



EFEITO DO SURTO DE TEMPERATURA NA MICROESTRUTURA DOS AÇOS
HP-MODIFICADOS DURANTE OPERAÇÃO EM FORNOS DE REFORMA A VAPOR

Mario Luiz Cruz Nascimento

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

Orientador: Luiz Henrique de Almeida

Rio de Janeiro
Março de 2016

EFEITO DO SURTO DE TEMPERATURA NA MICROESTRUTURA DOS AÇOS
HP-MODIFICADOS DURANTE OPERAÇÃO EM FORNOS DE REFORMA A VAPOR

Mario Luiz Cruz Nascimento

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

Examinada por:



Prof. Luiz Henrique de Almeida, D.Sc.



Prof. Leonardo Sales Araújo, D.Sc.



Prof. Hugo Zschommler Sandim, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2016

Nascimento, Mario Luiz Cruz

Efeito do Surto de Temperatura na Microestrutura dos Aços HP-Modificados Durante Operação em Fornos de Reforma a Vapor/ Mario Luiz Cruz Nascimento –

Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2016.

VIII,157 p.: il.; 29,7 cm

Orientador: Luiz Henrique de Almeida

Dissertação (mestrado) - UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2016.

Referências Bibliográficas: p. 153-157

1. Aços HP 2. Fornos de reforma 3. Microestrutura

I. Almeida, Luiz Henrique de. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

Dedico este trabalho aos meus pais,
pelo seu apoio incondicional.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Luiz Henrique de Almeida por todo o conhecimento transmitido e por sua infindável paciência ao me orientar na realização desta dissertação.

Aos colegas de laboratório Fábio dos Santos Queiroz e Leandro Martins de Oliveira e ao técnico Oswaldo Pires Filho, sem a ajuda dos quais este trabalho não teria sido possível.

A Lidiane Leite de Matos, pela revisão ortográfica.

À Petrobrás, por ceder o material para este estudo.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico e à Petrobrás, pelo apoio financeiro dado a esta pesquisa.

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

EFEITO DO SURTO DE TEMPERATURA NA MICROESTRUTURA DOS AÇOS HP MODIFICADOS DURANTE OPERAÇÃO EM FORNOS DE REFORMA A VAPOR

Mario Luiz Cruz Nascimento

Março/ 2016

Orientador: Luiz Henrique de Almeida

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Visando atender às recentes exigências das agências reguladoras para a produção de gasolina menos poluente, a indústria petrolífera recorre a novos procedimentos. O tratamento de hidrolavagem, por exemplo, que consome grandes quantidades de hidrogênio, mira retirar metais pesados do petróleo cru das reservas brasileiras. Atualmente a reforma de metano a vapor é o método mais empregado na produção de hidrogênio em larga escala. Na prática, isto ocorre em fornos de reforma dentro de colunas constituídas de segmentos de tubos soldados que operam continuamente a temperaturas superiores a 900°C. Desta forma, estes componentes são confeccionados com tubos de aço inoxidável austenítico do grau HP, mais recentemente modificados pela adição de nióbio e microligados com titânio. Fundidos por centrifugação, estes aços têm custo competitivo e elevadas resistência à fluência e à corrosão. Apesar de projetados para uma vida útil de 100.000 h, estes frequentemente falham devido a intercorrências que levam a superaquecimentos localizados, denominados surtos de temperatura. O presente trabalho tem por objetivo estudar a microestrutura de três colunas descartadas em função deste problema, por meio de microscopia ótica (MO), eletrônica de varredura (MEV) e tratamentos térmicos de simulação. Com os resultados obtidos, foram determinadas as temperaturas às quais as colunas foram submetidas ao longo de seu comprimento durante o surto, ao relacioná-las a marcadores microestruturais como a dissolução da fase G, a mudança da morfologia dos NbC e a reprecipitação do NbTiC.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

EFFECT OF A TEMPERATURE SURGE ON THE MICROSTRUCTURE OF
HP-MODIFIED STEELS OPERATING IN A VAPOR REFORMING FURNACE

Mario Luiz Cruz Nascimento

March/2016

Advisor: Luiz Henrique de Almeida

Department: Metallurgical and Materials Engineering

To fulfill recent requirements by regulatory agencies of producing less polluting fuel, the oil industry has resorted to new methods. Hydrowashing for example, which consumes large quantities of hydrogen, aims at removing heavy metals from Brazilian crude oil. Currently vapor methane reforming is the most used method to produce hydrogen in a large scale. In practice, this occurs in reforming furnaces inside tubes, which are made from welded tube segments that operate continuously at temperatures above 900°C. Thus, the tubes used to manufacture these components are made from HP grade austenitic stainless steels, more recently modified by additions of niobium and microalloyed with titanium. Centrifugally cast, these steels have competitive prices and high resistance to creep and corrosion. Despite being designed for a service life of 100,000 hours, these frequently fail due to operational mishappenings that lead to localized superheating, problems known as temperature surges. By means of optical and scanning electron microscopy and through simulation heat treatments, the present aims at studying three tubes discarded due to this problem. Through the results obtained, the temperatures reached during the surge at different positions of the tube, were established by relating them to microstructural markers such as the dissolution of the G phase, the morphological changes in the NbC and the re-precipitation of NbTiC.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. Aços HP.....	3
2.1.1. Histórico.....	3
2.1.2. Aços HP e HP Modificados: Composições Químicas Básicas.....	4
2.1.2.1. Efeitos dos Elementos Residuais.....	9
2.1.3. Propriedades Mecânicas	11
2.1.4. Microestrutura.....	18
2.1.4.1. A Microestrutura Bruta de Fusão	18
2.1.4.2. A Microestrutura na Condição Envelhecida	30
2.1.4.3. Tempo de Serviço e Evolução Microestrutural.....	38
2.2. Danos por Fluência em Aços HP.....	39
2.3. Operação de Fornos de Reforma e Surtos de Temperatura	46
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	53
3.1. Materiais	53
3.1.1. Corte e Identificação das Amostras.....	53
3.1.2. Composições Químicas.....	63
3.2. Métodos	64
3.2.1. Tratamentos Térmicos de Simulação do Surto	64
3.2.2. Métodos de Caracterização Microestrutural.....	65
3.2.2.1. Microscopia Ótica.....	65
3.2.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura	66
4. RESULTADOS	67
4.1. Microestruturas das Colunas em Diferentes Cotas	67
4.1.1. Análise das Microestruturas na Cota 0,4m.....	67
4.1.2. Análise das Microestruturas na Cota 2,0m.....	77
4.1.3. Análise das Microestruturas na Cota 4,0m.....	87
4.1.4. Análise das Microestruturas na Cota 6,0m.....	97
4.1.5. Análise das Microestruturas na Cota 8,0m.....	107
4.1.6. Análise das Microestruturas na Cota 10,0m.....	117
4.1.7. Análise das Microestruturas na Cota 11,6m.....	127
4.2. Caracterização Microestrutural em torno das Trincas de Surto das Colunas C e E.....	137
4.3. Tratamentos Térmicos de Simulação do Surto	142
5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	145
6. CONCLUSÕES.....	152
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	153

1. Introdução

Atualmente, visando atender às recentes exigências das agências reguladoras para a produção de gasolina menos poluente, a indústria petrolífera recorre a novos procedimentos de processamento como o de hidrefinamento. Estes servem não só para a melhoria da qualidade dos produtos finais, como também para a preparação de cargas para outros processos de refino. O tratamento de hidrolavagem, por exemplo, que consome grandes quantidades de hidrogênio, visa retirar metais pesados do petróleo cru. Desta, forma a produção de hidrogênio é fundamental nas plantas petroquímicas que processam o petróleo pesado, típico das reservas brasileiras.

A reforma de metano a vapor é o método mais empregado para produção de hidrogênio. Este consiste em reações entre o metano e o vapor de água, que ocorrem simultaneamente resultando em um processo altamente endotérmico gerando hidrogênio, monóxido e dióxido de carbono [1]. Na prática, estas reações ocorrem continuamente em fornos de reforma, a temperaturas superiores a 900°C, dentro de colunas constituídas de segmentos de tubos soldados, preenchidos com material catalisador. Devido às condições severas em que operam, as colunas são os componentes críticos dos fornos. Atualmente, tubos de aços inoxidáveis austeníticos resistentes ao calor do grau HP, fundidos por centrifugação, são os mais utilizados para a confecção destas colunas. Além de custos competitivos, este material apresenta elevada resistência à fluência e à corrosão. As colunas são projetados para uma vida útil superior a 100.000 h a 900°C e a pressões internas de 1 a 4 atm, segundo as recomendações da “*American Petroleum Institute*” (API) STD 530.

Entretanto, falhas prematuras devido a mecanismos como a fluência – sendo este o mais significativo –, carburização, oxidação, choque térmico e superaquecimento localizado acidental são frequentemente observados [2]. Intercorrências durante a operação, tais como falhas no abastecimento aos tubos, podem levar à interrupção da reação catalítica, que mantém as colunas operando na faixa de temperatura para as quais são projetadas. O superaquecimento decorrente dessa situação, denominado surto de temperatura, pode gerar situações extremas como empenamentos e até mesmo trincamento dos tubos [3], que podem levar colunas inteiras ao descarte. Porém, em situações como estas, pouco se sabe sobre as características e a vida útil dos tubos que, tendo passado pelo surto de temperatura, não trincaram. Mediante o caráter operacional e econômico desta questão, o presente trabalho teve por objetivo analisar, após um surto de temperatura, as microestruturas de três colunas ao longo de seus

comprimentos, duas destas apresentando trincas. As colunas objeto desse estudo foram cedidas pela Petrobrás.

Para tanto, utilizou-se microscopia ótica (MO), eletrônica de varredura (MEV) em modo de elétrons retroespalhados, e microanálise por energia dispersiva de raios-X (EDS). Além das análises feitas a cada 2,0 m nas três colunas, as duas trincadas tiveram a região de suas trincas estudadas. Tratamentos térmicos, simulando o surto, foram também realizados visando estabelecer a faixa de temperatura gerada pela sua ocorrência.

As faixas de temperatura alcançadas ao longo da extensão das colunas foram determinadas pela análise qualitativa da precipitação secundária e por mudanças na morfologia dos carbeto NbC. Verificou-se a transformação carbeto NbC massivo → Fase G → carbeto NbC em pequenas partículas. Esta apresentou-se como importante marcador microestrutural. Temperaturas da ordem de 1250°C foram atingidas durante o surto, tendo como consequência trincas que propagaram através da rede primária de carbeto de cromo.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Os aços HP

2.1.1. Histórico

A partir década de 60, com a adoção de projetos com tubulação vertical nos fornos de reforma e pirólise, passou-se a utilizar aços inoxidáveis fundidos por centrifugação resistentes ao calor da classe HK-40, 25Cr/20Ni. Estes apresentavam maior resistência em altas temperaturas e à corrosão que os materiais anteriormente utilizados, e ainda a custos mais competitivos.

No início da década de 70, a Inco Limited[®] introduziu duas modificações ao HK-40: adições de teores de silício de 1,5 a 2,0% para melhorar a resistência à carburização nos fornos de pirólise, e adições de 1,5% de nióbio com o intuito de melhorar a resistência mecânica. A usinagem da superfície interna promoveu, além da remoção de porosidades oriundas do processo de fabricação, responsáveis pela deposição de coque nos fornos de pirólise, um aumento de diâmetro interno, possibilitando menor queda de pressão e melhor transferência de calor em serviço [4].

Os aços HP, 25Cr, 35Ni, com teores mais elevados de Cr e Ni em relação aos seus antecessores HK, passaram a suplantá-los, devido a sua resistência superior à fluência e a maior estabilidade estrutural. Em 1975, a FAM (*Fonderies et Aciers de Manoir*) comercializou o primeiro HP modificado com 1% de nióbio, o Manaurite 36X. Desde então outros fabricantes vêm produzindo ligas HP modificadas de composições semelhantes. Apesar do custo mais elevado dos HP modificados, estes passaram a ser utilizados em fornos de reforma, pois seu uso permite a produção de tubulações com paredes menos espessas e, conseqüentemente, maior volume interno. Mediante isto, o aumento significativo, de 30 a 40%, da produtividade para o mesmo número de tubos [4] torna sua utilização economicamente favorável. Desta forma, os tubos de aço inoxidável austenítico da classe HP modificado são atualmente amplamente utilizados em fornos de reforma na indústria petroquímica na fabricação de amônia, metanol e hidrogênio em larga escala [4;5].

2.1.2. Aços HP e HP Modificados: Composições Químicas Básicas

Os aços austeníticos resistentes ao calor da série H (Heat-Resistant) foram desenvolvidos com elevados teores de cromo e níquel, provendo-lhes resistência à corrosão, boas propriedades mecânicas e estabilidade da fase austenítica, necessárias a estas aplicações.

Os aços HP 25Cr/35Ni/0,4C de composição básica, sem nióbio, apresentam estrutura bruta de fusão caracterizada por uma matriz austenítica na qual carbeto Cr_7C_3 se precipitam principalmente nos contornos dendríticos [6]. A elevada taxa de coalescimento dos carbeto Cr_7C_3 , precipitados durante a solidificação, ditos primário, implica em perdas nas propriedades mecânicas. Isto ocorre devido à rápida difusão do carbono e do cromo através da matriz austenítica, tornando estes carbeto pouco efetivos em fortalecer os aços inoxidáveis para aplicações a temperaturas elevadas [7].

A adição de Nb, elemento que modifica os precipitados primários e secundários, sendo estes últimos precipitados durante o serviço a temperaturas elevadas, possibilitou um aumento na resistência à fluência das ligas HP. Esta melhoria é obtida através da substituição parcial dos Cr_7C_3 pelos carbeto NbC ricos em nióbio [7]. Assim, concluiu-se que estas adições possibilitavam maior estabilidade estrutural a temperaturas elevadas, visto serem os carbeto de nióbio mais estáveis que os de Cr. Estudos posteriores, no entanto, apontam para o fato dos carbeto de nióbio se converterem a um silicato de estequiometria $Ni_{16}Nb_6Si_7$, denominado fase G, após 1.000h de envelhecimento a 900°C [6;8]. Atualmente as adições de nióbio são feitas em conjunto com as de titânio, induzindo a uma precipitação secundária mais fina e controlando a formação de fase G [9], assunto a ser abordado detalhadamente na seção 2.1.4.

A Tabela 1 apresenta as composições básicas das ligas HP e HP modificado apenas com Nb e com ambos Nb e Ti.

Tabela1: Composição química dos aços HP [10] e HP Modificado ao Nb [4] e HP Modificado ao Nb e microligado com Ti [12], % em peso.

	C	Cr	Si	Mn	Ni	Nb	Ti	Fe
HP [10]	0,35-0,75	24-28	2,0(max)	2,0(max)	33-37	-	-	balanço
HP Modificado ao Nb [4]	0,4	23-27	1,5	1,5	33-35	1,5	-	balanço
HP Modificado ao Nb microligado com Ti [12]	0,5	26	1	1	35	0,5	0,1-0,3	balanço

As modificações a estas ligas podem ser divididas em duas categorias. A primeira se utiliza da adição de elementos de liga como Nb e/ou W para conferir resistência à fluência, característica esta melhorada na segunda e posterior categoria, que conta ainda com a adição de elementos microligados [13]. O titânio, já mencionado, é o elemento mais utilizado nestes casos e, por sua importância, é abordado de forma mais detalhada à frente na seção 2.1.4. Este propicia a formação de carbeto eutéticos mais complexos e estáveis e promove a precipitação secundária dispersa de carbeto do tipo MC, estáveis a temperaturas acima de 1093°C [14;15].

Outros elementos como o molibdênio, zircônio e vanádio, além de terras raras, foram introduzidos na composição destes aços com efeitos semelhantes [16]. Entre estes, cabe uma menção especial ao ítrio. Postula-se que partículas de carbeto deste elemento se formam nas regiões interdendríticas, após a fusão, antes de outros carbeto, especialmente os de cromo, devido à sua maior estabilidade. Estas partículas agem então como sítios de nucleação heterogênea para outros carbeto, aumentando desta forma a fragmentação da rede primária. Isto reduz a possibilidade da formação de uma rede contínua de carbeto, através das quais as trincas de fluência se propagam, aumentando assim a vida em serviço do material [17].

Alguns trabalhos indicam também que a adição de terras raras contribui para a resistência à oxidação e à carburização. Este melhor desempenho, no entanto, depende de processos cuidadosos de fusão e vazão de um banho totalmente desoxidado e muito homogêneo [18].

Os efeitos dos principais elementos de liga serão abordados de forma sucinta a seguir, voltando-se ao Nb na seção 2.1.4, que trata da microestrutura.

- Efeito do carbono

O carbono aumenta a resistência por meio de solução sólida intersticial, dificultando o movimento de discordâncias pela matriz durante o processo de deformação devido às distorções que os átomos de soluto introduzem na rede cristalina. Vários fatores, além do tamanho relativo entre os átomos de carbono e ferro, contribuem para o endurecimento por solução sólida.

O carbono promove também a precipitação inter e intragranular de carbeto. Uma dispersão fina de carbeto ou compostos intermetálicos na matriz austenítica aumenta a resistência mecânica a temperaturas elevadas, inicialmente dificultando o movimento de discordâncias. A precipitação intergranular, por sua vez, inibe o deslizamento dos contornos dendríticos [19]. Assim, a precipitação inter e intradendrítica de carbeto é responsável pela resistência à fluência, razão pela qual aços fundidos resistentes ao calor possuem o teor de carbono mais elevado do que os aços resistentes à corrosão com os mesmos teores de cromo e níquel.

Wang et al. [15] estudaram a influência do C na microestrutura de ligas HP Nb com teores de 0,35, 0,44, 0,56 e 0,65 %C em peso. As ligas com composições intermediárias de C apresentaram maior resistência à fluência. Segundo os autores, 0,35%C promoveram, na matriz e nos contornos de grão, a formação de uma quantidade de carbeto que permitiu o movimento relativamente fácil das discordâncias através da matriz. Estas então deslizavam para os contornos, onde ocorria a fratura. Na liga com 0,65%C, a matriz e os contornos apresentaram a maior resistência. A matriz, porém, apresentou ductilidade relativamente baixa, impedindo o relaxamento das tensões acumuladas durante a deformação, levando à falha prematura. Isto os levou à conclusão de que teores na faixa de 0,44 a 0,56 %C propiciam às ligas HP Nb o melhor desempenho sob fluência. O diagrama de Larson Miller para duas ligas HP-Nb, 35Ni-25Cr- 1.0Nb com 0,44 e 0,56 %C em peso, é apresentado na Figura 1 [15].

Concentrações de carbono abaixo de 0,2% em peso não são suficientes para promover endurecimento suficiente por solução sólida nos aços fundidos, ao passo que teores acima de 0,6% em peso inviabilizam a utilização a temperaturas elevadas devido ao rápido superenvelhecimento [15]. Nesta condição os precipitados não são coerentes e já são relativamente grandes. As discordâncias passam então a formar emaranhados em torno das partículas, que por sua vez passam a controlar o limite de resistência da liga acomodando a deformação plástica da matriz.

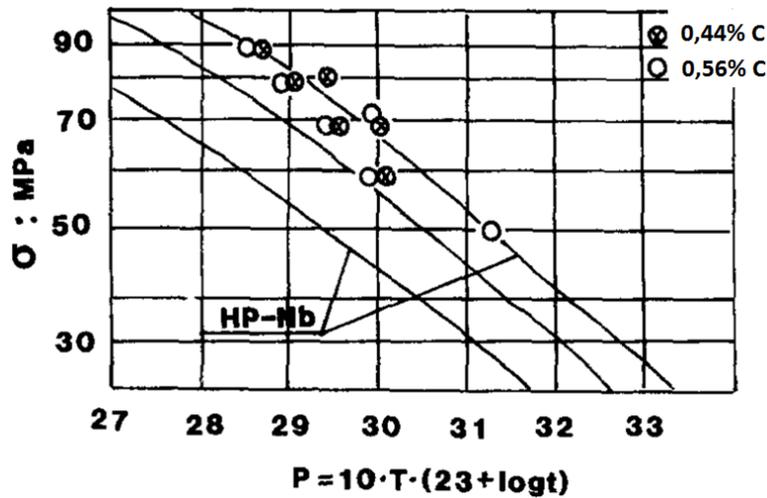


Figura 1: As ligas HP Nb com 0,44 e 0,56 %C em peso estudadas por Wang et al. se apresentaram na faixa superior da banda de resultados experimentais japoneses da década de 70 ([15] *apud* [4]).

Os carbeto e outras características microestruturais destes aços serão novamente abordados na seção 2.1.4.

- Efeito conjunto do Níquel e do Cromo

A presença do cromo em solução sólida promove a formação de um filme de óxido passivo, contínuo, aderente e impermeável que protege o metal de base. Este elemento estará presente também nos carbeto primários, formados no resfriamento, e nos secundários, formados durante o envelhecimento em serviço [15;20].

A obtenção de uma estrutura completamente austenítica, no entanto, depende da adição conjunta de teores de níquel, visto ser o cromo um elemento deltagênico [20].

A patente US 4063934 [21], para ligas resistentes à oxidação, carburização e fluência a temperaturas elevadas, cita que para concentrações constantes de Cr da ordem de 25 a 27% em peso, aumentos nos percentuais de Ni melhoraram significativamente a resistência destas ligas à carburização. De acordo com este documento, a razão Ni/Cr ótima encontra-se na faixa de 1,20 a 1,40. Aumentos nas concentrações de Ni e Cr, mantendo-se a razão constante em aproximadamente 1,3, melhoram a resistência à carburização das ligas consideradas.

- Efeito do silício

As adições de Si são feitas às ligas HP pois diminuem a taxa de deposição de coque em ambientes carburantes [14]. Nos fornos de reforma, no entanto, onde a coqueificação não é um problema, os teores de Si são menores e fixados em 1,8% em peso atômico com o intuito de evitar a formação da ferrita e/ou fase sigma e melhorar a resistência à fluência.

Ao estudar o efeito de adições de silício a um aço HP-modificado, Ibañez et al.[22] constataram que a liga com maior teor de Si apresentava maior quantidade de carbeto eutéticos ricos em Nb, e que após envelhecimento a 900°C por 1.000h os precipitados secundários nesta liga eram também maiores. Neste trabalho, através da curva de transformação tempo temperatura, os autores chegam também à conclusão de que o aumento no teor de Si atua em favor da transformação do NbC para fase G, sendo esta abordada detalhadamente ao final da seção 2.1.4.

- Efeito do Mn

O manganês tem sido introduzido nos aços austeníticos como um substituto para o Ni quando este se torna escasso no mercado internacional ou por razões econômicas. Nesses casos, apesar de se manter a estrutura austenítica, verifica-se uma queda na resistência à corrosão. O manganês é também utilizado para aumentar a solubilidade do nitrogênio na austenita [23].

- Efeito do Nb

O Nb, um forte formador de carbeto, introduzido na composição dos HP-modificado pela sua maior afinidade pelo carbono, causa a substituição parcial dos carbeto de cromo pelos NbC na estrutura bruta de fusão. Disto resulta um refino e uma fragmentação da rede de carbeto primários [6], com consequente aumento da vida em condições de fluência [8]. Estes efeitos e a formação da fase G à partir dos carbeto eutéticos NbC serão abordados de maneira mais detalhada nas próximas duas seções deste trabalho.

2.1.2.1. Efeito de Elementos Residuais

Tradicionalmente opta-se por denominar de residuais os elementos circunstancialmente agregados durante o processo de fusão, através da reciclagem de matéria prima, da interação com o refratário ou, até mesmo, a partir da matéria prima virgem, qualquer que seja a concentração presente [24]. Poucos ppm destes elementos, no entanto, só afetarão o comportamento mecânico mediante um enriquecimento localizado, através de processos de segregação e/ou precipitação de segundas fases, sendo esta uma condição necessária, porém não determinante para isto.

Esta ação pode se fazer sentir caso o elemento em questão afete a cinética de precipitação ou transformação de fase através da substituição de outro elemento, ou nos contornos de grão por meio da [25]:

- a) Intensificação da nucleação de cavidades, caso o elemento agregado durante o serviço diminua a energia superficial.
- b) Aumento na concentração de cavidades pelo aumento do coeficiente de difusão devido à segregação.
- c) Alteração da resistência ao deslizamento, acelerando a nucleação das cavidades se a precipitação ou a segregação provocar um enfraquecimento desta região.

Além do C, os elementos considerados de base, de adição e residuais nas ligas para altas temperaturas podem ser classificados da seguinte forma [26] e [27]:

Elementos Base: Cr, Fe, Ni

Elementos de adição: Be, Mg, Ca, Ba, Ti, Zr, Hf, B e terras raras incluindo o Y

Elementos residuais: Cu, Zn, Cd, Al, Tl, Sn, Pb, N, P, As, Sb, Bi, O, S, Se, Te.

Nos tubos produzidos por centrifugação as microporosidades e inclusões, que se formam junto à parede interna do tubo, resultantes de teores elevados de oxigênio e nitrogênio residuais, são removidas por usinagem.

Entretanto, adições da ordem de 0,2% (2000 ppm) de nitrogênio a aços inoxidáveis austeníticos têm sido utilizadas no Japão desde a década de 70, por serem

consideradas benéficas à resistência e à fluência. Este efeito é atribuído à formação de compostos (MC) com o alumínio e, principalmente, com titânio e nióbio [28] e [29]. Outro benefício da adição de nitrogênio a aços inoxidáveis austeníticos citado pela literatura é a inibição da formação de fase σ [30].

Entre os residuais não metálicos, estudos apontam para o efeito deletério do enxofre, que mesmo em pequenas quantidades, ao segregar nos contornos de grão [31] em concentrações até 100 vezes superior ao teor médio na liga [31;32], favoreceria a formação de cavidades devido ao seu baixo ponto de fusão. Apesar de não haver um consenso sobre o efeito deletério da segregação do enxofre e do fósforo no contorno de grão [33], costuma-se manter os teores destes elementos restritos à um máximo de 0,04%.

Como forma de quantificar o efeito nocivo de alguns elementos aos aços para altas temperaturas, Norstrom [34] propôs o conceito de chumbo equivalente, definindo pela equação (1) à seguir:

$$\% \text{ Pb equiv.} = \% \text{ Pb} + 2(\% \text{ Bi}) + 0,5(\% \text{ Te}) + 0,035(\% \text{ Sb}) + 0,025(\% \text{ Sn}) + 0,01(\% \text{ As})$$

(equação 2.1)

A expressão ressalta o efeito marcadamente deletério do bismuto que, como os demais elementos, induz à formação de fases de baixo ponto de fusão. O mecanismo mais comumente atribuído à ação desses elementos é a segregação para o contorno de grão, reduzindo a energia interfacial e conseqüentemente aumentando a cavitação. A avaliação crítica dos resultados apresentados nestes estudos deve, no entanto, considerar diversos fatores como a presença simultânea de diversos elementos, a capacidade analítica e variáveis metalúrgicas como o tamanho do grão.

Alguns autores destacam que o cádmio, o alumínio e o cobre, apesar de não constarem da expressão do “chumbo equivalente”, são também elementos residuais deletérios aos aços inoxidáveis, devendo assim ser mantidos em teores os mais baixos possíveis.

Devido à reciclagem da sucata de aço, existe atualmente uma tendência de aumento no teor residual de cobre em aços inoxidáveis. Acredita-se que a fragilidade associada à presença deste elemento é devida à formação de compostos de baixo ponto de fusão nos contornos de grão [35]. Apesar disto, diversas ligas para alta temperatura admitem um teor máximo de 3% de cobre em sua composição. Este elemento, em

conjunção com o titânio e o alumínio, aumentaria a resistência destes materiais ao choque térmico.

Após analisarem os requisitos exigidos por diferentes projetistas de plantas petroquímicas, Barbabela et al. [36] recomendaram, para aços HP ligados ao nióbio, os limites máximos de residuais (em ppm) apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Limites máximos de residuais em ppm para aços HPNb propostos por Barbabela et al. [36].

S	Sn	P	Cu	Pb	Pb + Bi + Sb + Sn + Cd
300	100	300	2500	100	400

2.1.3. Propriedades Mecânicas

Como dito antes, os aços HP modificados são atualmente os materiais mais utilizados nos tubos de catálise dos fornos de reforma a vapor na indústria petroquímica, não só por sua resistência à corrosão, como pela sua resistência à fluência, que constitui o principal mecanismo de danos às colunas de reforma. A microestrutura destes materiais, a ser abordada na seção seguinte, é fundamental ao conferir as propriedades desejadas para estas ligas nas condições severas nas quais operam. Este fato pode ser claramente observado na Figura 2 abaixo. O aumento da resistência mecânica observado na faixa de temperatura entre 500 e 750°C se deve à precipitação secundária de carbeto que se opõem à deformação e à queda ao seu coalescimento.

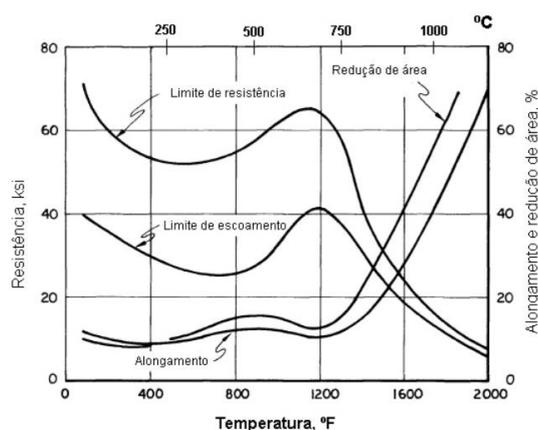


Figura 2: Efeito da exposição a temperaturas elevadas por períodos curtos sobre as propriedades de tração do aço fundido HP no estado bruto de fusão. Adaptado de [13].

O conhecimento das propriedades de tração, dureza, resistência à fluência e taxa mínima desta são fundamentais na otimização do projeto, manutenção e previsão de vida útil em serviço destes materiais. As propriedades sob fluência dos aços da série H, podem ser vistas nas Figuras 3 e 4, que apresentam respectivamente a tensão de ruptura em 10.000h e a tensão necessária para produzir uma deformação plástica de 0,0001%/h (ou 1% em 10.000h) ambas funções da temperatura. Estes valores são frequentemente utilizados como critério de projeto.

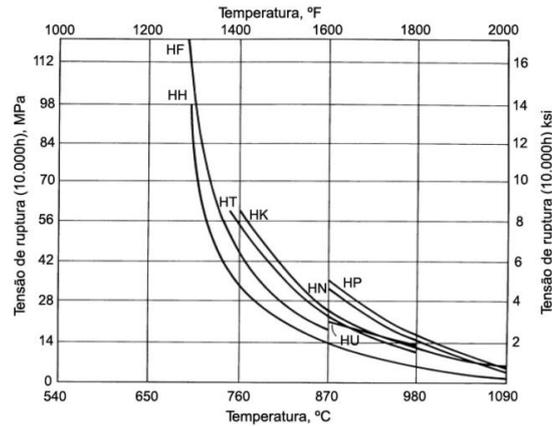


Figura 3: Tensão de ruptura por fluência dos aços da série H em 10.000h em função da temperatura. Adaptado de [10].

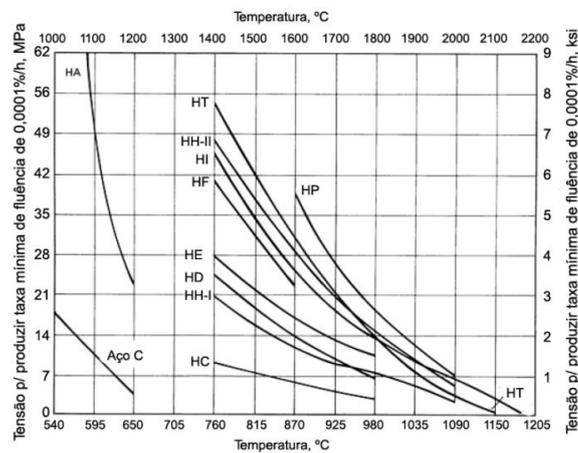


Figura 4: Tensão limite de fluência dos aços da série H para produzir uma deformação plástica de 0,0001%/h em função da temperatura Adaptado de [10].

A Tabela 3 apresenta valores representativos para o limite de resistência, de escoamento (0,2% de deformação), alongamento e dureza Brinell para as ligas HP básicas como fundidas à temperatura ambiente [10].

Tabela 3: Propriedades da liga HP como fundida à temperatura ambiente. Adaptado de [10].

Limite de Resistência (MPa)	Limite de escoamento (MPa)	Alongamento (%)	Dureza (HB)
490	275	11	170

A Tabela 4 apresenta valores representativos para o limite de resistência, de escoamento (0,2% de deformação) e alongamento a 760, 870 e 980°C da liga HP [10].

Tabela 4: Limite de resistência, limite de escoamento e alongamento da liga HP a diferentes temperaturas. Adaptada de [10].

Limite de Resistência (MPa)			Limite de Escoamento (MPa)			Alongamento (%)		
760 °C	870 °C	980 °C	760 °C	870 °C	980 °C	760 °C	870 °C	980 °C
296	179	100	200	121	76	15	27	46

A Tabela 5 apresenta, para efeitos de comparação, as tensões médias de ruptura para 100.000h de operação, a diferentes temperaturas das ligas resistentes ao calor mais utilizadas na indústria petroquímica. Cabe notar a predominância das ligas HP modificadas pela adição de 1,5% de nióbio em peso [18].

Tabela 5: Ligas resistentes ao calor mais utilizadas na indústria petroquímica. Composições nominais e tensões médias de ruptura a 100.000h a diferentes temperaturas [18].

Liga	Tensão de Ruptura (MPa)		
	871°C	982°C	1093°C
HK40	18,6	8,27	3,10
HP-45Nb	29,6	12,1	3,17
HP-45Nb, ML	32,4	12,8	3,17
HP45-Nb W	30,3	12,8	3,44
HP45-W	29,0	10,0	2,90
HP45Mo	23,4	12,1	3,45
45Ni-35Cr, ML	31,0	11,7	4,13
HP-15Nb	24,1	10,3	2,07

Devido ao seu melhor desempenho sob condições de fluência, grande parte dos fornos de reforma utiliza atualmente tubos de HP modificados com concentrações de nióbio microligados em suas colunas, variando os teores de acordo com o fabricante. A Figura 5 apresenta uma comparação entre as tensões mínimas de ruptura em 100.000h em função da temperatura de ligas HK-40 e HP modificadas pela adição de Nb, evidenciando a superioridade da última [4]. Na Figura 6 vê-se uma comparação entre as tensões de ruptura após 100.000h de uma mesma liga HPNb com e sem microadições em função da temperatura. Acredita-se que o efeito benéfico destas sobre a tensão de ruptura se deve ao fato de induzirem a precipitação de carbeto secundários mais finos e dispersos, como já mencionado na seção anterior.

De Almeida Soares et al., [8] estudaram o efeito do teor de Nb nas propriedades mecânicas de ligas com diferentes concentrações de Nb. As ligas foram tratadas por 1.000h a temperaturas de 700, 900 e 1.100°C. Seguindo-se a isto, ensaios de fluência acelerada nos estados bruto de fusão e envelhecidos foram conduzidos a 925°C sob a tensão de 45MPa. Estes ensaios demonstraram que as ligas modificadas com Nb apresentam maiores tempos de ruptura, Figura 7, e menores taxas de fluência secundária, Figura 8, se comparados às ligas de composição básica [8].

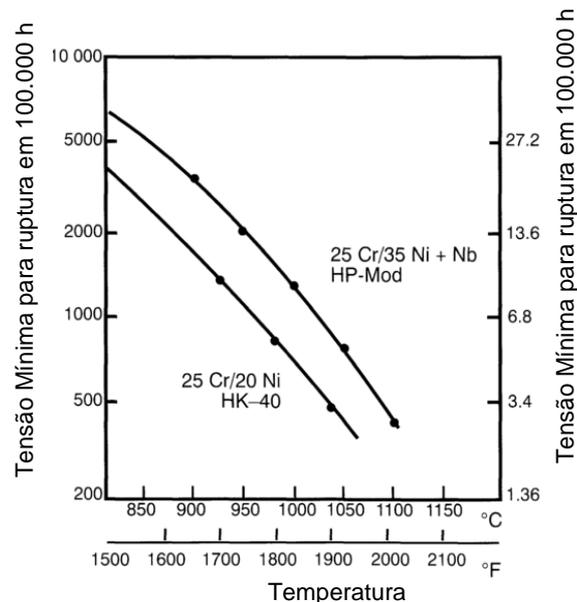


Figura 5: Tensão média de ruptura sob fluência em 100.000h em função da temperatura. Adaptado de [4].

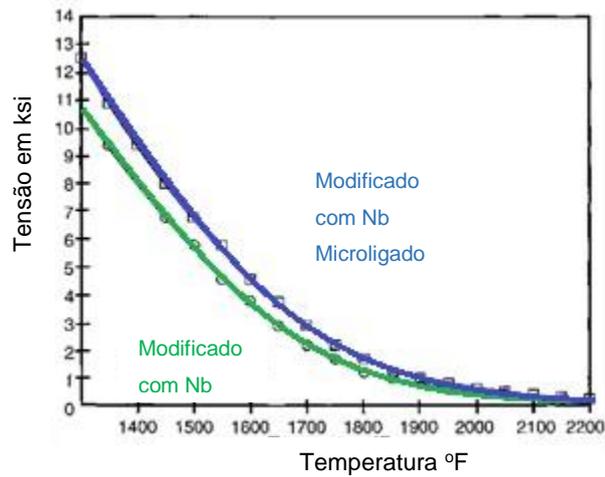


Figura 6: Tensão de ruptura após 100.000h de uma mesma liga HPNb com e sem microadições em função da temperatura. Adaptado de ([37] *apud* [12]).

O tempo curto dos ensaios de fluência a 1100°C não permitiu a ocorrência de transformações microestruturais extensas como nas temperaturas de 700 e 900°C. Os resultados apresentados nas Figuras anteriores indicam a relevância da precipitação secundária na resistência à fluência destes materiais. Estes apontavam também para os efeitos benéficos de uma rede fragmentada de fase G, um silicato de estequiometria $Ni_{16}Nb_6Si_7$, cuja presença havia sido detectada nestas ligas por Barbabela em 1991 [6].

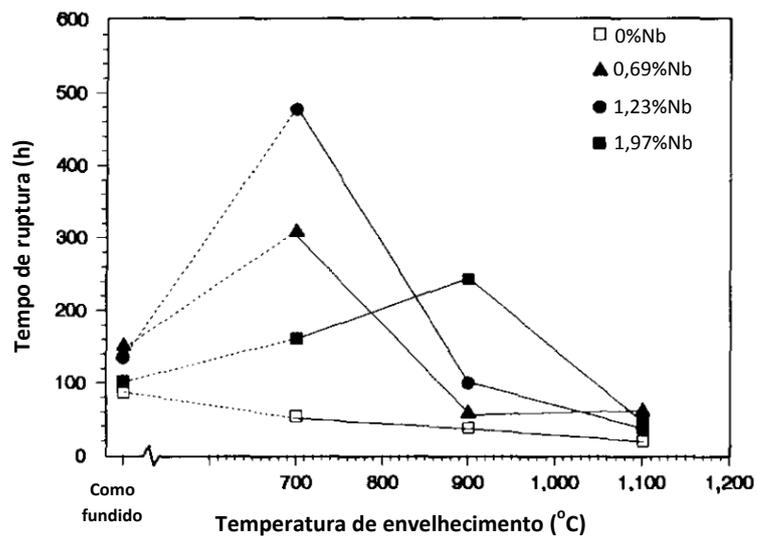


Figura 7: Tempo de ruptura em função da temperatura de envelhecimento em ensaios de fluência a 925°C sob a tensão de 45 Mpa. Adaptado de [8].

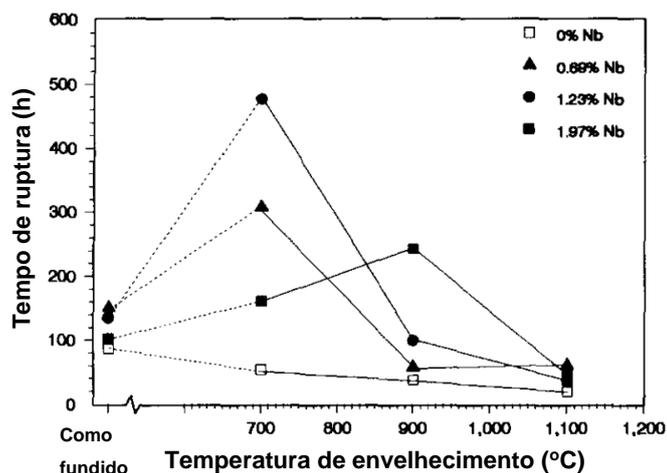


Figura 8: Taxa mínima de fluência em função da temperatura de envelhecimento em ensaios de fluência a 925°C sob a tensão de 45 Mpa. Adaptado de [8].

Estudos posteriores realizados pelo mesmo autor, no entanto, indicaram que o tempo de ruptura por fluência diminuía com o acréscimo em fração volumétrica de fase G, sendo esta um sítio preferencial para a ocorrência de danos [38]. Desta forma, seus efeitos sobre a resistência à fluência nas ligas HP atualmente ainda não são claramente compreendidos, apontando assim para a necessidade de outros estudos que tragam maior luz a esta questão.

Liu et al. [39] estudaram amostras de tubos de aços HP40Nb envelhecidas artificialmente e de tubos de fornos de reforma, após 130.000h e 160.000h de serviço, sendo em ambos os casos a temperatura de exposição 900°C. Os limites de resistência após sucessivos tratamentos de envelhecimento a 900°C são apresentados na Figura 9.

O gráfico, com patamar em 141,75 MPa, reflete a dependência das propriedades mecânicas em relação à microestrutura. O limite de resistência elevado da estrutura bruta de fusão se deve à rede interdendrítica fragmentada de carbeto ricos em Nb. Entretanto, quando o tempo de envelhecimento é inferior a 672h a precipitação, ao longo dos contornos, dos carbeto M_7C_3 instáveis causa a degradação das propriedades mecânicas dos tubos. A medida que o tempo de envelhecimento aumenta, os carbeto M_7C_3 se transformam em carbeto mais estáveis $M_{23}C_6$. Ocorre também a precipitação secundária de carbeto com esta estequiometria na matriz, aumentando a resistência do material, conforme já visto na Figura 9. As amostras envelhecidas em serviço por 130.000 e 160.000h, também a 900°C, apresentaram um estrutura de carbeto primários bem mais grosseiros e secundários bastante coalescidos e esferoidizados,

com limites de resistência de 140,62 e 145,52 MPa, respectivamente. Isto levou os autores a concluírem que com o passar do tempo, nesta temperatura, as propriedades mecânicas destes materiais se estabilizam.

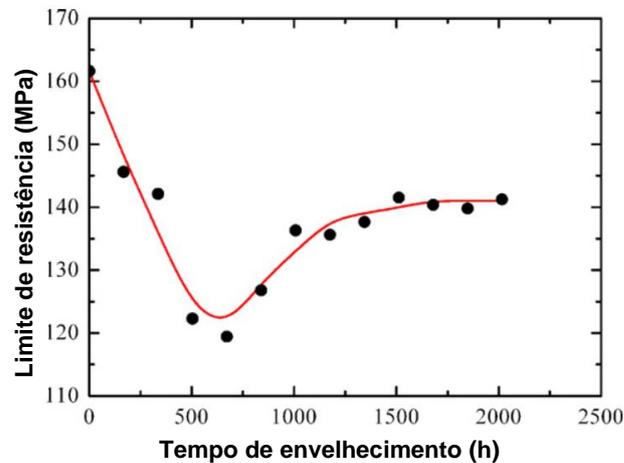


Figura 9: Limites de resistência de amostras de HP40Nb envelhecidas por diferentes tempos a 900°C. Adaptado de [39].

Alvino et al. [2] também estudaram as propriedades mecânicas de dois tubos de HP40Nb provindos de fornos de reforma, um deles sem Ti após 85.000h de serviço e outro, microligado com Ti, após 96.000h de serviço. Suas amostras foram retiradas das partes superior e inferior dos tubos devido às diferentes temperaturas de serviço ao longo do comprimento destes, sendo maior a da parte inferior. A análise microestrutural dos tubos revelou as mesmas características que as observadas por Liu, no entanto estes relatam também a presença de cavitação e microtrincas incipientes na parte central da parede em amostras de ambos os tubos. Apenas as amostras do tubo sem Ti apresentaram elevada dureza se comparada à do estado bruto de fusão, permanecendo a da liga com Ti inalterada após o tempo de serviço. Os autores atribuem esta diferença, no entanto, a diferentes condições operacionais e de manutenção. Os tubos apresentaram também uma degradação significativa de suas propriedades de tração em relação às do estado bruto de fusão. Em decorrência disto, em contrapartida aos estudos de Liu, os autores concluem que a exposição às condições de serviço haviam degradado as propriedades mecânicas dos tubos a um nível inaceitável.

2.1.4. Microestrutura

A série H de aços resistentes ao calor foi desenvolvida com teores elevados de cromo e níquel, provendo elevada resistência mecânica, resistência à corrosão, além de garantir a estabilidade da fase austenítica, características necessárias a estas aplicações. A sua microestrutura pode ser descrita como uma matriz austenítica decorada por carbeto na região interdendrítica.

2.1.4.1. A Microestrutura Bruta de Fusão

Denominados primários, os carbeto eutéticos precipitados nos contornos dendríticos durante o processo de solidificação decoram a matriz austenítica. A eles é atribuída a resistência ao escorregamento de contornos de grãos, que confere ao material maior vida útil operando sob fluência [40]. A fabricação de tubos pelo processo de fundição por centrifugação garante uma taxa de resfriamento elevada e consequente fragmentação da rede primária de carbeto. A precipitação de forma descontínua dificulta também o coalescimento de vazios de fluência e, por conseguinte, a formação de microtrincas [41].

Visando estudar o papel do nióbio em modificar a estrutura dos aços HP, Barbabela et al.[6] identificaram as fases presentes através do uso de MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura) com microanálise por energia dispersiva de raios-X (EDS), MET (Microscópio Eletrônico de Transmissão) e difração de raios-X em resíduos extraídos com solução de Berzelius. As composições das amostras utilizadas neste estudo estão apresentadas na Tabela 6, suas microestruturas na Figura 10 e o percentual em peso de cada tipo de carbeto identificado por difração de raios-X na Figura 11.

Aços HP de composição básica apresentam uma microestrutura bruta de fusão típica dos aços resistentes ao calor: uma matriz austenítica cercada por carbeto de orientação interdendrítica, conforme apresentado na Figura 10(a). Acréscimos nas concentrações de nióbio acarretam no refinamento progressivo da estrutura em consequência da precipitação de NbC – Figuras 10(b), 10(c) e 10(d).

Tabela 6: Composição das ligas experimentais usadas por [6].

Adaptada de [6].

Liga	Composição (% em peso)					
	C	Ni	Cr	Mn	Si	Nb
A	0.43	32.6	26.0	0.92	1.81	—
B	0.43	33.8	24.3	1.11	1.71	0.69
C	0.39	33.4	22.3	1.11	1.80	1.23
D	0.39	32.6	20.4	0.97	1.63	1.97

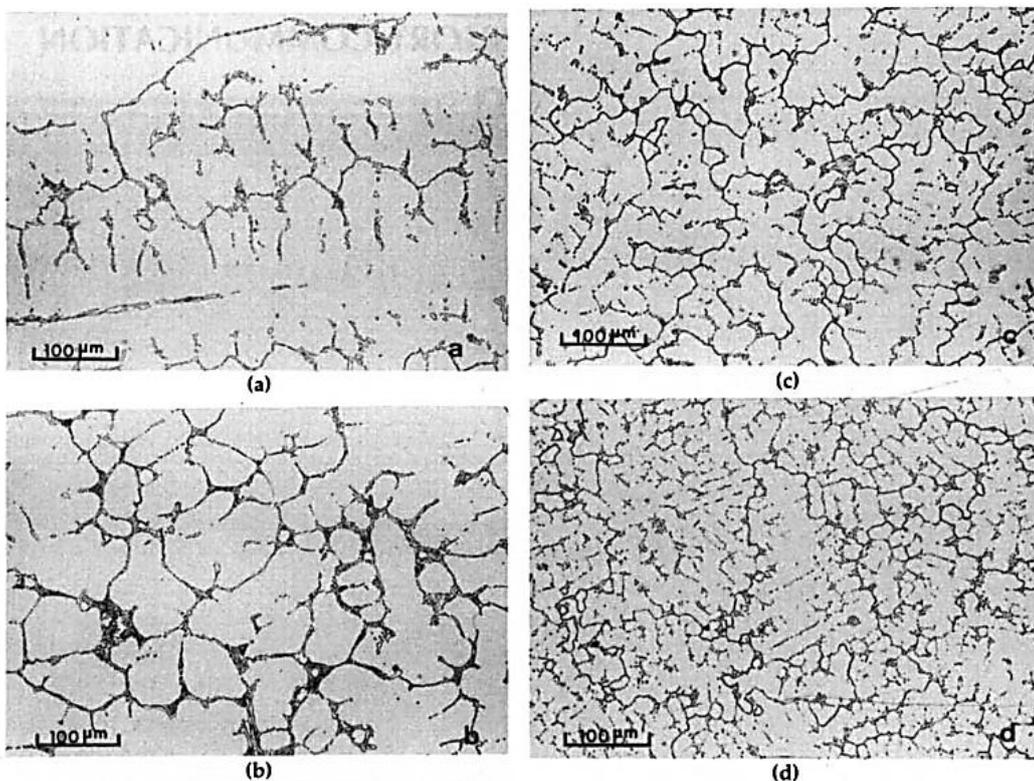


Figura 10: Estrutura bruta de fusão das ligas: (a) liga A, HP básico, (b) liga B, HP modificado 0.69% Nb; (c) liga C, HP modificado 1.23% Nb; (d) liga D, HP modificado 1.97% [6].

A Figura 11 mostra a fração em peso dos carbeto presentes nas ligas em seu estado bruto de fusão, identificados por difração de raios-X e quantificados por análise química de resíduos extraídos. Neste estado, a liga de composição básica apresenta apenas carbeto interdendrítico de estequiometria Cr_7C_3 , designados M_7C_3 , pois contém também Fe e Ni. Constata-se, desta forma, que adições de Nb à composição básica causam a substituição parcial dos carbeto de cromo do tipo M_7C_3 pelos de Nb de estequiometria NbC. Somente carbeto primário de cromo de estequiometria

$M_{23}C_6$ foram detectados na liga experimental com 1,97% de Nb. Isto se dá devido à maior afinidade do Nb pelo C, resultando em menor quantidade de C disponível para se combinar ao Cr e conseqüente aumento na razão Cr/C [6]. Estes resultados foram corroborados posteriormente por outros autores ao investigar as fases presentes em aços HP modificados na condição bruta de fusão [5;40;42].

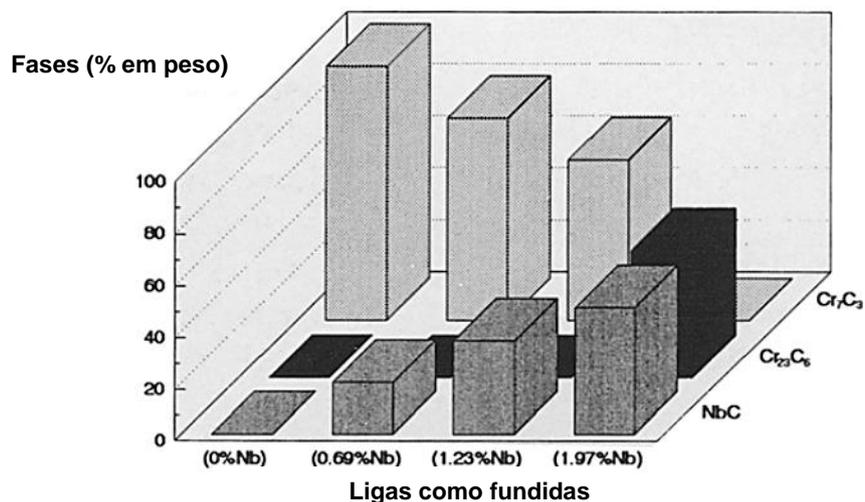


Figura 11: Diagrama do estudo de Almeida et al. apresentando a fração em peso de carbeto identificados nas ligas em seu estado bruto de fusão considerando relações estequiométricas, por difração de raios-X e quantificados através de análise química de resíduos extraídos.

Adaptado de [8].

A Figura 12 mostra a estrutura bruta de fusão de um aço HP modificado vista ao MEV. Imagens geradas no modo de elétrons retroespalhados, onde os elementos de maior peso atômico apresentam-se mais claros, permitem observar claramente a morfologia de “escrita chinesa” dos carbeto de nióbio (MC).

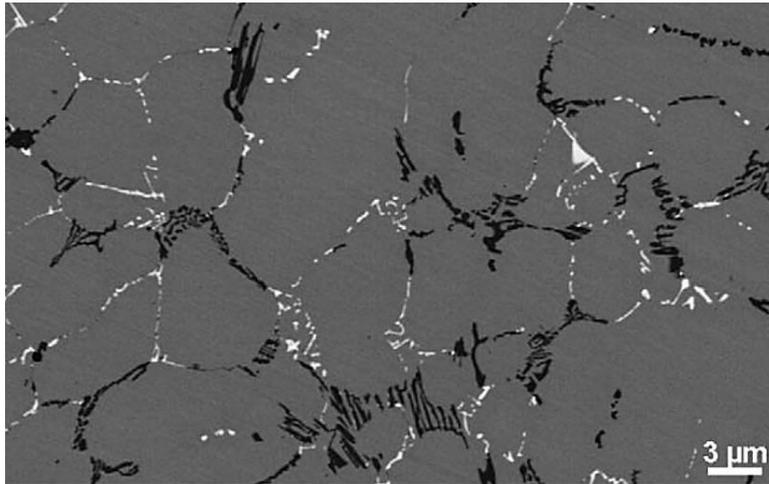


Figura 12: Estrutura bruta de fusão de um aço HP 40Nb vista com MEV no modo de elétrons retroespalhados. Grãos colunares austeníticos com precipitação interdendrítica de carbetos de Nb (MC) brancos, e de Cr (M_7C_3) pretos [43].

Em 1976 Zaghoul *et al.* estudaram o efeito de adições isoladas e combinadas de nióbio e titânio à liga HK sob fluência. No caso de adições isoladas de Nb e Ti, os melhores resultados foram obtidos para razões atômicas de Ti/C e $Nb/C \approx 0,5$. Segundo eles, o efeito benéfico do Nb foi a fragmentação da rede de carbetos eutéticos e o do Ti induzir uma precipitação secundária mais uniforme. Utilizaram então, simultaneamente, os dois elementos para se beneficiar dos efeitos de ambos. Desta forma, ao adicionar 0,6% de Nb e 0,15% de Ti na razão atômica $(Ti+Nb)/C=0,26$ à composição básica do HK, obtiveram uma liga com resistência à ruptura por fluência 1,7 vezes superior à do HK básico, resultado este apresentado na Figura 13, considerado então extraordinário [44].

Posteriormente, na década de 80, condições mais severas de operação e projetos que visavam vidas úteis de mais de 100.000h, levaram à introdução dos aços HP microligados. Além de concentrações de níquel bem mais elevadas que as dos HK (a segunda letra da designação se refere aos teores nominais de Cr e Ni na liga, a medida que o teor de níquel aumenta, essa letra varia de “A” a “Z”), estes materiais contém microadições de elementos como titânio, zircônio, tântalo e tungstênio. O Ti, mais comum entre estes, gera carbeto secundários mais finamente dispersos, estáveis a temperaturas acima de 1000°C [45].

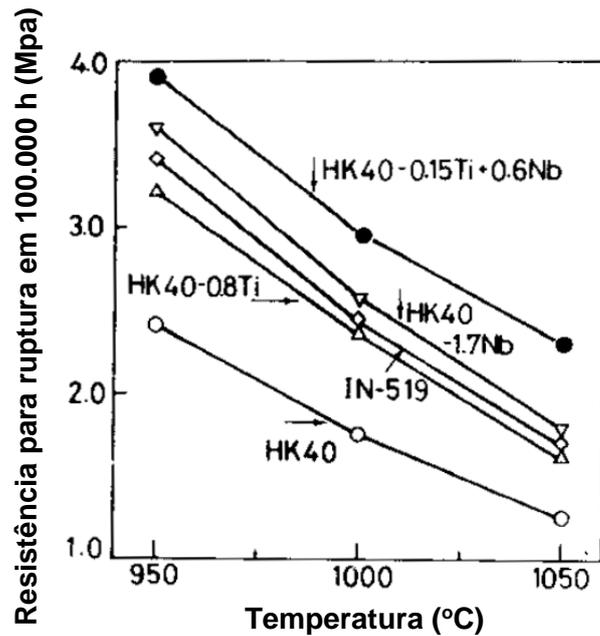


Figura 13: Tensão de ruptura por fluência de aços HK40, HK40-0,15Ti, HK40-1,7Nb, HK40-0,15Ti+0,6Nb e Inconel-519 em 1000h em função da temperatura.

Adaptado de [44].

Ao estudar ligas HP modificadas ao nióbio, sem e com a adição de Ti, de Almeida et al. [9] realizaram uma caracterização microestrutural detalhada destes materiais nos estados brutos de fusão, soldados e envelhecidos. Relatam que adições combinadas de pequenos teores de Nb e Ti, 0,78 e 0,04% em peso, respectivamente, causam na microestrutura bruta de fusão a substituição parcial dos carbeto primários de cromo pelos de nióbio (NbC e (NbTi)C) e a mudança em sua estequiometria, do M_7C_3 , das ligas não modificadas, para $M_{23}C_6$. A temperaturas elevadas, o nióbio e o titânio se difundem mais rapidamente do que o cromo na matriz austenítica, em decorrência disto, uma fração significativa do total de carbono é consumida na precipitação de NbC e (NbTi)C, aumentando assim a razão Cr/C. A Figura 14 mostra micrografias obtidas por MEV, geradas por elétrons retroespalhados, de ambas as amostras no estado bruto de fusão. A ausência da morfologia de “escrita chinesa” na liga com Ti se deve ao fato de que a soma de sua concentração à de Nb, nesta liga, é menor que a de Nb na que contém apenas este elemento.

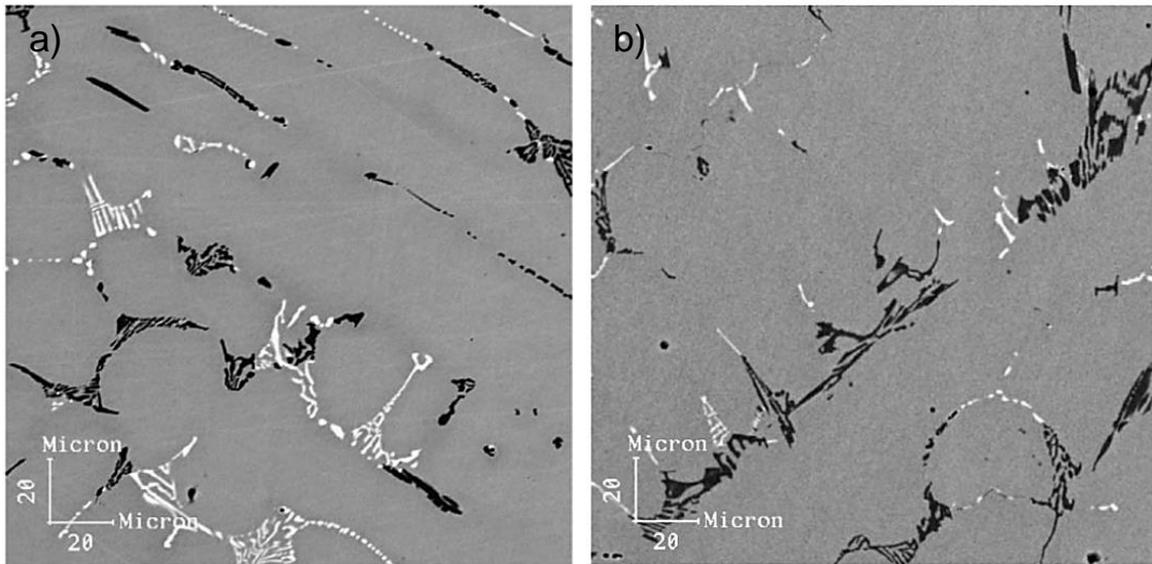


Figura 14: Imagens de MEV no modo elétrons retroespalhados de amostras no estado bruto de fusão: a) HP-Nb e b) HP-NbTi. Adaptada de [9].

A matriz, os carbetos de cromo, nióbio e cromo e nióbio, todos apresentam estrutura cúbica de face centrada. As Figuras 15, 16, 17 e 18 apresentam respectivamente os espectros EDS, a difração de área selecionada e o parâmetro de rede calculado para cada fase observada [9].

Durante o envelhecimento, os precipitados interdendríticos primários, presentes na estrutura bruta de fusão (M_7C_3 , $M_{23}C_6$, NbC e (NbTi)C), são parcialmente transformados. Ocorre também a precipitação secundária de $M_{23}C_6$ no interior dos grãos austeníticos e de fase G a partir dos carbetos de nióbio [8].

Estudos realizados por Wang et al. [46] demonstram que a superfície total ocupada por carbetos não muda de forma significativa a temperaturas inferiores a 1100°C. Entretanto, nesta temperatura a fração de carbetos interdendríticos e a resistência à fluência atingem um máximo. Estes resultados sugerem que o conteúdo de carbetos interdendríticos, se comparado ao de intradendríticos, é o fator preponderante na resistência à fluência das ligas HP40Nb.

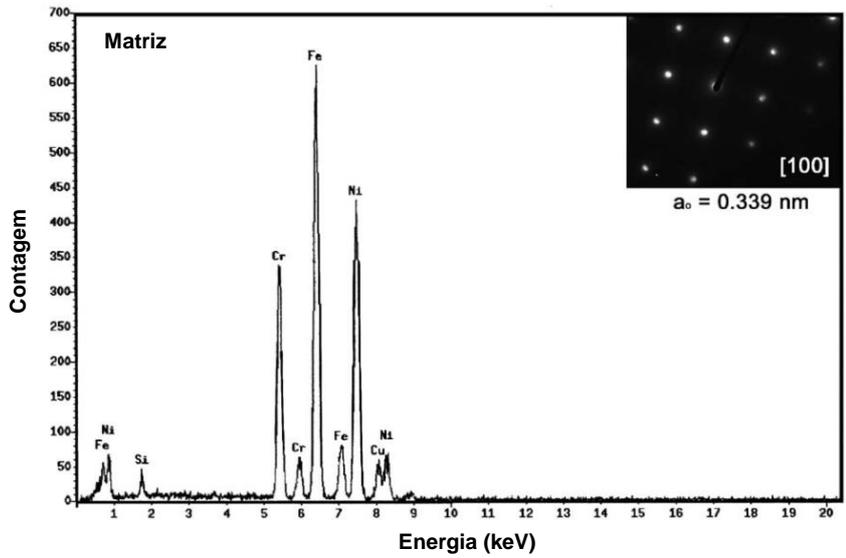


Figura 15: Espectro EDS, difração de área selecionada e o parâmetro de rede calculado para a matriz. Adaptado de [9].

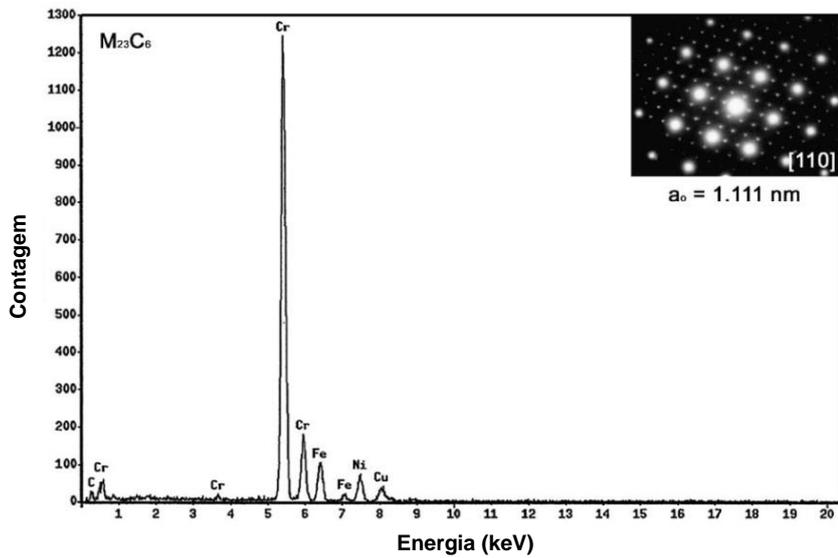


Figura 16: Espectro EDS, difração de área selecionada e o parâmetro de rede calculado para os carbetos de cromo do tipo $M_{23}C_6$. Adaptado de [9].

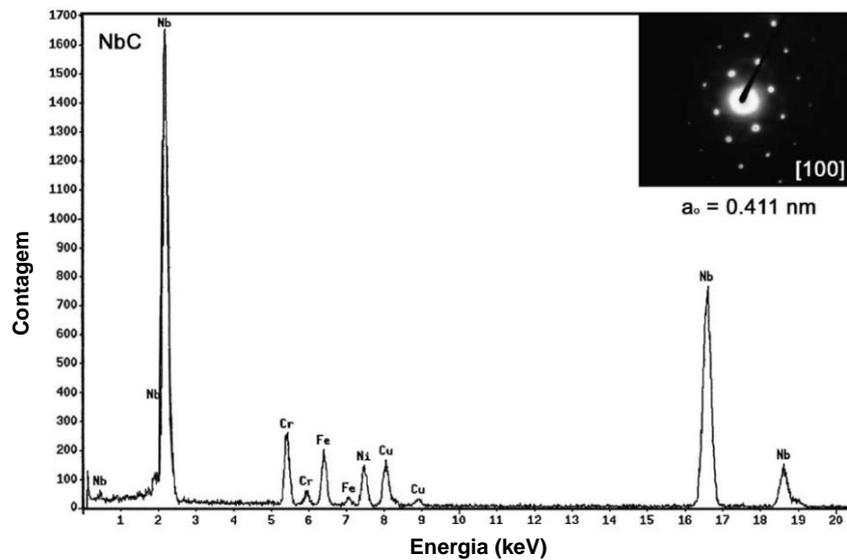


Figura 17: Espectro EDS, difração de área selecionada e o parâmetro de rede calculado para os carbetos de nióbio, NbC [9].

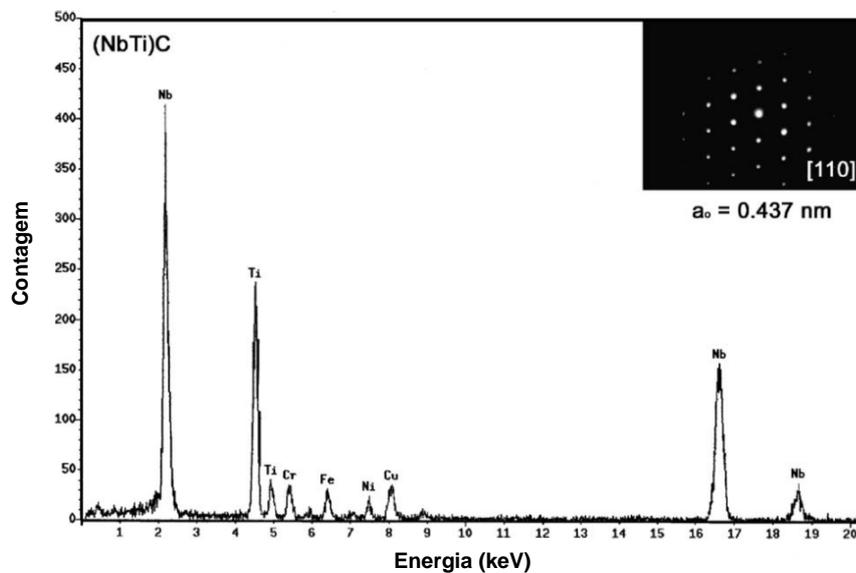


Figura 18: Espectro EDS, difração de área selecionada e o parâmetro de rede calculado para os carbetos de nióbio – titânio (NbTi)C [9].

Liu et al. [39] analisaram amostras de tubos da mesma liga, envelhecidos em laboratório e em serviço e observaram que, se plotados em um gráfico $\log \times \log$, o conteúdo de carbeto interdendrítico e o tempo, a 900°C , formam uma linha reta, Figura 19. Mediante isto, este resultado poderia então ser usado como um índice na avaliação da vida residual dos tubos. Os autores, no entanto, acrescentam que a morfologia e o conteúdo destes carbeto dependem da temperatura de serviço e que a alteração desta deve mudar esta relação.

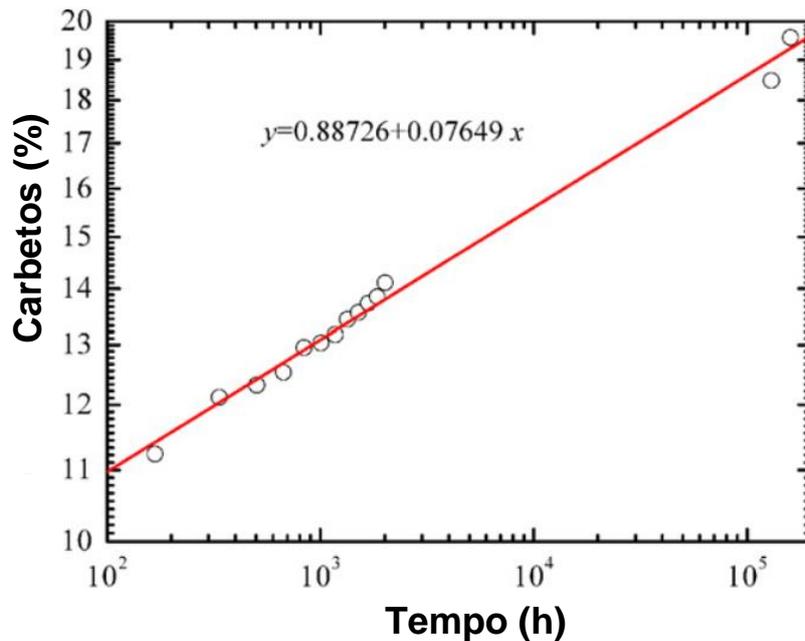


Figura 19: Gráfico *log x log* apresentando o conteúdo de carbeto interdendrítico em relação ao tempo de envelhecimento a 900°C. [39].

A transformação dos carbeto de nióbio em fase G ($\text{Ni}_{16}\text{Nb}_6\text{Si}_7$) durante a exposição a temperaturas elevadas afeta o efeito endurecedor do nióbio de forma ainda pouco conhecida. Desta forma, a morfologia dos NbC provavelmente irá influenciar a precipitação de fase G durante o envelhecimento em serviço, e conseqüentemente as propriedades do material sob fluência. Buchanan e Kral [47] estudaram a estrutura bruta de fusão dos aços HP modificados com Nb, visando analisar a precipitação interdendrítica de carbeto ricos em nióbio. Neste estudo, os autores relataram ter encontrado apenas carbeto de cromo de estequiometria Cr_7C_3 e estrutura ortorrômbica (*Pnma*) na condição bruta de fusão, corroborando os resultados de [8].

Neste primeiro estudo, realizado em 2012, com ligas HP-Nb sem adições de titânio no estado bruto de fusão, Buchanan e Kral [47] observaram carbeto de nióbio com duas morfologias distintas. Ambas com estrutura CFC ($a=4,4 \text{ \AA}$) do tipo $Fm\bar{3}m$ não apresentavam localização preferencial com respeito a contornos dendríticos ou posição da parede do molde. Denominadas pelos autores tipos I e II, tendo como principal diferença morfológica o formato de suas interfaces, o tipo I apresenta a forma de placas lisas e interface plana e o tipo II, mais prevalente, a forma de reticulado e interface ondulada. Estas diferenças morfológicas entre os dois tipos sugerem diferentes condições de solidificação para cada tipo de lamela. No caso do tipo I, a nucleação

ocorre ao longo da dendrita austenítica seguida pelo crescimento das lamelas com a austenita. O tipo II provavelmente se nucleia na fase líquida à frente da interface γ/L , anteriormente a formação do tipo I, apresentando Cr_7C_3 entre o NbC e a matriz austenítica e tem sua formação dominada por gradientes térmicos e químicos locais da liga fundida [47]. A Figura 20 apresenta micrografias dos dois tipos de estrutura cercadas pela matriz austenítica, a Figura 21 suas morfologias tridimensionais e a Figura 22, o Cr_7C_3 localizado entre o NbC e a matriz austenítica.

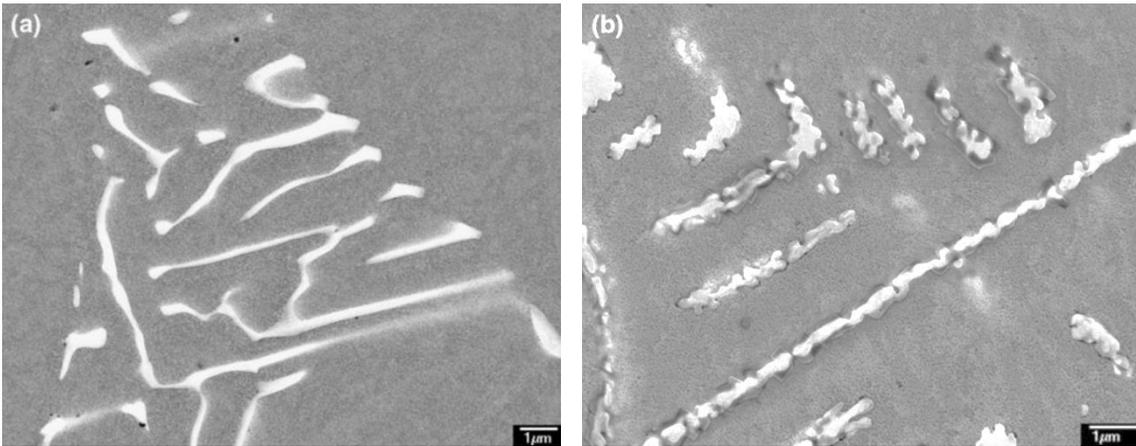


Figura 20: Micrografias apresentando os NbC dos tipos I (a) e II (b). Adaptado de [47].

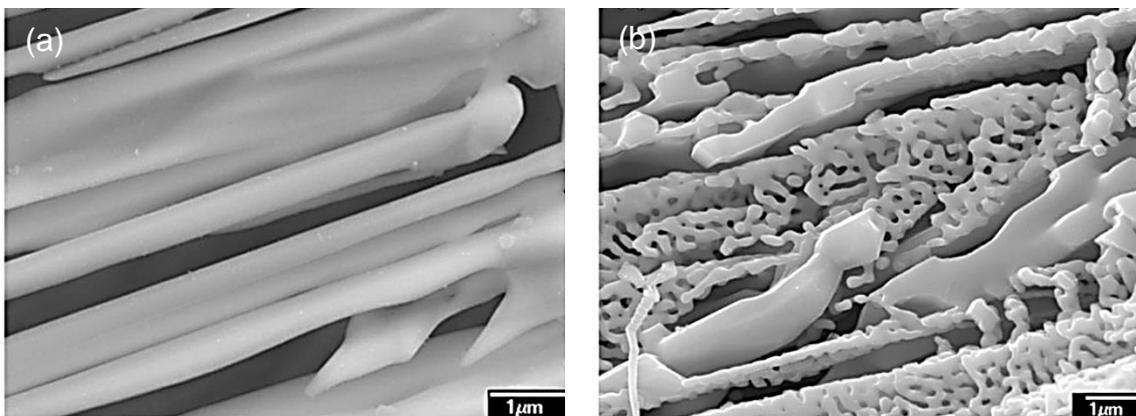


Figura 21: Morfologias tridimensionais das estruturas dos tipos I (a) e II (b). Adaptado de [47].

Em um segundo estudo realizado em 2014, Buchanan e Kral [48] analisaram duas ligas modificadas com nióbio e adições de titânio. Observaram também dois tipos de estrutura, uma cuboidal e outra na forma de lamelas com superfície onduladas, Figura 23, que denominaram tipos III e IV, respectivamente, por também apresentarem estrutura CFC do tipo $Fm\bar{3}m$.

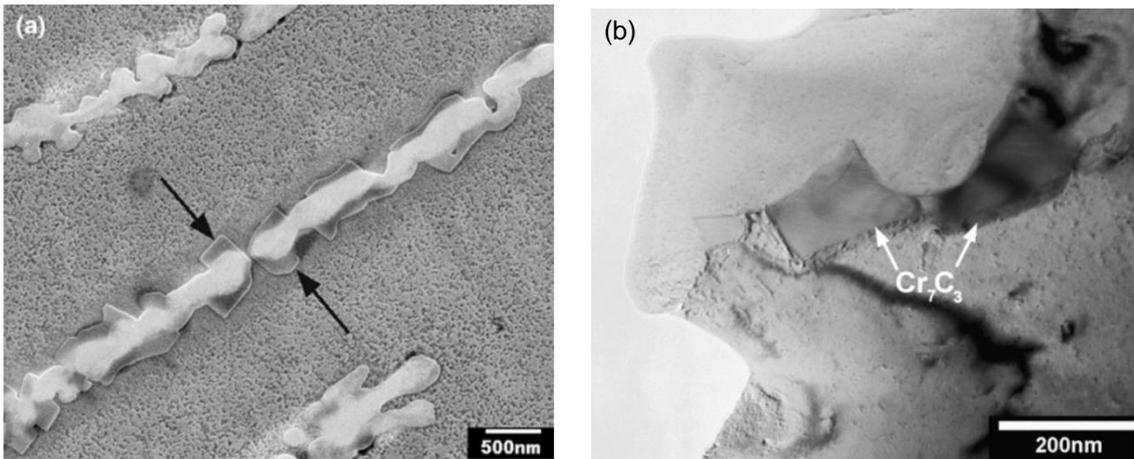


Figura 22: Micrografias de MEV (a) e MET de campo claro (b) evidenciando o Cr_7C_3 localizado entre o NbC tipo II e a matriz austenítica. Adaptado de [47].

Ambas as estruturas, assim como as tipo II, apresentavam uma fina camada de Cr_7C_3 em suas interfaces com a matriz austenítica, Figura 24. Apesar da estrutura lamelar representar menos de 1% da população de (NbTi)C nas ligas com Ti, esta também foi analisada detalhadamente pois poderia não só prover informações sobre a precipitação das lamelas do tipo II nas ligas HP-Nb, como também trazer informação adicional sobre a transformação do (NbTi)C para fase G. Esta diferença morfológica se dá pelo fato de as cadeias de precipitados cuboides do tipo III serem nucleadas a partir de esferas de carbonitretos ricos em titânio, Figura 25, enquanto que a precipitação do tipo IV ocorre apenas quando o líquido já se encontra empobrecido em Ti. Isto produz um aumento na razão Nb:Ti, reduzindo a energia interfacial (NbTi)C/líquido, resultando em precipitados com maior área de superfície interfacial que os do tipo III.

Os quatro diferentes tipos de carbeto ricos em Nb observados têm em comum a estrutura cristalina CFC e o grupo espacial $Fm\bar{3}m$, não se formando preferencialmente nos contornos dendríticos ou paredes. Ficam claras as modificações introduzidas na estrutura bruta de fusão pela introdução do Ti. Uma síntese das morfologias dos precipitados NbC e (NbTi)C estudados por Buchanan e Kral [48] está apresentada na Tabela 7.

Tabela 7: Síntese das morfologias dos precipitados NbC e (NbTi)C nas ligas estudadas por Buchanan e Kral. Adaptado de [47].

Liga	Designação	Morfologia	Fase	Grupamento Espacial
HP-Nb	Tipo I	eutética lamelar	NbC	$Fm\bar{3}m$
	Tipo II	placas reticuladas	NbC	$Fm\bar{3}m$
HP-NbTi	Tipo III	blocos	(NbTi)C	$Fm\bar{3}m$
	Tipo IV	nodular	(NbTi)C	$Fm\bar{3}m$

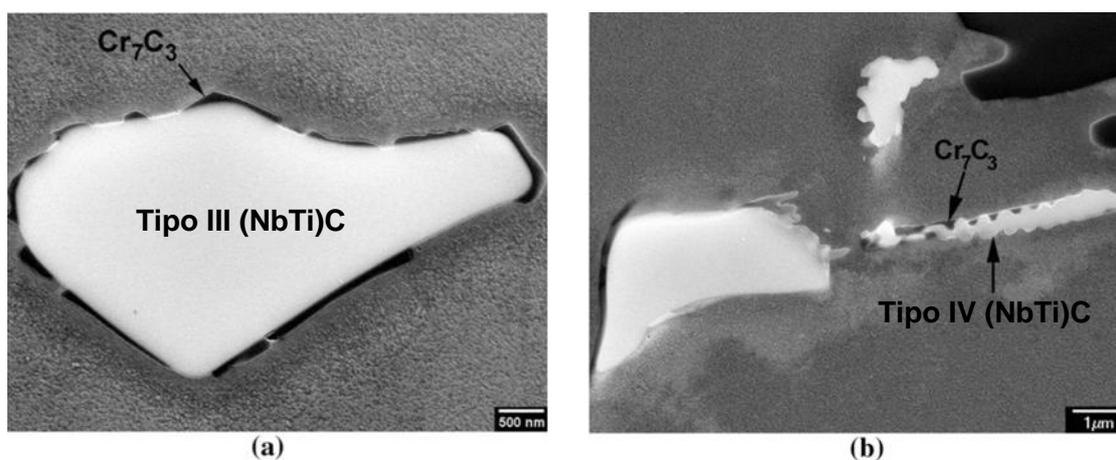


Figura 23: Os (NbTi)C dos tipos: (a) III, cuboide e (b) VI, lamelar com superfície ondulada. Ambos apresentando precipitados de Cr_7C_3 na superfície. Adaptado de [47].

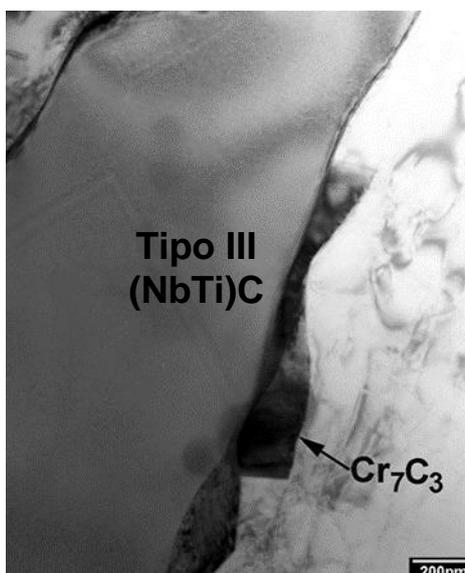


Figura 24: Micrografia de MET de campo claro mostrando detalhe da precipitação de Cr_7C_3 entre o (NbTi)C tipo III e a matriz austenítica. Adaptado de [47].

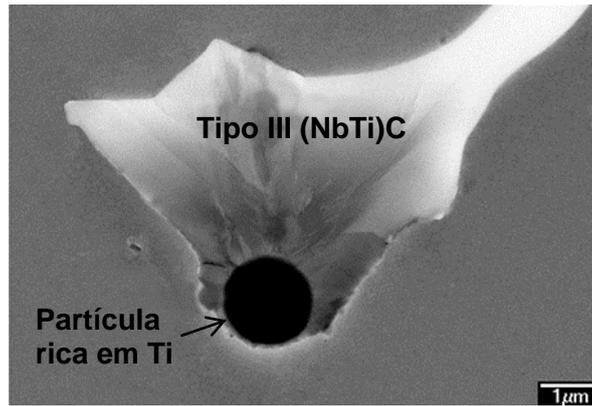


Figura 25: Micrografia de elétrons retroespalhados mostrando partícula rica em Ti contida no interior de um precipitado primário de (NbTi)C tipo III. Adaptado de [47].

2.1.4.2. A Microestrutura na Condição Envelhecida

O envelhecimento em serviço dos aços HP pode ser traduzido pelo coalescimento da precipitação primária nos contornos interdendríticos e pelo surgimento de finos precipitados intradendríticos. A extensão destas transformações é função do tempo e da temperatura de serviço.

Barbabela et al. [6] constataram com o uso de difração de raios X que, após 1000 horas de envelhecimento a 900°C, a liga HP de composição básica, sem Nb, apresentava precipitação intragranular secundária extensiva de carbeto de estequiometria $M_{23}C_6$ e que, além disso, toda a precipitação primária de M_7C_3 havia se transformado em $M_{23}C_6$. A micrografia desta amostra está apresentada na Figura 26.

Entretanto, não é possível, mediante o uso combinado de MEV e EDS, fazer a distinção entre os carbeto de cromo M_7C_3 e $M_{23}C_6$, devido à semelhança entre as suas densidades atômicas (1,96 átomos/Å³ para o $Cr_{23}C_6$ e 1,92 átomos/Å³ para o Cr_7C_3).

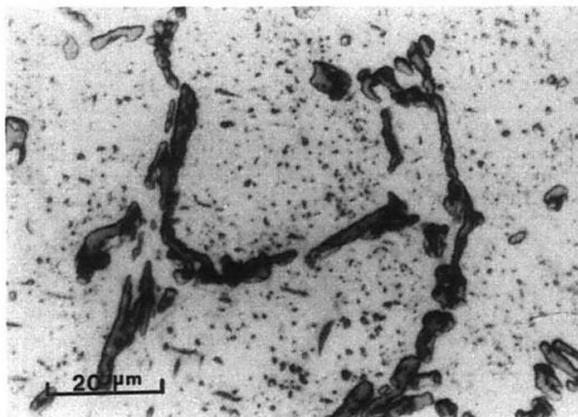


Figura 26: Microestrutura de uma liga HP de composição básica após envelhecimento em laboratório por 1000h a 900°C, apresentando precipitação extensiva de carbetos $M_{23}C_6$ [6].

Em estudos de 2007 e 2008, J Laigo et al.[40;49] procuraram caracterizar os carbetos presentes nos aços HP modificados e entender como as transformações de fase influenciam a resistência à fluência nestas ligas quando utilizadas na fabricação de tubos de reforma. Os autores consideram que o uso de MET, a priori, não é uma técnica adequada para este fim, visto que a preparação das amostras é complexa e que a área observada é extremamente pequena, tornando difícil a observação de certos carbetos mediante suas quantidades por vezes modestas. Eles comparam, então, o desempenho de algumas técnicas, como MEV e EDS, seguidas por EBSD (“*Electron Back-Scattered Diffraction*”- Difração de Elétrons Retroespalhados) e EPMA-WDS (“*Electron Probe Micro-Analysis with X-Ray Wavelength Dispersive Spectroscopy*”- Microanálise por sonda eletrônica com espectroscopia dispersiva por comprimento de onda) usadas isoladamente ou em conjunto. Os autores apontam para o fato de que é fácil observar as diferenças entre os carbetos de cromo M_7C_3 e $M_{23}C_6$ e os de NbC utilizando-se MET e EDS. Sugerem primeiramente a observação da amostra no modo de elétrons retroespalhados, diferenciando-se os carbetos de cromo, M_7C_3 e $M_{23}C_6$, cinza escuros, dos de Nb, MC, brancos. A diferença entre estes carbetos pode também ser observada por EDS. Procede-se então à EBSD (“*Electron Back-scattered Diffraction*”- Difração de elétrons retroespalhados), que utiliza a diferença entre as estruturas cristalinas dos carbetos de cromo para discerni-los. Os carbetos de cromo M_7C_3 possuem estrutura ortorrômbica com parâmetros de rede $a \sim 4,53 \text{ \AA}$, $b \sim 6,99 \text{ \AA}$ e $c \sim 12,11 \text{ \AA}$ e grupo de espaçamento $Pnma$, e os $M_{23}C_6$ possuem estrutura cúbica de face centrada com parâmetro de rede $a \sim 10,64 \text{ \AA}$, próximo ao valor $11,11 \text{ \AA}$ obtido por de Almeida et al [9], e grupo de espaçamento $Fm\bar{3}m$ [40]. Porém, segundo os aurores esta técnica depende de um processo relativamente difícil de preparação das amostras para o EBSD, específico para cada liga, e que apenas uma composição aproximada das fases é

obtida. Este problema, segundo eles, pode ser contornado pelo uso do EPMA-WDS. Este aparelho, à semelhança do EDS, quantifica os elementos presentes através da incidência de um feixe altamente acelerado em uma pequena superfície da amostra. Os raios-X emergentes, de diferentes comprimentos de onda, são separados por difração tendo então sua intensidade relativa medida. Apesar de mais caro, os autores frisam que este possibilita a obtenção precisa da composição de todos os precipitados presentes nas ligas HP [40;49]. A Tabela 8 apresenta a composição da liga HPNb (% em peso) utilizada no estudo e as estequiometrias médias de seus carbeto ricos em cromo obtidas por esta técnica, nas condições bruta de fusão e envelhecida por 100h a 950°C.

Tabela 8: Composição da liga utilizada por [40] e estequiometria média de carbeto ricos em Cr obtidas por EPMA-WDS.

Cr	Ni	Nb	Si	C	Mn	Fe e outros
27	35	1,2	0,8	0,36	0,6	balanço
Estado bruto de fusão				Envelhecida (100h a 950°C)		
$M_7C_{3,07}$				$M_{23}C_{6,41}$		

O problema da caracterização microestrutural das fases presentes nos aços HP modificados já havia sido abordado por de Almeida et al.[9] através do uso de MEV para a aquisição de imagens nos modos elétrons secundários e retroespalhados e de MET equipado com EDS e difração de área selecionada. Os resultados deste estudo, apresentados adiante, contrastam com o supracitado de J Laigo et al. Nele os autores ressaltam a importância do MET associado à difração de elétrons na identificação das fases presentes e na observação da precipitação fina de segunda fase não discernível ao MEV nos aços HP. Apontam também para a necessidade de uma discussão mais ampla em torno das técnicas de caracterização. Sendo imperativo esclarecer as capacidades de identificação de fases e de mecanismos de transformação de cada método, e a forma em que podem contribuir para a compreensão do papel dos elementos de adição na melhoria das propriedades mecânicas destas ligas.

Como já exposto, aumentos na concentração de nióbio diminuem a extensão da precipitação secundária, marcam a fragmentação da rede de carbeto primários e reduzem o coalescimento das fases. A Figura 27 apresenta a microestrutura de duas ligas, uma sem nióbio e outra modificada com 1,97% em peso deste elemento após 1000h a 900°C.

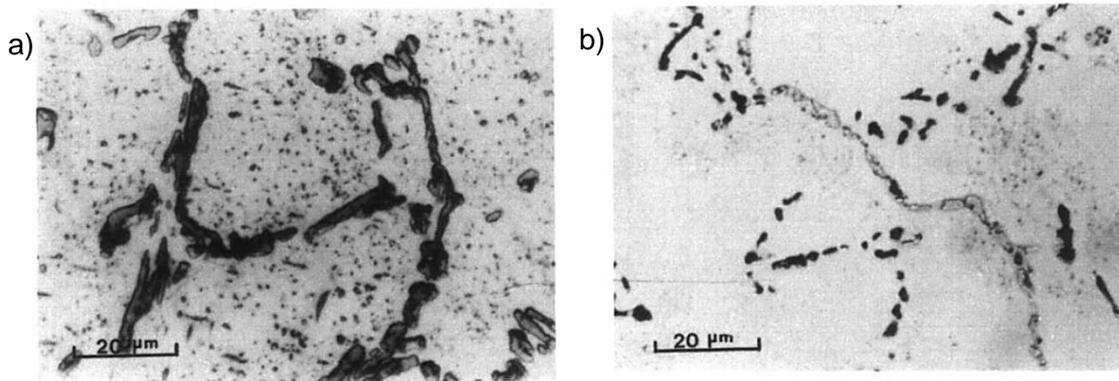


Figura 27: Após 1000h a 900°C. a) HP de composição básica, sem Nb; b) HP modificada com conteúdo de 1,97% em peso de Nb, adaptado de [6].

Um fato importante nas ligas HP modificadas é a instabilidade dos carbeto de nióbio, que sob certas condições de envelhecimento se transformam em um silicato de níquel e nióbio denominado fase G [8]. A fase G, mediante sua importância, será abordada a seguir.

A Figura 28 ilustra o efeito da adição de pequenas quantidades de Ti (0,04% em peso) à liga HP modificada após envelhecimento a 900°C por 1000h. Nas imagens obtidas por elétrons retroespalhados o contraste entre as fases ricas em Nb ou Nb-Ti, NbC, (NbTi)C, e fase G é muito pequeno, tornando difícil a sua distinção. No entanto, por motivos já abordados, estas podem claramente ser distinguidas dos precipitados primários e secundários de cromo. A liga HP-Nb apresenta apenas duas fases, carbeto de cromo e G em contraste com a liga HP-NbTi que apresenta três fases, carbeto de cromo, de Nb-Ti e fase G. Na primeira, portanto, ocorreu a transformação total do NbC primário em fase G, como será melhor detalhado à frente. Observa-se que a presença do Ti além de propiciar uma precipitação secundária mais fina e bem distribuída, inibe a transformação do (NbTi)C em fase G [8], uma vez que esta se mostra incapaz de dissolver o Ti.

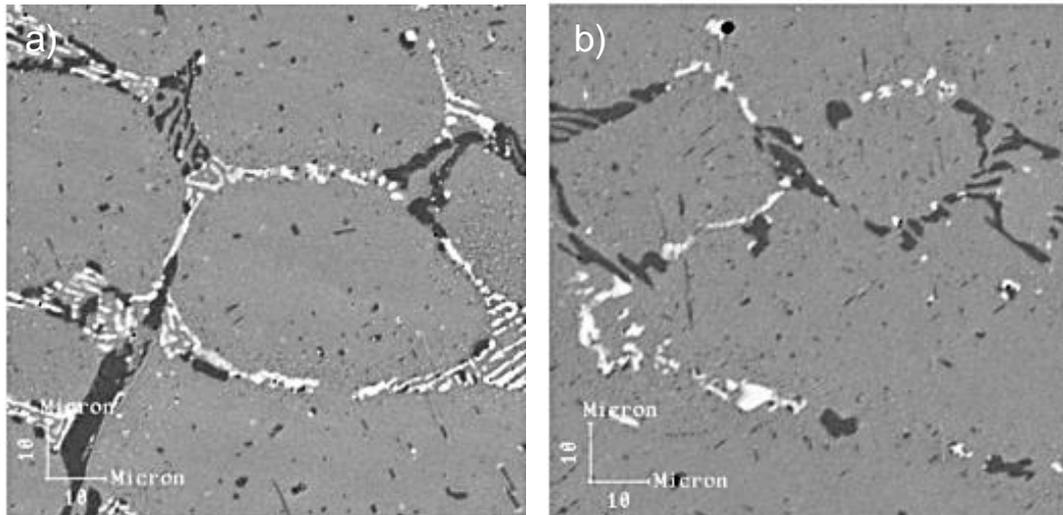


Figura 28: Imagens de MEV no modo elétrons retro espalhados de amostras envelhecidas a 900°C por 1000h. a) HP-Nb e b) HP-NbTi. Adaptado de [9].

A Figura 29 apresenta uma imagem de MET de uma liga HP-NbTi envelhecida. Nesta se pode constatar a presença de: carbeto primários e secundários de Cr, carbeto de (NbTi) e fase G [9]. A transformação parcial do precipitado de (NbTi)C em fase G é evidenciada pela coroa externa de fase G o cerca.

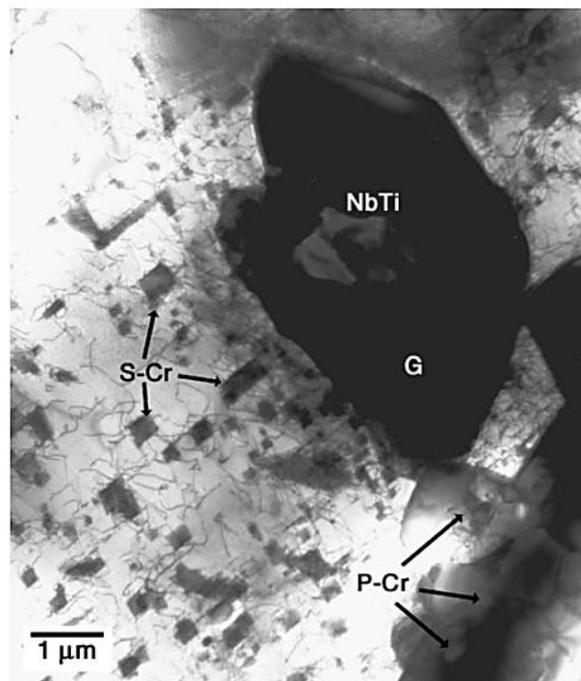


Figura 29: Imagem obtida por MET de campo claro de uma liga HP-NbTi envelhecida a 900°C por 1000h. Estão indicados os carbeto primários (P-Cr) e secundários (S-Cr) de Cr, os carbeto de (NbTi) e a fase G (G) [9].

O efeito do Ti sobre a microestrutura do HP-NbTi pode ser mais bem compreendido observando-se a Figura 30. Esta apresenta a fase G da Figura acima sob maior aumento. A presença de precipitados finos de TiC evidenciam a incapacidade da fase G em dissolver o Ti.

No estudo mencionado acima [9], a ausência de TiC na estrutura bruta de fusão é atribuída às concentrações de Nb e Ti da liga utilizada. Em estudo prévio, Piekarski [50] havia detectado a presença de TiC na estrutura bruta de fusão de ligas inox austeníticas com maiores adições conjuntas de Nb e Ti, porém menores teores de Cr. Neste caso, as partículas de TiC eram finas, com formato poligonal, irregularmente dispersas e cercadas por NbC, levando à conclusão de que sua formação as precedia.

A Figura 31 apresenta o espectro EDS, a difração de área selecionada e o parâmetro de rede calculado para o TiC.

Em relação à precipitação secundária fina de carbeto de cromo, esta se dá com relação de orientação com a matriz $[110]_{\text{carbeto}} // [110]_{\gamma}$, conforme exposto na Figura 32. Acredita-se que esta precipitação coerente atue na melhoria das propriedades do material sob fluência ao gerar um campo de deformação na matriz que dificulta o movimento das discordâncias.

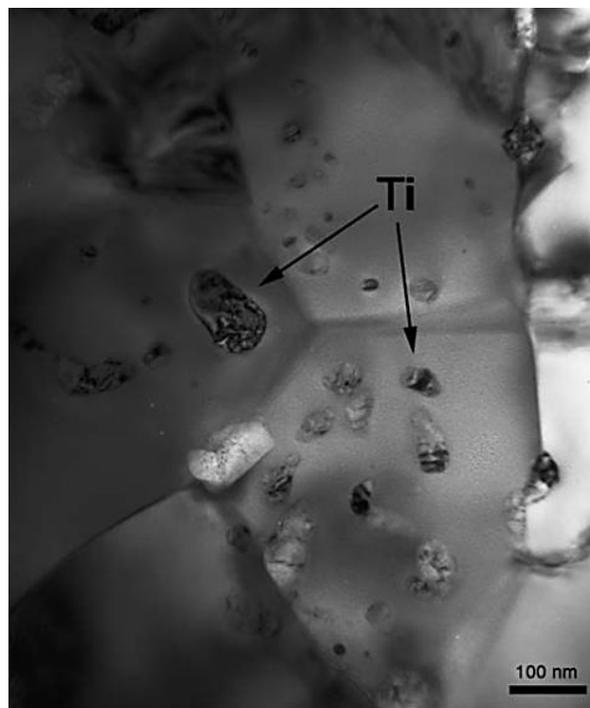


Figura 30: Imagem de MET de campo claro da liga HP-NbTi envelhecida. Detalhe da fase G da Figura anterior, com partículas de TiC (Ti) [9].

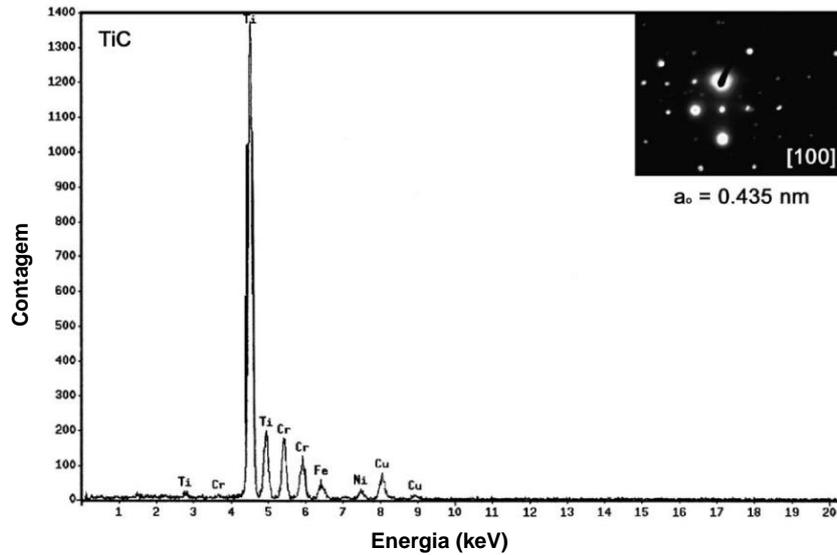


Figura 31: Espectro EDS, difração de área selecionada e o parâmetro de rede calculado para os carbetos titânio [9].

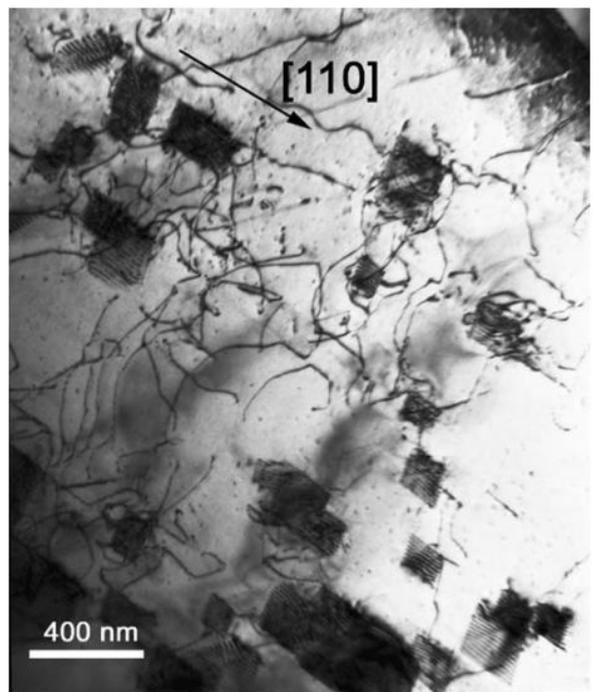


Figura 32: Imagem de MET de campo claro da liga HP-NbTi envelhecida mostrando em detalhe precipitados de carbetos de cromo e sua relação de orientação com a matriz $[110]_{\text{carbeto}} // [110]_{\gamma}$ [9].

Barbabela et al [6], após envelhecer ligas HP modificadas com Nb por 1000h a 900°C , constataram através da difração de raios-X que, neste processo, os NbC

precipitados eram parcialmente convertidos em fase G, de estequiometria $\text{Ni}_{16}\text{Nb}_6\text{Si}_7$. Em estudo posterior [8], os autores submeteram as mesmas ligas pelo mesmo período de 1000h a temperaturas de 700, 900 e 1100°C, tendo a presença de fase G com parâmetro de rede 113 Å sido detectada, por difração de raios-X, em todas as amostras submetidas às temperaturas de 700 e 900°C. Em contrapartida, nenhuma das amostras envelhecidas a 1100°C apresentou esta fase. Foram então realizados vários tratamentos térmicos em uma das ligas (1,97%Nb) com o intuito de determinar a faixa de estabilidade do NbC e traçar sua curva de precipitação tempo temperatura, apresentada na Figura 33.

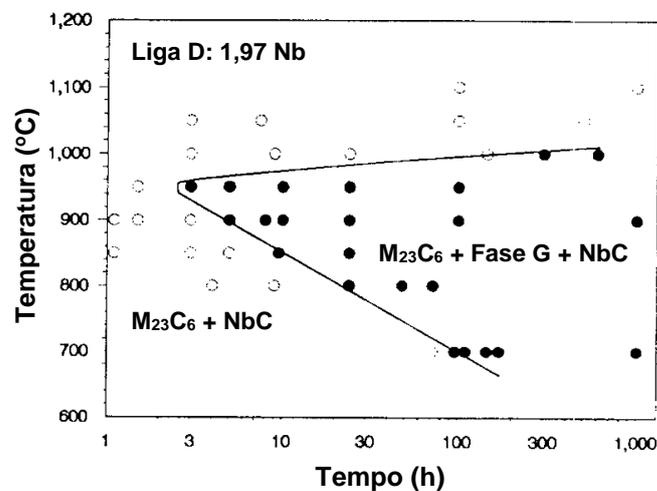


Figura 33: Diagrama de precipitação tempo temperatura para HP-Nb (1.97%Nb), determinado por meio de difração de raios-X, mostrando a faixa de estabilidade para a fase G. Os círculos sólidos indicam as condições nas quais as fases M_{23}C_6 , G e NbC coexistem. Adaptado de [8].

Ao envelhecer duas ligas modificadas (sem e com adição de Ti) à temperatura de 900°C por 1000h de Almeida et al. [9] constataram que na liga HP-Nb todas as partículas de NbC haviam se transformado em fase G, de estrutura CFC com 116 átomos por célula unitária. Na liga HP-NbTi, no entanto, foi constatada apenas uma conversão parcial, também verificada por Piekarski [50]. As partículas apresentavam (NbTi)C no centro cercado por uma faixa externa transformada em fase G, contendo precipitados individuais de TiC, como já visto nas Figuras 29 e 30. O espectro EDS, a difração de área selecionada e o parâmetro de rede calculado ($a_0=11,22 \text{ \AA}$) para a fase G estão apresentados na Figura 34.

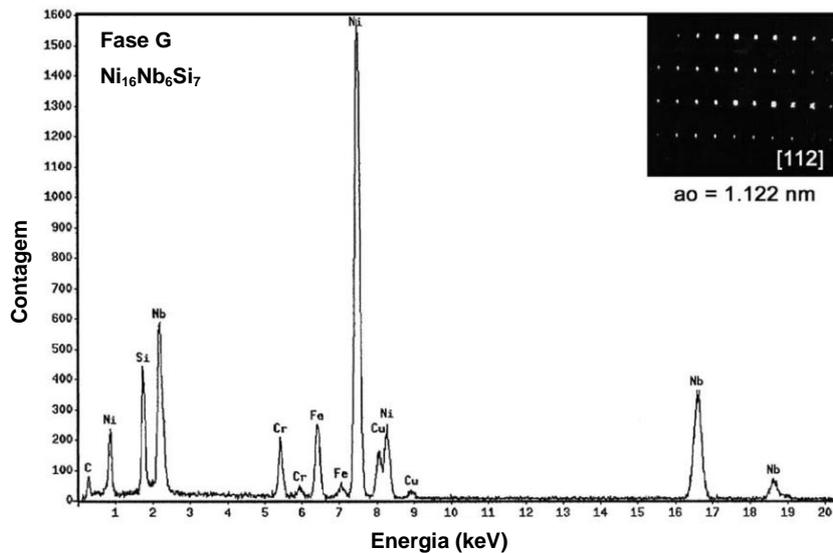


Figura 34: Espectro EDS, difração de área selecionada e o parâmetro de rede calculado para a fase G.

Cabe observar que espectro EDS da fase G apresenta apenas picos de Ni, Si e Nb indicando, conforme dito antes, que esta fase não dissolve Ti. A morfologia da partícula parcialmente transformada, sugere uma reação “in situ” controlada pela expulsão de C e Ti e incorporação de Si e Ni. Como a reação ocorre de fora para dentro e a fase G não dissolve Ti, supõe-se então que este elemento controla o processo de transformação.

2.1.4.3. Tempo de Serviço e Evolução Microestrutural

Existem na literatura amplos registros da influência do envelhecimento prolongado na microestrutura de tubos de aço HP em fornos de reforma catalítica a vapor [39;42;46;51-57]. O envelhecimento em serviço dos aços HP é caracterizado pelo coalescimento da precipitação primária nos contornos interdendríticos e pelo surgimento de finos precipitados intradendríticos. A extensão destas transformações, dentre elas a transformação dos carbeto de nióbio em fase G, é função do tempo e da temperatura de serviço.

A Figura 35 [39] apresenta a evolução microestrutural de um aço HP40 Nb a 900°C indicando a precipitação de fase G. No estado bruto de fusão, é possível identificar a estrutura fragmentada dos carbeto primários interdendríticos, apresentando-se os de Nb na forma de escrita chinesa, Figura 35(a). Além disto,

constata-se nas Figuras 35(b), 35(c) e 35(d) o coalescimento progressivo da rede de carbeto primários interdendríticos e a presença de precipitação secundária intradendrítica. Cabe aqui mencionar que a Figura 35(d), apresentando a microestrutura de um tubo após 130.000h de serviço a 900°C, é típica do envelhecimento em serviço na faixa de temperaturas de 900 a 1000°C. A Figura 36 [55] apresenta a microestrutura de um tubo de aço também de HP40 Nb que falhou após 8 anos de serviço. Nela, observam-se carbeto de cromo coalescidos e carbeto de nióbio parcialmente convertidos em fase G, um indicativo de que a seção do tubo de onde a amostra foi retirada operava em temperaturas na faixa de 700 a 1000°C.

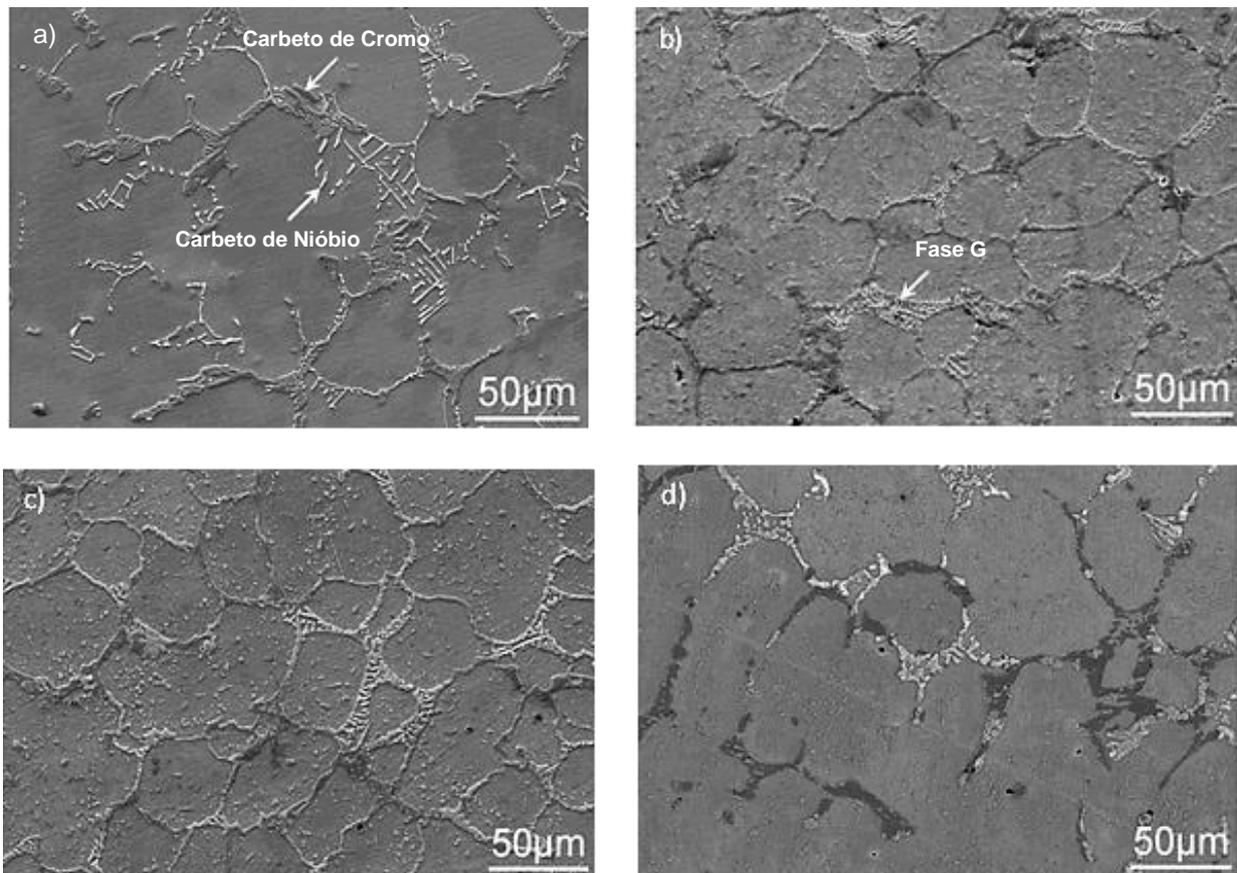


Figura 35: Aço HP40Nb envelhecido a 900°C, a) estado bruto de fusão, b) após 840h, c) 2016h e d) após 130.000h. Adaptado de [39].

2.2. Danos por fluência em Aços HP

Em sistemas complexos que operam em temperaturas elevadas, os danos não são restritos àqueles causados por fluência, definida como a deformação progressiva de um material sob tensão constante em temperaturas elevadas. Deve-se levar em conta processos difusivos de componentes metálicos que interagem com o meio

levando à oxidação e do hidrogênio que pode causar danos e mudanças microestruturais [58].

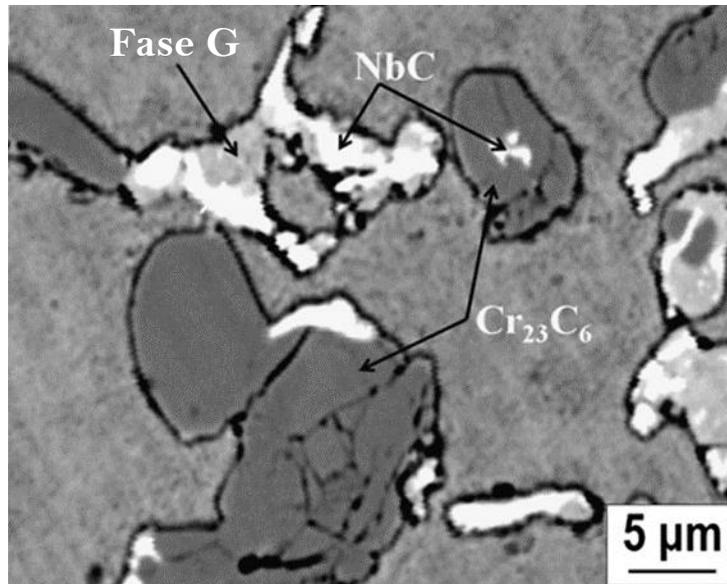


Figura 36: Micrografia MEV por elétrons retroespalhados, mostrando fase G transformada a partir de NbC. Adaptado de [55].

A carburização, mais comum em fornos de pirólise, deve também ser considerada. Ao final de uma campanha, a temperatura nas paredes das colunas pode exceder 1000°C devido à baixa atividade dos catalisadores em seu interior [52]. Desta forma, segundo Jones [59], a fluência é responsável por 30% das falhas em fornos de reforma, e é em geral o fator limitante da vida em serviço das colunas de reforma, que, projetadas para 100.000h de serviço, na prática duram de 30.000 a 150.000h [52]. Os danos causados por fluência são raramente uniformes, sendo normalmente localizados em áreas onde a tensão se concentra. Este fato enfatiza o cuidado necessário ao se considerar os pontos e as técnicas de inspeção a serem utilizados nestes casos [58]. Para se otimizar o funcionamento dos fornos de reforma, deve-se planejar a reposição de suas colunas e, antes de uma campanha, avaliar-lhes os danos e a vida remanescente em serviço, com a finalidade de se evitar paradas não planejadas.

A primeira técnica para a avaliação de danos é obviamente a inspeção visual buscando empenamento. Em seguida, pode-se recorrer a processos analíticos como os descritos pela API 530, método computacionais ou o GLOSS (“Generalized Local Stress Strain”) [51]. Estes métodos, porém, tem um elevado grau de incerteza, visto que dependem da qualidade dos dados utilizados nos cálculos e levam a previsões

pessimistas caso se considere o pior cenário possível [52]. O uso destes fica então restrito à detecção de problemas potenciais e como critério para a utilização de uma avaliação direta.

Nas colunas de reforma, a extração de réplicas da superfície não constitui um processo eficaz para se avaliar a extensão dos danos por fluência, visto que estes se iniciam internamente, à aproximadamente dois terços da superfície externa. Faz-se necessária então a retirada de uma coluna com a finalidade de se conduzir exames metalográficos ao longo de sua espessura em diversas cotas.

O envelhecimento, como exposto na sessão anterior, acarreta em mudanças microestruturais que afetam de forma significativa as propriedades mecânicas dos aços HP. Este é um processo normal durante a vida em serviço das colunas e é levado em conta no projeto dos fornos, não devendo ser confundido com dano. Apesar da influência do tempo neste processo, destaca-se a importância da temperatura. As mudanças microestruturais em questão ocorrem em períodos relativamente curtos, de milhares de horas, a uma dada temperatura, pouco se alterando após isto, com a passagem do tempo. Desta forma, as mudanças microestruturais ao longo da extensão da coluna fornecem informações importantes a respeito do perfil de temperaturas ao qual esta foi exposta.

Abaixo de 600°C não é possível detectar as mudanças microestruturais através de microscopia ótica, sendo este estado de envelhecimento denominado I. Entre 600°C e 700°C, os carbeto primários coalescem e assumem um formato semelhante ao de blocos e simultaneamente nucleiam-se carbeto secundários no interior da matriz autêntica, precipitando-se primeiramente ao longo dos contornos dendríticos. Este estado é chamado de estado II. No estado III de envelhecimento, entre 700°C e 800°C, os carbeto primários estão completamente transformados de sua morfologia eutética para blocos massivos, e os carbeto secundários apresentam-se finamente dispersos na matriz austenítica. Entre 800°C e 900°C, a morfologia dos carbeto primários se estabiliza e os carbeto secundários coalescem. Devido à difusão do carbono, ocorre uma depleção de carbeto secundários ao longo dos contornos dendríticos, caracterizando assim o estado IV. O estado V, entre 900°C e 1000°C, apresenta os carbeto secundários em menor número, mais coalescidos e ausentes em uma zona ao longo dos carbeto primários. A temperaturas superiores a 1000°C os carbeto secundários desaparecem e a matriz austenítica toma o aspecto da condição como fundido, caracterizando assim o estado VI de envelhecimento [51]. Este critério está ilustrado na Figura 37, que apresenta micrografias de amostras retiradas próximas à

superfície interna, transversalmente ao eixo de um mesmo tubo de aço HK após $6,9 \times 10^4$ h de serviço, atacadas com solução de CuCl_2 saturada com água régia.

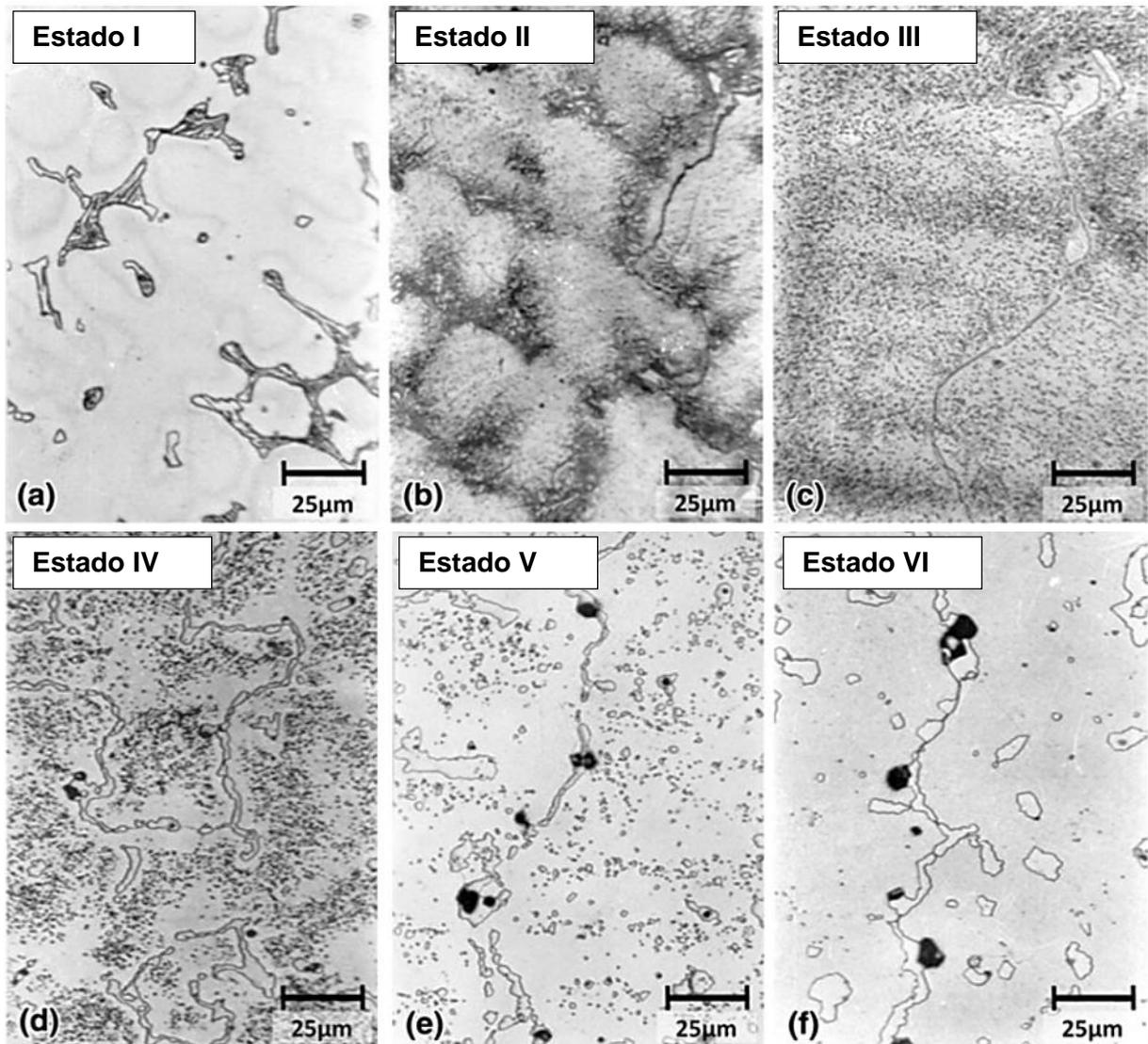


Figura 37: Amostras de aço HK $6,9 \times 10^4$ h de serviço: (a) Estado I: temperaturas até 600°C ; (b) Estado II: temperaturas entre 600 e 700°C ; (c) Estado III: temperaturas entre 700 e 800°C ; (d) Estado IV: temperaturas entre 800 e 900°C ; (e) Estado V: temperaturas entre 900 e 1000°C ; (f) Estado VI: temperaturas acima de 1000°C . As cavidades vistas em (e) e (f) são indicativas de danos por fluência a temperaturas elevadas. Adaptado de [57].

Os vazios nos contornos dendríticos são formados pela aglomeração de lacunas produzidas em escala atômica pela difusão de espécies sob tensão e deformação [52]. Os danos acumulados por fluência podem ser classificados de acordo com a quantidade e distribuição destes vazios, segundo a abordagem modificada do método de Neubauer adotada por Le May et al [51]. Por este critério, apresentado na Figura 38, no nível A de

danos por fluência não há vazios detectáveis, o nível B apresenta vazios isolados, no nível C os vazios aparecem alinhados, a presença de microtrincas caracteriza o nível D e a de macrotrincas, o nível E, indicando o fim da vida em serviço da coluna.

Esta abordagem requer o sacrifício de um tubo, que deve ser seccionado, passando-se então as amostras por repetidos ciclos de polimento e ataque, no intuito de se revelar os vazios ou microtrincas que se originam à partir da decoesão da interface carbetos precipitado/matriz. Este procedimento é importante na medida em que acredita-se que os vazios revelados não apresentam tamanho significativo até o momento em que a separação ocorre [51]. [51] *apud* [7] atribuem isso a uma sequência de fatos: decoesão dos carbetos em partes ou na totalidade da estrutura, conseqüente transferência da carga para os contornos dendríticos nos quais estes carbetos se encontram, decoesão em um número suficientemente grande de carbetos de modo que a tensão nos segmentos se iguale a tensão coesiva do contorno e finalmente a separação deste. Segundo [60] *apud* [cap. 4, referência 4], a precipitação de carbetos de cromo nos contornos dendríticos durante a solidificação leva a depleção deste elemento nas regiões vizinhas da matriz austenítica. Desta forma, a decoesão se iniciaria nestas regiões, pois são empobrecidas em cromo e, portanto, mais dúcteis que o restante da matriz, acomodando de forma preferencial deformações, tornando-se assim sítios preferenciais para a nucleação de cavidades.

Os vazios de fluência, revelados por repetidos ciclos de polimento e ataque nas seções transversais das colunas, aparecem inicialmente nos contornos dendríticos próximos à superfície interna a aproximadamente um terço da espessura. Seu alinhamento segue a direção normal à tensão principal aplicada. As microtrincas que se desenvolvem propagam-se inicialmente para a superfície interna da coluna e posteriormente à sua superfície externa, provocando então o vazamento. A experiência demonstra que este processo é suficientemente lento, de modo que uma previsão da vida remanescente, pelo método sugerido por Le May et al. [51], pode ser feita pela simples análise quantitativa de metalografias extraídas da seção transversal da coluna sacrificada.

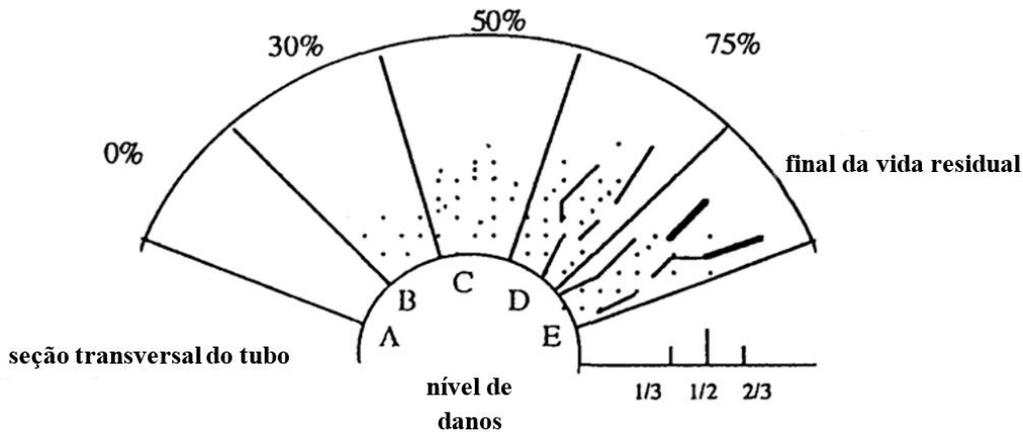


Figura 38: Classificação dos danos na parede de um tubo de forno de reforma após preparação metalográfica [51].

As reações que resultam na produção de hidrogênio não ocorrem homogeneamente ao longo de todo o comprimento do tubo, além disso, fornos com diferentes geometrias apresentam seus queimadores em diferentes posições. Desta forma, diferentes seções do tubo apresentam níveis distintos de danos por fluência, sendo estes poucas vezes distribuídos uniformemente ao redor da mesma seção. Todos estes fatores devem ser levados em conta na seleção de amostras, e a avaliação da vida remanescente deve ser feita após a análise de seções de diferentes cotas do tubo [51].

Quando as trincas não estão presentes nas juntas soldadas, feitas em regiões menos aquecidas das colunas, estas se devem à pressão circular e são longitudinais. Uma vez que a análise metalográfica de um tubo sacrificado requer tempo, Le May et al. [51] propõem uma avaliação relativamente rápida de seu estado através do uso de líquidos penetrantes em uma seção chanfrada, como exposto na Figura 39. Segundo este procedimento, quando trincas forem detectadas, mas tiverem profundidade menor que 25% da espessura da parede do tubo, na direção radial, pode-se proceder a mais uma campanha assumindo-se que o risco de falhas é suficientemente baixo. Caso contrário, uma análise metalográfica detalhada deve ser feita [51].

A remoção de amostras ao longo do comprimento de uma coluna, para que sejam avaliadas as mudanças em sua microestrutura e os danos por fluência, através de metalografias, possibilitam o traçado de suas curvas características, exemplificadas na Figura 40. Estas curvas demonstram ser mais úteis na descrição das condições operacionais dos fornos do que leituras baseadas na emissão de calor das superfícies aquecidas das colunas. Por meio delas, é possível identificar locais de temperaturas

excessivamente altas, reavaliar danos e vida residual de colunas, por vezes bastante diferentes dos calculados a partir de dados operacionais e, mediante a retirada de uma seleção de tubos, confirmar grandes variações de temperatura na fornalha de um forno.

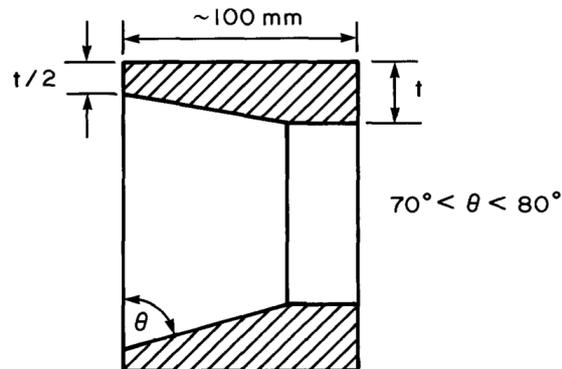


Figura 39: Procedimento para a preparação da superfície interna de amostras [51].

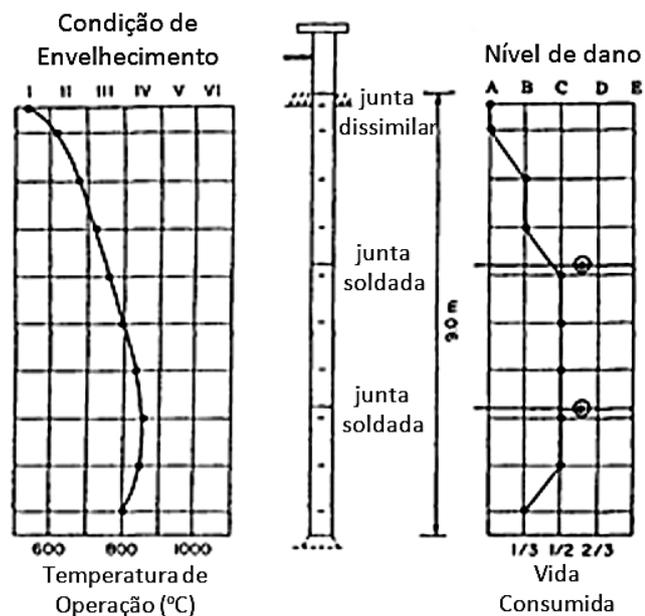


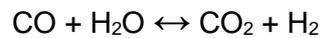
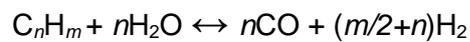
Figura 40: Curva característica de um tubo de reforma de HK 40 após 45800h de operação. À esquerda o estado de envelhecimento de acordo com a microestrutura e à direita a avaliação dos danos de fluência. Adaptado de [51].

Este método de avaliação, no entanto, possui limitações. A fluência, apesar de ser o principal mecanismo de degradação das colunas, não é o único e a classificação dos danos e avaliação da vida residual depende da quantidade de vazios revelados durante os procedimentos de preparação. Arrancamentos durante o polimento podem ser confundidos com vazios [60]. Além disto, os danos por fluência ao longo dos contornos dendríticos são um fenômeno altamente localizado, sem que grandes vazios

se formem antes que trincas se desenvolvam entre os centros de danos, não havendo então um período longo de aviso antes da falha iminente [61].

2.3. Operação de Fornos de Reforma e Surtos de Temperatura

Fornos de reforma, Figura 41, como já sabido, são amplamente utilizados na indústria petroquímica na produção em larga escala de hidrogênio. Isto se dá segundo as seguintes reações, que convertem os reagentes, hidrocarbonetos, em geral metano (CH_4) e vapor d'água, em hidrogênio, monóxido e dióxido de carbono [2]:



(equações 2.2 e 2.3)



Figura 41: Forno reformador com múltiplas fileiras de tubos verticais [62].

Estas reações ocorrem simultaneamente e a reação global é extremamente endotérmica. Na prática, isto ocorre no interior dos fornos de reforma dentro de colunas preenchidas com material catalisador, Figura 42. A ilustração de um forno de reforma a vapor, com arranjo vertical de tubos e queimadores laterais é apresentada na Figura 43. É interessante notar que, neste tipo de arranjo, a chama não incide diretamente sobre

as colunas, o calor para a reação é provido por convecção a partir de blocos aquecidos por condução pelos queimadores.

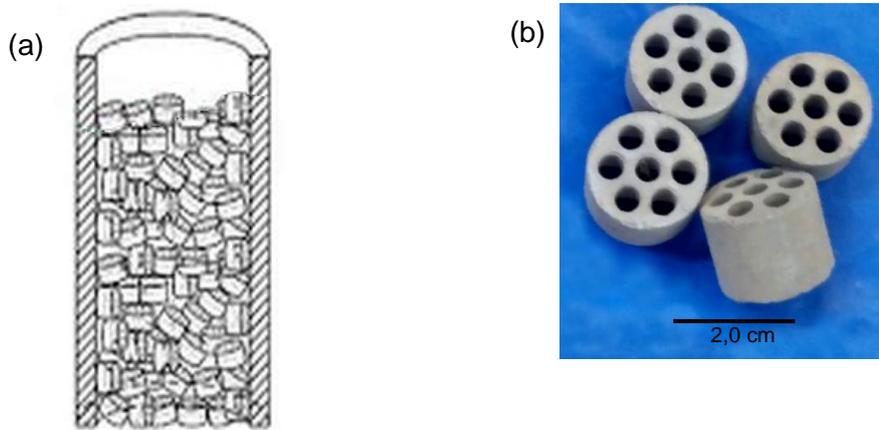


Figura 42: (a) ilustração de coluna preenchida com catalisadores e (b) catalisadores recolhidos durante inspeção de recebimento.

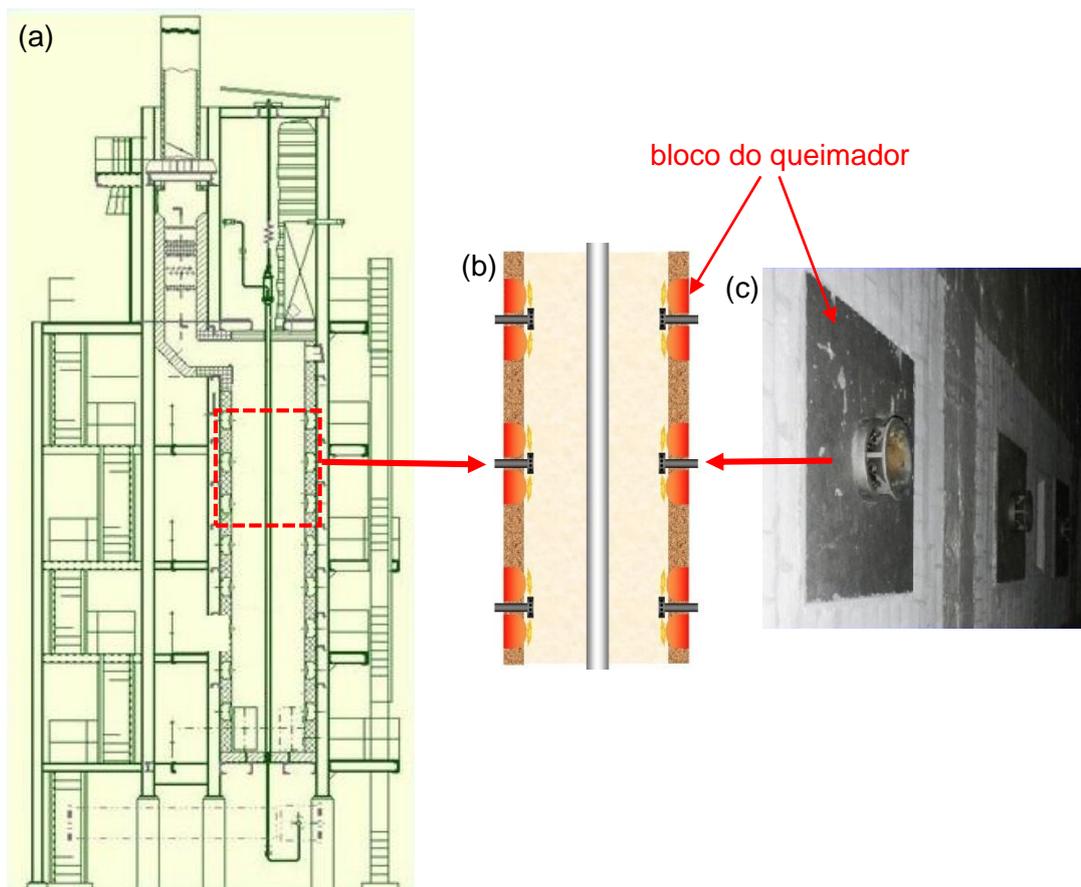


Figura 43: (a) Ilustração de um forno de reforma a vapor com tubos verticais e queimadores laterais, (b) esquema simplificado da área realçada em (a), e (c) detalhe dos queimadores e seus blocos. Imagens cedidas por Petrobrás.

As colunas dos fornos de reforma, compostas de segmentos soldados de aço HP fundidos por centrifugação, podem representar até 25% de seu custo, assim há um grande incentivo para a otimização química, térmica e mecânica de seu projeto.

Os principais critérios de seleção aplicados aos materiais a serem utilizados na fabricação dos componentes de uma planta petroquímica, incluem os seguintes:

- Propriedades mecânicas;
- Resistência à corrosão;
- Estabilidade das propriedades;
- Capacidade de ser fabricado;
- Custo.

Infelizmente, as características ótimas associadas a cada critério raramente são encontradas em um mesmo material, principalmente quando as condições de serviço são agressivas. Assim, frequentemente mitiga-se entre os critérios, de modo que o material escolhido tenha o melhor desempenho nas condições operacionais impostas [18].

As colunas apresentam diâmetros internos que variam de 60 a 120 mm e comprimentos entre 10 e 14 m, operam a temperaturas na faixa de 900 a 1000°C e pressões internas entre 1,5 e 3,0 Mpa [4]. Mediante estas condições de serviço, elas são os componentes críticos dos fornos. Apesar dos avanços nos processos e catalisadores, as colunas são vulneráveis a surtos de temperatura, falhas operacionais que levam ao superaquecimento localizado quando o fluxo de alimentação é acidentalmente interrompido, sem que haja uma interrupção na combustão dentro da fornalha. Os surtos de temperatura geram um desequilíbrio térmico, visto que a refrigeração dos tubos se dá por meio das reações endotérmicas que ocorrem em seu interior [2], podendo levar a consequências sérias como o empenamento ou até mesmo a fratura.

Em 2003, Ray et al. [63] estudaram tubos de HK40Nb fraturados de um forno de reforma para analisar as mudanças microestruturais e avaliar sua vida residual após um surto de temperatura. O forno de onde partiu o material de seu trabalho tem 576 queimadores dispostos em diferentes alturas, as colunas são dispostas verticalmente em duas câmaras de irradiação. Após dois anos de serviço, durante um “start up”, um total de nove das duzentos e oitenta e oito colunas apresentaram trincas longitudinais em sua porção inferior, sendo a coluna com a maior trinca utilizada em suas análises.

Com o mesmo propósito, Swaminathan et al. [53], em 2008, estudaram amostras de HP40Nb de colunas de reforma de um forno de mesmo modelo que o do estudo de Ray et al [63]. Neste caso, um total de dezesseis tubos fraturou longitudinalmente ao longo de oito anos de operação. Destes, um de cada câmara de irradiação foi selecionado para análise. Posteriormente, em 2013, com o mesmo objetivo, Perez et al. [57] analisaram amostras provenientes de um forno que apresenta trezentos e noventa e seis tubos dispostos em duas fileiras, sendo os queimadores distribuídos em três fileiras, situados no teto da câmara. Neste caso, treze dos tubos fraturaram também longitudinalmente após 77.000h, aproximadamente 8,8 anos de serviço. Os tubos fraturados dos três estudos supracitados estão apresentados na Figura 44.

A orientação longitudinal das falhas observadas pelos autores pode ser explicada da seguinte forma. Sabe-se que a tensão de escoamento dos aços utilizados na produção dos tubos varia inversamente com a temperatura. Assim, com aumento contínuo da temperatura de parede, a tensão trativa produzida pela pressão interna se aproxima do limite de escoamento do material, resultando em um processo de fratura alinhado com a direção longitudinal do tubo [57]. Em sua análise, Perez et al. [57] citam que os aços HP envelhecidos apresentam comportamento frágil numa escala macroscópica. Desta forma, uma vez atingido o comprimento crítico, a nucleação da fratura longitudinal se daria simultaneamente em mais de um ponto da região superaquecida. A combinação destas trincas longitudinais levaria rapidamente à fratura do tubo sem grande redução na espessura deste. A natureza altamente localizada dos danos é confirmada pelo exame metalográfico de seções espaçadas de 90° a partir da abertura das trincas, nas quais não foram localizadas microtrincas nem vazios de fluência em outros locais que não em suas proximidades [53].

Observações das microestruturas dos tubos fraturados, realizadas pelos três autores citados nesta seção, indicam diferenças sensíveis entre as regiões, dependendo ou não da sua exposição ao superaquecimento. As regiões próximas à fratura apresentam um elevado grau de coalescimento dos carbeto primários e uma dissolução quase completa dos secundários se comparadas ao restante do tubo. Desta forma, o superaquecimento induz a formação de uma rede de carbeto primários mais contínua e menos fragmentada, através da qual as trincas se propagam. Swaminathan et al. [53] observam que esta propagação pelos contornos dendríticos se dá principalmente através dos carbeto ricos em cromo, Figura 45, que muitas vezes apresentavam-se fragmentados ao meio. Além da degradação da microestrutura constatou-se redução nas propriedades de tração, Figura 46, e diminuição na

resistência à fluência com correspondente queda na vida residual decorrentes também do superaquecimento [63].



Figura 44: Fotografias mostrando as trincas presentes nos tubos dos estudos de: a) Ray et al. [63], b) Swaminathan et al. [53] e c) Perez et al. [57].

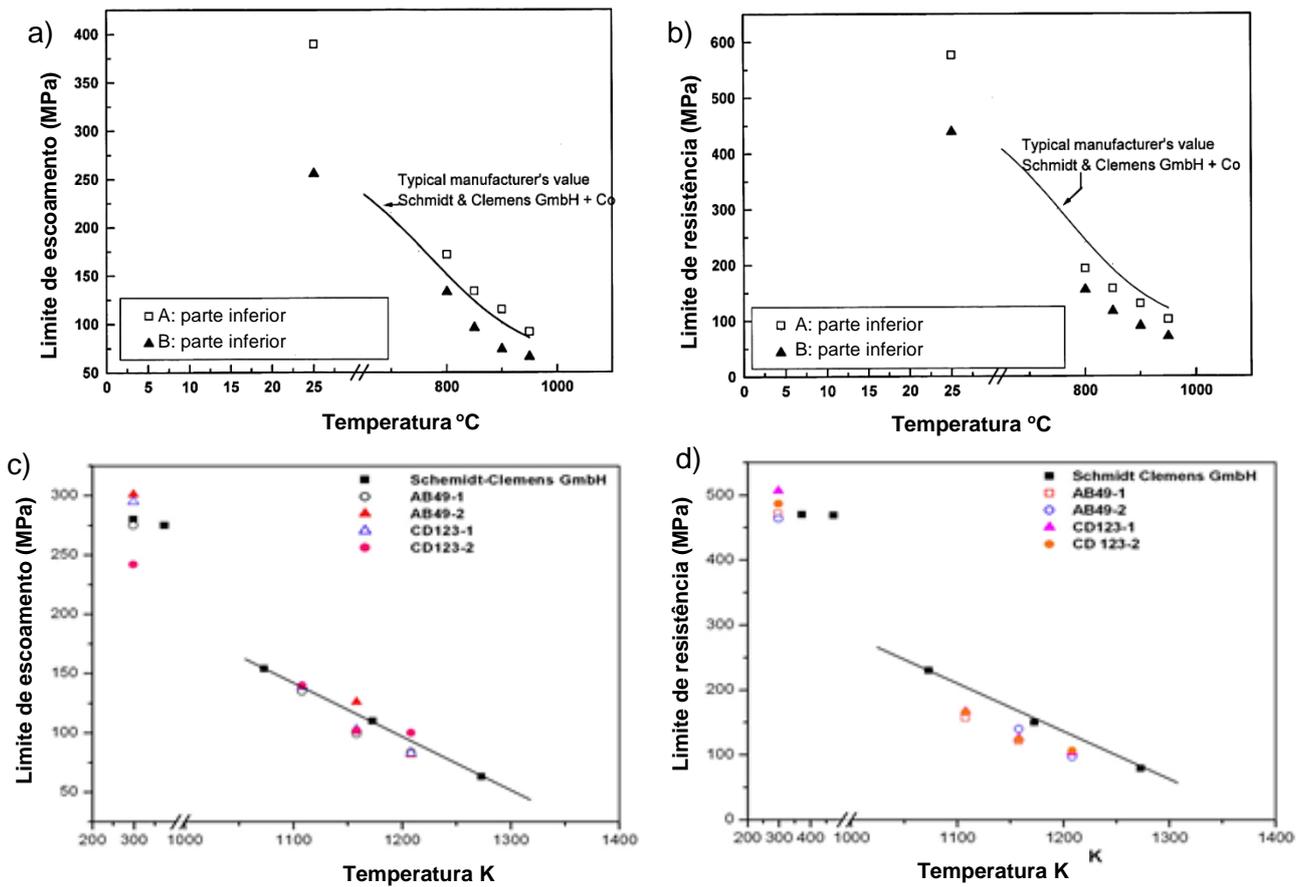


Figura 45: Superposição dos dados de tração fornecidos pelo fabricante, Schmidt Clemens GmbH e (a) limite de escoamento do aço HK, (b) limite de resistência do aço HK (A: amostras da parte superior; B: amostras da parte inferior), c) limite de escoamento do aço HP e d) limite de resistência do aço HP (amostras nº1: parte inferior; amostras nº2: parte superior). Adaptado de respectivamente de [63] e [53].

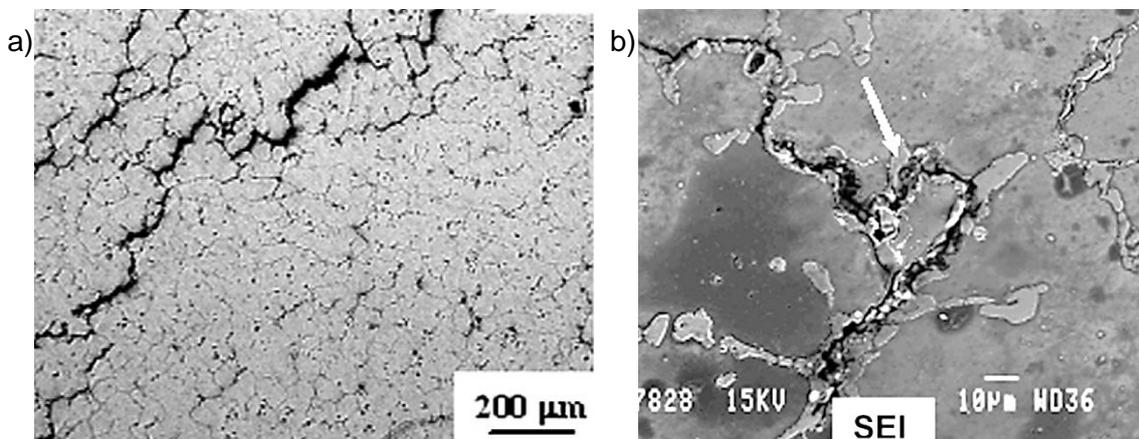
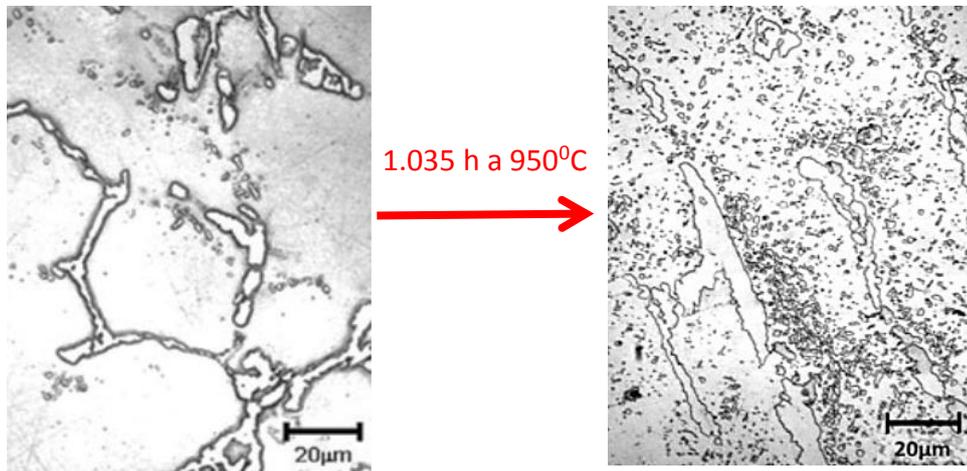


Figura 46: a) MO de trincas interdendríticas longitudinais e b) MEV apresentando microtrinca em carbeto rico em cromo em contorno dendrítico. Adaptado de [53].

Após tratar uma amostra de uma das colunas que havia operado por 77.000h e não rompido no surto, Figura 47, por 1.035h a 950°C, Perez et al [57], postulam que na ausência de trincas subcríticas, a dissolução dos carbeto secundários na matriz devido ao surto de temperatura propicia condições para uma posterior reprecipitação intradendítica mediante um novo ciclo de envelhecimento em serviço [57].



77.000 h entre 800 e 900°C,
não trincou durante o surto

Figura 47: Microestruturas de tubos de aço HP retirados posteriormente a um surto de temperatura após 77.000h de serviço. a) tubo não fraturado e b) tubo fraturado. Ataque realizado com solução de CuCl_2 saturada com água régia. Adaptado de [57].

3. Materiais e Métodos

3.1. Materiais

No presente trabalho foram estudadas três colunas, designadas C, D e E, provenientes de um forno de reforma que sofreu um surto de temperatura de doze minutos de duração, e um segmento de coluna, designado WB, não exposto a surto, no Estado IV de envelhecimento, utilizado em tratamentos térmicos de simulação, fornecidos pela Petrobrás. As colunas de 12,0 m de comprimento, com 0,135 m de diâmetro externo e paredes com 0,014 m de espessura foram fracionadas na origem, por cortes com maçarico, em segmentos de 2,0 m. O segmento WB apresentava 0,65 m de comprimento. A ordem de exposição das colunas, D, C e E, foi escolhida tendo em vista que as colunas C e D têm a mesma composição química, a ser apresentada na sessão 3.1.2. e que as colunas C e E apresentavam trincas características associadas ao evento do surto. As três colunas podem ser vistas na Figura 48.

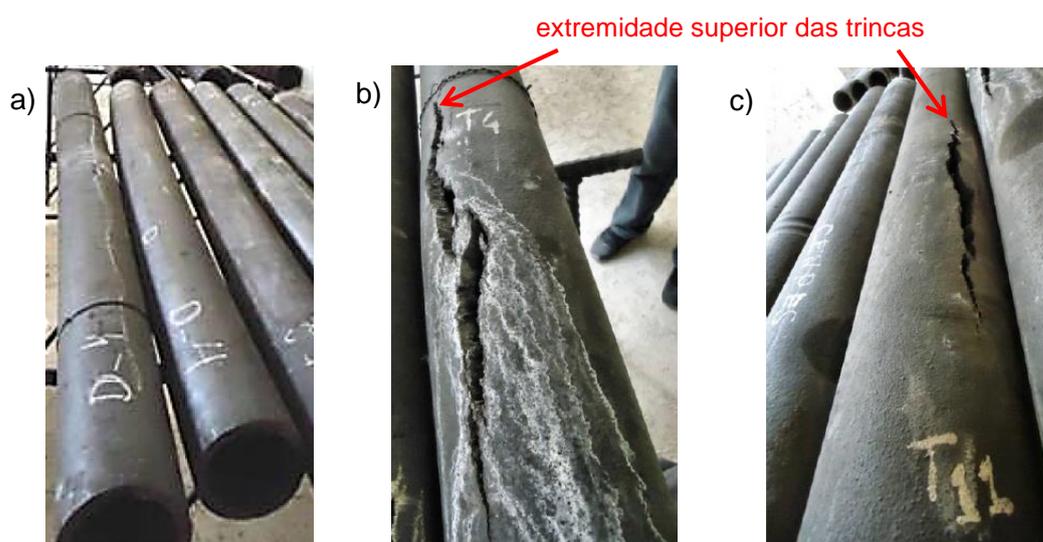


Figura 48: (a) Coluna D; (b) Coluna C, apresentando uma trinca de 430 mm de comprimento e (c) Coluna E, apresentando uma trinca de 415mm de comprimento. As extremidades superiores das trincas distavam respectivamente 8395mm e do 6735mm dos flanges nas partes superiores das colunas. Adaptado de [66].

3.1.1. Corte e Identificação das Amostras

Para esse estudo, os segmentos recebidos das três colunas foram seccionados em diferentes cotas para a remoção de anéis por meio de serra de fita, dos quais foram retiradas amostras para metalografia através do uso de esmerilhadora com disco abrasivo, Figura 49.

Nas colunas C e E, das extremidades das trincas foram retirados anéis e meias canas, respectivamente, das regiões de maior abertura das trincas, janelas.

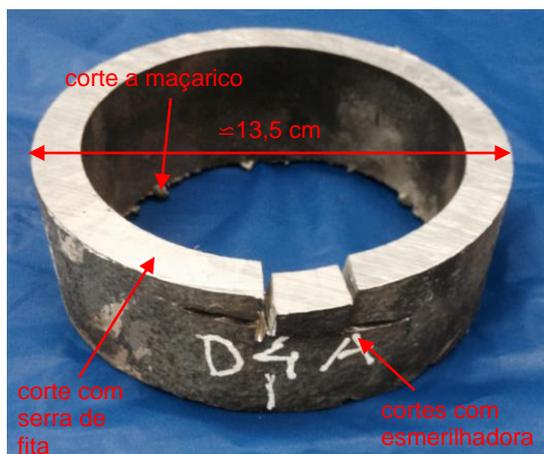


Figura 49: cortes feitos para a remoção das amostras para metalografia evitando a região afetada pelo calor do maçarico.

O dimensionamento dos cortes para a retirada das amostras na região da trinca da coluna E, foi feito mediante ensaios de correntes parasitas, Figura 50.

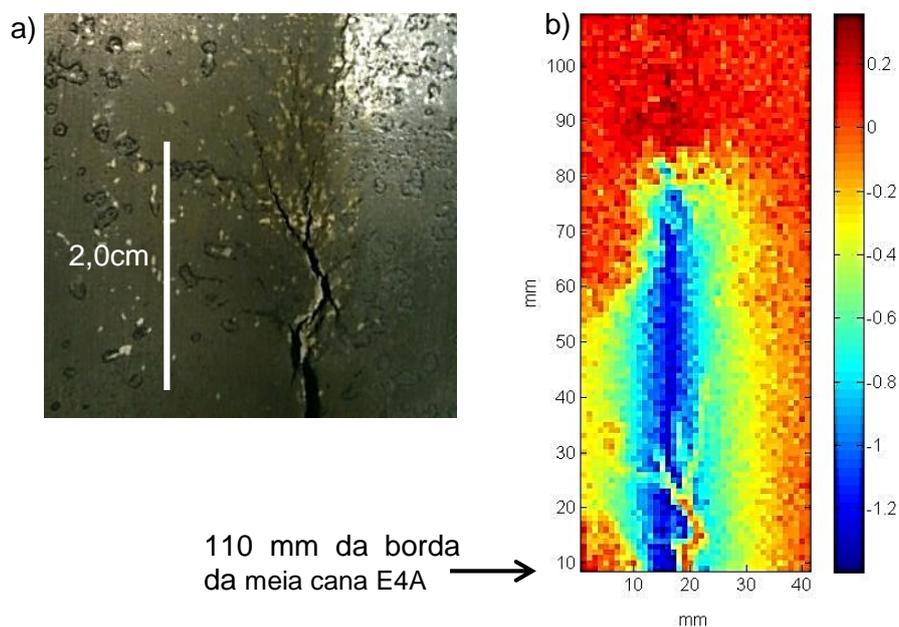


Figura 50: a) Detalhe da extremidade inferior da trinca na parede interna da coluna E; b) C-Scan da extremidade da trinca na parede interna da meia cana, apresentada mais à frente nas Figuras 58(b) e (c). A escala de cor é referente à reatância indutiva. A região do material com maior densidade de defeitos aparece na cor azul e a sem defeitos aparece em coloração próxima ao vermelho. Cabe notar que a Figura mostra a trinca a partir de 110 mm da extremidade da meia cana.

Estes resultados foram também utilizados ao se estabelecer as medidas para a retirada dos anéis das extremidades da trinca na coluna C, Figura 51, e das janelas nos locais de maior abertura das trincas.

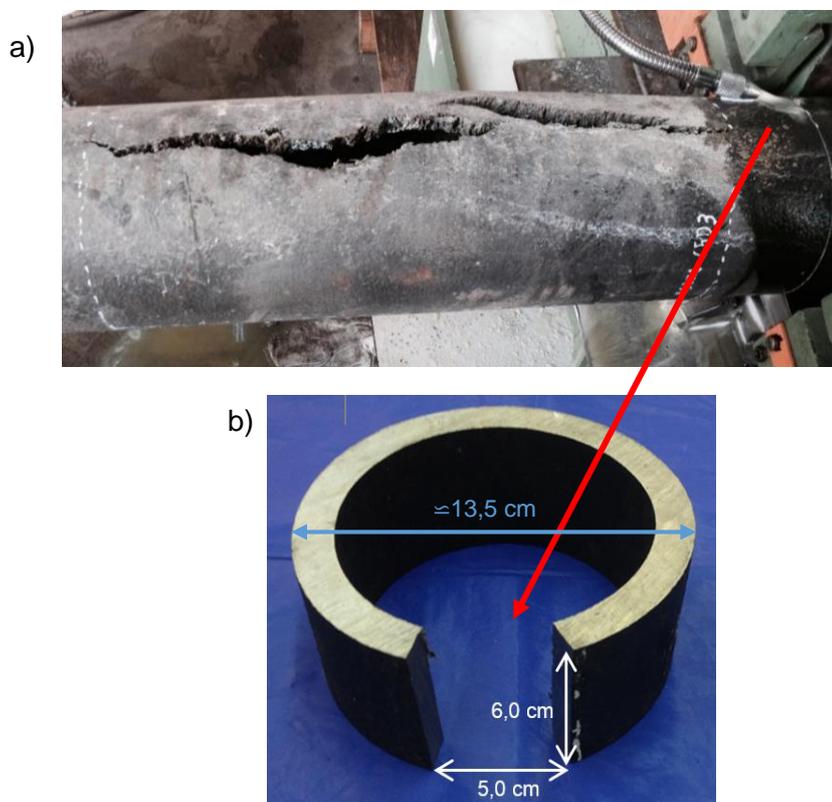


Figura 51: a) Corte para a remoção do anel abaixo da extremidade inferior da trinca da coluna C e b) Anel após a retirada do segmento que daria origem às amostras. Este anel e as amostras dele retiradas são vistos mais adiante na Figura 55.

Todas as amostras retiradas foram designadas a partir da identificação de seus segmentos de origem através de números e letras alternados, em ordem cronológica de suas retiradas.

Da coluna D, foram retirados apenas anéis conforme a Figura 52. As Figuras 53 e 54 apresentam esquemas semelhantes para as colunas C e E, realçando os locais das trincas. Nestas Figuras estão indicados os tetos das câmaras de irradiação, os cortes a maçarico para a obtenção dos segmentos de 2,0 m, as juntas soldadas e as posições de onde foram retirados os anéis em cada coluna.

As seqüências de cortes para a obtenção das amostras na região da trinca, das colunas C, Figura 55, e E, Figuras 56, 57 e 58, são apresentadas esquematicamente a seguir.

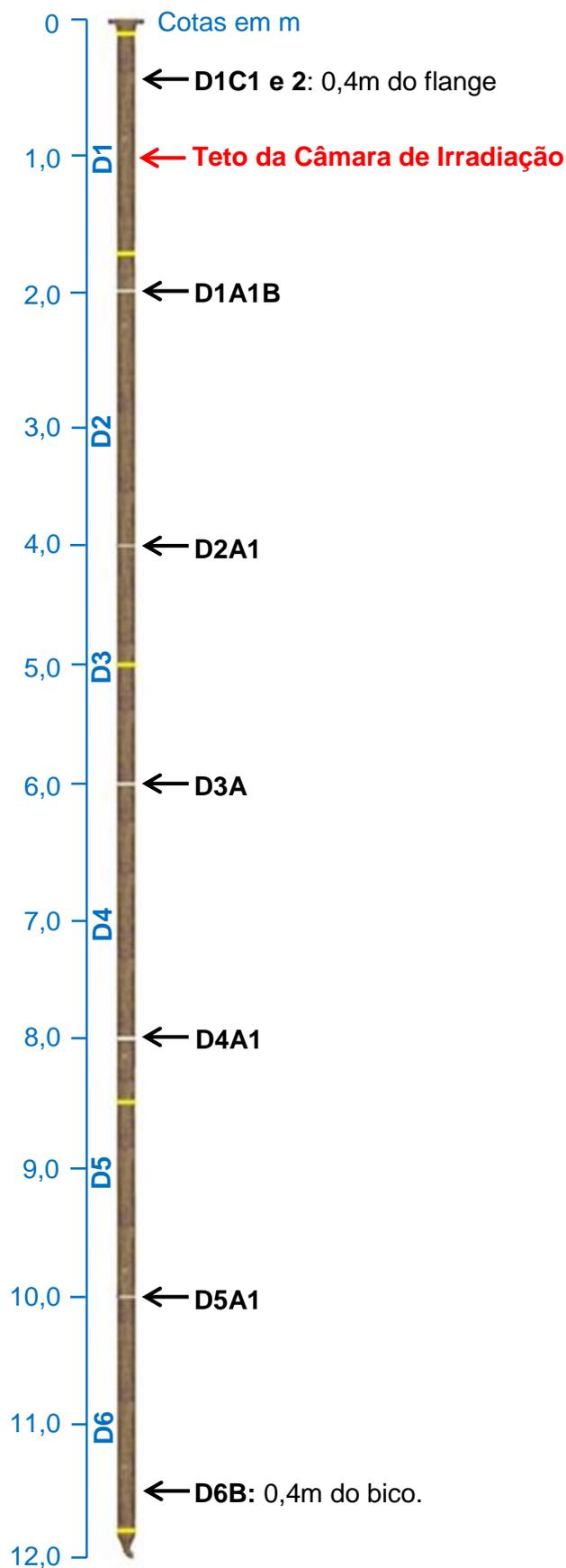


Figura 52: Posição e designação das amostras retiradas da coluna D. As linhas amarelas representam juntas soldadas e as cinzas, cortes a maçarico que delimitam os segmentos. Adaptado de TSEC.

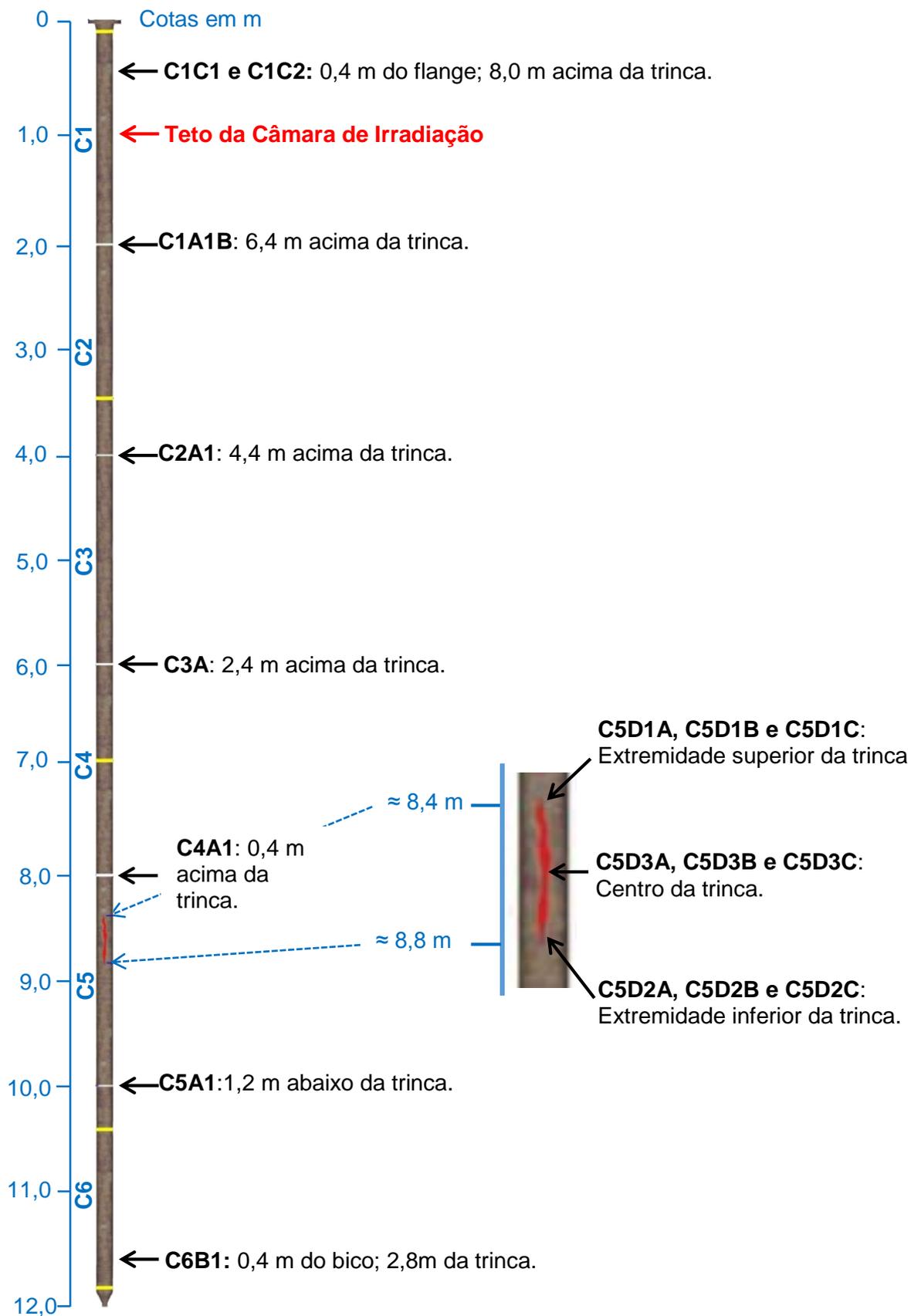


Figura 53: Posição, designação e distância da trinca nas amostras retiradas da coluna C. As linhas amarelas representam juntas soldadas e as cinzas, cortes a maçarico, que delimitam os segmentos. A região da trinca é mostrada em detalhe. Adaptado de TSEC.

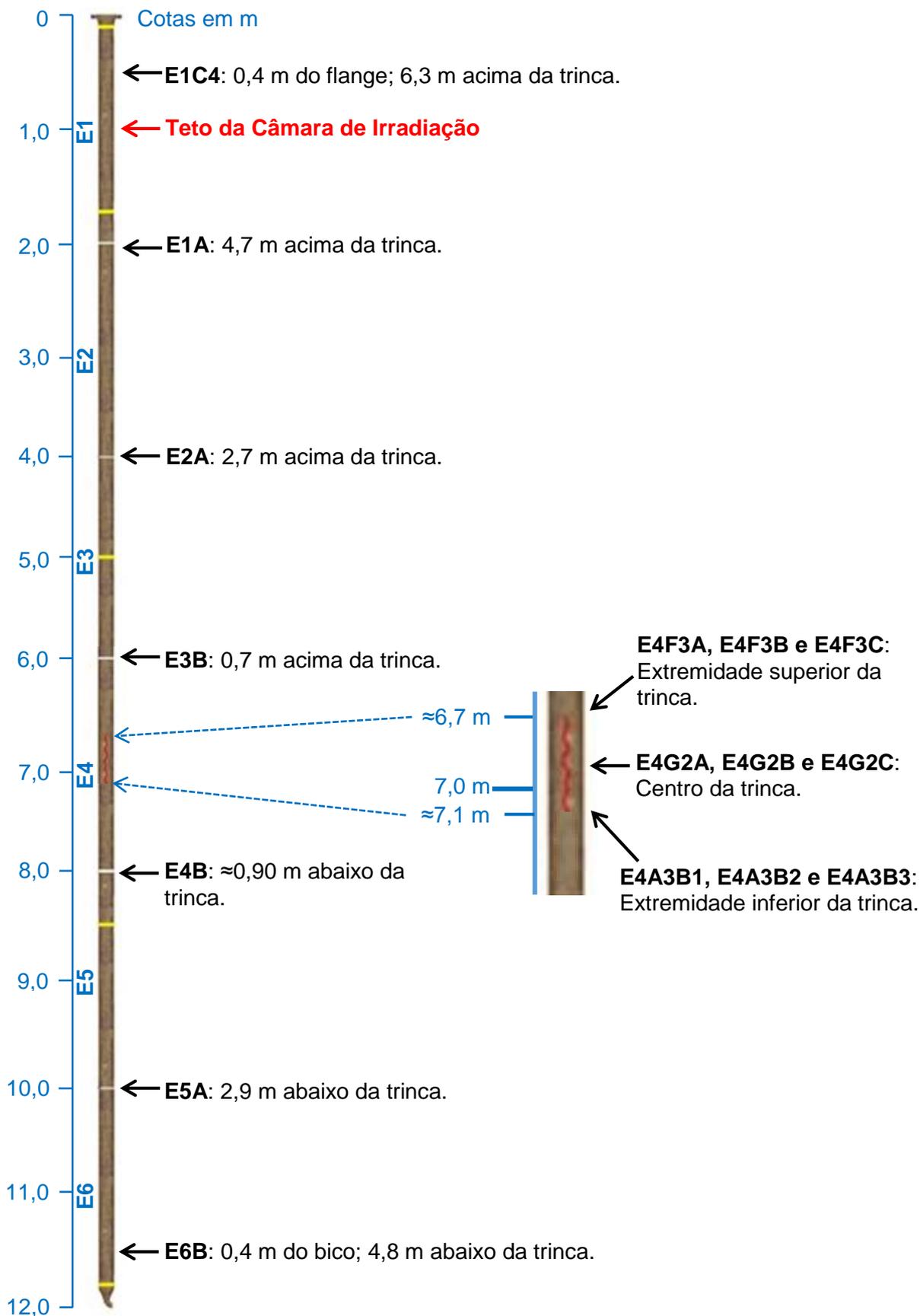


Figura 54: Posição e designação das amostras retiradas da coluna D. As linhas amarelas representam juntas soldadas e as cinzas, cortes a maçarico que delimitam os segmentos. Adaptado de TSEC.

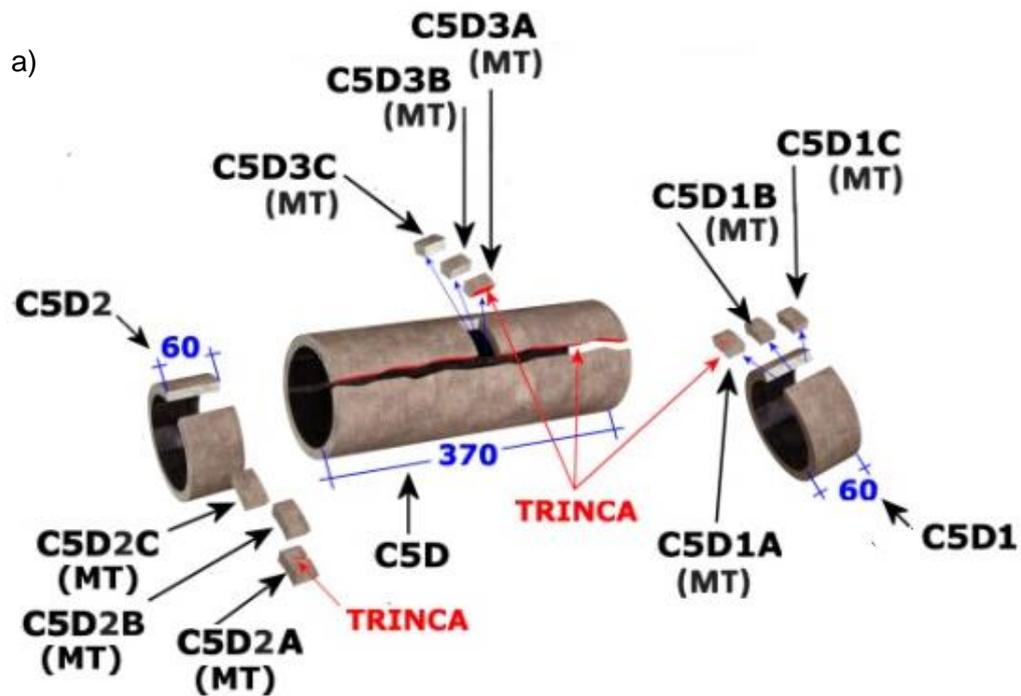


Figura 55: (a) cortes para a obtenção das amostras para metalografia (MT), medidas em mm (adaptada de TSEC); (b) segmento trincado C5D após remoção dos anéis C5D1 e C5D2, marcado no local mais largo da trinca para o corte das amostras C5D3A, B e C; (c) segmento trincado C5D com a janela para a retirada das amostras C5D3A, B e C.

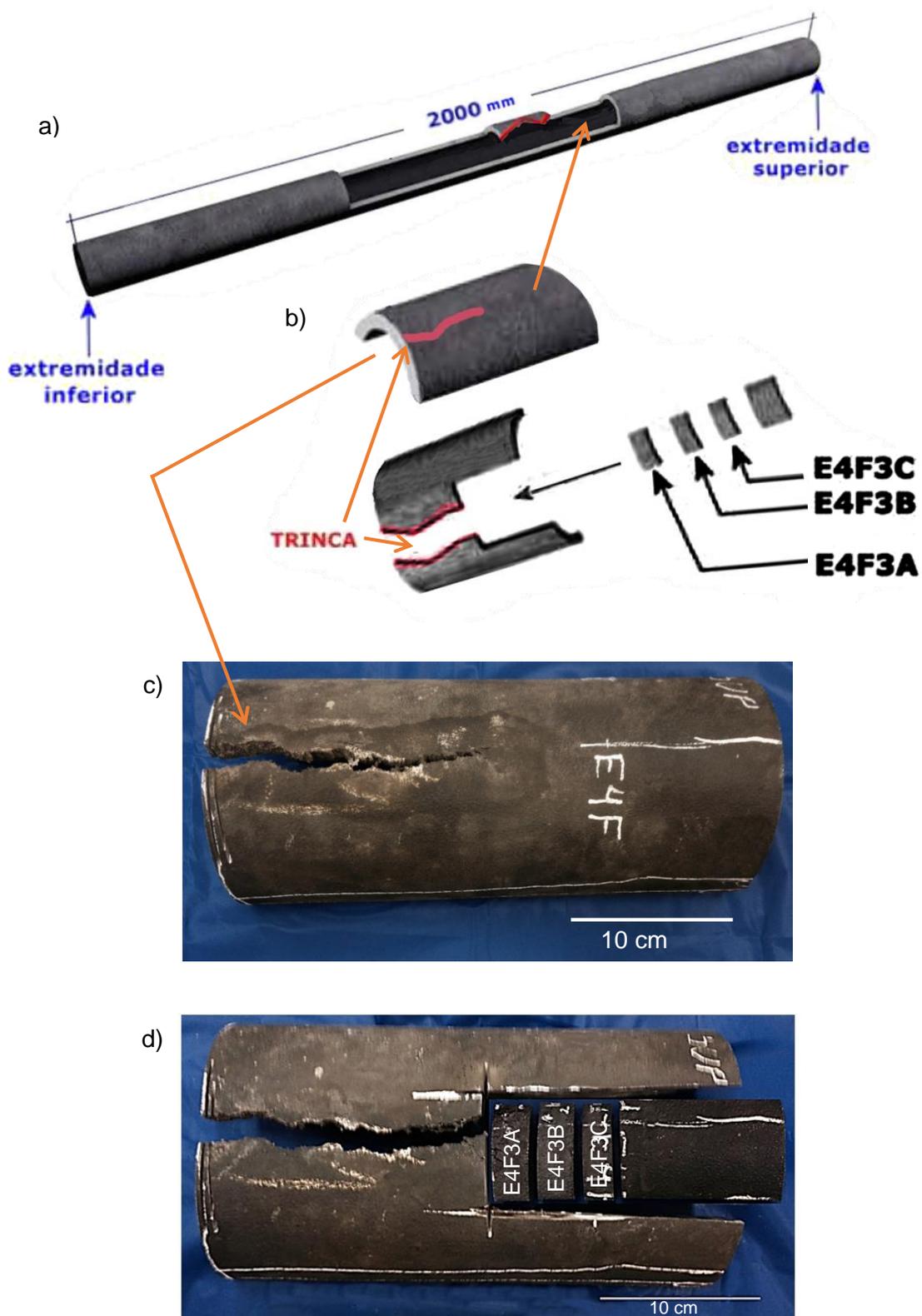


Figura 56: (a) Coluna E após cortes; (b) Sequência de cortes para a obtenção das amostras E4F3A a E4F3C, acima da trinca (adaptadas de TSEC); (c) e (d) meia cana E4F antes e depois da remoção das amostras E4F3A, B e C.

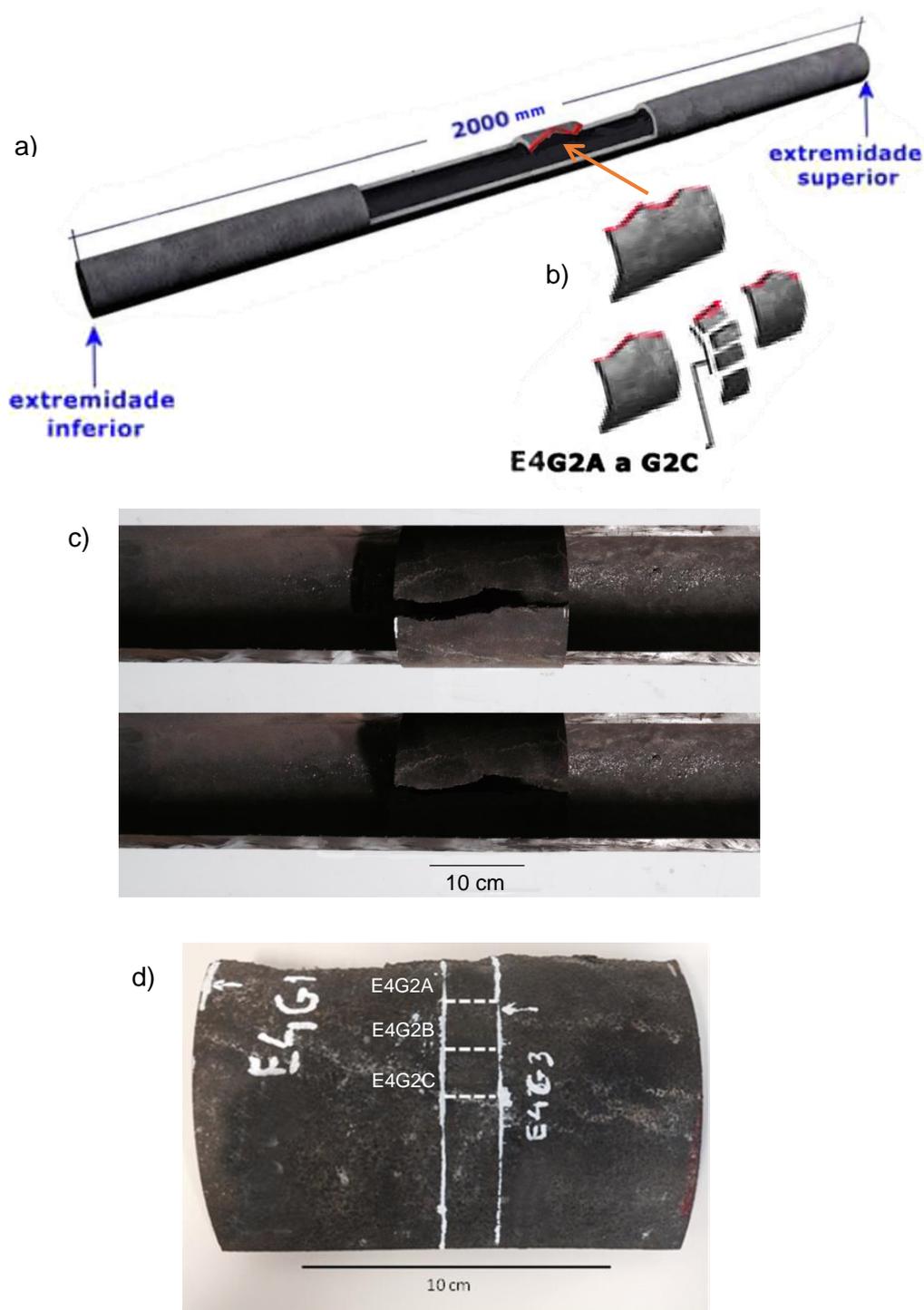


Figura 57: (a) Coluna E após cortes; (b) Sequência de cortes para a obtenção das amostras E4G2A a E4G2C, na região de maior abertura da trinca (adaptadas de TSEC); (c) região da coluna antes e após a remoção da amostra E4G; (d) foto da amostra E4G com indicação para os cortes das amostras E4G2A, B e C.

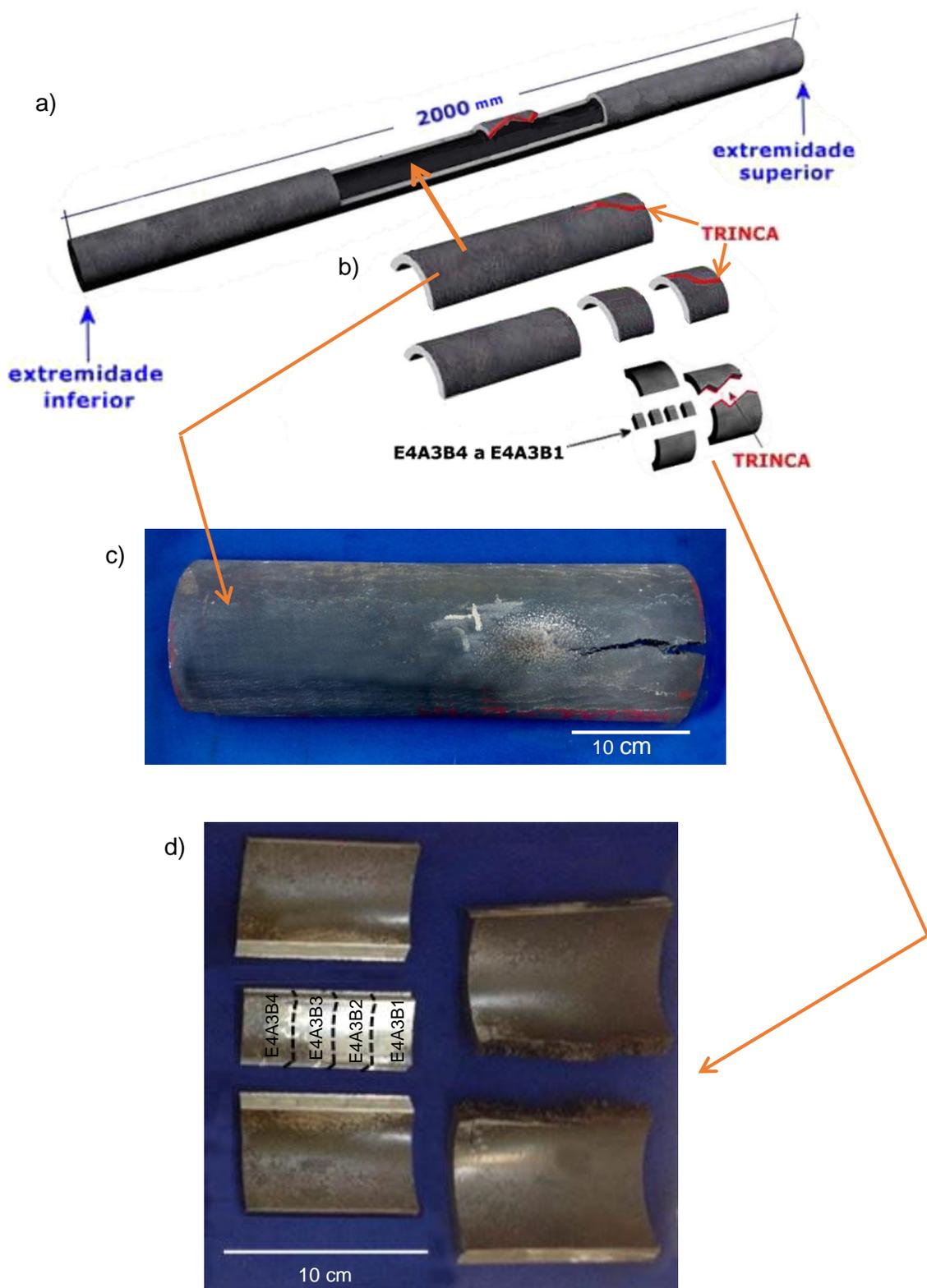


Figura 58: (a) Coluna E após cortes; (b) Sequência de cortes para a obtenção das amostras E4A3B1 a E4A3B4, abaixo da trinca (adaptadas de TSEC); (c) meia cana E4A; (d) cortes para a remoção das amostras E43B1 a 4.

3.1.2. Composições Químicas

As composições químicas dos diferentes segmentos das colunas estão apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9: Composição química do aço HP-Nb em amostras das colunas C, D e E fornecidas pelo IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo).

		Resultados (% em peso)					
Amostras		C1	D1	E1	E2	E4	E6
Posição		2m	2m	0,4m	2m	6m	10m
Elementos							
C		0,41 ± 0,01	0,41 ± 0,01	0,42 ± 0,01	0,44 ± 0,01	0,43 ± 0,02	0,43 ± 0,01
Cr		26,0 ± 0,1	25,7 ± 0,1	25,9 ± 0,1	26,0 ± 0,1	25,7 ± 0,1	26,3 ± 0,1
Si		1,72 ± 0,01	1,69 ± 0,01	1,07 ± 0,01	1,19 ± 0,01	1,06 ± 0,01	1,06 ± 0,01
Mn		1,32 ± 0,01	1,20 ± 0,01	1,27 ± 0,01	1,26 ± 0,01	1,20 ± 0,01	1,16 ± 0,01
Ni		34,3 ± 0,1	34,2 ± 0,1	34,5 ± 0,1	35,0 ± 0,1	34,4 ± 0,1	34,6 ± 0,1
Nb		1,14 ± 0,01	1,11 ± 0,01	1,16 ± 0,01	1,09 ± 0,01	1,04 ± 0,01	1,15 ± 0,01
Ti		<0,010	<0,010	0,050 ± 0,001	0,051 ± 0,001	0,050 ± 0,001	0,052 ± 0,001
W		0,037 ± 0,001	0,042 ± 0,001	0,036 ± 0,001	0,038 ± 0,001	0,036 ± 0,001	0,038 ± 0,001
Mo		<0,010	<0,010	0,011 ± 0,001	<0,010	0,010 ± 0,001	0,011 ± 0,001
Zr		0,070 ± 0,009	0,050 ± 0,014	0,0012 ± 0,0007	0,0010 ± 0,0001	0,0009 ± 0,0002	<0,001
V		0,040 ± 0,001	0,042 ± 0,001	0,019 ± 0,001	0,020 ± 0,001	0,019 ± 0,001	0,022 ± 0,001
Fe		balanço	balanço	balanço	balanço	balanço	balanço

As análises comprovam que todas as amostras pertencem à família HP (25Cr/35Ni/0,4C) modificada ao Nb (HP-Nb), apresentando concentrações deste elemento na faixa de 1,2%. Além disso, percebe-se que, ao longo do comprimento da coluna E, nenhum dos elementos analisados apresenta variação significativa em suas concentrações. Diferenças, no entanto, podem ser observadas na maior concentração de Ti das amostras E e de Si nas amostras C e D. Esta diferença na concentração de Ti, mesmo que relativamente baixa, é suficiente para enquadrar as amostras da coluna E na categoria dos aços HP-Nb microligados com Ti. O Si diminui a atividade do carbono e, por consequência, a taxa de deposição de coque em ambientes carburantes. Desta forma, aços HP-Nb com concentrações de silício mais elevadas, são normalmente utilizados em fornos de pirólise.

3.2. Métodos

3.2.1. Tratamentos Térmicos de Simulação do Surto

Foram realizados tratamentos térmicos simulando o surto de temperatura, visando determinar a faixa de temperaturas na qual este ocorreu. Microestruturas de amostras tratadas e não tratadas foram comparadas. Os resultados desta análise são apresentados mais adiante no capítulo 5.

A temperatura de fusão dos aços HP é aproximadamente 1.350°C , porém acredita-se que os carbeto precipitados na matriz durante o envelhecimento fundem a aproximadamente 1250°C [57]. Desta forma a temperatura máxima de operação para essas ligas em fornos de reforma é 1130°C [67]. Sabe-se também que a intercorrência durou aproximadamente 12 minutos. Desta forma, optou-se por tratamentos térmicos de 20 minutos de duração a 1200°C , 1250°C , 1275°C e 1300°C .

Foram utilizadas amostras de uma coluna, que havia operado por 70.000h sem ter sofrido surto de temperatura. Do anel WB, no estado IV de envelhecimento, retirado da cota 3,0 m da coluna, foram removidas 5 amostras, Figura 59, para os tratamentos térmicos de simulação de surto.

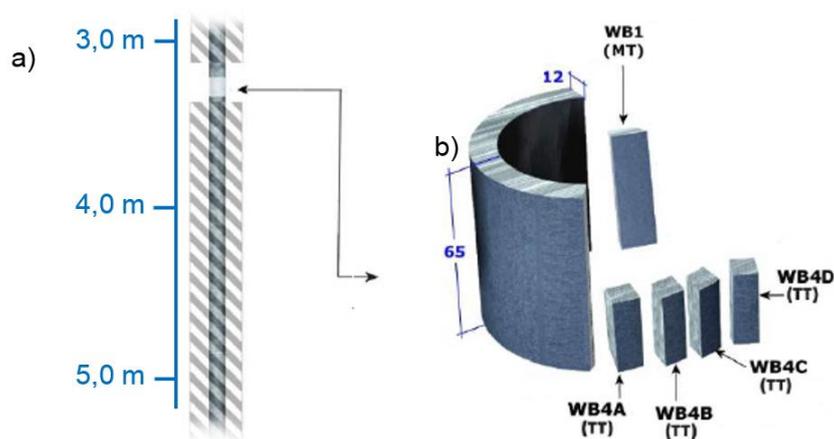


Figura 59: (a) Esquema indicando a posição na coluna de 11,0 m não exposta a surto de onde foi retirado o anel WB e (b) Cortes para a retirada das amostras WB1 para metalografia, (MT) e WB4A-D para os tratamentos térmicos (TT) tabela. Adaptadas de TSEC.

A composição química, obtida da cota 2,0 m da coluna, do semento WB é apresentada na Tabela 10.

Tabela 10: Composição química,% em peso, das amostras WB utilizadas nos tratamentos térmicos de simulação do surto fornecidas pelo IPT.

C	Cr	Si	Mn	Ni	Nb	Ti	W	Mo	Zr	V	Fe
0,45 ±0,001	27,0 ±0,1	1,24 ±0,01	0,91 ±0,01	34,6 ±0,1	0,74 ±0,01	0,05 ±0,001	0,044 ±0,002	0,031 ±0,001	0,0010 ±0,0001	0,041 ±0,001	balanço

3.2.2. Métodos de Caracterização Microestrutural

Para a caracterização microestrutural das colunas C, D e E foram utilizadas técnicas de microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura. Após envelhecer dois aços HP 40 por 6 meses a 1000°C, Voicu *et al.*[43] concluíram que diferentes microestruturas se apresentam a até no máximo 2400 µm de distância das superfícies e que a partir deste ponto os materiais passam a exibir a microestrutura de seus *bulks*, região doravante designada como centro da espessura. Neste estudo, optou-se, portanto pela observação das microestruturas das amostras nesta região. Todas as superfícies a serem observadas passaram por sucessivas etapas de lixamento com lixas 80, 100, 220, 320, 400, 600, 1500 e posterior polimento com alumina.

3.2.2.1. Microscopia Ótica

Para revelar a microestrutura foram efetuados, para fins de teste, ataques químicos por meio de imersão em Água Régia¹, Água Régia saturada com CuCl₂², Glicerégia³ e Marble⁴, optando-se finalmente pela Água Régia saturada com CuCl₂. As amostras atacadas foram observadas utilizando-se um microscópio ótico Olympus® modelo X 60M, Figura 60, sob diferentes aumentos.

¹ Água Régia: 10ml de HNO₃, 20ml de HCl e 60ml de H₂O

² Água Régia saturada com Cl₂Cu: utiliza-se a solução sobrenadante após a decantação do CuCl₂

³ Glicerégia: três partes de glicerina, duas partes de HCl e uma parte de HNO₃

⁴ Marble: 4 g de CuSO₄, 20 mL de HCl e 20 mL de H₂O



Figura 60: Microscópio óptico Olympus® modelo X 60M.

3.2.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

Amostras polidas sem ataque químico foram observadas utilizando-se MEV JEOL® modelo JSM-6460LV, Figura 61, mediante aumentos de 200, 500, 1000, 2000 e 5000X. As imagens foram geradas por meio de elétrons retroespalhados e, quando necessário, secundários. Análises por EDS, modelo NORAN System Six Model 200, foram também realizadas.



Figura 61: MEV JEOL® modelo JSM-6460LV.

4. Resultados

As micrografias obtidas por MO e MEV e as análises por EDS foram agrupadas pelas cotas das colunas de onde foram retiradas as amostras, Figuras 52,53 e 54, e apresentadas na sessão 4.1. As regiões das trincas nas colunas C e D são apresentadas na sessão 4.2. Os resultados relevantes dos tratamentos térmicos simulando o surto de temperatura são apresentados na sessão 4.3. Estimativas para as temperaturas atingidas nas diferentes cotas são apresentadas no capítulo 5.

4.1. Microestruturas das Colunas em Diferentes Cotas

Por motivos já citados, os resultados são expostos na ordem: colunas D, C e E. As setas vermelhas servem apenas como referência de posição em cada conjunto de micrografias feitas sob diferentes aumentos. Optou-se por apresentar comentários sobre as imagens ao início de cada sessão.

4.1.1. Análise das Microestruturas na Cota 0,4 m

Da cota 0,4 m, foram analisadas as amostras D1C1, C1C1 e E1C4, indicadas previamente nas Figuras 52, 53 e 54. Essa região, com temperaturas na faixa de 500°C, é a menos aquecida das colunas, por se encontrar acima do teto da câmara de irradiação.

As Figuras 62, 63 e 64 apresentam imagens feitas em MO, respectivamente, das amostras D1C1, C1C1, e E1C4. Imagens feitas em MEV, no modo de elétrons retroespalhados das mesmas amostras, sem ataque químico, são apresentadas nas Figuras 65, 66 e 67. Por meio das imagens feitas sob maiores aumentos em MO, Figuras 63 (b), (d) e (f) e 64 (a), (b) e (c), percebe-se que os carbetos NbC das colunas D e C, não microligadas com Ti, apresentam diferente morfologia que os da coluna E.

Nas imagens em feitas em MEV, no modo de elétrons retroespalhados, por motivos já citados, os carbetos NbC aparecem brancos, os carbetos $Cr_{23}C_6$, pretos e a matriz, cinza. A morfologia de escrita chinesa está presente apenas nos carbetos NbC da coluna E. Os espectros de EDS foram relacionados a essa diferença de contraste observada entre as fases. Os espectros referentes às fases presentes nas amostras D1C1, C1C1 e E1C4, são respectivamente apresentados nas Figuras 68, 69 e 70.

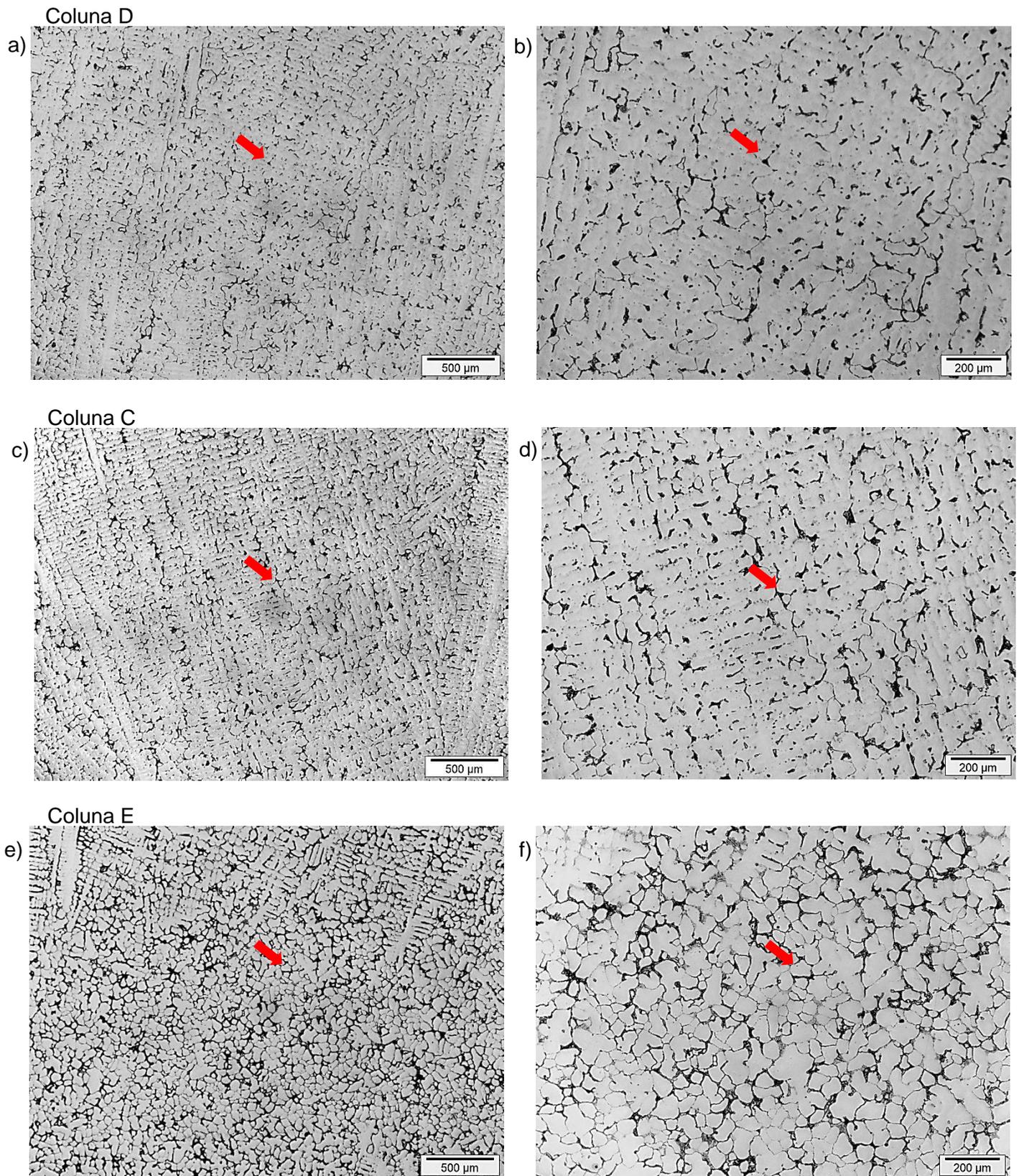


Figura 62: Microestruturas observadas por MO na cota 0,4 m sob baixo aumento. Ataque por imersão em Água Régia saturada com CuCl_2 . Imagens: (a) e (b) amostra D1C1, (c) e (d) amostra C1C1, e (e) e (f) amostra E1C4.

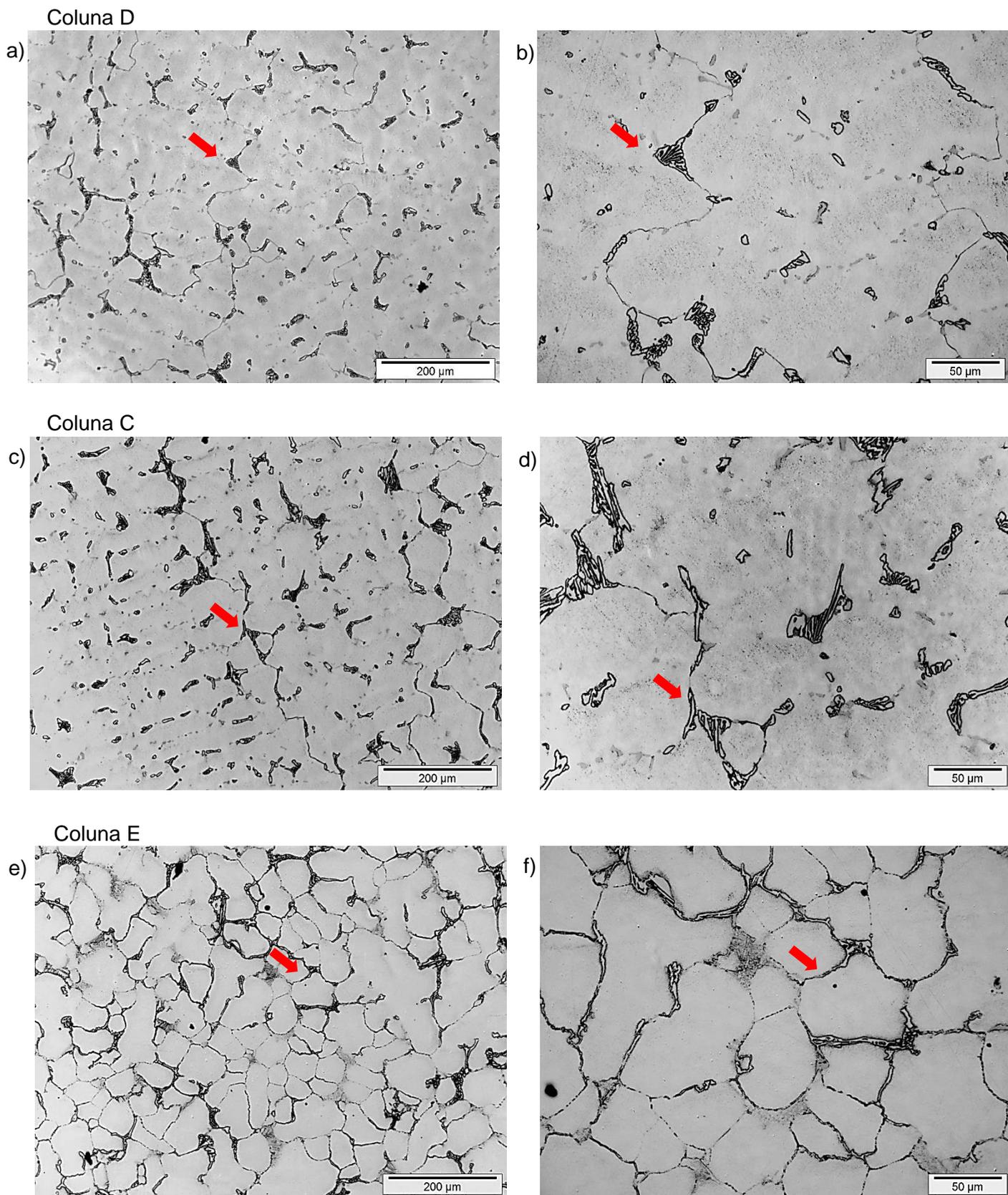


Figura 63: Microestruturas observadas por MO na cota 0,4 m sob aumentos intermediários. Ataque por imersão em Água Régia saturada com CuCl_2 . Imagens: (a) e (b) amostra D1C1, (c) e (d) amostra C1C1, e (e) e (f) amostra E1C4.

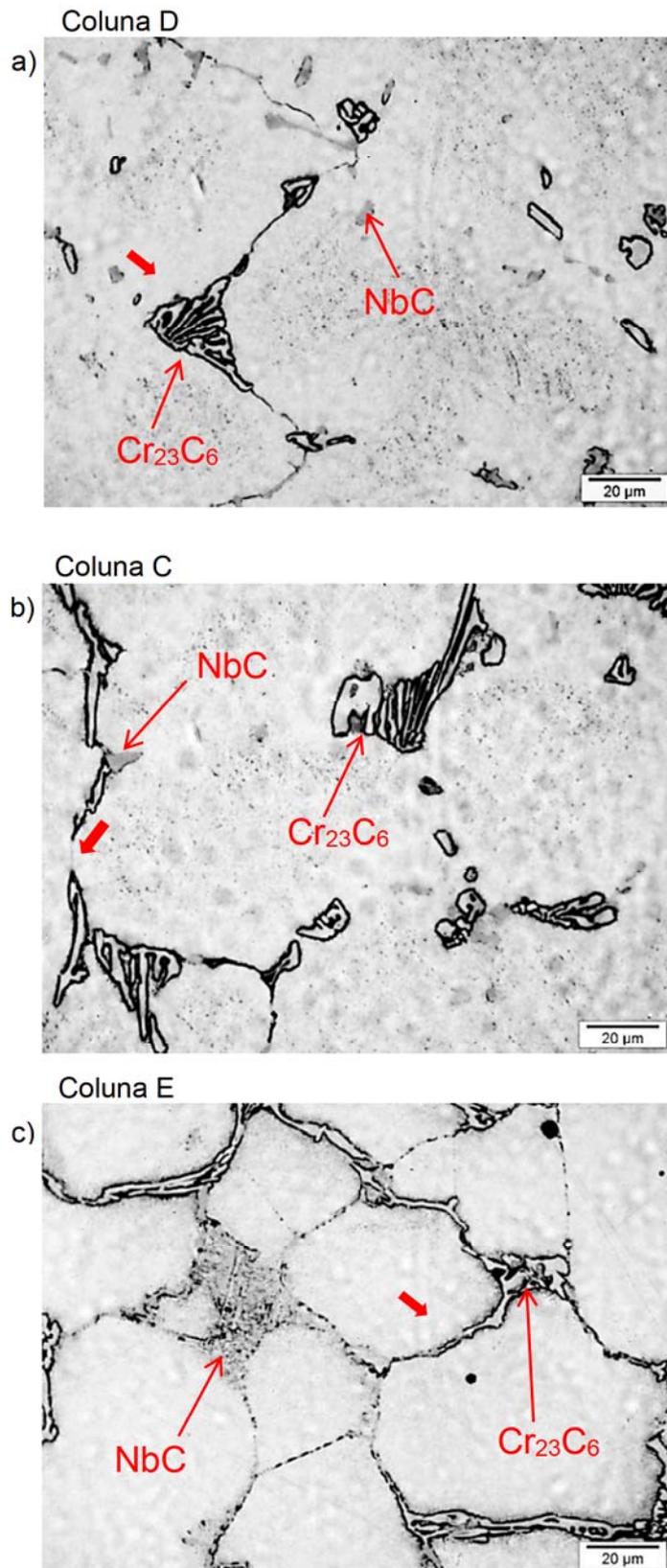
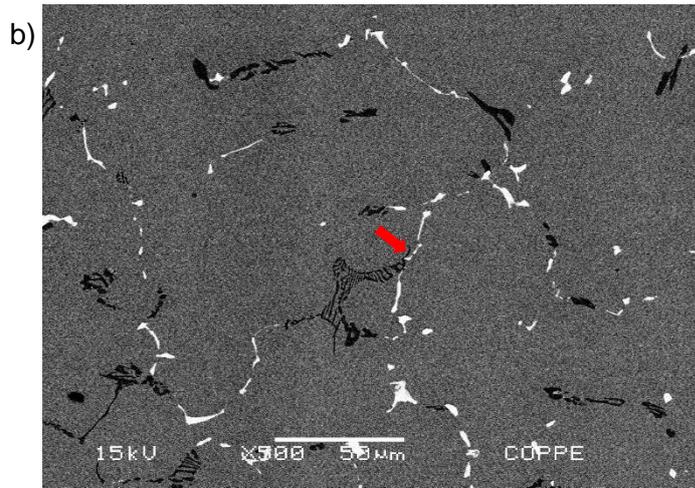
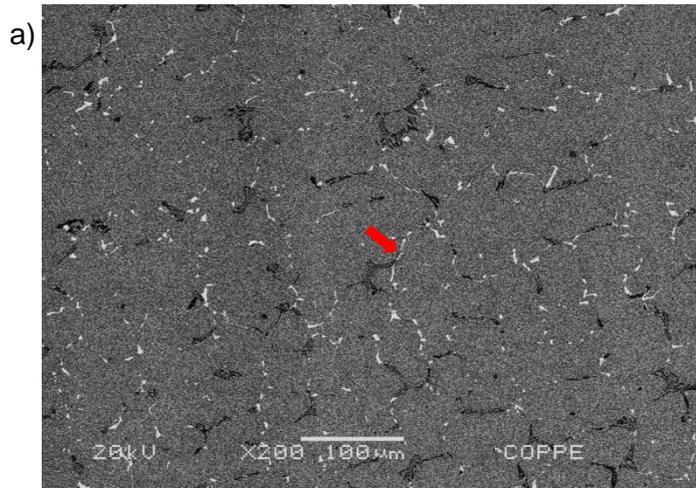
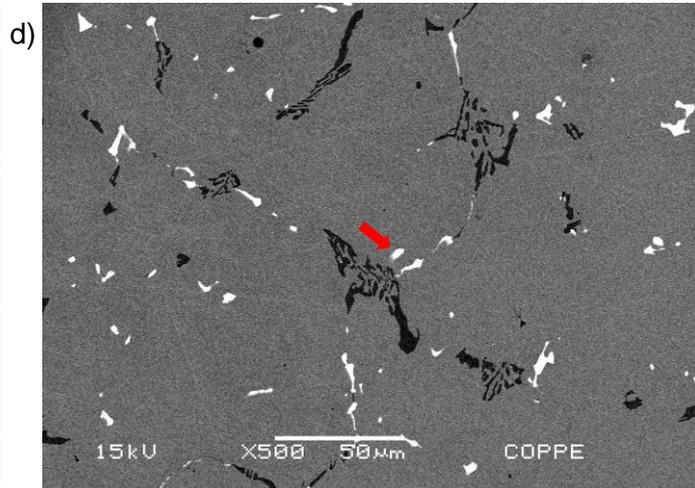
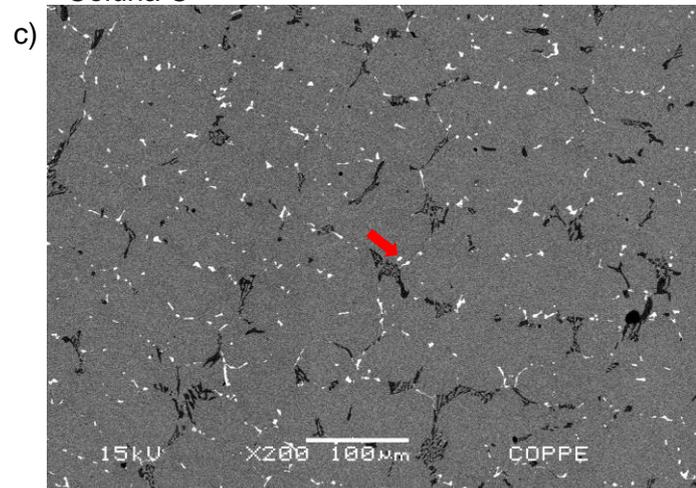


Figura 64: Microestruturas observadas por MO na cota 0,4 m sob aumentos maiores. Ataque por imersão em Água Régia saturada com $CuCl_2$. Imagens: (a) e (b) amostra D1C1, (c) e (d) amostra C1C1, e (e) e (f) amostra E1C4. Os carbetos NbC e $Cr_{23}C_6$ aparecem assinalados.

Coluna D



Coluna C



Coluna E

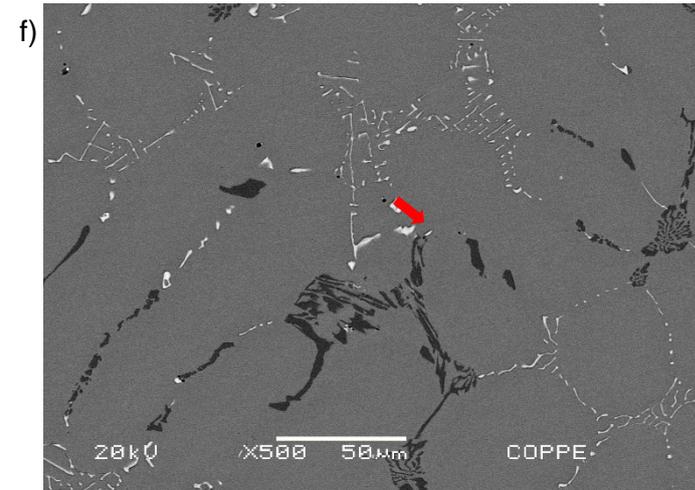
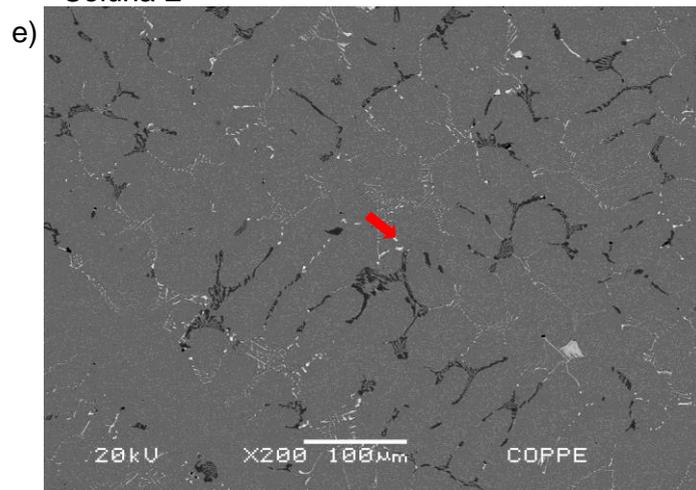


Figura 65: Microestruturas na cota 0,4 m. MEV, elétrons retroespalhados, baixo aumento. Amostras não atacadas: (a) e (b) amostra D1C1; (c) e (d) amostra C1C1, e (e) e (f) amostra E1C4.

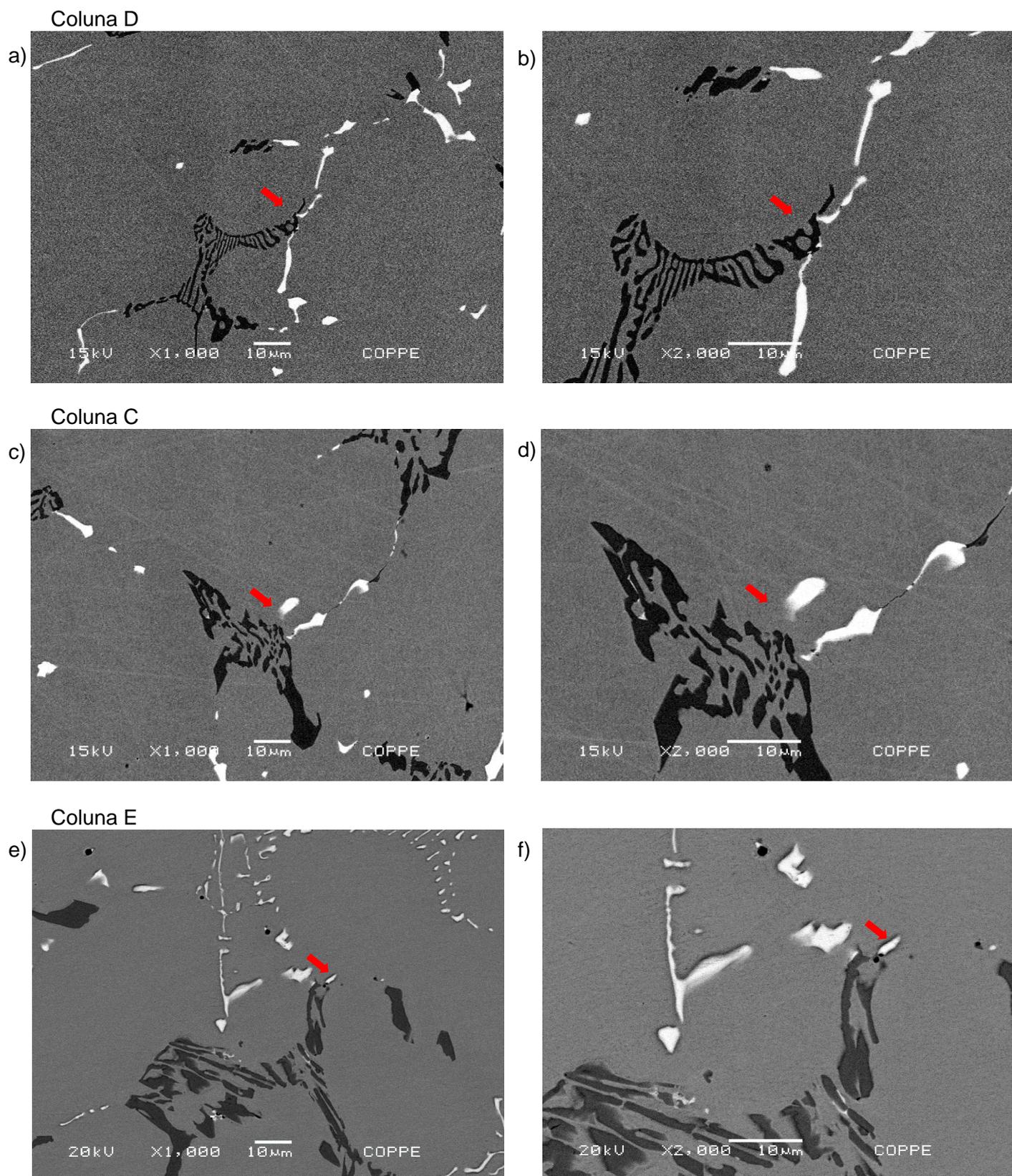
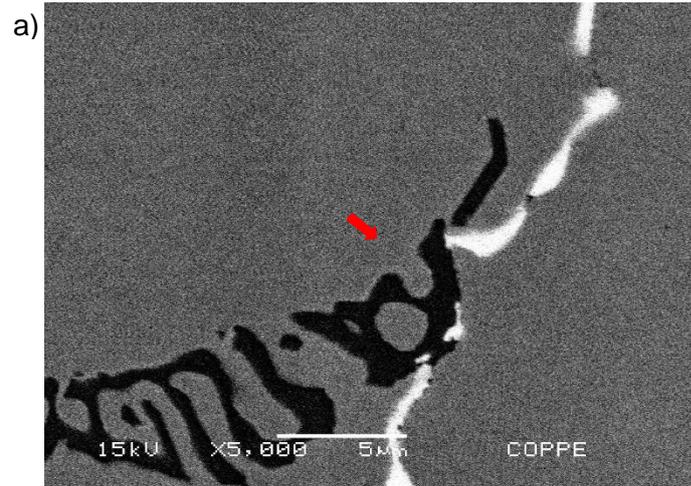
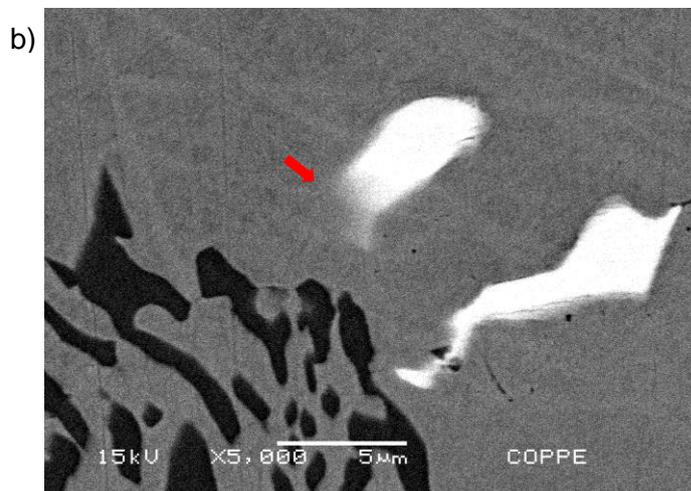


Figura 66: Microestruturas na cota 0,4 m. MEV, elétrons retroespalhados, aumentos intermediários. Amostras não atacadas: (a) e (b) amostra D1C1; (c) e (d) amostra C1C1, e (e) e (f) amostra E1C4.

Coluna D



Coluna C



Coluna E

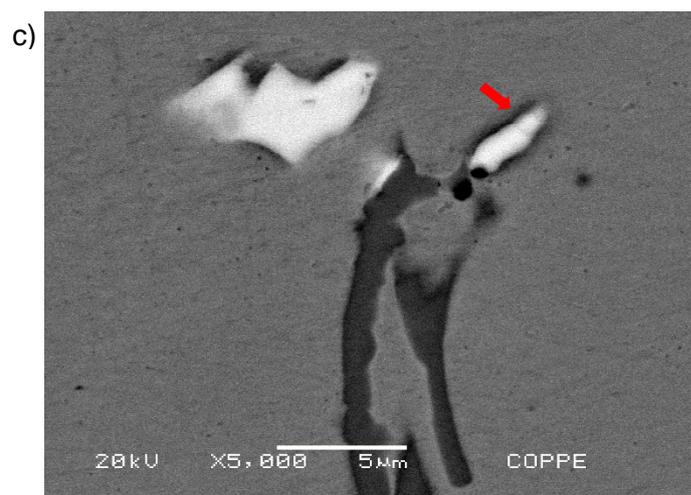


Figura 67: Microestruturas na cota 0,4 m. MEV, elétrons retroespalhados, aumentos maiores. Amostras não atacadas: (a) e (b) amostra D1C1; (c) e (d) amostra C1C1, e (e) e (f) amostra E1C4.

COLUNA D

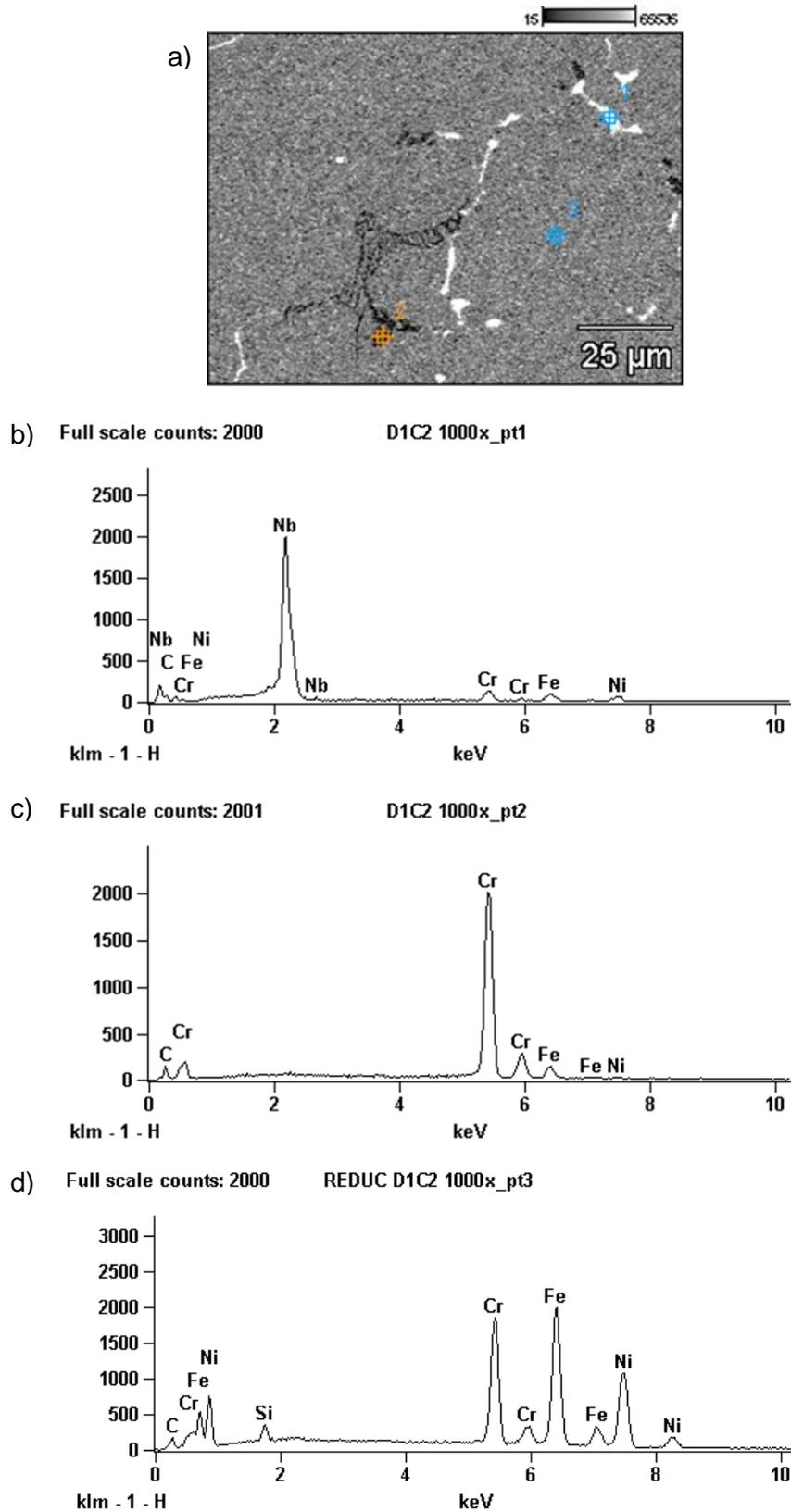


Figura 68: Cota 0,4 m da coluna D. (a) Micrografia MEV, elétrons retroespalhados, e voltagem 20 kV para os EDS (b) do carbeto de nióbio, fase branca (c) do carbeto de cromo, fase preta e (d) da matriz da amostra D1C2.

COLUNA C

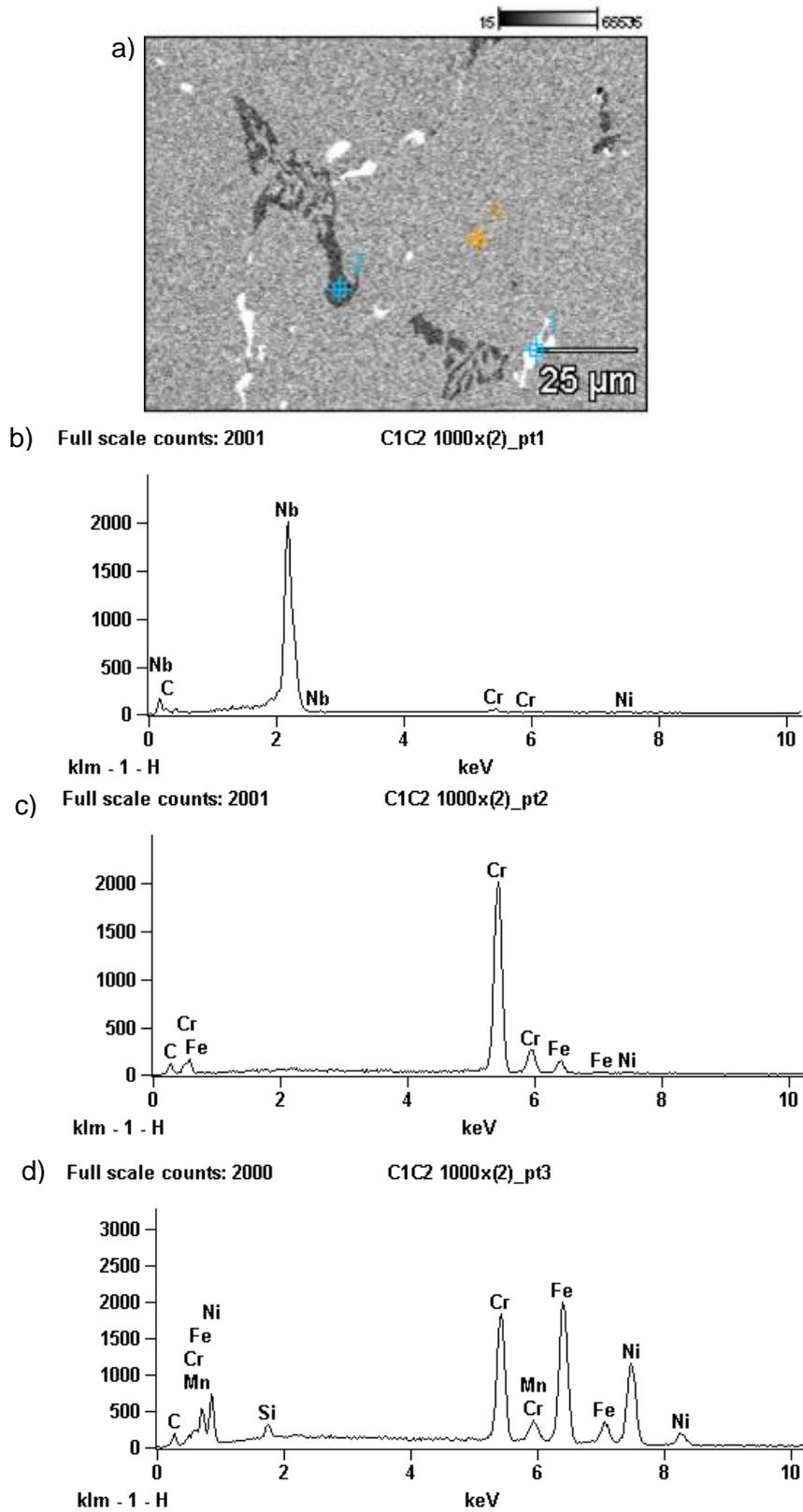
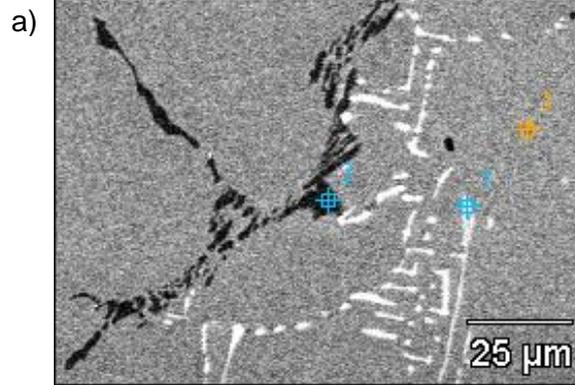
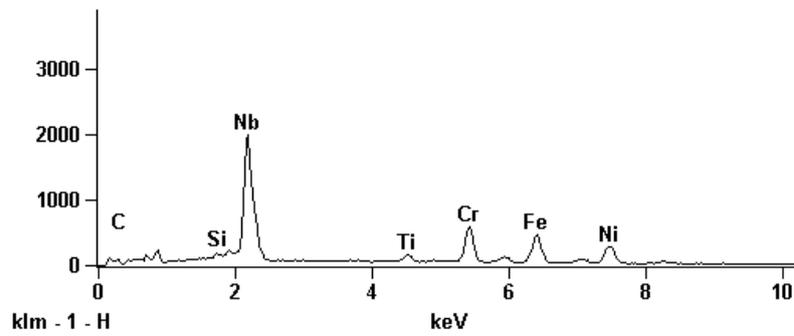


Figura 69: Cota 0,4 m da coluna C. (a) Micrografia MEV, elétrons retroespalhados, e voltagem 20 kV para os EDS (b) do carbeto de nióbio, fase branca (c) do carbeto de cromo, fase preta e (d) da matriz da amostra C1C2.

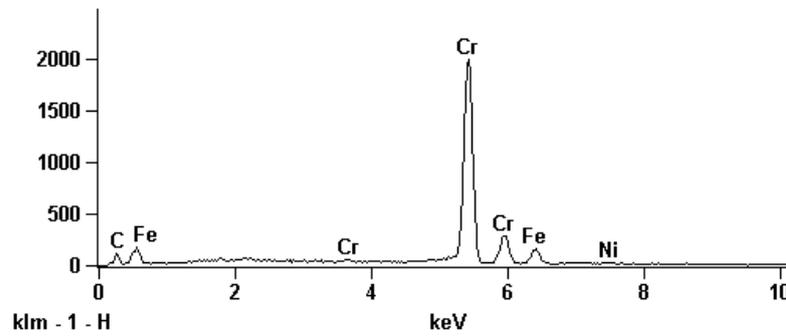
COLUNA E



b) Full scale counts: 2000 E1C4 1000x_pt1



c) Full scale counts: 2000 E1C4 1000x_pt2



d) Full scale counts: 2000 E1C4 1000x_pt3

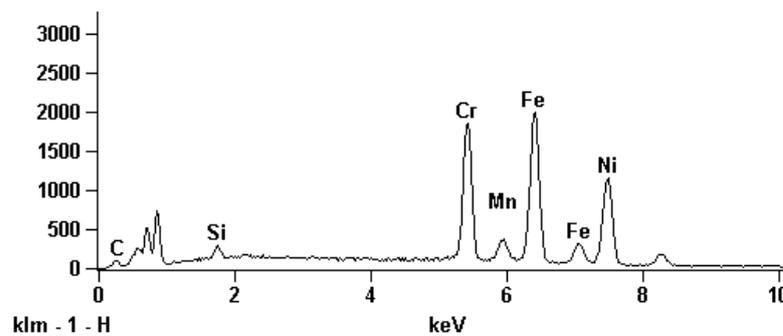


Figura 70: Cota 0,4 m da coluna E. (a) Micrografia MEV, elétrons retroespalhados, e voltagem 20 kV para os EDS (b) do carbeto de nióbio, fase branca (c) do carbeto de cromo, fase preta e (d) da matriz da amostra E1C4.

4.1.2. Análise das Microestruturas na Cota 2,0 m

Da cota 2,0 m, foram analisadas as amostras D1A1B, C1A1B e E1A, indicadas previamente nas Figuras 52, 53 e 54. Essa cota se encontra no interior da câmara de irradiação a 1,0 m de seu teto.

As Figuras 71, 72 e 73 apresentam imagens feitas em MO respectivamente das amostras D1A1B, C1A1B e E1A. Em relação à cota 0,4 m, mudanças significativas nas microestruturas são observadas. Verifica-se nas três colunas intensa precipitação secundária. Imagens feitas em MEV, no modo de elétrons retroespalhados das mesmas amostras, sem ataque químico, são apresentadas nas Figuras 74, 75 e 76. Percebe-se que apenas a precipitação secundária mais grosseira pode ser vista por meio de MEV.

Os espectros EDS das fases presentes nas amostras D1A1B, C1A1B e E1A, são respectivamente apresentados nas Figuras 77, 78 e 79. Estes possibilitaram a detecção de fase G, cinza clara, nas colunas D e C, Figuras 77(e) e 78(c). Os espectros da fase G, do NbC, fase branca, do carbetto $Cr_{23}C_6$ primário, fase preta, e da matriz estão de acordo com os resultados obtidos por [9].

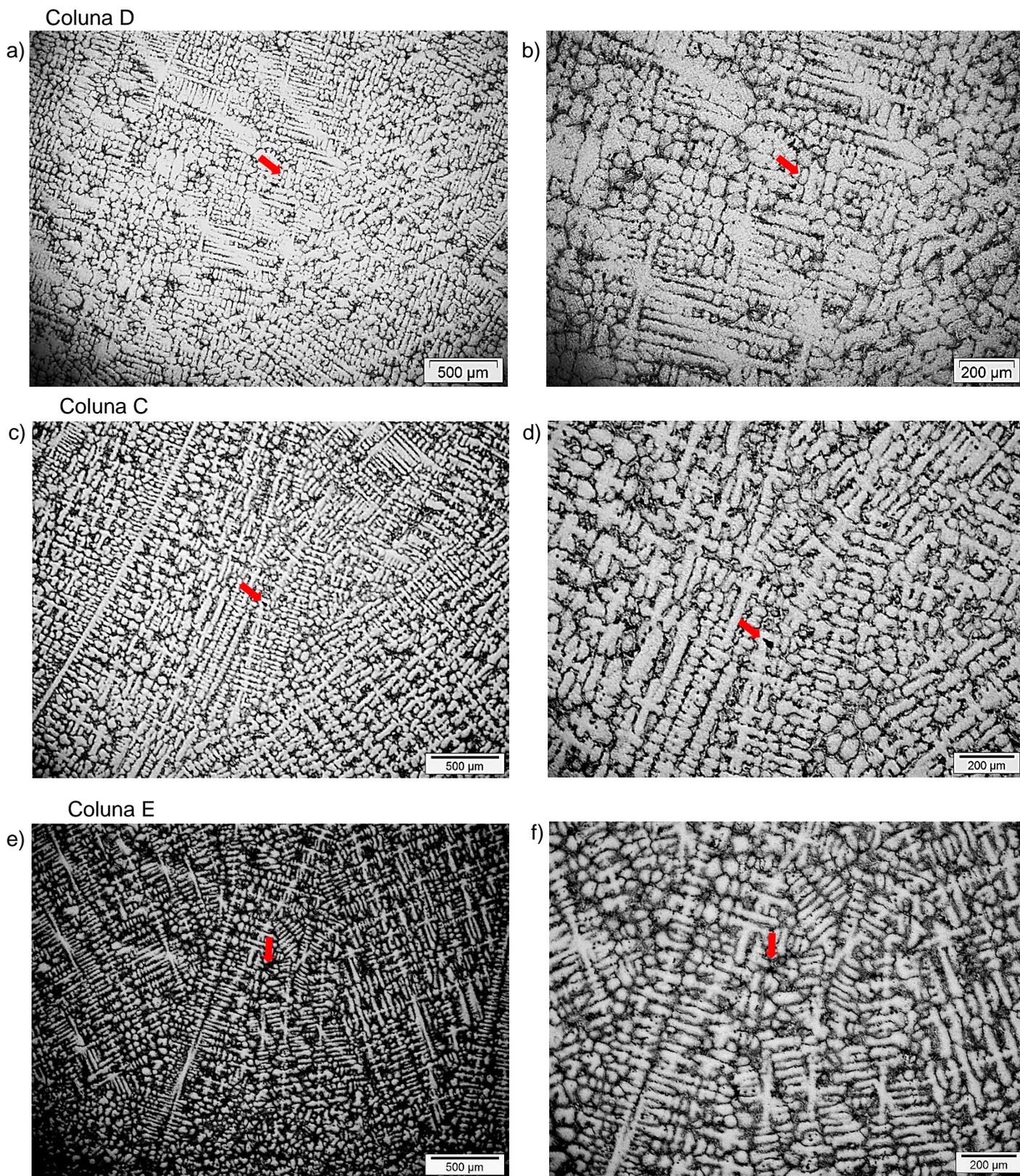


Figura 71: Microestruturas observadas por MO na cota 2,0 m sob baixo aumento. Ataque por imersão em Água Régia saturada com CuCl_2 . Imagens: (a) e (b) amostra D1A1B; (c) e (d) amostra C1A1B e (e) e (f) amostra E1A.

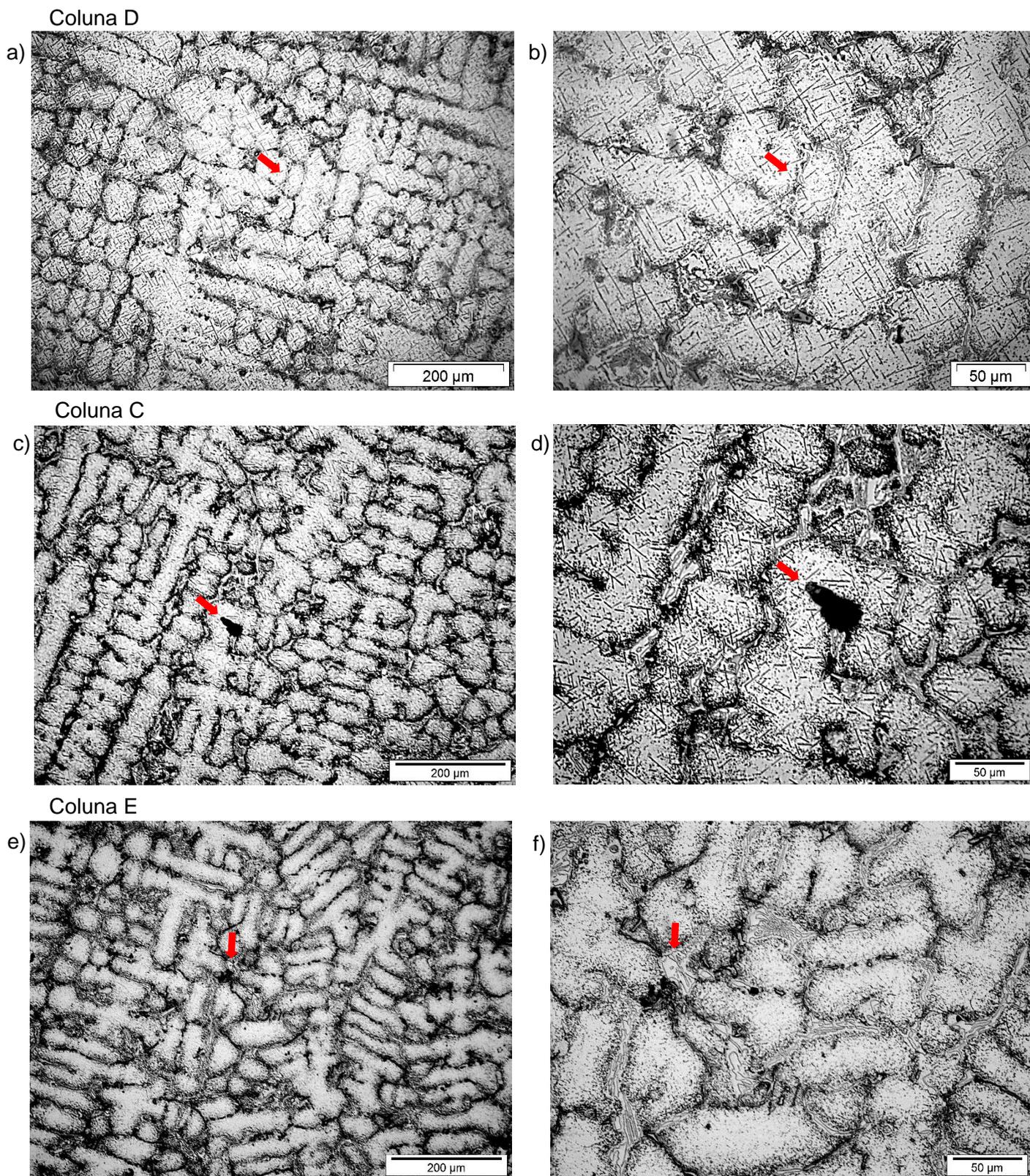


Figura 72: Microestruturas observadas por MO na cota 2,0 m sob aumentos intermediários. Ataque por imersão em Água Régia saturada com CuCl_2 . Imagens: (a) e (b) amostra D1A1B; (c) e (d) amostra C1A1B e (e) e (f) amostra E1A.

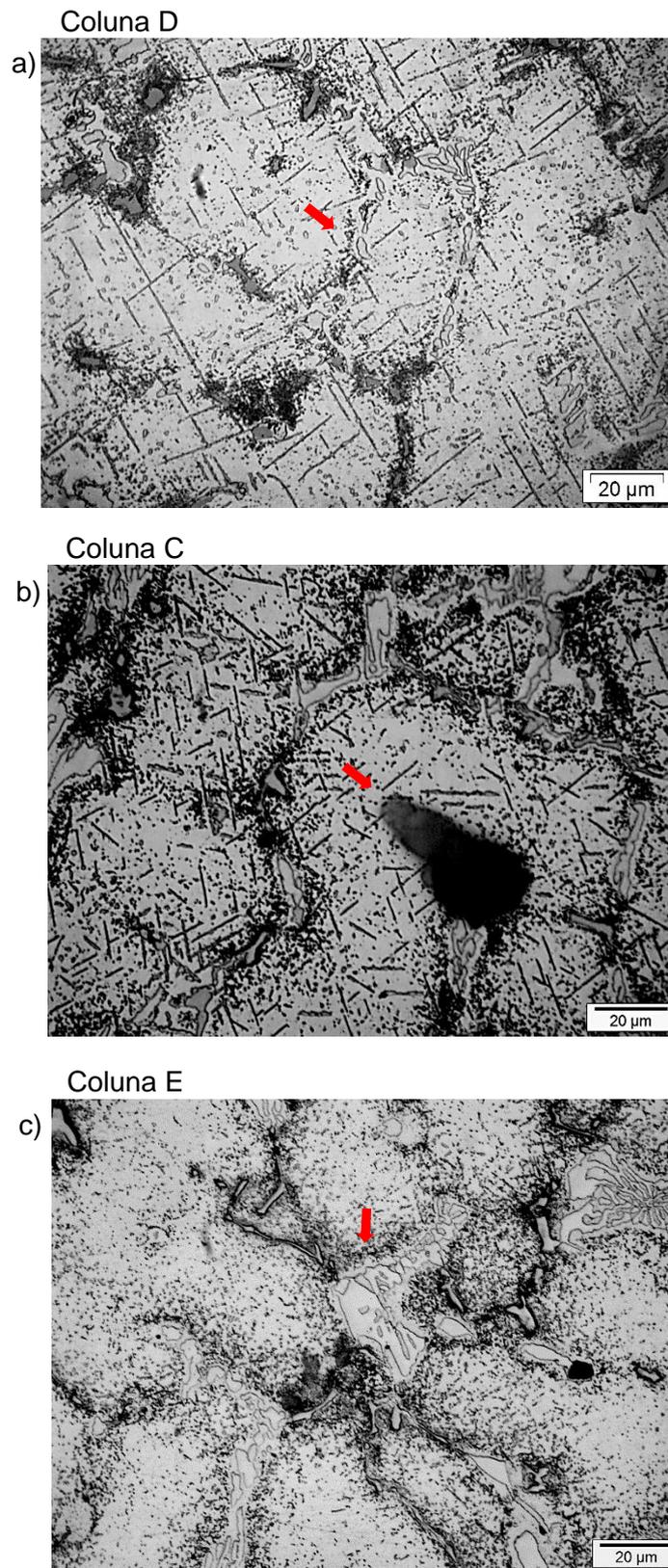


Figura 73: Microestruturas observadas por MO na cota 2,0 m sob aumentos maiores. Ataque por imersão em Água Régia saturada com CuCl_2 . Imagens: (a) amostra D1A1B, (b) amostra C1A1B e (c) amostra E1A.

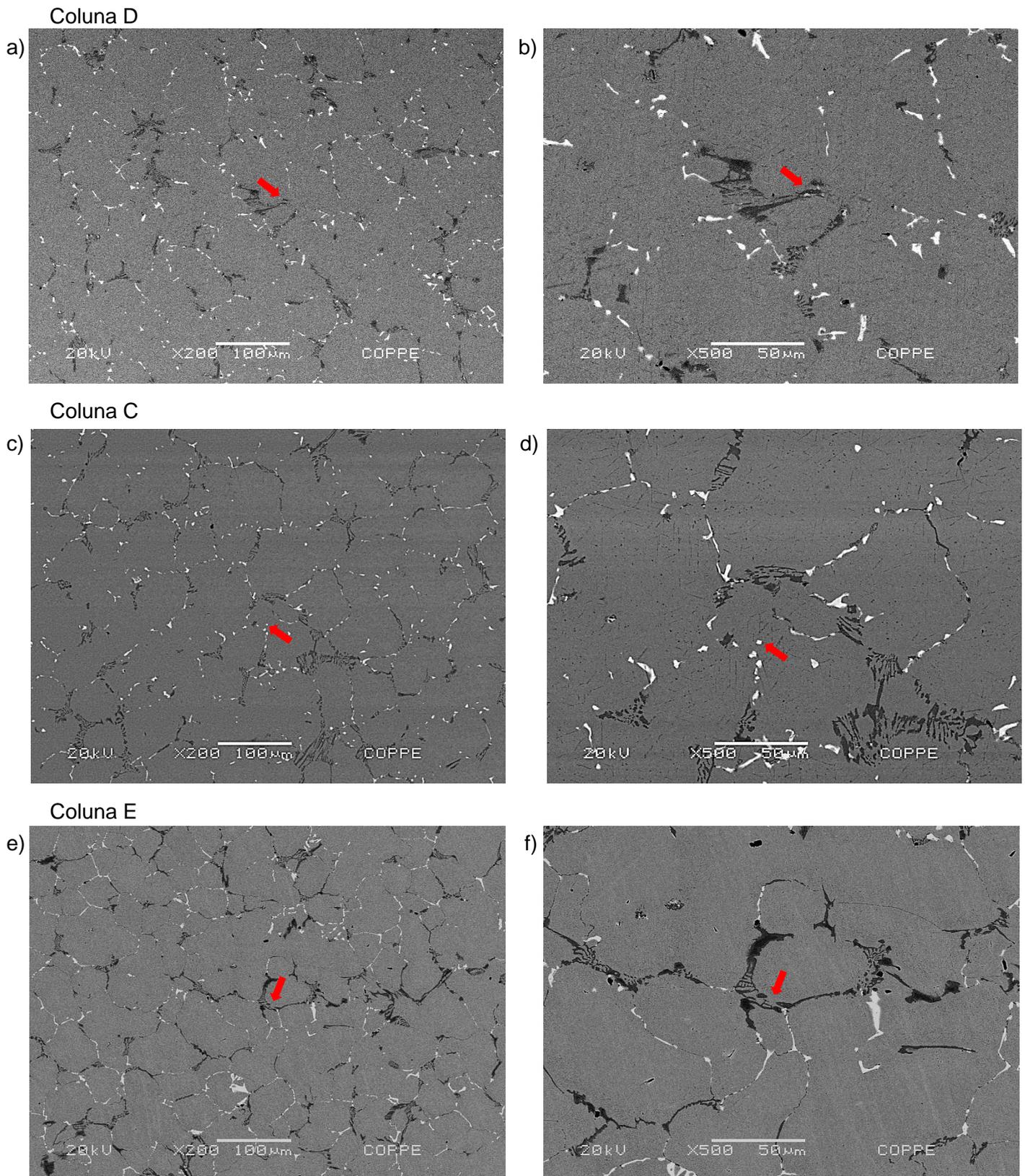


Figura 74: Microestruturas na cota 2,0 m. MEV, elétrons retroespalhados, baixo aumento. Amostras não atacadas: (a) e (b) amostra D1A1B; (c) e (d) amostra C1A1B e (e) e (f) amostra E1A.

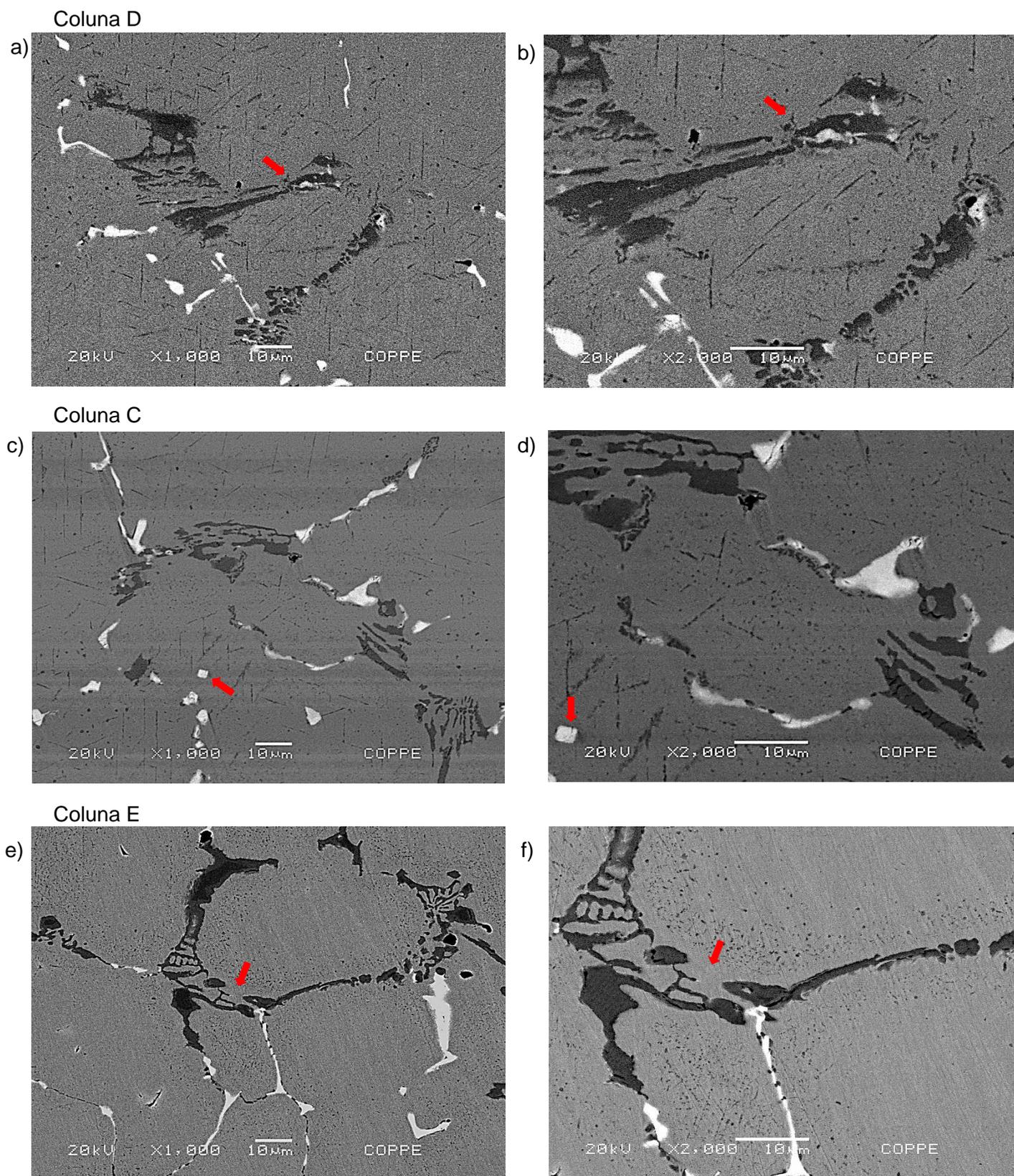


Figura 75: Microestruturas na cota 2,0 m. MEV, elétrons retroespalhados, aumentos intermediários.
 Amostras não atacadas: (a) e (b) amostra D1A1B; (c) e (d) amostra C1A1B e
 (e) e (f) amostra E1A.

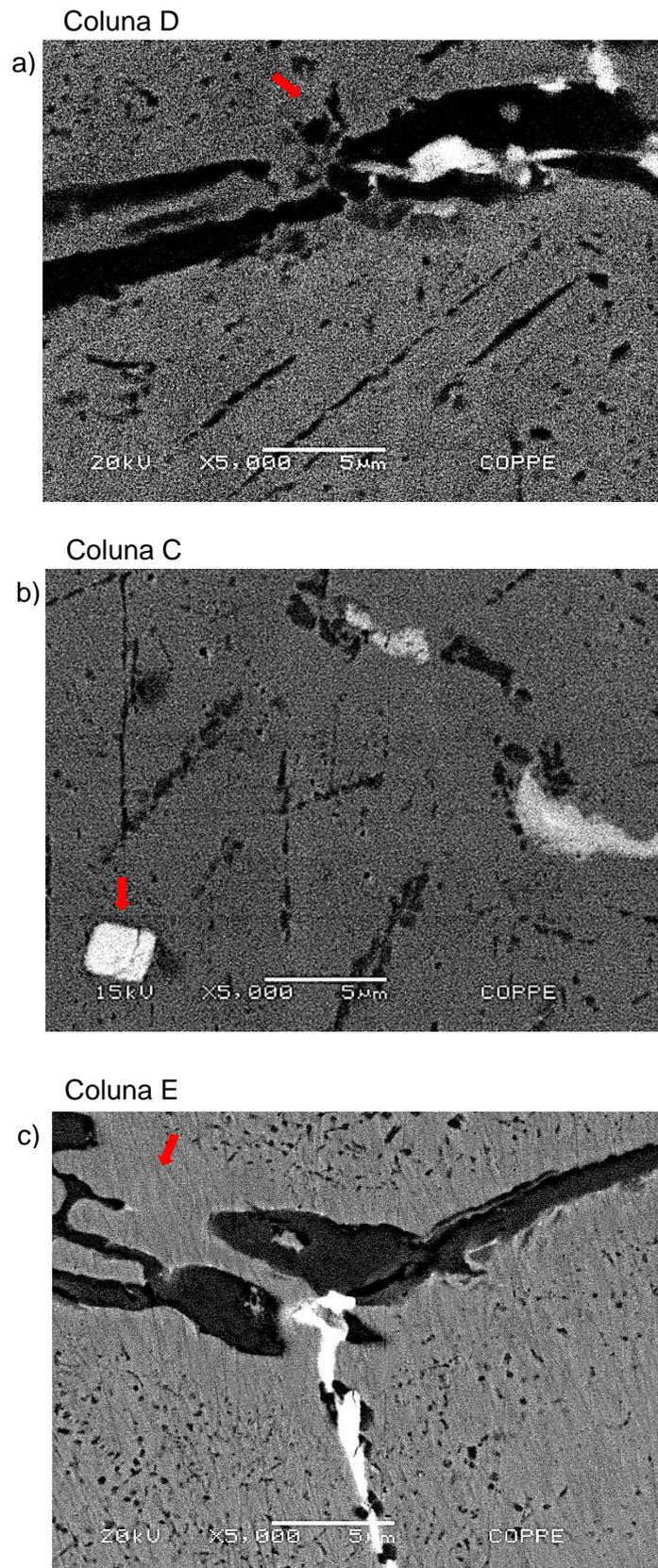


Figura 76: Microestruturas na cota 2,0 m. MEV, elétrons retroespalhados, aumentos maiores. Amostras não atacadas: (a) amostra D1A1B; (b) amostra C1A1B e (c) amostra E1A.

COLUNA D

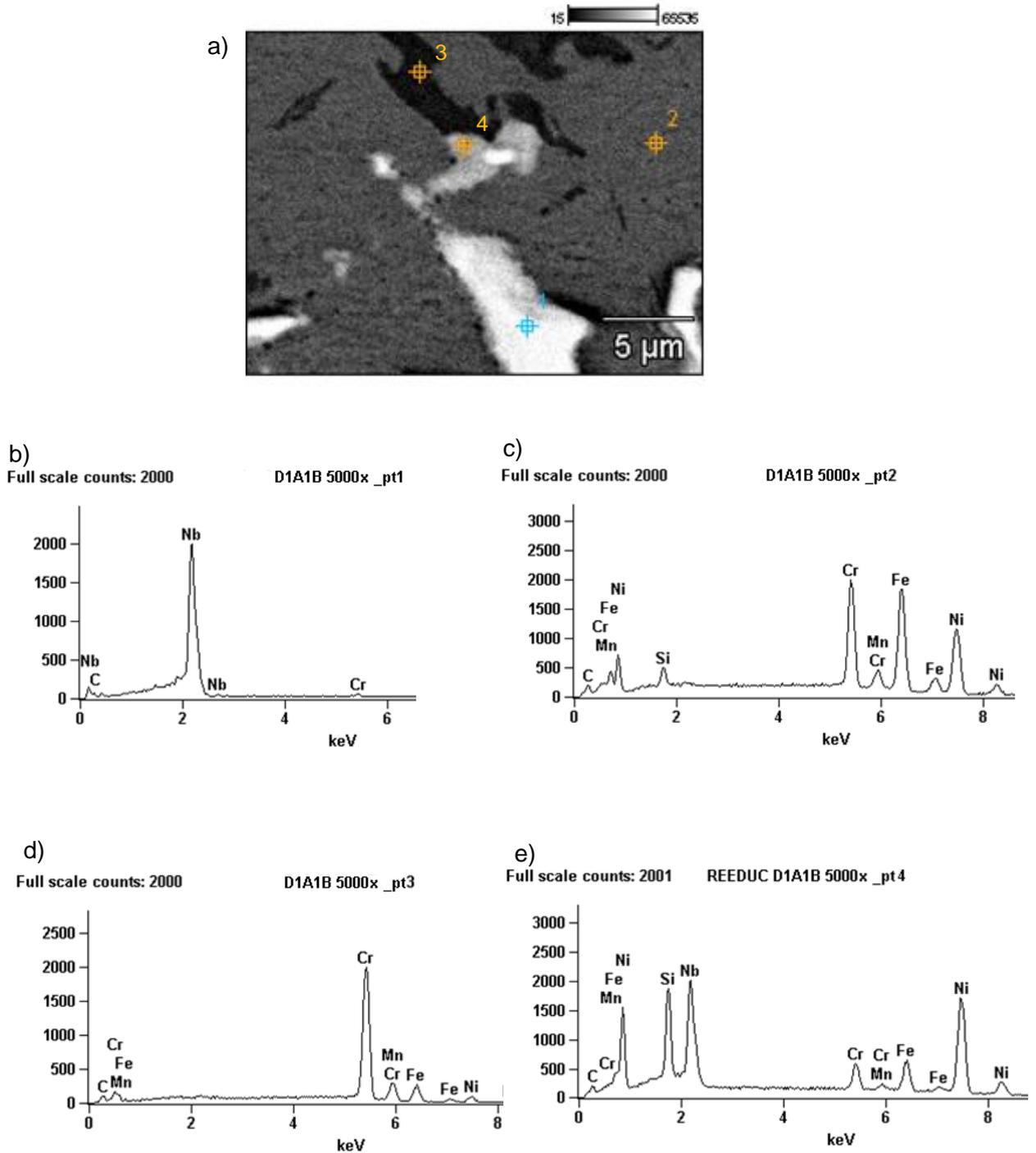


Figura 77: Amostra D1A1B. Cota 2,0 m da coluna D. (a) Micrografia MEV, elétrons retroespalhados, e voltagem 20 kV para os EDS (b) do carbeta de nióbio, (c) da matriz, (d) do carbeta de cromo e (e) da fase G.

COLUNA C

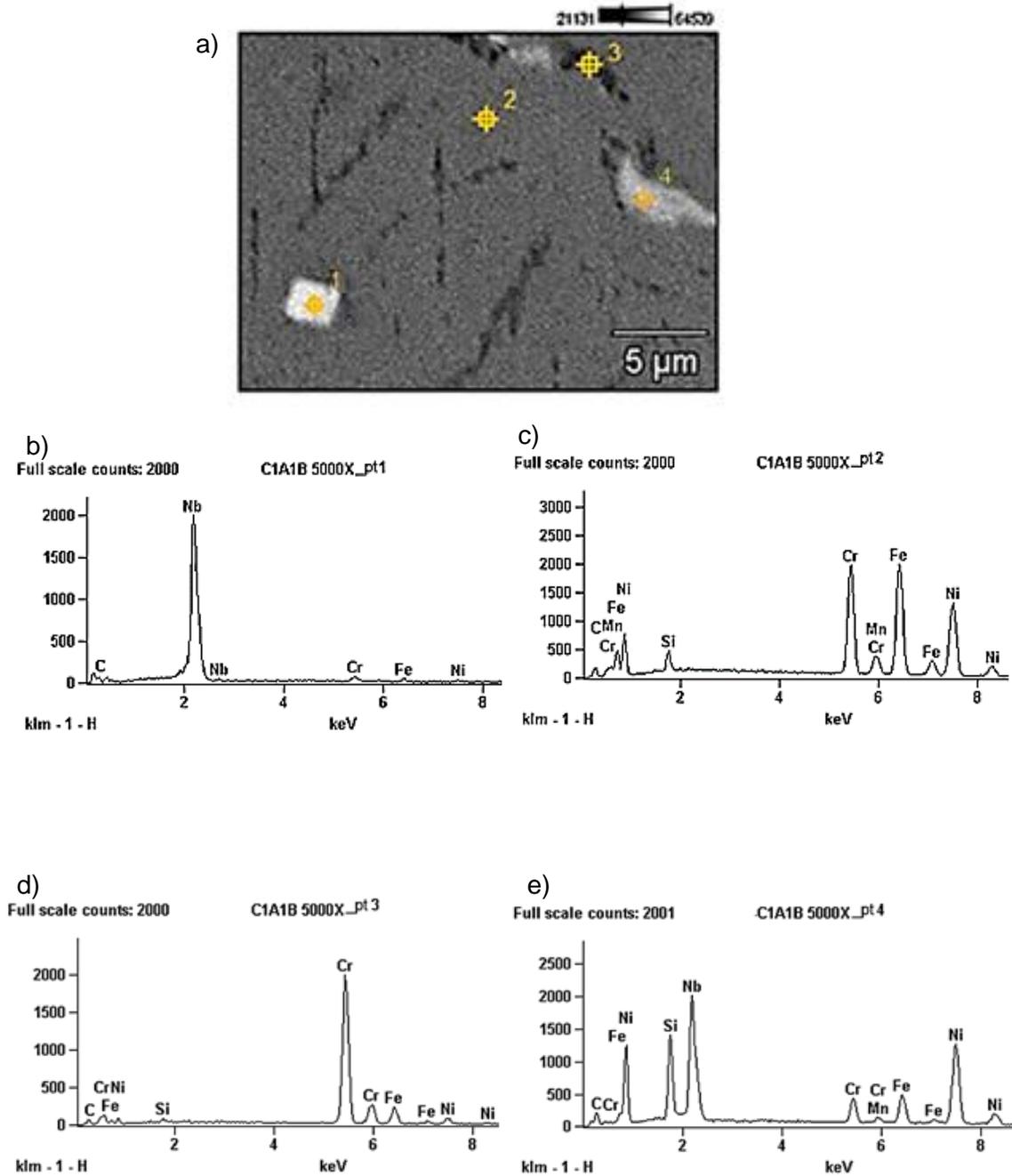


Figura 78: Amostra C1A1B. Cota 2,0 m da coluna C. (a) Micrografia MEV, elétrons retroespalhados, e voltagem 20 kV para os EDS (b) do carbeto de nióbio, (c) da matriz, (d) do carbeto de Cr, (e) da fase G

COLUNA E

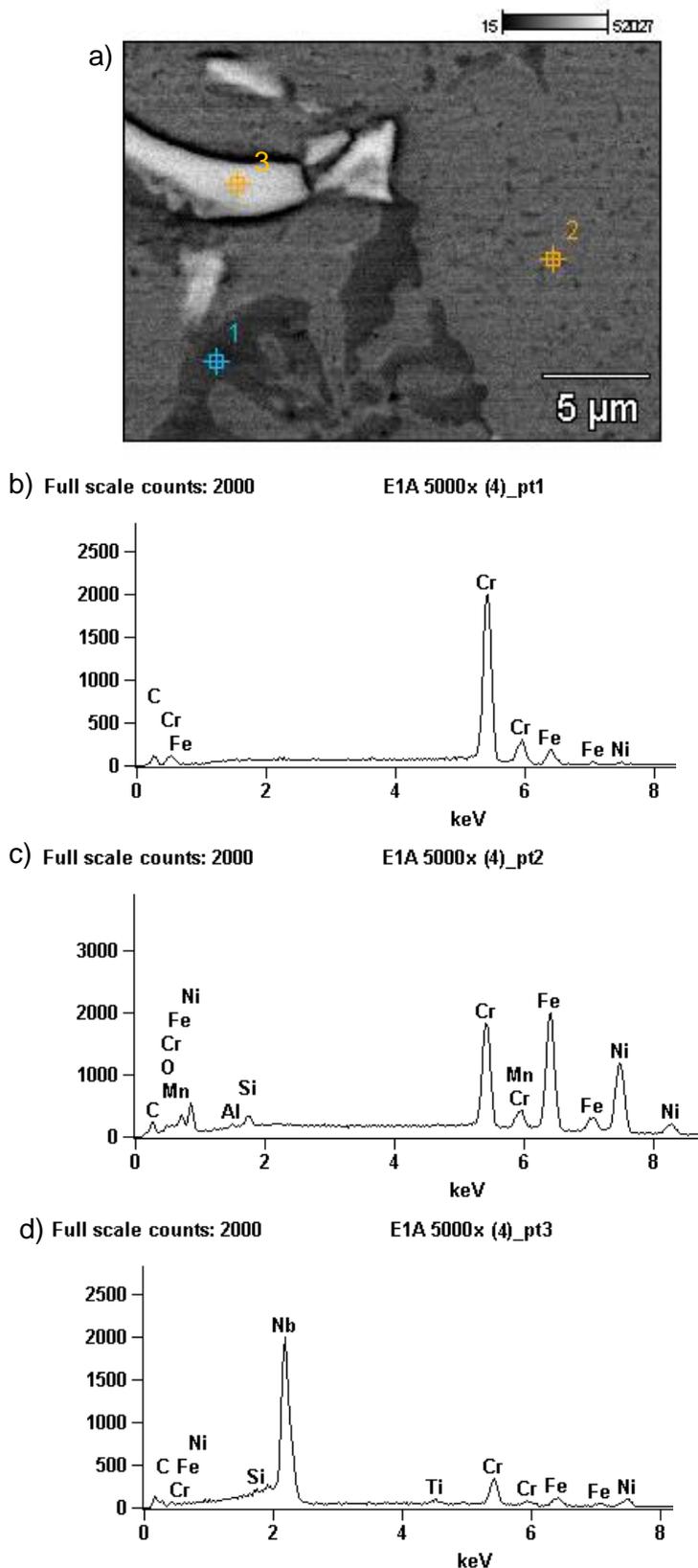


Figura 79: Amostra E1A. Cota 2,0 m da coluna E. (a) Micrografia MEV, elétrons retroespalhados, e voltagem 20 kV para os EDS (b) do carbeto de cromo, (c) da matriz, (d) do carbeto de níbio.

4.1.3. Análise das Microestruturas na Cota 4,0 m

Na cota 4,0 m, de onde foram retiradas as amostras D2A1, C2A1 e E2A, indicadas previamente nas Figuras 52, 53 e 54. Nessa cota, as extremidades superiores das trincas nas colunas C e E encontravam-se correspondentemente a 4,4 e 2,7 m abaixo.

As Figuras 80, 81 e 82 apresentam imagens feitas em MO respectivamente, das amostras D2A1, C2A1, e E2A. Percebe-se em relação à precipitação secundária uma acentuada mudança. As colunas D e C apresentam matrizes livres de precipitação secundária e na coluna E apenas a precipitação mais grosseira não se dissolveu. Imagens feitas em MEV, no modo de elétrons retroespalhados das mesmas amostras, sem ataque químico, são apresentadas nas Figuras 83, 84 e 85. Nestas imagens, observa-se uma mudança drástica também na morfologia da precipitação à base de Nb nas três colunas. Essas mudanças serão discutidas em detalhe no capítulo a seguir.

Os espectros EDS das pequenas partículas brancas (colunas D, C e E), das partículas massivas brancas (coluna E) e da fase preta (colunas D, C e E), observados na cota 4,0 m nas amostras D2A1, C2A1 e E2A, são apresentados nas Figuras 86, 87 e 88. Os espectros confirmam serem ambas as fases brancas carbetos NbC e a fase preta carbetos Cr_{23}C_6 .

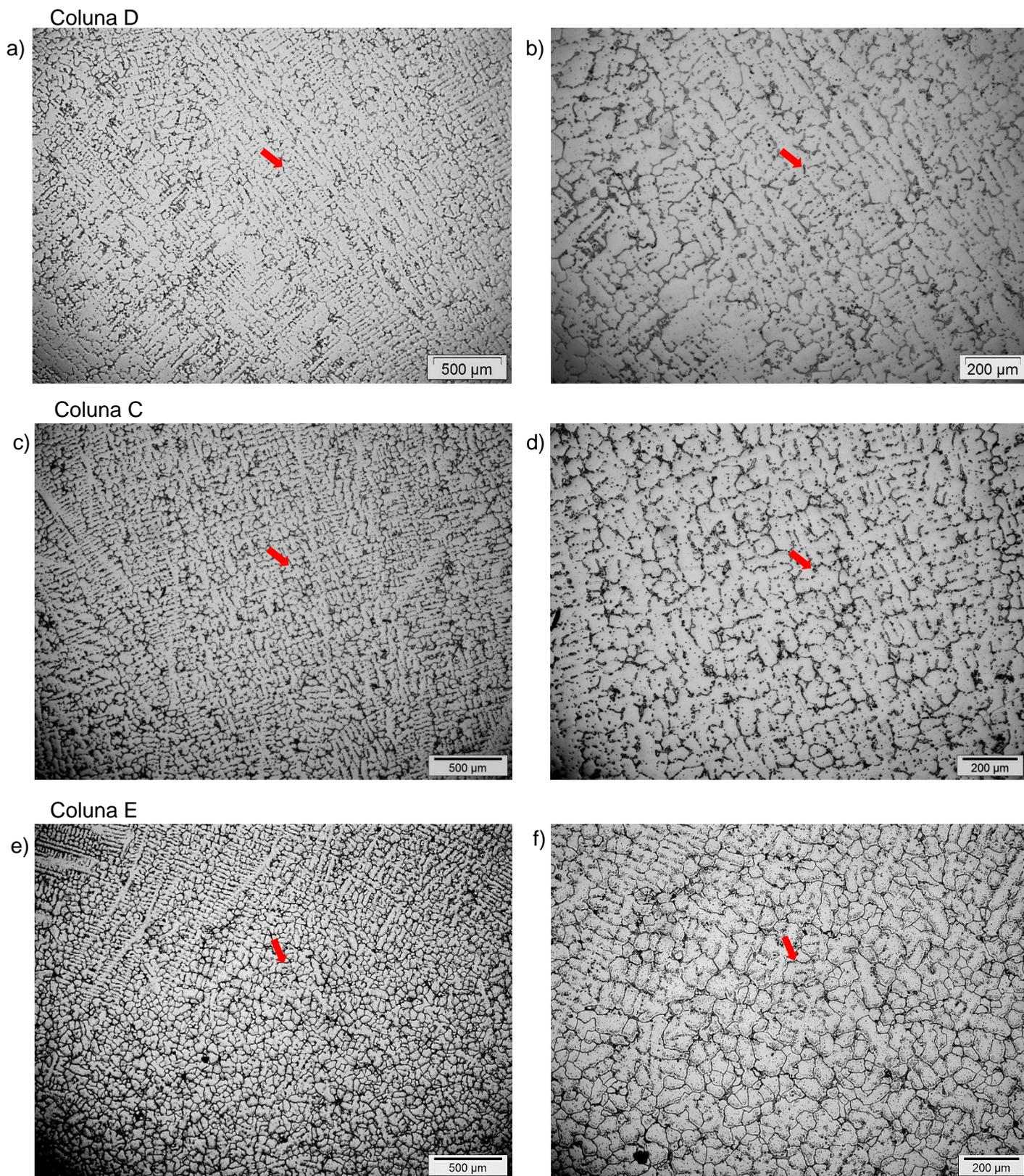


Figura 80: Imagens de MO das microestruturas na cota 4,0 m sob baixo aumento. Ataque por imersão em Água Régia saturada com CuCl_2 . Imagens: (a) e (b) amostra D2A1; (c) e (d) amostra C2A1, a 4,4m da trinca, e (e) e (f) amostra E2A, a 2,7m da trinca.

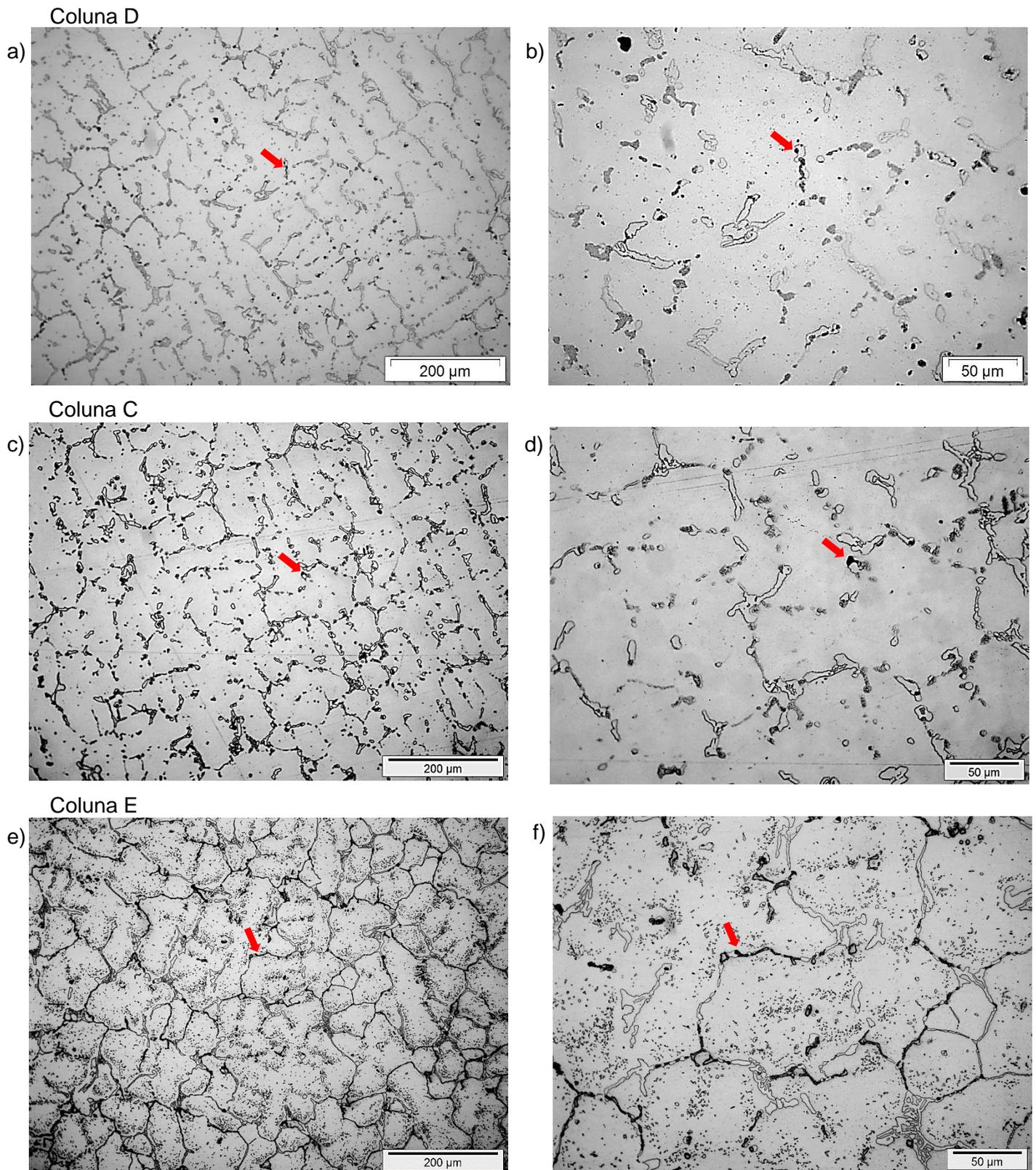
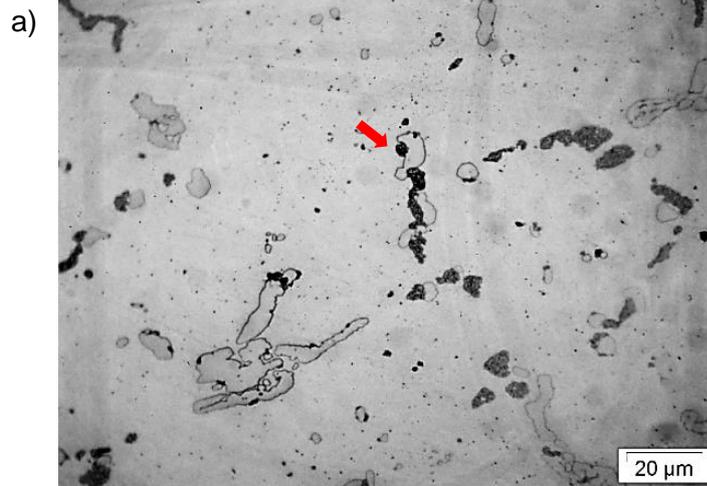
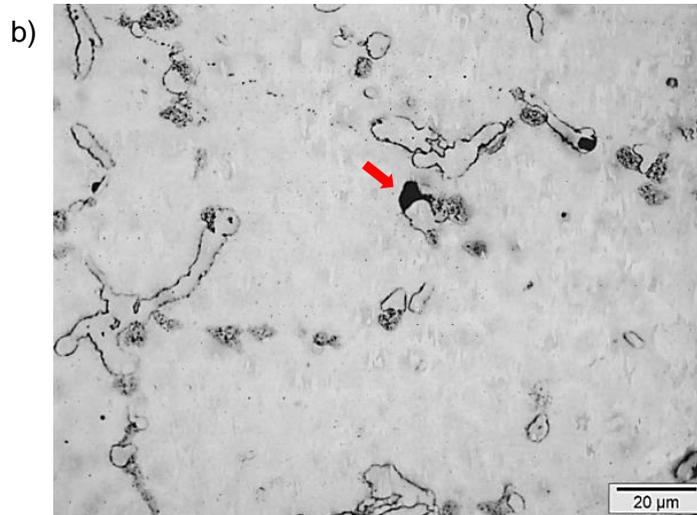


Figura 81: Imagens de MO das microestruturas na cota 4,0 m sob aumentos intermediários. Ataque por imersão em Água Régia saturada com CuCl_2 . Imagens: (a) e (b) amostra D2A1; (c) e (d) amostra C2A1, a 4,4m da trinca, e (e) e (f) amostra E2A, a 2,7m da trinca.

Coluna D



Coluna C



Coluna E

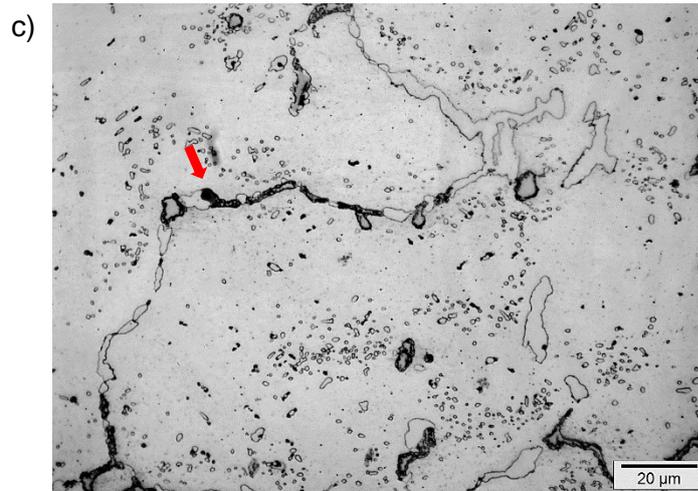


Figura 82: Imagens de MO das microestruturas na cota 4,0 m sob aumentos maiores. Ataque por imersão em Água Régia saturada com CuCl_2 . Imagens: (a) amostra D2A1, (b) amostra C2A1, a 4,4m da trinca, e (c) amostra E2A, a 2,7m da trinca.

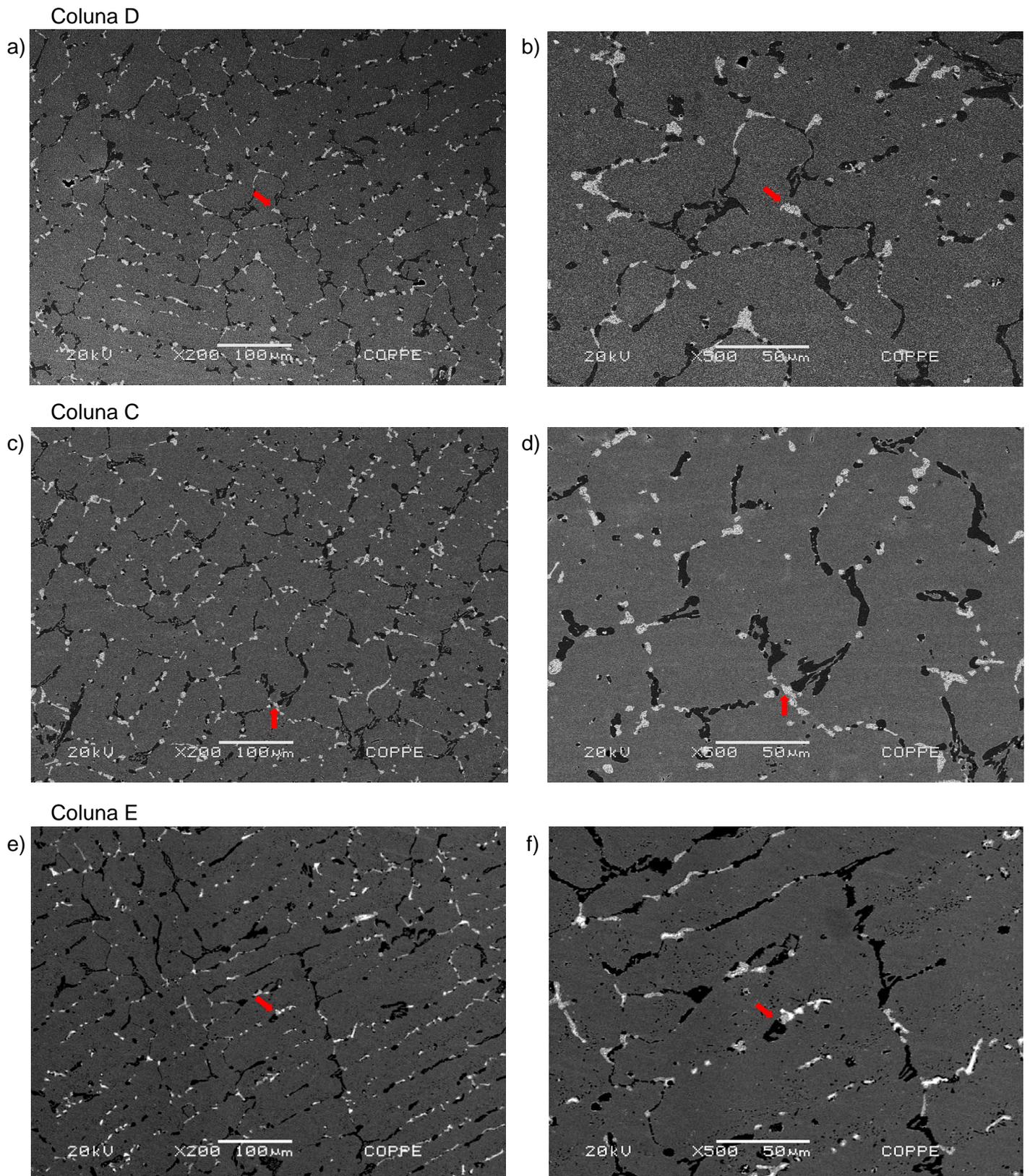


Figura 83: Microestruturas na cota 4,0 m. MEV, elétrons retroespalhados, baixo aumento. Amostras não atacadas: (a) e (b) amostra D2A1; (c) e (d) amostra C2A1, a 4,4m da trinca e (e) e amostra E2A, a 2,7m da trinca. Imagens (e) e (f) cedidas por TSEC.

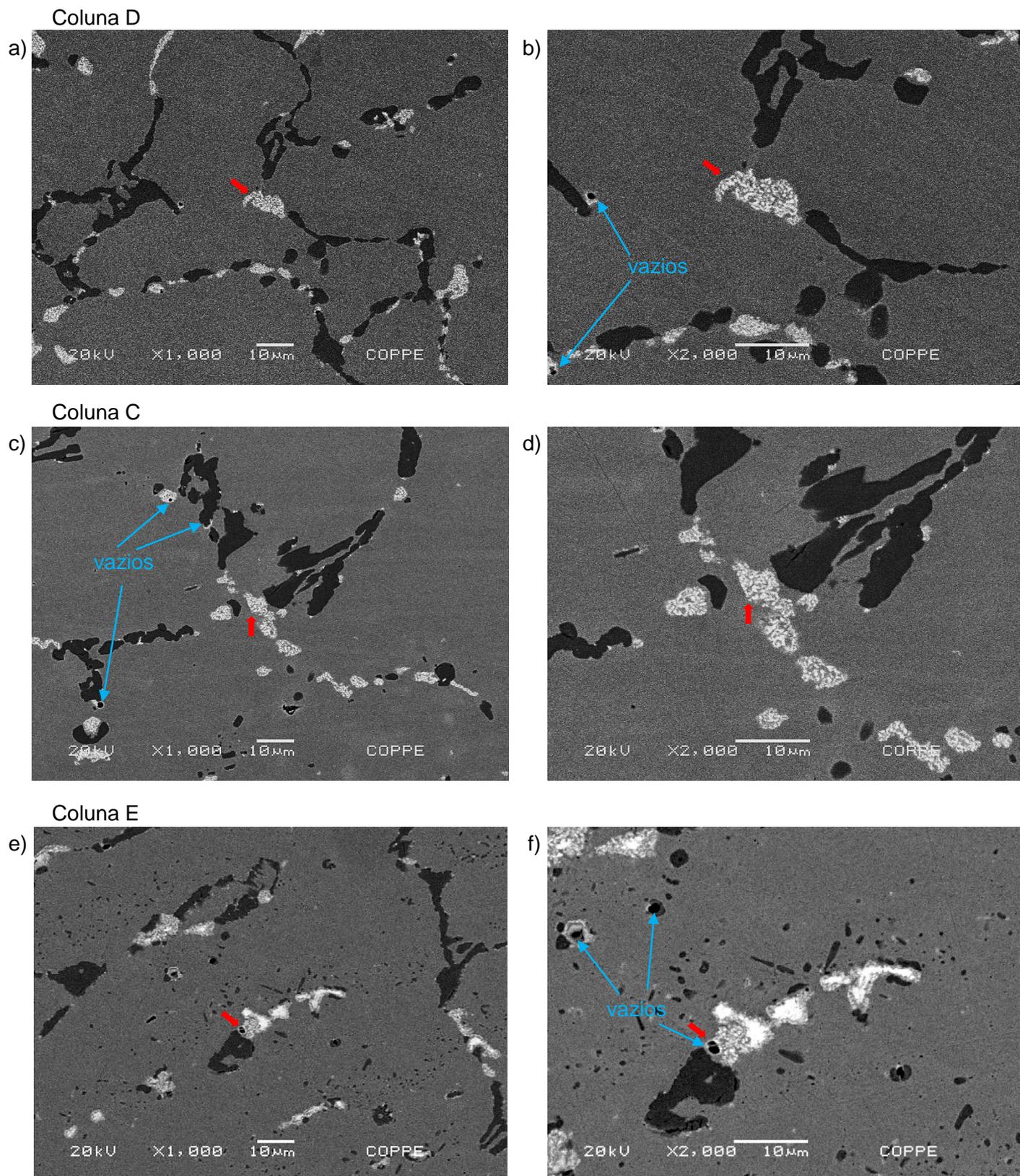
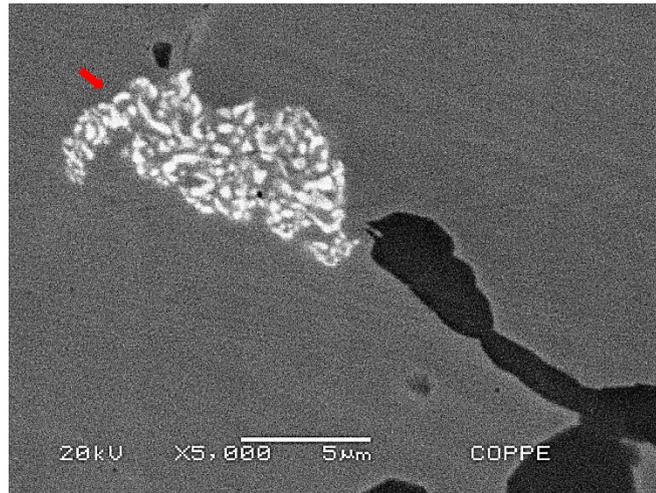
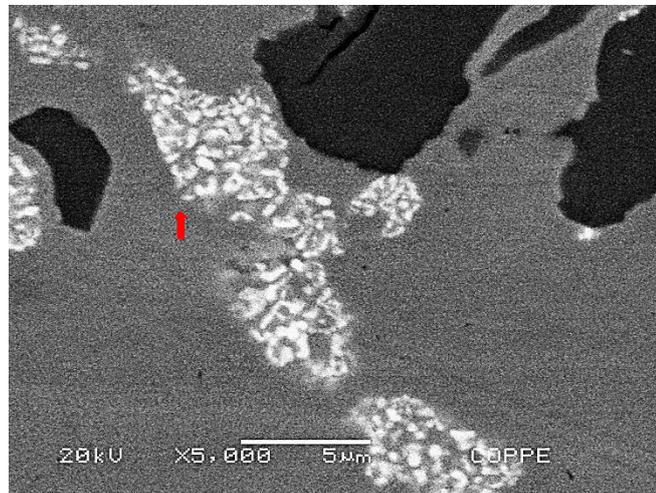


Figura 84: Microestruturas na cota 4,0 m. MEV, elétrons retroespalhados, aumentos intermediários. Amostras não atacadas: (a) e (b) amostra D2A1; (c) e (d) amostra C2A1, a 4,4m da trinca e (e) e amostra E2A, a 2,7m da trinca. Imagens (e) e (f) cedidas por TSEC.

a) Coluna D



b) Coluna C



c) Coluna E

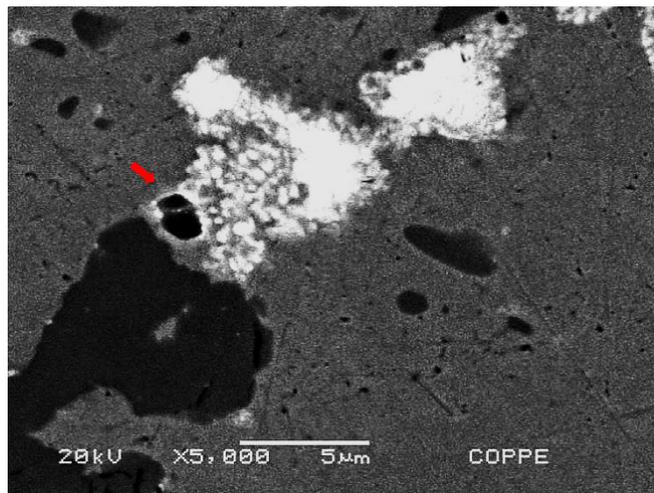
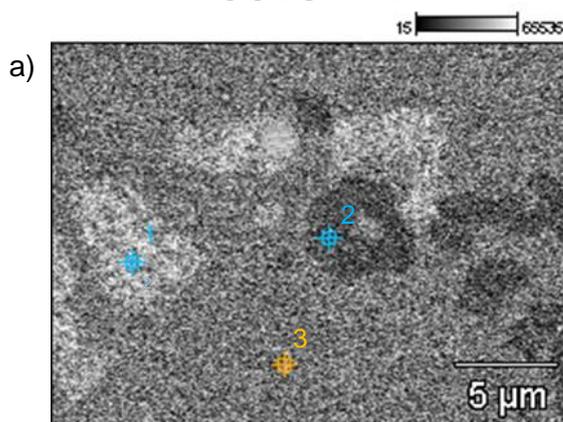


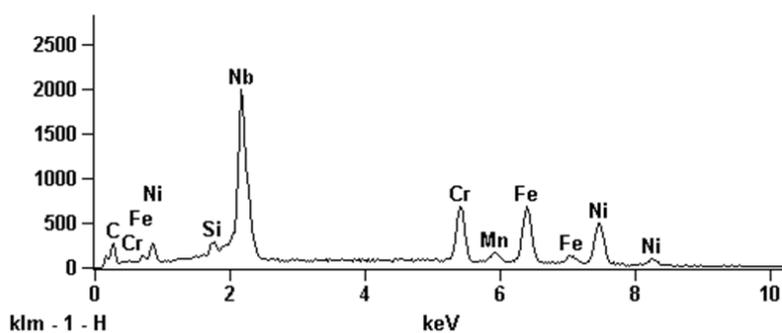
Figura 85: Microestruturas na cota 4,0 m. MEV, elétrons retroespalhados, aumentos maiores. Amostras não atacadas: (a) amostra D2A1; (b) amostra C2A1, a 4,4m da trinca e (c) amostra E2A, a 2,7m da trinca.

Imagem (c) cedida por TSEC.

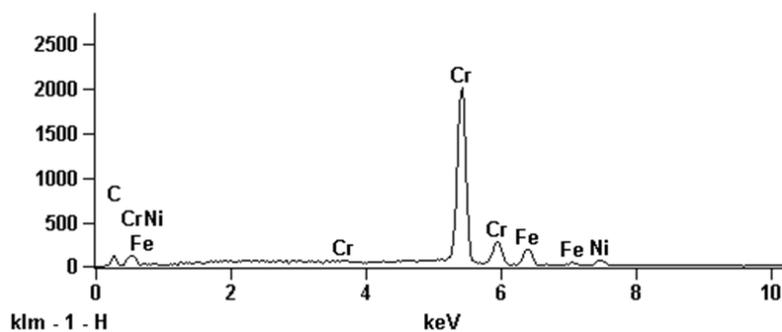
COLUNA D



b) Full scale counts: 2000 D2A1 5000x_pt1



c) Full scale counts: 2001 D2A1 5000x_pt2



d) Full scale counts: 2001 D2A1 5000x_pt3

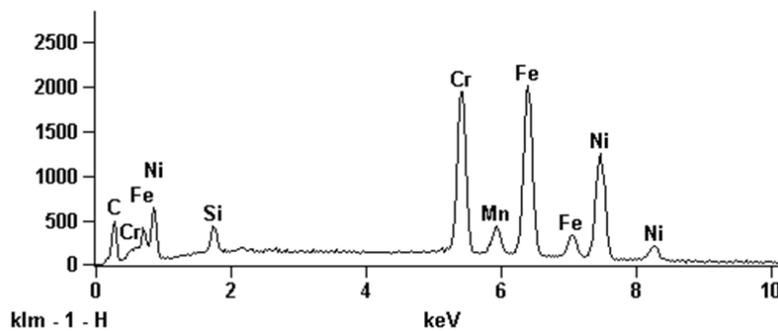
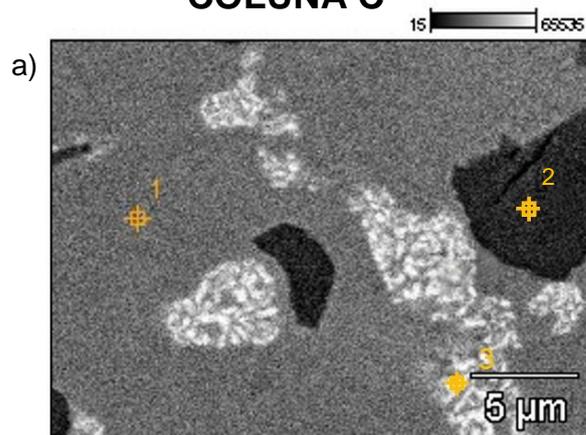
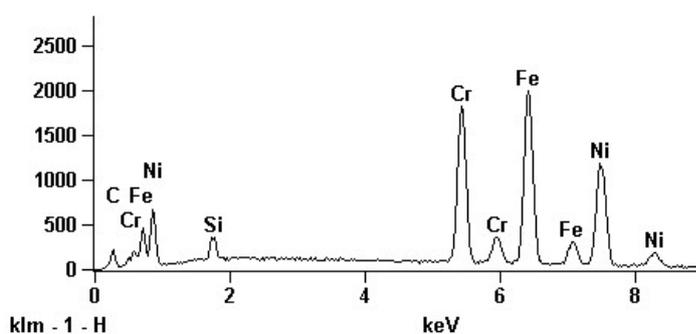


Figura 86: Amostra D2A1. Cota 4,0 m da coluna D. (a) Micrografia MEV, elétrons retroespalhados, e voltagem 20 kV para os EDS (b) do carbeto de nióbio, (c) do carbeto de cromo e (d) da matriz.

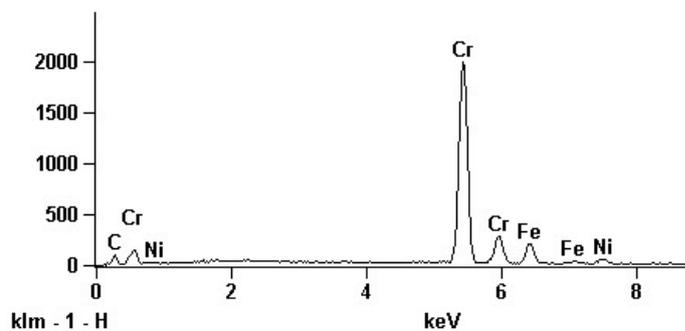
COLUNA C



b) Full scale counts: 2000 C2A2 5000x_pt1



c) Full scale counts: 2000 C2A2 5000x_pt2



d) Full scale counts: 2001 C2A2 5000x_pt3

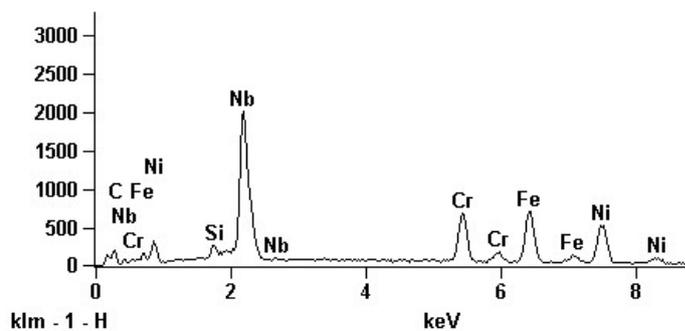


Figura 87: Amostra C2A2. Cota 4,0 m da coluna C a 4,4 m da trinca. (a) Micrografia MEV, elétrons retroespalhados, e voltagem 20 kV para os EDS (b) da matriz, (c) do carbeto de cromo e (d) do carbeto de nióbio.

COLUNA E

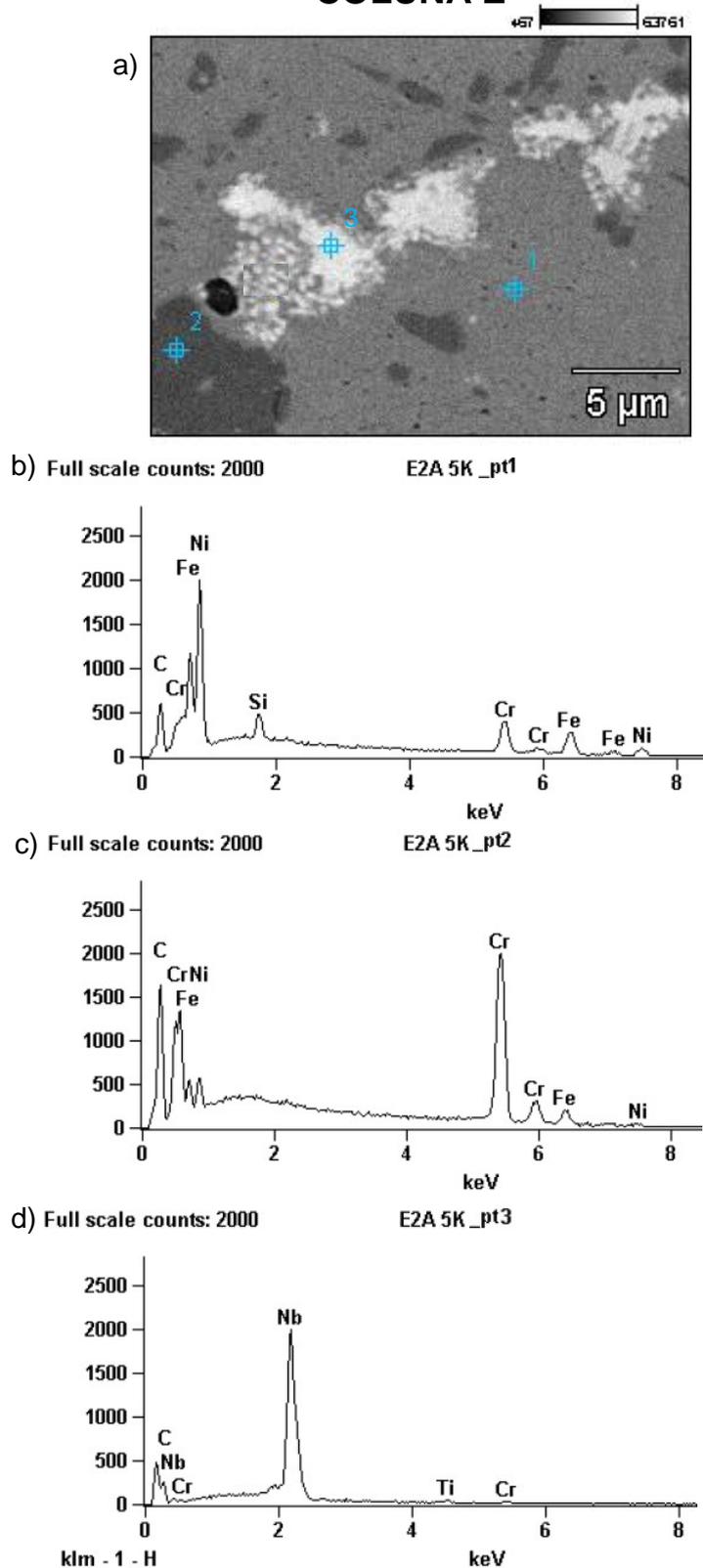


Figura 88: Amostra E2A. Cota 4,0 m da coluna C a 2,7 m da trinca. (a) Micrografia MEV, elétrons retroespalhados, e voltagem 20 kV para os EDS (b) da matriz, (c) do carbeto de cromo e (d) do carbeto de nióbio.

4.1.4. Análise das Microestruturas na Cota 6,0 m

As amostras D3A, C3A e E3B foram retiradas da cota 6,0 m indicadas previamente nas Figuras 52, 53 e 54, as extremidades superiores das trincas nas colunas C e E encontravam-se correspondentemente a 2,4 e 0,7 m abaixo.

As Figuras 89, 90 e 91 apresentam respectivamente imagens de MO das amostras D3A, C3A, e E3B. Em relação à precipitação secundária, não se observa mudanças nas colunas D e C. A coluna E nesta cota está a 0,7 m acima da extremidade superior de sua trinca. Observou-se nela uma fina precipitação intradendrítica homogeneamente distribuída e seus carbeto NbC apresentaram uma mudança significativa ao longo do intervalo de 2,0 m. Estes passaram de uma morfologia alongada para a forma de lamelas por vezes paralelas, formando arranjos diagonais, Figuras 90(f) e 91(c).

Imagens feitas em MEV, no modo de elétrons retroespalhados das mesmas amostras, sem ataque químico, são apresentadas nas Figuras 92, 93 e 94. Nos aumentos possíveis ao MEV, verifica-se na coluna E, a 0,7 m acima da extremidade superior da trinca, que não há carbeto NbC massivos. As lamelas vistas por MO na coluna E são agrupamentos de carbeto NbC reprecipitados. São observados, nesta coluna, vazios em maior quantidade. Desta forma, nesta cota toda a fase G foi retransformada em carbeto NbC.

Os EDS das fases observadas na cota 6,0 m das amostras D3A, C3A, a 2,4 m da trinca, e E3B, a 0,7 m da trinca, são sucessivamente apresentados nas Figuras 95, 96 e 97.

Os espectros EDS da fase composta por partículas esféricas brancas e da fase preta, observadas nas três colunas D, C e E, na cota 4,0 m, nas amostras D3A, C3A, a 2,4 m da trinca, e E3B, a 0,7 m da trinca, são apresentados nas Figuras 95, 96 e 97. Os espectros confirmam serem as partículas brancas, carbeto NbC e a fase preta, $M_{23}C_6$.

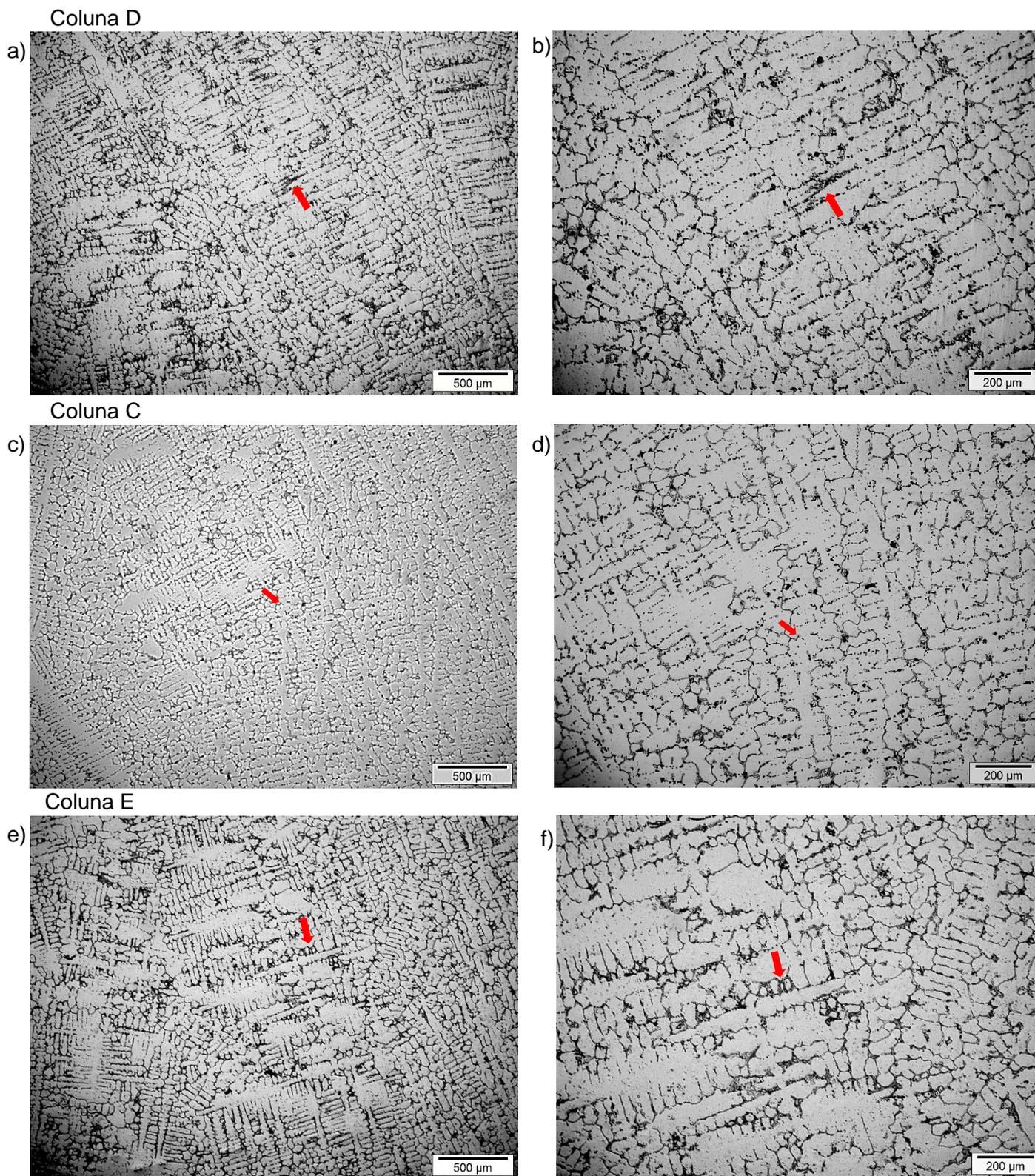


Figura 89: Imagens de MO das microestruturas na cota 6,0 m sob baixo aumento. Ataque por imersão em Água Régia saturada com CuCl_2 . Imagens: (a) e (b) amostra D3A; (c) e (d) amostra C3A, a 2,4m da trinca, e (e) e (f) amostra E3B, a 0,7m da trinca.

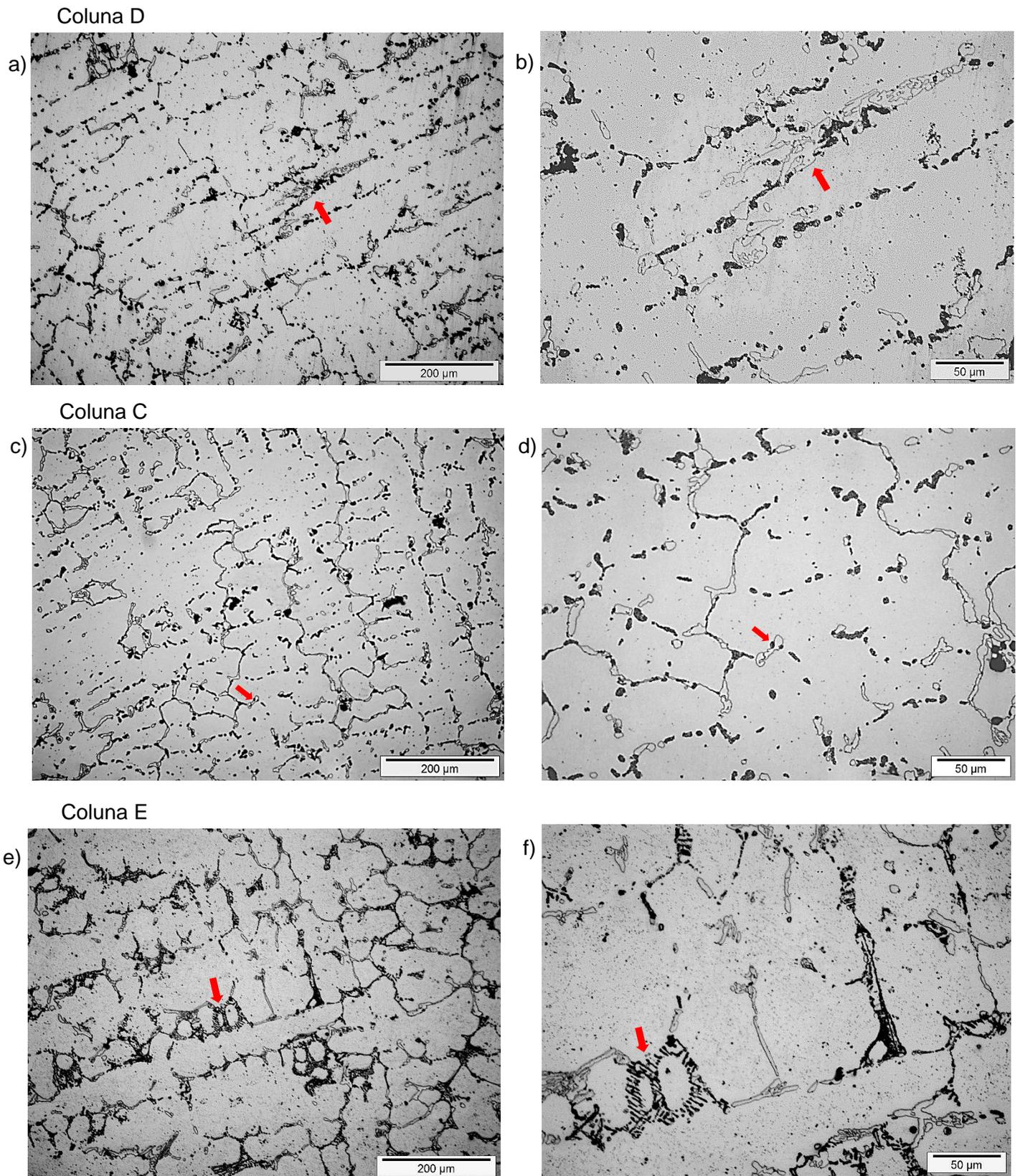


Figura 90:Imagens de MO das microestruturas na cota 6,0 m sob aumentos intermediários. Ataque por imersão em Água Régia saturada com CuCl_2 . Imagens: (a) e (b) amostra D3A; (c) e (d) amostra C3A, a 2,4 m da trinca, e (e) e (f) amostra E3B, a 0,7m da trinca.

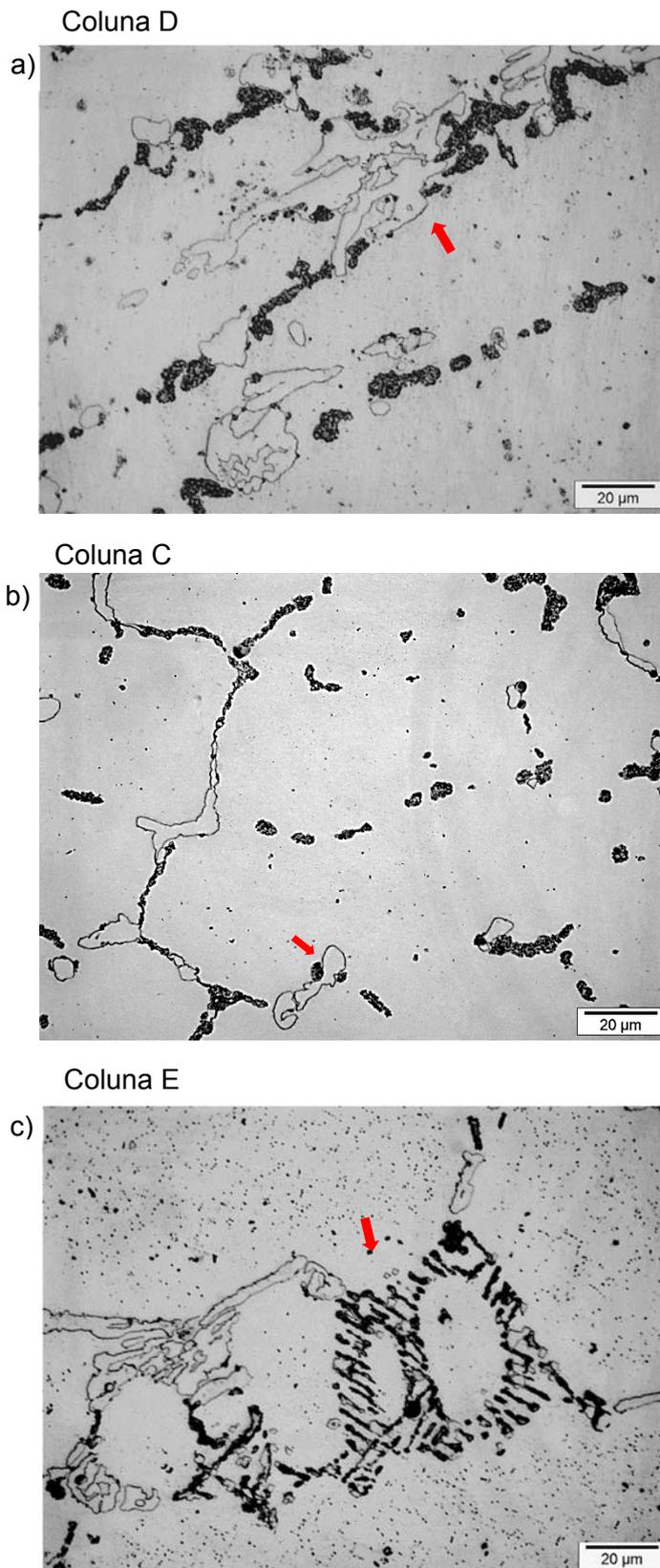
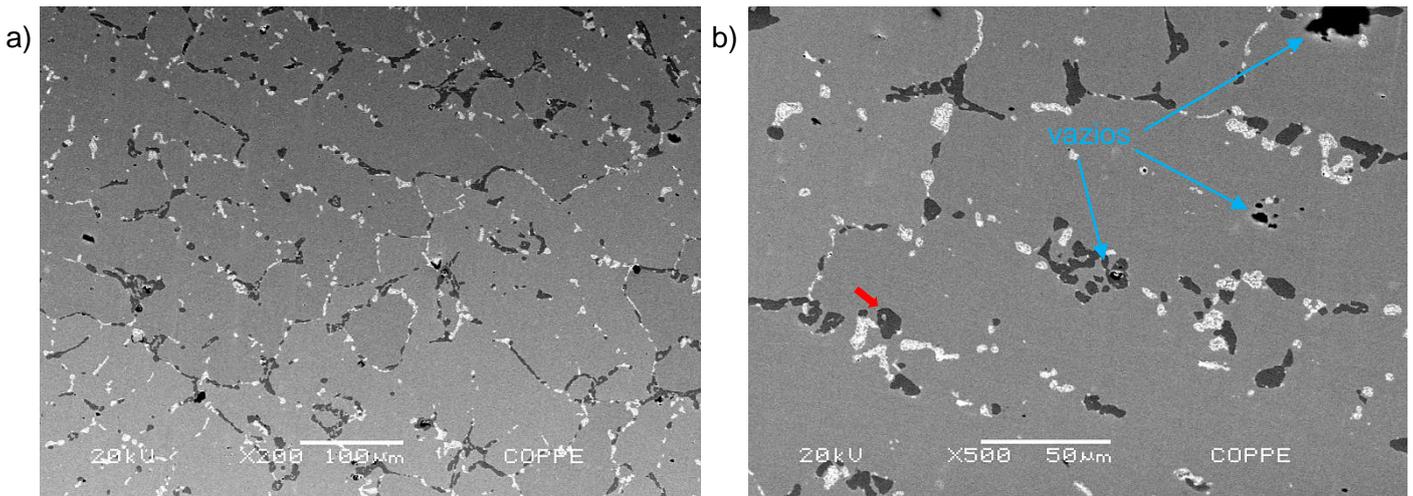
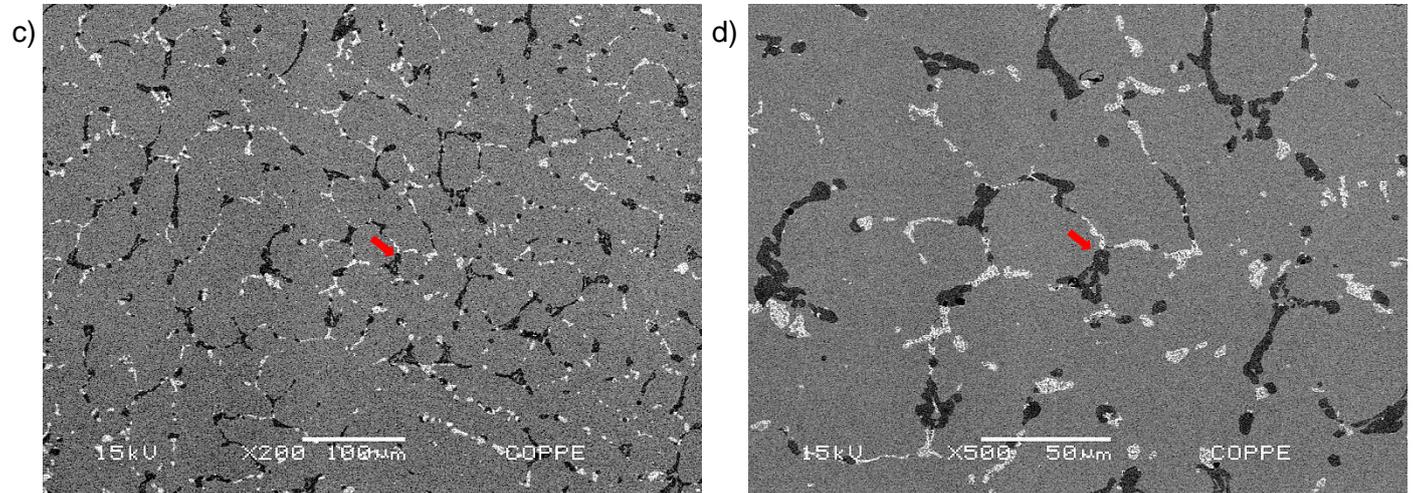


Figura 91: Imagens de MO das microestruturas na cota 6,0 m sob aumentos maiores. Ataque por imersão em Água Régia saturada com CuCl_2 . Imagens: (a) amostra D3A, (b) amostra C3A, a 2,4m da trinca e (c) e amostra E3B, a 0,7m da trinca.

Coluna D



Coluna C



Coluna E

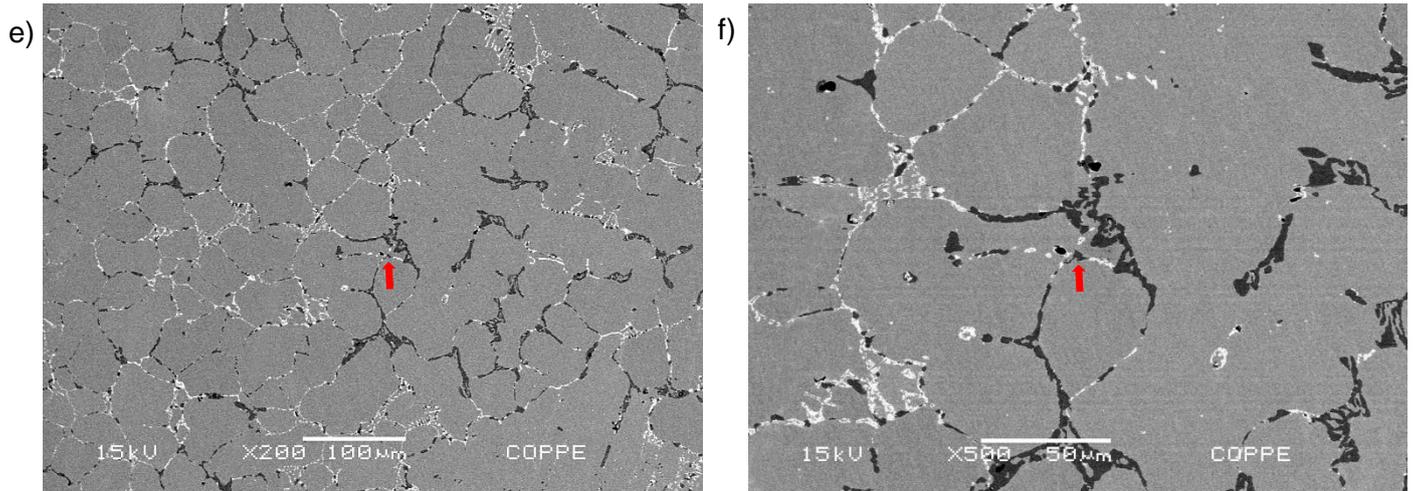


Figura 92: Microestruturas na cota 6,0 m. MEV, elétrons retroespalhados, baixo aumento. Amostras não atacadas: (a) e (b) amostra D3A, (c) e (d) amostra C3A, a 2,4 m da trinca, e (e) e (f) amostra E3B, a 0,7m da trinca.

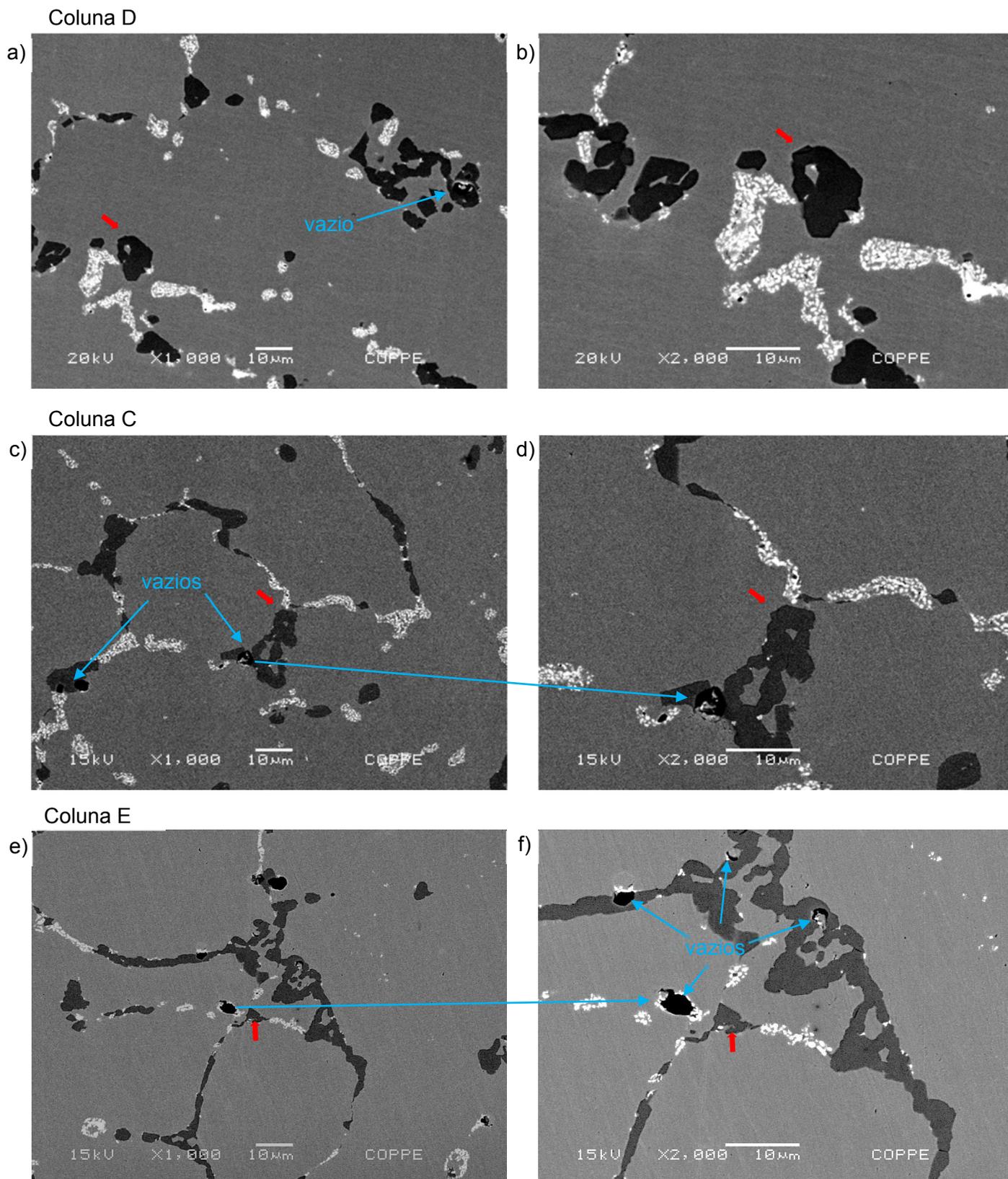
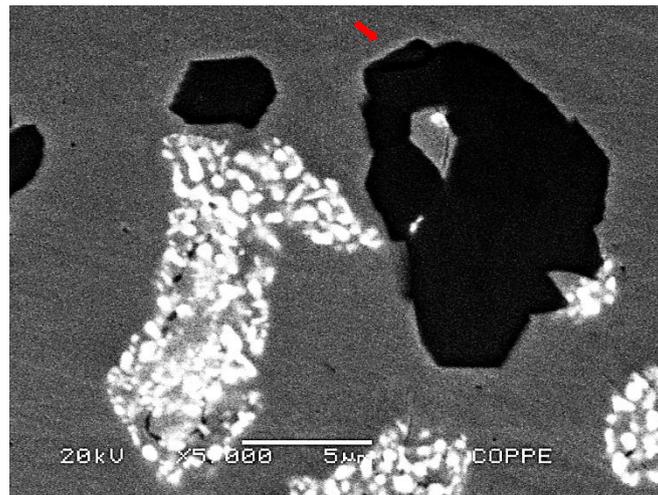
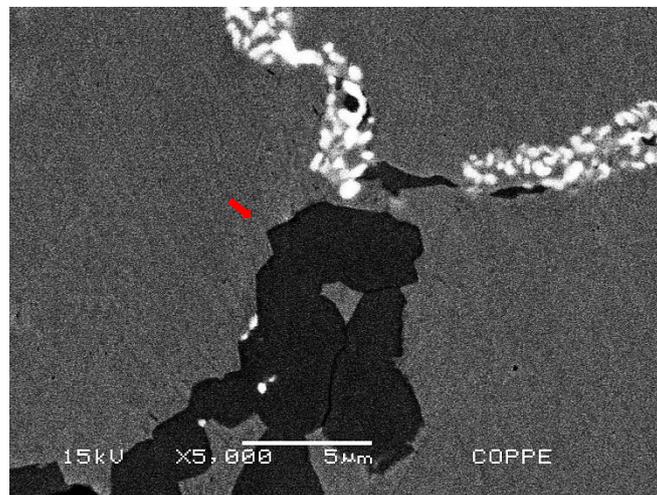


Figura 93: Microestruturas na cota 6,0 m. MEV, elétrons retroespalhados, aumentos intermediários. Amostras não atacadas: (a) e (b) amostra D3A, (c) e (d) amostra C3A, a 2,4 m da trinca, e (e) e (f) amostra E3B, a 0,7m da trinca evidenciando grande quantidade de vazios.

a) Coluna D



b) Coluna C



c) Coluna E

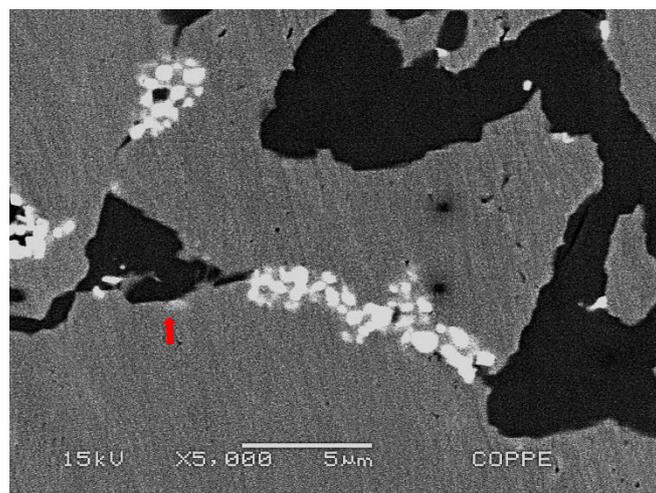
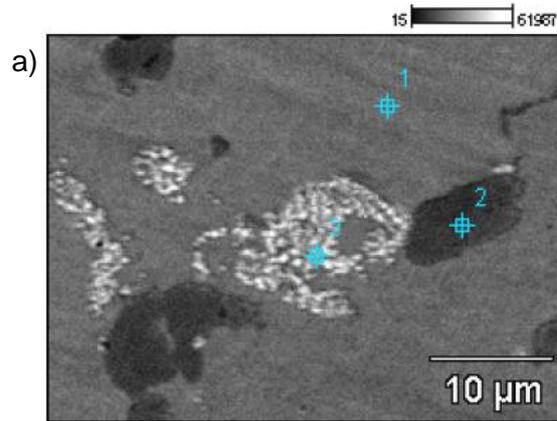
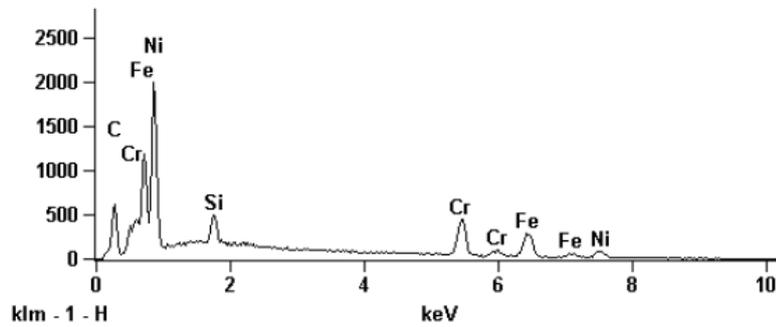


Figura 94: Microestruturas na cota 6,0 m. MEV, elétrons retroespalhados, aumentos maiores. Amostras não atacadas: (a) amostra D3A, (b) amostra C3A, a 2,4 m da trinca, e (c) amostra E3B, a 0,7m da trinca.

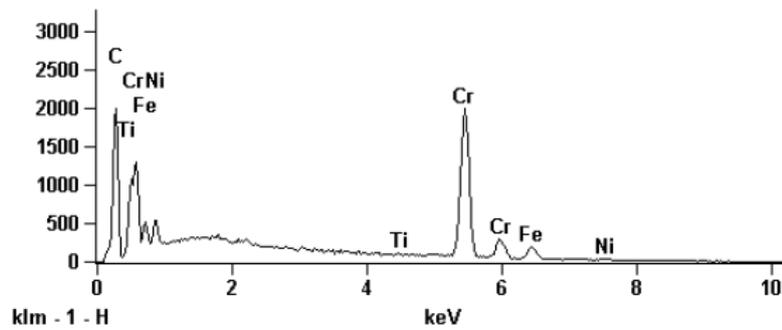
COLUNA D



b) Full scale counts: 2000 D3A 3k 1_pt1



c) Full scale counts: 2000 D3A 3k 1_pt2



d) Full scale counts: 2000 D3A 3k 1_pt3

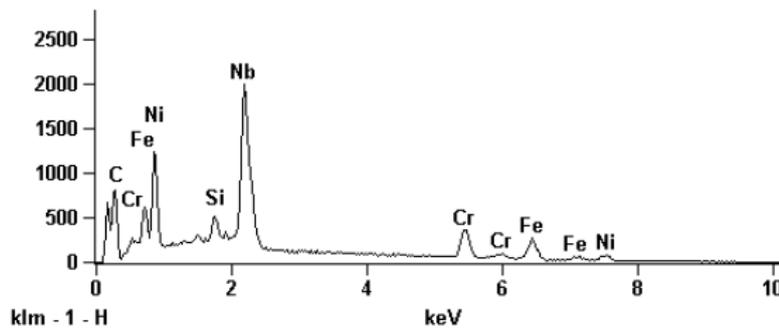


Figura 95: Amostra D3A. Cota 6,0 m da coluna D. (a) Micrografia MEV, elétrons retroespalhados, e tensão 10 kV para os EDS (b) da matriz, (c) do carbeto de cromo, e (d) do carbeto de níbio.

COLUNA C

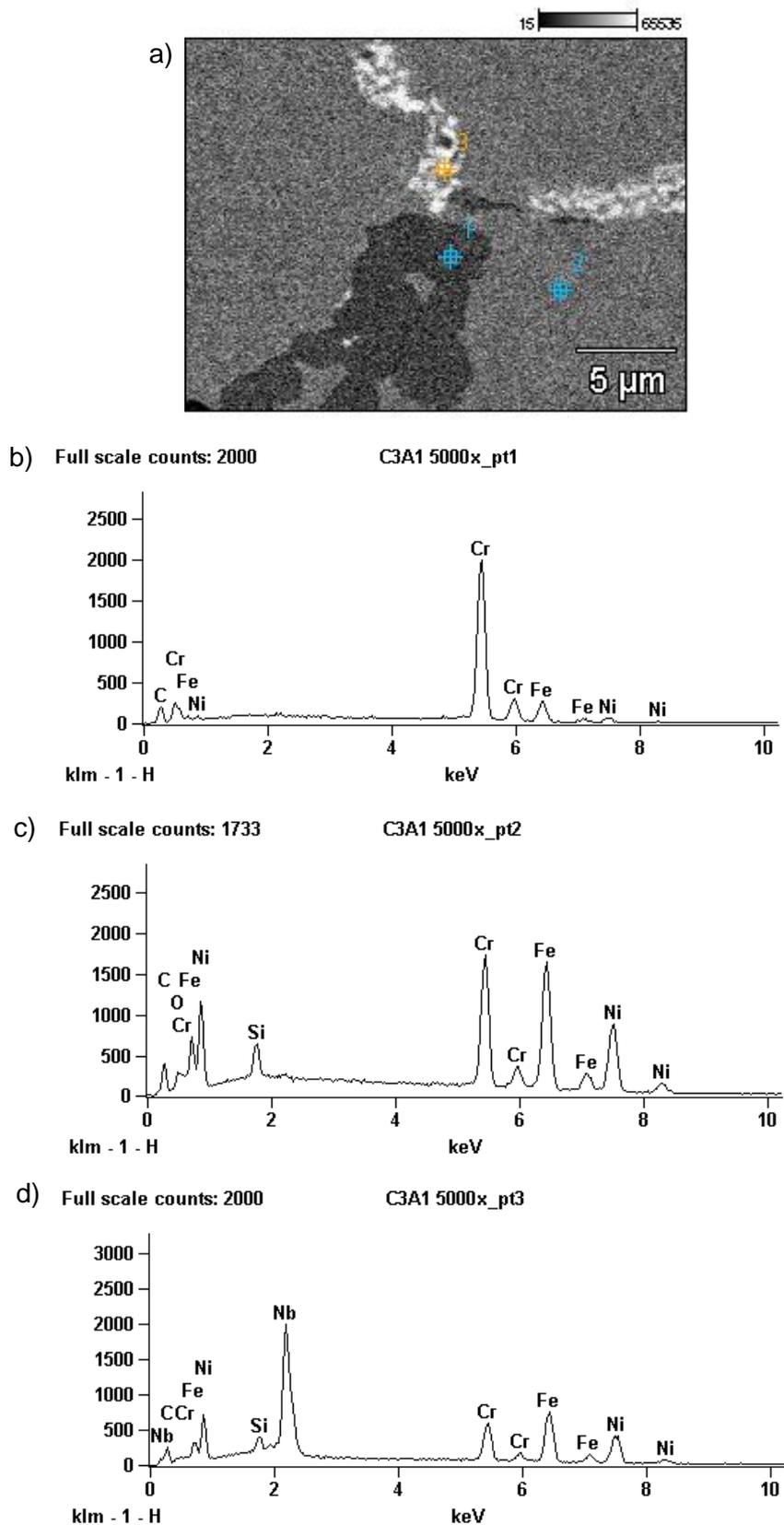
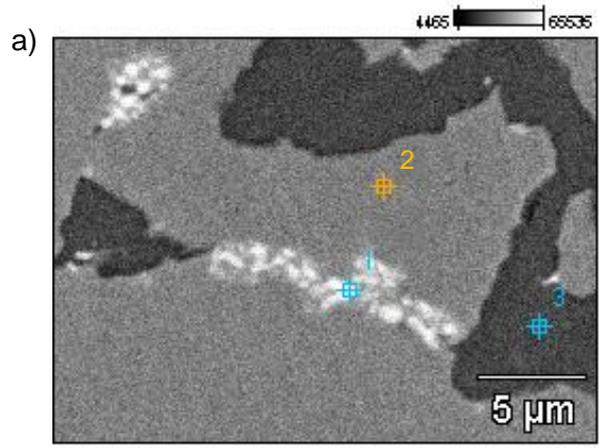
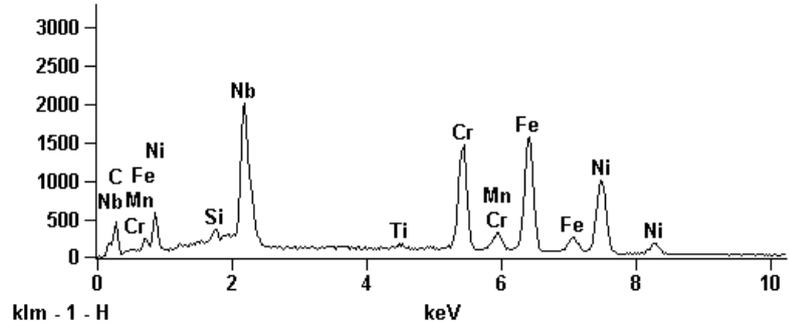


Figura 96: Amostra C3A. Cota 6,0 m da coluna C, a 2,4 m da trinca. (a) Micrografia MEV, elétrons retroespalhados, e voltagem 15 kV para os EDS (b) do carbeta de cromo, (c) da matriz e (d) do carbeta de nióbio da amostra C3A. Cota 6,0 m.

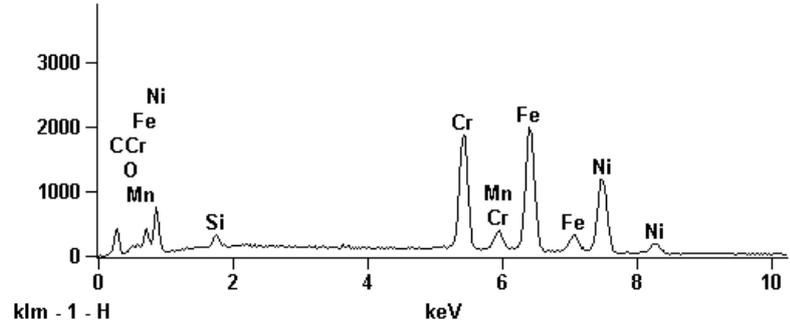
COLUNA E



b) Full scale counts: 2001 E3B 5000x_pt1



c) Full scale counts: 2000 E3B 5000x_pt2



d) Full scale counts: 2000 E3B 5000x_pt3

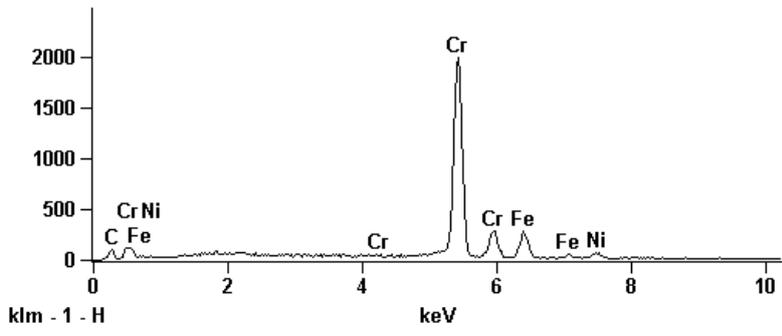


Figura 97: Amostra E3B. Cota 6,0 m da coluna E, a 0,7 m da trinca. (a) Micrografia MEV, elétrons retroespalhados, e voltagem para os EDS (b) do carbeto de nióbio sob interferência da matriz, (c) da matriz da amostra e (d) do carbeto de cromo.

4.1.5. Análise das Microestruturas na Cota 8,0 m

Da cota 8,0 m foram retiradas as amostras D4A1, C4A1, e E4B. Na coluna C, a extremidade superior da trinca encontrava-se 0,4 m abaixo. Na coluna E, a extremidade inferior da trinca encontrava-se a 0,90 m acima. Figuras 52, 53 e 54.

As Figuras 98, 99 e 100 apresentam respectivamente, imagens de MO das amostras D4A1, C4A1, e E4B. As matrizes das amostras das colunas D e C estão completamente livres de precipitação, como na cota anterior a amostra da coluna E apresenta fina precipitação intragranular.

Imagens feitas em MEV, no modo de elétrons retroespalhados das mesmas amostras, sem ataque químico, são apresentadas nas Figuras 101, 102 e 103. Nesta cota, as colunas C e E, que trincaram, apresentaram precipitação de carbeto NbC massivos em maior quantidade que na coluna D, Figuras 99 e 100. A observação destes precipitados massivos, por MEV, nos maiores aumentos, Figura 103 revela na coluna E, uma transição mais sutil dos carbeto contínuos de NbC para as pequenas partículas de NbC em seu entorno. As colunas D e E apresentam maiores quantidades de vazios que a coluna C. Nos campos observados nestas duas colunas, sob maiores aumentos por MEV, verifica-se que os vazios são formados nas adjacências das partículas de carbeto NbC.

Os espectros EDS foram relacionados à diferença de contraste entre a fase composta por partículas brancas, NbC e a fase preta, $M_{23}C_6$ observadas nas três colunas D, C e E na cota 8,0 m. Estes correspondem às amostras D4A1, C4A1, a 0,4 m acima da trinca, e E4B, a 0,9 m abaixo da trinca e são apresentados nas Figuras 104, 105 e 106.

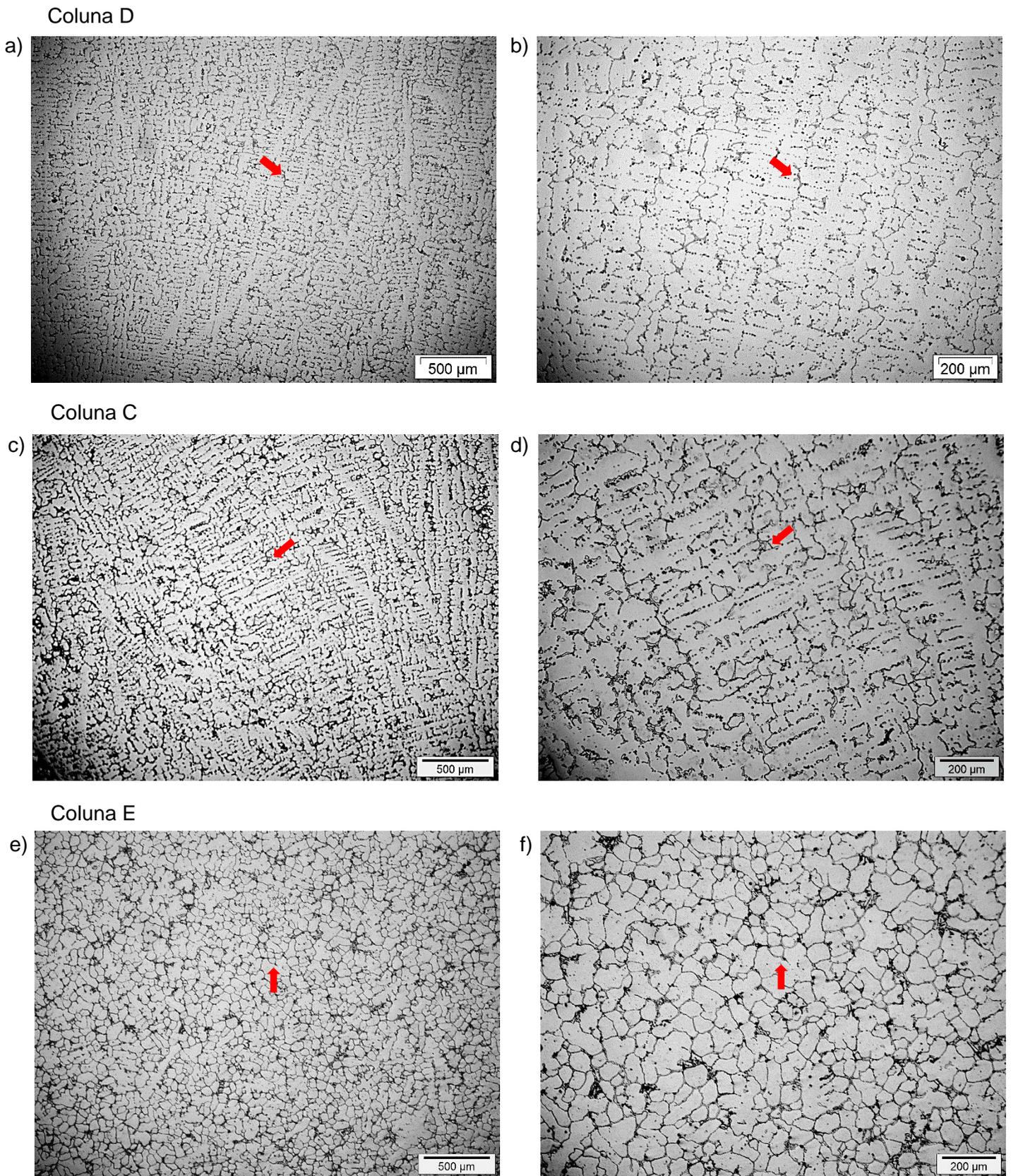


Figura 98: Imagens de MO das microestruturas na cota 8,0 m sob baixo aumento. Ataque por imersão em Água Régia saturada com CuCl_2 . Imagens: (a) e (b) amostra D4A1; (c) e (d) amostra C4A1, a 0,4m acima da trinca, e (e) e (f) amostra E4B, a 0,90m abaixo da trinca.

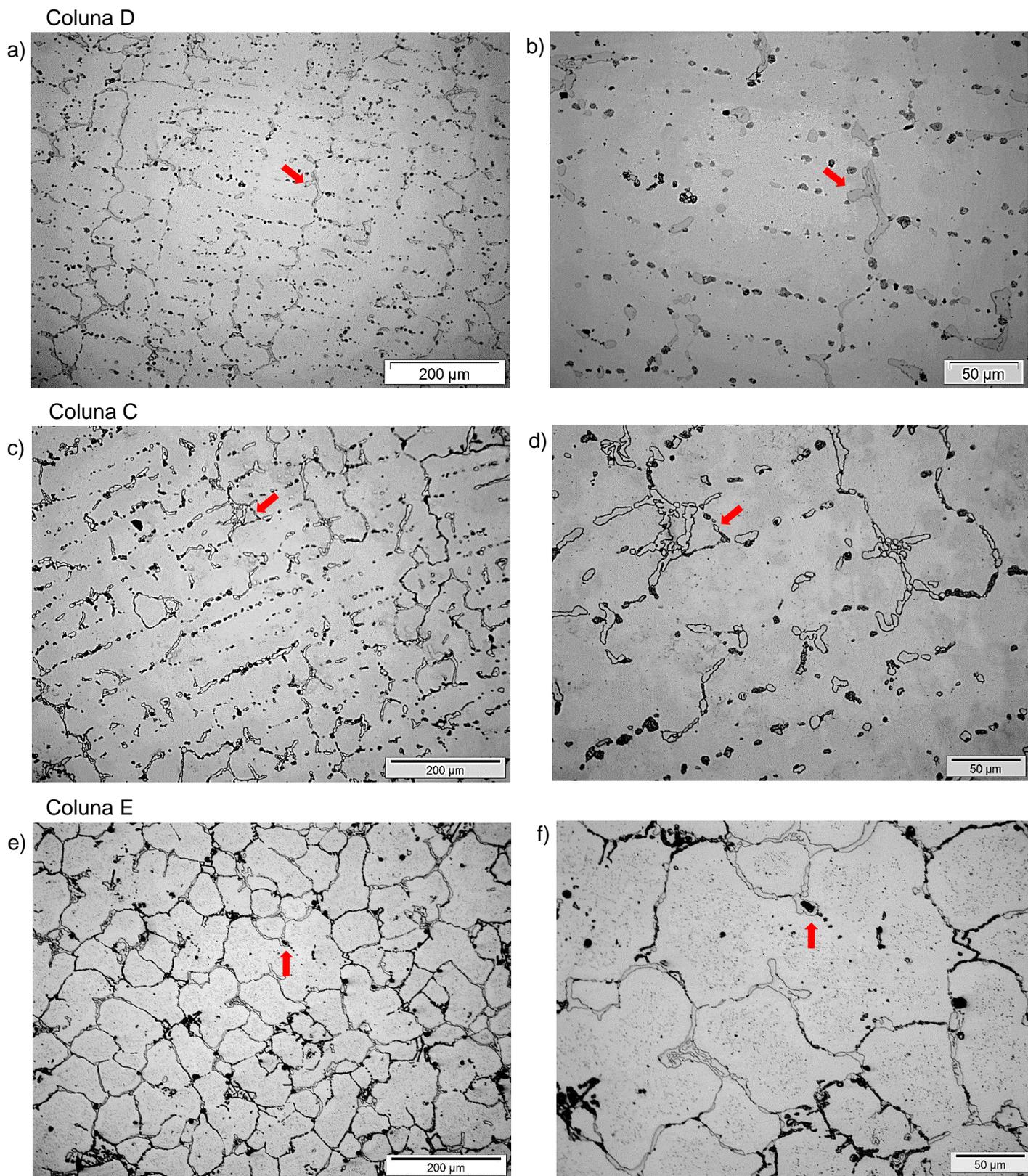


Figura 99: Imagens de MO das microestruturas na cota 8,0 m sob aumentos intermediários. Ataque por imersão em Água Régia saturada com CuCl_2 . Imagens: (a) e (b) amostra D4A1; (c) e (d) amostra C4A1, a 0,4 m acima da trinca, e (e) e (f) amostra E4B, a 0,90 m abaixo da trinca.

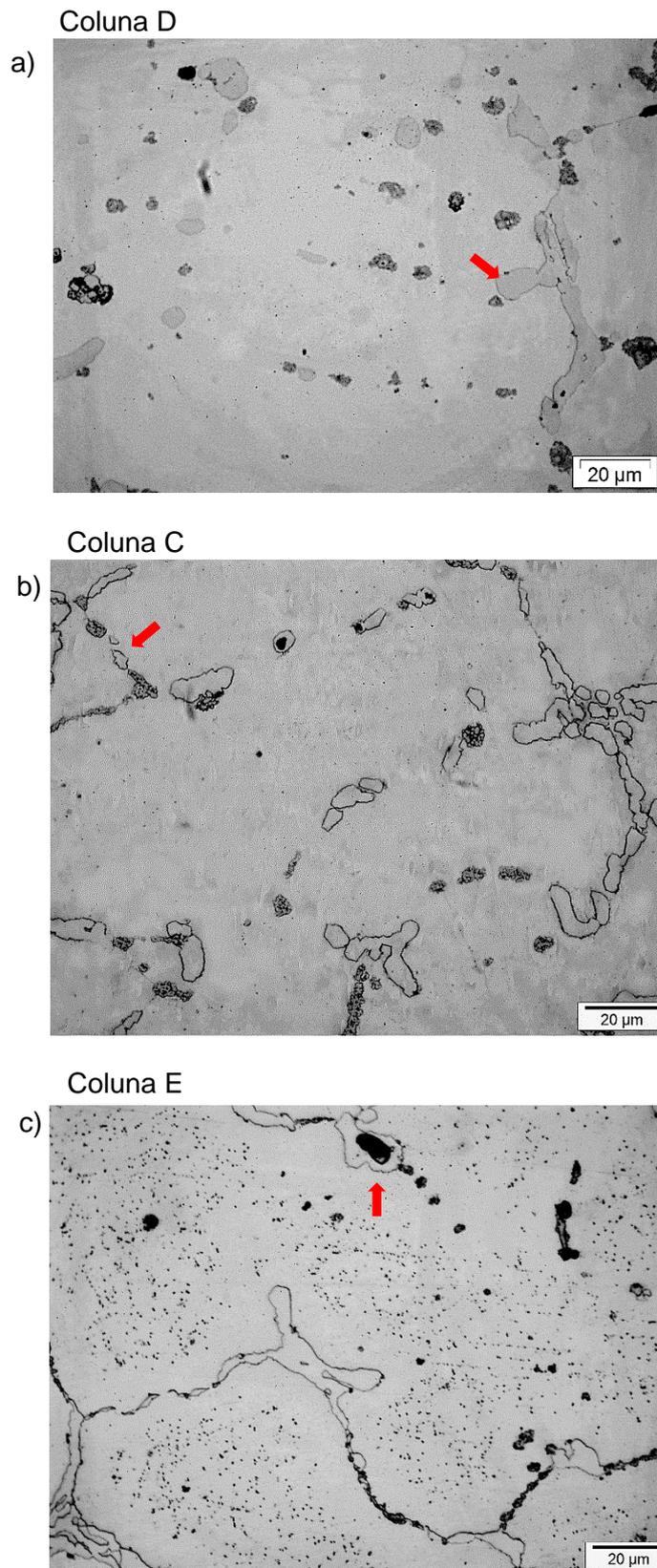
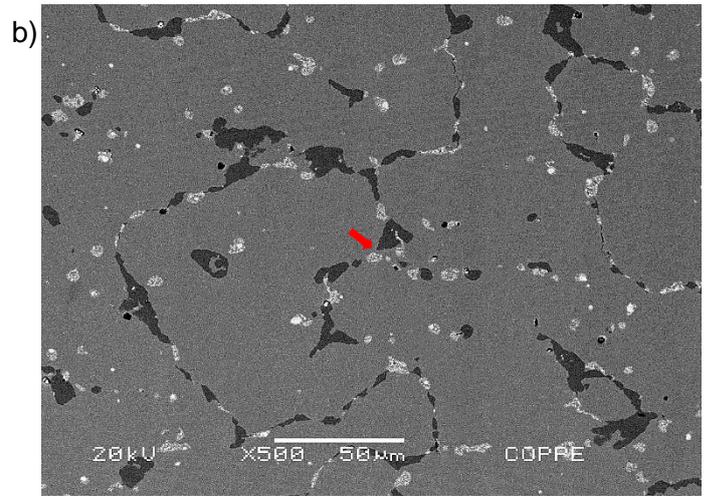
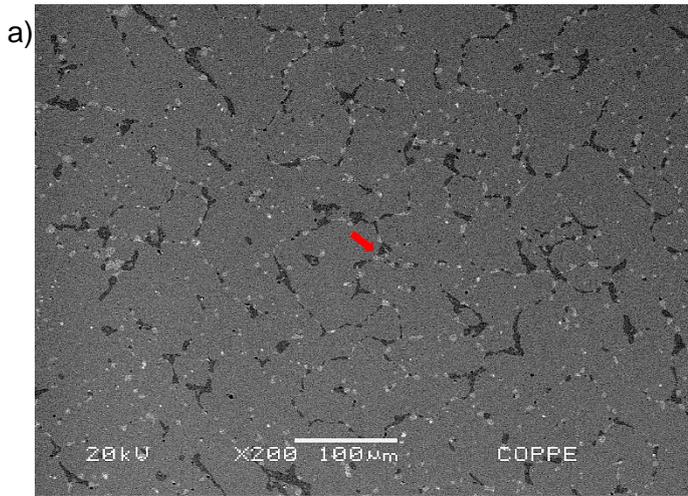
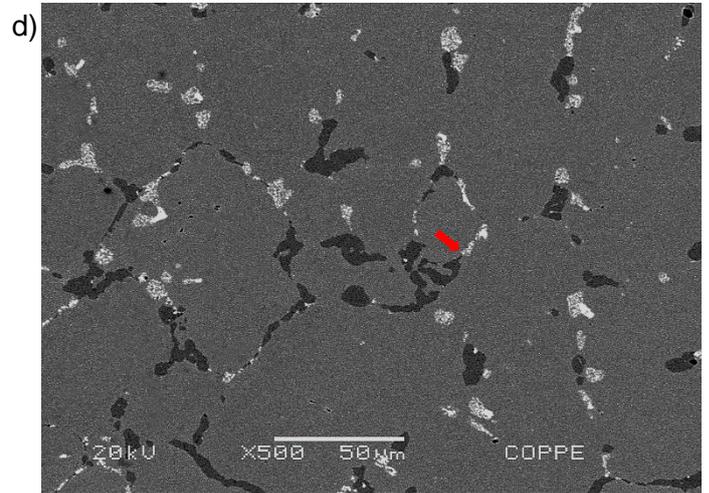
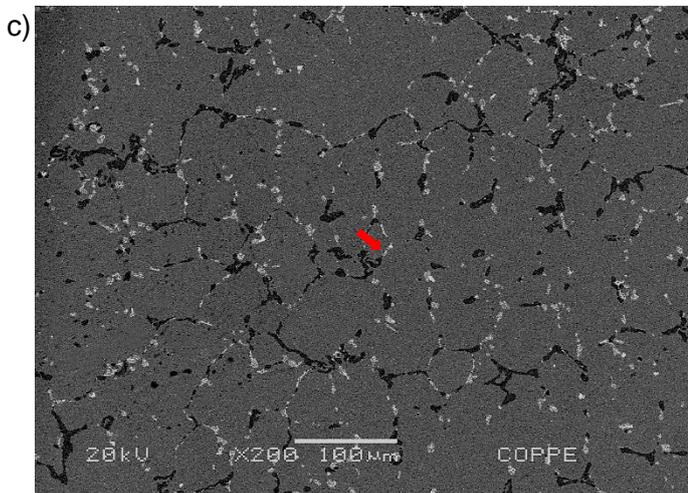


Figura 100: Imagens de MO das microestruturas na cota 8,0 m sob aumentos maiores. Ataque por imersão em Água Régia saturada com CuCl_2 . Imagens: (a) amostra D4A1; (b) amostra C4A1, a 0,4m acima da trinca, e (c) amostra E4B, a 0,90m abaixo da trinca.

Coluna D



Coluna C



Coluna E

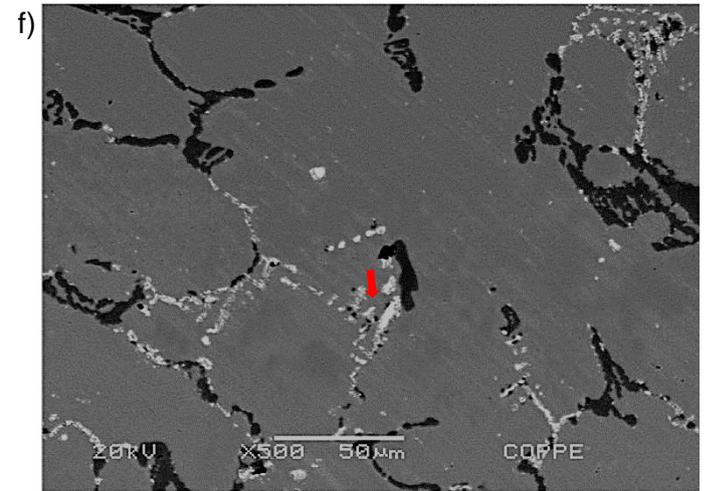
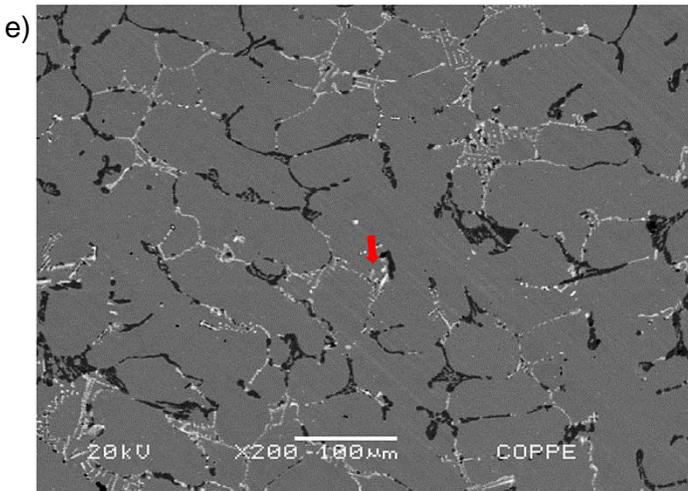


Figura 101: Microestruturas na cota 8,0 m. MEV, elétrons retroespalhados, baixo aumento. Amostras não atacadas: (a) e (b) amostra D4A1, (c) e (d) amostra C4A1, a 0,4 m acima da trinca, e (e) e (f) amostra E4B, a 0,90 m abaixo da trinca.

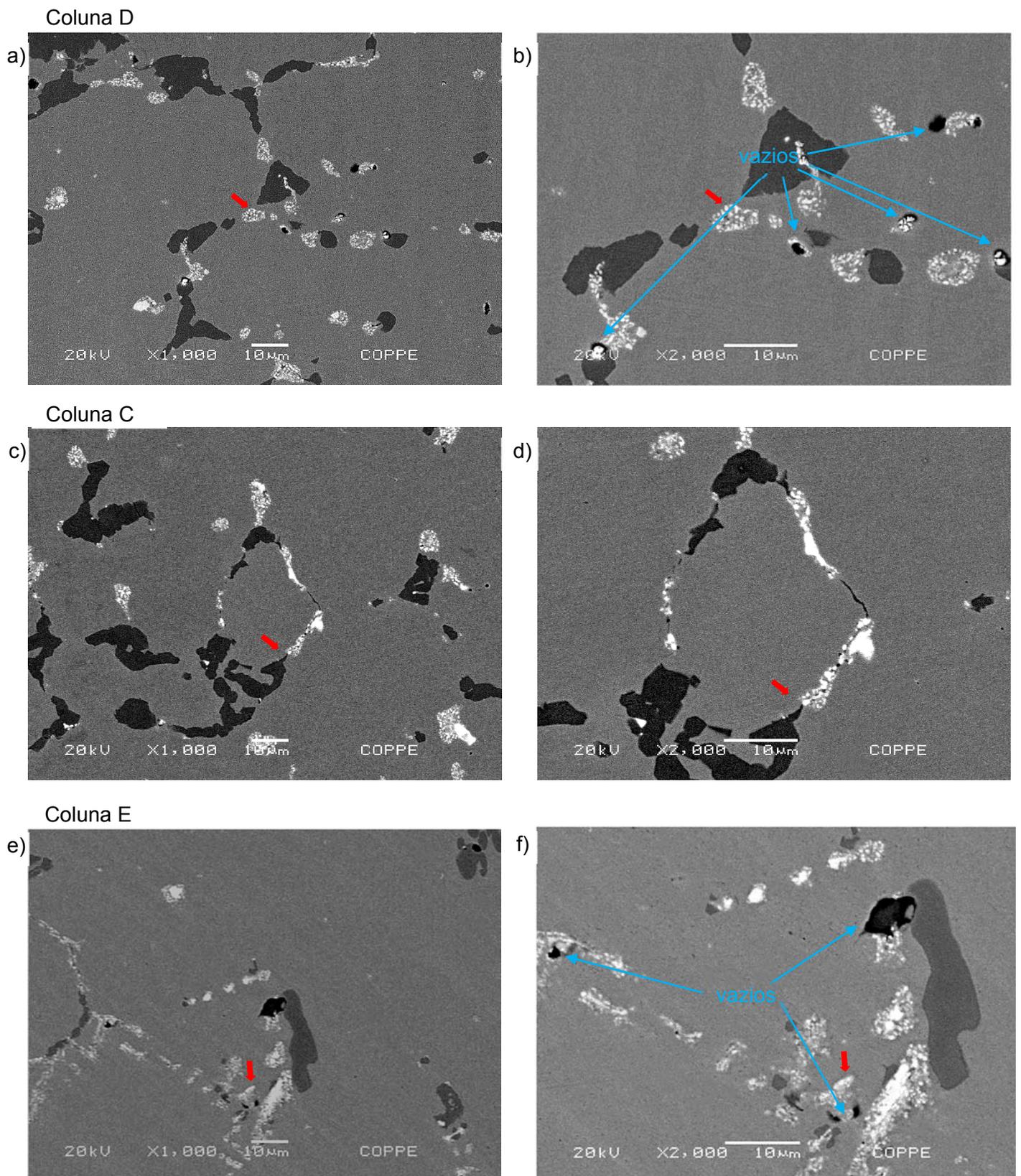
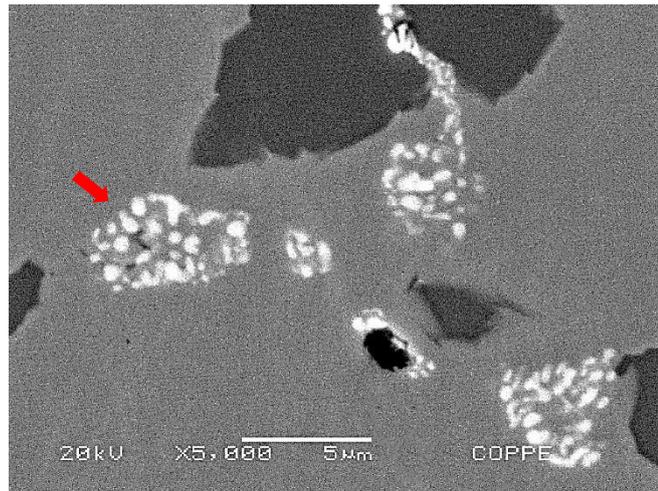
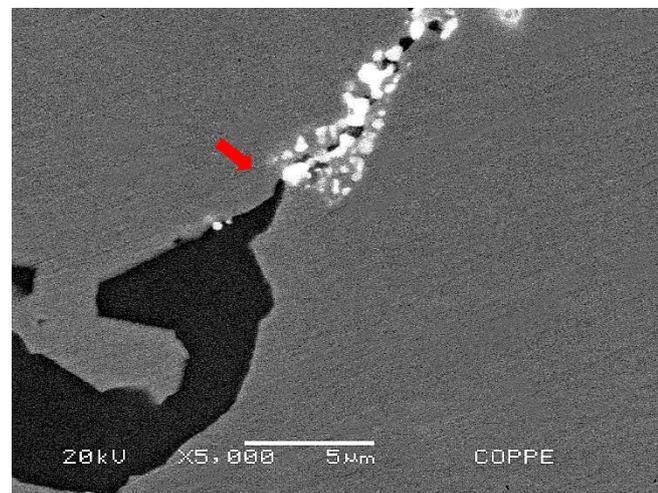


Figura 102: Microestruturas na cota 8,0 m. MEV, elétrons retroespalhados, aumentos intermediários. Amostras não atacadas: (a) e (b) amostra D4A1, (c) e (d) amostra C4A1, a 0,4 m acima da trinca, e (e) e (f) amostra E4B, a 0,90m abaixo da trinca evidenciando grande quantidade de vazios.

a) Coluna D



b) Coluna C



c) Coluna E

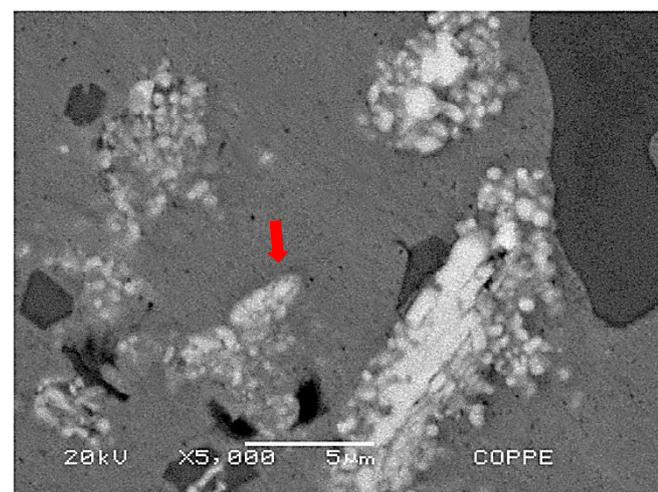


Figura 103: Microestruturas na cota 8,0 m. MEV, elétrons retroespalhados, aumentos maiores. Amostras não atacadas: (a) amostra D4A1, (b) amostra C4A1, a 0,4 m acima da trinca, e (c) e amostra E4B, a 0,90m abaixo da trinca.

COLUNA D

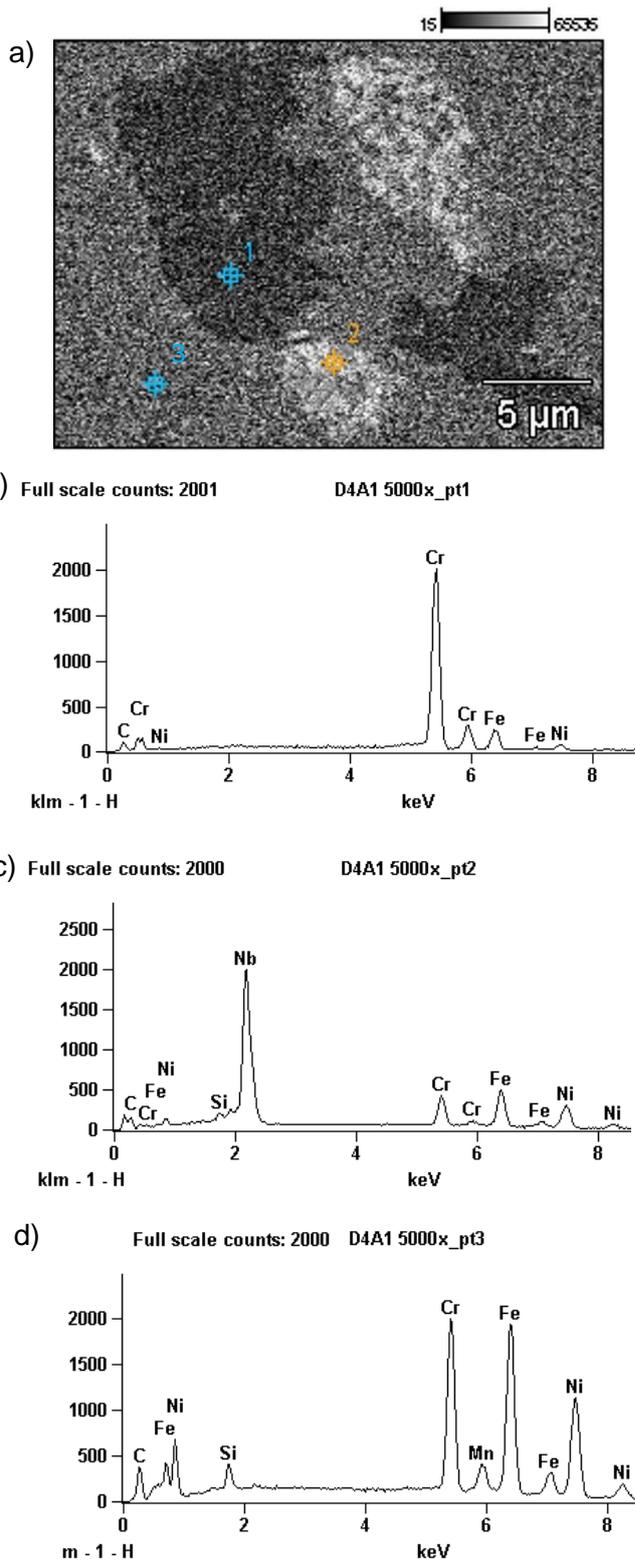
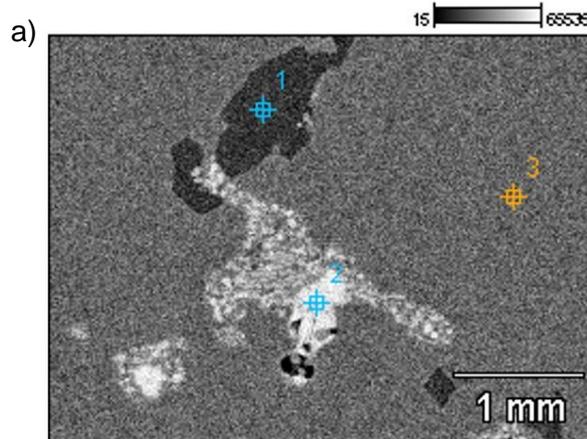
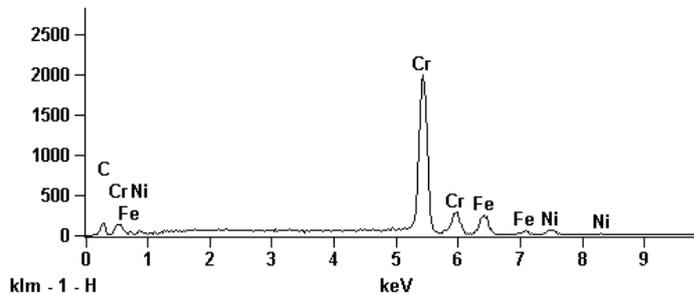


Figura 104: Amostra D4A1. Cota 8,0 m da coluna D. (a) Micrografia MEV, elétrons retroespalhados, e voltagem 20 kV para os EDS (b) do carbeta de cromo, (c) do carbeta de nióbio e (d) da matriz.

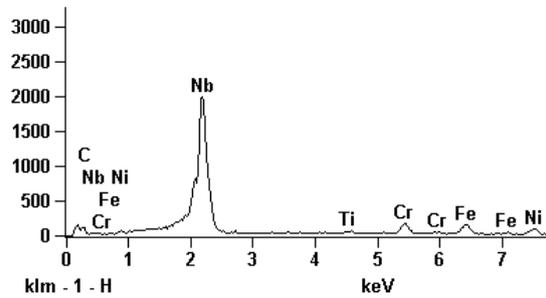
COLUNA C



b) Full scale counts: 2000 C4A2 3000x(1)_pt1



c) Full scale counts: 2000 C4A2 3000x(1)_pt2



d) Full scale counts: 2000 REDUC-C4A2 3000x(1)_pt3

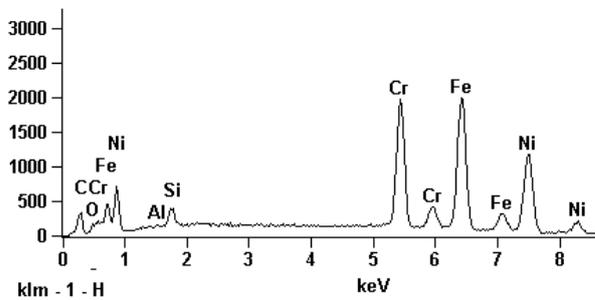


Figura 105: Amostra C4A2. Cota 8,0 m, a 0,4m da trinca (a) Micrografia MEV, elétrons retroespalhados, e voltagem 20 kV para os EDS (b) do carreto de cromo, (c) do carreto de nióbio e (d) da matriz

COLUNA E

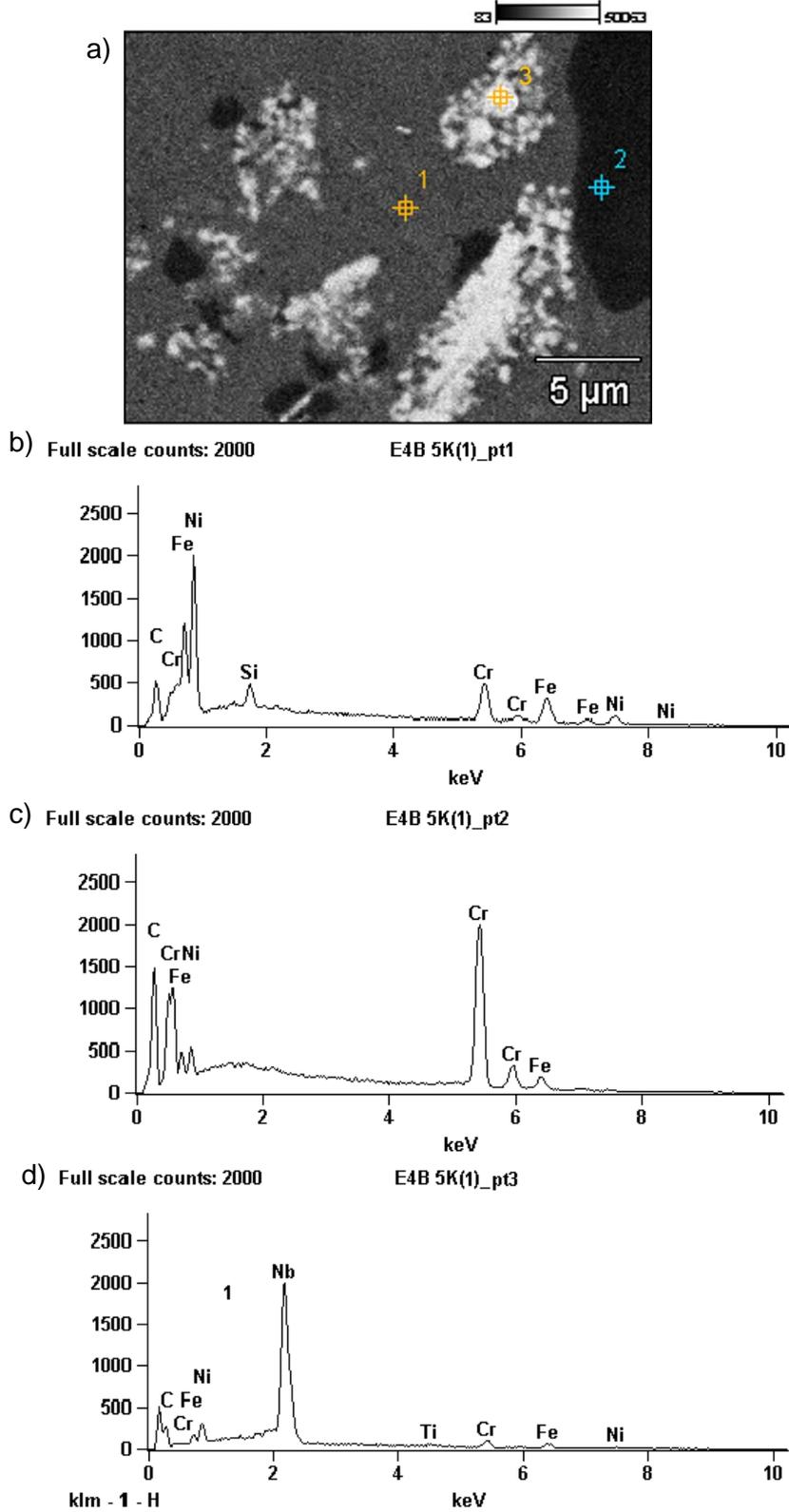


Figura 106: Amostra E4B. Cota 8,0 m a 0,90 m abaixo da trinca. (a) Micrografia MEV, elétrons retroespalhados, e voltagem 10 kV para os EDS (b) da matriz, (c) do carbeto de cromo e (d) do carbeto de níbio

4.1.6. Análise das Microestruturas na Cota 10,0 m

Da cota 10,0 m foram retiradas as amostras D5A1, C5A1, e E5A. Nas colunas C e E as extremidades inferiores das trincas encontravam-se correspondentemente a 1,2 e 2,9 m acima. Figuras 52, 53 e 54.

As Figuras 107, 108 e 109 apresentam respectivamente, imagens em MO das amostras D5A1, C5A1 e E5A. Não há mudanças perceptíveis por MO nas microestruturas em relação à cota anterior.

Imagens de MEV, no modo de elétrons retroespalhados das mesmas amostras, sem ataque químico, são expostos nas Figuras 110, 111 e 112. Na cota 10,0 m os carbeto NbC retransformados a partir da fase G das colunas D e C assumem tamanho e distribuição semelhantes aos apresentados na cota 6,0 m, como pode ser observado pela comparação entre as Figuras 93 e 111.

Os espectros de EDS foram relacionados à diferença de contraste observada entre as fases observadas nas amostras D5A1, C5A1, e E5A e são apresentados na mesma ordem nas Figuras 113, 114 e 115.

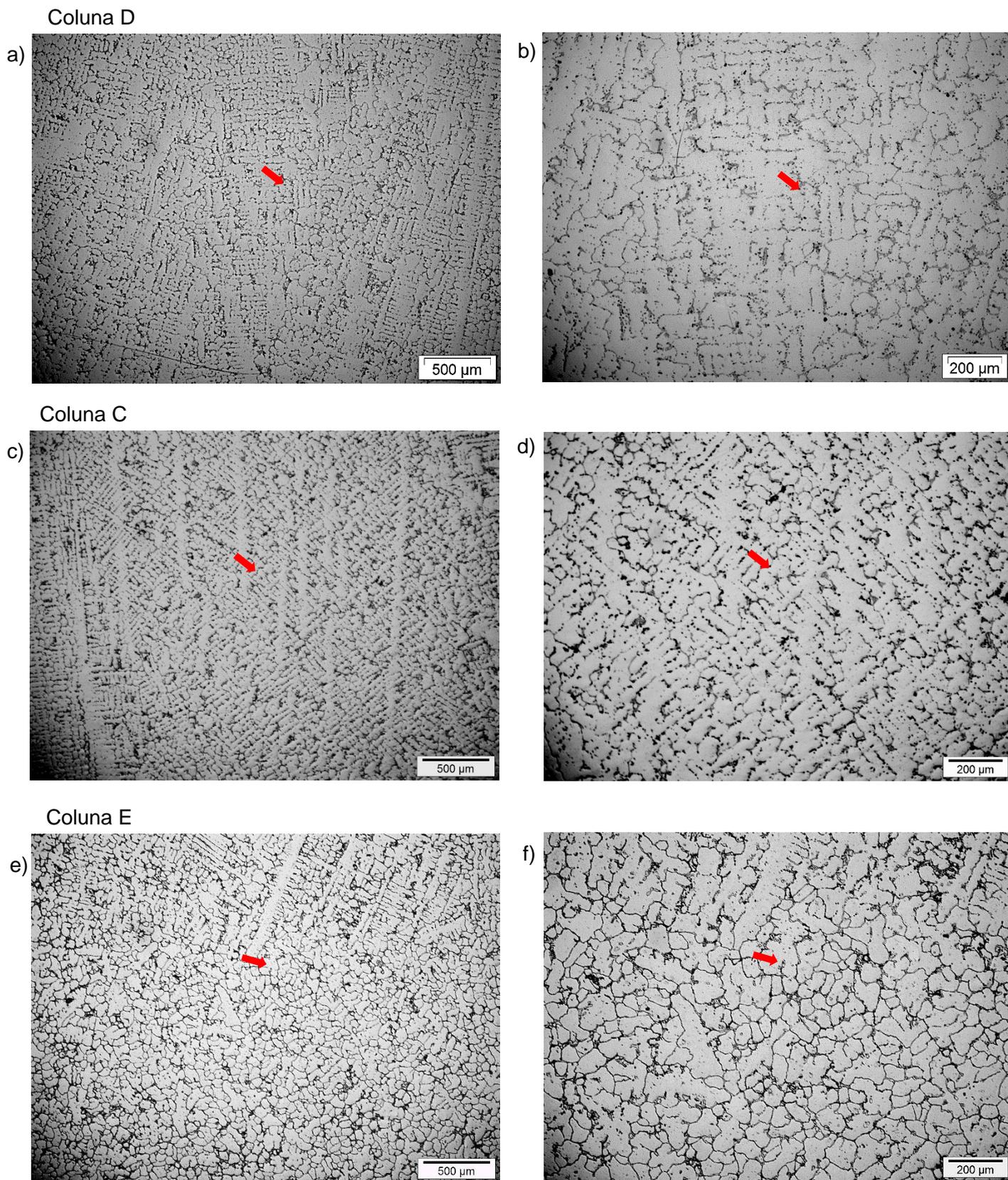


Figura 107: Imagens de MO das microestruturas na cota 10,0 m sob baixo aumento. Ataque por imersão em Água Régia saturada com CuCl_2 . Imagens: (a) e (b) amostra D5A1; (c) e (d) amostra C5A1, a 1,2 m abaixo da trinca, e (e) e (f) amostra E5A, a 2,9 m abaixo da trinca.

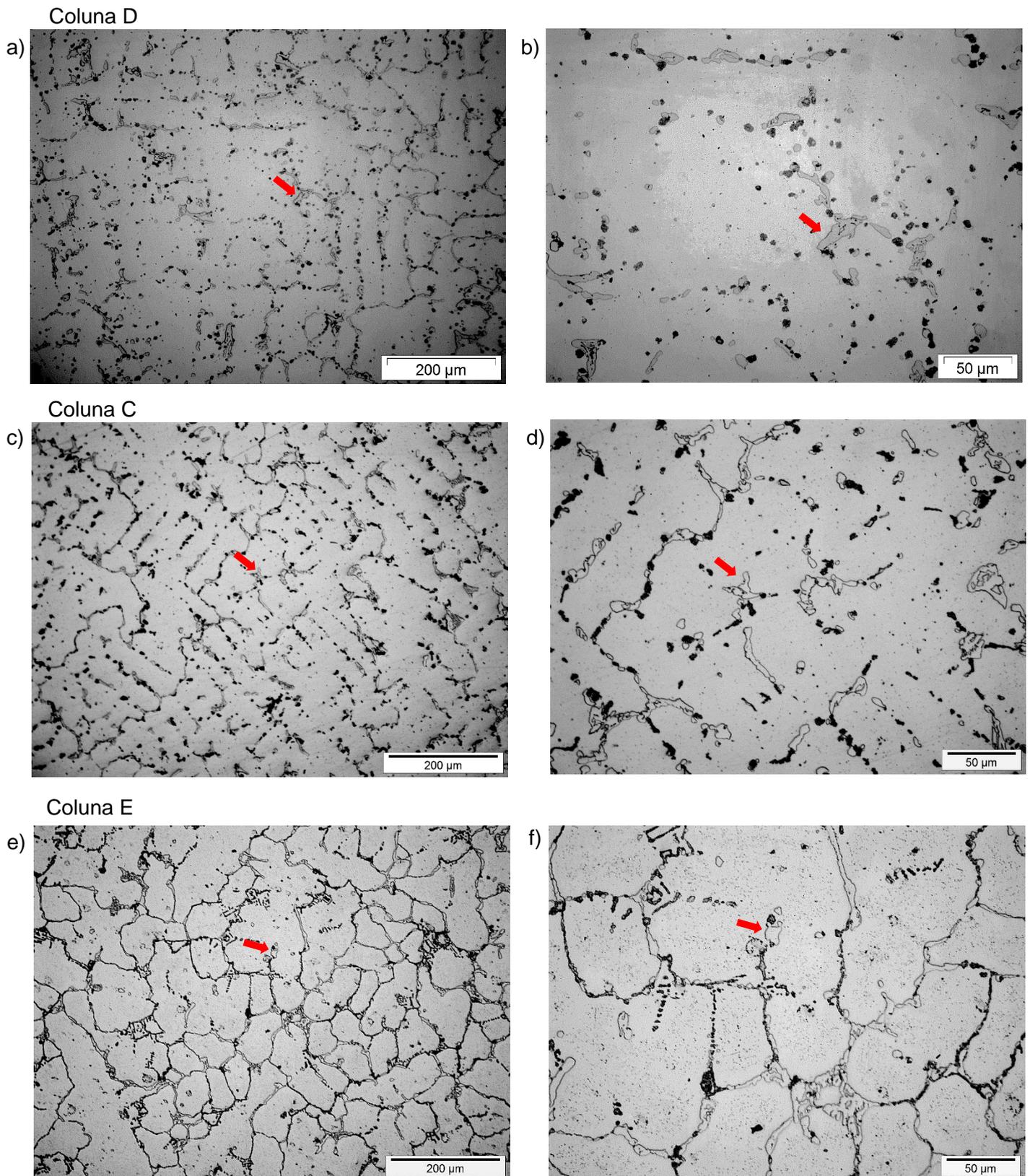
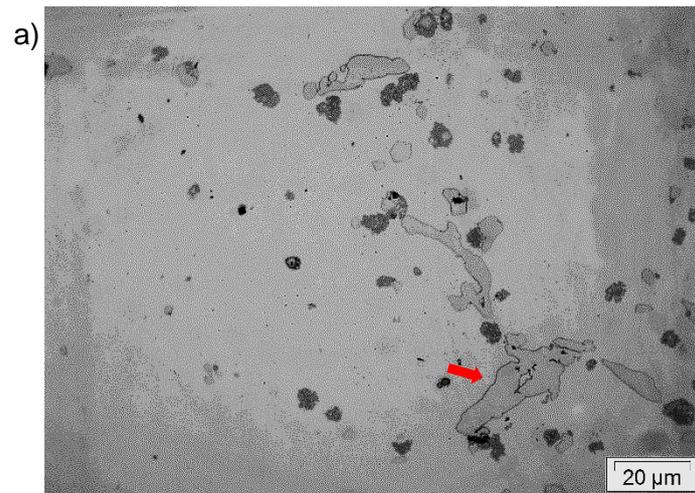
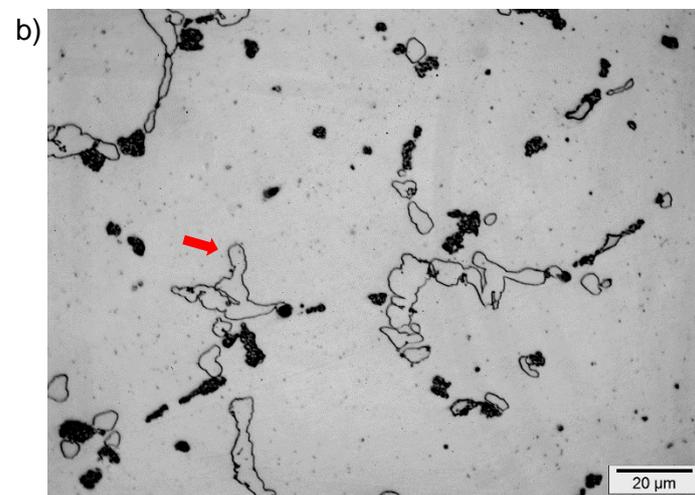


Figura 108: Imagens de MO das microestruturas na cota 10,0 m sob aumentos intermediários. Ataque por imersão em Água Régia saturada com CuCl_2 . Imagens: (a) e (b) amostra D5A1; (c) e (d) amostra C5A1, a 1,2 m abaixo da trinca, e (e) e (f) amostra E5A, a 2,9 m abaixo da trinca.

Coluna D



Coluna C



Coluna E

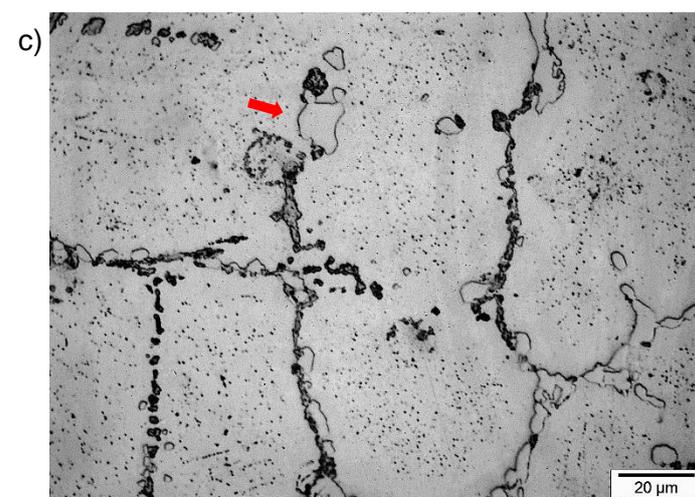
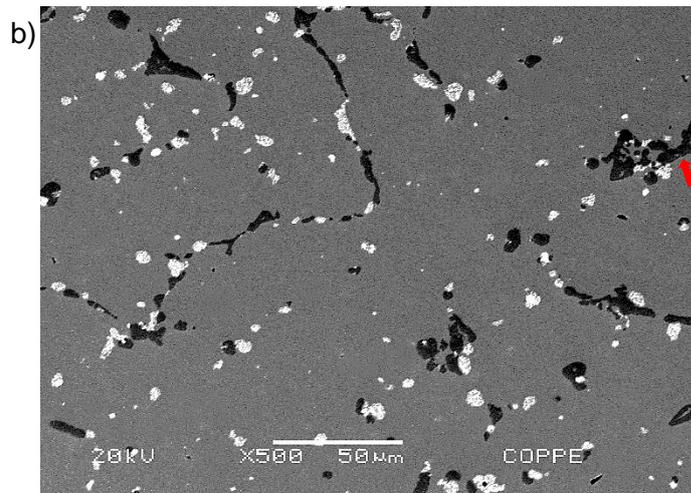
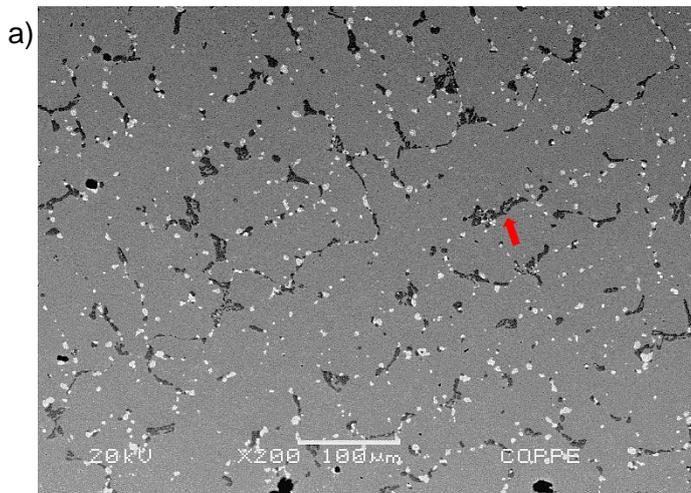
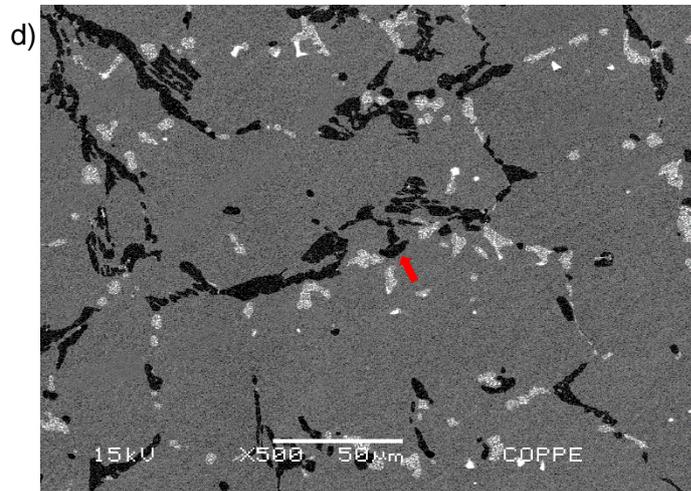
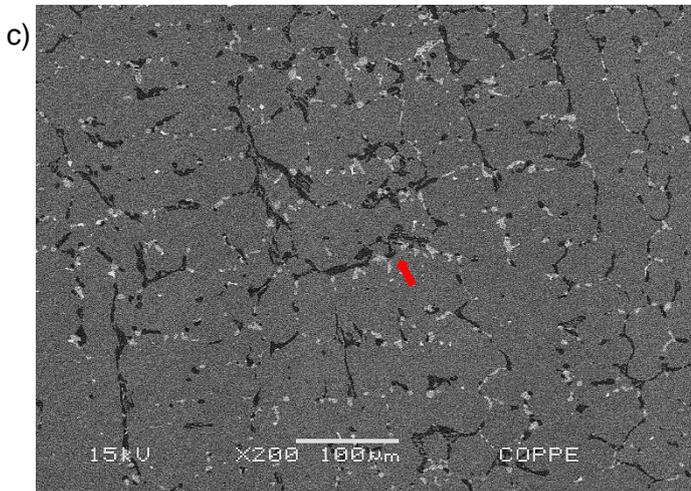


Figura 109: Imagens de MO das microestruturas na cota 10,0 m sob aumentos maiores. Ataque por imersão em Água Régia saturada com CuCl_2 . Imagens: (a) amostra D5A1; (b) amostra C5A1, a 1,2 m abaixo da trinca, e (c) amostra E5A, a 2,9 m abaixo da trinca.

Coluna D



Coluna C



Coluna E

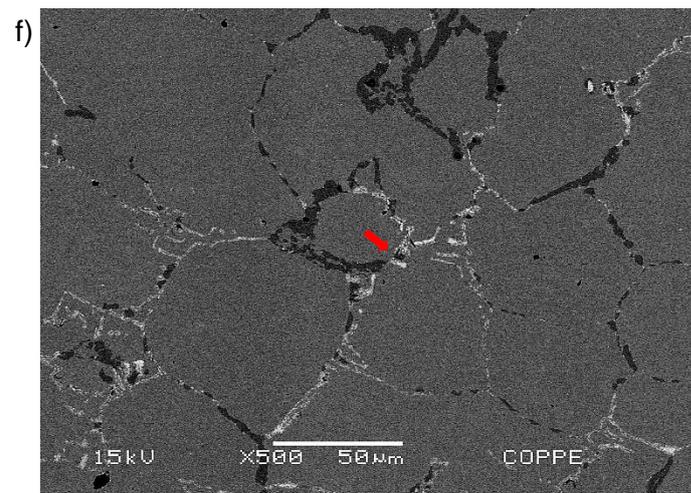
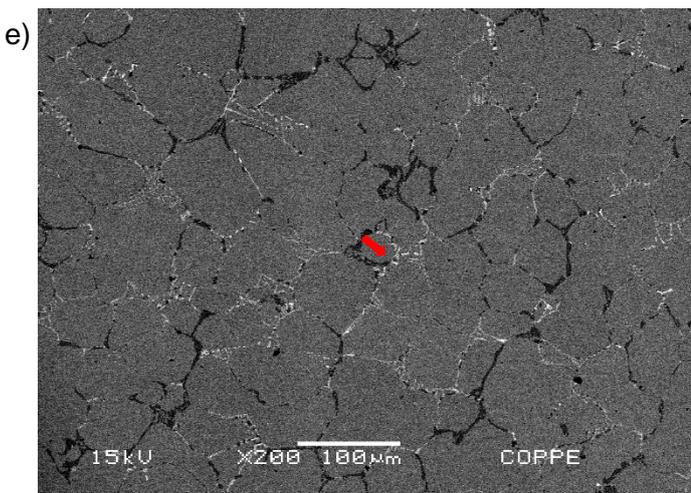
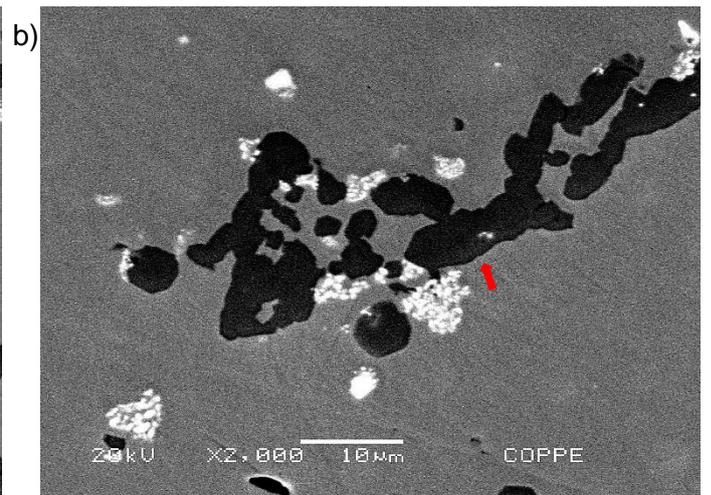
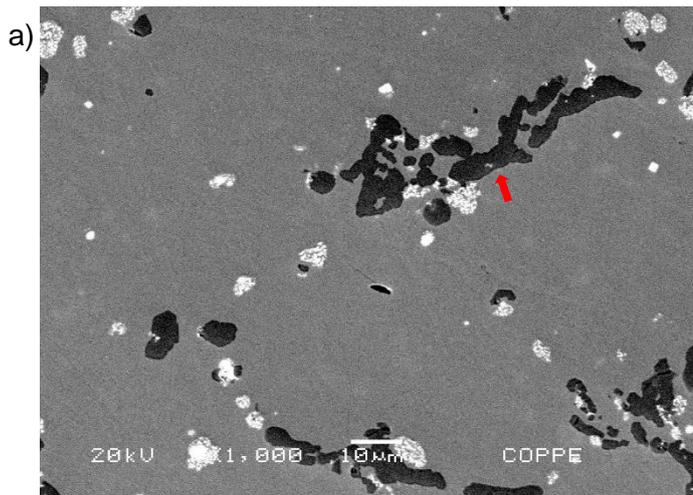
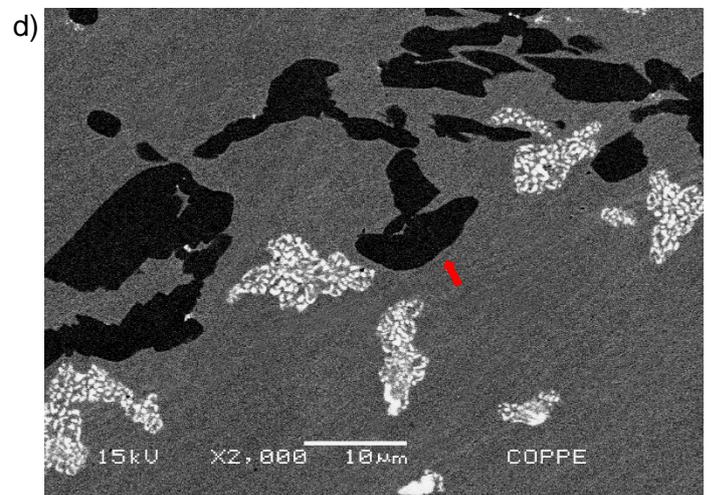
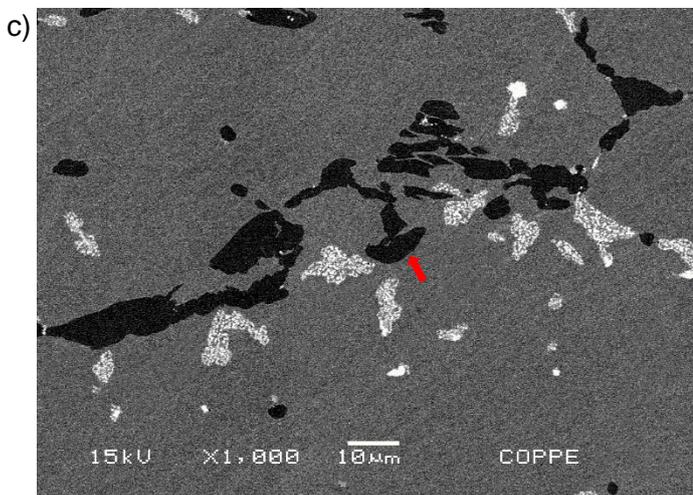


Figura 110: Microestruturas na cota 10,0 m. MEV, elétrons retroespalhados, baixo aumento. Amostras não atacadas: (a) e (b) amostra D5A1; (c) e (d) amostra C5A1, a 1,2 m abaixo da trinca, e (e) e (f) amostra E5A, a 2,9 m abaixo da trinca.

Coluna D



Coluna C



Coluna E

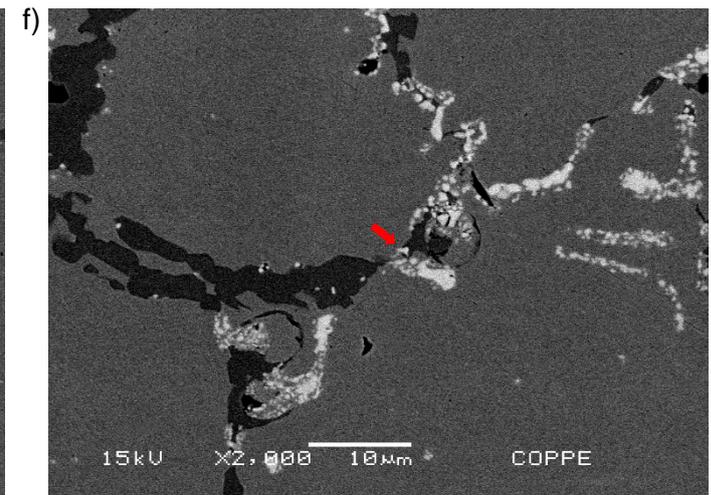
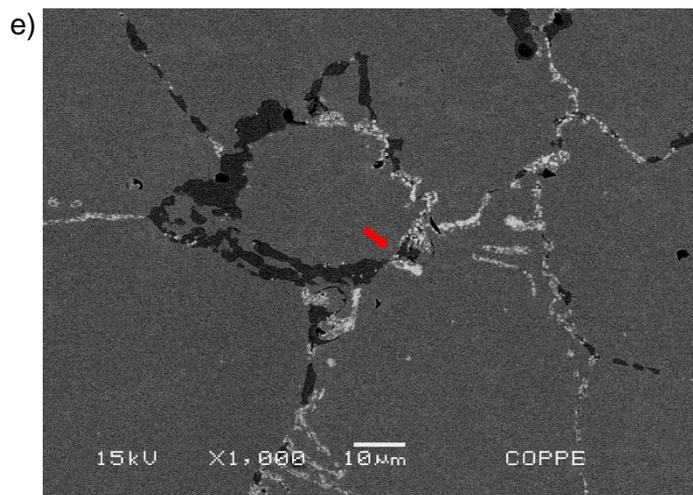
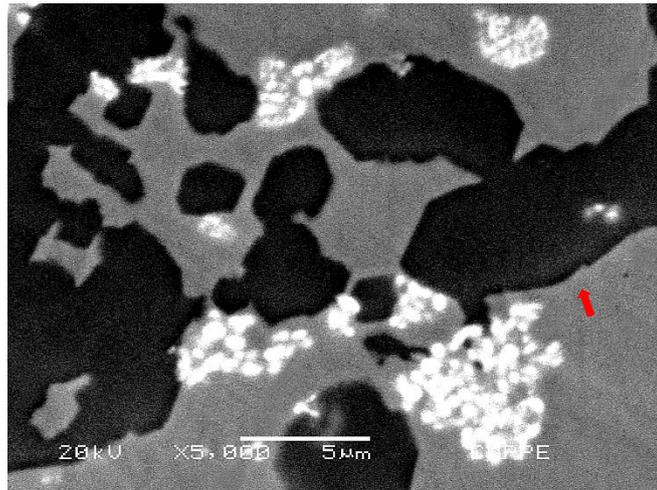
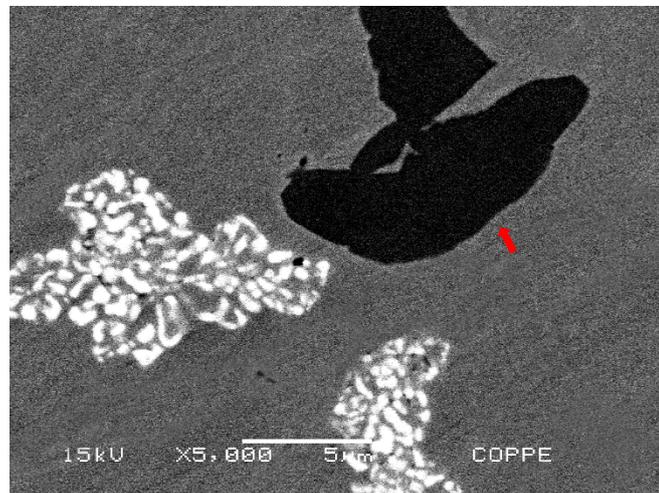


Figura 111: Microestruturas na cota 10,0 m. MEV, elétrons retroespalhados, aumentos intermediários. Amostras não atacadas: (a) e (b) amostra D5A1; (c) e (d) amostra C5A1, a 1,2 m abaixo da trinca, e (e) e (f) amostra E5A, a 2,9 m abaixo da trinca.

a) Coluna D



b) Coluna C



c) Coluna E

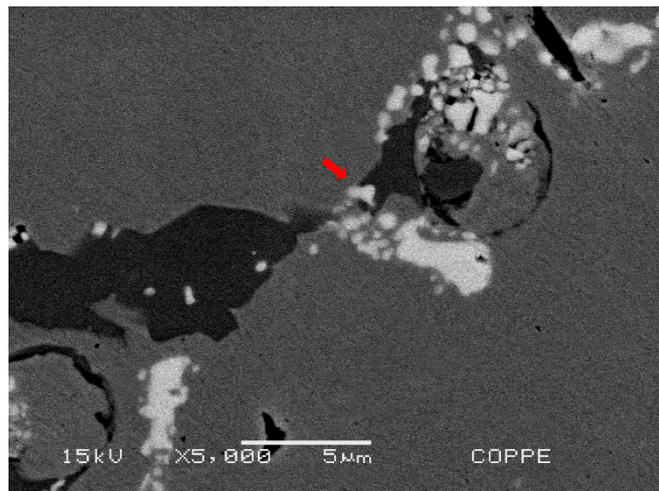


Figura 112: Microestruturas na cota 10,0 m. MEV, elétrons retroespalhados, aumentos maiores. Amostras não atacadas: (a) amostra D5A1; (b) amostra C5A1, a 1,2 m abaixo da trinca, e (c) amostra E5A, a 2,9 m abaixo da trinca.

COLUNA D

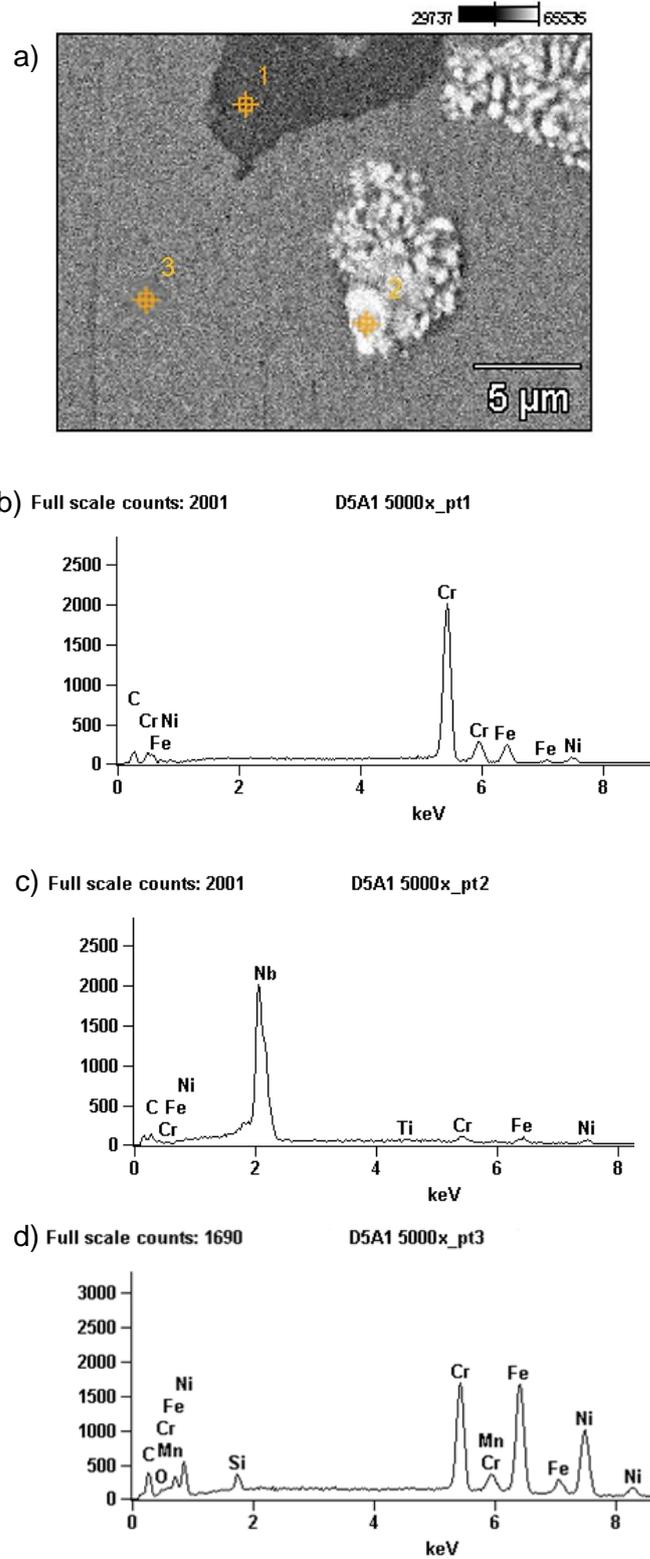
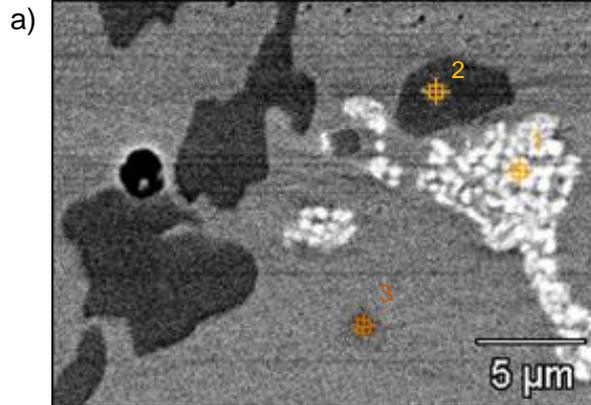


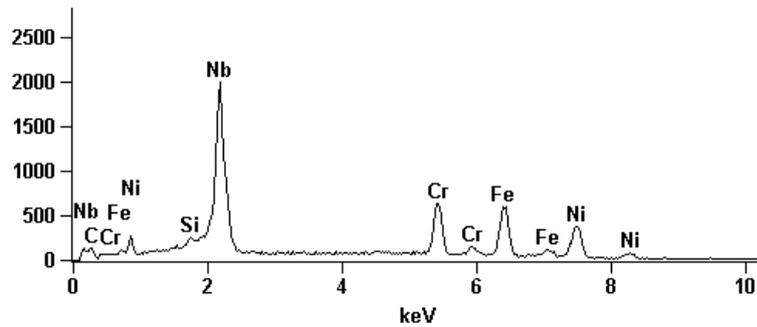
Figura 113: Amostra D5A1. Cota 10,0 m da coluna D. (a) Micrografia MEV, elétrons retroespalhados, e voltagem 20 kV para os EDS (b) do carbeto de cromo, (c) do carbeto de nióbio e (d) da matriz.

COLUNA C

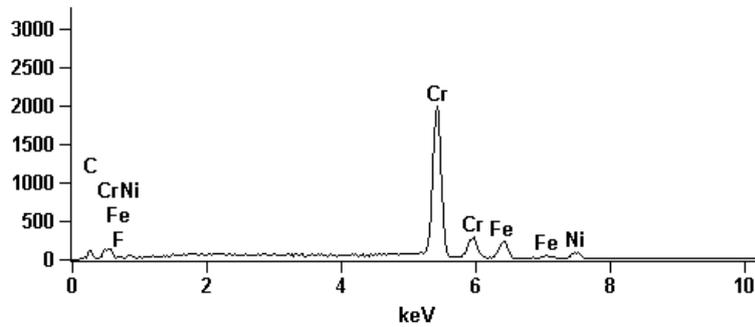
15 65536



b) Full scale counts: 2000 C5A1 5000x_pt1



c) Full scale counts: 2000 C5A1 5000x_pt2



d) Full scale counts: 1834 C5A1 5000x_pt3

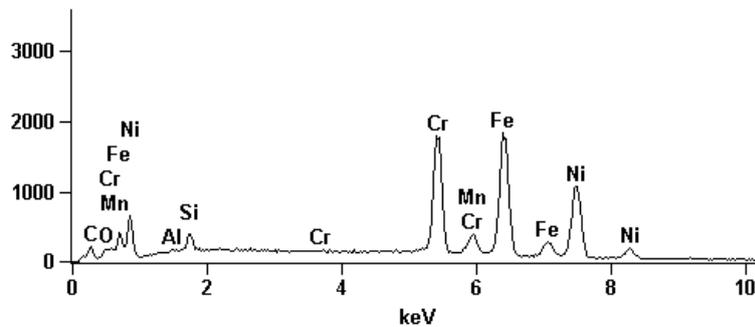


Figura 114: (a) Micrografia MEV, elétrons retroespalhados, e voltagem para os EDS (b) do carбето de nióbio, (c) do carбето de cromo, e (d) da matriz da amostra C5A1.

Cota 10,0 m a 1,2 m abaixo da trinca.

COLUNA E

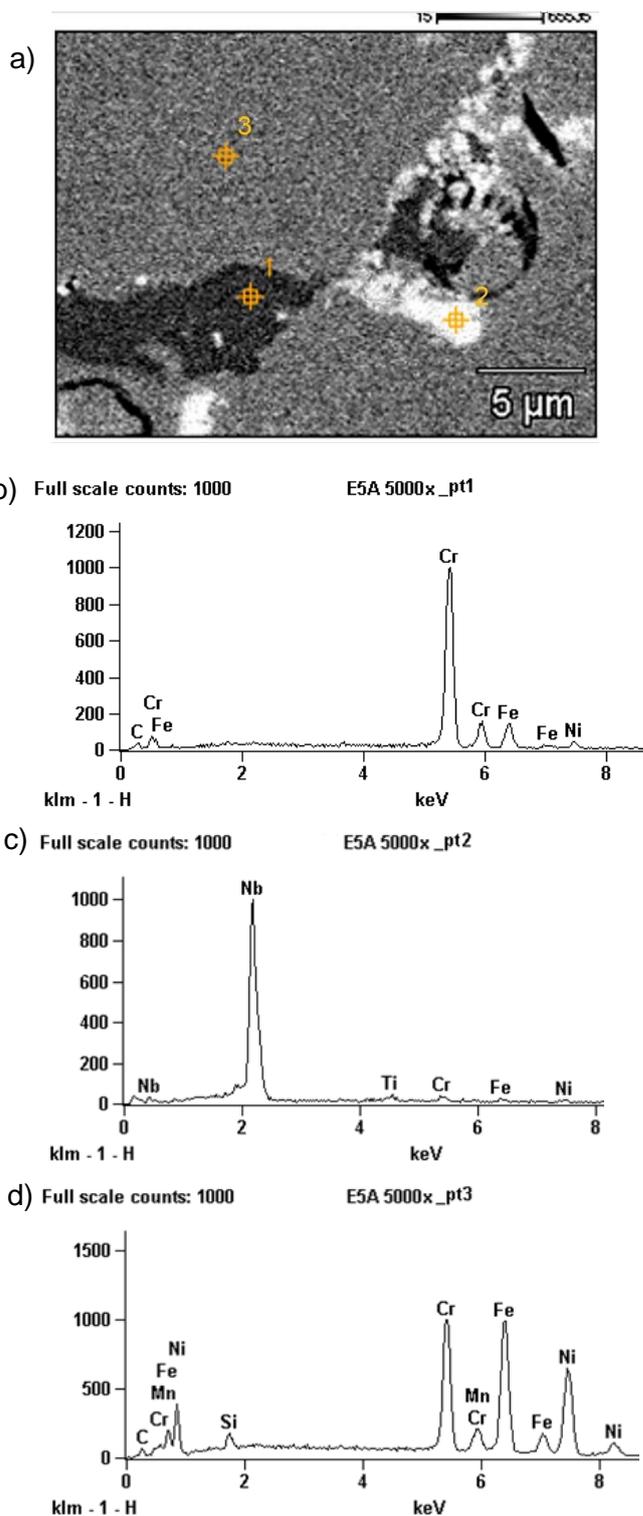


Figura 115: Amostra E5A. Cota 10,0 m a 2,9 m abaixo da trinca. (a) Micrografia MEV, elétrons retroespalhados, e voltagem 20 kV para os EDS (b) do carreto de cromo, (c) do carreto de nióbio e (d) da matriz

4.1.7. Análise das Microestruturas na Cota 11,6 m

Da cota 11,6 m, foram retiradas as amostras D6B, C6B e E6B a 0,40 m das extremidades inferiores das colunas. Figuras 52, 53 e 54.

As Figuras 116, 117 e 118 apresentam imagens de MO, respectivamente das amostras C6B, D6B e E6B. Observa-se nas amostras das três colunas precipitação intradendrítica secundária grosseira, Figuras 117 e 118. Se comparadas aos padrões estabelecidos para condições normais de serviço, pode-se atribuir a elas um estado IV/V de envelhecimento.

Imagens de MEV, no modo de elétrons retroespalhados das mesmas amostras, sem ataque químico, são expostos nas Figuras 119, 120 e 121. Detecta-se claramente uma fase cinza contínua adjacente aos carbetos NbC na amostra da coluna C, Figuras 120(b) e 121(a).

Os espectros de EDS foram relacionados à diferença de contraste observada entre as fases observadas nas amostras D6B, C6B e E6B. Estes são correspondentemente apresentados nas Figuras 122, 123 e 124. Os espectros das três amostras revelam a presença da fase G.

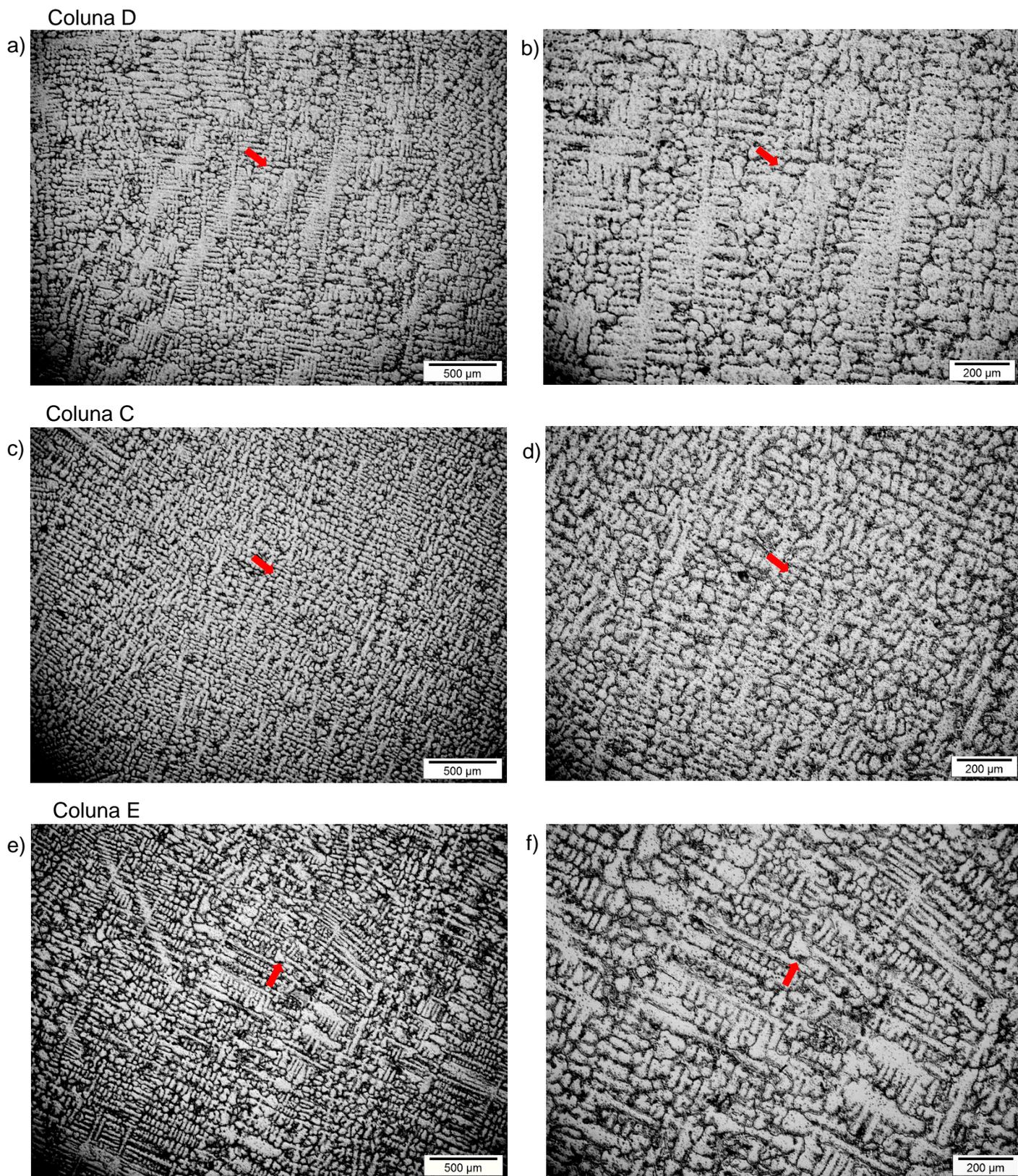


Figura 116: Imagens de MO das microestruturas na cota 11,6 m sob baixo aumento. Ataque por imersão em Água Régia saturada com CuCl_2 . Imagens: (a) e (b) amostra D6B, (c) e (d) amostra C6B e (e) e (f) amostra E6B.

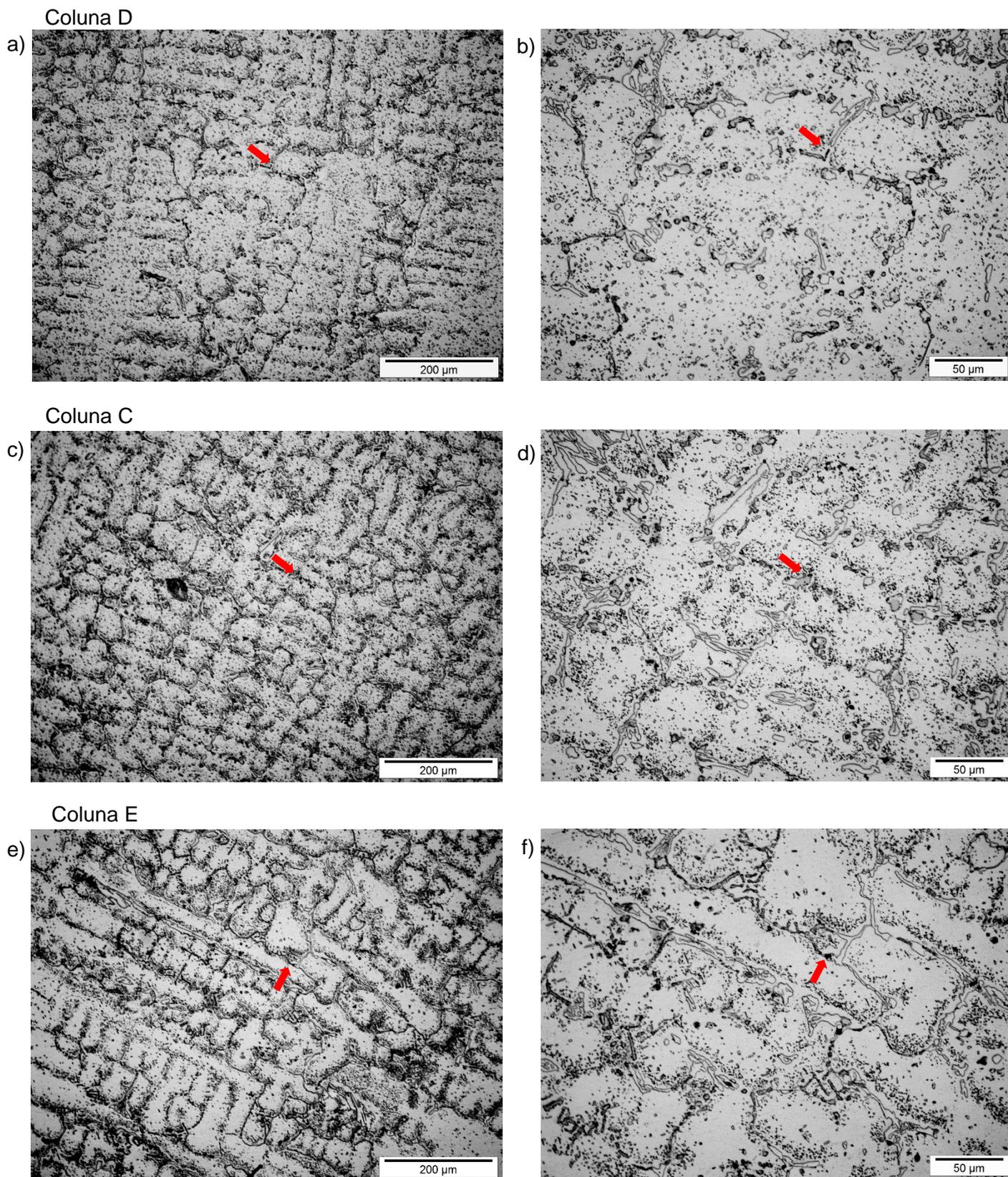


Figura 117: Imagens de MO das microestruturas na cota 11,6 m sob aumentos intermediários. Ataque por imersão em Água Régia saturada com CuCl_2 . Imagens: (a) e (b) amostra D6B, (c) e (d) amostra C6B e (e) e (f) amostra E6B.

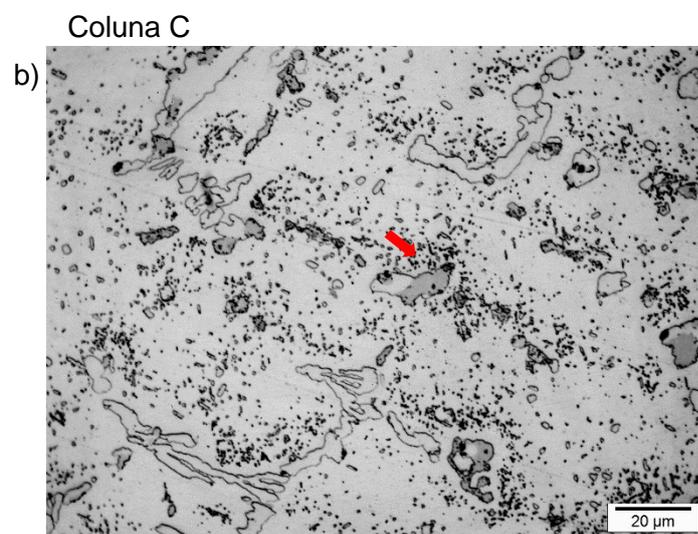
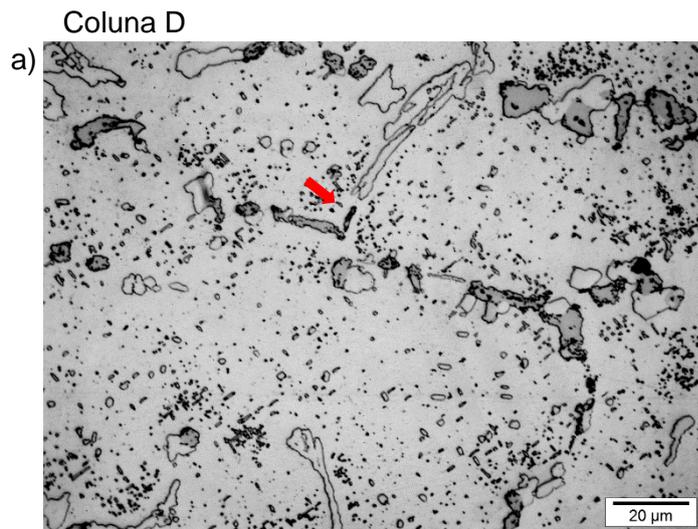
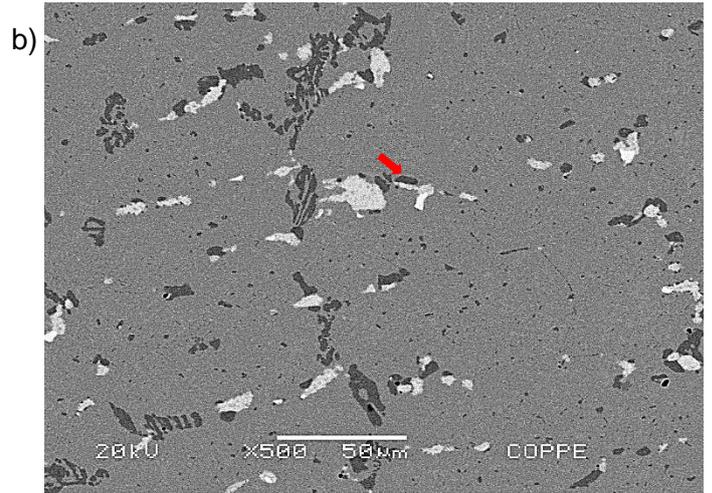
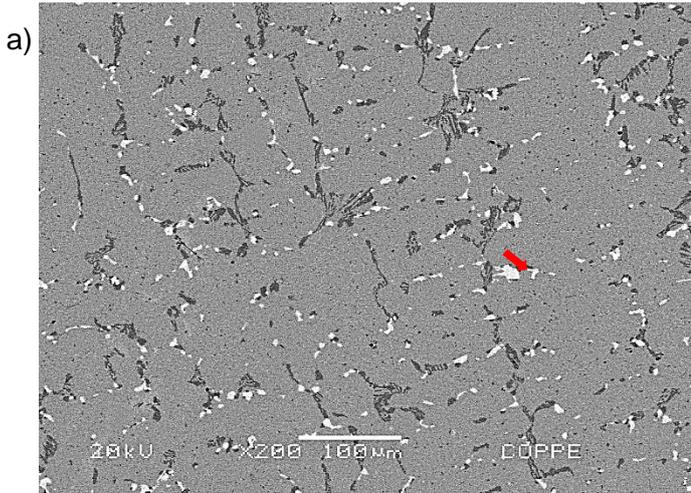
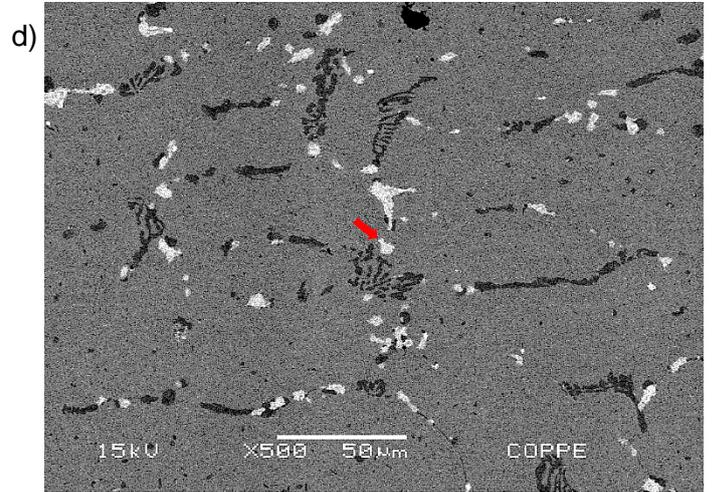
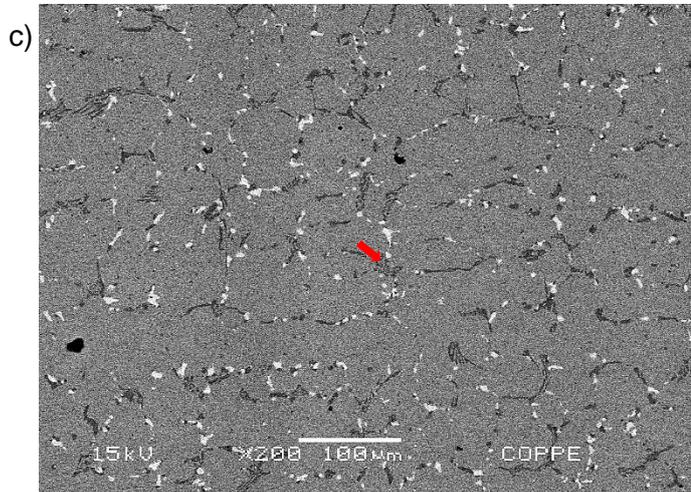


Figura 118: imagens de MO das microestruturas na cota 11,6 m sob aumentos maiores. Ataque por imersão em Água Régia saturada com CuCl_2 . Imagens: (a) amostra D6B, (b) amostra C6B e (c) amostra E6B.

Coluna D



Coluna C



Coluna E

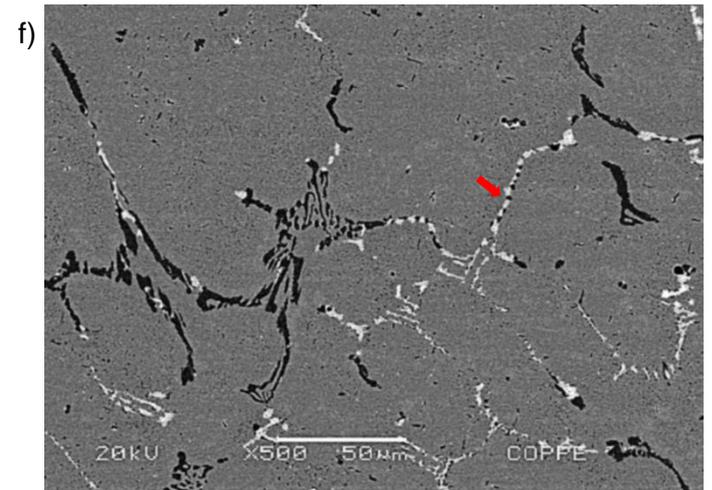
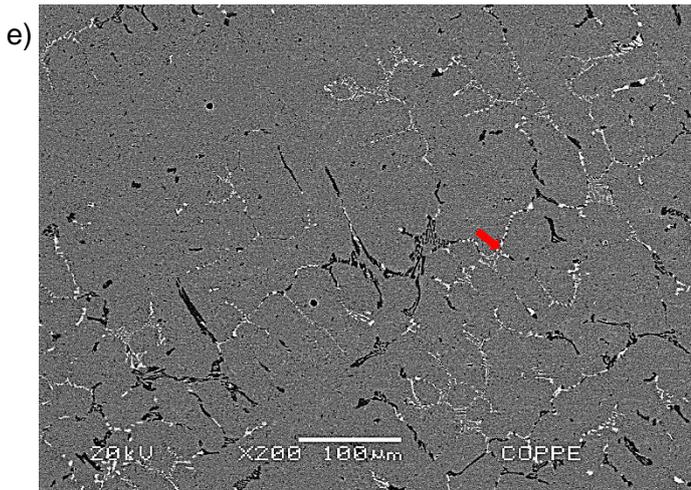
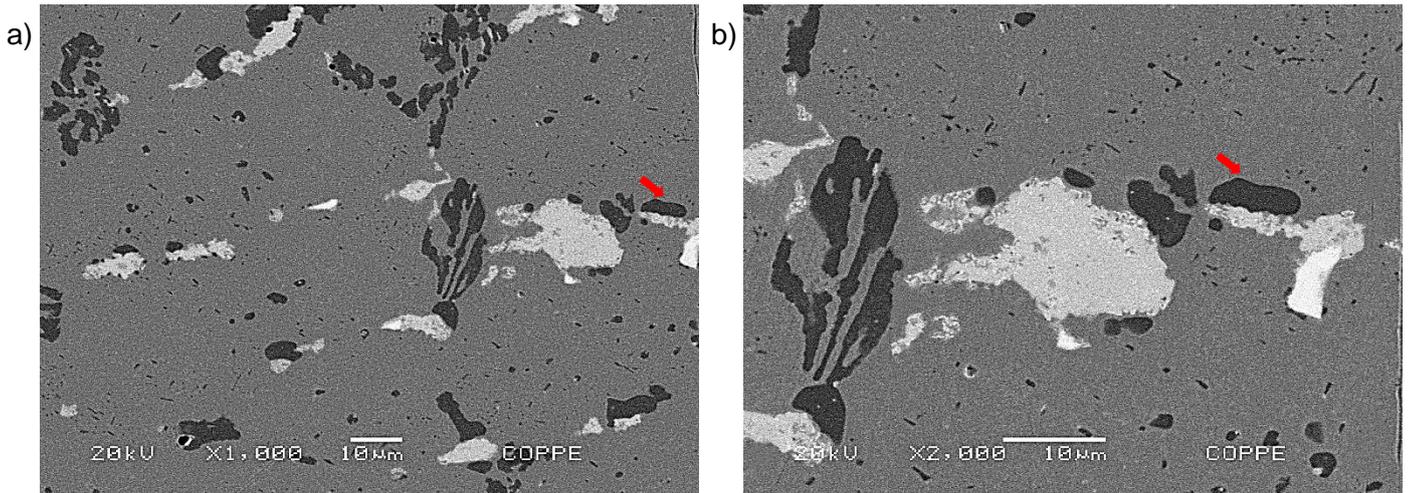
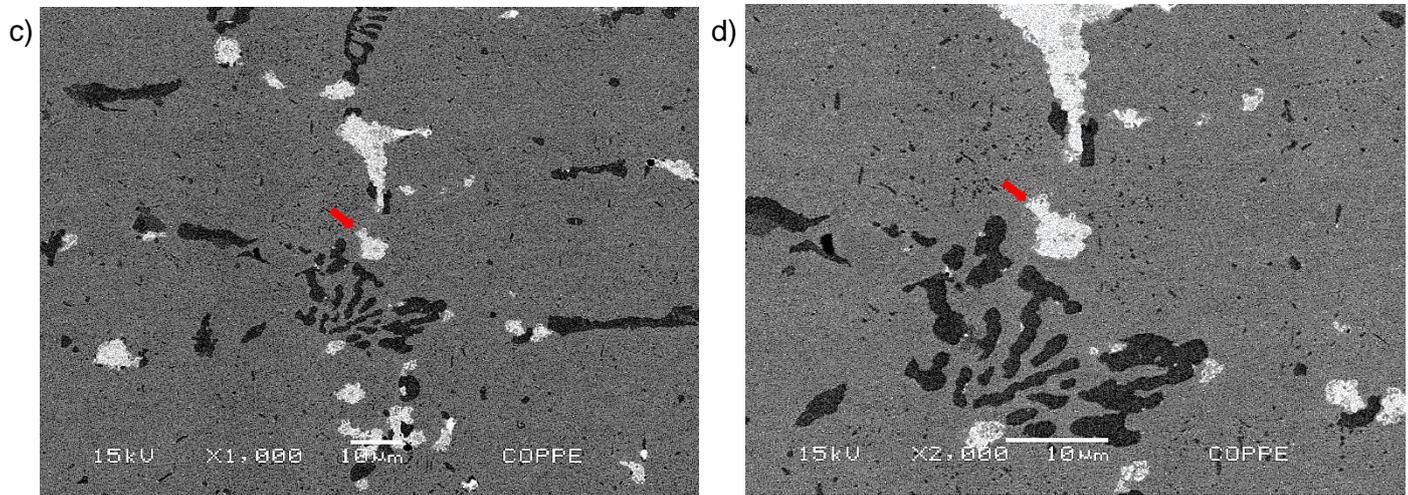


Figura 119: Microestruturas na cota 11,6 m. MEV, elétrons retroespalhados, baixo aumento. Amostras não atacadas: (a) e (b) amostra D6B, (c) e (d) amostra C6B e (e) e (f) amostra E6B.

Coluna D



Coluna C



Coluna E

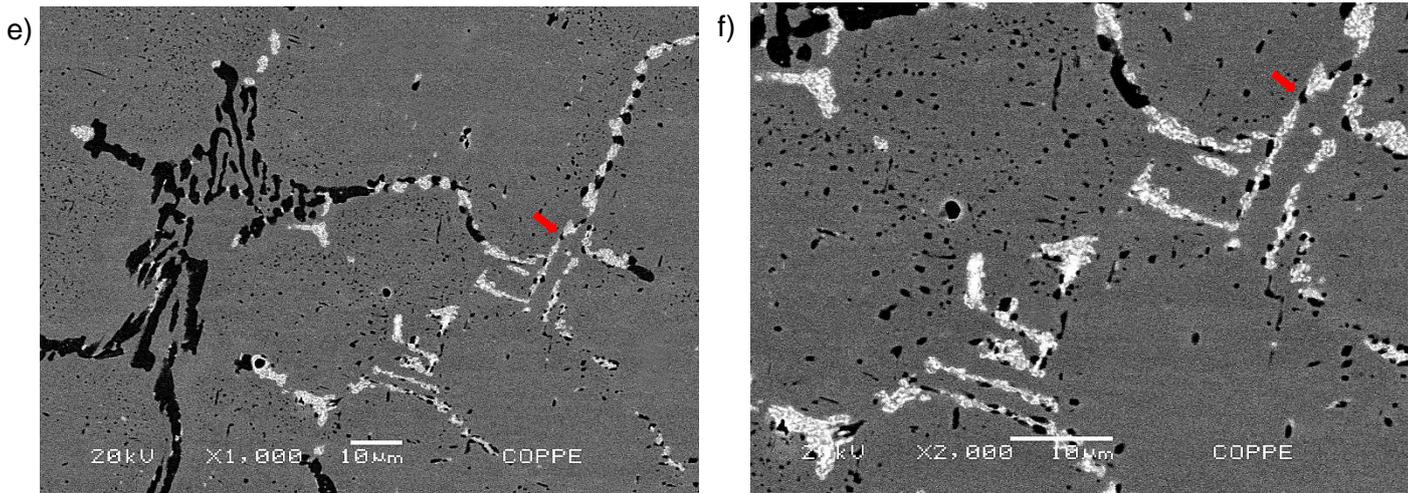
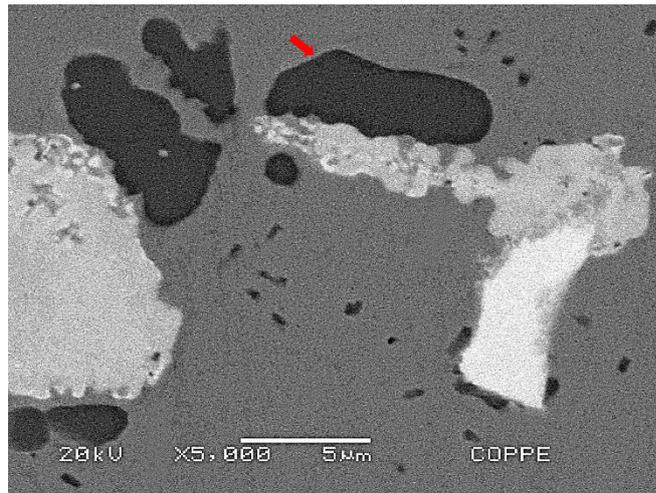
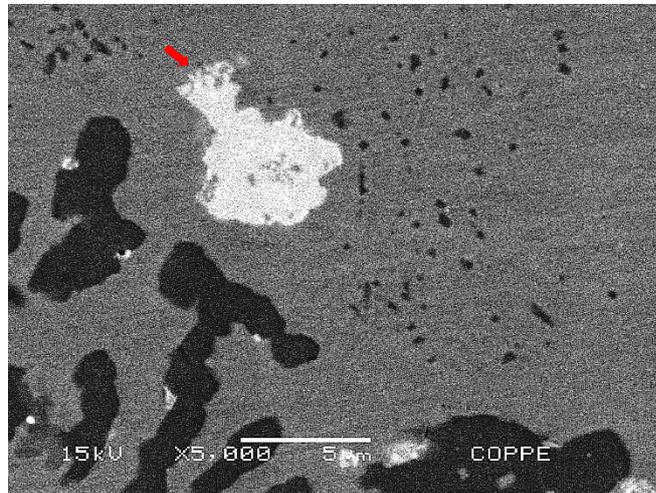


Figura 120: Microestruturas na cota 11,6 m. MEV, elétrons retroespalhados, aumentos intermediários. Amostras não atacadas: (a) e (b) amostra D6B, (c) e (d) amostra C6B e (e) e (f) amostra E6B.

a) Coluna D



b) Coluna C



c) Coluna E

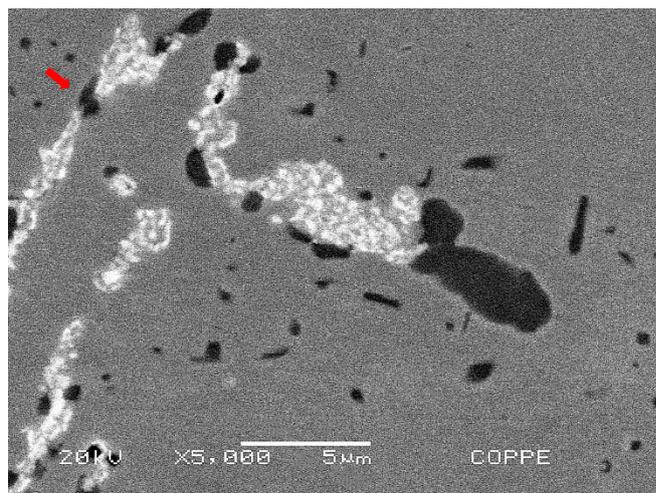


Figura 121: Microestruturas na cota 11,6 m. MEV, elétrons retroespalhados, aumentos maiores. Amostras não atacadas: (a) amostra D6B, (b) amostra C6B e (c) amostra E6B, a 4,6m abaixo da trinca.

COLUNA D

15 68535

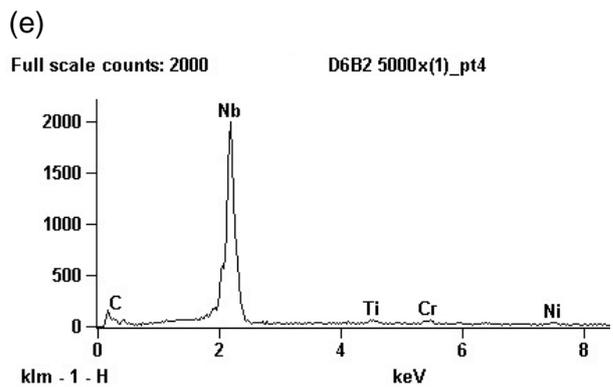
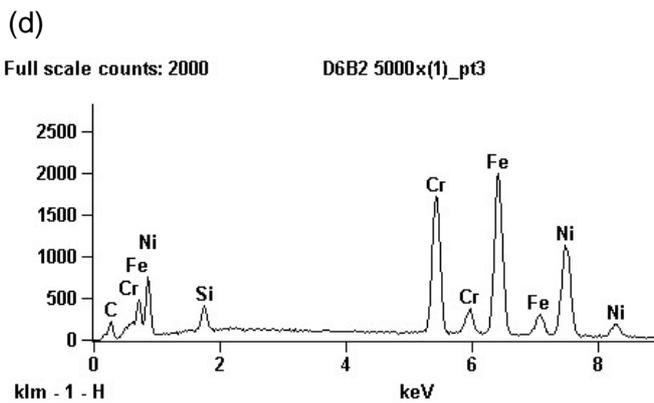
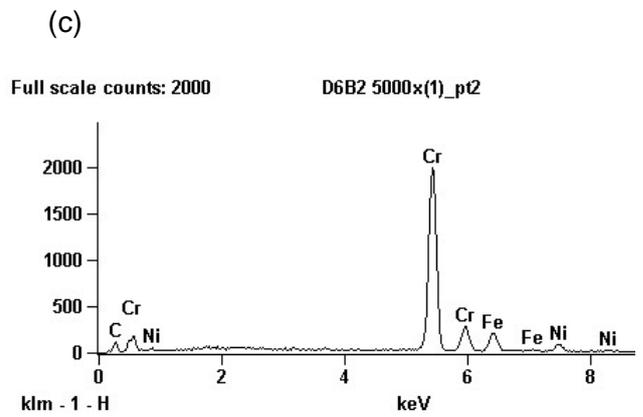
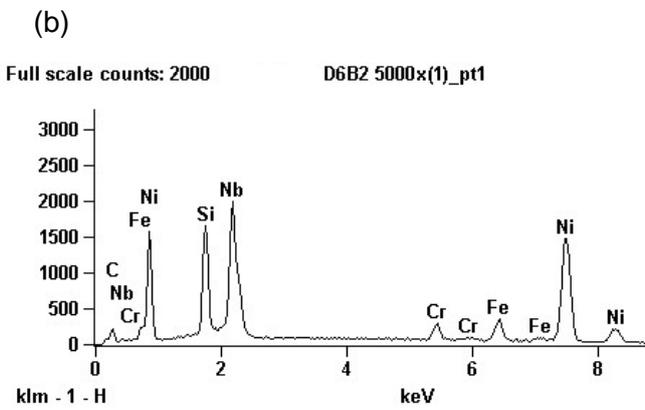
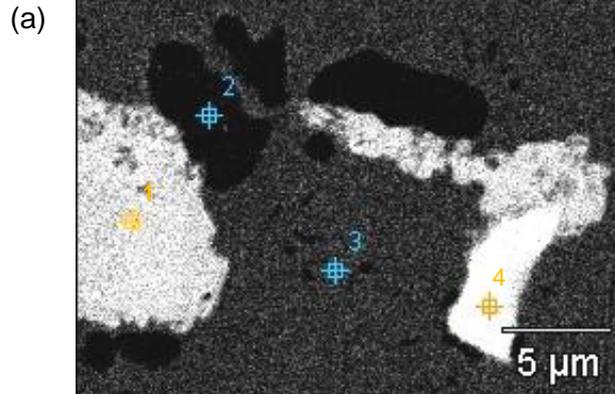


Figura 122: Amostra D6B2. Cota 11,6 m. (a) Micrografia de MEV, elétrons retroespalhados, e voltagem 20 kV para os EDS (b) da fase G, (c) do carbeto de cromo, (d) da matriz e (e) do carbeto de níbio.

COLUNA C

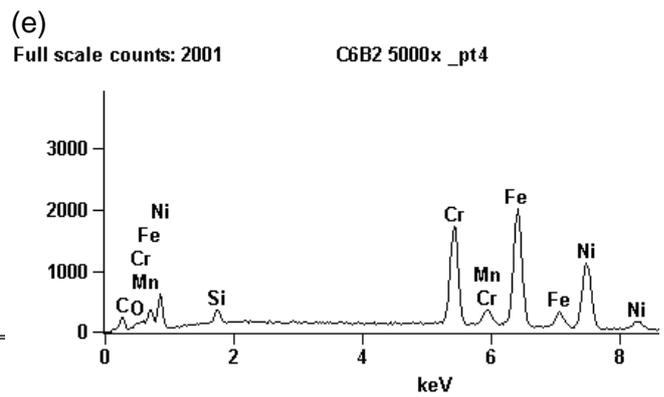
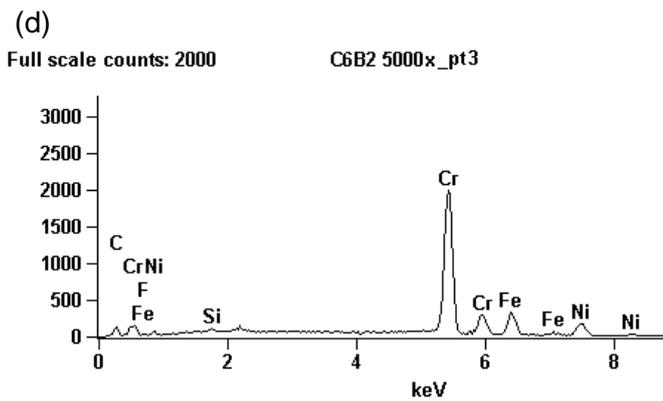
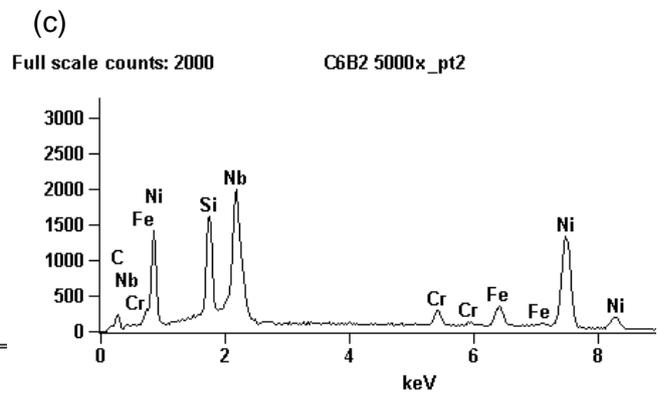
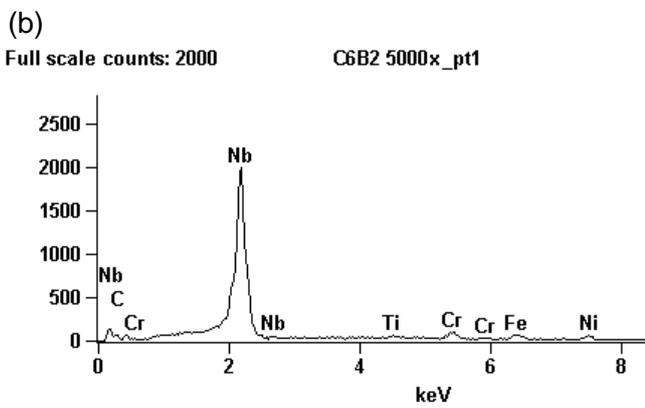
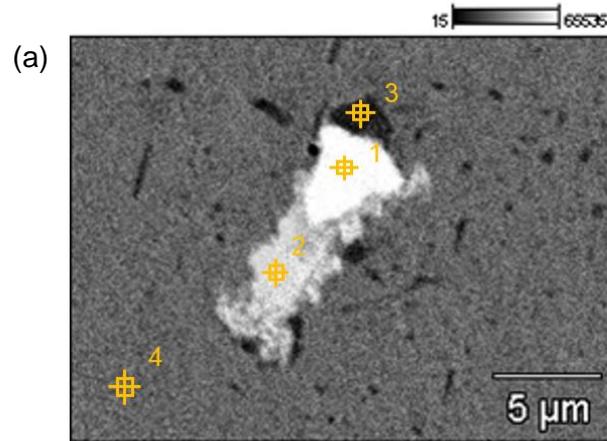


Figura 123: Amostra C6B2. Cota 11,6 m. (a) Micrografia de MEV, elétrons retroespalhados, e voltagem 20 kV para os EDS (b) do carbeto de nióbio, (c) da fase G, (d) do carbeto de cromo e (e) da

COLUNA E

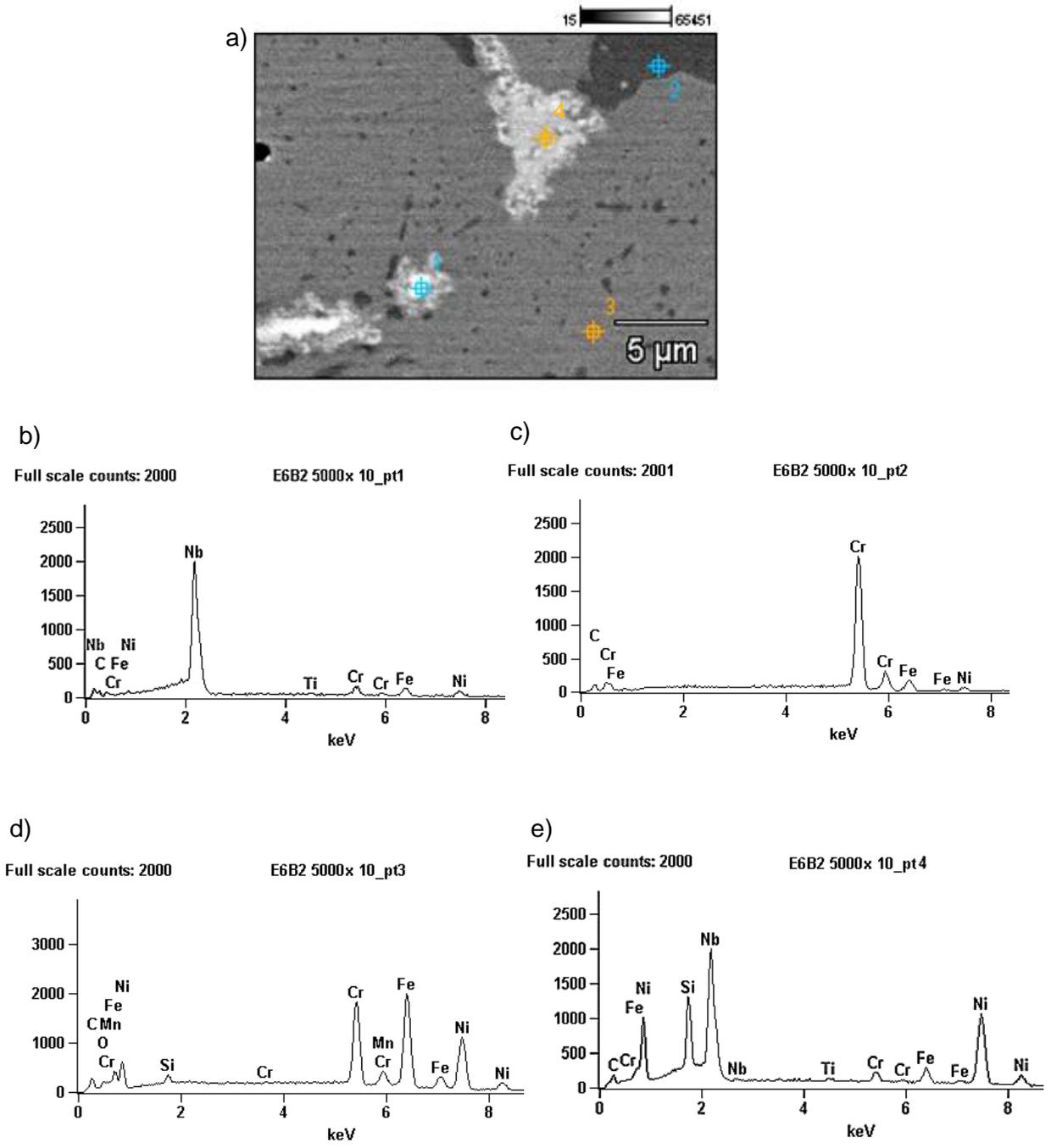


Figura 124: Amostra E6B2. Cota 11,6. (a) Micrografia de MEV por elétrons retroespalhados e voltagem 20 kV para os EDS (b) do carbeto de nióbio, (c) do carbeto de cromo, (d) da matriz e (e) da fase G.

4.2. Caracterização Microestrutural em torno das Trincas de Surto das Colunas C e E

Como destacado nas Figuras 53 e 54 a posição e comprimento das trincas são:

- Coluna C: cota 8395 mm e comprimento 430 mm
- Coluna E: cota 6735 mm e comprimento 415 mm.

Os resultados apresentados abaixo correspondem às observações feitas nas amostras ilustradas nas Figuras 55 a 58.

As trincas nas colunas C e E apresentavam extremidades ramificadas como a apresentada na Figura 50. A extremidade superior da trinca na coluna E, a partir de sua superfície interna, pode ser vista em detalhe na Figura 125.

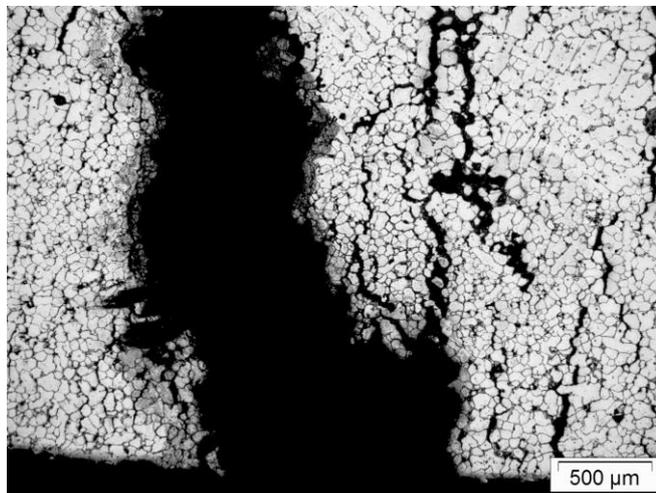


Figura 125: Imagem de MO da extremidade da trinca na meia cana E4F vista a partir de sua superfície interna. Amostra E4F3A.

As micrografias da Figura 126 mostram, no centro da espessura, que o modo de propagação das trincas é claramente interdendrítico nas duas colunas. Além disso sabe-se que as trincas longitudinais, características ao surto de temperatura, se propagam através da rede primária de carbeto de cromo. A Figura 127, que apresenta uma trinca secundária na coluna E, mostra esse comportamento em maior detalhe.

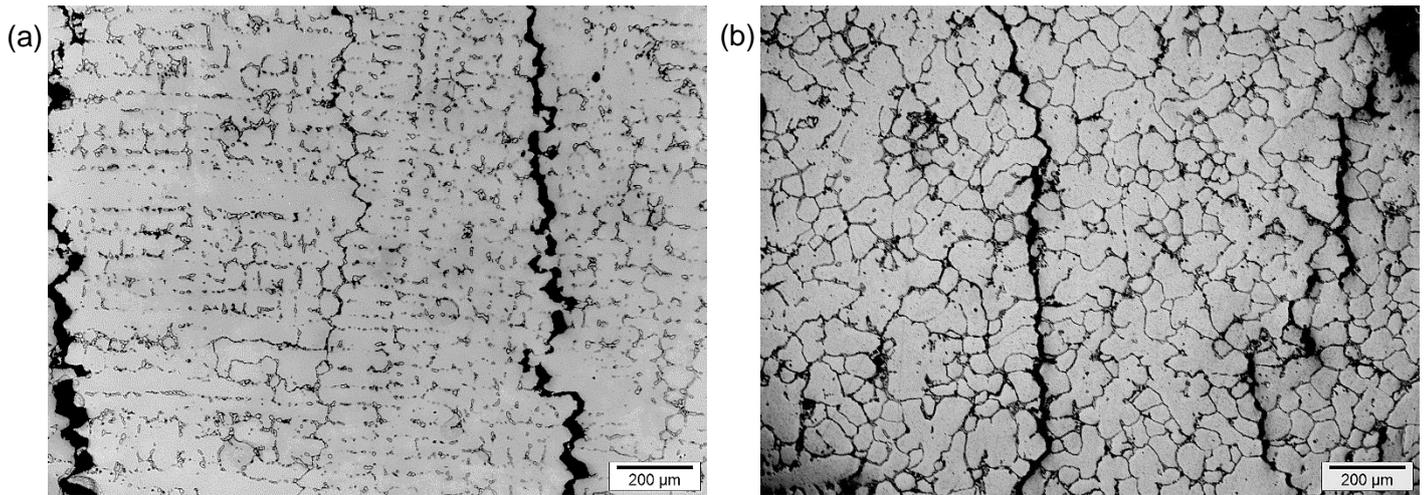


Figura 126: Natureza interdendrítica das trincas no centro da espessura de amostras das colunas C, Figura (a) e E, Figura (b).

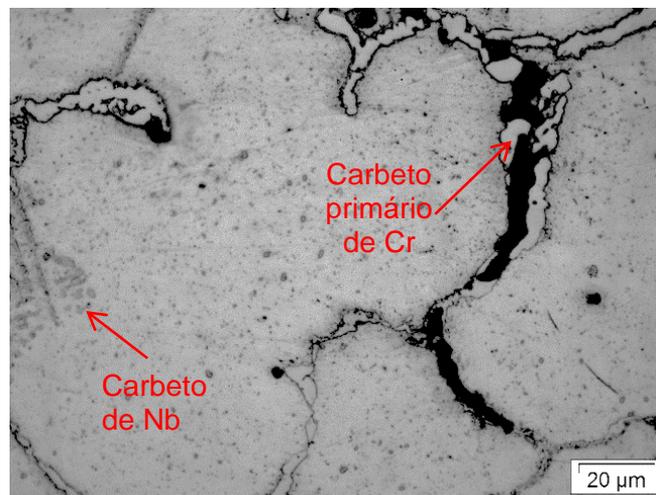


Figura 127: Micrografia de MO mostrando em maior detalhe o caminho da trinca através de carbeto primários de Cr na amostra E4F3A.

A formação da trinca ocorre sob a pressão interna das colunas na região de maior superaquecimento, e se dá pela junção de microtrincas formadas na região interdendrítica, podendo-se até considerar a fusão localizada de carbeto de Cr primários ocorrendo simultaneamente em vários locais, Figura 128.

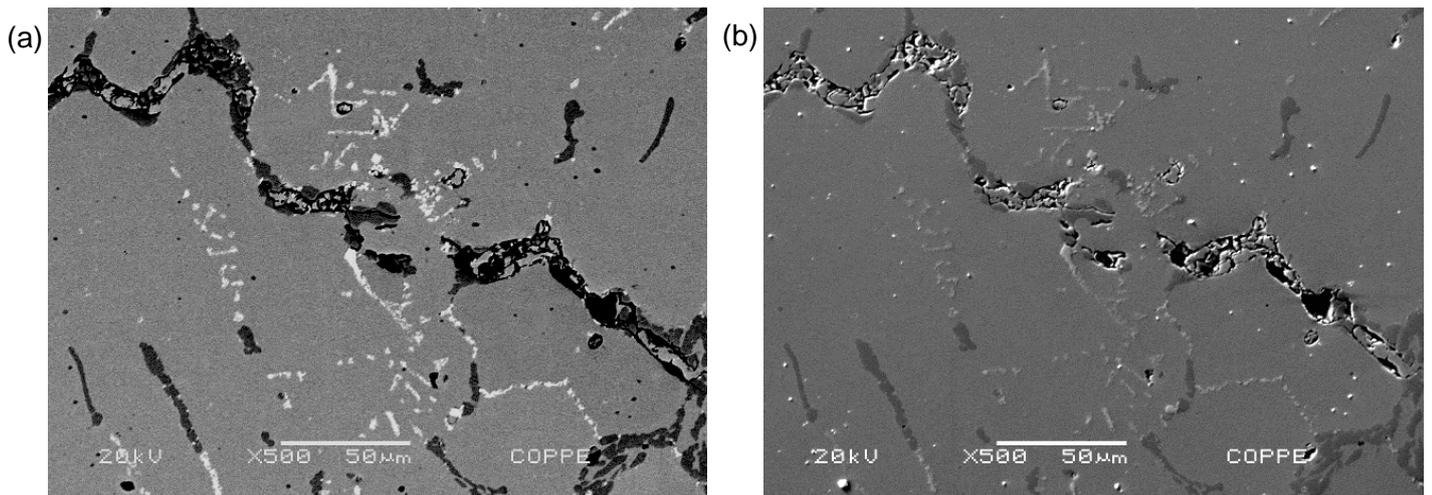


Figura 128: Imagens de MEV apresentando o caminho da trincas através de carbeto primários de Cr fundidos durante o surto na coluna C. Figura (a) modo de elétrons retroespalhados e (b) modo de elétrons secundários. Amostra C5D2B.

Observa-se a presença de carbeto NbC na forma de partículas massivas e em pequenas partículas fragmentadas, como visto na Figura 129. A presença de carbeto de NbC com essa morfologia indica que na microestrutura anterior ao surto os carbeto NbC estavam parcialmente transformados em fase G.

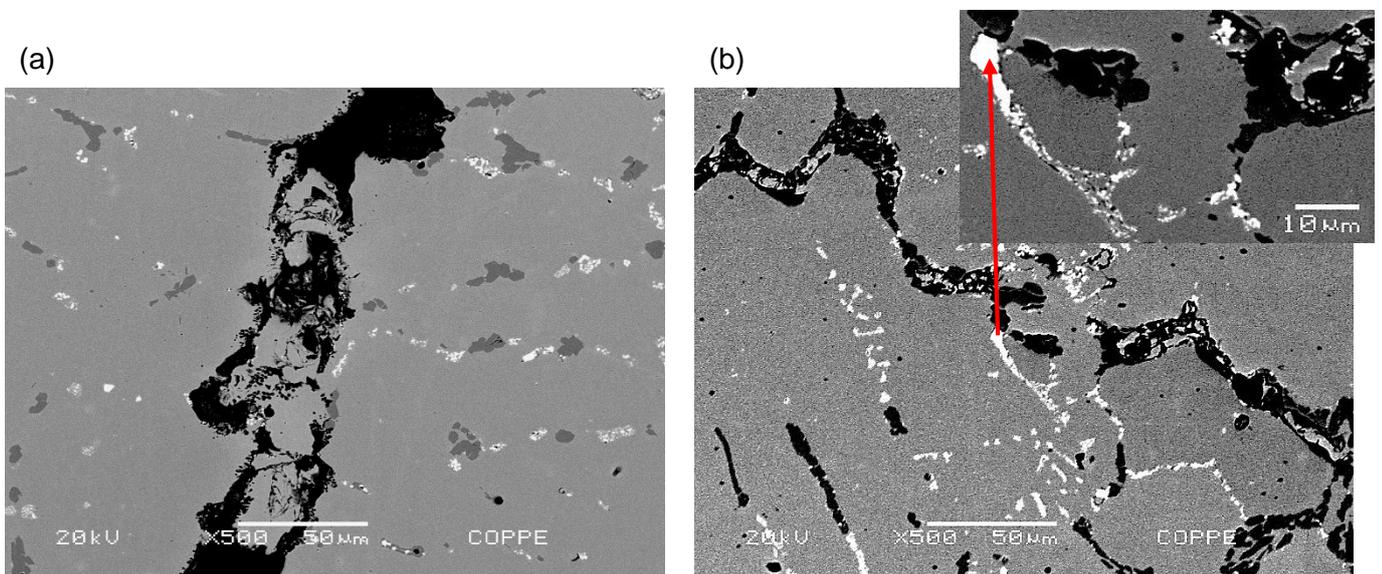


Figura 129: Imagens de MEV, modo de elétrons retroespalhados apresentando trincas secundárias (a) na coluna C e (b) na coluna E. Amostras C5D1B e E4G2B.

Cabe notar que a coluna E exibe uma fina precipitação intradendrítica antes e ao longo do comprimento integral de sua trinca, diferentemente da coluna C que ao longo da trinca apresenta uma matriz livre de precipitação secundária, Figura 130. Condições iguais às observadas nas cotas 6,0; 8,0 e 10,0 m.

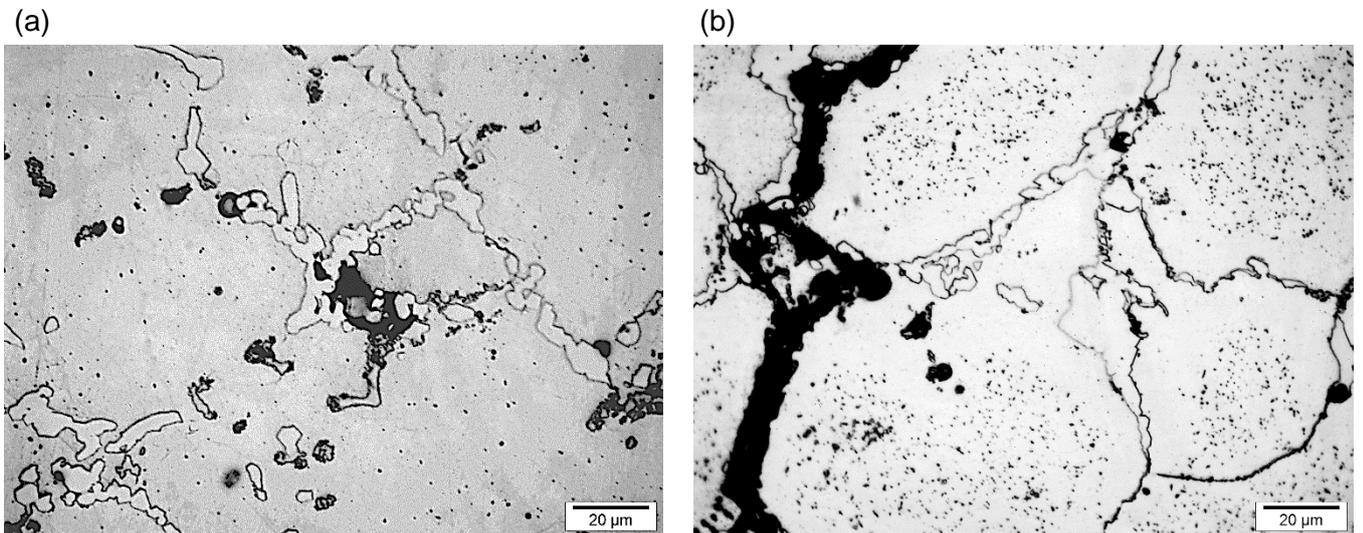


Figura 130: Imagens de MEV, modo de elétrons retroespalhados apresentando trincas secundárias (a) na coluna C e (b) na coluna E. Amostras C5D1B e E4G2B.

Ao longo da trinca na coluna C, observa-se que em vários sítios os carbeto NbC que estão agregados aos carbeto $Cr_{23}C_6$, assumem a morfologia de pequenos cubos, Figura 31.

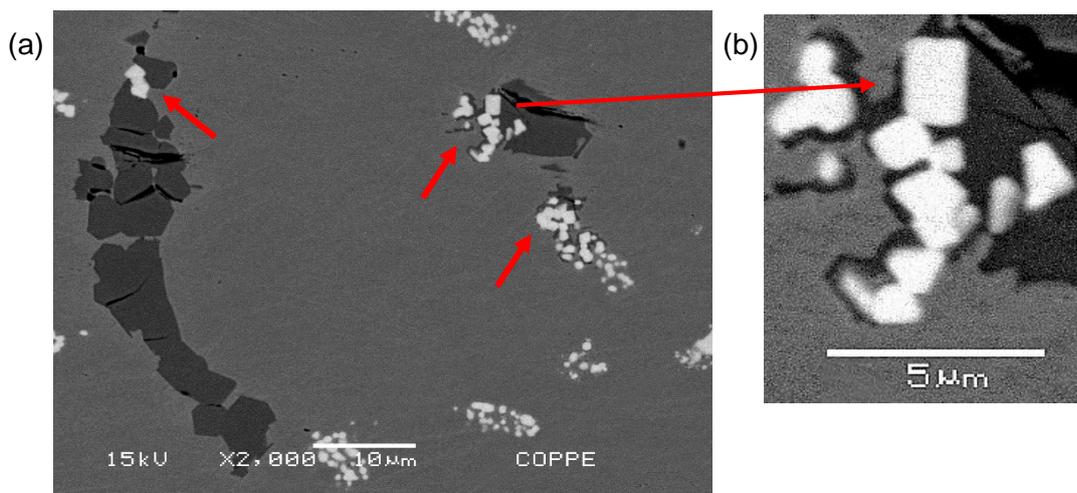


Figura 131: Imagens de MEV, modo de elétrons retroespalhados apresentando carbeto NbC precipitados na morfologia de pequenos cubos indicados por setas, (a) amostra C5D3B e (b) em maior detalhe. Amostra C5D3B.

Pode-se observar que a extremidade superior da trinca na coluna E está associada a uma região com alta concentração de vazios, Figura 132(a). Essa característica não é observada na região análoga da coluna C, Figura 132(b)

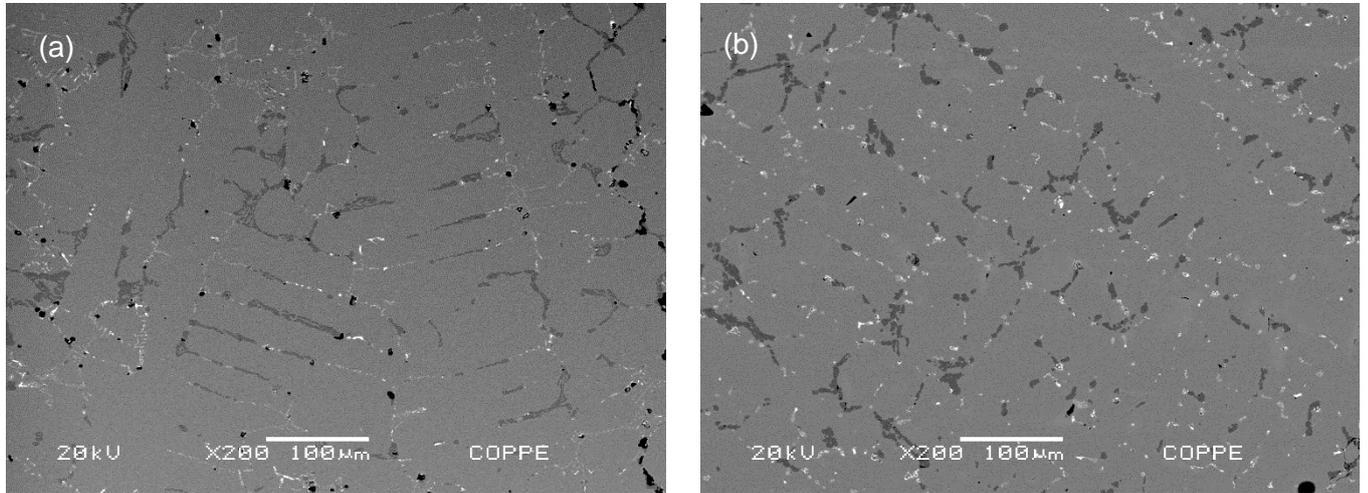


Figura 132: Imagens de MEV, modo de elétrons retroespalhados apresentando regiões a 5,0 cm acima da extremidade superior visível das trincas. (a) coluna E, amostra E4F3C e (b) coluna C, amostra C5D1C.

As trincas nas colunas D e E voltarão a ser abordadas mais adiante na discussão dos resultados no capítulo 5.

4.3. Tratamentos Térmicos de Simulação de Surto

É importante lembrar que os tratamentos térmicos (TT) simularam apenas os efeitos de um superaquecimento súbito localizado sobre a microestrutura do material, desprezando assim outras variáveis do processo, como a pressão interna sob a qual os tubos trabalham.

São apresentadas apenas imagens obtidas por MEV com sob dois aumentos, com o objetivo de caracterizar as fases presentes e identificar as semelhanças de morfologia observadas nas análises microestruturais das colunas nas diferentes cotas apresentadas na sessão 4.1. A condição inicial, amostra WB1 é vista na Figura 133. As amostras WB4A a C, anteriormente indicadas na Figura 59, tratadas respectivamente a 1200°C, 1250°C, 1275°C e 1300°C por 20 minutos são apresentadas nas Figuras seguintes.

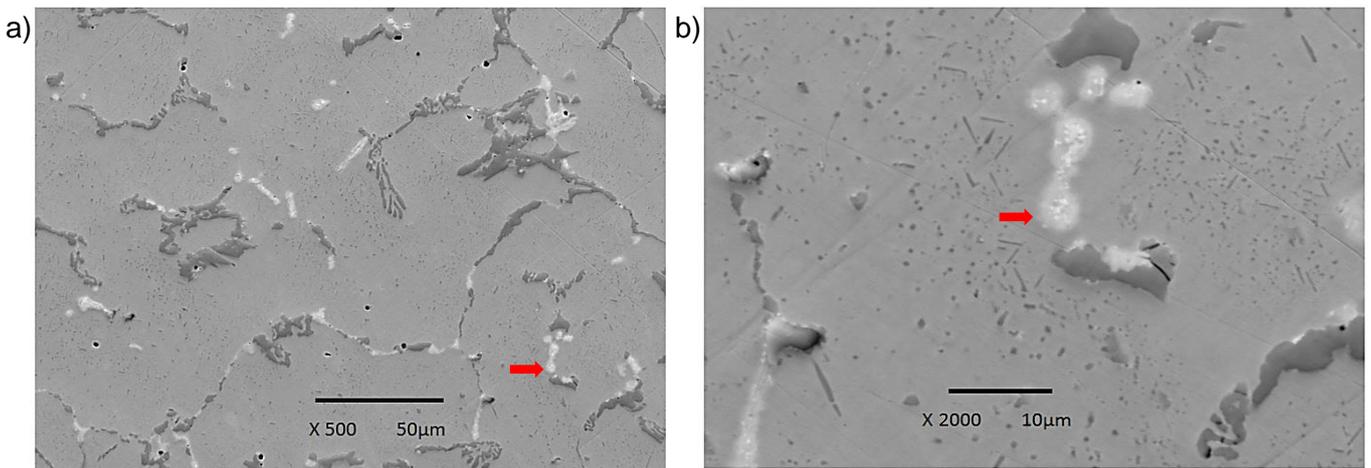


Figura 133: Amostra WB1, sem tratamento térmico. a) baixo aumento e b) aumento intermediário. Fotos cedidas por Matheus Campolina Mendes.

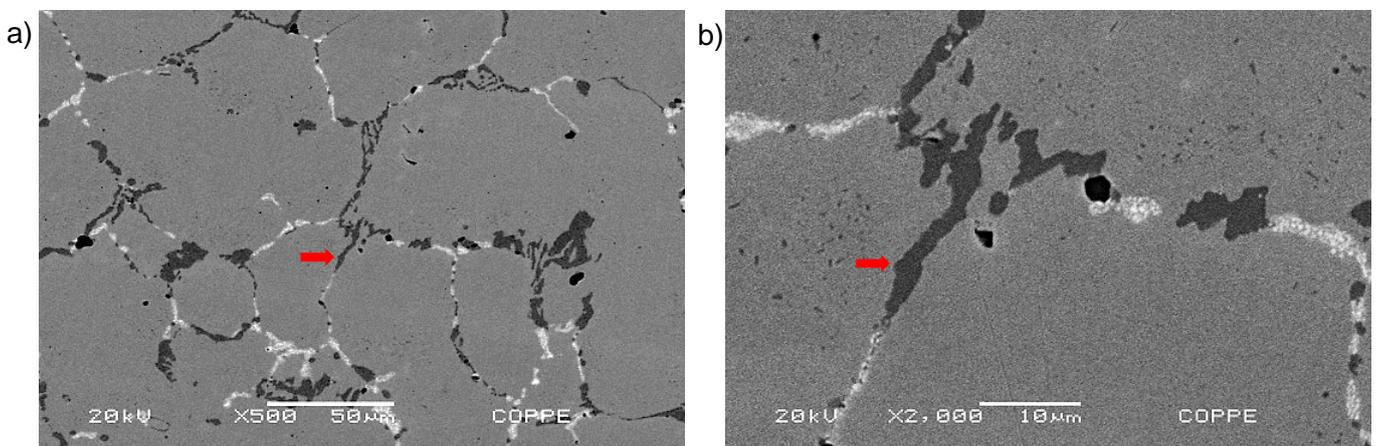


Figura 134: Amostra WB4A. Tratamento térmico a 1200°C por 20 minutos: a) baixo aumento e b) aumento intermediário.

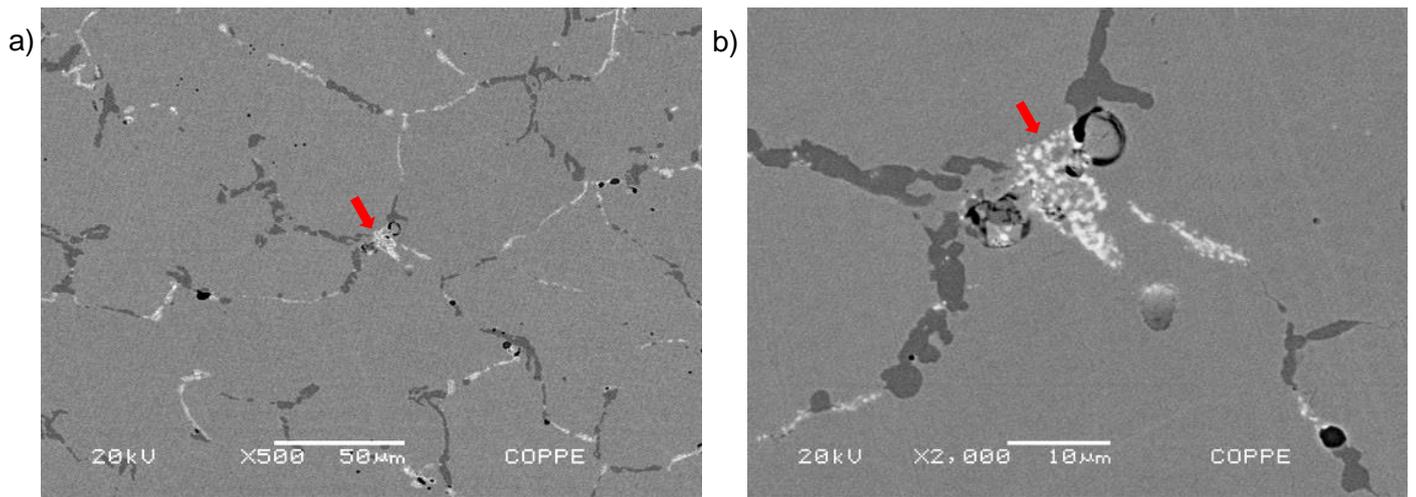


Figura 135: Amostra WB4B. TT a 1250°C por 20 minutos: a) baixo aumento e b) aumento intermediário.

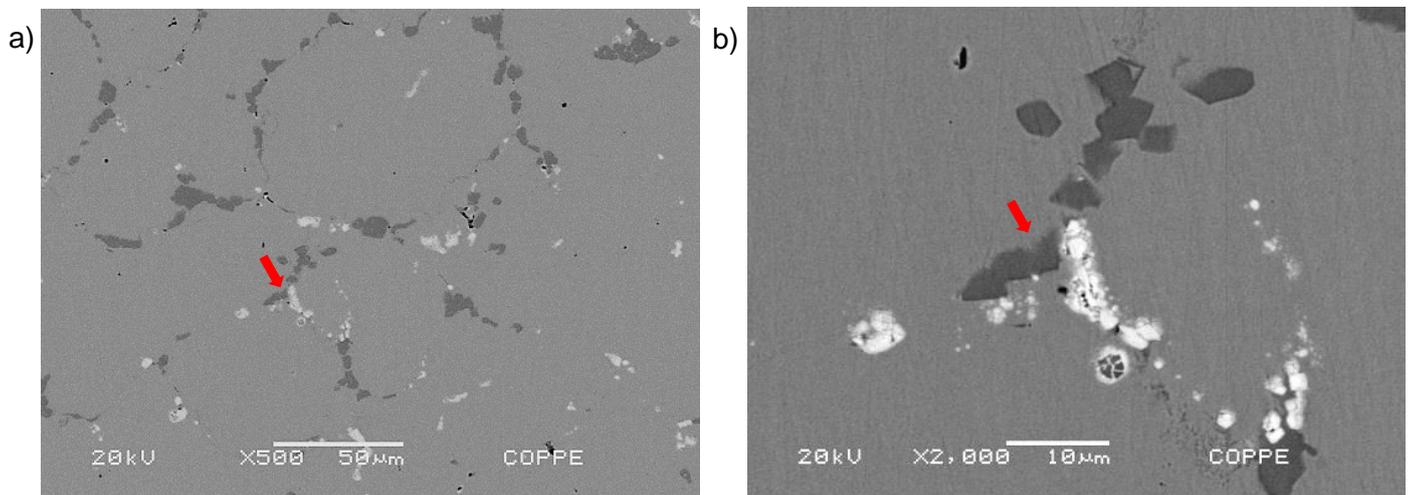


Figura 136: Amostra WB4C. TT a 1275°C por 20 minutos: a) baixo aumento e b) aumento intermediário.

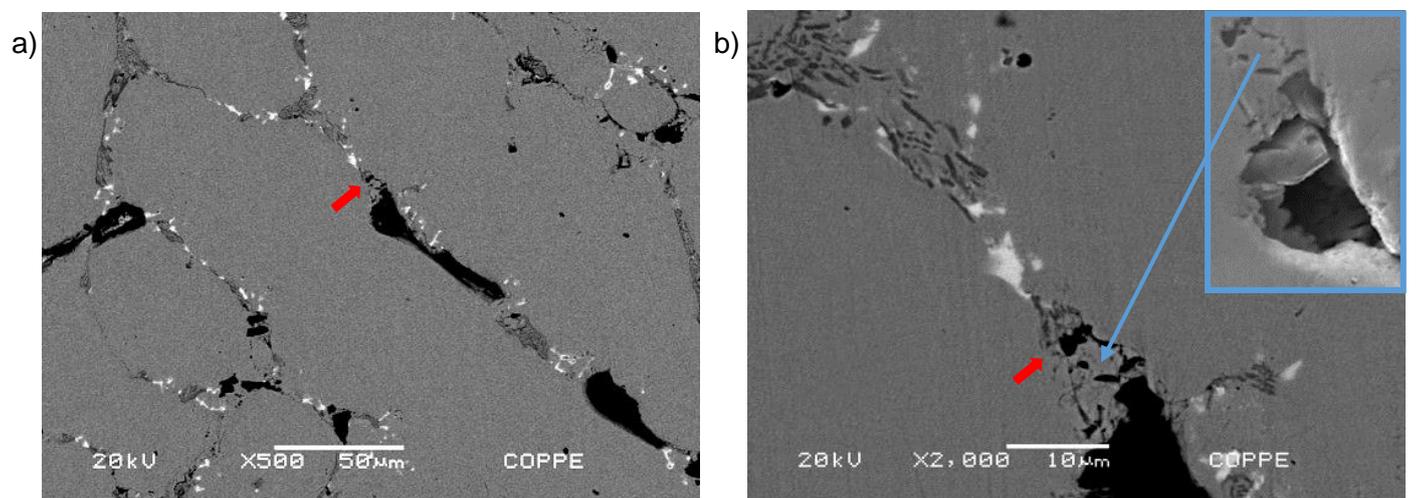


Figura 137: Amostra WB4D. TT a 1300°C por 20 minutos: a) baixo aumento e b) aumento intermediário.

Não foram observados em nenhuma das amostras das colunas D, C ou E:

- O coalescimento dos carbeto NbC observado na amostra tratada a 1275°C, mesmo nas regiões das trincas nas colunas, onde são atingidas as maiores temperaturas durante o surto.
- A extensa fragmentação da rede primária de carbeto Cr_{23}C_6 e vazios de fusão massivos presentes na amostra tratada a 1300°C.

Desta forma, a ocorrência de temperaturas acima de 1250°C foi descartada.

Os tratamentos a 1200 e 1250°C são abordados nas discussões do capítulo 5.

5. Discussão dos Resultados

Nas observações metalográficas feitas no capítulo anterior, tanto por MO quanto por MEV em baixos aumentos é possível observar a complexidade da microestrutura dendrítica de solidificação dos tubos. Dependendo da região analisada da amostra, pode-se observar uma rede de carbeto primária mais fragmentada ou mais contínua, bem como uma fração volumétrica muito variada destes nas regiões interdendríticas. Diante desses aspectos, a determinação de qualquer parâmetro microestrutural quantitativo para a liga torna-se impraticável.

Outro aspecto a ser considerado, é o fato de que a classificação dos estados de envelhecimento sob condições normais de serviço atualmente disponível baseia-se numa análise qualitativa das precipitações primárias e secundárias de carbeto de cromo para os aços HK, sem a adição de nióbio ou titânio. Assim, não contemplam mudanças morfológicas nos carbeto de nióbio que precipitam na região interdendrítica, que são mais estáveis ao coalescimento e instáveis frente à transformação *in situ* para fase G. Deve-se também levar em conta a dificuldade em se caracterizar a precipitação secundária através de observações por MEV, como se pode ver através da comparação entre as Figuras 72 e 74, tornando dessa forma as comparações diretas entre imagens feitas por MO e MEV pouco produtivas para esse fim. As observações em MEV por outro lado, contribuem decisivamente para a identificação das fases presentes na região interdendrítica, carbeto de Cr, carbeto de Nb e fase G.

Ao se avaliar as temperaturas às quais uma coluna de reforma foi exposta durante um surto de temperatura é importante determinar a extensão da região por este afetada. Os tratamentos térmicos de simulação de surto realizados no presente trabalho, visaram estabelecer as temperaturas atingidas durante o mesmo, por meio da comparação entre as morfologias das fases observadas nas amostras tratadas com as colunas estudadas na região do surto. A diferença na concentração de Nb entre a liga utilizada na simulação em relação às estudadas não afeta a evolução da morfologia dos carbeto NbC após esse ciclo, apenas na sua fração volumétrica.

Como exposto no capítulo 2, a vida em condições normais de serviço das colunas de reforma se exaure à medida que vazios de fluência, nucleados nos contornos dendríticos, se unem até a formação de trincas. Além da diferente escala de tempo, a formação de trincas por este processo em muito se difere do que ocorre durante um surto de temperatura. Nestes o aumento rápido e contínuo da temperatura na parede da coluna, devido à queda brusca ou interrupção da reação de catálise, leva a pressão interna a se aproximar do limite de escoamento do material, resultando em trincas

alinhadas com a direção longitudinal do tubo [57] que se propagam através da rede primária interdendrítica de carbetos de cromo [53,57]. Eventualmente nesses casos pode-se atingir condições de liquefação localizada no contorno da dendrita, como ficou evidenciado na temperatura mais alta dos tratamentos térmicos de simulação de surto.

Na cota 0,4 m, fora da câmara de irradiação, as microestruturas das três colunas apresentam apenas envelhecimento em serviço compatível com a temperatura dessa cota, não tendo sido afetadas pelo surto. Verifica-se isto pela a fina precipitação secundária observada nas colunas D e C, e ausente na E, Figura 64, sendo possível enquadrá-las no **Estado I** de envelhecimento. Essas características microestruturais pressupõem a operação em temperaturas **inferiores a 600°C**, fato corroborado pelos operadores do forno, que associam a essa região a temperatura de **500°C**. Os espectros EDS das amostras retiradas dessa cota, Figuras 68, 69 e 70 mostram apenas carbetos de cromo e de nióbio como as fases presentes.

Na cota 2,0 m mudanças microestruturais significativas são observadas. Verifica-se nas três colunas extensa precipitação secundária ao longo dos contornos dendríticos. Essa se dá diretamente adjacente aos carbetos de nióbio, mais escuros. No entorno dos carbetos de cromo, mais claros, há um perímetro livre de precipitação, devido à depleção de cromo nestas regiões, Figuras 72 e 73. Desta forma, a microestrutura apresenta envelhecimento em serviço condizente com o **Estado IV**, característico pela operação na faixa de temperaturas entre 800 e 900°C. Nas colunas C e D verifica-se extensa precipitação em forma de agulhas. Este tipo de estrutura em amostras sem adições de Ti, após envelhecimento nessa faixa de temperaturas, foi também observada por Soares [8] e de Almeida [9]. Esta morfologia é resultante do alinhamento diagonal da precipitação de pequenos cuboides de estequiometria $M_{23}C_6$ [8] e pode ocorrer devido a uma elevada razão Cr/C em solução sendo possivelmente prejudicial às propriedades mecânicas do material [8].

Nessa cota, por meio dos espectros de EDS detectou-se a presença de fase G nas colunas D e C, não microligadas com Ti. Cabe lembrar que de Almeida [9] encontrou precipitação de fase G e $M_{23}C_6$ apenas após um tratamento térmico a 900°C por 1000h em um aço HP não microligado com Ti. A concentração deste elemento na coluna E confere maior estabilidade microestrutural aos seus carbetos NbC frente à transformação para fase G. Isso explica a ausência desta fase na coluna E na cota 2,0 m. Mediante o exposto fica estabelecido que no advento do surto a temperatura atingida nessa cota foi **da ordem de 900°C**.

Cabe aqui citar um fato determinante em relação aos carbeto de nióbio e fase G observados nas colunas D e C por meio de MEV na cota 2,0 m. Estas duas fases apresentam-se em três formas distintas:

1. Precipitados formados apenas por carbeto de Nb, Figuras 78(a) e (b)
2. Precipitados formados por carbeto de Nb e fase G, nas quais a **transformação carbeto NbC→fase G foi parcial**, Figuras 77(a), (b) e (e)
3. Precipitados formados apenas por fase G, nos quais a **transformação carbeto NbC→fase G foi total**, Figuras 78(a) e (e).

Na cota 4,0 m, por meio das imagens de MO, observa-se que nas colunas D e C, não há indícios claros da precipitação secundária que era extensiva na cota 2,0 m, Figuras 72 e 73. Na coluna E, no entanto, a precipitação intradendrítica, apesar de em menor quantidade é mais coalescida, em relação à cota 2,0 m, Figuras 81 e 82. Nesta região observa-se a presença de pequenas partículas fragmentadas. **A mudança ocorrida nas microestruturas das colunas ao longo do intervalo de 2,0 m foi consequência da elevação da temperatura como efeito do surto.** Pode-se atribuir o Estado V de envelhecimento à **coluna E** e o Estado VI às colunas D e C que correspondem respectivamente às temperaturas de 900 e 1000°C.

A análise conjunta das imagens de MEV no modo de elétrons retroespalhados, Figuras 83, 84 e 85, e dos espectros EDS das fases presentes nas mesmas amostras, Figuras 86, 87 e 88 demonstra que nas três colunas houve uma reversão total da fase G para carbeto NbC. A observação do Diagrama de Precipitação Tempo Temperatura para os aços HP-Nb, Figura 33, indica que a temperatura subiu para além de 1000°C, levando as liga do campo onde as fases NbC, G e Cr₂₃C₆ coexistem para o um no qual apenas as fases NbC e Cr₂₃C₆ são estáveis. A elevação da temperatura leva à dissolução da fase G, formando uma região saturada em Nb. O rápido resfriamento resulta em uma elevada taxa de nucleação, isto explica a morfologia de pequenas partículas dos carbeto de nióbio reprecipitados. Nas colunas D e C verifica-se apenas a presença de carbeto NbC reprecipitados, indicando que no momento do surto havia apenas fase G nessas colunas. Na coluna E, alguma precipitação secundária grosseira ainda é vista e os carbeto de NbC primários massivos são observados com carbeto NbC reprecipitados em seu entorno, reforçando que o Ti confere maior estabilidade microestrutural aos NbC frente à transformação para fase G e que no momento do surto haviam carbeto de Nb não transformados para a fase G nessa coluna. Após o surto essas partículas permanecem com a mesma morfologia, enquanto a fase G presente sofre o mesmo processo descrito acima. Verifica-se também que a transformação fase

G→carbeto NbC ocorre de fora para dentro [9]. Os processos descritos acima são resumidos na Figura 138.

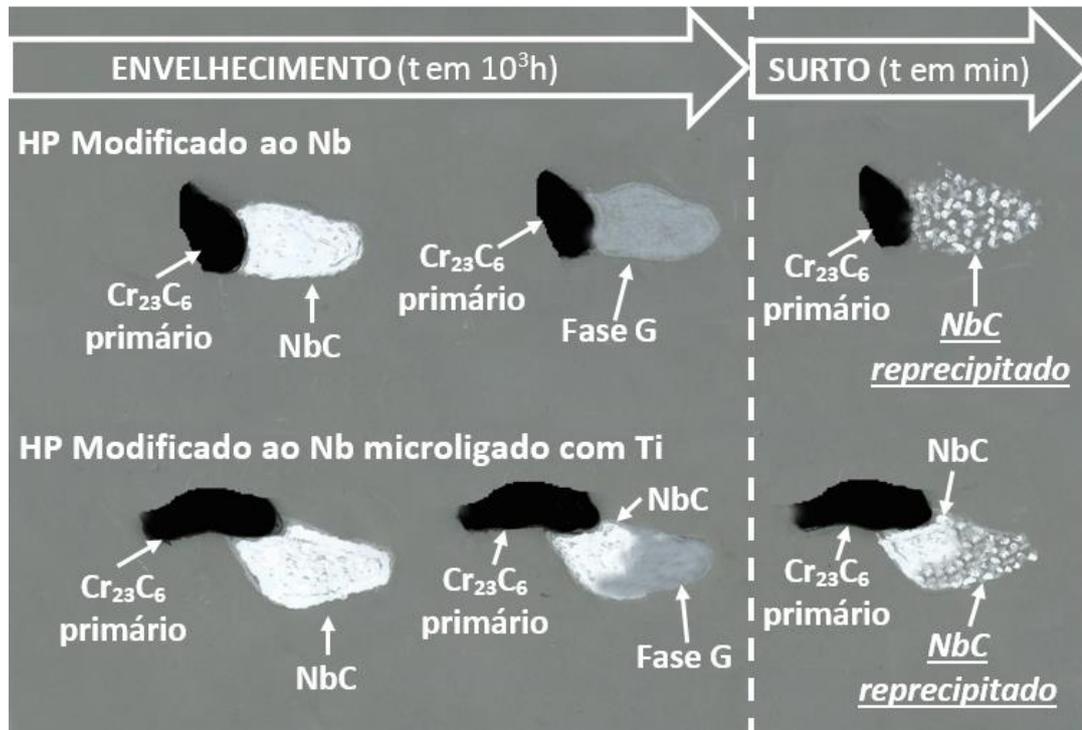


Figura 138: Transformação: carbeto NbC→fase G→ carbeto NbC reprecipitado em pequenas partículas em aços HP não microligados e microligados com Ti.

Observa-se nos tratamentos térmicos de simulação do surto os carbetos NbC com morfologia identificada como a de reprecipitação a partir de 1200°C, Figura 134. Nas colunas essa morfologia é identificada a partir da cota 4,0 m, Figuras 83 e 84. Estima-se assim que **na cota 4,0 m temperaturas da ordem de foram 1200°C atingidas.**

Na cota 4,0 m, as três colunas apresentavam vazios espaçados adjacentes aos carbetos NbC. Com diâmetros aproximados de 1,8 µm estes resultam da fusão localizada no contorno de dendritas.

Na cota 6,0 m, a 0,7 m acima da extremidade superior da trinca na coluna E, as imagens de MO das amostras das três colunas, Figuras 89, 90 e 91, evidenciam poucas mudanças nas morfologias dos carbetos primários de Cr. As matrizes das amostras D e C continuam livres de precipitação secundária. Nesta cota na coluna E, a extremidade superior de sua trinca está a 0,7 m abaixo, pode-se observar nela uma fina e homogênea precipitação intradendrítica. Ausente apenas do entorno da precipitação primária, esta

é bem distinta da precipitação grosseira vista a 2,0 m acima. Na coluna E também, os carbeto NbC apresentaram uma mudança significativa em sua morfologia ao longo do intervalo de 2,0 m. Estes passaram de uma morfologia alongada com o núcleo massivo cercado por pequenas partículas reprecipitadas, para lamelas que por vezes se organizam de forma paralela, Figuras 90 e 91 (pag.s 98 e 99).

Nas imagens de MEV, Figuras 92, 93 e 94, da cota 6,0 m pode-se verificar que nas três colunas os carbeto NbC apresentam morfologia associada à reprecipitação e que na coluna E, estas partículas se agrupam em lamelas diagonais. A ausência de carbeto NbC massivos na coluna E indicam que previamente ao surto todos haviam sido transformados em fase G e que portanto nessa cota a coluna operava a temperaturas superiores aos 1200°C. No campo observado são vistos vazios de liquefação nos contornos de dendritas de diâmetros aproximados de 2,0 a 5,0 µm que corroboram a afirmativa anterior. A última temperatura dos tratamentos térmicos de simulação do surto na qual se vê carbeto NbC com aspecto fragmentado característico da reprecipitação é 1250°C. Uma comparação entre as Figuras 93(f) e 135(b), que corresponde ao TT ao tratamento térmico de simulação do surto a 1250°C. Revelam em comum:

1. Ausência de precipitação secundária,
2. Vazios de fusão de diâmetros semelhantes e
3. Carbeto NbC reprecipitados com distribuição e tamanhos similares.

Com base no que foi exposto acima, estima-se para a cota **6,0 m** que o surto tenha provocado temperaturas da ordem de **1250°C**.

A trinca na coluna E tinha sua extremidade superior na cota 6,7 m e apresentava nessa região ampla quantidade de vazios, Figura 132(a). Esta se propagou através de carbeto de cromo parcialmente fundidos da rede primária, como exemplificado na Figura 128. A morfologia dos carbeto NbC em seu entorno, indica transformação parcial em fase G previamente ao surto e portanto temperatura de operação abaixo de 900°C.

Na **cota 8,0 m**, conforme exposto no início da sessão 4.1.5, a extremidade superior da trinca na coluna C encontrava-se a 0,40 m abaixo e na coluna E, a extremidade inferior da trinca localizava-se a 0,75 m acima.

As imagens de MO desta cota demonstram poucas mudanças em relação às da cota anterior. As matrizes das amostras das colunas D e C apresentam-se livres de precipitação, e sob os maiores aumentos percebe-se que os carbeto NbC são em sua

maioria aglomerados de partículas reprecipitadas, Figuras 98, 99 e 100. A coluna E ainda apresenta precipitação intradendrítica fina e homogeneamente distribuída.

As observações feitas por MEV revelam que na coluna C, em relação à cota 6,0 m, mais carbetos NbC se apresentam como partículas massivas com partículas reprecipitadas em seu entorno. Por motivos já citados, essas partículas antes do surto eram compostas por carbetos NbC parcialmente convertidos a fase G indicando que a coluna C operava a temperaturas dentro do campo de estabilidade da fase G, abaixo de 1000°C previamente ao surto. A menor quantidade de vazios observada nessa coluna se comparada às outras duas colunas na mesma cota, é outro indicativo de que esta operava a temperaturas inferiores às das colunas D e E antes do surto, Figuras 101 e 102. Os espectros EDS, Figuras 104, 105 e 106 indicam apenas a presença das fases carbetos de cromo e de nióbio. Cabe observar que nas colunas D e E, por vezes, grandes vazios formam-se na interface entre os carbetos de Nb e os de Cr, Figuras 93(f) e 102(f). Isto se deve aos diferentes pontos de fusão desses carbetos.

A trinca na coluna C tinha sua extremidade superior na cota 8,4 m. Diferentemente da trinca na coluna E, cuja extremidade inferior encontrava-se a 1,3 m acima, neste caso não se observa uma elevada concentração de vazios nesta região, Figura 132. De forma análoga à trinca da coluna E, esta também se propagou através de carbetos de cromo parcialmente fundidos da rede primária, Figura 128. Perez [57] cita que a fusão dos carbetos interdendríticos ocorre a **1250°C**. Essa temperatura pode ser usada então como referência para a cota 8,0 m. Carbetos NbC massivos adjacentes a carbetos NbC reprecipitados próximos à trinca, indicam operação abaixo de 900°C previamente ao surto, Figura 129. Desta forma constata-se que a presença das trincas está dissociada da concentração de vazios de fusão e que sua ocorrência se dá por um aquecimento extremamente localizado, podendo nesse caso estar ligada à posição das colunas em relação aos queimadores mais próximos.

Na cota 10,0 m as três colunas possuem microestruturas comparáveis às da cota 8,0 m como se pode observar pela comparação entre as micrografias apresentadas nas sessões 4.1.5 e 4.1.6. As fases presentes, de forma análoga são os carbetos de cromo e nióbio, como se pode verificar pelos espectros EDS para esta cota apresentados nas Figuras 113, 114 e 115. Esta semelhança em relação às microestruturas da cota anterior é importante à medida que ambas as trincas ocorreram no intervalo de 6,0 a 10,0 m.

Desta forma pode se estabelecer que o surto elevou a temperatura do forno a temperaturas da ordem de 1250°C no intervalo de 6,0 a 10,0 m.

As amostras retiradas da **cota 11,6 m** se encontravam a 0,40 m das extremidades inferiores das colunas.

As imagens de MO feitas das três colunas nessa cota, Figuras 116, 117 e 118, apresentam uma mudança acentuada em relação à cota anterior. Pela observação qualitativa da precipitação secundária pode-se enquadrá-las em um estado IV/V de envelhecimento associados à operação na faixa de temperaturas de 800 a 1000°C . Essa região encontrava-se claramente fora da influência do surto. Nas imagens de MEV pode-se observar a precipitação secundária nas amostras, Figuras 119 a 121. Nas colunas D e C observa-se nitidamente a presença de carbeto NbC/fase G, não tão óbvia na coluna E, Figura 121.

Os espectros EDS indicam claramente **a presença da fase G nas três colunas, Figuras 120(b), 121(c) e 122 (f)**. A transformação apenas parcial para a fase G verificada nas colunas e a morfologia não retransformada dos carbeto NbC indicam que nesta cota **a temperatura máxima foi de 900°C**, não tendo então, essa região sido exposta ao surto. Essa temperatura está de acordo com o intervalo estimado mediante a classificação dos estados de envelhecimento sob condições normais de serviço atualmente disponível.

6. Conclusões

Em condições normais de operação dos fornos, a temperaturas na faixa de 900°C, os carbetos NbC, ao envelhecerem em serviço sofrem a transformação: carbeto de nióbio → fase G. A extensão desta transformação está associada à adição de Ti como elemento microligado. Na liga HP com Ti, estudada no presente trabalho, devido ao efeito estabilizante desse elemento, essa transformação é apenas parcial, ao passo que nas ligas sem Ti a transformação é total.

Verificou-se que durante o surto as temperaturas atingidas, baseado na comparação com as microestruturas resultantes dos tratamentos térmico de simulação desse evento, são da ordem de 1250°C.

A fase G, estável em temperaturas em torno de 1000°C é inteiramente dissolvida. Os carbetos NbC, se presentes no momento do surto, no entanto, permanecem inalterados. Mediante o resfriamento, na região onde havia fase G que foi dissolvida, ocorre a reprecipitação dos carbetos NbC na morfologia de pequenas partículas.

Dessa forma, essa morfologia de carbetos NbC é o principal marcador microestrutural indicador da ocorrência do surto e, conseqüentemente caracteriza a região afetada e determina a sua extensão nas colunas do forno.

No surto a interrupção da reação de catálise leva ao aumento rápido e contínuo da temperatura na parede da coluna. Em função disto a pressão interna da coluna se aproxima do limite de escoamento do material, resultando em trincas alinhadas com a direção longitudinal do tubo, que se propagam através da rede primária interdendrítica de carbetos de cromo. Uma possível causa para a nucleação dessas trincas é a fusão localizada em contornos dendríticos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] FRANCISQUINI, D. R., G. GONÇALVES, A. ONÉLIA, A. SANTOS AND L. M. JORGE, "Desempenho de um reator integral de reforma a vapor de metano recheado com um catalisador industrial", **Acta Sci. Technol**, v. 27, n. 2, pp. 119-122, 2005.
- [2] ALVINO, A., D. LEGA, F. GIACOBBE, V. MAZZOCCHI AND A. RINALDI, "Damage characterization in two reformer heater tubes after nearly 10 years of service at different operative and maintenance condition", **Engineering Failure Analysis**, v. 17, n. 7-8, pp. 1526-1541, 2010.
- [3] DA SILVEIRA, T. L. AND I. LE MAY, "Effects of Metallographic Preparation Procedures on Creep Damage Assessment", **Materials Characterization**, v. 28, pp. 75-85, 1992.
- [4] SCHILLMOLLER, C. M., "HP Modified Furnace Tubes for Steam Reformers and Steam Crackers", **NiDi Technical Series n. 10058**, Nickel Development Institute, 1992.
- [5] VOICU, R., J. LACAZE, E. ANDRIEU, D. POQUILLON AND J. FURTADO, "Creep and tensile behaviour of austenitic Fe–Cr–Ni stainless steels", **Materials Science and Engineering: A**, v. 510-511, pp. 185-189, 2009.
- [6] BARBABELA, G. D., L. H. DE ALMEIDA, T. L. DA SILVEIRA AND I. LE MAY, "Role of Nb in Modifying the Microstructure of Heat-resistant Cast HP Steel", **Materials Characterization**, v. 26, pp. 193-197, 1991.
- [7] HOU, W. AND R. W. K. HONEYCOMBE, "Structure of centrifugally cast austenitic stainless steel: Part 2, Effects of Nb, Ti and Zr", **Materials Science Technology**, v. 1, pp. 390-397, 1985.
- [8] DE ALMEIDA SOARES, G. D., L. H. DE ALMEIDA, T. L. DA SILVEIRA AND I. LE MAY, "Niobium Additions in HP Heat-Resistant Cast Stainless Steels", **Materials Characterization**, v. 29, pp. 387-396, 1992.
- [9] DE ALMEIDA, L. H., A. F. RIBEIRO AND I. LE MAY, "Microstructural characterization of modified 25Cr–35Ni centrifugally cast steel furnace tubes", **Materials Characterization**, v. 49, n. 3, pp. 219-229, 2003.
- [10] ASM, **Metals Handbook Volume 1, Properties and Selection: Irons, Steels, and High Performance Alloys**, 1990.
- [11] THE INTERNATIONAL NICKEL COMPANY, I., **Cast Heat-Resistant Alloys**, 1974.
- [12] DAVIS, J. R., **ASM International, Alloy Digest Sourcebook: Stainless Steels**, 2000.
- [13] AMERICA, S. F. S. O. , **Steel Castings Handbook**, High Alloy Data Sheets Heat Series, S. F. S. o. America, Supplement 9, 2004.
- [14] SALARI, D., M. R. SHOJA, A. NIAEI AND R. NABAVI, "Coke Formation Reduction in the Steam Cracking of Naphtha on Industrial Alloy Steels Using Sulfur-Based Inhibitors", **International Journal of Chemical Reactor Engineering** , v. 8, article A130, 2010.
- [15] WANG, F. AND D. O. NORTHWOOD, "The Effect of Carbon Content on the Microstructure of an Experimental Heat-Resistant Steel", **Materials Characterization**, v. 31, pp. 3-10, 1993.

- [16] BORGES, R. M. T. AND L. H. DE ALMEIDA, "Microstructure of a centrifugally cast modified-HP steel tube with yttrium additions", **Acta Microsc**, suppl A, n. 8, pp. 251-252, 1999.
- [17] NUNES, F. C., J. DILLE, J. L. DELPLANCKE AND L. H. DE ALMEIDA, "Yttrium addition to heat-resistant cast stainless steel", **Scripta Materialia**, v. 54, n. 9, pp. 1553-1556, 2006.
- [18] TILLACK, D. AND J. GUTHRIE, "Wrought and Cast Heat Resistant Stainless Steels Nickel Alloys for the Refining Petrochemical Industrie", Nickel Development Institute.
- [19] KENIK, E., "Structure and phase stability in a cast modified-HP austenite after long-term ageing", **Scripta Materialia**, v. 49, n. 2, pp. 117-122, 2003.
- [20] CASTRO, C. AND CADENET, J.J., **Welding Metallurgy of Stainless and Heat-Resisting Steels**. Cambridge, UK, Cambridge University Press, 1975.
- [21] PONT DE L'ARCHE, J. T. AND M. H. CUSTINES, **United States Patent 4063934**, 1977.
- [22] IBAÑEZ, R. A. P., G. D. DE ALMEIDA SOARES, L. H. DE ALMEIDA AND I. LE MAY, "Effects of Si Content on the Microstructure of Modified-HP Austenitic Steels". **Materials Characterization**, v. 30, pp. 243-249, 1993.
- [23] SOURMAIL, T., "Literature Review - Precipitation in creep resistant austenitic stainless steels", **Materials Science and Technology**, v. 17, 2001.
- [24] BARBABELA, G. D., L. H. DE ALMEIDA AND T. L. SILVEIRA, "Influência de Elementos Residuais e de Adição no Desempenho de Aços Inoxidáveis Fundidos Utilizados na Indústria Petroquímica", **Anais do 16º Semin. Insp. Equip. IBP**, Belo Horizonte, 1988.
- [25] NXI, W. D., K. S. YU AND J. S. WANG, "The Effects of Segregation on the Kinetics of Intergranular Cavity Growth under Creep Conditions", **Metallurgical and Materials Transactions**, v. 14, A, pp. 563-570, 1983.
- [26] SIMS, C. T. AND W. C. HANGEL, **The Superalloys**. New York, John Wiley & Sons, 1972.
- [27] GIBBONS, T. B., "Some Effects of Trace Elements in Reducing Creep Performance of High-Strength Superalloys", **Materials Science and Technology**, v. 1, december, pp. 1033-1039, 1985.
- [28] SHINODA, T. E. A., "Improvement of High Temperature Strength of 18-10 Mo (AISI 316H) Austenitic Steel", **Mechanical Behavior of Materials**, v. III, pp. 181-190, 1972.
- [29] TANAKA, R., T. SHINODA AND Y. TOBE, "Development of Austenitic Heat Resistant Steel Containing a High Concentration of Nitrogen", **Mechanical Behavior of Materials**, v. III, pp. 191-199, 1972.
- [30] YU, M. AND R. SANDRSTON, "Influence of Carbon and Nitrogen Content on the Creep Properties of Austenitic Stainless Steel 253MA", **Scandinavian Journal of Metallurgy**, v. 17, pp. 156-167, 1988.

- [31] WHITE, C. L. AND W. LOSH, "Concerning the Mass Transport Mechanisms for Sulfur and Antimony Segregation External Free Surfaces in Ni-1 wt% Sb", **Scr. Metall**, v. 19, pp. 665-668, 1985.
- [32] SCHNEIBEL, J. H., C. L. WHITE AND M. H. YOO, "On the Improvement of Creep Strength and Ductility of Ni-20 pct Cr by Small Zirconium Additions", **Metallurgical and Materials Transactions**, v. 16, pp. 651-660, 1985.
- [33] WHITE, C. L., J. L. SCHNEIBEL AND M. H. YOO, "Sulfur and Antimony Segregation to Creep Cavity Surfaces in Ni and in a FCC Fe-Ni-Cr Alloy", **Proc. Conf. On Creep and Fracture of Engineering Materials and Structure, Sanswea**, pp. 347-358, 1984.
- [34] HERITIER, B. AND P. MAITPIERRE, "Influence of Residual Elements on the Properties of Stainless Steels", **Proceedings of Conference on Inclusions and Residuals in Steels, Ottawa**, pp. 395-415, 1985.
- [35] HOLT, R. T., "Trace Elements and Residual Elements in Superalloys", **AGARD (NATO), (CP356), apr. 84**, 1984.
- [36] BARBABELA, G. D., L. H. DE ALMEIDA AND T. L. SILVEIRA, "Influência de Elementos Residuais e de Adição no Desempenho de Aços Inoxidáveis Fundidos Utilizados na Indústria Petroquímica", **Anais do 16º Semin. Insp. Equip. IBP**, Belo Horizonte, pp. 150-164, 1988.
- [37] TILLACK, D., GUTHRIE, J., **Wrought and Cast Stainless Steels, Nickel Alloys for the Refining Petrochemical Industries**, Nickel Development Institute.
- [38] DE ALMEIDA, L. H., F. C. FERRAZ AND I. LE MAY. "Microstructural Characterization and Geometrical Analysis of Welded Joints of High Temperature Stainless Steel Tubes." **Microstructural Science**, v. 24, pp. 193-198, 1996.
- [39] LIU, C. J. AND Y. CHEN, "Variations of the microstructure and mechanical properties of HP40Nb hydrogen reformer tube with time at elevated temperature", **Materials & Design**, v. 32, n. 4, pp. 2507-2512, 2011.
- [40] LAIGO, J., F. CHRISTIEN, R. LE GALL, F. TANCRET AND J. FURTADO, "SEM, EDS, EPMA-WDS and EBSD characterization of carbides in HP type heat resistant alloys", **Materials Characterization**, v. 59, n. 11, pp. 1580-1586, 2008.
- [41] SWAMINATHAN, J., P. PRASAD, M. K. GUNJAN, K. GUGLOTH, P. K. ROY, R. SINGH AND R. GHOSH, "Mechanical strength and microstructural observations for remaining life assessment of service exposed 24Ni-24Cr-1.5Nb cast austenitic steel reformer tubes", **Engineering Failure Analysis**, v. 15, n. 6, pp. 723-735, 2008.
- [42] SHI, S. AND J. C. LIPPOLD, "Microstructure evolution during service exposure of two cast, heat-resisting stainless steels — HP-Nb modified and 20-32Nb", **Materials Characterization** v. 59, n. 8, pp. 1029-1040, 2008.
- [43] VOICU, R., E. ANDRIEU, D. POQUILLON, J. FURTADO AND J. LACAZE, "Microstructure evolution of HP40-Nb alloys during aging under air at 1000 °C", **Materials Characterization**, v. 60, n. 9, pp. 1020-1027, 2009.

- [44] ZAGHLOUL, B., T. SHINODA AND R. TANAKA, "On the Strengthening of the Centrifugally Cast Hk40 Tube (Nb e Ti)", **Superalloys**, pp. 265-274, 1976.
- [45] HOFFMAN, J. J., "Development of an Atlas of Microstructures for the Latest Heat-Resistant Cast Alloys", **Corrosion 2007 Conference & Expo, Paper No. 07425**, NACE International, 2007.
- [46] WANG, W. Z., F. Z. XUAN, Z. D. WANG, B. WANG AND C. J. LIU, "Effect of overheating temperature on the microstructure and creep behavior of HP40Nb alloy", *Materials & Design*, v. 32, n. 7, pp. 4010-4016, 2011.
- [47] BUCHANAN, K. G. AND M. V. KRAL., "Crystallography and Morphology of Niobium Carbide in As-Cast HP-Niobium Reformer Tubes", **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 43, n. 6, pp. 1760-1769, 2014.
- [48] BUCHANAN, K. G., M. V. KRAL AND C. M. BISHOP, "Crystallography and Morphology of MC Carbides in Niobium-Titanium Modified As-Cast HP Alloys", **Metallurgical and Materials Transactions**, v. 45 A, pp. 3373-3385, 2014.
- [49] LAIGO, J., F. TANCRET, R. LE GALL AND J. FURTADO, "EBSD Phase Identification And Modeling Of Precipitate Formation In HP Alloys", **Advanced Materials Research**, v. 15-17, pp. 702-707, 2007.
- [50] PIEKARSKI, B., "Effect of Nb and Ti additions on microstructure, and identification of precipitates in stabilized Ni-Cr cast austenitic steels", **Materials Characterization**, v. 47, n. 3-4, pp. 181-186, 2001.
- [51] LE MAY, I., T. L. DA SILVEIRA AND C. H. VIANNA, "Criteria for the Evaluation of Damage and Remaining Life in Reformer Furnace Tubes", **International Journal of Pressure Vessels and Piping**, v. 66, pp. 233-241, 1996.
- [52] DA SILVEIRA, T. L. AND I. LE MAY, "Reformer Furnaces: Materials, Damage Mechanisms, and Assessment", **The Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 31, n. 2C, pp. 99-119, 2006.
- [53] SWAMINATHAN, J., K. GUGULOTH, M. GUNJAN, P. ROY AND R. GHOSH, "Failure analysis and remaining life assessment of service exposed primary reformer heater tubes", **Engineering Failure Analysis**, v. 15, n. 4, pp. 311-331, 2008.
- [54] LEE, J. H., W. J. YANG, W. D. YOO AND K. S. CHO, "Microstructural and mechanical property changes in HK40 reformer tubes after long term use", **Engineering Failure Analysis**, v. 16, n. 6, pp. 1883-1888, 2009.
- [55] MOSTAFAEI, M., M. SHAMANIAN, H. PURMOHAMAD, M. AMINI AND A. SAATCHI, "Microstructural degradation of two cast heat resistant reformer tubes after long term service exposure", **Engineering Failure Analysis**, v. 18, n. 1, pp. 164-171, 2011.
- [56] RAY, A. K., S. KUMAR, G. KRISHNA, M. GUNJAN, B. GOSWAMI AND S. C. BOSE, "Microstructural studies and remnant life assessment of eleven years service exposed reformer tube", **Materials Science and Engineering: A**, v. 529, pp. 102-112, 2011.

- 57] PEREZ, I. U., L. N. JÚNIOR, L. DE OLIVEIRA BUENO, L. H. DE ALMEIDA AND T. F. DA SILVEIRA, "Short Duration Overheating in a Steam Reformer: Consequences to the Catalyst Tubes", **Journal of Failure Analysis and Prevention**, v. 13, n. 6, pp. 779-786, 2013.
- [58] SILVEIRA, T. F. AND I. LE MAY, "Damage Assesment and Integrity in High Temperature Plant." **Proceedings of the Fith International Conference on Creep of Materials**, pp. 18-21, 1992.
- [59] JONES, D. R. H. "Creep failures of overheated boiler, superheater and reformer tubes." **Engineering Failure Analysis**, v. 11, n. 6, pp. 873-893, 2004.
- [60] PADILHA, A., GUEDES, L., **Aços Inoxidáveis Austeníticos: Microestrutura e Propriedades**. Ed. Hemus, 1994.
- [61] LE MAY, I., T. F. SILVEIRA AND S. K. P. CHEUNG-MAK, "Uncertainties in the evaluation of high temperature damage in power stations and petrochemical plant", **International Journal of Pressure Vessels and Piping**, v. 59, pp. 335-343, 1994.
- [62] SERFATY, R., **O Papel da Combustão na Área de Refino e Petroquímica da Petrobrás**. 2007.
- [63] RAY, A. K., S. K. SINHA, Y. N. TIWARI, J. SWAMINATHAN, G. DAS, S. CHAUDHURI AND R. SINGH, "Analysis of failed reformer tubes", **Engineering Failure Analysis**, v. 10, n. 3, pp. 351-362, 2003.
- [64] BUENO, L. O., "Creep Behaviour of 2.25Cr-1Mo Steel - An Equivalence between Hot Tensile and Creep Testing Data", **ECCC Creep Conference, London. Proc: Creep & Fracture in High Temperature Components - Design & Life Assessment Issues**, pp. 969-980, 2005.
- [65] YAGI, K., "Acquisition of long-term creep data and knowledge for new applications", **International Journal of Pressure Vessels and Piping**, v. 85, pp. 22-29, 2008.
- [66] DIMAS , A. P. AND W. C. DO NASCIMENTO, "Registro de Inspeção de Recebimento de Amostras de Tubo de Reforma Desativados Procedentes da Unidade U-1620", Fundação Coppetec, 2014.
- [67] SCHMIDT AND CLEMENS, **Centralloy 4852 Schmidt & Clemens Data Sheet**. Lindlar, Germany, 2001.