}_2\text{O}$ ) saturada com  $\text{Cl}_2\text{Cu}$  durante 30 segundos.

Para comparação sistemática entre as microestruturas resultantes das transformações sofridas ao longo da espessura de parede em distintas amostras, foram realizadas uma seqüência de micrografias com aumento de 200X tomadas a partir da superfície interna a intervalos de 0,5mm até a superfície externa. Este conjunto de micrografias permite caracterizar a evolução das transformações por carburização ao longo da espessura.

### **3.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)**

Após a caracterização do estado de carburização por microscopia ótica as amostras foram repolidas em pasta de diamante de 6, 3 e 1 $\mu\text{m}$  para análise por MEV. Foi utilizado um equipamento Jeol JSM 6460LV com sonda para análise da composição dos diversos constituintes das amostras por EDS.

Para levantamento da fração volumétrica dos carbetos de cromo as amostras foram divididas em camadas de 1mm ao longo da espessura. Para cada camada foram colhidas cinco imagens, obtidas no modo de elétrons retroespalhados,

### **3.8. Difração de Elétrons Retroespalhados**

Para caracterização das fases dos carbeto de cromo precipitadas nas amostras foram feitas análises via EBSD (do inglês “Electron Backscattered Diffraction”). Esta técnica permitiu o reconhecimento dos carbeto  $M_7C_3$  e  $M_{23}C_6$  precipitados na matriz (HKL, 2006) e foi empregada na caracterização das seguintes regiões: interna; de transição entre a camada carburizada e o resto da espessura; e externa. As análises foram feitas num microscópio eletrônico de varredura LEO Supra com um sistema para EBSD HKL, Universidade de Livre de Bruxelas .

### **3.9. Levantamento das Frações Volumétricas**

As imagens obtidas por MEV tiveram as frações volumétricas dos carbeto de cromo levantadas através da ferramenta de contagem de fases do programa Image-Pro, produzido pela Media Cybernetics. O procedimento para levantamento da fração volumétrica de cada imagem foi o seguinte:

- a) Calibração da imagem utilizando a sua barra micrométrica como referência;
- b) Balanceamento da imagem;
- c) Medida da área total da imagem;
- d) Ajuste dos níveis de cinza para seleção exclusiva dos carbeto de cromo deixando de fora outras fases que apresentavam tons mais claros;
- e) Medida da área total dos carbeto de cromo;
- f) Divisão da área ocupada pelos carbeto pela área total da imagem.

Para levantamento das curvas de frações volumétricas foi utilizado um procedimento baseado na norma ASTM E562 onde foi calculada a sua média nas 5 imagens de cada camada e o desvio padrão que foi utilizado como estimativa do erro.

### **3.10. Solução do Problema Inverso para as Frações Volumétricas das Amostras**

O método proposto para obtenção das frações volumétricas a partir da medida da resposta magnética do sensor constitui basicamente da minimização da equação para o cálculo dos momentos dos dipolos. O modelo implementado, em Matlab, divide a espessura do material carburizado em camadas de 1mm. O material de cada

camada tem um perfil paramagnético onde são inseridos dipolos magnéticos, distantes 0.3mm entre si. Os dipolos estão uniformemente distribuídos dentro das camadas ao longo da direção  $x$  e  $y$ . Na Figura 3.4 a espessura do material encontra-se dividida em  $z_n$  camadas sendo  $m_n$  o momento de dipolo equivalente da camada. O raio de curvatura do tubo foi levado em conta para o cálculo da distância de cada dipolo ao ponto da medida na parede externa.

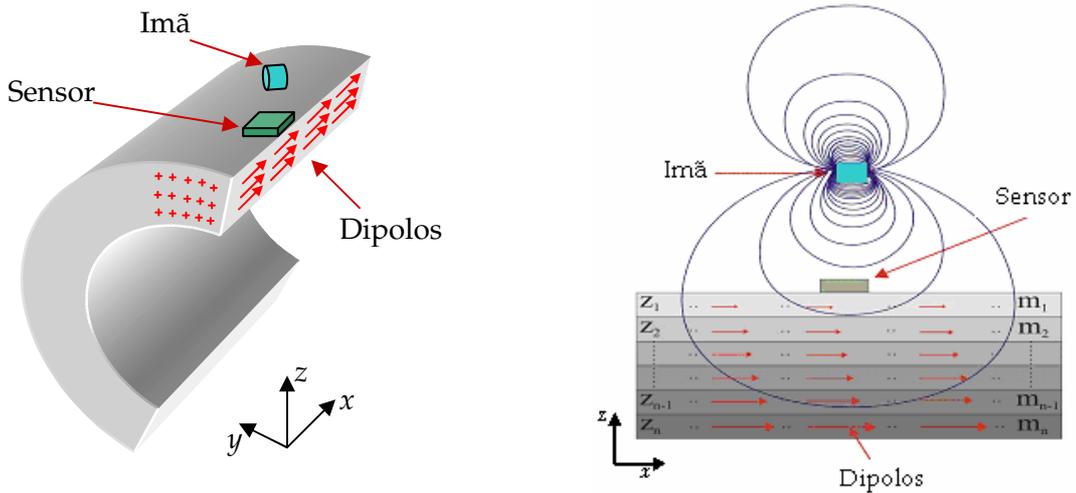


Figura 3.4. Esquema do modelo utilizado para ajuste dos momentos de dipolos magnéticos e frações volumétricas.

A equação. 3.1 foi utilizada como função de aptidão e realiza a diferença entre o valor da densidade de campo magnético obtido experimentalmente  $B_e$  e o somatório dos momentos de dipolos magnéticos de todas as esferas localizadas nas coordenadas  $x_{n\ell}$ ,  $y_{n\ell}$  e  $z_{n\ell}$  nas  $\ell$  posições das  $n$  camadas.

$$Aptid\tilde{a}o = \left| B_{exp} - \sum_{\ell=1}^L \sum_{n=1}^N \frac{\mu_0}{4\pi} m_{\ell} \left[ \frac{2(x-x_{n\ell})^2 - (y-y_{n\ell})^2 - (z-z_{n\ell})^2}{[(x-x_{n\ell})^2 + (y-y_{n\ell})^2 + (z-z_{n\ell})^2]^{5/2}} \right] \right| \quad Eq. 3.1.$$

O número máximo de gerações aceito sem alteração na aptidão do melhor individuo foi 20 gerações por população. Por se tratar de um algoritmo do tipo microgenético sucessivas populações de poucos individuos foram criadas e eliminadas com a preservação do de melhor aptidão (LIU et al, 2002), (XU et al, 2001). O critério de parada estabelecido foi estagnação da aptidão do melhor individuo após 5 populações sucessivas. Dessa forma conseguiu-se estabelecer valores de

momentos de dipolos para cada camada do modelo que tendem seguir o mesmo perfil de decaimento das frações volumétricas ao longo da espessura. Os parâmetros utilizados no algoritmo genético são mostrados na Tabela 3.3 e seu fluxograma na Figura 3.5.

**Tabela 3.3.** Parâmetros utilizados no AG.

Parâmetro	Valor
População	7 Indivíduos
Cromossomo	9 Genes
Crossover	1 Ponto
Elitismo	1 Indivíduo
Seleção de indivíduos	Torneio
Limites da população	9e-8 a 40e-8 A.m <sup>2</sup>
Nº de camadas	9
Nº de dipolos equivalentes na direção axial	101
Nº de dipolos equivalentes na direção radial	101
Distância entre dipolos	0.3 mm

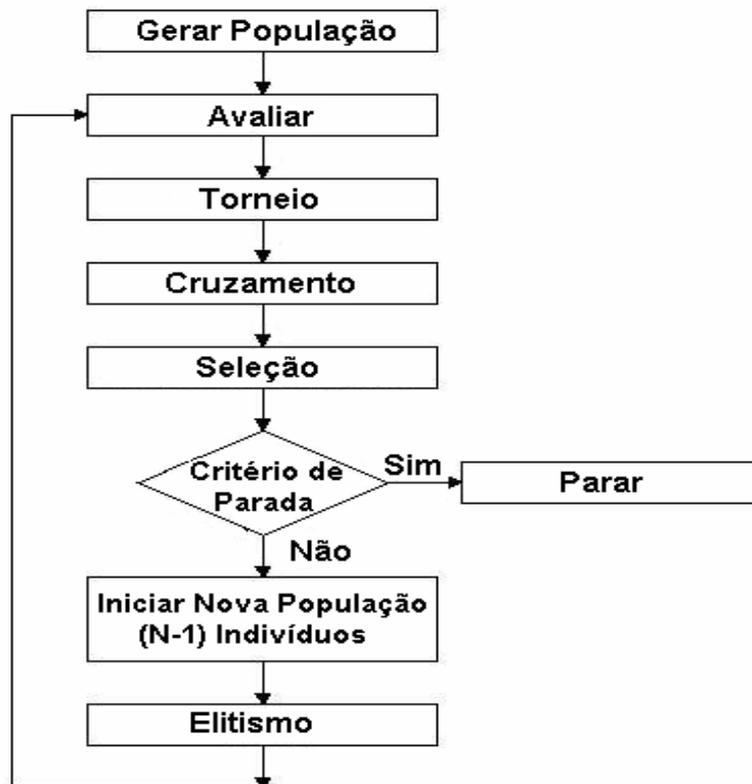


Figura 3.5. Fluxograma do algoritmo microgenético implementado para ajuste dos momentos de dipolos magnéticos.

## 4. RESULTADOS

### 4.1. Medida da Densidade de Fluxo do Campo Magnético

A técnica proposta foi avaliada em corpos de provas com diferentes tempos de uso em serviço, mas que também trabalharam em diferentes temperaturas. Como consequência dos diferentes níveis de carburização têm-se tubos com níveis distintos de ferromagnetismo expressos em termos da densidade de fluxo do campo magnético.

Tubo 1

A Figura 4.1 mostra o mapeamento da densidade de fluxo do campo magnético no tubo 1 que operou por 6800 horas, numa região quente próxima a saída da serpentina. Os valores medidos são semelhantes à de um material que não entrou em operação, indicando não ter havido carburização ou que esta ainda não atingiu um nível não detectável pela presente técnica.

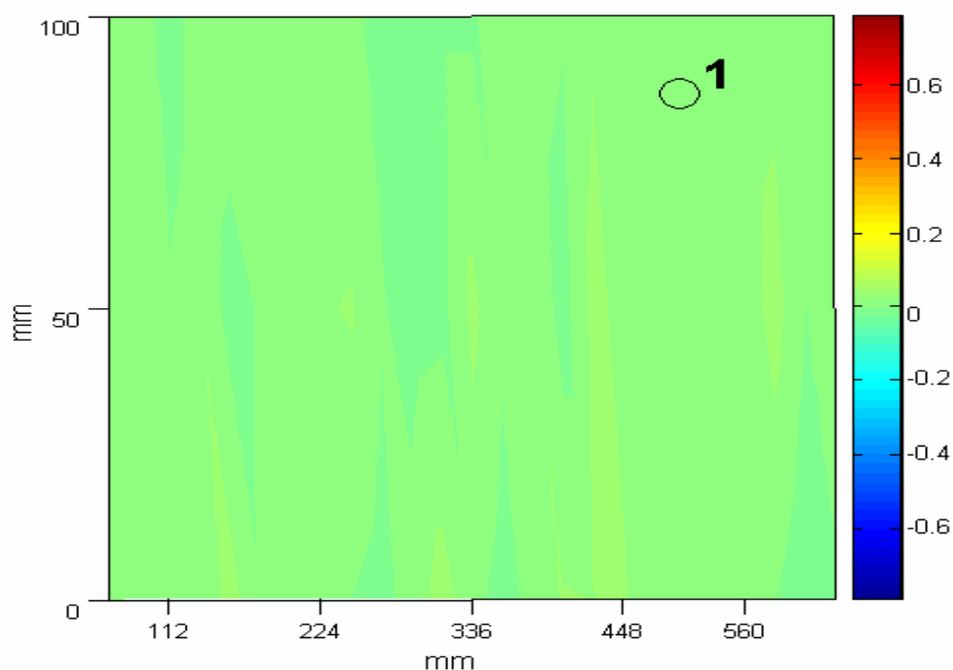


Figura 4.1. Mapeamento da densidade de fluxo magnético no tubo 1. O ponto marcado pelo círculo indica o local onde foi retirada a amostra 1. A escala indica o valor em volts obtido pelo sensor.

## Tubo 2

A Figura 4.2 mostra o mapeamento da densidade de fluxo magnético no tubo 2, que tem a particularidade de ter sido retirado da mesma região e serpentina que corpo de provas 1, estando sujeito as mesmas temperaturas. A diferença no caso está no tempo de trabalho, 25000 horas. O menor valor de densidade de fluxo magnético foi  $156 \mu\text{T}$ , o maior  $348 \mu\text{T}$ , enquanto a média do corpo de prova foi de  $259 \mu\text{T}$ .

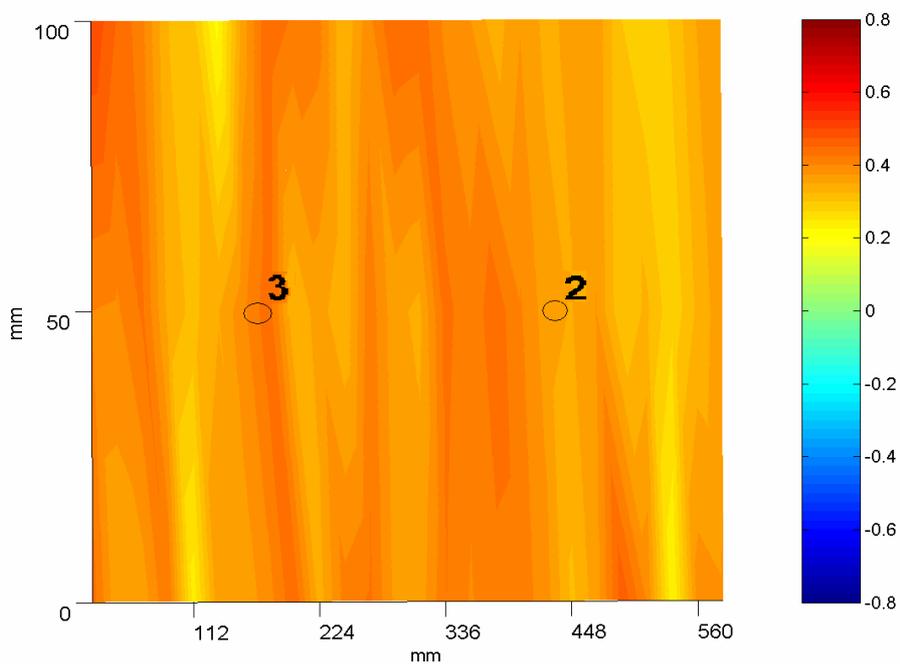


Figura 4.2. Mapeamento da densidade de fluxo magnético no tubo 2. Os pontos marcados pelos círculos indicam os locais onde foram retiradas as amostras 2 e 3. A escala indica o valor em volts obtido pelo sensor.

### Tubo 3

O tubo 3 apresenta valores de densidade de fluxo magnético superiores aos dos demais corpos de provas, Figura 4.3. O valor máximo medido foi de 520  $\mu\text{T}$  e o mínimo 108  $\mu\text{T}$ . A média foi a maior de os corpos de provas 356  $\mu\text{T}$ .

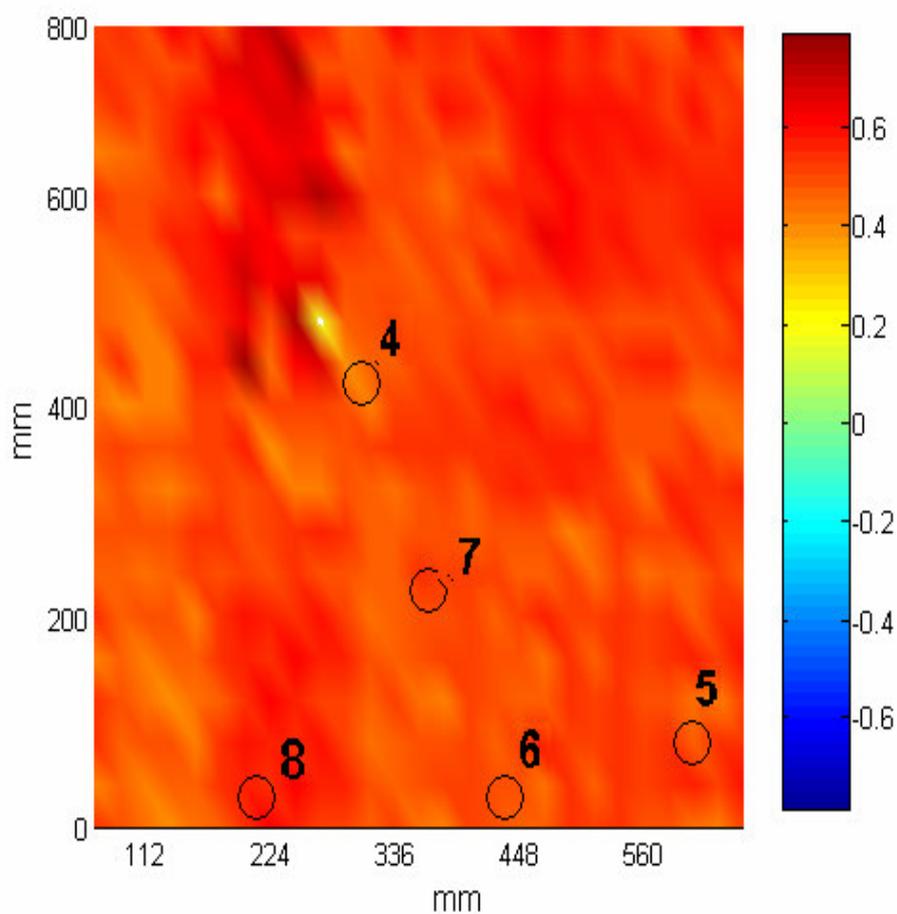


Figura 4.3. Mapeamento da densidade de fluxo magnético no tubo 3. Os pontos marcados pelos círculos indicam os locais onde foram retiradas as amostras 4, 5, 6, 7 e 8. A escala indica o valor em volts obtido pelo sensor.

## Tubo 4

Amostra nova mostrou valores de densidade de fluxo magnético no nível de ruído obtido pelo sensor quando no ar. A figura 4.4 mostra um mapeamento com varredura automática do sensor no plano da amostra, com distancia entre aquisições de 1mm, onde a área da amostra é demarcada pelo quadrado. Não há diferença nos valores obtidos na amostra e fora dela.

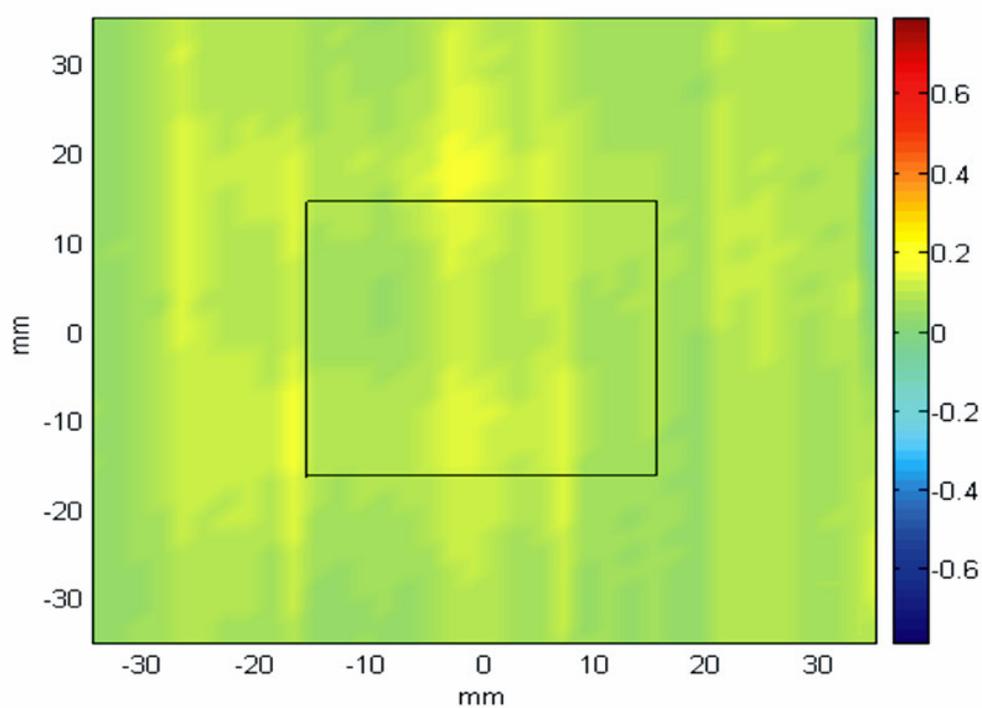


Figura 4.4. Mapeamento da densidade de fluxo magnético no corpo de provas 4. A escala indica o valor em volts obtido pelo sensor.

## **4.2. Comparação das Medidas de Densidade de Fluxo do Campo Magnético com o Estado de Carburização das Amostras**

Uma avaliação qualitativa da carburização nos corpos de prova pode ser feita com base em informações de tempo de operação e alterações geométricas dos corpos de prova. Esta avaliação pode ser comparada com as medidas de densidade de fluxo magnético obtidas nos corpos de prova. Dos três tubos retirados de serviço foram escolhidos oito pontos para comparação da medida de densidade de fluxo do campo magnético com a fração volumétrica dos carbeto de cromo. Para estabelecer uma referência também foi levantada a fração volumétrica dos carbeto de cromo de uma amostra nova.

Tubo 1. Apresentou carburização irrelevante, possui o menor tempo de serviço e baixa densidade de fluxo magnético. Da região marcada na Figura 4.1 foi retirada a amostra 1.

Tubo 2. Moderadamente carburizado. Os valores de densidade de fluxo magnético são superiores aos dos corpos de prova 1 e 4 (amostra nova). Foram escolhidos dois pontos separados de aproximadamente  $90^{\circ}$ , que correspondem às amostras 2 e 3 respectivamente, Figura 4.2.

Tubo 3. Severamente carburizado, com altos valores de densidade de fluxo magnético, alterações do diâmetro, ondulações e uma trinca. Foram escolhidos cinco pontos que correspondem às amostras 4, 5 e 6 com respostas moderadas; 7 e 8 com respostas magnética elevada, Figura 4.3.

Tubo 4. Figura 4.4, foi retirada uma amostra para referência e comparação com as demais, amostra 9.

## **4.3. Levantamento das Curvas de Frações Volumétricas dos Carbeto de Cromo**

As amostras de 1 a 8 tiveram a fração volumétrica dos carbeto de cromo levantada através de imagens de MEV. A espessura da amostra foi dividida em nove camadas de 1mm e para cada camada foram adquiridas cinco imagens para contagem dos carbeto de cromo. Cada ponto do gráfico consiste do valor médio das cinco medidas da fração volumétrica para uma dada profundidade, ao longo da espessura da amostra, a barra de erro é o desvio padrão obtido nessas medidas.

## Amostra 1

A curva da fração volumétrica dos carbeto de cromo da amostra 1 é mostrada na Figura 4.5. A fração volumétrica próxima à parede externa apresentou valores entre 8% e 14%, decaindo até o meio da espessura com 5%. Na segunda metade da espessura a fração volumétrica apresenta uma elevação atingindo 7.5% próximo à parede externa. O valor médio da área sob a curva é de 51 unidades arbitrárias.

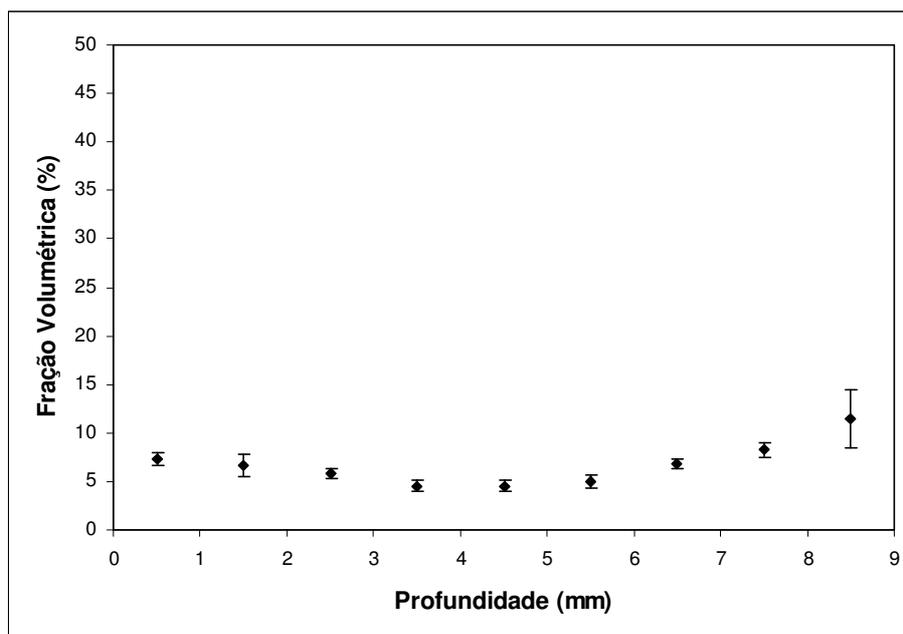


Figura 4.5. Curva de variação da fração volumétrica ao longo da espessura de parede da amostra 1.

## Amostra 2

A curva da fração volumétrica da amostra 2 é mostrada na Figura 4.6. Próximo a parede interna o valor médio da fração volumétrica dos carbeto de cromo atinge o valor médio de 29% e um desvio padrão de 4%. A curva decai rapidamente até o meio da espessura quando estabiliza entre 10% e 11% até a parede externa. O valor médio da área sob a curva é de 108,78 unidades arbitrárias.

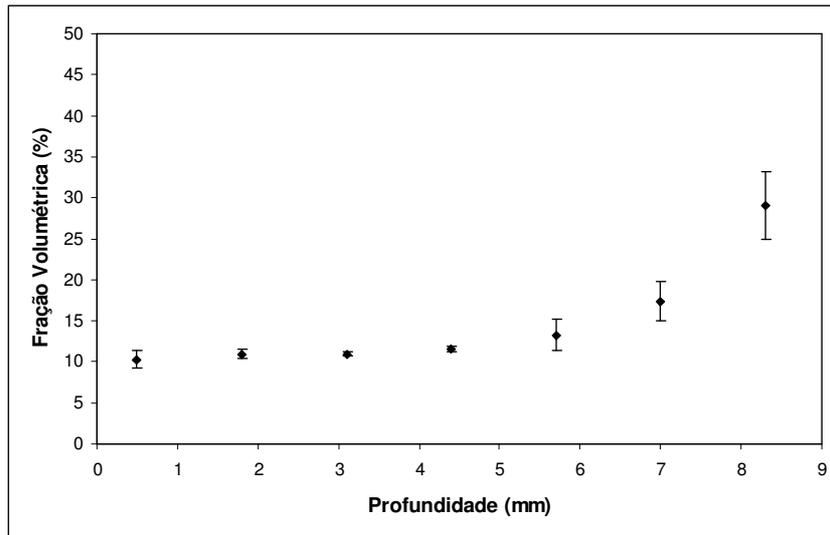


Figura 4.6. Curva de variação da fração volumétrica ao longo da espessura de parede da amostra 2.

### Amostra 3

A curva da fração volumétrica da amostra 3 é mostrada na Figura 4.7. Próximo à parede interna a fração volumétrica foi de 30% com desvio padrão de 1.16%. A fração volumétrica dos carbetos de cromo decaiu até o meio da espessura, porém menos acentuadamente do que na amostra dois, estabilizando entre 12.5% e 16% na sua segunda metade. O valor médio da área sob a curva é de 142.5 unidades arbitrárias.

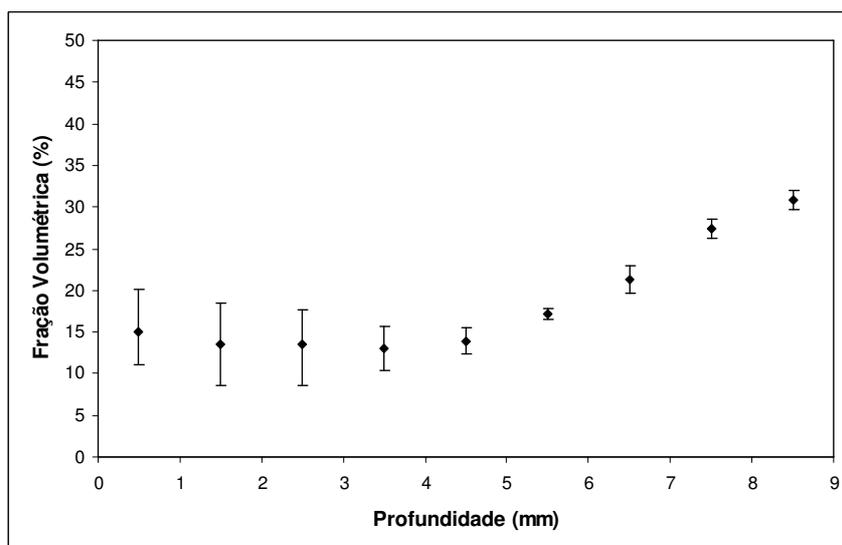


Figura 4.7. Curva de variação da fração volumétrica ao longo da espessura de parede da amostra 3.

#### Amostra 4

A curva da fração volumétrica da amostra 4 é mostrada na Figura 4.8. A fração volumétrica média próxima à parede interna é de 40.99% com um desvio padrão de 1.53%, a meia espessura os valores são respectivamente 34.17% e 1.30%. Na posição de 7.5mm contados a partir da parede interna a fração volumétrica dos carbeto de cromo é de 34.34% com um desvio padrão de 4.22%. A 0.5mm da parede externa a fração volumétrica média cai para 21.87% com um desvio padrão de 3.64%. Esta foi a amostra com maior fração volumétrica dos carbeto de cromo, com uma área sob a curva da fração de 282.22 unidades.

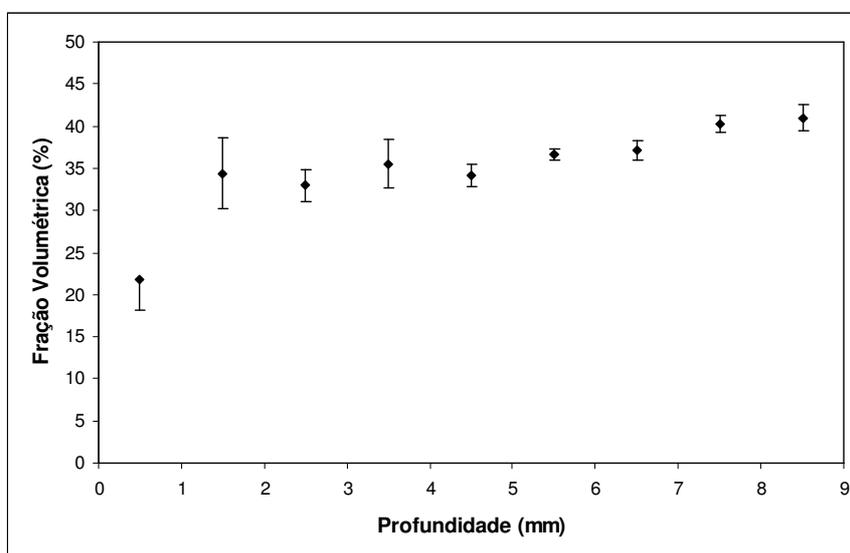


Figura 4.8. Curva de variação da fração volumétrica ao longo da espessura de parede da amostra 4.

#### Amostra 5

A curva da fração volumétrica da amostra 2 é mostrada na Figura 4.9 Próximo a parede interna a fração volumétrica média é de 27%, decaindo até o meio da espessura com 15.7% estabilizando até a profundidade de 7.5mm a partir da parede interna. Próximo a parede externa a fração volumétrica média dos carbeto de cromo esta em 10.5% com um desvio padrão de 3.53%. O valor da área sob a curva é de 143.55 unidades arbitrárias.

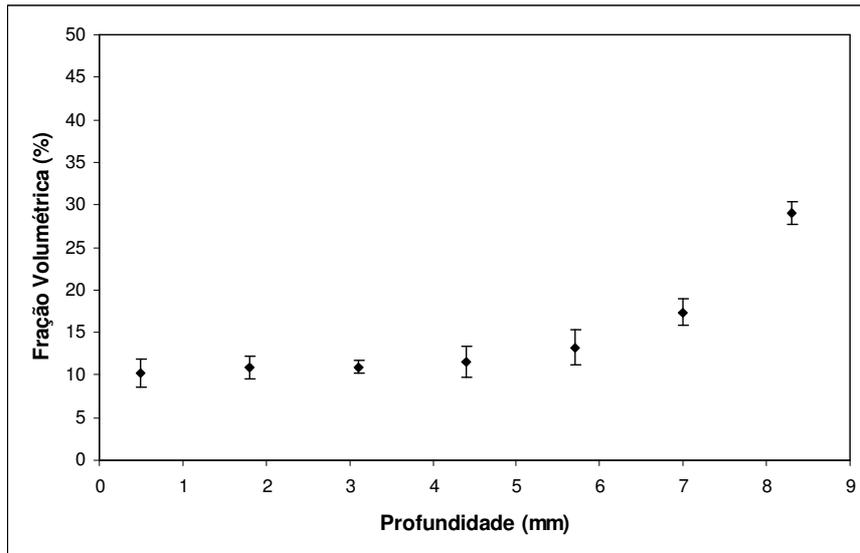


Figura 4.9. Curva de variação da fração volumétrica ao longo da espessura de parede da amostra 5.

#### Amostra 6

A curva da fração volumétrica da amostra 5 é mostrada na Figura 4.10. A fração volumétrica média dos carbetos de cromo próximo a parede interna é de 34.72%, no meio da espessura e próximo a parede externa estes valores foram 24.60% e 14.72% respectivamente. A figura 4.10 também mostra uma considerável redução na espessura do material, o valor da área sob a curva é de 146.6 unidades arbitrárias.

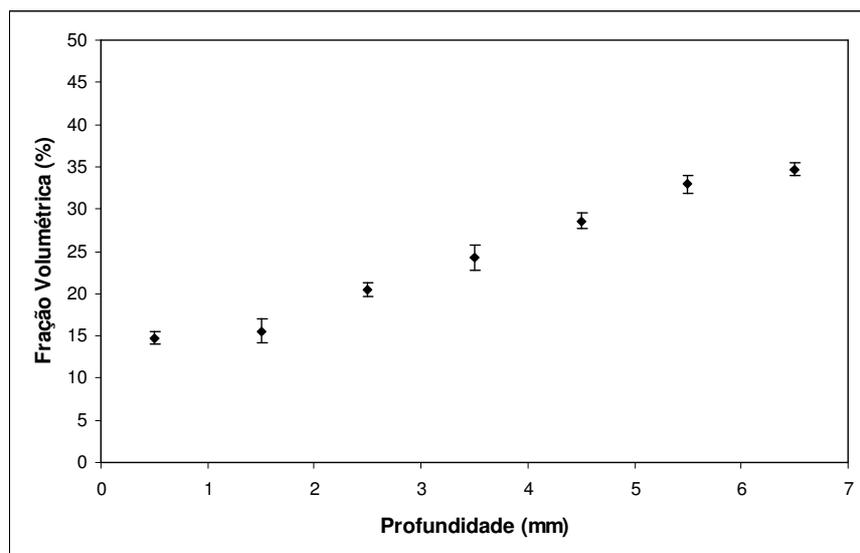


Figura 4.10. Curva de variação da fração volumétrica ao longo da espessura de parede da amostra 6.

## Amostra 7

A alteração da fração volumétrica dos carbetos de cromo é mostrada na Figura 4.11. A 0.5mm da parede interna esta fração média é de 43.78% com um desvio padrão de 1.54%, a meia espessura o valor médio é 34.52% e próximo a parede externa 19.62%. A amostra 8 apresentou uma redução da espessura em aproximadamente 1.5 mm, sendo o valor calculado da área sob a curva é de 188.88 unidades.

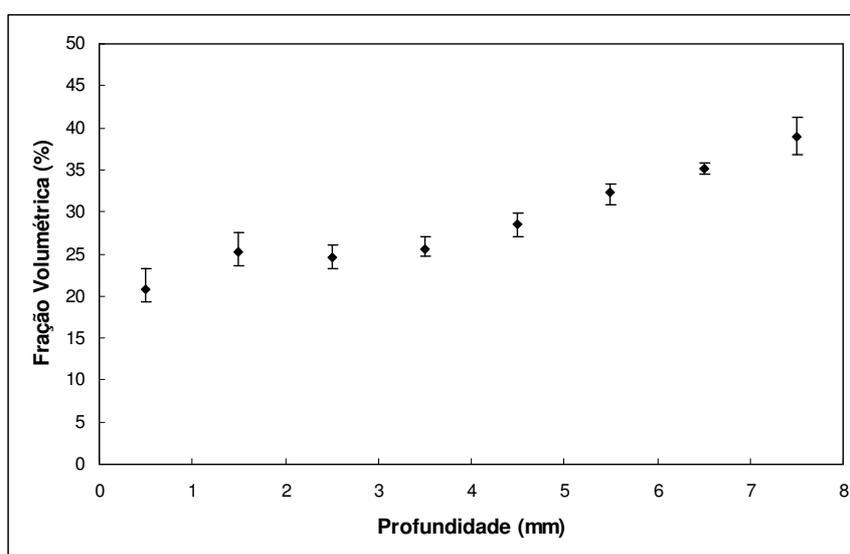


Figura 4.11. Curva de variação da fração volumétrica ao longo da espessura de parede da amostra 7.

## Amostra 8

A curva da fração volumétrica da amostra 8 é mostrada na Figura 4.12. A fração volumétrica média dos carbetos de cromo é de 36.01% com um desvio padrão de 2.85% próximo a parede interna. A fração volumétrica decai para 25% a 1.5mm da parede interna, atingindo um valor médio mínimo de 23.48% a 2.5mm a partir daí os valores de fração ficam entre 23% e 27% até a região próximo a parede externa. O valor da área sob a curva é de 205.14 unidades arbitrárias.

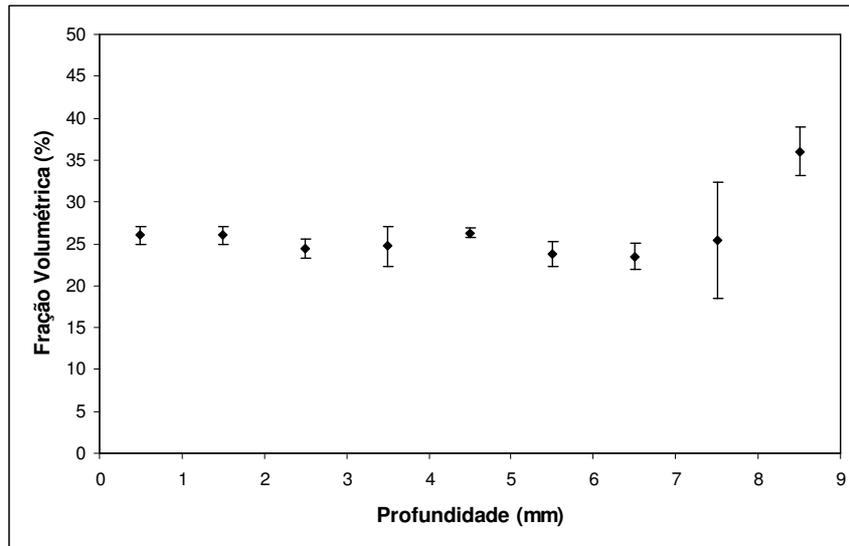


Figura 4.12. Curva de variação da fração volumétrica ao longo da espessura de parede da amostra 8.

#### Amostra 9

Amostra de referência para comparação. Teve a fração volumétrica dos carbeto de cromo determinada nas regiões interna, central e externa. Apresentou uma fração volumétrica média em torno de 3%, Figura 4.13.

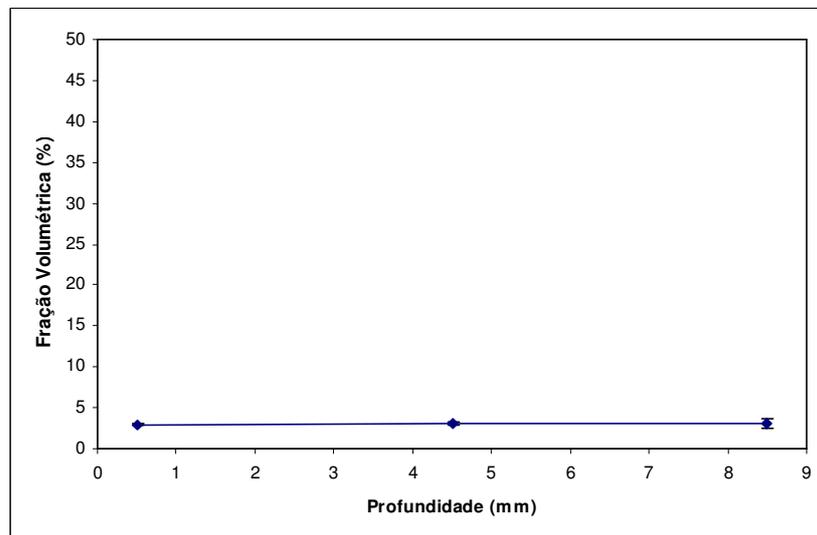


Figura 4.13. Fração volumétrica dos carbeto de cromo numa amostra nova.

#### 4.4. Correlação da fração volumétrica dos carbetos de cromo com medida da resposta magnética das amostras

A figura 4.14 mostra no eixo das abscissas o valor da densidade de fluxo magnético medido na superfície externa de cada amostra, o eixo das ordenadas estão os valores médios da área sob a curva da fração volumétrica dos carbetos de cromo. Neste caso o valor médio é utilizado por que para o estabelecimento da fração volumétrica num determinada profundidade foram utilizada cinco imagens. A barra de erro consiste do desvio padrão das medidas das áreas obtidas. A curva de ajuste dos pontos mostra uma correlação quase linear entre os valores de densidade de fluxo magnético medidos e a área da sob a curva da fração volumétrica dos carbetos de cromo.

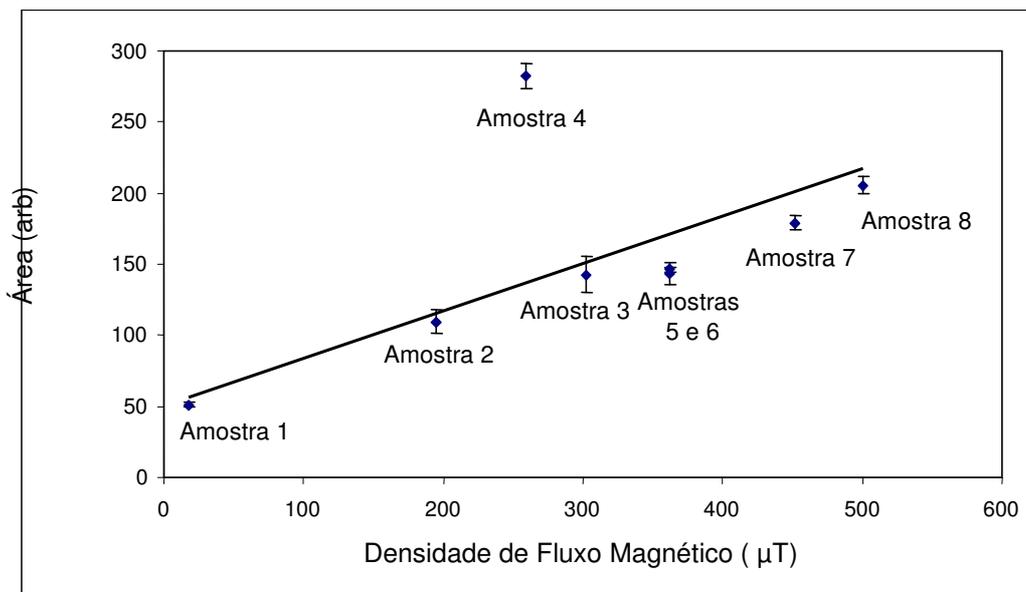


Figura 4.14. Comparação entre resposta magnética do material e área sob a curva da fração volumétrica dos carbetos.

#### 4.5. Análise Química

A tabela 4.1 mostra a composição química de amostras dos três corpos de provas retirados de serviço. Os teores de Cr e Ni confirmam que a liga dos corpos de provas é do tipo HP.

**Tabela 4.1.** Composição química dos corpos de prova em % do peso.

Corpo de Prova	Cr	Ni	Nb	Ti	Si	C	Al	Mo
1	20,67	34,33	*	<0,01	2,55	0,48	0,010	0,29
2	19,53	33,78	*	<0,01	3,42	0,56	0,019	0,20
3	19,54	35,94	*	<0,01	2,71	0,97	0,025	<0,01

\* Não detectado.

#### 4.6. Caracterização das amostras por microscopia ótica

As amostras foram avaliadas por microscopia ótica para avaliação da distribuição dos seus precipitados e foram atribuídas classificações seguindo o critério de análise descrito na seção 2.3 do capítulo três. Embora a tomada de imagens tenha sido feita com deslocamento de 0,5mm, neste capítulo serão mostradas imagens feitas com um deslocamento de 1mm a partir de 0,5mm da superfície interna, mantendo assim uma coerência com o procedimento adotado para levantamento das frações volumétricas ao longo da espessura.

##### Amostra 1

A Figura 4.15, mostra micrografias óticas obtidas ao longo da espessura da amostra com um espaçamento de 1mm. A Figura 4.15A mostra a região a 0,5mm da superfície interna com a presença de carbeto de cromo precipitados nos contornos das dendritas. Na região do centro de parede mostrada nas figuras 4.15D a 4.15F pode-se observar carbeto de cromo são menores numa rede fragmentada. A matriz apresenta uma fina precipitação de carbeto primários. No último terço da espessura, Figuras 4.15G a 4.15I, os carbeto estão dispersos na matriz, com morfologia alongada e sem alteração visível no seu número ao longo da espessura. Pela análise

das micrografias esta amostra apresenta um grau de dano por carburização ainda pouco significativo.

#### Amostra 2

A Figura 4.16A apresenta carbeto arredondados indicando carburização. As Figuras 4.16B-G apresentam carbeto menos arredondados e pequenos precipitados. A partir do primeiro terço da espessura, Figura 4.16E, a diminuição da quantidade de carbeto é mais perceptível. Considerando esta distribuição de carbeto de cromo, mais intensa próxima a parede interna com uma redução da fração volumétrica até parede externa. Pode se classificar a amostra como moderadamente carburizada.

#### Amostra 3

Amostra com intensa carburização no primeiro terço da espessura, Figura 4.17A-C. Os carbeto de cromo estão coalescidos apresentando pontos escuros semelhantes aos descritos por Silveira [SILVEIRA, 2002] como “carbeto pipocas”. Estes carbeto se estendem embora em menor quantidade até o meio de parede, Figura 4.17E. No último terço da espessura pode ser melhor observada a redução da quantidade de carbeto de cromo, Figuras 4.17G-I. Considerando esta amostra ter apresentado carbeto de cromo bastante carburizados no primeiro terço e em menor quantidade até o meio da espessura, pode-se classificar esta amostra como moderadamente carburizada.

#### Amostra 4

Amostra com intensa carburização ao longo de toda espessura de parede. No primeiro terço da espessura as micrografias apresentam carbeto de cromo coalescidos e em grande quantidade, Figura 4.18A-C.. A partir da metade da espessura há uma diminuição significativa nas dimensões dos carbeto de cromo, Figura 4.18.D-G. A 0,5mm da parede externa, Figura 4.18G o material apresenta notável carburização, já que os carbeto de cromo estão coalescidos, mas em menor quantidade do que nas camadas mais profundas. De uma forma geral as micrografias mostram um material com carburização extrema.

AMOSTRA 1

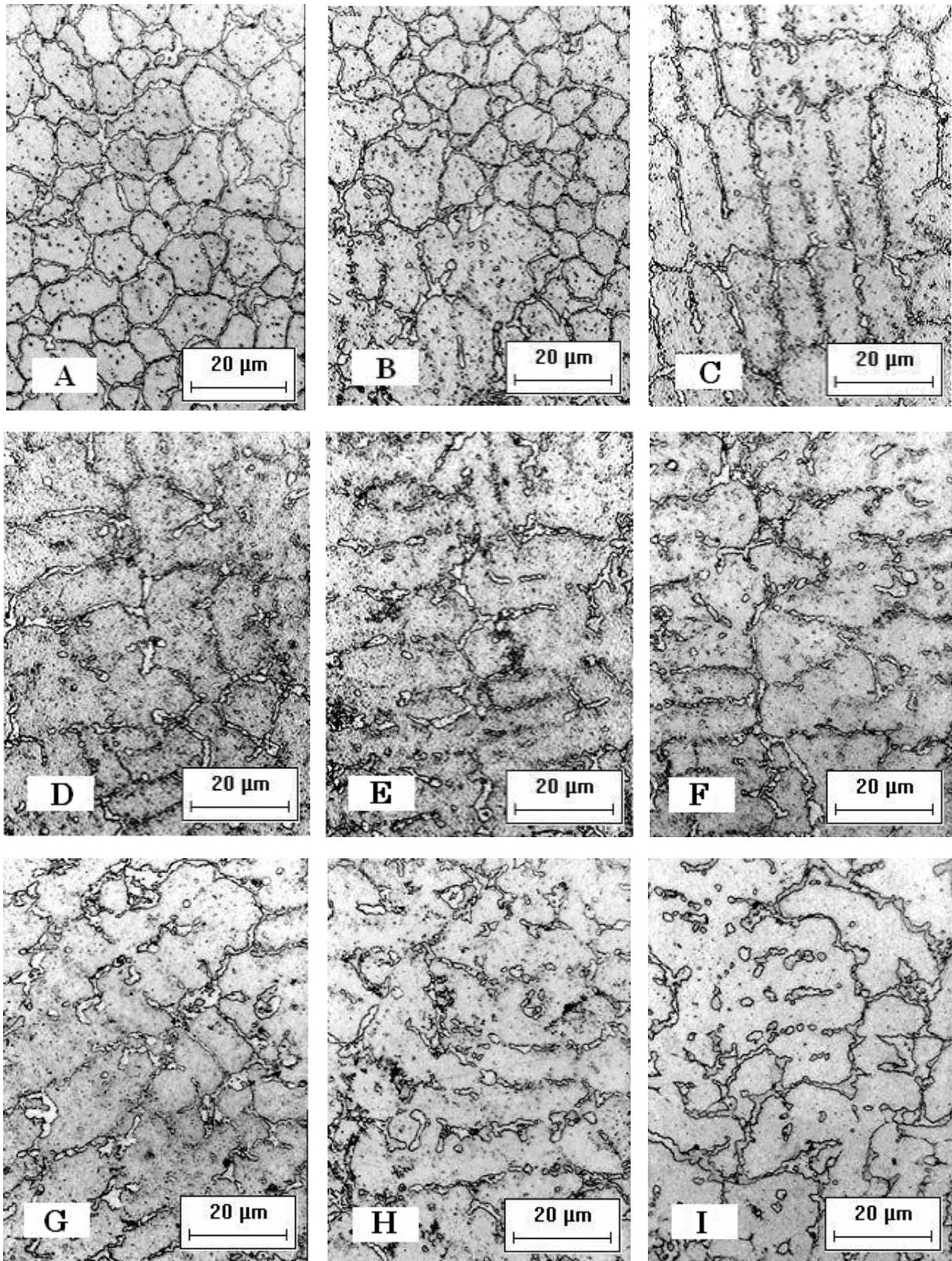


Figura 4.15. Amostra 1. Evolução da microestrutura a partir 0,5mm da superfície interna com deslocamento de 1 em 1mm, obtida por M.O..

AMOSTRA 2

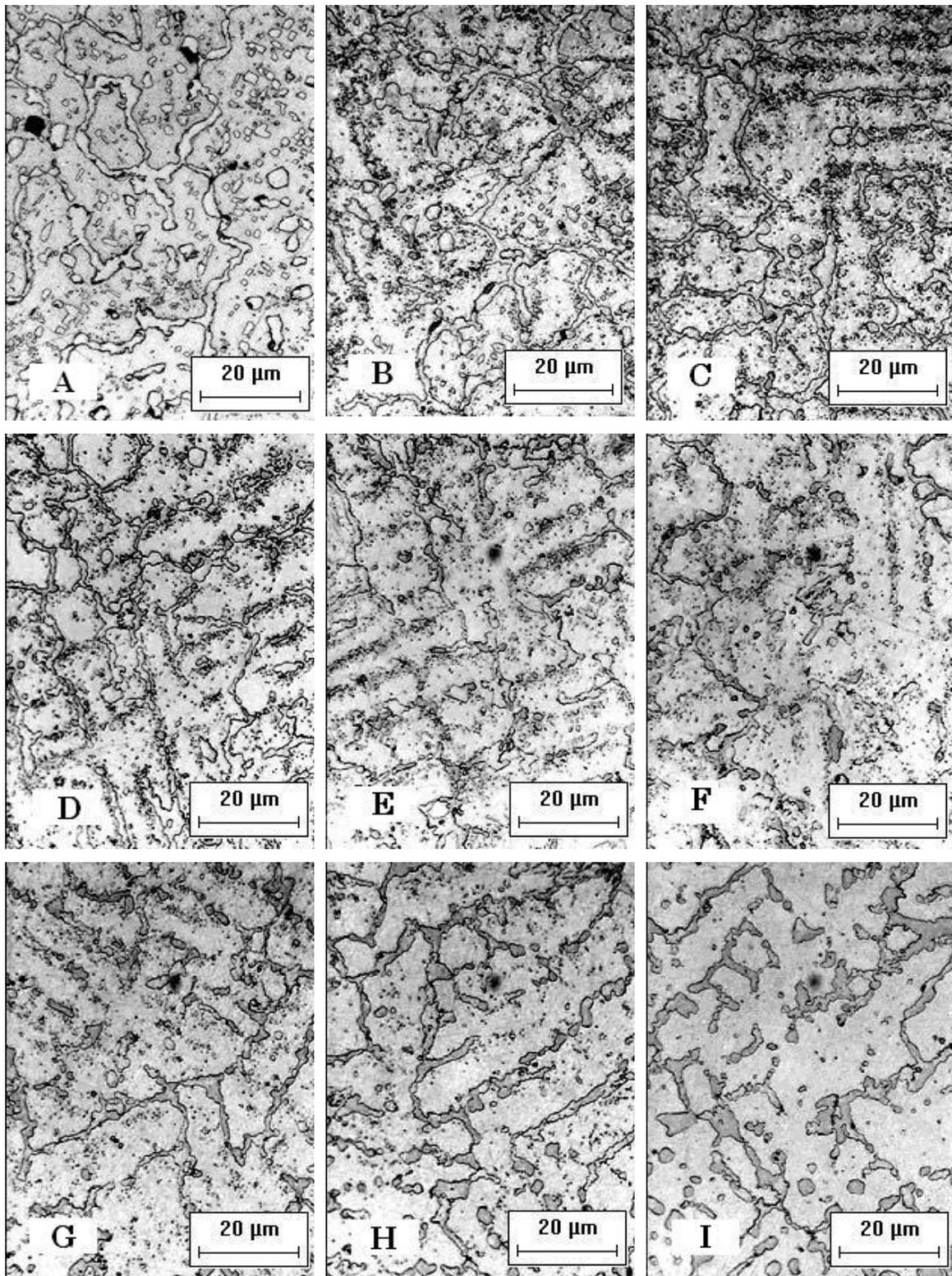


Figura 4.16. Amostra 2. Evolução da microestrutura a partir 0,5mm da superfície interna com deslocamento de 1 em 1mm obtida por M.O..

AMOSTRA 3

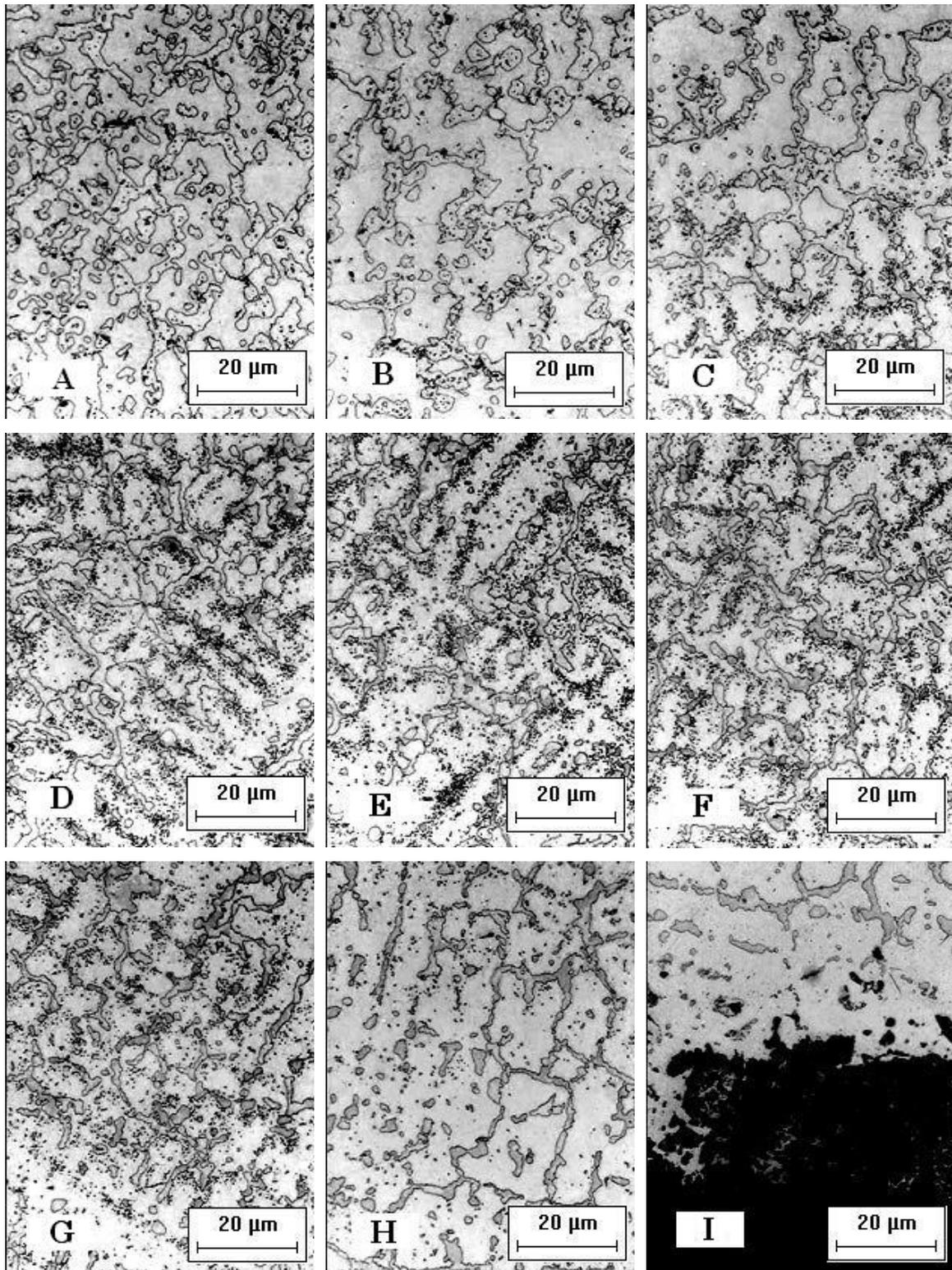


Figura 4.17. Amostra 3 - Evolução da microestrutura a partir 0,5mm da superfície interna com deslocamento de 1 em 1mm, obtida por M.O..

AMOSTRA 4

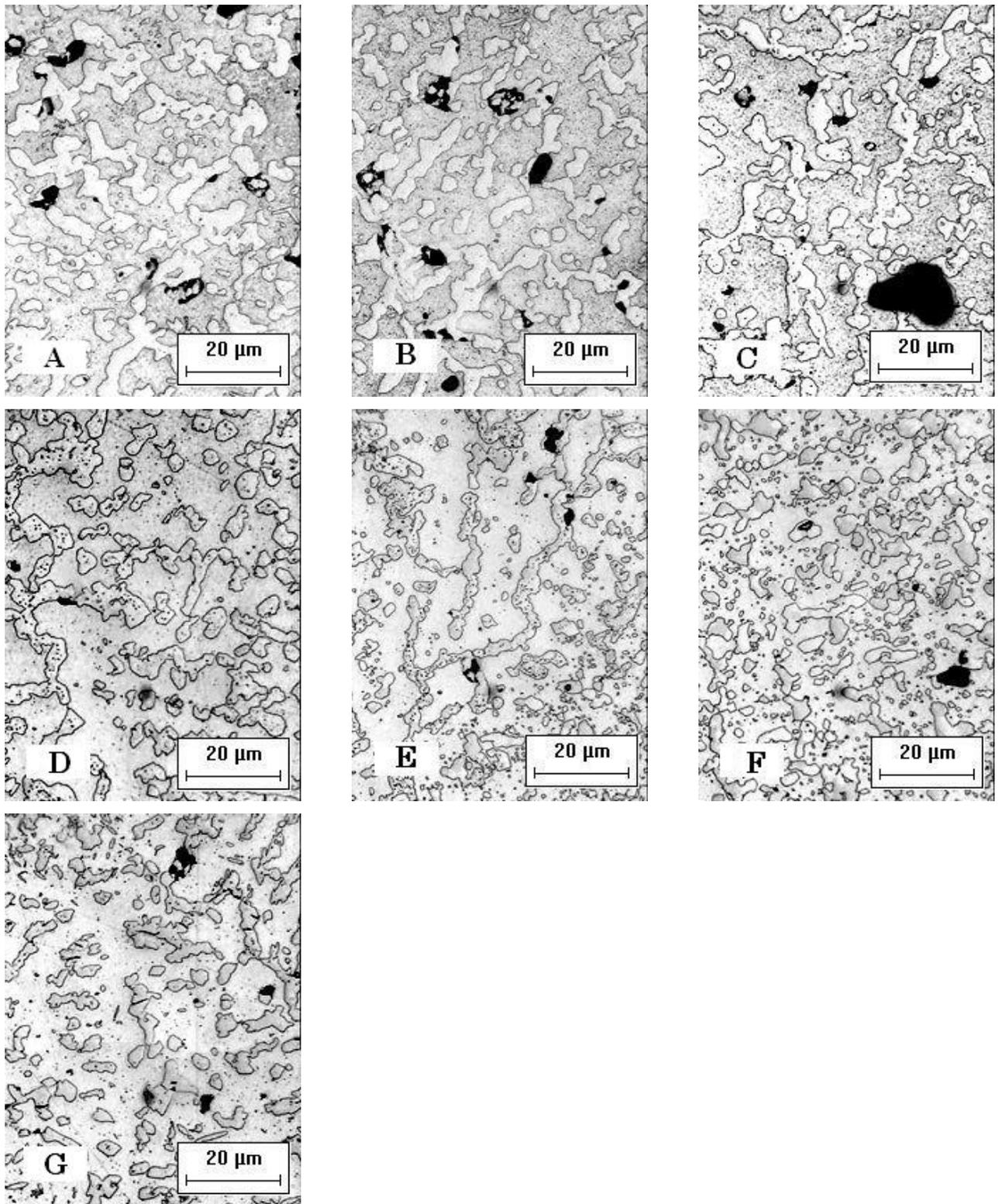


Figura 4.18. Amostra 4. Evolução da microestrutura a partir 0,5mm da superfície interna com deslocamento de 1 em 1mm, obtida por M.O..

#### Amostra 5

Amostra severamente carburizada. Registra-se a presença de carbeto do tipo “pipoca” ao longo de toda a sua espessura, mas principalmente nos primeiros 2,5mm a partir da parede interna, Figuras 4.19A-C. A partir de 3,5mm até próximo a parede externa, os carbeto embora numerosos, são menores do que os da primeira metade, indicando uma redução da carburização, Figuras 4.19D-H

#### Amostra 6

Amostra com carbeto “pipoca” em todo o primeiro terço da espessura, Figuras 4.20A-C. No segundo terço os carbeto de cromo são menores do que os do primeiro terço, embora em grande quantidade, Figuras 4.20D-F. No terceiro terço os pequenos precipitados desaparecem a medida que se aproximam da parede externa, mas ainda pode-se observar o coalescimento dos carbeto de cromo Figura 4.20G-H.

#### Amostra 7

Amostra extremamente carburizada, verifica-se a existência de carbeto “pipoca” ao longo de toda a espessura de parede. Na primeira metade a partir da parede interna a matriz exibe carbeto de cromo coalescidos, Figura 4.21A-C. A partir da região do centro de parede até a parede externa observa-se uma elevada quantidade de carbeto de cromo bastante coalescidos, mas com a presença dos precipitados menores, Figuras 4.21E-H.

#### Amostra 8

Amostra severamente carburizada. No primeiro terço da espessura com a presença dos carbeto “pipoca”, Figura 4.22. Até a profundidade de 2,5mm a partir da parede interna, a matriz encontra-se povoada de carbeto de cromo coalescidos juntamente com outros menores, Figuras 4.22.A-C. A partir de 3.5mm da parede interna a matriz apresenta carbeto de cromo com aspecto arredondados e coalescidos, mas não são vistos os precipitados encontrados na região próxima a parede interna, Figura 4.22D-H.

AMOSTRA 5

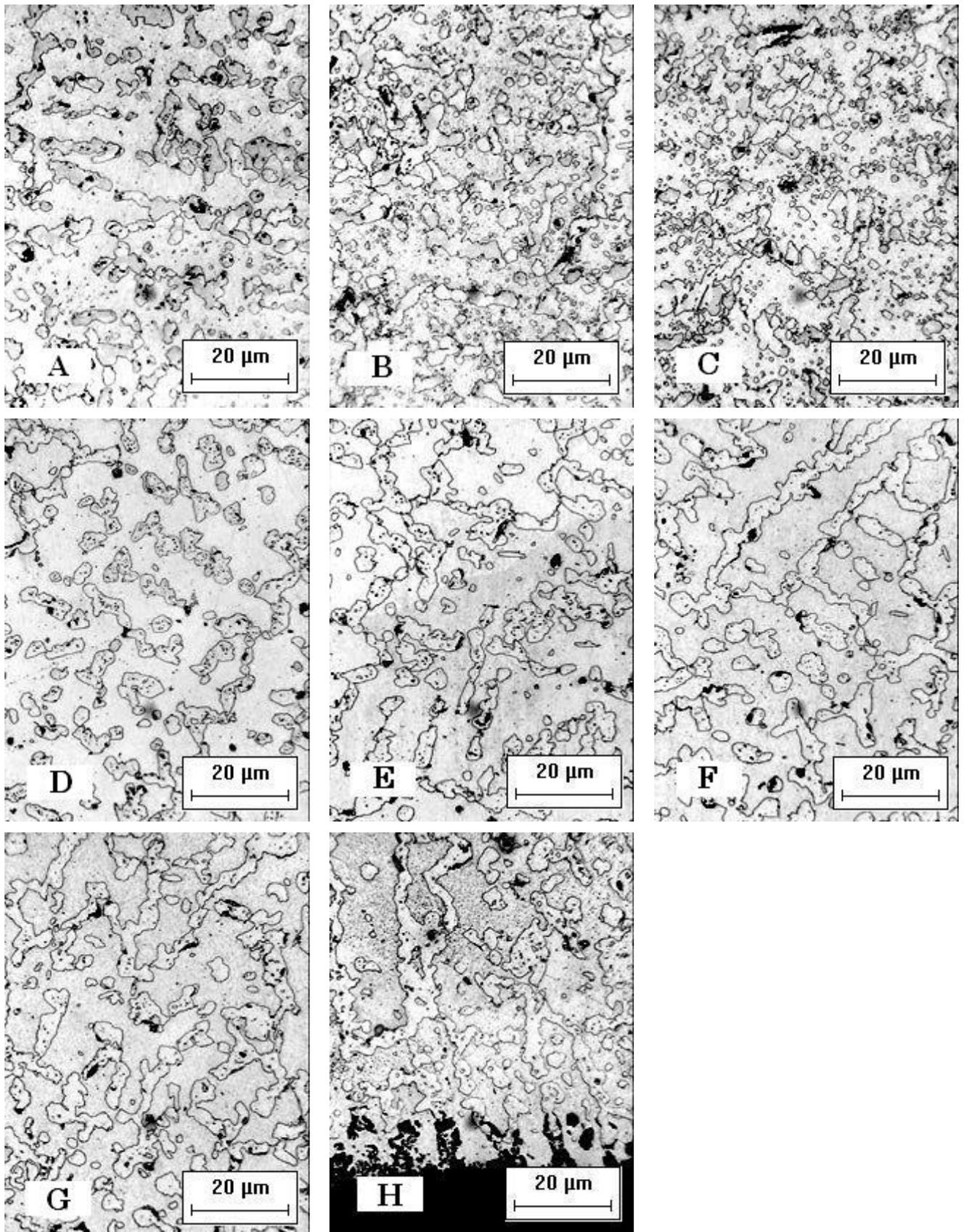


Figura 4.19. Amostra 5 - Evolução da microestrutura a partir 0,5mm da superfície interna com deslocamento de 1 em 1mm, obtida por M.O..

AMOSTRA 6

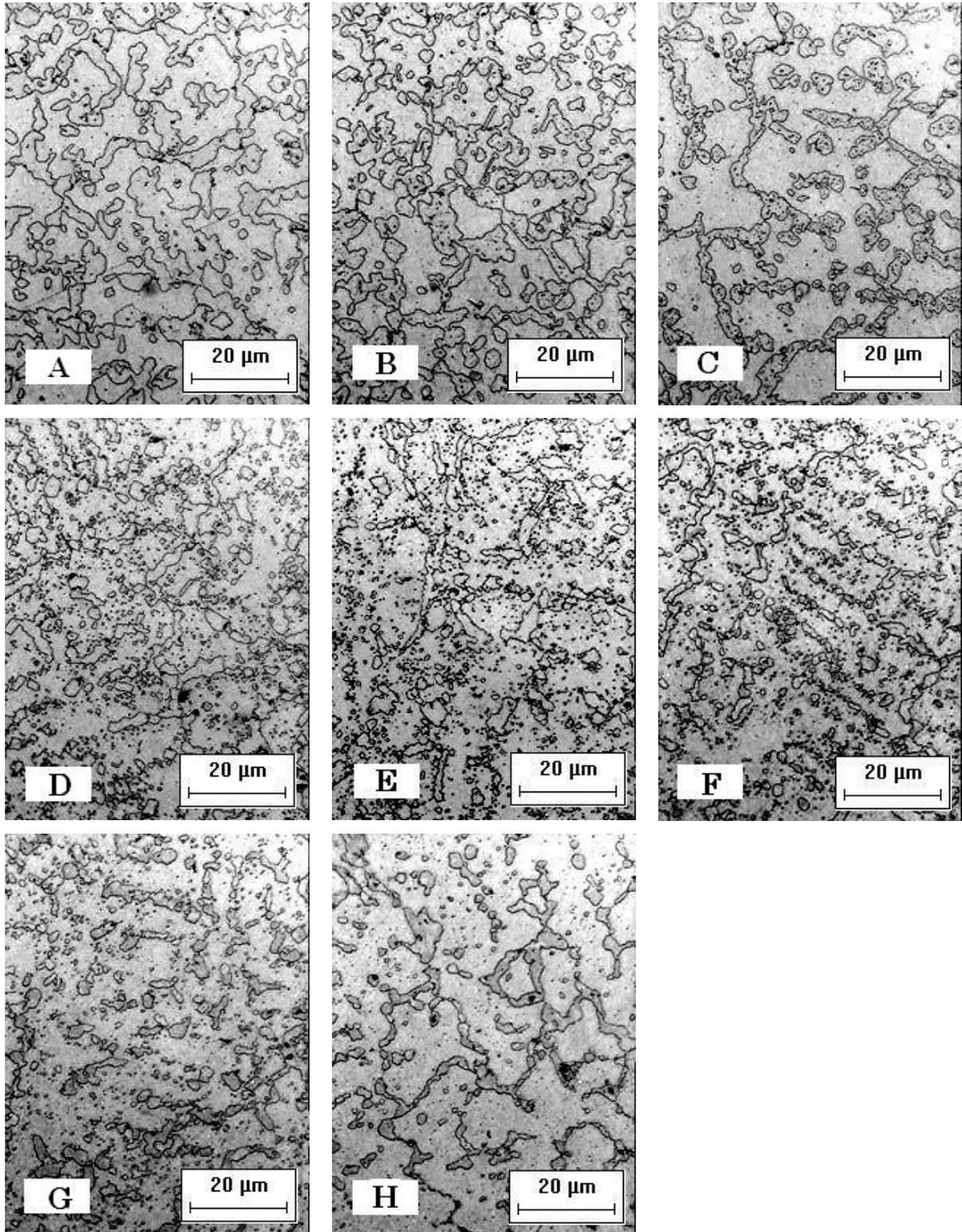


Figura 4.20. Amostra 6, evolução da microestrutura a partir 0,5mm da superfície interna com deslocamento de 1 em 1mm, obtida por M.O..

AMOSTRA 7

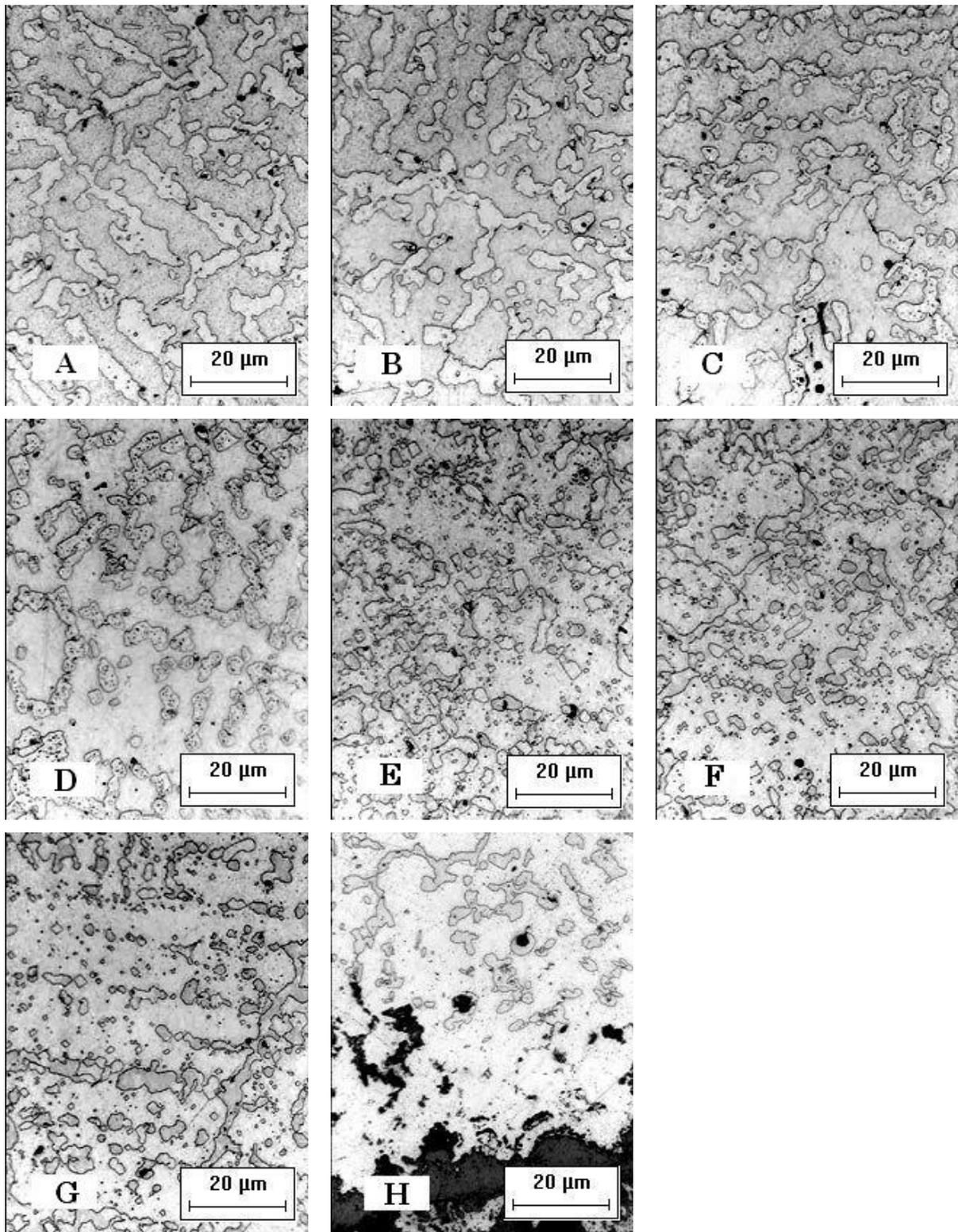


Figura 4.21. Amostra 7, evolução da microestrutura a partir 0,5mm da superfície interna com deslocamento de 1 em 1mm, obtida por M.O..

AMOSTRA 8

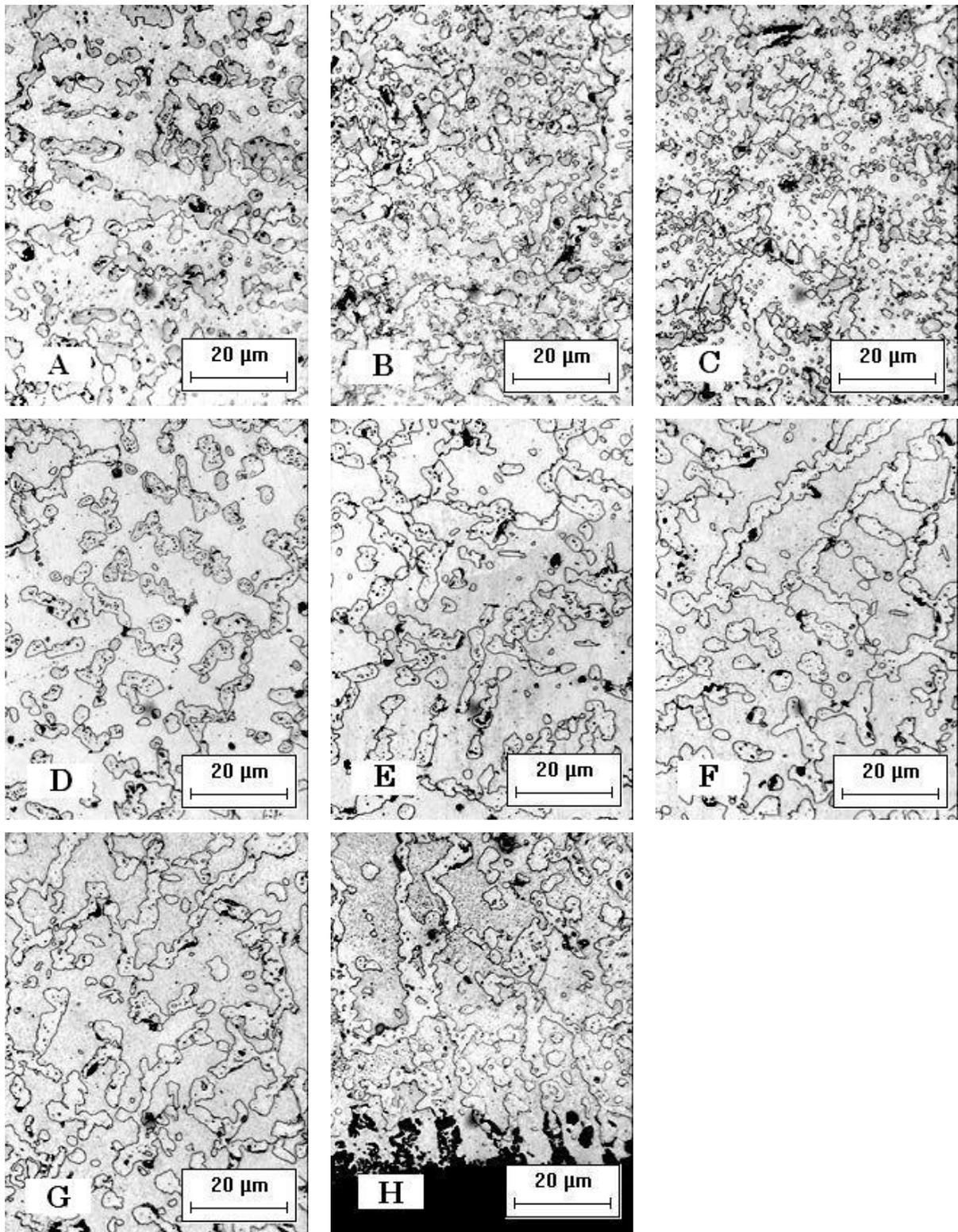


Figura 4.22. Amostra 8, evolução da microestrutura a partir 0,5mm da superfície interna com deslocamento de 1 em 1mm, obtida por M.O..

## Amostra 9

Amostra na condição de como fundida, com a presença de carbeto de cromo primários precipitados nos contornos das dendritas, Figura 4.23.

### AMOSTRA 9

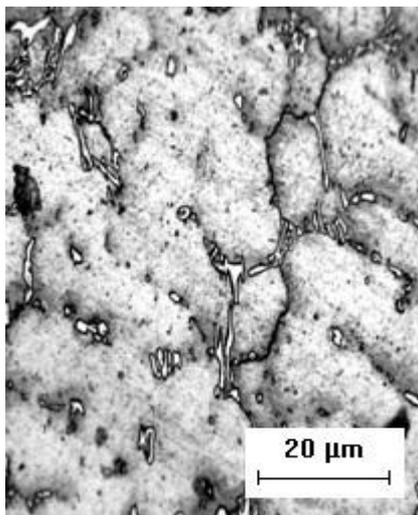


Figura 4.23. Amostra 9, microestrutura típica do estado de fusão, obtida por MO.

#### 4.7. Análise da microestrutura por MEV e EDS

As amostras retiradas dos nove corpos de provas foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura e a identificação dos precipitados foi feita por análise de EDS. A exposição das imagens de mapeamento e espectros de elementos para todas as amostras nas três regiões onde se concentrou a caracterização da microestrutura geraria um grande volume de páginas com informações já bem conhecidas e descritas na bibliografia (SILVEIRA, 2002), (BIEHL,2002), (ALMEIDA, 2003), tornando a sua leitura repetitiva e pouco significativa. Optou-se por não mostrar os espectros redundantes, mas procedendo a análise ao nível de texto dos precipitados de todas as regiões das nove amostras retiradas de serviço.

## Amostra 1

### Região interna

Na imagem obtida por MEV mostrada na Figura 4.24, observa-se a presença de carbeto de cromo coalescidos (precipitados cinza escuro), acompanhados de carbeto de nióbio (precipitados brancos). A análise pontual por EDS confirmou a presença de Nb no precipitado claro, e Cr no precipitado escuro, na matriz temos a presença de Fe, Ni, Cr e Si, Figura 4.25.

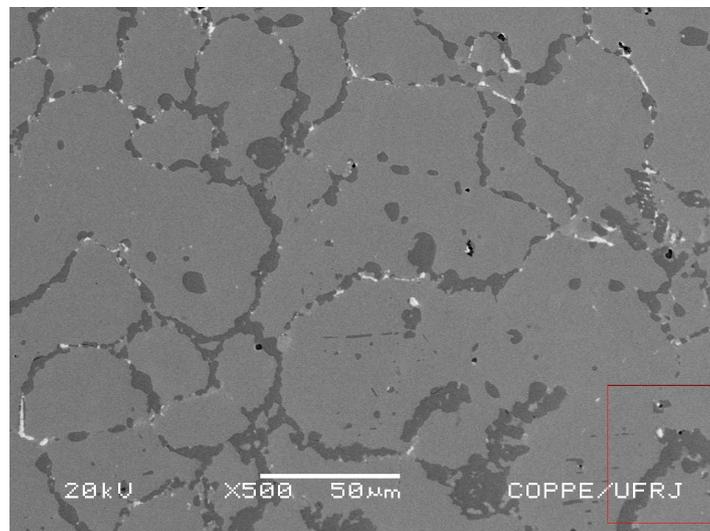
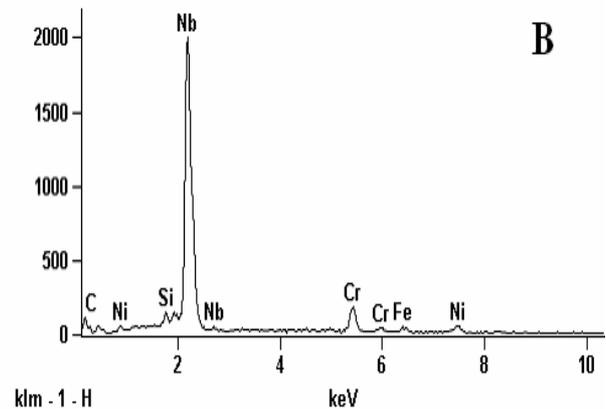
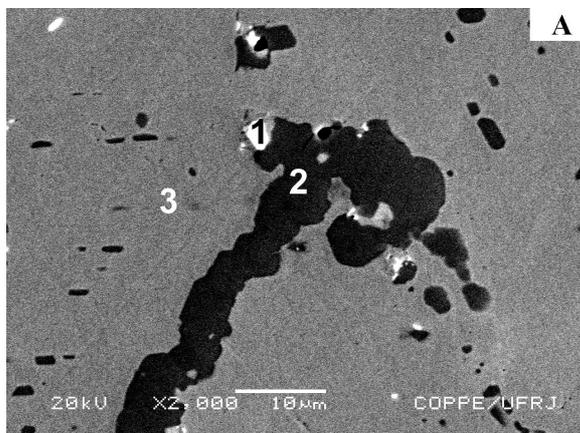


Figura 4.24. Imagem obtida por MEV próxima a parede interna, com carbeto de cromo em tons cinza e os de nióbio, na forma de pontos brancos.



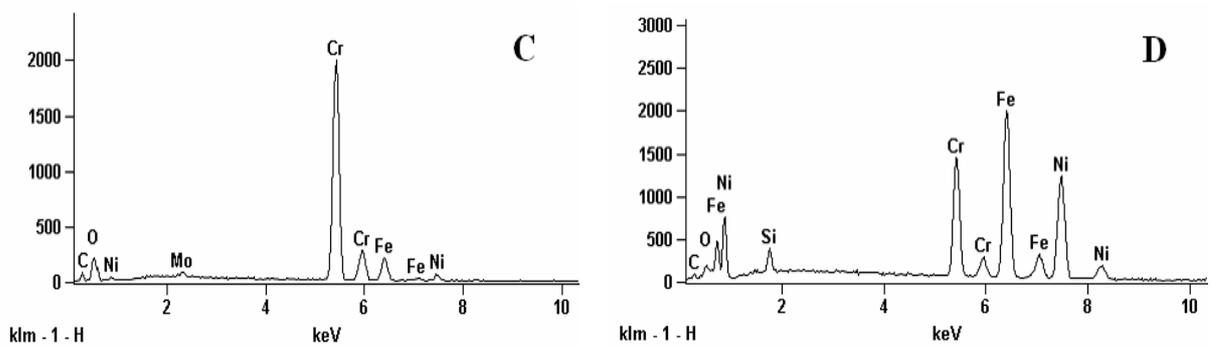


Figura 4.25 A) Detalhe da região demarcada na figura 4.24 . B) EDS do ponto 1 carbetos de nióbio. C) EDS do ponto 2, carbetos de cromo. D) EDS do ponto 3 matriz.

### Região do centro de parede

Na região do centro de parede os carbeto de cromo precipitados estão presentes em menor quantidade do que os da região próxima a parede interna, Figura 4.26. A sua forma é alongada não apresentando o coalescimento característico do efeito da carburização. Também pode ser observada a presença de precipitados de fase G que aparecem em tons cinza claro próximos aos carbeto de nióbio (pontos brancos). Na Figura 4.26 os espectros de EDS confirmam a presença de Si, Ni e Nb e a presença da Fase G.

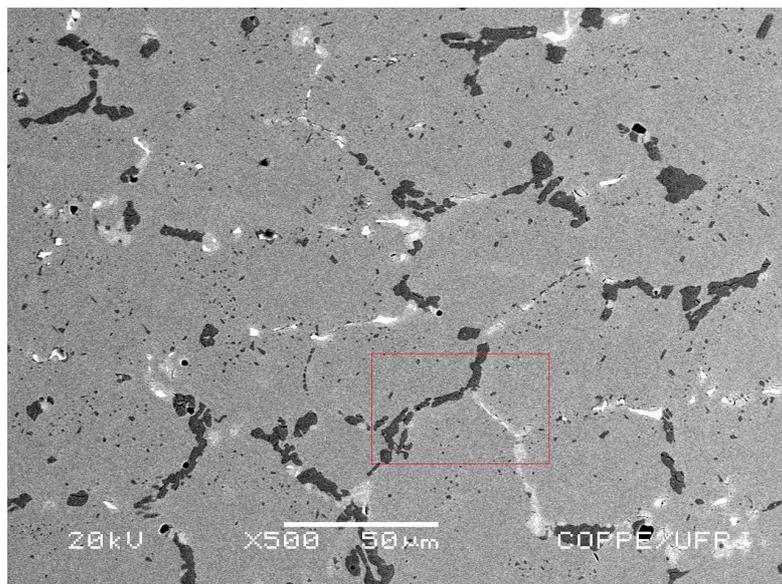


Figura 4.26. Imagem obtida por MEV na região do centro de parede, com carbeto de cromo em tons cinza.

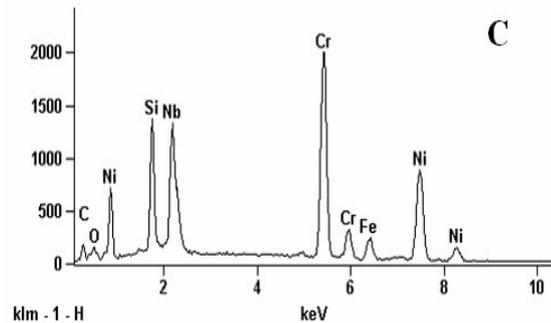
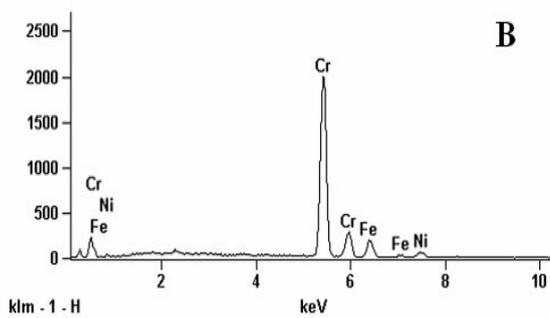
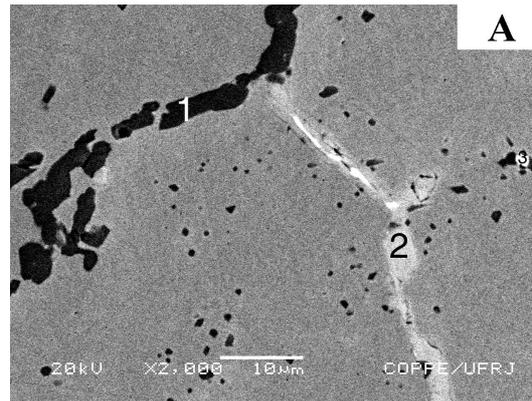


Figura 4.27. A) Detalhe da região do centro de parede. B) EDS do ponto 1, carbeto de Cr. C) EDS do ponto 2, fase G.

### Região externa

A região externa exibe a presença de poucos carbetos de cromo, Figura 4.28. Os precipitados são semelhantes aos da região do centro de parede da amostra, ou seja, carbetos de cromo, carbetos de nióbio e fase G.

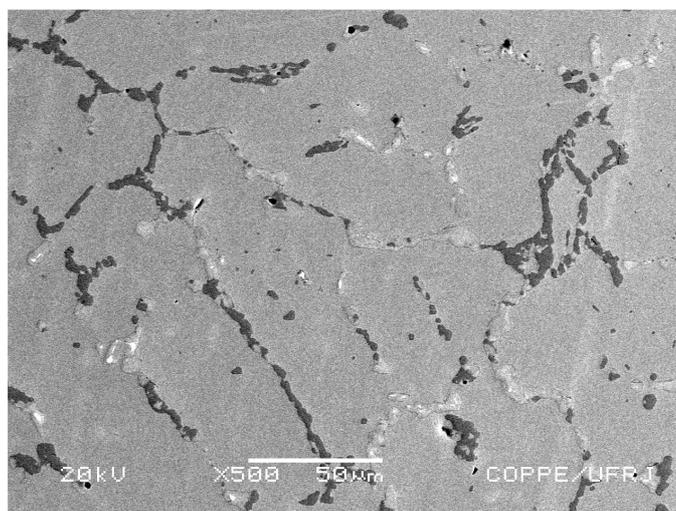


Figura 4.28. Imagem obtida por MEV da região externa da amostra 1.

## Amostra 2

### Região interna

A região interna da amostra apresenta carbeto de cromo de tamanhos diversos, Figura 4.29. Também podem ser observados carbeto de nióbio na forma de pequenos precipitados brancos.

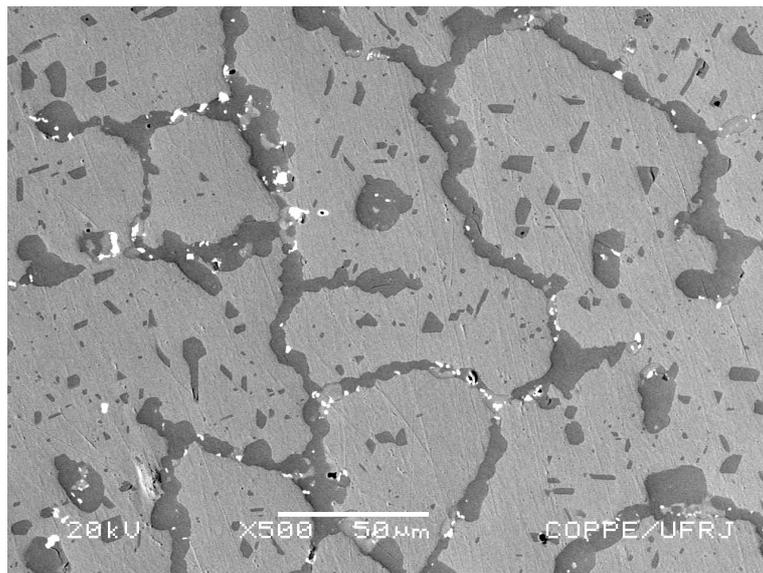


Figura 4.29. Distribuição dos carbeto de cromo próximo a parede interna da amostra.

### Região do centro de parede

A região central da amostra exibe uma quantidade de carbeto de cromo precipitada menor do que a região próxima à parede interna, figura 4.30. Além dos carbeto de cromo pode ser visto formação de fase G. A Figura 4.31, mostra a análise por EDS ao longo de uma linha que corta um carbeto de cromo e o siliceto de nióbio numa tentativa de identificar uma zona empobrecida de cromo na matriz ao redor do carbeto.

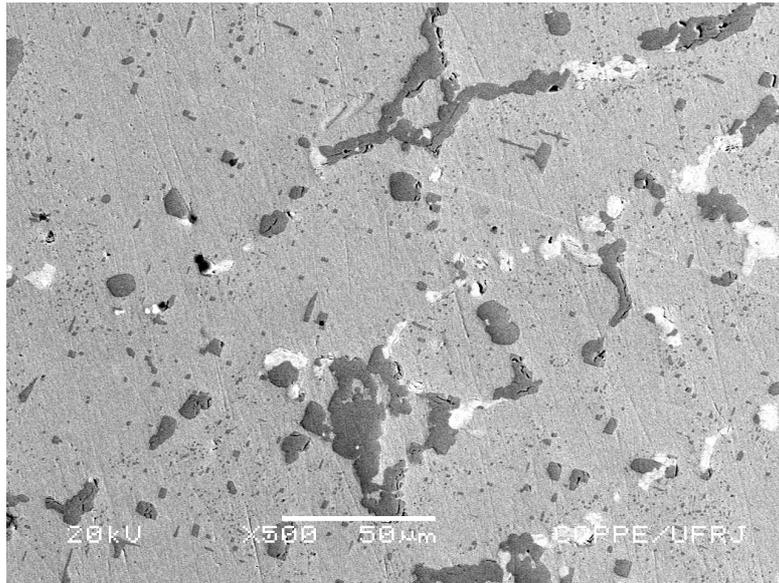


Figura 4.30. Imagem de MEV da região do centro de parede da amostra 2.

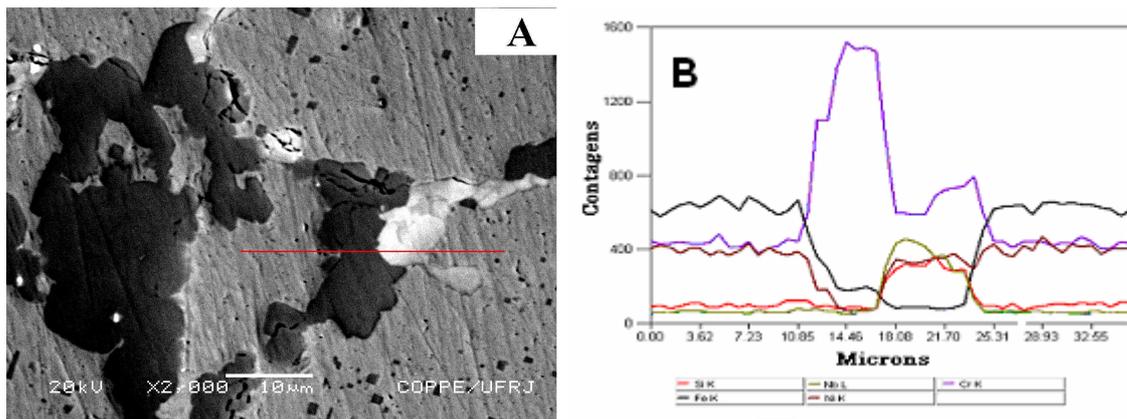


Figura 31. A) Detalhe a área marcada na Figura 4.X. B) EDS da linha mostrada em A.

### Região externa

Os carbeto de cromo apresentam uma morfologia alongada o que denota baixo grau de carburização. Semelhante a região do centro de parede pode ser vista formação da fase G, Figura 4.32.

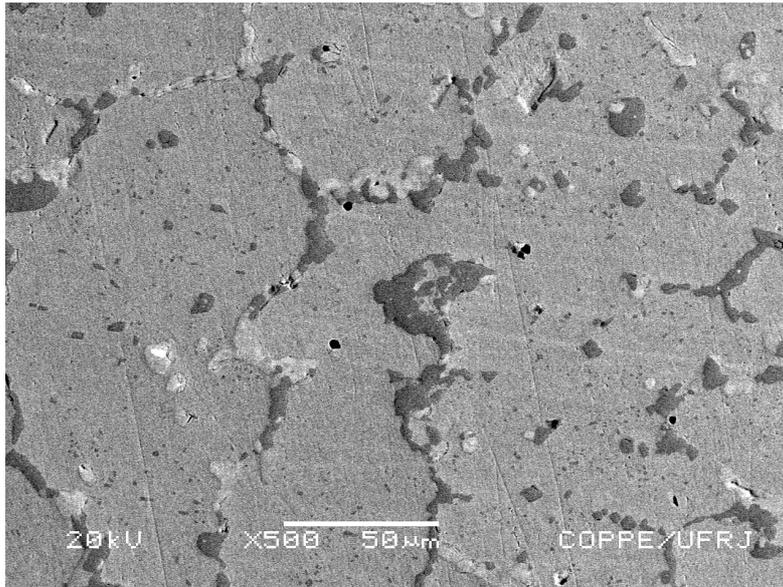


Figura 4.32. Região próxima a parede externa da amostra 2.

### Amostra 3

#### Região interna

A Figura 4.33 mostra uma precipitação de carbeto de cromo com tamanhos variados e uma zona livre de precipitados próxima à superfície interna. Também podem ser vistos carbeto de nióbio na forma e pequenos precipitados brancos.

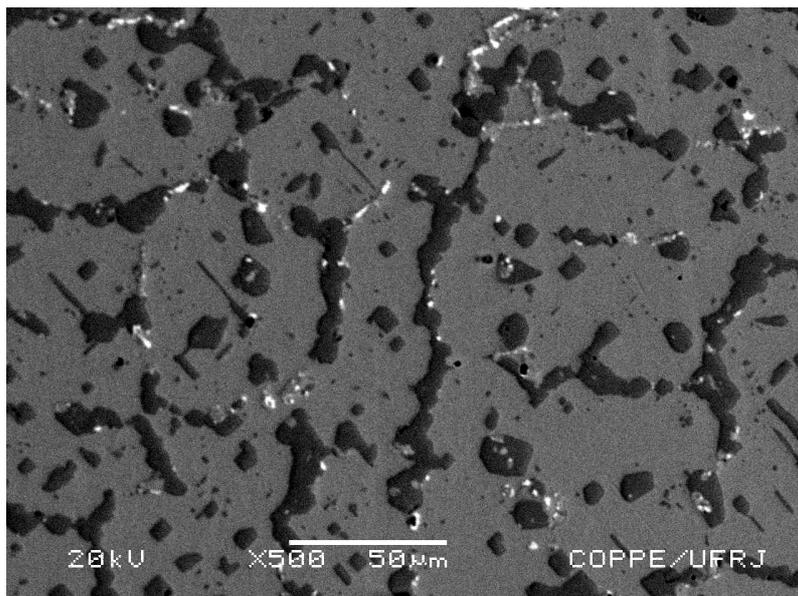


Figura 4.33. Região interna da amostra 3. Precipitação de carbeto e uma zona livre de precipitados.

### Região do centro de parede

A Figura 4.34, mostra que os carbeto de cromo precipitados são menos numerosos do que próximo a parede interna e alongados indicando baixo grau de carburização. Os precipitados em tons cinza claros são do tipo fase G.

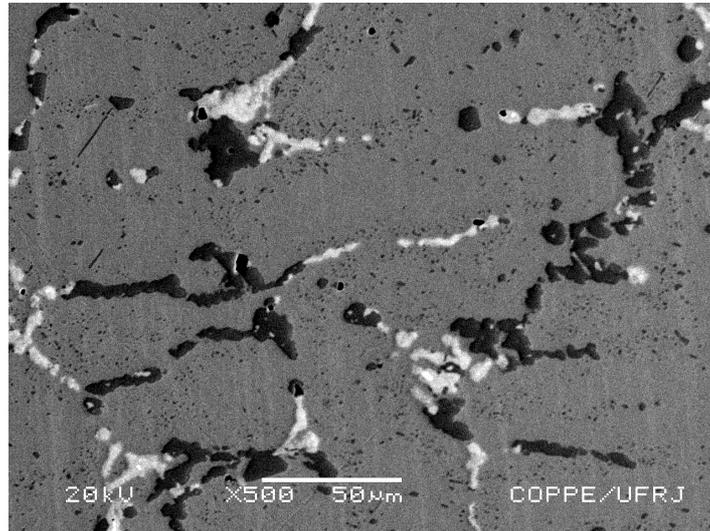


Figura 4.34. região do centro de parede da amostra 3.

### Região da externa

A região próxima a parede externa apresenta pouca precipitação de carbeto de cromo, os precipitados mais claros referentes a fase G são mais numerosos, Figura 4.35.

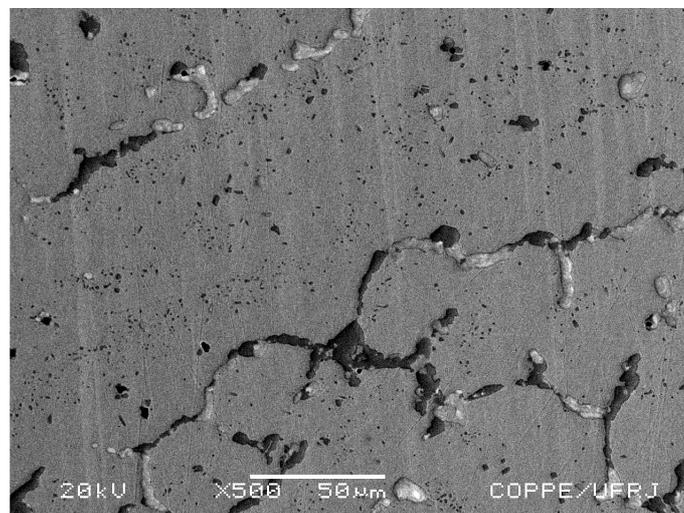


Figura 4.35. Região externa da amostra 3.

## Amostra 4

### Região interna

A região próxima a parede interna da amostra 4 exibe intensa precipitação de carbeto de cromo, Figura 4.36.

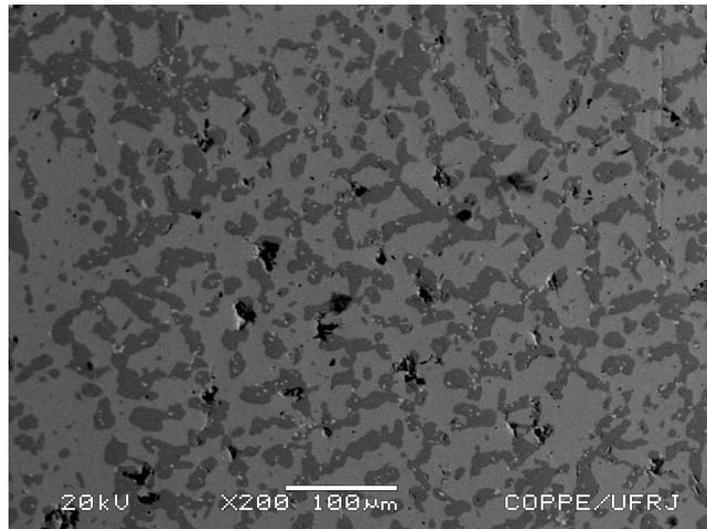


Figura 4.36. Imagem de MEV da região interna da amostra 4.

### Região do centro de parede

A região do centro de parede apresenta alta densidade de carbeto de cromo precipitados e com tamanhos diferenciados, Figura 4.37.

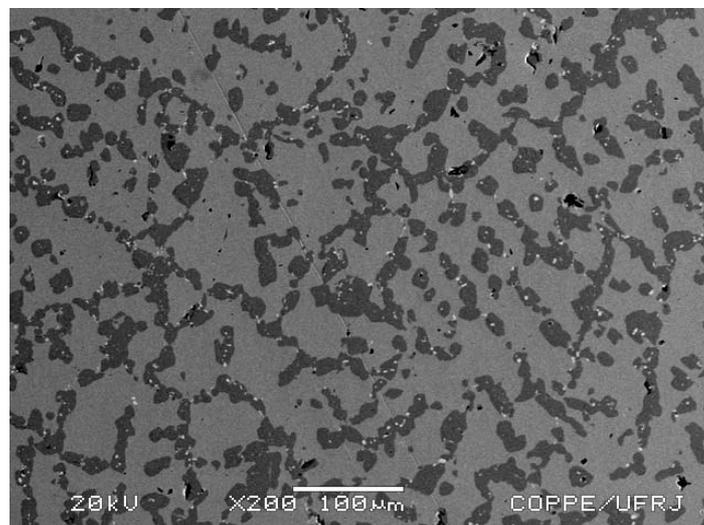


Figura 4.37. Imagem de MEV da região do centro de parede.

## Região externa

A região externa da amostra 4 apresenta forte precipitação de carbeto de cromo, contudo os precipitados são menores do que na região interna e do centro de parede, Figura 4.38.

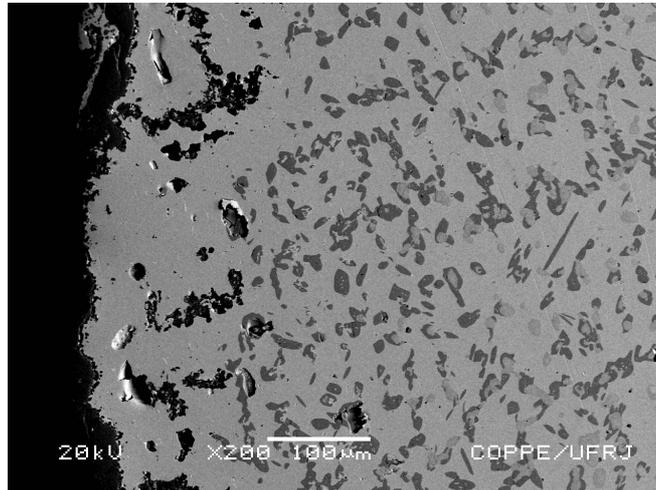


Figura 4.38. Imagem de MEV da região externa.

## Amostra 5

### Região interna

A Figura 4.39, mostra a matriz povoada de carbeto de cromo coalescidos. Também podem ser vistos carbeto de nióbio na forma de pontos brancos.

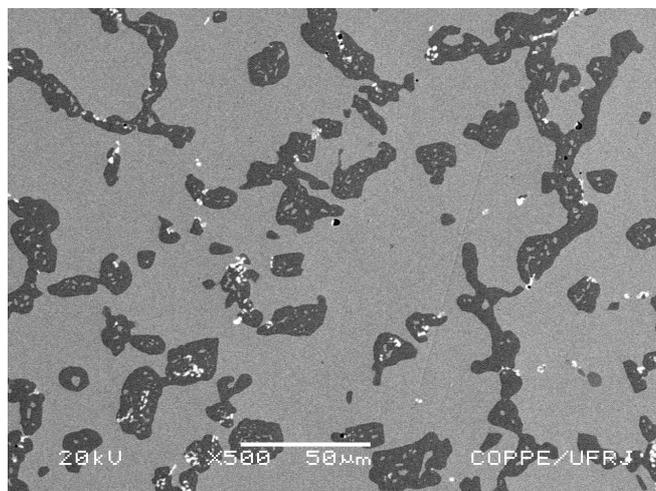


Figura 4.39. Imagem obtida por MEV próximo a parede interna, com carbeto de cromo em tons cinza e os de nióbio, na forma de pontos brancos.

#### Região do centro de parede

Na região correspondente ao centro de parede da amostra 5 possuem carbeto de cromo coalescidos juntamente com outros de menores dimensões precipitados na matriz. Também podem ser observados carbeto de nióbio na forma de pontos claros Figura 4.40.

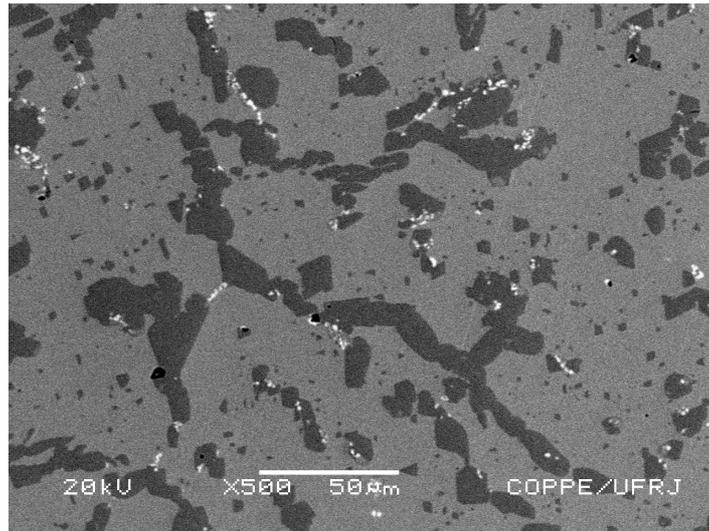


Figura 4.40. Imagem obtida por MEV no centro de parede, com carbeto de cromo em tons cinza e os de nióbio, na forma de pontos brancos.

#### Região externa

Na figura 4.41, mostra-se a região próxima a parede externa que exibe uma quantidade menor de carbeto de cromo, que se apresentam menores do que nas regiões do centro de parede e próxima a parede interna. Além dos carbeto de cromo pode ser visto precipitada na matriz uma fase mais clara (fase G). A análise por EDS, mostrada comprovou a existência da fase G.

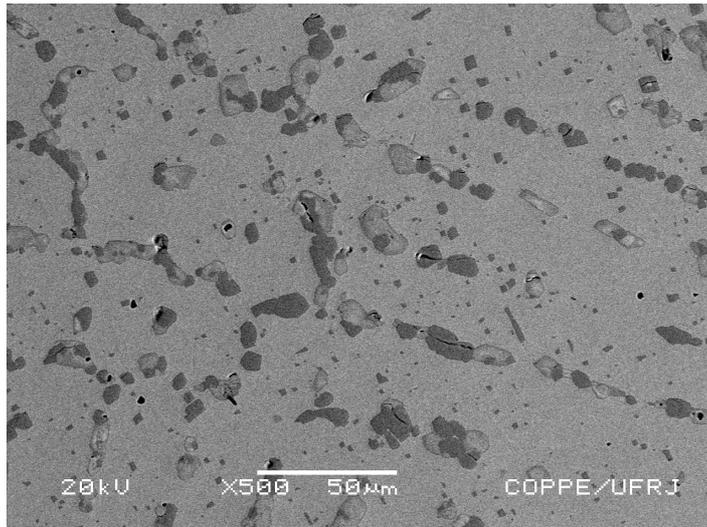


Figura 4.41. Imagem obtida por MEV próximo a parede externa, com carbeto de cromo em tons cinza e a presença da fase G mais clara.

Amostra 6

Região interna

A amostra apresenta intensa precipitação de carbeto próximo a parede interna indicando alto grau de carburização, Figura 4.42.

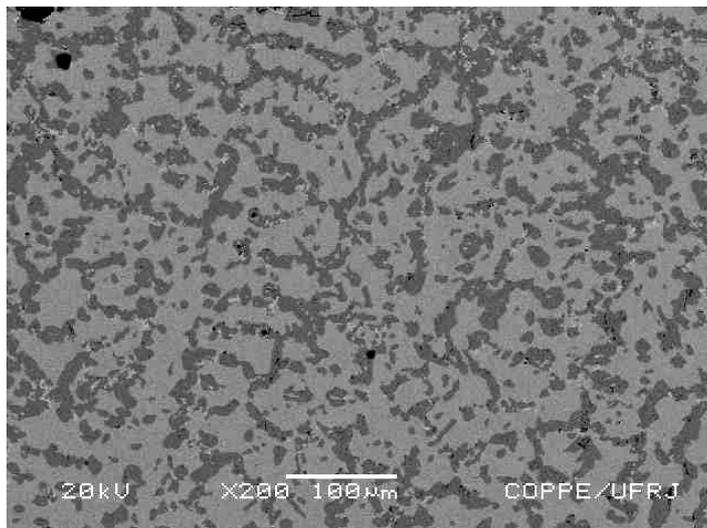


Figura 4.42. MEV da região interna da amostra 6.

#### Região do centro de parede

Os carbetos de cromo precipitados no centro de parede apresentam menor fração volumétrica do que na região interna. Também podem ser visto carbetos de nióbio na forma de pequenos pontos brancos, Figura 4.43.

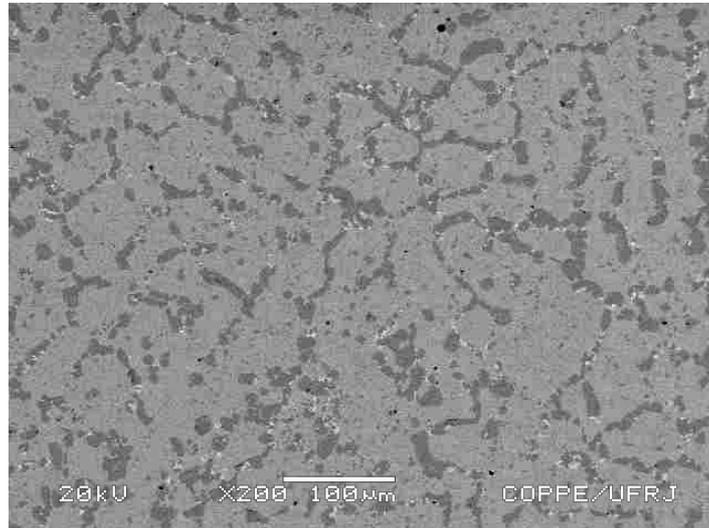


Figura 4.43. MEV da região do centro de parede.

#### Região da parede externa

A região externa da amostra 6 apresenta carbetos de cromo em menor quantidade do que a região central, Figura 4.44.

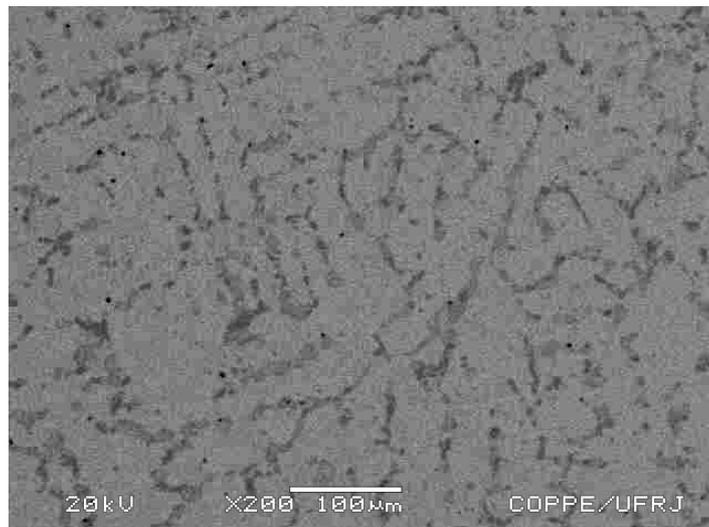


Figura 4.44. MEV da região externa.

## Amostra 7

### Região interna

A região próxima à superfície interna possui grande quantidade de carbeto de cromo precipitados indicando um estado de carburização severo, Figura 4.45. Carbeto de nióbio aparecem na forma de pequenos pontos brancos.

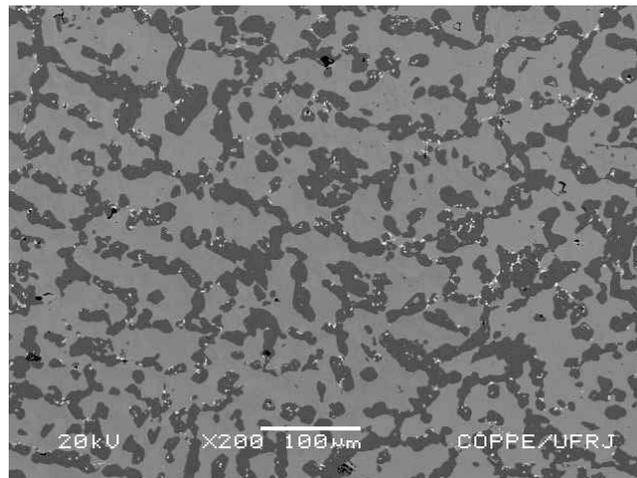


Figura 4.45. Região próxima a parede interna da amostra 7.

### Região do centro de parede

A região do centro de parede apresenta grande quantidade de carbeto de cromo, mas em menor quantidade e tamanho do que o encontrado próximo a parede interna, Figura 4.46.

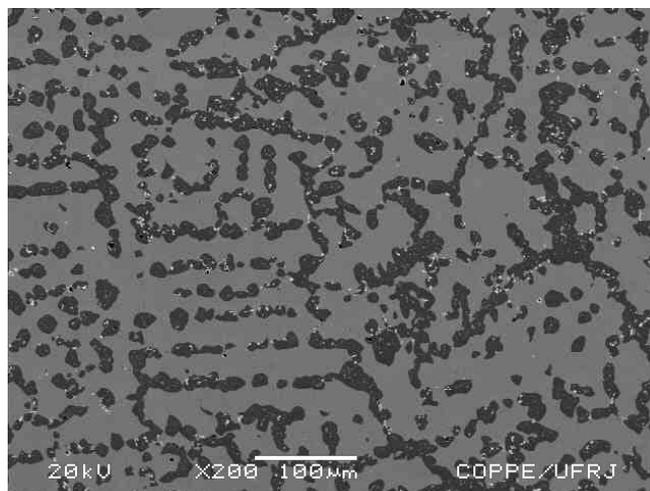


Figura 4.46. Região do centro de parede da amostra 7.

## Região externa

Na região externa podem ser visto precipitados em dois tons de cinza, os mais escuros são carbeto de cromo, enquanto os mais claros são do tipo fase G, Figura 4.47.

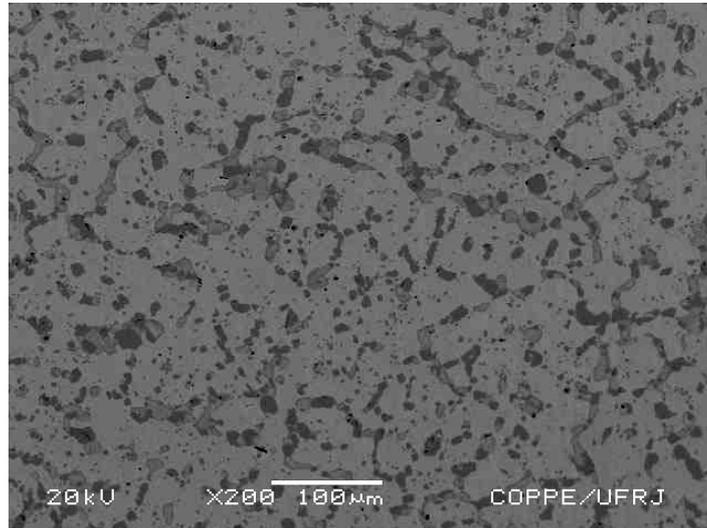


Figura 4.47 Região externa da amostra 7, grande número de carbeto de cromo.

## Amostra 8

### Região interna

A figura 4.48 foi obtida a 1mm da parede interna da amostra. Os carbeto de cromo estão presentes em grande quantidade, apresentando coalescimento e buracos no seu interior, indicando forte carburização. Pode-se observar a matriz densamente povoada de carbeto de cromo coalescidos. A análise por EDS indicou a presença de nióbio na forma de carbeto.

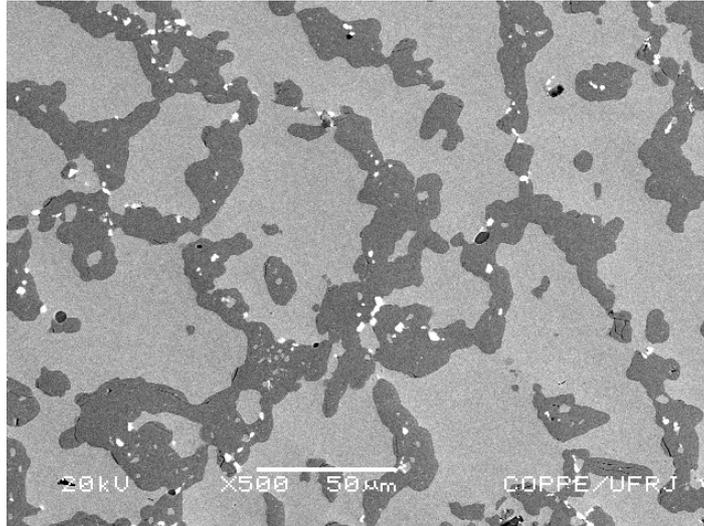


Figura 4.48. Carbetos de cromo coalescidos próximos à parede interna da amostra 8.

#### Região do centro de parede

A região do meio de parede possui uma quantidade menor de carbetos de cromo do que a região interna, Figura 4.49. Os carbetos de nióbio aparecem na forma de pontos brancos. A Figura 4.50 mostra que a matriz e a região clara no interior dos carbeto de cromo (“pipoca”), pontos 1 e 2 respectivamente, têm espectros de EDS semelhantes. No ponto 3 confirma-se a presença de nióbio.

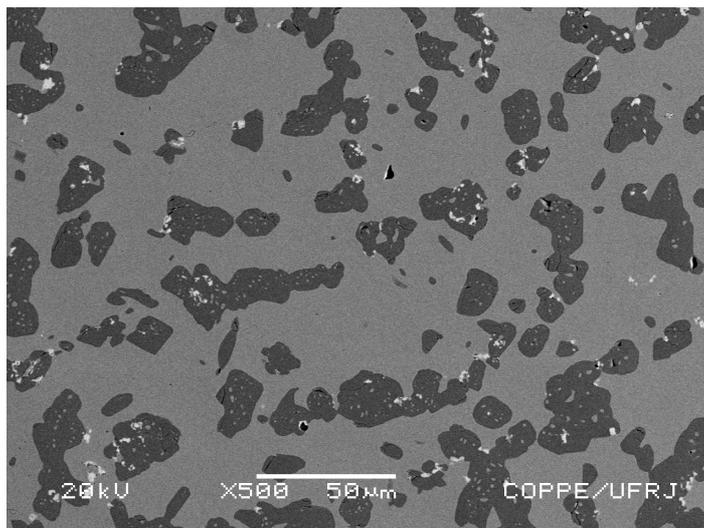


Figura 4.49. Região a meia espessura da amostra 8.

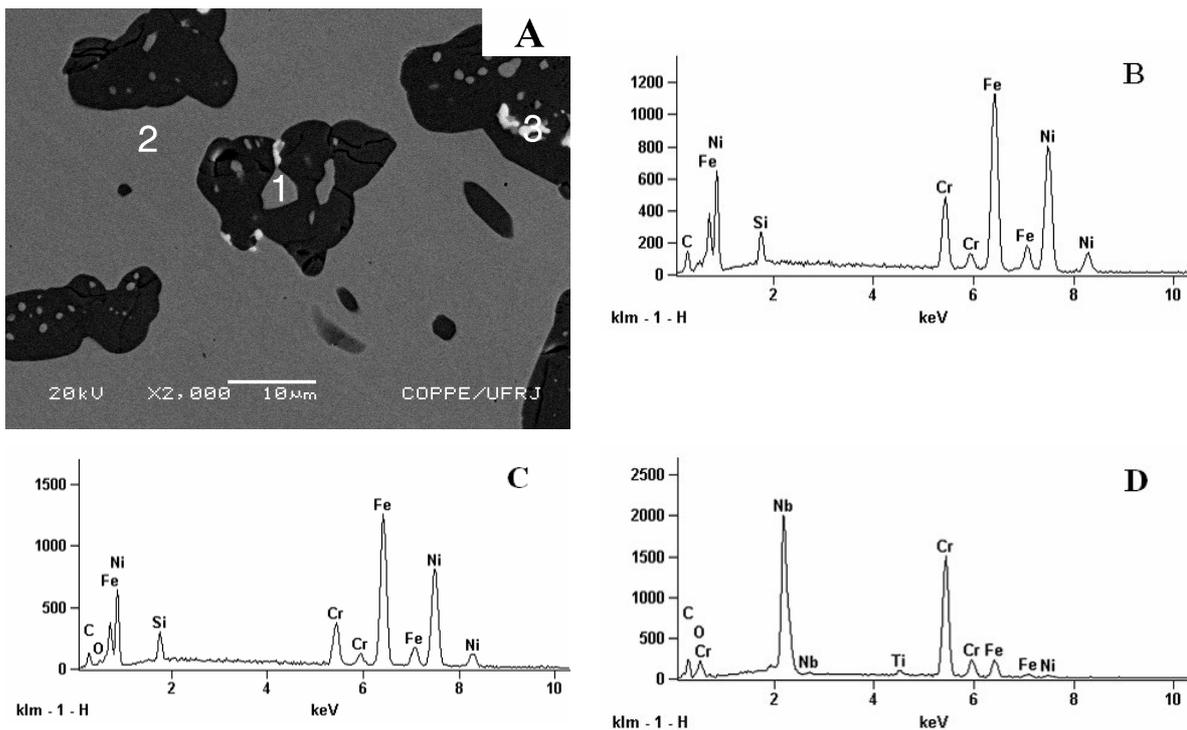


Figura 4.50 A) Imagem da região do centro de parede da amostra 8. B) EDS no interior do carbeto de cromo (1). C) EDS da matriz (2). D) EDS no carbeto de níbio (3).

### Região Externa

A fração volumétrica dos carbetos de cromo é menor do que na parede interna e que na região do centro de parede, Figura 4.51. Os precipitados mais claros revelam a presença da fase G.

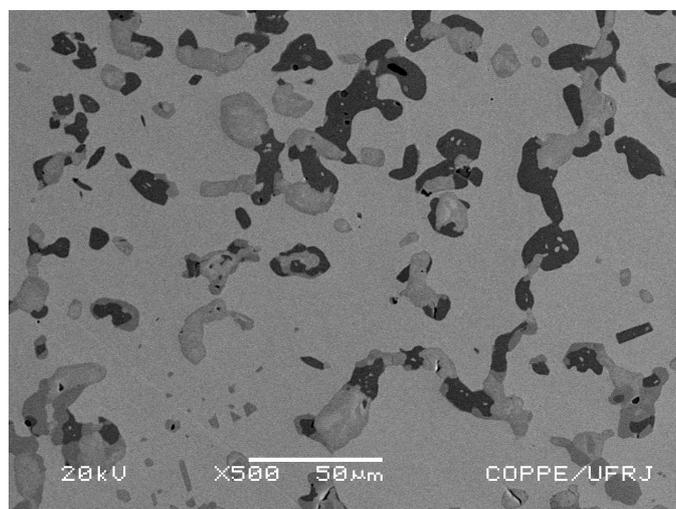


Figura 4.51. Carbeto de cromo acompanhado da fase G próximos a parede externa.

## Amostra 9

A amostra 9, exibe precipitados ricos em cromo e nióbio, Figura 4.52A. Os carbeto de cromo apresentam uma morfologia tipo escrita chinesa, Figura 4.52B.

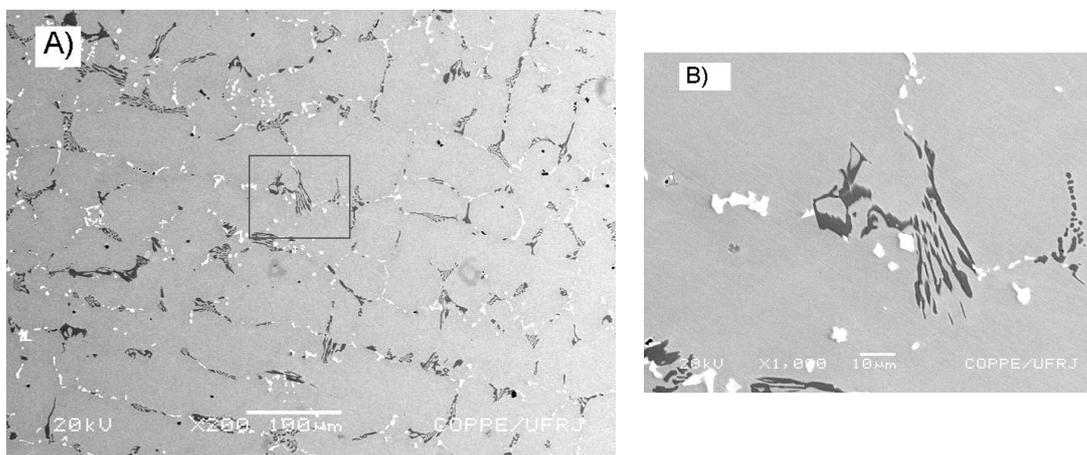


Figura 4.52. A) Carbeto de cromo e Nióbio precipitados numa amostra nova. B) Detalhe da zona demarcada na Figura 4.51A) com carbeto de cromo do tipo  $M_{23}C_6$ .

## 4.8. Análise dos carbeto de cromo por EBSD

A análise por difração de elétrons retroespalhados (EBSD, do inglês “Electron Backscattered Diffraction”) foi empregada com o objetivo de identificar as fases dos carbeto de cromo presentes nas amostras complementando a análise por EDS. Foram analisadas as regiões interna, externa e de transição de duas amostras com diferentes tempos de serviço.

### Amostra 2

#### Região interna

A região interna possui uma matriz austenítica, com a presença de precipitados do tipo  $M_7C_3$ , Figura 4.53.

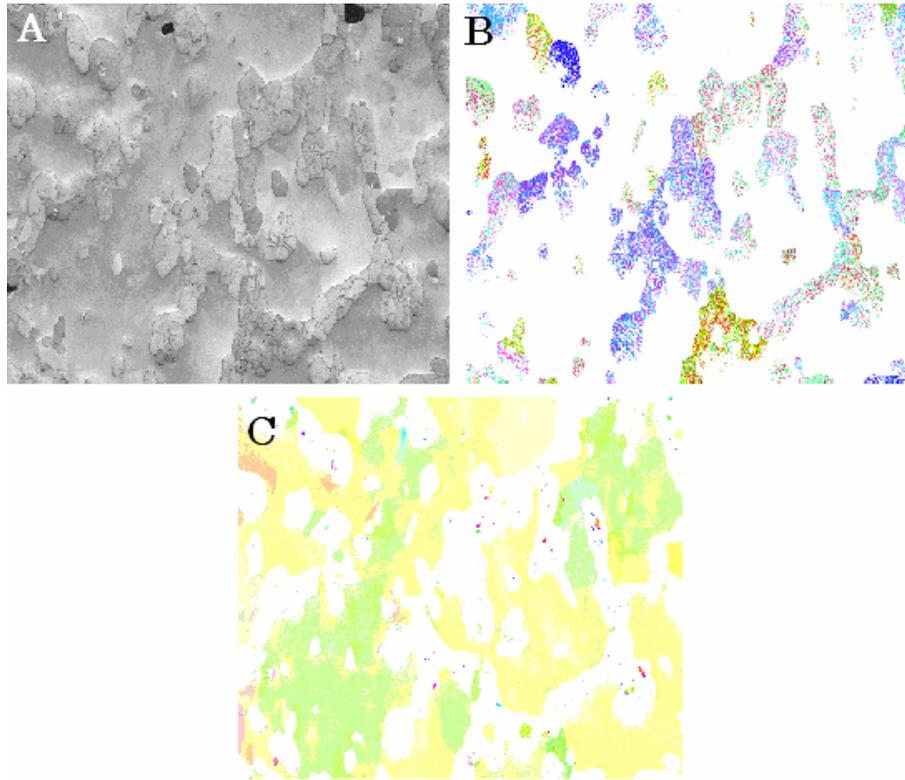


Figura 4.53. Região próxima a parede interna da amostra 2. A) MEV. B) Carbetos  $M_7C_7$ . C) Matriz austenítica.

#### Região de transição

A região de transição, situada a aproximadamente 2 mm da parede interna, apresenta uma matriz austenítica com a presença de precipitados  $M_7C_7$  e  $M_{23}C_6$ , Figura 4.54.

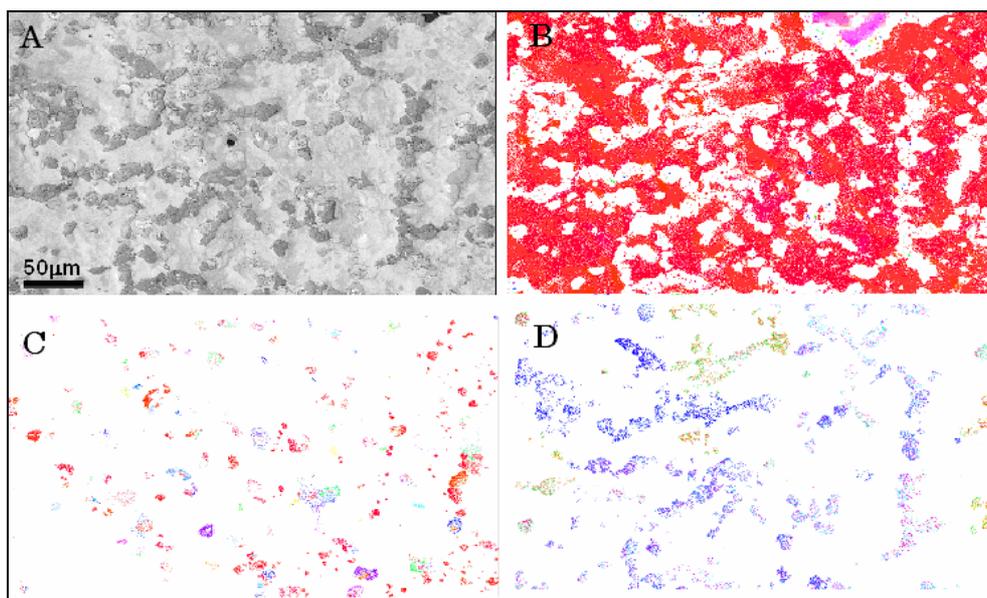


Figura 4.54. Região de transição da amostra 2 A) MEV. B) Matriz austenítica. C) Carbetos  $M_{23}C_6$ . D) Carbetos  $M_7C_7$ .

### Região externa

A região externa possui uma matriz austenítica com precipitados do tipo  $M_{23}C_6$ , Figura 4.55.

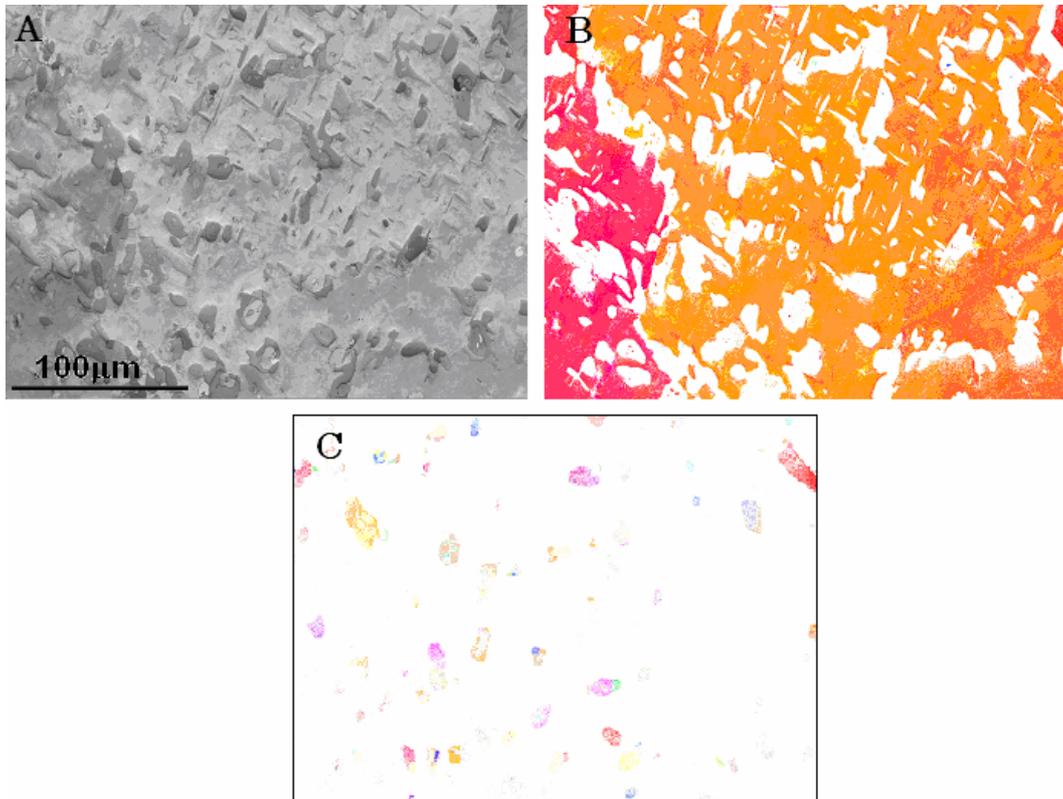


Figura 4.55. Região próxima a parede externa da amostra 7. A) MEV. B) Mapeamento da matriz, austenita. C) Cabetos de cromo  $M_{23}C_6$ , .

### Amostra 7

### Região interna

A região interna exibe matriz austenítica com grãos de diferentes planos cristalográficos. Os carbeto de cromo são do tipo  $M_7C_3$ , Figura 4.56.

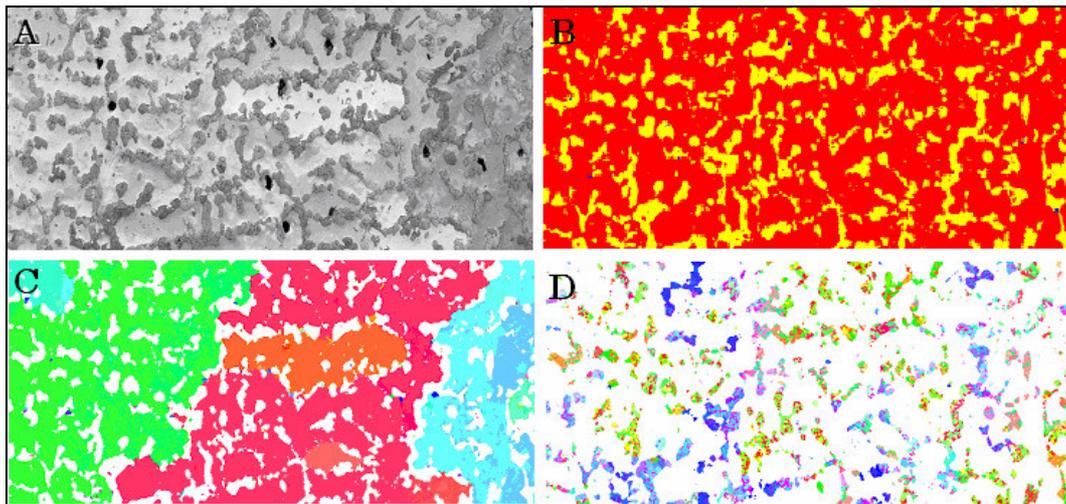


Figura 4.56. Região próxima a parede interna da amostra 7. A) MEV. B) Mapa de fase, matriz austenítica em vermelho. C) Matriz austenítica com grãos com diferentes orientações cristalográficas. D) Carbetos  $M_7C_3$ .

#### Região de transição

Na Figura 4.57.A é mostrado um detalhe da região de transição a aproximadamente 4,5mm da parede interna. Os carbeto  $M_7C_3$  aparecem em amarelo, enquanto os  $M_{23}C_6$  em azul, Figura 4.57B. A análise por difração de elétrons retroespalhados mostra que a matriz austenítica é do tipo cúbica de face centrada, os carbeto  $M_{23}C_6$  cúbica de face centrada e os carbeto  $M_7C_3$  hexagonal, Figura 4.58C, 4.58D e 4.58E respectivamente.

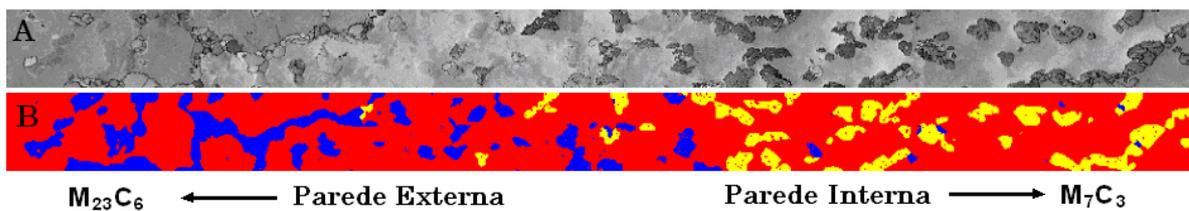


Figura 4.57. Região de transição da amostra 8. A) MEV da região de transição. B) Carbetos  $M_{23}C_6$  em azul, enquanto os  $M_7C_3$  em amarelo.

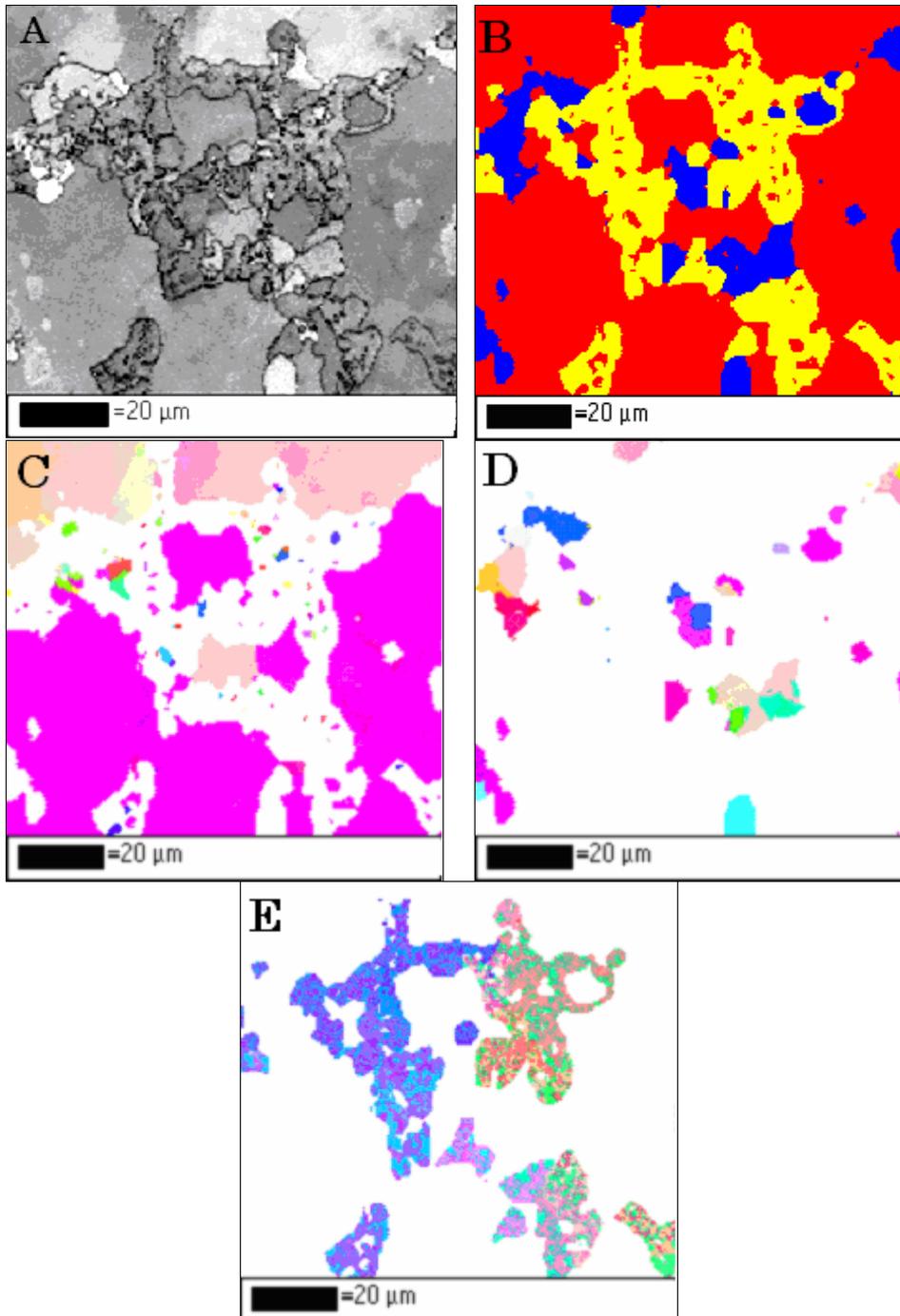


Figura 4.58. Região de transição da amostra 8. A) MEV. B) Mapa de fase. C) Austenita. D) Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>. E) Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>

## Região Externa

A figura 4.59 mostra que os carbeto de cromo na região externa são do tipo  $M_{23}C_6$  e que possuem a mesma orientação cristalográfica da matriz.

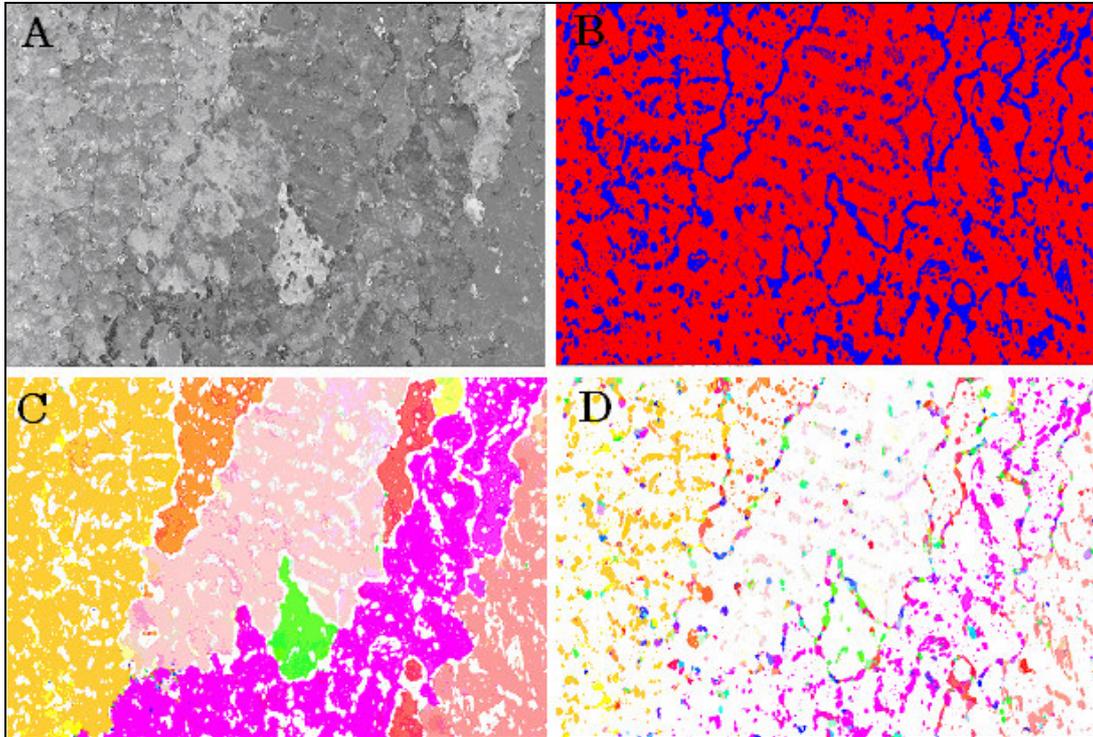


Figura 4.59. Região próxima a parede externa da amostra 7. A) MEV. B) Mapa de fase, matriz autênica em vermelho com carbeto  $M_{23}C_6$  em azul. C) Diferentes orientações cristalográfica da matriz. D) Carbeto  $M_{23}C_6$  coerentes com a matriz.

#### 4.9. Solução do Problema Inverso para o Momento Magnético Equivalente do Modelo de Dipolos

Foi implementado um modelo para cálculo dos momentos magnéticos para cada camada ao longo da espessura. As curvas das frações volumétricas dos carbeto de cromo das amostras foram comparadas com as curvas para os momentos magnéticos. O ajuste do modelo foi otimizado por um algoritmo genético. Buscou-se estabelecer uma comparação entre a carburização ao longo da espessura da amostra e o seu magnetismo.

##### Amostra 2

A Figura 4.60 faz uma comparação entre a fração volumétrica dos carbeto de cromo com os valores dos momentos dos dipolos magnéticos. No eixo horizontal tem-se a profundidade ao longo da espessura a partir da superfície externa, Os valores ajustados para o momento de dipolo magnético estão próximos aos da fração volumétrica para camadas menos profundas, divergindo para a região próximo a parede interna.

A diferença entre a densidade de campo magnético medida e o valor do modelo foi de  $10\mu\text{T}$ .

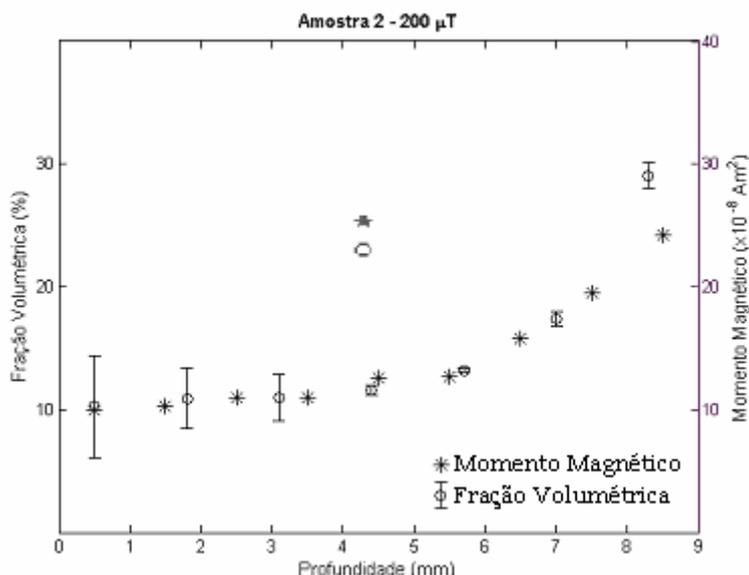


Figura 4.60. Comparação da fração volumétrica dos carbeto de cromo com os momentos de magnéticos para amostra 2.

### Amostra 3

Comparação entre a fração volumétrica dos carbeto de cromo com os valores dos momentos dos dipolos magnéticos, Figura 4.61. Não houve diferença entre a densidade de campo magnético medida e o valor do modelo.

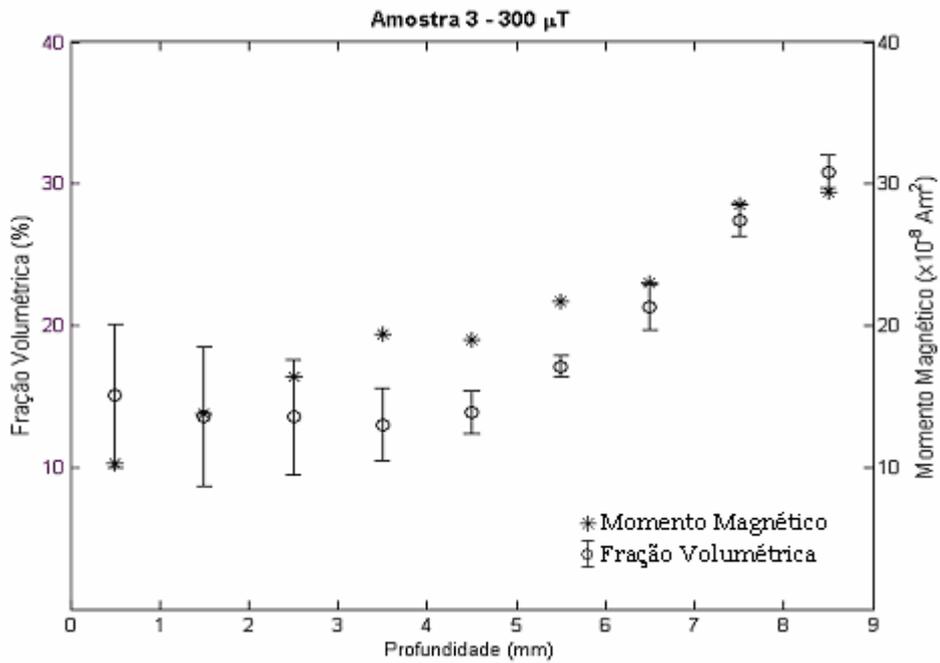


Figura 4.61. Comparação da fração volumétrica dos carbeto de cromo com os momentos de magnéticos para amostra 3.

### Amostra 4

A curva de momento magnético ajustada para a amostra subestima os valores da fração para todas as profundidades da amostra, Figura 4.62. Este erro é devido a uma incongruência entre a elevada fração volumétrica dos carbeto de cromo da amostra e a medida experimental da densidade de fluxo magnético.

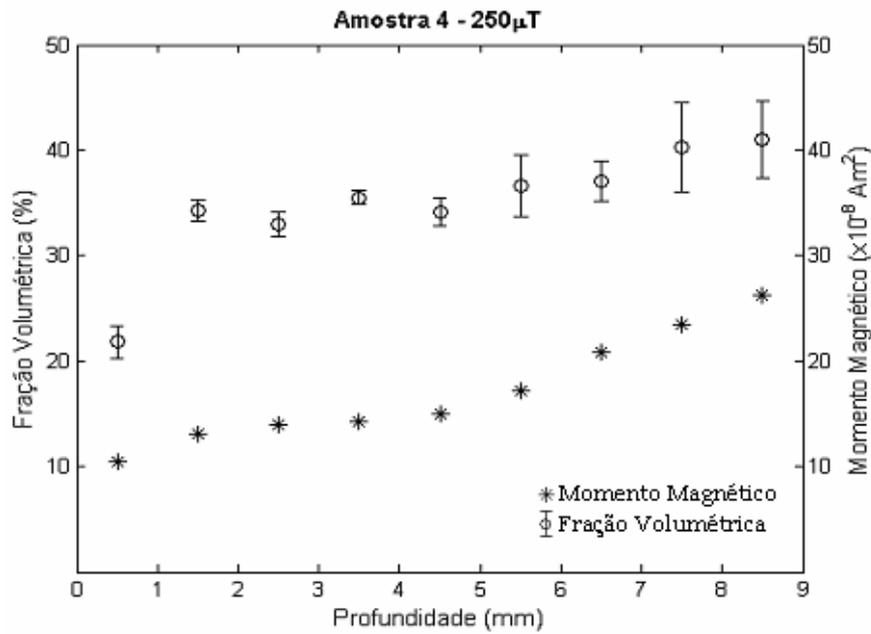


Figura 4.62. Comparação da fração volumétrica dos carbeto de cromo com os momentos de magnéticos para amostra 4.

#### Amostra 5

Comparação entre a fração volumétrica dos carbeto de cromo com os valores dos momentos dos dipolos magnéticos para a amostra 5, Figura 4.63. A diferença entre a densidade de campo magnético medida e o valor do modelo foi de 30 $\mu$ T.

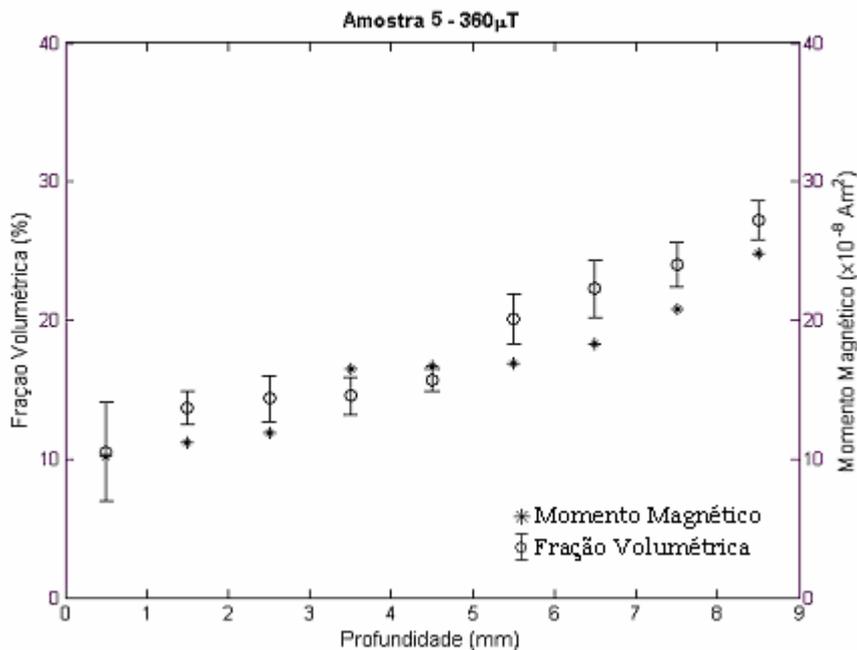


Figura 4.63. Comparação da fração volumétrica dos carbeto de cromo com os momentos de magnéticos para amostra 5.

## Amostra 6

Embora a diferença entre o valor da densidade de fluxo do campo magnético experimental e o ajustado pelo modelo tenha sido de  $9\mu\text{T}$ , os momentos magnéticos dos dipolos para as camadas menos profundas estão distantes dos valores das frações volumétricas para estas camadas. Contudo para as camadas mais profundas os valores encontrados estão próximos, Figura 4.64.

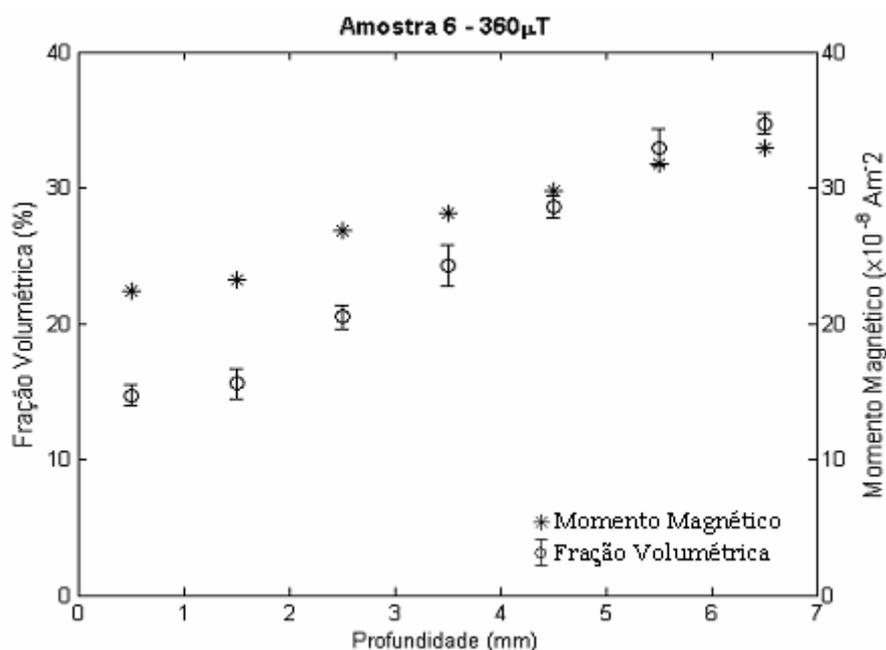


Figura 4.64. Comparação da fração volumétrica dos carbeto de cromo com os momentos de magnéticos para amostra 6.

## Amostra 7

O modelo conseguiu ajustar valores para os momentos magnéticos próximos aos obtidos para as frações volumétricas, Figura 4.65. A diferença entre os valores obtidos para o modelo e o experimental foi de  $5\mu\text{T}$ .

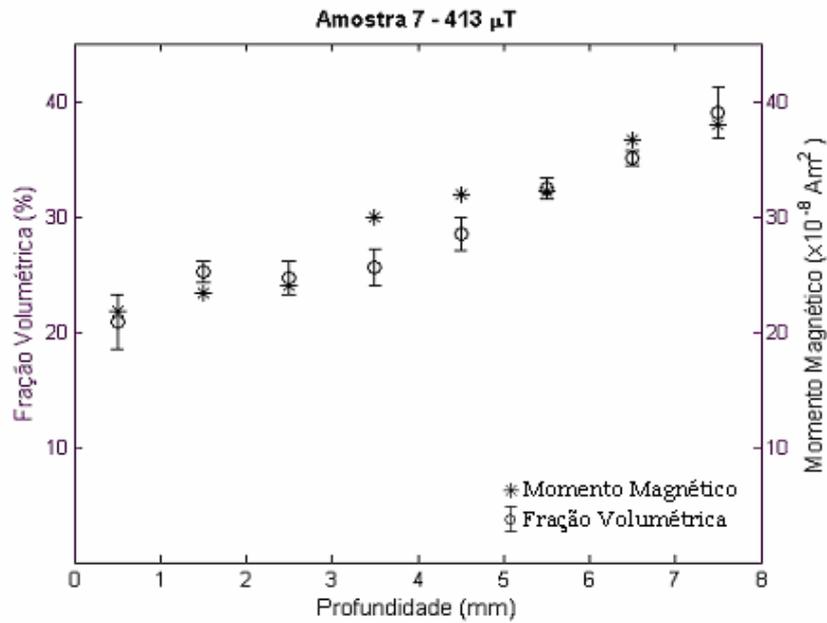


Figura 4.65. Comparação da fração volumétrica dos carbeto de cromo com os momentos de magnéticos para amostra 7.

#### Amostra 8

Comparação entre a fração volumétrica dos carbeto de cromo com os valores dos momentos dos dipolos magnéticos, para a amostra 8, Figura 4.66. A diferença entre a densidade de campo magnético medida e o valor do modelo foi de  $190 \mu\text{T}$ .

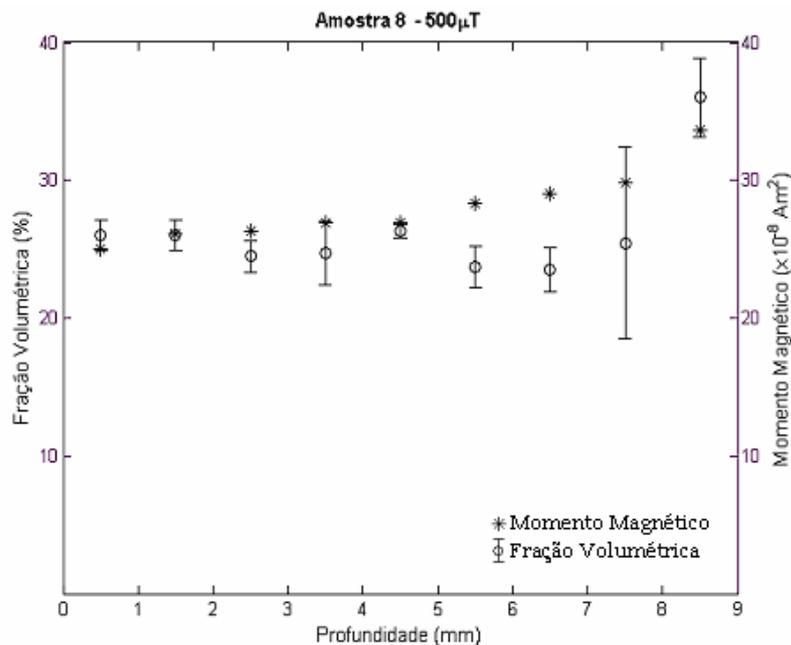


Figura 4.66. Comparação da fração volumétrica dos carbeto de cromo com os momentos de magnéticos para amostra 8.

## 5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo são comparadas as medidas de densidade de fluxo magnético nos corpos de provas com as análises obtidas com técnicas de caracterização de materiais convencionais usadas neste trabalho. Também é feita uma comparação entre os resultados obtidos com o modelo para cálculo dos momentos de dipolos magnéticos e as curvas de fração volumétrica dos carbetos de cromo presentes nas amostras.

As medidas de densidade de fluxo magnético mostradas nas Figuras 4.1 a 4.4 demonstram que os corpos de prova são magneticamente diferentes. Os corpos de prova exibiram medidas de fluxo magnético proporcionais ao seu tempo de operação, sendo o número 1 o que apresentou a menor magnetização e o 3 a maior. A varredura do corpo de prova 1 exibe medidas de densidade de fluxo magnético semelhante ao corpo de prova 4 que tem a condição de novo. A relação entre o tempo de serviço e a magnetização da amostra está em concordância com os resultados obtidos por Biehl (2002).

A comparação das medidas pontuais de densidade de fluxo magnético com a curva de fração volumétrica dos carbetos de cromo ao longo da espessura da amostra demonstrou que as amostras mais carburizadas apresentaram valores maiores. A utilização da área sob a curva da fração volumétrica dos carbetos de cromo para comparação com os valores de densidade de fluxo magnético, Figura 4.14, mostram claramente que há uma relação linear entre a quantidade de carbetos de cromo e a magnetização da amostra. Das oito amostras retiradas de serviço a única em que não houve uma relação entre a fração volumétrica e a medida de densidade de fluxo pontual foi a de número 4. Na amostra 4 a fração volumétrica é muito alta ao longo de toda a espessura, e o mapeamento da densidade de fluxo na sua superfície apresenta um comportamento de grandes variações em torno do ponto escolhido. O valor de densidade de fluxo magnético foi semelhante ao que seria numa amostra moderadamente carburizada. Uma forma para evitar que este fato ocorra seria utilizar um procedimento de inspeção onde os valores medidos ao redor do ponto sejam também levados em conta. Desta forma um ponto com densidade de fluxo pequena circundado por outros pontos com medidas muito maiores deve ser objeto de maior atenção.

Houve concordância entre a análise qualitativa da morfologia e da fração dos carbetos de cromo das amostras com as medidas de densidade de fluxo magnético. A

amostra 1 apresenta uma microestrutura típica de materiais envelhecidos. Os carbeto de cromo são finos e alongados, havendo pouca variação de sua morfologia ao longo da espessura de parede, Figura 4.15. Pelos critérios de classificação adotados, o grau de carburização seria leve ou inexistente. A medida da densidade de fluxo magnético ( $20\mu\text{T}$ ) nesta amostra foi a menor dentre todas estando de acordo com a avaliação por microscopia ótica.

A amostra dois apresenta carbeto coalescidos na região próxima à parede interna indicando carburização ao longo da espessura de parede e uma redução na quantidade dos carbeto precipitados, Figura 4.16. A classificação do grau de carburização desta amostra é de moderada. A medida da densidade de fluxo magnético ( $200\mu\text{T}$ ) foi superior à obtida na amostra um, mostrando já haver uma diferenciação na magnetização dos materiais.

A técnica de difração de elétrons retroespalhados foi utilizada na amostra dois para análise das fases dos carbeto de cromo presentes nas regiões interna, externa e na transição entre a camada carburizada e o restante da espessura. A Figura 4.53 mostra que na região interna onde a fração volumétrica dos carbeto de cromo é maior, os carbeto são do tipo  $\text{M}_7\text{C}_3$  e matriz continua austenítica. Enquanto que na região próxima a parede externa, para as duas amostras analisadas, os carbeto são do tipo  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  e a matriz é também austenítica, Figura 4.55. Este resultados são coerentes com os obtidos por outros pesquisadores que usaram a técnica de difração de raios X (STEVENS, 2001).

A amostra três, Figura 4.17, embora classificada como moderada diferencia-se da anterior por exibir carbeto pipocas ( $\text{M}_7\text{C}_3$ ) indicando maior grau de carburização. A medida da densidade de fluxo magnético ( $300\mu\text{T}$ ) também é superior a das amostras um e dois. Cabe ressaltar que a especial atenção dada aos “carbeto pipocas” deve-se aos critérios adotados por Silveira (2002), que serviram de base para este trabalho, onde este tipo de morfologia esta associada a um estado de carburização avançado.

A amostra quatro apresenta grande quantidade de “carbeto pipocas” ao longo de toda a sua espessura, indicando estar severamente carburizada, Figura 4.18. A medida da densidade de fluxo magnético foi baixa ( $250\mu\text{T}$ ) e inferior a obtida na amostra três, havendo uma descontinuidade na relação do grau de carburização com os valores medidos.

A amostra oito foi classificada como severamente carburizada, apresentando carbeto pipocas ao longo de toda a sua espessura, Figura 4.22. A medida da densidade de fluxo magnético ( $500\mu\text{T}$ ) é coerente com o seu estado de carburização, sendo a amostra de maior leitura. Comparando com as metalografias da amostra quatro, os carbeto de cromo nos primeiros 3 mm a partir da superfície interna são

menos coalescidos, para o restante da espessura as amostras são morfologicamente semelhantes.

As amostras cinco e seis apresentaram o mesmo valor de densidade de fluxo magnético ( $360\mu\text{T}$ ) e foram classificadas como moderadamente carburizadas. Na amostra seis a camada correspondente aos carbeto pipocas ( $\text{M}_7\text{C}_3$ ) vai até a profundidade de 2,5 mm, Figura 4.20, enquanto que para a amostra cinco esta camada é um pouco mais larga, aproximadamente 3,5 mm, Figura 4.19. As amostras são bem semelhantes no tocante a quantidade de precipitados não sendo possível diferenciá-las pelas metalografias. Um fato a ser observado é que a amostra cinco, mais carburizada, tem 9 mm de espessura, enquanto a amostra seis tem 7 mm, isto explica a coincidência no valor de densidade de fluxo magnético medido.

A amostra sete foi classificada como severamente carburizada os “carbeto pipocas” são vistos até a profundidade de 4 mm contados a partir da parede interna, a espessura de parede restante esta densamente povoada de carbeto, Figura 4.21. A amostra possui espessura de parede de 7,5 mm e apresentou a segunda maior leitura de densidade de campo magnético ( $413\mu\text{T}$ ). A análise por EBSD, a exemplo da amostra dois, mostra que os carbeto de cromo  $\text{M}_7\text{C}_3$  ocupam a região próxima a parede interna, enquanto os  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  a região próximo a parede externa, figuras 4.56 e 4.59 respectivamente. Na região de transição, que varia de profundidade dentro da espessura da amostra em função da carburização, podem-se encontrar os dois tipos de carbeto de cromo. As Figuras 4.57 e 4.58 mostram que os carbeto “pipocas”, são na verdade carbeto de cromo do tipo  $\text{M}_7\text{C}_3$ .

Os resultados obtidos por MEV corroboram os da microscopia ótica e embora seja possível fazer uma análise detalhada de elementos por EDS, o cerne do problema do ponto de vista dos ensaios não destrutivos, é reconhecer como varia a morfologia e a fração volumétrica dos carbeto de cromo relacionando com as medidas de densidade de fluxo magnético.

Na amostra um foram encontrados carbeto de cromo ( $\text{M}_{23}\text{C}_6$ ) precipitados nos contornos das dentritas, carbeto de nióbio ( $\text{NbC}$ ) e uma fase rica em nióbio e silício provavelmente a G ( $\text{Ni}_{16}\text{Nb}_7\text{Si}_6$ ) ao longo de toda a espessura, Figuras 4.24 e 4.25. Os carbeto de cromo apresentam a forma de escrita chinesa indicando não haver carburização. A presença da fase G é um indicativo de que o material esta envelhecido. A morfologia dos carbeto de cromo é semelhante aos encontrados na amostra nove (nova). Nas demais amostras a região próxima a parede interna apresenta carbeto de cromo coalescidos indicando já haver carburização instalada.

Na amostra dois os carbeto de cromo apresentam um aspecto arredondado na região interna da amostra, a quantidade de carbeto diminui no centro de parede

Figura 4.30. Na Figura 4.31 uma análise por EDS em linha tentou identificar o empobrecimento de cromo na matriz na vizinhança de um carbeto de cromo, mas o resultado foi negativo. A linha referente ao elemento cromo é estável na matriz elevando-se quando no carbeto de cromo. Na região externa os carbetos de cromo não aparentam carburização, pois sua aparência é fina e alongada. Análise semelhante pode ser feita da amostra três, onde é visível o coalescimento dos carbetos na região interna, Figura 4.34, com uma mudança da morfologia que se torna semelhante a escrita chinesa próximo as regiões central e externa. As amostras cinco e seis também consideradas moderadamente carburizadas seguiram o mesmo padrão das amostras dois e três nas regiões internas e central, mas na região externa os carbetos de cromo estão maiores.

A amostra quatro apresenta uma grande quantidade de carbetos pipoca ( $M_7C_3$ ) na região interna Figura 4.36. Na região do centro de parede o número de carbetos diminui, mas a sua fração volumétrica continua alta, sendo os carbetos do tipo “pipoca”, Figura 4.37. Na região externa observa-se que os carbetos de cromo estão menores indicando uma redução na carburização, Figura 4.38.

As amostras sete e oito que foram classificadas como severamente carburizadas pela análise por microscopia ótica e apresentaram resultados semelhantes nas três regiões analisadas por MEV, Os carbetos de cromo estão coalescidos e presentes em grande quantidade ao longo de toda a espessura das amostras. Na região interna até o centro de parede podem ser vistos pequenos carbetos de nióbio junto aos de cromo. Na região externa os carbetos de nióbio não são mais vistos.

O algoritmo genético conseguiu ajustar curvas com perfis semelhantes aos das frações volumétricas, sobretudo nas camadas mais externas. Nas camadas mais profundas os valores ajustados foram superiores, tendendo a superestimar as frações volumétricas. As amostras quatro e oito, mais carburizadas, apresentaram os maiores erros nos valores de densidade de fluxo magnético ajustado pelo modelo, isto porque a distribuição da fração dos carbetos de cromo difere do padrão de decaimento contínuo ao longo da espessura. Para a amostra oito, por estar severamente carburizada, apresentou alta fração volumétrica, mas pouca variação ao longo da parede e o modelo não foi capaz de ajustar um valor de densidade de campo compatível com o experimental. Provavelmente porque o modelo proposto trabalha com uma quantidade fixa e igual de dipolos equivalentes para todas as camadas de todas as amostras, trabalhando apenas a sua intensidade, o que proporcionou pouca flexibilidade para prever situações de amostras com momentos magnéticos maiores nas camadas mais externas. Contudo a curva ajustada para a amostra oito tem uma

distribuição dos momentos de dipolos magnéticos semelhantes a da fração volumétrica.

A princípio o erro obtido no ajuste da fração volumétrica da amostra quatro não foi devido ao modelo, mas sim a uma deficiência do método experimental onde o valor de densidade de campo fugiu do padrão que vinha sendo seguido nas demais amostras. O ajuste foi feito para um valor de densidade de campo magnético de  $250\mu\text{T}$ , o que pelo gráfico da Figura 4.62 deveria apresentar uma área da curva da fração volumétrica de aproximadamente 120 unidades.

O modelo conseguiu fazer ajustes com baixos erros na determinação da densidade de fluxo magnético para as amostras dois, três, cinco e oito. Os valores dos momentos magnéticos para estas amostras têm um perfil de distribuição semelhante aos das frações volumétricas em vários pontos ao longo da espessura do tubo.

## 6. CONCLUSÕES

Foi desenvolvida uma sonda, baseada em um sensor de magnetoresistência gigante (GMR), com sensibilidade suficiente para medir a densidade de fluxo magnético na superfície de tubos HP, sendo capaz de distinguir amostras com diferentes graus de carburização.

Foi estabelecida uma relação linear entre a área sob a curva da fração volumétrica dos carbeto de cromo e a densidade de fluxo magnético medida na superfície externa da amostra.

A análise por EBSD mostrou que os carbeto de cromo na região carburizada eram do tipo  $M_7C_3$ . Na região de transição foram encontrados carbeto de cromo  $M_{23}C_6$  e  $M_7C_3$ , na região ainda não atingida pela carburização os carbeto de cromo eram do tipo  $M_{23}C_6$ .

De forma a tornar quantitativo o ensaio desenvolvido, a magnetização do material foi modelada através de múltiplos dipolos equivalentes. Uma técnica para solução do problema inverso dos momentos magnéticos dos dipolos foi desenvolvida baseada em um algoritmo genético. Os momentos magnéticos do modelo obtidos ao longo da espessura produziram curvas com perfis semelhantes às das frações volumétricas dos carbeto de cromo.

Os resultados obtidos indicam o potencial do método não destrutivo para determinação da evolução da fração volumétrica dos carbeto de cromo ao longo da espessura.

## **7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Para futuros trabalhos de pesquisa a cerca do tema da inspeção não-destrutivas de tubos de serpentinas de pirólise segue algumas sugestões:

Aperfeiçoamento do sensor desenvolvido utilizando bobinas de indução no lugar de imãs permanente. Este mudança possibilitaria um controle sobre a profundidade da leitura a ser feita e ajustes de calibração;

Aprimoramento do modelo para o problema inverso dos momentos magnéticos dos dipolos equivalentes estabelecendo uma comparação com uma fração volumétrica equivalente destes dipolos; Desenvolvimento de um procedimento prático de inspeção para tubos de serpentina de fornos de pirólise.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABB, ABB LUMMUS Heat Transfer; ABB Technical Specification TS-BA-1.1.5 rev. 11; 1999.

ALMEIDA L.H., RIBEIRO A.F., LE MAY I., 2003, "Microstrutural Characterization of Modified 25Cr-35Ni Centrifugally Cast Steel Furnace Tubes", *Materials Characterization*, v. 49, pp. 219-229.

ASNT – American Society for Nondestructive Testing, *Nondestructive Testing Handbook – Eletromagnetic Testing*, 3 ed., Columbus, ASNT.

ASTM - American Society for Testing of Materials; Standard Specification ASTM - A 297 / A 297M - 97 (Reapproved 2003); Steel Castings, Iron-Chromium and Iron-Chromium-Nickel, Heat Resistant, for General Application; 2003.

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

BERGERON, M. P., MAHARAJ, E., MCCALL, T. F., 1999, *A Low Coking Environment for Pyrolysis Furnaces: CoatAlloy*, AIChE Spring Natinal Meeting, Houston, Texas.

BEZERRA, A.F., 1985, "Danos Acumulados em Serviço por Tubulações de Fornos de Reforma e Pirólise". *4o Simpósio Brasileiro Sobre Tubulações e Vasos de Pressão*, Salvador.

BIEHL, L.V., 2002, *Estudo da Carburização de Tubos de Ligas de Fe-Cr-Ni Aplicadas em Fornos de Pirólise*. Tese de D.Sc., PPGEM / UFRGS, Rio Grande do Sul, RS, Brasil .

BRUCK, U. V. D., SCHILLMOLER, C. M., 1985, "Selecting High Performance Castings for Petrochemical Furnaces": *International Corrosion Forum 58: NACE Publications Dept*, Boston, Massachusetts.

DIEHL, W. W. " Redução do Coque Catalítico em Fornos de Etano da Copesul" , CARBUCCOAT, Porto Alegre, 2004.

FRANCESCHETTI, G. " Princípios do Processo dos Fornos de Pirólise: Uma Visão para Não Especialistas" CARBUCCOAT, Porto Alegre, 2004.

FERRETI, C., 2002, " Avaliação da Utilização de Sensores Magnéticos para Determinação de Cementação em Lgas HP40." Dissertação de M.Sc., PPGEM/UFRGS; Porto Alegre, RS, Brasil.

GABRIELE, P. Di, STOOTT, F. H., BERNSTEIS, J. R., LIU, Z. "Characterization of Several Nickel-Based Alloys in Metal Dusting Environments". *Journal of Corrosion Science and Engineering*, v. 6, pp. H009.

GRABKE H.J., WOLF I., 1987, "Carburization and Oxidation", *Materials Science and Engineering*, v. 87, pp. 23-33

GRABKE, H. J., "Corrosion by Carbonaceous Gases, Carburization and Metal Dusting, and Methods of Prevention", *Material at High Temperatures*, v. 17, pp. 483 – 487.

GUAN K., Xu, H., WANG Z., 2005, "Analysis of Failed Ethylene Cracking Tubes" , *Engineering Failure Analysis*, vol. 12, pp 420–431.

HENDRIX D. E., 1998, "Comparative Performance of Six Cast Tube Alloys in an Ethylene Pyrolysis Test Heater". *NACE International Corrosion 98 Conference*, San Diego, California, USA.

HOLLAND, M. L., BRUYN H. J., 1996, "Metal Dusting Failures in Methane Reforming Plant". *International Journal of Pressure Vessels & Piping*, v. 66, pp.125 -133.

HKL, 2006. "Phase identification of carbide and nitride precipitates in a ferritic stainless steel." Extraído de <http://www.hkltechnology.com/data/0-steel-ppts.pdf> em 20/10/2006.

JILES, D., "Introduction to Magnetism and Magnetic Materials." 2<sup>nd</sup> edition, Chapman & Hall, 1998.

LIU G.R., HAN X., OHYOSHI T. "Computational Inverse Technique for Material Characterization Using Dynamic Response". *International Journal of Society of Material Engineer Resource of Japan*, vol 10, No. 1, 2002, pp 26-33.

MAJUNDAR A. K., BLANCHENHAGEN P., 1984, "Magnetic Phase Diagram of Fe<sub>80-x</sub>Cr<sub>20</sub>(10≤x≤ 30) Alloys". *Physical Review B*, vol. 29, n° 7, pp 4079 – 4085.

MOREIRA M.F., SILVEIRA T.L. da, DE ALMEIDA L.H., 2002, "Carburização de Ligas Resistentes ao Calor em Atmosfera Composta por Hidrogênio e Metano". 6<sup>o</sup> COTEQ, Agosto.

NUNES F.C., 2005, *Alteração da Microestrutura e das Propriedades Mecânicas pela Adição de Ítrio em Aços Inoxidáveis do Tipo HP-Modificado Fundidos por Centrifugação*. Tese de D. Sc, COPPE/ UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

PARKS S. B., SCHILLMOLLER C. M., 1996, " Use Alloys to Improve Ethylene Production" . *Petrochemical Developments*.

REITZ J.R., MILFORD F.J., CHRISTY R.W., "Foundations of Electromagnetic Theory", 4<sup>th</sup> ed., Reading, MA, Addison Wesley, 1993, pp 210.

RIPKA P., TONDRA M., STOKES J., BEECH R., 1999, "AC-driven AMR and GMR Magnetoresistors", *Sensors and Actuators*, v. 76, pp. 225-230.

SANTOS, S. F., 2004, *Desenvolvimento de Métodos para a Avaliação da Carburização em Serpentinhas de Fornos de Pirólise Fabricadas em Aços HP*. Projeto de Final de Curso, Faculdade de Engenharia Souza Marques, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

SILVA, I.C., BRUNO, A.C.O., REBELLO, J.M.A., DA SILVA, R.S., SILVEIRA, T.F. da, 2006, "Characterization of Carburization of HP Steels by Nondestructive Magnetic Test", *NDT&E International*, v. 39, (Mar), pp. 569-577.

SILVEIRA, T. F. da, 2002, *Carburização em Tubos de Aço Inoxidável Austenítico da Família HP Fundidos por Centrifugação*. Tese de M.Sc., COPPE/ UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

SOARES G.D.A., DE ALMEIDA L.H., SILVEIRA T.L. da, LE MAY I., 1992, “Niobium Additions in HP Heat-Resistant Cast Stainless Steels”, *Materials Characterization*, v.29, pp. 387-396.

SPINOSA C.C., MARENGO J.A., RUCH M.C., GARCÍA J.O., 2003, “Desarrollo de un Equipo para la Evaluación de Variaciones de Conductividad por Reluctancia Magnética”. In: *Proceedings of the third Pan American Conference for Non Destructive Testing*, Rio de Janeiro.

STEVENS K.J., PARBHU A., SOLTIS J., STUART D., 2003, “Magnetic force microscopy of a Carburized Ethylene Pyrolysis Tube”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 36, pp. 164–168.

STEVENS K.J., TACK A.J., THOMAS C.W., STEWART D., 2001, “Through-wall Carburization Detection in Ethylene Pyrolysis Tubes”, *Journal of Physics*, v. 34, pp. 814-822.

STEVENS K.J., TROMPETTER W.J., 2004, “Calibration of Eddy Current Carburization Measurements in Ethylene Production Tubes Using Ion Beam Analysis”, *Journal of Physics*, v. 37, pp. 501-509.

THAM, C.M., 2003, “Pyrolysis Furnance”. Extraído de <http://kolmetz.com/pdf/Pyrolysis-Furnace-Rev-1.pdf#search=%22Tham%20%20%22Pyrolysis%20Furnace%22%22> em 10/04/2004.

TOH, C.H., MUNROE P.R., YOUNG D.J. 2002, “Metal Dusting of Fe–Cr and Fe–Ni–Cr Alloys under Cyclic Conditions” , *Oxidation of Metals*, Vol. 58, Nos. 1/2, pp 1-21.

UL-HAMID A, TAWANCY H. M., MOHAMMED A. I., ABBAS N. M., 2006, “Failure Analysis of Furnace Radiant Tubes Exposed to Excessive Temperature”, *Engineering Failure Analysis*, 13, pp 1005–1021

XU Y.G., LIUG.R. and WU Z.P., “A Novel Hybrid Genetic Algorithm Using Local Optimizer Based on Heuristic Pattern Move.” *Applied Artificial Intelligence*, vol. 15, pp 601-631, 2001.

YARDLEY V.A., 2003, *magnetic Detection of Microestrutural Changes in Power Plant Steels*. Ph.D. dissertation, University of Cambridge, Cambridge, UK.

# APÊNDICE

# Characterization of carburization of HP steels by non destructive magnetic testing

I.C. da Silva<sup>a,\*</sup>, R.S. da Silva<sup>a</sup>, J.M.A. Rebello<sup>a</sup>, A.C. Bruno<sup>b</sup>, T.F. Silveira<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Federal University of Rio de Janeiro, Cidade universitria PO 68505, Rio de Janeiro, Brazil

<sup>b</sup>Physics Department, Pontifical Catholic University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 22451-900, Brazil

<sup>c</sup>Tito Silveira Engenharia Consultoria, Brazil

Received 3 January 2006; received in revised form 20 March 2006; accepted 22 March 2006

Available online 23 May 2006

## Abstract

In this work, the magnetic measurement technique was explored to classify 13 samples of HP tubes, as their magnetic properties are altered by carburization. The results were validated by comparison of those obtained by optical microscopy and by electronic scanning microscopy for the volumetric fraction of chromium carbides. A probe based on a giant magnetoresistive sensor (GMR) developed to execute this work, confirms the potential of this technique as an effective and simple tool to monitor carburization in serpentines of pyrolysis furnaces since it was possible to establish a correlation between the non destructive magnetic response and the volumetric fraction of chromium carbides.

© 2006 Elsevier Ltd. All rights reserved.

*Keywords:* Carburization; Non destructive magnetic test; HP steels

## 1. Introduction

Pyrolysis furnaces, in the petrochemical industry, are used for ethylene production by thermal cracking of hydrocarbons such as naphtha and ethane in the presence of steam. During the cracking process the serpentine tubes of these furnaces suffer carburization, causing metallurgical alterations and brittleness, therefore affecting their reliability and reducing their useful life [1,2]. Consequently there is a demand for nondestructive testing (NDT) to evaluate the state of these tubes in terms of carburization. The work here discusses the magnetic-response method, since the magnetic properties of HP steel are altered by carburization [3–6]. The method was applied on test specimens representing serpentines in mint condition and on samples taken from furnaces where they had been subjected to distinct conditions and after different operational lengths of time.

## 2. Background

Temperatures required for the cracking process in a pyrolysis furnace give rise to surface temperatures greater than 1000 °C in determined regions of the serpentines. Such conditions, together with the nature of present fluid, facilitate the diffusion of carbon in the tubes through the internal surface, causing the detrimental effects known as carburization. The carbon, for carburization, comes from reactions involving carbon-rich gases that are present in the serpentines. Its access into the alloy takes place through the superficial protective oxide layer that forms on the tubes during operation. In the absence of a continuous protective oxide layer, the carbon, which is generated by the reactions involving the gases in the process, reacts with chromium and, on a lesser scale, with the other alloying elements, forming a superficial layer of carbides. Due to the high atomic mobility of carbon in these layers, it penetrates into the alloy, causing precipitation into the tube wall [1,2,7].

The level of carburization can be determined by the volumetric fraction of chromium carbides formed and by their distribution within the thickness of the walls of the

\*Corresponding author. Tel.: +55 21 22901544;  
fax: +55 21 22901544x235.

E-mail address: [ivanco@metalmat.ufrj.edu.br](mailto:ivanco@metalmat.ufrj.edu.br) (I.C. da Silva).

tube. This distribution depends on the relation between the velocity of penetration of carbon through the protective oxide layers that covers the internal surface and the rate of diffusion of this element through the matrix and the interdendritic boundaries of the material. When the penetration of carbon is hindered by the oxide layers, its percentage content along the thickness of tube varies smoothly. On the contrary, the carburization is controlled by diffusion, that yields to a significant gradient in the volumetric fraction of the precipitated carbides penetrating into the thickness of the wall [1,2].

Carbon reacts with the alloying elements producing various precipitation phases. On the internal surface of the tubes, the majority of the carbides are of the  $M_7C_3$  [8] type but as the depth increases, the carbides change to  $M_{23}C_6$ . So, while the alloy carburizes, it loses its alloying elements in the form of carbides, and therefore becomes more susceptible to corrosion [7]. The carburization also endangers the mechanical properties of the material, reducing its rupture stress and its ductility, as well as severely reducing its weldability [1,2,9].

HP steel, when not carburized, is paramagnetic and has an austenitic microstructure, but as the intensity of carburization increases it gradually becomes ferromagnetic, due to the loss of chromium from the matrix in form of chromium-carbide precipitation [6,10,11]. Carburization increases the magnetic permeability [12], yielding to a magnetic properties gradient through the thickness of the tube wall. From the point of view of the theory of magnetic dipoles, the specimen as cast is paramagnetic, that is to say, its magnetic dipoles do not have a preferential orientation when they are subjected to a magnetic field, and the magnetic force is void. By carburization the magnetic dipoles start to exhibit a preferential orientation typical for ferromagnetic materials. The number of dipoles decreases from the deeper layers near the internal surface of the tubes in the direction of the external layers.

The measurement of magnetic response is made on the external surface of the tube and corresponds to the sum of the moments of the magnetic dipoles existing within a determined volume of material, and can be represented by

$$B_x = B_a + \frac{(\mu_1/\mu_0) - 1}{(\mu_1/\mu_0) + 2} \times B_a \rho^3 \left\{ \frac{2(x - x_0)^2 - (y - y_0)^2 - (z - z_0)^2}{[(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2 + (z - z_0)^2]^{5/2}} \right\}, \quad (1)$$

where  $B_x$  is a component of the field measured in the direction  $x$  parallel to the surface of the sample,  $B_a$  is the density of the field applied to the material,  $\mu$  and  $\mu_0$  are, respectively, the magnetic permeability of the sample and of air,  $x, y, z$  are the coordinates of the point where the measurement is made, and  $x_0, y_0$  and  $z_0$  are the coordinates of origin.

### 3. Materials

Inspections were made on 13 specimens manufactured in HP steel, new or taken from different pyrolysis furnaces, presenting different levels of carburization. Table 1 shows the number of operating hours each sample had undergone. Measurements of the magnetic response were made at every 20 mm along the perimeter of different thicknesses of the test specimens.

An optical microscope (OM) took up images from various regions of the test specimens. Three samples with different levels of carburization, according to the metallographic qualitative method, were selected and images, using a scanning electron microscope (SEM), were made. From these images the volumetric fraction of the chromium carbides was calculated, after which the results obtained from the measurement of magnetic response were normalized that yields to a new criteria of classification from carburization point of view.

### 4. Methodology

#### 4.1. Magnetic response measurements

The technique used here measures the density of the magnetic flux generated from a small magnet placed near the external surface of the specimen. A magnetoresistive sensor measures the magnetic field [13,14], Fig. 1. The value of the magnetic field in air is subtracted from the value measured in the specimen, obtaining the response of the field. Special care was taken to keep the sensibility axis of the sensor aligned with the generatrix of the specimen.

Two methods for evaluation of the carburization were applied: the first one tried evaluate the specimen by the average and standard deviation of the measuring points along the perimeter of a section of tube; the second locally compares the magnetic response with the volumetric fraction of the chromium carbides.

#### 4.2. Quantitative metallographic method of classification

Quantitative metallographic analysis by OM is the most commonly used method for the evaluation of carburization intensity in samples removed from operational service. All

Table 1  
Operating hours of each sample analyzed

Specimens	Operating hours
1, 2, 3	As-cast condition (h)
4, 5	91,000
6, 7, 12	66,000
8	18,200
9	6,800
10	25,000
11	Unknown
13	68,000

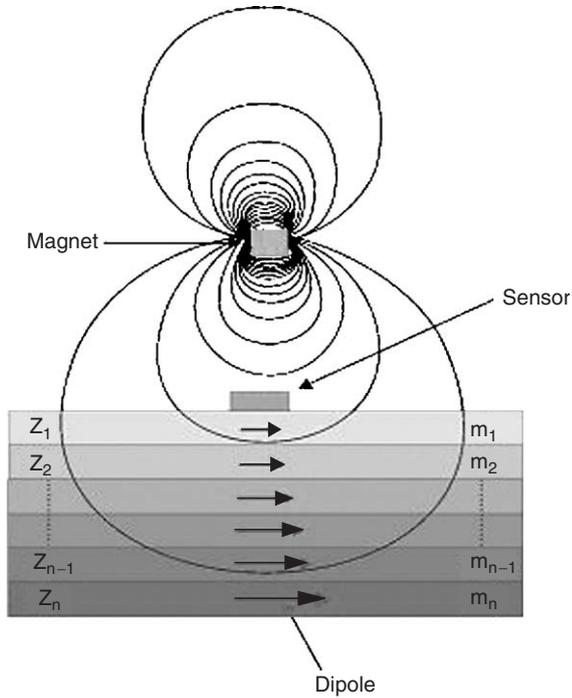


Fig. 1. Diagram of inspection method used for the magnetic response measurement.

images obtained by OM were magnified 180 times. The samples were mechanically polished and etched with nitromuriatic acid water saturated with  $\text{Cl}_2\text{Cu}$ . The tests using this technique apply specific criteria and procedures [1], where the levels of carburization are defined as:

*Level A.* Inexistent carburization or of little significance: The microstructural characteristics show similarities to those resulting by the simple aging due to temperature exposure, Fig. 2. Eventual coalescence of the interdendritic carbides favoured by the increased content of carbon, even when significant, occurs in a uniform way through the thickness of the wall, without the appearance of a relevant transformation gradient. The described characteristics correspond to the absence of carburization or its development in the presence of a protective layer of stable oxides.

*Level B.* Moderate carburization: A volumetric fraction of primary carbides deposited on the edges of the dendrites begins to present a gradient in the thickness of the tube wall and the coalescence becomes more intense close to the internal surface of the tubes, Fig. 3.

*Level C.* Severe carburization: Besides the accentuated coalescence, the morphology of the primary interdendritic carbides changes in the neighborhood of the internal surface of the tube. The weldability of the material becomes seriously endangered, Fig. 4.

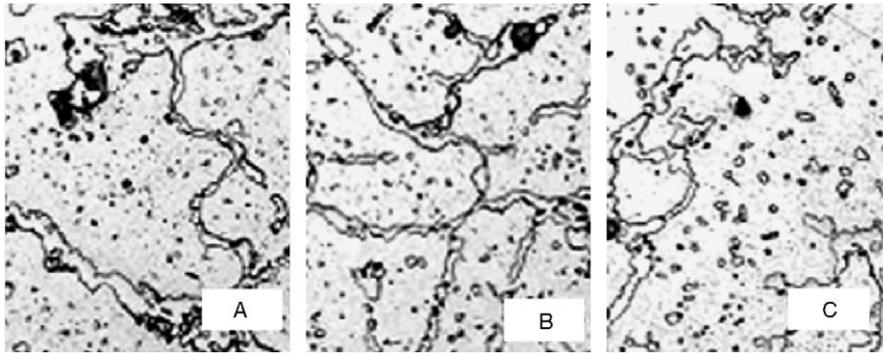


Fig. 2. Sample removed from a deactivated pyrolysis serpentine after being in operation for 15,900 hours. Region A, 1.0 mm from the internal surface of the tube; Region B, 4.0 mm from the internal surface, in the center of the wall; Region C, lying 7.5 mm from the internal surface. The micro-structural characteristics do not differ much from those of simple aged samples due to high temperatures [15].

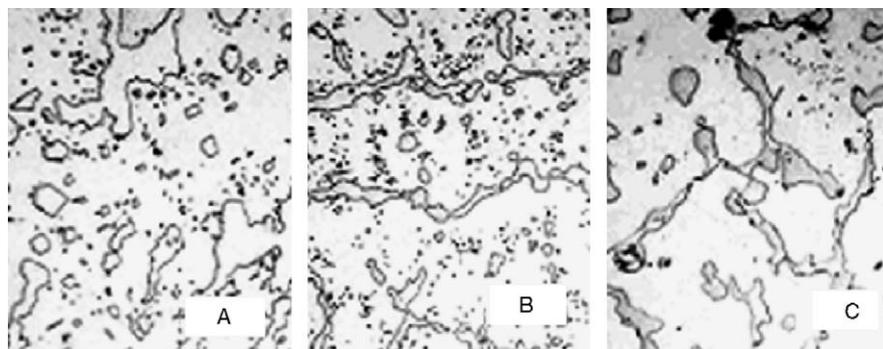


Fig. 3. Sample removed from a deactivated pyrolysis serpentine after being in operation for 18,200 h. Region A, 1.0 mm from the internal surface of the tube; Region B, lying 5.00 mm from the internal surface, in the center of the wall; Region C, 8.5 mm from the internal surface. The volumetric fraction of the carbides begins to present a gradient through the thickness and its coalescence becomes evident next to the exposed surface [15].

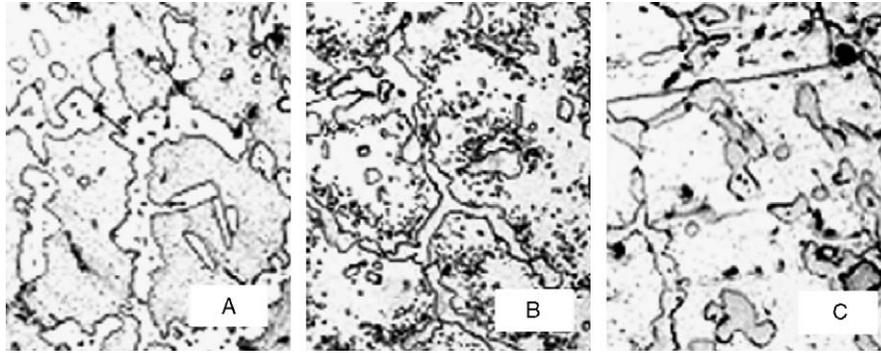


Fig. 4. Sample removed from a deactivated pyrolysis serpentine after being in operation for 25,000 h. Region A, 1.5 mm from the internal surface of the tube; Region B, lying 4.50 mm from the internal surface in the center of the wall; Region C, 8.5 mm from the internal surface. Besides the accentuated coalescence and the gradient through the wall, the morphology of the primary carbides changes in the neighborhood of the internal tube surface [15].

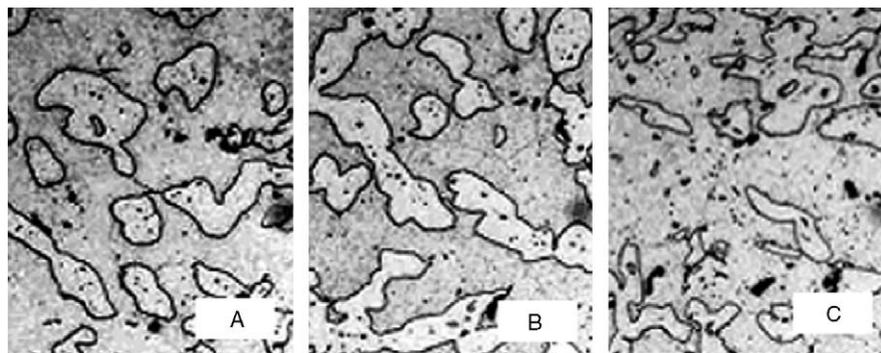


Fig. 5. Sample removed from a deactivated pyrolysis serpentine after being in operation for 66,000 h. Region A, 1.0 mm from the internal surface of the tube; Region B, 3.50 mm from the internal surface, in the center of the wall; Region C, 6.0 mm from the internal surface. Morphological alterations in the primary carbides from the internal surface of the tube to the center of the wall may be observed [15].

*Level D. Extreme carburization:* The morphology of the primary interdendritic carbides alternates from the internal surface of the tube until the central region of the tube wall. In an extreme degree of carburization, the secondary carbides could reach the external surface of the tube, Fig. 5.

This interpretation criteria was established based on empirical experience acquired over the years and by applied analysis of dozens of tubes coming from pyrolysis furnace serpentines [15]. It considers the effect of two distinct carburization mechanisms. In the Levels A and B, the penetration of carbon into the material is restricted by the presence of the protective stable oxide layers on the surface. On defining Levels C and D, it is presumed that as a certain moment or at least during significant intermittent periods, this layer fails to act as an adequate barrier against carbon penetration.

## 5. Results

### 5.1. Characterization by the nondestructive test technique

The NDT using magnetic response for the characterization of carburization should apply statistical processing to the obtained data. As already mentioned, the measuring points were taken at each 20 mm along the perimeter of the different sections of the test samples. The measurements

obtained on the test samples were normalized using Eq. (2):

$$\text{Index} = \left( \frac{B_{\text{air}} - B_{\text{material}}}{B_{\text{air}}} \right), \quad (2)$$

where  $B_{\text{air}}$  is the value of the magnetic field measured by the sensor, when it is far from the sample, and  $B_{\text{material}}$  is the value of the magnetic field measured by the sensor, when it is upon the test specimen.

With these values, the arithmetic average was determined and the standard deviation in each perimeter considered. For the nondestructive evaluation, three different levels of separation were adopted for the degree of carburization.

*Level 1. Inexistent carburization* are of little significance: Average index values normalized from 0 to 0.10.

*Level 2. Moderate carburization:* Average index values normalized from 0.11 to 0.49.

*Level 3. Severe carburization:* Average index values normalized from 0.47 to 1.00.

Fig. 6 illustrates the results obtained by the nondestructive characterization by using the magnetic response taking into account the separation of the classes based on the quantitative micrograph criteria mentioned earlier. Therefore, it can be concluded that the nondestructive characterization technique was not successful in separating classes C and D—severe(c) and extreme(D), considering

the two levels specified as only one. However, it yields good separation for the other classes.

Four test samples previously characterized were mapped, as illustrated in Fig. 7. In this figure, the horizontal axis corresponds to the perimeter of the samples and the vertical axis represents its length. The mapping covers the whole area monitored by the nondestructive technique.

Specimen 11, Fig. 7A, shows areas with a magnetic response much higher than the others, but in the lighter areas, the response is approximately the same as obtained

in the specimen 10, Fig. 7B. Specimen 11 falls into Level 3, but the existence of areas with different levels of carburization in this test sample explains the existence of some points below the threshold traced out in Fig. 6 and demonstrates that the evaluation of carburization from the index average of the points around the perimeter of the tube may produce imprecise results.

Figs. 7B and C, specimens 10 and 9, respectively, represent very distinct and homogeneous levels of response. Analyzing the presented values, according to the criteria presented in Fig. 6, it was confirmed that specimen 9 is Level 1 carburization, while specimen 10 is Level 2. Specimen 9 had a response similar to the new sample in Fig. 7D.

5.2. Characterization by optical microscope

Fig. 8 shows the evolution of the microstructure of specimen 9 in three regions into the thickness of the wall. The presence of few and noncoalesced chromium carbides on the interdendritic boundaries may be seen. Metallographic criteria characterized this sample as Level A carburization.

Fig. 9 shows the microstructure of specimen 10. Next to the internal surface, the intense coalescence of the carbides typical of carburization may be seen. The morphology of the carbides alternates through the thickness of the wall, and in the external region the microstructure shows

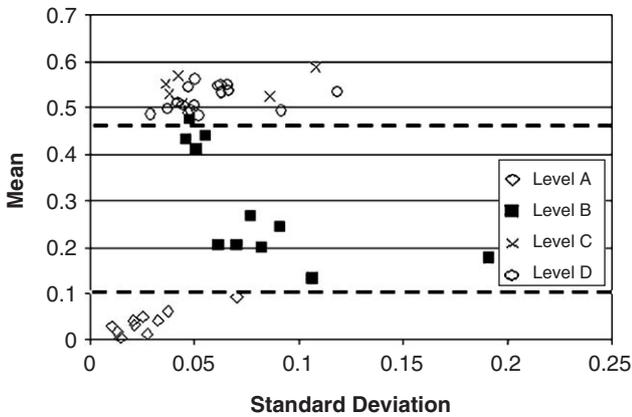


Fig. 6. Mean versus standard deviation of the index values normalized, obtained from the magnetic response measurement, separated into classes based on the qualitative micrographic criteria.

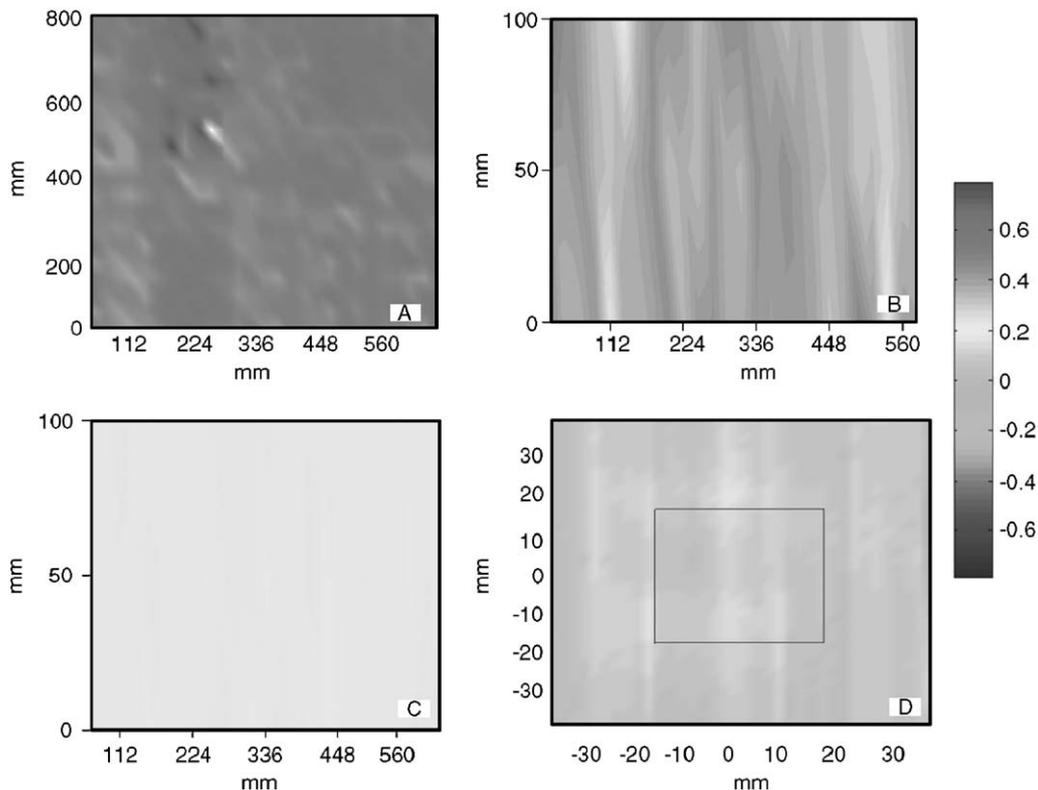


Fig. 7. Mapping of the four specimens analyzed. (A) Specimen 11, Level 3 carburization. (B) Specimen 10, Level 3 carburization. (C) Specimen 9, Level 1 carburization. (D) New specimen taken from the test sample 1, Level 1 carburization.

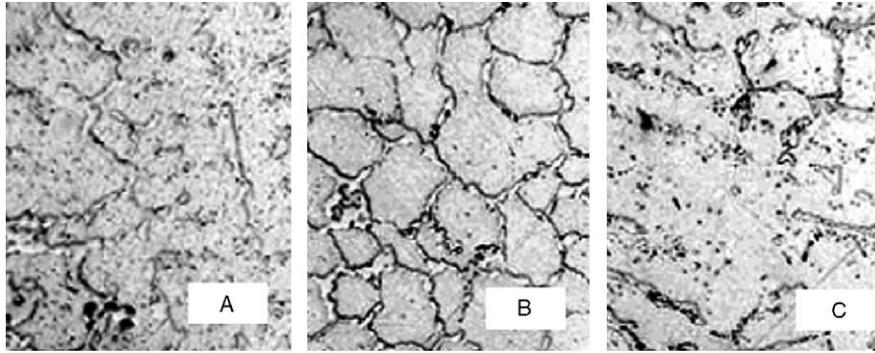


Fig. 8. Sample 9, removed from a deactivated pyrolysis serpentine. (A) Close to the internal surface of the tube, (B) center of the wall and (C) next to the external surface. Metallographic criteria characterized this sample as Level A carburization.

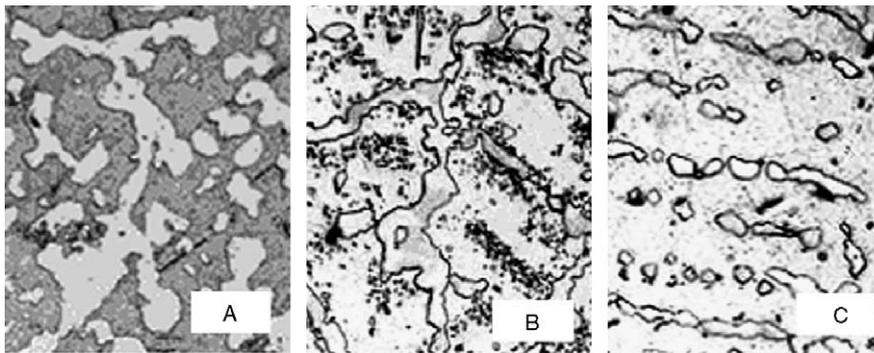


Fig. 9. Sample 10, removed from a deactivated pyrolysis serpentine. (A) Close to the internal surface of the tube, (B) in the center of the wall and (C) next to the external surface. Metallographic criteria characterized this sample as Level B carburization.

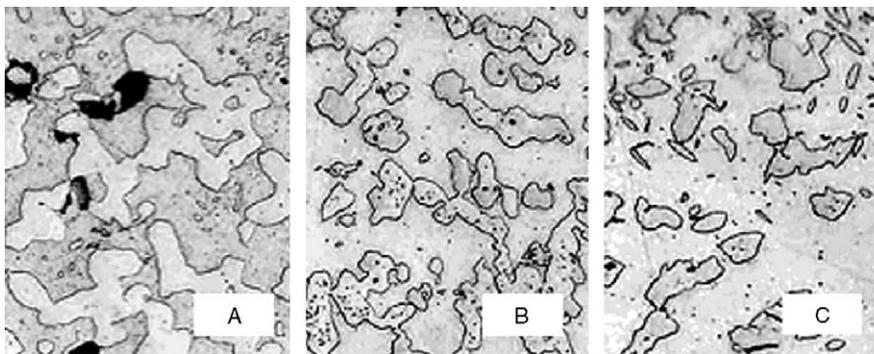


Fig. 10. Sample 11, removed from a deactivated pyrolysis serpentine. (A) Close to the internal surface of the tube, (B) center of the wall and (C) next to the external surface. Metallographic criteria characterized this sample as Level D carburization.

similarities to level A. Metallographic criteria characterized this sample as Level B carburization.

Fig. 10 shows the microstructure of specimen 11. Throughout the thickness of the wall, intense coalescence of the carbides typical of carburization may be observed, and the morphological alteration of the carbides as well. Metallographic criteria characterized this sample as Level D carburization.

### 5.3. Characterization by scanning electron microscope

The specimens 9–11 were characterized by SEM and chemical qualitative analysis by energy dispersive

spectroscopy (EDS). In Fig. 11(A), specimen 9, the carbides were finer. In Fig. 11(B), specimen 10, the carbides presented a coalescence characteristic of carburization. In Fig. 11(C), specimen 11, the aspect of the carbides remained similar to those observed in specimen 10. However, their quantity was visibly greater. Comparing the three images with their magnetic responses, it can be seen that ferromagnetism increased with the volume of chromium carbides. In Fig. 12, the chromium carbides appear in a dark gray tone, the matrix appears in a light gray tone and niobium appears in the form of small white spots. This distinction in the constituents by the tone of gray in the images permits the

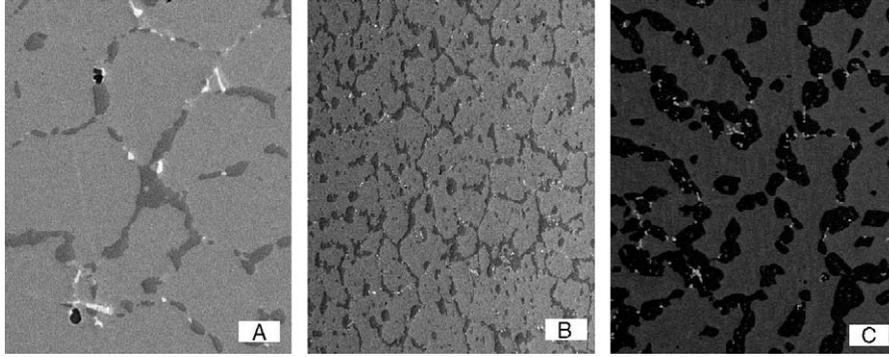


Fig. 11. Region near the internal wall of the three samples with different levels of carburization. Images obtained by SEM, backscattered electrons, magnification 200 times. (A) Specimen 9, (B) specimen 10, (C) specimen 11.

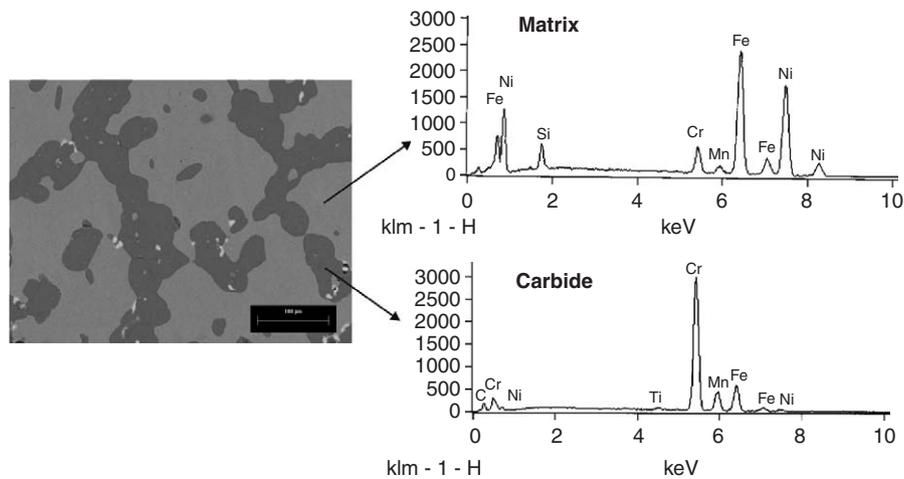


Fig. 12. Image obtained by SEM, magnification 1000 times, and chemical qualitative analysis by EDS in the matrix and chromium-carbide regions.

separation and sizing up of the volumetric fraction of the chromium carbides.

The volumetric fraction of the chromium carbides was calculated following the ASTM E562 standard, from the images attained by the SEM, using the phase-counting program Image-Pro<sup>®</sup>. The objective of measuring the volumetric fraction was to quantify the chromium carbides in the structure of the material along the walls. Three locations were chosen to extract samples based on the magnetic-response measurements forming three specimens with different carburization levels Fig. 13. The magnetic response indices were 0.73, 0.3 and 0.03, corresponding respectively to  $5 \times 10^{-4}$ ,  $2 \times 10^{-4}$  and  $0.2 \times 10^{-4}$  T.

Specimen 11 shows a large volumetric fraction of chromium carbides in the region next to the internal surface and a gradual reduction of this volumetric fraction as the distance from the internal surface increases. Although specimens 9 and 10 presented very distinct values on the internal surface, their volumetric fractions very close to the external surface were typical morphology of aging.

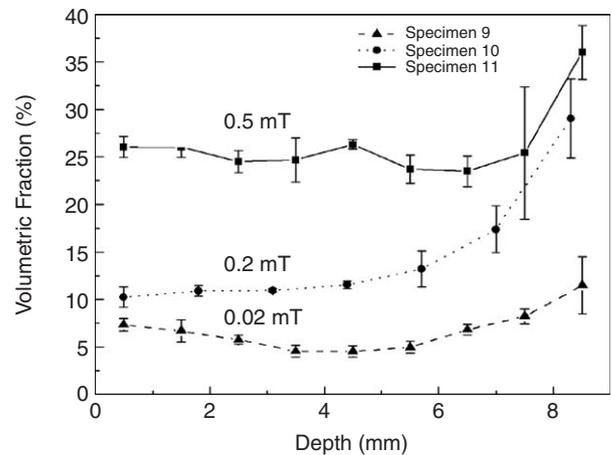


Fig. 13. Variation of the volumetric fraction of the carbides through the wall thickness, in three of the samples analyzed.

## 6. Discussion

Classification of the carburized specimens, taken out of operation, by metallographic analysis is a generalization

that could result in inaccuracies, like the attempt to classify specimens by the average of the index measurements made along the perimeter of the tube. In Fig. 6, it is possible to separate the specimens that have not been carburized from the ones with moderate carburization, but it was not possible to separate the specimens with carburization levels of C and D, as well as one level of B that presented high magnetized measurements, creating a zone of confusion around 0.48 on the vertical axis.

In the scan of the specimen 11 that shows severe or moderate carburization, regions having different distribution and morphology of the chromium carbides were noted, Fig. 7(A). In the darkest band along the vertical axis of the tube, 224 mm from the perimeter, the material is severely carburized, showing swellings on the surface. The volumetric fraction of carbides specimen 11 (Fig. 13) taken from this region confirms the measurement of high magnetic response. In Figs. 7(B) and (C) the magnetic-response levels are lower. However they are more homogeneous. The volumetric fraction curves of the specimens 9 and 10 confirm the magnetic measurements. The images obtained by optical microscope show that the specimens contain different chromium-carbide distributions and morphology. In Fig. 8 the chromium carbides are not very numerous and present morphological characteristics of aging. The analysis of the volumetric fraction of this specimen using SEM shows that the region near the internal surface varies between 9% and 15%, decreasing through the thickness of the wall. The scan of this specimen showed that the magnetic response is similar to cast material, Fig. 7(D). The metallographic analysis of specimen 10 showed that the chromium carbides are numerous next to the internal wall, Fig. 9(A). At half the thickness the carbides are still coalesced, however in a smaller number, Fig. 9(B). At the external wall they appear much less, Fig. 9(C). This profile of carburization is representative for level B and its quantitative representation is seen in the volumetric fraction curve of specimen 10, Fig. 13, where the most internal part reaches 33%, dropping rapidly to half the thickness (12%) and with little change to the region near the external wall. A considerable growth of magnetic response can be seen compared to that of specimen 9, however still much inferior to specimen 11 that presents numerous chromium carbides and coalescence throughout the whole of its thickness, which is proven in Figs. 10(A)–(C). The volumetric fraction curve of sample 11 shows values between 33% and 38% near the internal surface, dropping to approximately 25% at 1.7 mm from this and maintaining this same parameter through the rest of the thickness of the sample (Fig. 1).

The images obtained by MEV (Fig. 10) show how the quantity of chromium carbides vary in the specimens 9, 10 and 11, respectively, in concordance with the volumetric fraction curves in Fig. 13. The EDS analysis shows a matrix of iron with additions of chromium, nickel, niobium, silicon and manganese, while the dark precipitates are made up of chromium, iron and nickel.

## 7. Conclusions

Comparing the results obtained by microscope to those from the magnetic response of the material it can be concluded that the level of magnetism presented by the samples is related to the volumetric fraction of chromium carbides. The results obtained demonstrate that the method is a promising tool for the classification of samples for carburization intensity, although the tests using the average of measuring points made along the perimeter of the tube could not separate specimens severe from extreme-severe degree of carburization and one point from moderate specimen, presenting success with relation to the others.

The volumetric fraction of chromium carbides through the wall thickness and the magnetic response of the samples extracted from the three chosen specimens showed good correlation.

## Acknowledgments

The authors would like to thank CNPq and FAPERJ-PRONEX for their support, Suzana Freitas dos Santos (TSEC) and Tito Silveira (Engenharia e Consultoria Ltda) for their optical microscope work carried out on the samples.

## References

- [1] Silveira TF. Carburização em Tubos de Aço Inoxidável Austenítico da Família HP Fundidos por Centrifugação. MSc thesis, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2002.
- [2] Grabke HJ, Wolf I. Carburization and oxidation. *Mater Sci Eng* 1987;87:23–33.
- [3] Stewart DM, Stevens KJ, Kaiser AB magnetic Barkhausen noise analysis of residual stress and carburization. *Rev Quant Nondestr Eval* 2001;20:1732–9.
- [4] Stevens KJ, Tack AJ, Thomas CW, Stewart D. Through-wall carburization detection in ethylene pyrolysis tubes. *J Phys D* 2001;34:814–22.
- [5] Zergoug M, Lebaili S, Boudjellal A, Benchala A. Relation between mechanical microhardness and impedance variations in Eddy Current Testing. *NDT Int* 2004;37:65–72.
- [6] Klumper-Wetkamp T, Mayr P, Reimche W, Feiste K, Bernard M, Bach F. Nondestructive determination of the carbon content in iron foils—A quality assurance of the gas carburising process. In: *Proceedings of the international symposium on nondestructive testing in civil engineering*, 2003.
- [7] Cao Y, Ernst F, Michal GM. Colossal carbon supersaturation in austenitic stainless steels carburized at low temperature. *Acta Mater* 2003;51:4171–81.
- [8] Biehl LV. Estudo da Carburização de Tubos de Ligas Fe–Cr–Ni Aplicadas em Fornos de Pirólise. DSc thesis, PPGEM/UFRGS, Rio Grande do Sul, 2002.
- [9] Shindo M, Nakajima H. Effects of carburization and aging on tensile properties. *J Nucl Mater* 1987;144:20–8.
- [10] Takahashi S. Study of chromium depletion by magnetic method in Ni-based alloys. *J Magn Mater* 2004;269:139–49.
- [11] Jiles D. *Introduction to magnetism and magnetic materials*. 2nd ed. Iowa: Chapman & Hall; 1998.
- [12] Spinosa CC, Marengo JA, Ruch MC, García JO. Desarrollo de un Equipo para la Evaluación de Variaciones de Conductividad por

- Relutância Magnética. In: Proceedings of the third Pan American conference for non destructive testing, Rio de Janeiro, 2003.
- [13] Wincheski B, Namkung M. Deep flaw detection with magnetoresistive (GMR) Based-Self Nulling Probe. *Rev Quant Nondestr Eval* 2002;21:465–70.
- [14] Rempt R. Scanning with magnetoresistive sensors for subsurface corrosion. *Rev Prog Quant Nondestr Eval* 2002;21:1771–8.
- [15] TSEC. Caracterização das Transformações Microestruturais por Carburização em Serpentinhas de Fornos de Pirólise Através de Análise Metalográfica. Procedure TSEC-033. TSEC Ltda., 2003.



ELSEVIER

Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

Scripta Materialia xxx (2006) xxx–xxx



Scripta MATERIALIA

[www.actamat-journals.com](http://www.actamat-journals.com)

## Carburization of ethylene pyrolysis tubes determined by magnetic measurements and genetic algorithm

I.C. Silva,<sup>a,\*</sup> L.L. Silva,<sup>a</sup> R.S. Silva,<sup>a</sup> J.M.A. Rebello<sup>a</sup> and A.C. Bruno<sup>b</sup><sup>a</sup>Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brazil<sup>b</sup>Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Brazil

Received 7 August 2006; revised 4 September 2006; accepted 7 September 2006

Carburization alters the mechanical and magnetic properties of tubes used in pyrolysis furnaces. In this work, a giant magneto-resistive sensor was used to measure the magnetic flux density at the surface of samples with different carburization degrees. The magnetic measurements were correlated with the volumetric fraction of chromium carbides in each sample. A micro-genetic algorithm was set up to solve the inverse problem, which estimates from the magnetic measurements the spatial distribution of the volumetric fraction of the chromium carbides through the wall.

© 2006 Published by Elsevier Ltd. on behalf of Acta Materialia Inc.

**Keywords:** Carburization; Non-destructive magnetic test; HP steels; Genetic algorithm

Pyrolysis furnaces are used in the petrochemical industry for the production of ethylene through thermal cracking of hydrocarbons such as naphtha and ethane, in the presence of steam. The serpentine tubes of these furnaces are made of the HP family of steels with a high content of Cr and Ni (see Table 1). Some manufacturers introduce Al, Nb and Ti into their alloys. The metallurgical alterations associated with carburization end up embrittling the tube itself, compromising its reliability, turning it more susceptible to corrosion and reducing its useful life [1–3]. Carburization also reduces the rupture limits, the ductility and the weldability of the material [5].

The temperatures required for the cracking process in a pyrolysis furnace give rise to temperatures greater than 1000 °C at the surface of the tubes in determined regions of the serpentines. Such conditions, together with the characteristics of the fluids present, ease the penetration and diffusion of carbon into the tube walls through the internal surface, causing the detrimental effects known as carburization.

The carbon comes from reactions involving carbon-rich gases that are present inside the serpentines. During normal operation a superficial layer of protective oxides are formed inside the tubes. The nature and the stability of this layer depend on the chemical composition of the

alloy and the operational characteristics of the furnace, notably temperature. When the protective layer cracks, the carbon from the gas reacts with chromium and with other alloying elements, forming a layer of carbides [3]. Due to the high atomic mobility of carbon in these layers, it permeates the alloy, causing extensive carbide precipitation through the tube wall [1]. Near the internal surface of the tubes, the majority of the carbides are of the  $M_7C_3$  type [4]. As the distance from the internal surface increases, more of the carbides are of the type  $M_{23}C_6$ . This distribution depends on the relation between the carbon entry velocity through the protective oxide layers, the rate of diffusion of this element through the matrix and the interdendritic boundaries of the material.

The degree of carburization of a tube can be determined by measuring the volumetric fraction of chromium carbides and following their through-wall distribution. Usually this is done by means of destructive techniques, such as optical microscopy. We propose a non-destructive technique that determines the distribution of the volumetric fraction of the chromium carbides through the wall.

High pressure (HP) steel tubes when not carburized are paramagnetic and have an austenitic micro-structure, but with the increase of carburization they gradually become ferromagnetic [6–9], due to chromium carbide precipitation [10,11]. As a result of carburization the magnetic permeability increases, starting from the

\* Corresponding author. E-mail: [ivanco@metalmat.ufrj.br](mailto:ivanco@metalmat.ufrj.br)

**Table 1.** Basic composition of HP alloy used (wt.%)

C	Cr	Ni	Si	Mn	Mo	P	S
0.35–0.75	24–28	33–37	2.50	2.00	0.5	0.04	0.04

internal surface of the tube towards the external surface [2].

The technique used in this work was to measure the tangential component of the magnetic flux density over the surface of the tube. The specimen was excited by a small cylindrical ferrite magnet 3 mm long, with 3 mm diameter. The magnet had its N–S axis aligned with the length of the tube and was placed at 10 mm from the surface. The magnetic flux density was measured with a giant magnetoresistance sensor [13,14] with its sensitivity axis in the direction of the length of the tube. The value of the magnetic flux density was subtracted from the magnetic field measured in the absence of the tube, thereby obtaining the magnetic contribution of the material (see Fig. 1).

The magnetic contribution of the material was modeled by a distribution of equivalent magnetic dipoles [15]. The thickness of the carburized tube was divided into  $L$  layers, containing  $N$  dipoles pointing in the direction of the tube length (see Fig. 1). The dipoles are uniformly distributed within each layer. The radius of the curvature of the tube was taken into account in order to calculate the distance between each dipole and the measurement position on the external wall. The resulting magnetic flux density of the distribution can be expressed as

$B_x(x, y, z)$

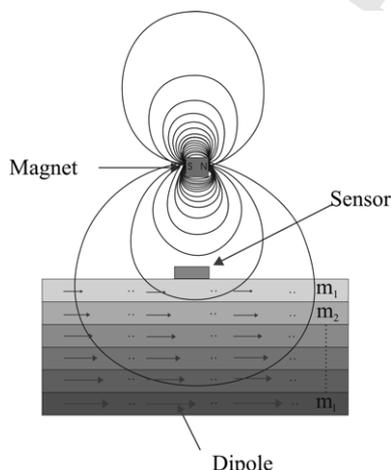
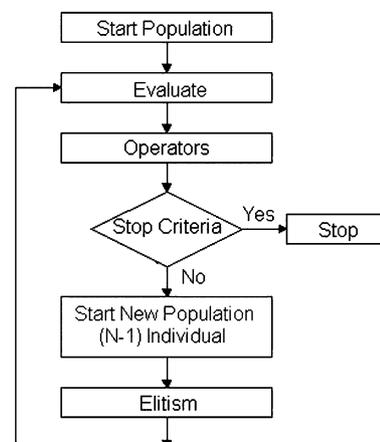
$$= \sum_{\ell=1}^L \sum_{n=1}^N \frac{\mu_0}{4\pi} m_{\ell} \left\{ \frac{2(x-x_{n\ell})^2 - (y-y_{n\ell})^2 - (z-z_{n\ell})^2}{[(x-x_{n\ell})^2 + (y-y_{n\ell})^2 + (z-z_{n\ell})^2]^{5/2}} \right\}, \quad (1)$$

where  $\mu_0$  is the permeability of the free space,  $m_{\ell}$  is the magnetic dipole moment of the layer,  $(x, y, z)$  is the sensor position coordinates and  $(x_{n\ell}, y_{n\ell}, z_{n\ell})$  are the coordinates of the magnetic dipoles in each layers.

A genetic algorithm (GA) was used in this work to solve the inverse problem of distribution of the chro-

mium carbide through-wall volumetric fractions, which had been determined experimentally from their magnetic responses. Not only has this type of algorithm been used extensively for optimizing variables of complex problems, it has also been used for solving inverse problems related to non-destructive testing [15,16]. In GAs the function to be minimized is called the function of fitness and the individuals are made up of possible values for each variable to be determined (chromosomes). A population consists of a set of possible solutions generated randomly. The dissemination of genetic material of the individuals most adapted promotes an improvement of the population; in the GAs the crossover operator permits a generalized convergence of values of fitness after successive generations. Another operator that allows the improvement of the population is elitism. In elitism the individual with the best aptitude is transmitted to the following generation and has an important role in the micro-genetic algorithm as used in this work [17,18]. Figure 2 shows the flowchart that demonstrates this type of algorithm, which employs small populations. A population of a few individuals is created and the fitness of each individual is determined. To select the individual that will make the crossing with the others, a tournament is established in which a determined number of individuals is randomly chosen and the one with the best aptitude wins. The process is repeated until there is a convergence of population – that is, the individuals are similar and there is no further improvement of the aptitude value of the best individual. At this point the process is interrupted and only those that have the best aptitude are selected and passed to the next generation (elitism). A new generation is created and the protected individual is included. The process repeats until the stop criterion is reached.

Inspections were made in three test specimens manufactured in HP steel, taken from different pyrolysis furnaces, presenting diverse degrees of carburization (Table 2). Measurements of the magnetic flux density were made at reading points every 20 mm along the perimeter of different sections of the test specimens. Afterwards five points were chosen for the extraction of samples and volumetric fraction measurements. Measurements were carried out by scanning electron

**Figure 1.** Diagram of the inspection method used for the magnetic response measurement.**Figure 2.** Algorithm flowchart used to obtain the profile of the curves of the specimen volumetric fractions.

**Table 2.** Samples and operational time

Test specimens	Samples	Time in operation (h)
3	S1	6800
2	S2	25000
2	S3	25000
1	S4	>90000
1	S5	>90000

microscopy (SEM) at selected points of the samples in accordance with the ASTM E 562 standard. For each sample, a curve was traced showing the percentage of chromium carbides through the walls of the tube, and the area under the curve was calculated. The magnetic measurement results obtained were then compared with the measurements of the areas under the curves of the volumetric fraction in such a way as to establish a correlation between them.

The GAs were used to determine the equivalent magnetic dipole moments of the carburized samples in such a way as to produce a decline profile similar to that of the volumetric fraction of chromium carbides. It is known that the carburization process alters magnetization, and that this phenomenon is related to the volumetric fraction of the chromium carbides formed in consequence of this process. The fitness function is defined by Eq. (2), where  $B_{\text{exp}}$  is the magnetic flux density subtracted from the magnetic field measured in the absence of the tube.

$$\text{Fitness} = \left| B_{\text{exp}} - \sum_{\ell=1}^L \sum_{n=1}^N \frac{\mu_0}{4\pi} m_{\ell} \frac{2(x-x_{n\ell})^2 - (y-y_{n\ell})^2 - (z-z_{n\ell})^2}{[(x-x_{n\ell})^2 + (y-y_{n\ell})^2 + (z-z_{n\ell})^2]^{5/2}} \right| \quad (2)$$

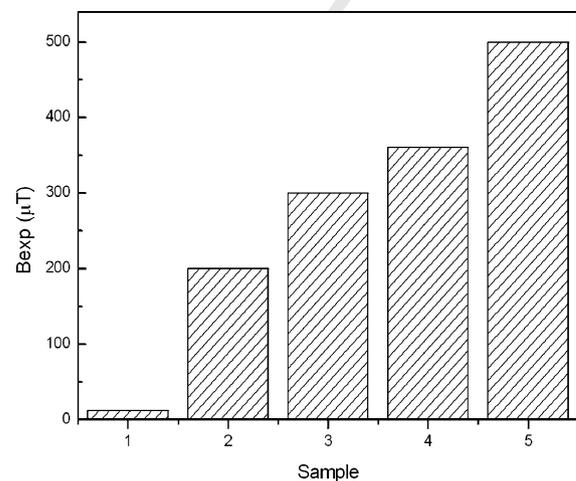
The maximum number of generations accepted without alteration in individual improvement aptitude was 20 per population. Since the GA here is an algorithm of the micro-genetic type, successive populations of a small number of individuals were created and eliminated, while preserving the best fitness. The stop criteria established was the stagnation of improvement of the best individual after five successive populations. In this way it was possible to establish values of the magnetic moments for each layer of model that tended to follow the same decline profile as the volumetric through-wall fractions. The parameters used in the genetic algorithms and in the dipole model are shown in Table 3.

Test specimen 3 presented the lowest magnetic response, on average 12  $\mu\text{T}$ . From this test specimen a sample (S1) with the largest magnetic response, 17  $\mu\text{T}$ , was taken. Test specimen 2 presented an average magnetic response of 259  $\mu\text{T}$ , and two samples (S2 and S3) presenting values of 200 and 300  $\mu\text{T}$ , respectively, were collected. Test specimen 1 presented the largest average magnetic response, about 360  $\mu\text{T}$ , and two samples (S4 and S5) with responses of 360 and 500  $\mu\text{T}$ , respectively, were chosen (Fig. 3). The measured values are in agreement with operational time of the samples. Samples that worked more presented higher magnetic flux density values.

Five samples were selected and submitted to SEM and the qualitative chemical analysis was carried out by energy dispersive spectroscopy (EDS). Figure 4 shows sample S5, where chromium carbides appear in

**Table 3.** Parameters used in GA

Parameter	Value
Population	7 individuals
Chromosome	9 genes
Crossover	1 point (single point)
Elitism	1 individual
Selection of individuals	Tournament
Population limits	$1 \times 10^{-7}$ to $4 \times 10^{-7}$ A m <sup>2</sup>
Number of layers	9
Number of equivalent dipoles	101
Distance between dipoles	0.3 mm

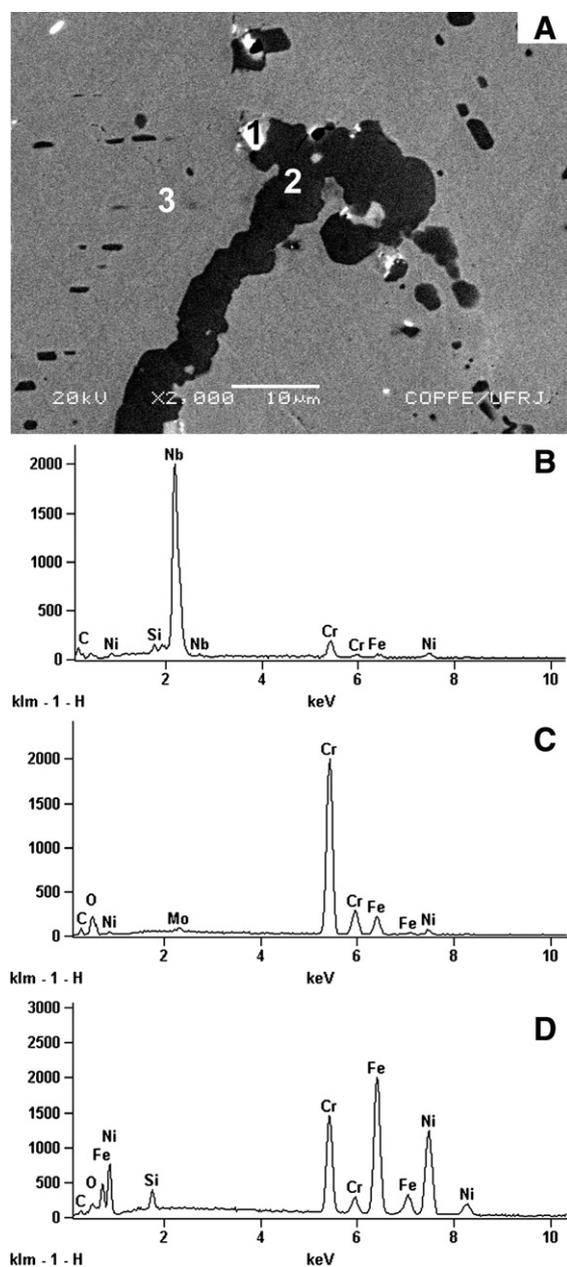
**Figure 3.** Magnetic flux density for five carburized samples.

a dark gray tone while the matrix appears in a light gray tone. Because of these color differences, it was possible to carry out automatic counting of the chromium carbides and determine the volumetric fraction of each image. The EDS analysis shows that the carbides are mostly of Cr. Niobium carbides appear as small white points near chromium carbides.

In Figure 5 the curves of the volumetric fraction distribution of each sample are represented. The abscissa represents the depth in relation to the external tube wall, while the coordinate axis represents the percentage volumetric fraction of the chromium carbides. The samples clearly show a small chromium carbide volumetric fraction in the region next to the external surface and a gradual increase of this volumetric fraction with increasing depth.

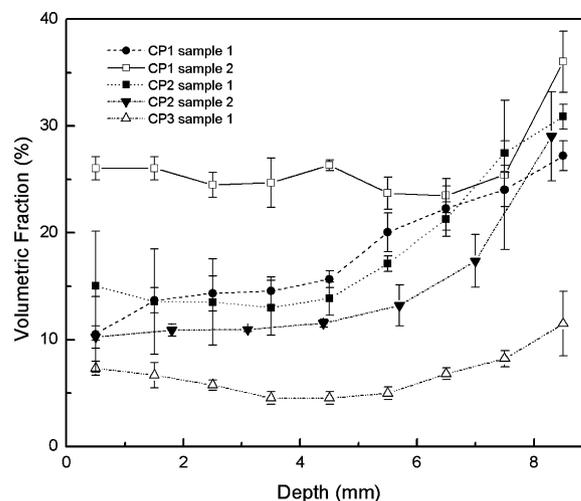
In addition, we found a linear relation between the magnetic flux density measured at the external surface of the tube and the area under the curves of the volumetric fraction, as shown in Figure 6. There is a very good correlation between the area under the volumetric fraction of chromium carbides and the magnetic flux density measurement for each sample. The information contained in Figure 6 can be useful in establishing a practical method to evaluate carburized tubes taking into account the distribution of the volumetric fraction of the chromium carbides through the wall.

Figure 7 shows the magnetic moments of the dipoles for each layer of the model (asterisks) and the volumetric fractions (circles), accompanied with an error bar corresponding to the standard deviation of the measure-

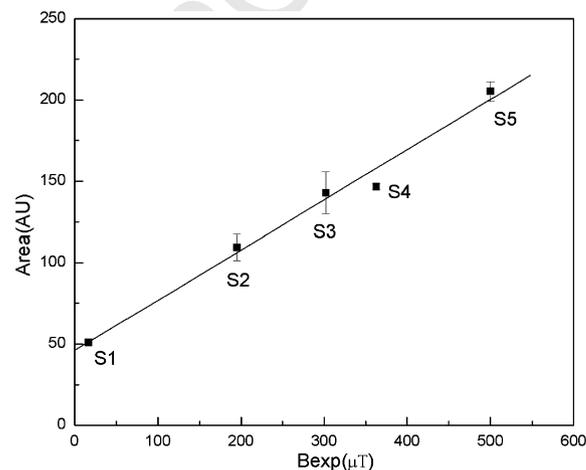


**Figure 4.** (A) SEM image obtained from S5 by backscattered electrons. (B) EDS of niobium carbide from 1. (C) EDS of chromium carbide from 2. (D) EDS of matrix from 3.

ments. The vertical axis on the left shows the values of the volumetric fractions while the axis on the right shows the values of the magnetic moments. The GA managed to find for each sample a similar through-wall distribution to that obtained with the volumetric fractions. The magnetic moment range used in the GA for samples S1, S2, S3 and S4 was from  $1.0 \times 10^{-7}$  to  $3.0 \times 10^{-7}$  A m<sup>2</sup>. For the sample S5 the range of values for the individuals of the population was from  $2.2 \times 10^{-7}$  to  $4.0 \times 10^{-7}$  A m<sup>2</sup>. Table 4 shows the magnetic field generated by the model once the final solution by the GA is achieved for each sample. The GA managed to adjust the curves with profiles of decay similar to the volumetric fractions, especially for the more external layers. This was expected since that layers are closer to the magnetic field sensor.



**Figure 5.** Variation of the carbide volumetric fractions through the tube wall for five samples.



**Figure 6.** Magnetic flux density measurement  $\times$  area under volumetric fraction curve.

In deeper layers, from 7 to 8.5 mm, the value adjusted was inferior to those observed in the volumetric fractions except for sample S5, where the greatest error was obtained. For the other samples the error was below 30 μT. The results obtained were strongly influenced by the choice of range of values adopted in the GA input. The use of a wide range for the GA input parameters is not recommended since the result will have little similarity with the volumetric fraction measurements.

Figure 7 has two vertical axes showing the volumetric fraction (%) and the magnetic moment (A m<sup>2</sup>) against the depth of the sample, allowing the conversion from one to the other.

In summary, a set of samples from serpentine tubes of pyrolysis furnaces with different operational time periods under distinct operational conditions and degrees of carburization were analyzed. The degree of carburization is related to the volumetric fraction of the chromium carbides and also with the magnetic properties presented by the samples. This was found by establishing a linear relation between the detected magnetic flux density and the total area of chromium carbides through

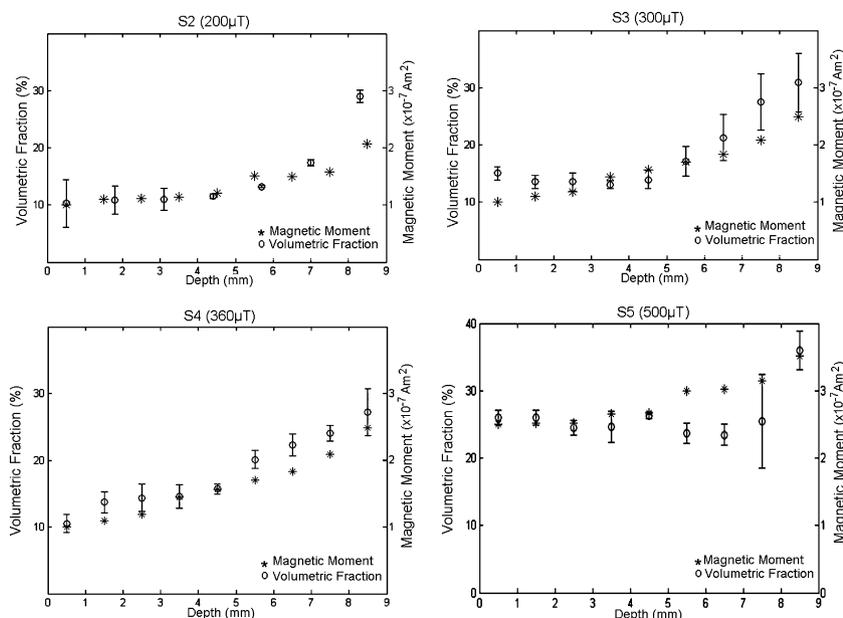


Figure 7. Comparison of the volumetric fraction of the chromium carbides with the profile of the dipole moments obtained by GA.

Table 4. Magnetic flux density measurements ( $\mu\text{T}$ )

Sample	Experimental	Theoretical (GA)
2	200	190
3	300	300
4	360	330
5	500	310

the tube wall. This characteristic was exploited with the objective to develop a non-destructive method based on magnetic flux density measurements. The results obtained confirmed the adequacy of the method as a tool to characterize the degree of carburization of the tubes. The curves of the magnetic dipole moments, although of different magnitudes, obtained by the GA held similarities with the volumetric fraction distribution of the chromium carbides through the wall.

[12,19].

The authors would like to thank CNPq, CAPES, FAPERJ and ANP for the scholarships and grants given to support this work, and TSEC LTDA for the HP carburized samples.

- [1] T.F. Silveira, Carburização em Tubos de Aço Inoxidável Austenítico da Família HP Fundidos por Centrifugação. Rio de Janeiro, COPPE/UFRJ, M.Sc. Thesis, 2002, p. 206.
- [2] H.J. Grabke, I. Wolf, Materials Science and Engineering 87 (1987) 23.
- [3] D.M. Stewart, K.J. Stevens, A.B. Kaiser, Review of Quantitative Nondestructive Evaluation 20 (2001) 1732.
- [4] K.J. Stevens, A.J. Tack, C.W. Thomas, D. Stewart, Journal of Physics D: Applied Physics 34 (2001) 814.

- [5] M. Zergoug, S. Lebaili, A. Boudjellal, A. Benchala, NDT and International 37 (2004) 65.
- [6] T. Klumper-wetkamp, P. Mayr, W. Reimche, K. Feiste, M. Bernard, F. Bach, in: Proceedings of International Symposium on Nondestructive Testing in Civil Engineering 2003 (NDT CE-2003). BAM, DGZfp, Berlin.
- [7] Y. Cao, F. Ernst, G.M. Michal, Acta Materialia 51 (2003) 4171.
- [8] L.V. Biehl, D.Sc. Thesis, Rio Grande do Sul, PPGEM/UFRGS, 2002.
- [9] M. Shindo, H. Nakajima, Journal of Nuclear Materials 144 (1987) 20.
- [10] G. Palasantzas, H.J. Kooij, J.T.M. DeHosson, Applied Surface Science 229 (2004) 190.
- [11] K.J. Stevens, A. Parbhu, J. Soltis, Current Applied Physics 4 (2004) 304.
- [12] C.C. Spinosa, J.A. Marengo, M.C. Ruch, J.O. García, in: Proceedings of Third Pan American Conference for Non Destructive Testing, June (2003) Rio de Janeiro.
- [13] B. Wincheski, M. Namkung, Review of Quantitative Nondestructive Evaluation, vol. 21, American Institute of Physics, Melville, NY, 2002, p. 465.
- [14] J.R. Reitz, F.J. Milford, R.W. Christy, Foundations of Electromagnetic Theory, fourth ed., Addison-Wesley, Reading, MA, 1993, p. 210.
- [15] R. Rempt, Review of Progress of Quantitative Nondestructive Evaluation, vol. 21, American Institute of Physics, Melville, NY, 2002, p. 1771.
- [16] F. Kojima, N. Kubota, S. Hashimoto, Journal of Materials Processing Technology 108 (2001) 263.
- [17] G.R. Liu, X. Han, T. Oyohoshi, International Japanese Society of Material Engineering Resources 10 (2002) 26.
- [18] C. Li, Y. Sun, L. Zhang, C. Wang, in: Proceedings of the Fourth International Conference on Machine Learning and Cybernetics, IEEE, Los Alamitos, CA, 2005, p. 2880.
- [19] D.S. Weile, E. Michielsens, IEEE Transactions on Antennas and Propagation 45 (1997) 343.