**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS**

CELSO DONIZETTI DE SOUZA FILHO

**Microadição de ítrio na liga de aço inoxidável HPNb-MA fundida por
centrifugação horizontal.**

**São Carlos
2018**

CELSO DONIZETTI DE SOUZA FILHO

**Microadição de ítrio na liga de aço inoxidável HPNb-MA fundida por
centrifugação horizontal.**

Versão Corrigida

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador: Tito José Bonagamba

**São Carlos
2018**

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

SSS392
mm Souza Filho, Celso Donizetti
Microadição de ítrio na liga de aço inoxidável
HPNb-MA fundida por centrifugação horizontal / Celso
Donizetti Souza Filho; orientador Tito José Bonagamba.
São Carlos, 2018.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais e Área de
Concentração em Desenvolvimento, Caracterização e
Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São
Carlos da Universidade de São Paulo, 2018.

1. Liga HP modificada. 2. Tubos fundidos por
centrifugação. 3. Ítrio. 4. Carburização. 5.
Centrifugação. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Bacharel **CELSO DONIZETTI DE SOUZA FILHO**.

Título da tese: "Microadição de lítio na liga de aço inoxidável HPNb-MA fundida por centrifugação horizontal".

Data da defesa: 21/09/2018.

Comissão Julgadora:

Prof. Titular **Tito José Bonagamba**
(Orientador)

(Instituto de Física de São Carlos/IFSC)

Prof. Associado **Marcelo Falcão de Oliveira**
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Prof. Dr. **Conrado Ramos Moreira Afonso**
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

Prof. Titular **Fernando José Gomes Landgraf**
(Escola Politécnica/EP-USP)

Prof. Dr. **Sydney Ferreira Santos**
(Universidade Federal do ABC/UFABC)

Resultado:

Aprovado

Aprovado

APROVADO

Aprovado

Aprovado

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais:

Prof. Associado **Rafael Salomão**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Associado **Luís Fernando Costa Alberto**

Aos meus pais, por sempre terem acreditado em mim, à minha esposa, por toda a persistência em me manter no caminho e, à minha filha, por todo o amor e alegria.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Tito José Bonagamba, pela atenção e apoio durante o processo de definição e orientação, além de toda paciência, persistência, insistência e perseverança.

À Escola de Engenharia de São Carlos, pela oportunidade de realização do curso de doutorado.

À Engemasa Engenharia e Materiais Ltda. e todos os seus colaboradores que tornaram esse projeto possível. Em especial, aos senhores Miguel E. Avellar e Paulo Roberto Altomani, pela oportunidade de trabalho e crescimento, tanto pelo lado profissional como pessoal.

Aos meus amigos André A. A. Vilar, Antonio Belforte Lavacca, Antonio Rafael de Andrade, Chan Chao Xin, Daniel Guarnieri e Danilo Durigan, sempre dispostos a compartilhar conhecimento e por todo o apoio, dentro e fora do trabalho. Os dias turbulentos ficam mais fáceis com o apoio de vocês.

Ao pessoal que me acompanha (e acompanhou) no Laboratório de Pesquisas e Desenvolvimento de Processos da Engemasa, entre eles Allan Miranda, Beatriz Tirich, Caio Turssi, Carlos Atássio, Cleiton Camacho, Daniele Alves, Daniele Brito, Diego Phillemon, Gumercindo Zaccaro, Juliana Barboza, Lívea Zanon, Luiz Bonazzi, Marcos Araújo, Osmar Martinelli, Priscila Guilherme, João Guilherme Dessi e tantos outros que não puderam ser citados aqui, mas que me ajudaram a completar e finalizar todo um ciclo de vida e pesquisa. Amizades que não mudam ou acabam com o passar dos tempos.

Ao seletivo grupo de amigos que me acompanham desde a adolescência, entre eles Diego Cogo, Luiz Fernando Libório e Thiago Pieretti. A trajetória foi longa até aqui, e continuará sendo longa por muito tempo.

Ao pessoal do IFSC, em especial ao Professor Dr. Milton Ferreira de Souza – meu primeiro orientador na graduação, e a todo o grupo LEAR (Laboratório de Espectroscopia de Alta Resolução por Ressonância Magnética), Mariane Andreeta e Filipi N. Silva. Você sai da física, mas a física não sai de você.

À toda a minha família, base e suporte desde a infância, moldando e forjando meu caráter, além de me ajudarem e apoiarem em todos os sentidos.

Aos meus pais, amigos e educadores, sempre me apoiando e, na maioria das vezes, acreditando mais em mim do que eu mesmo acreditava.

À minha esposa e minha filha, me ensinando o significado de companheirismo, amor, carinho e amizade. Minha vida, ao lado de vocês, se tornou mais completa e alegre. Não há como expressar em palavras o que sinto por vocês.

Enfim, a todos que de uma forma ou outra estiveram envolvidos na realização desde trabalho e na participação desta etapa da minha vida, os meus sinceros agradecimentos.

Muito obrigada a todos!

“I know I was born and I know that I’ll die

The in between is mine.

I am mine.”

Eddie Vedder

RESUMO

SOUZA FILHO, C. D. **Microadição de ítrio na liga de aço inoxidável HPNb-MA fundida por centrifugação horizontal**. 258p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

Materiais empregados em polos petroquímicos têm sofrido exigências cada vez mais criteriosas em relação às suas condições de trabalho e desempenho em campo e, atualmente, a liga metálica mais utilizada para a confecção de tubos centrifugados para aplicação nesses locais de trabalho é a liga de aço inoxidável HP modificada com microadições (HPNb-MA). Esses materiais, cuja microestrutura na condição bruta de fundição é composta por uma matriz austenítica com carbonetos de cromo e nióbio nos contornos dos grãos e que apresentam propriedades paramagnéticas em temperatura ambiente, são empregados em polos petroquímicos por apresentarem excelentes propriedades mecânicas em temperaturas elevadas, além de considerável resistência à carburização e perda de massa por oxidação. Visando melhores desempenhos e maiores durabilidades, as microadições são realizadas de maneira intencional e controlada durante o processo de centrifugação. Entre elas, os elementos pertencentes às terras raras têm apresentado resultados satisfatórios em relação às melhorias em propriedades mecânicas em temperatura ambiente e em temperaturas elevadas. O presente trabalho busca padronizar a microadição de ítrio e titânio na liga em estudo, realizando comparações com um material similar cuja composição química se diferencia apenas pela não adição de terras raras durante a confecção dos tubos. Análises comparativas e estatísticas foram realizadas com o intuito de se determinar qual amostra obteria o melhor desempenho em campo. Como parâmetros, foram adotados ensaios de análise química, propriedades mecânicas em temperatura ambiente e temperaturas elevadas, ruptura por fluência, macrografia, microscopia eletrônica de varredura, raios-X, MET, carburização e oxidação. Em paralelo, foi desenvolvido um equipamento capaz de quantificar o nível de carburização dos materiais em estudo em função de alterações das propriedades ferromagnéticas dessas ligas metálicas quando expostas a ambientes carburizantes e com elevadas temperaturas, utilizando para isso, resultados obtidos a partir de simulações laboratoriais e amostras obtidas diretamente de fornos de pirólise.

Palavras-chave: Liga HP modificada. Tubos fundidos por centrifugação. Ítrio. Carburização.

ABSTRACT

SOUZA FILHO, C. D. Microadição de ítrio na liga de aço inoxidável HPNb-MA fundida por centrifugação horizontal. 258p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

Materials used in petrochemical poles have undergone increasingly demanding requirements regarding their working conditions and performance in the field. Today, the most used metal alloy for the manufacture of centrifugally cast tubes applied in these work places is the HP stainless steel alloy, modified with micro-addition (HPNb-MA). These materials, which microstructure in as-cast condition is made of an austenitic array of chromium and niobium carbides contouring the grains, exhibit paramagnetic properties at room temperature. They are employed in the petrochemical poles because of its excellent mechanical properties at elevated temperatures, in addition to considerable resistance to carburization and mass loss by oxidation. Aiming for a better performance and longer durability, the micro-addition is carried out in an intentional and controlled way during the centrifugation process. Between them, the elements belonging to rare earths have presented satisfactory results regarding to improvements in its mechanical properties at room temperature and at elevated temperatures. The present work seeks to standardize the micro-addition process of yttrium and titanium in the alloy under study, making comparisons with a similar material which chemical composition differs only by not adding rare earths during the tubes manufacture. Comparative and statistics analysis were carried out with the intent of determining which sample would attain the best performance in the field. Chemical analysis tests, mechanical properties at room temperature and at elevated temperatures, creep rupture, macrography, scanning electron microscopy, X-ray, TEM, carburization and oxidation were adopted as parameters. In parallel, an equipment capable of quantifying the carburization level of the materials under study was developed. These levels are measured in function of changes in the ferromagnetic properties of these metallic alloys when exposed to carburizing and high temperature environments. The equipment makes use of results obtained from laboratory simulations and samples obtained directly from pyrolysis furnaces.

Keywords: HP modified alloy. Centrifugally cast tubes. Yttrium. Carburization.

SUMÁRIO

1. Introdução e motivação histórica	17
2. Revisão bibliográfica.	19
2.1 Processo de fundição por centrifugação.	19
2.1.1 Fundição por centrifugação horizontal – Parâmetros importantes.....	23
2.1.2 Solidificação em molde metálico.	26
2.2. Aços resistentes ao calor.	34
2.2. Tipos de aço inoxidável.	31
2.2.1 Liga de aço inoxidável HP modificada com microadições.	41
2.2.1 Ligas Ferro-Cromo.	39
2.2.2. Ligas Ferro-Cromo-Níquel.	40
2.2.3. Ligas Ferro-Níquel-Cromo.	40
2.3 Influência dos elementos de liga no aço inoxidável HP modificado microligado.....	45
2.4 Carburização.....	49
2.4.1. Difusão em ligas de aço inoxidável.....	50
2.4.1.1. Erosão metálica (<i>metal dusting</i>).....	54
2.4.1.2. Carburização: Princípios básicos e alterações microestruturais.	56
2.4.1.2.1. Carbonetos.	63
3. Materiais e métodos.....	80
3.1 Fundição por centrifugação.....	80
3.2 Análise química comparativa	83
3.3 – Macroestrutura	84
3.4 Microestrutura.....	85
3.4.1 Microscopia eletrônica de varredura, Espectroscopia de energia dispersiva e mapeamento atômico por raios-X	86
3.4.2 Difração por raios-X.....	87
3.5 Propriedades mecânicas.....	87
3.5.1 Propriedades mecânicas em temperatura ambiente	87
3.5.2 – Propriedades mecânicas em temperaturas elevadas	90
3.6 – Ensaio de ruptura por fluência	93
3.7 Dilatometria	96
3.7.1 Análise de precipitação e/ou formação de fases.	97
3.8 Resistência a oxidação	98
3.9 Resistência a carburização.....	101
3.9.1 Microscopia eletrônica de transmissão (MET) em amostras carburizadas.	105
4. Resultados	107
4.1 Análise química comparativa	107
4.2 Macroestrutura	112
4.3 – Microestrutura.....	114
4.3.1 – Microscopia eletrônica de varredura.....	115
4.3.1.1 – E25Cr35NiNb-Ti – Bruta de fundição.....	115
4.3.1.2 – E25Cr35NiNb-RE – Bruta de fundição	124
4.3.1.3 – E25Cr35NiNb-Ti – Envelhecida.....	132
4.3.1.4 – E25Cr35NiNb-RE – Envelhecida.....	140
4.3.1.5 – Cálculo da área superficial de carbonetos primários e secundários.....	147
4.3.2 – Difração por raios-X.....	150
4.3.2.1 – Amostras brutas de fundição.....	150
4.3.2.2 – Amostras carburizadas – Temperatura de 1150°C, 25 ciclos de 20 horas.....	152
4.4 – Propriedades mecânicas.....	154

4.4.1 – Propriedades mecânicas em temperatura ambiente	154
4.4.2 – Propriedades mecânicas em temperaturas elevadas.....	157
4.5 – Ensaio de ruptura por fluência	162
4.5.1 - Determinação constante C	166
4.5.2 - Cálculo das curvas de ruptura por fluência	170
4.5.3 - Comparação entre resultados – Análises de Isotermas	172
4.6 – Dilatometria	177
4.6.1 – Análise de precipitação e/ou formação de fases.	181
4.6.1.1 – Envelhecimento a 700°C por 30 minutos.	182
4.6.1.2 – Envelhecimento a 840°C por 30 minutos.	191
4.6.1.3 – Envelhecimento a 980°C por 30 minutos.	200
4.7 – Resistência a oxidação	209
4.7.1 – Resistência a oxidação – Microscopia eletrônica de varredura	222
4.8 – Resistência a carburização	230
4.9. Microscopia eletrônica de transmissão	247
5. Conclusão e propostas futuras de trabalho	249
Referências.....	253

1. Introdução e motivação histórica

Em meados de 2009, a empresa Engemasa Engenharia e Materiais Ltda. recebeu de um de seus principais clientes, amostras oriundas de um forno de pirólise que sofreu falha catastrófica por carburização aliada a presença excessiva de coque durante um blackout em sua planta petroquímica.

Esse tipo de equipamento possui como principal agente causador de danos, o fenômeno de carburização, seguido em menor escala pelo mecanismo de fluência. Entretanto, fornos de reforma se comportam de maneira contrária, tendo a fluência como principal responsável por falhas catastróficas e, em um grau de intensidade menor, problemas originados pela carburização.

Dessa maneira, quando abordada a necessidade de melhorias em relação aos materiais que são utilizados para a confecção desses dois tipos de fornos, esses dois fenômenos são, geralmente, os temas mais abordados por projetistas, fabricantes e utilizadores desses tipos de fornos.

Tendo em vista que, em função do atual cenário econômico mundial, o principal objetivo de qualquer ramo industrial está fortemente ligado ao lucro líquido da empresa, condições sempre mais severas – com elevadas temperaturas de trabalho e tempos maiores entre as paradas para manutenção, por exemplo, são aplicadas ao processo produtivo. Com isso, cada vez mais se faz necessária a aplicação de materiais mais resistentes a essas condições de trabalho.

Usualmente, microadições são inseridas nos materiais em questão com o intuito de ocasionar modificações microestruturais que resultem em melhorias nas propriedades e a qualidade das ligas metálicas aplicadas em polos petroquímicos em relação as condições de trabalho que lhes são impostas, mas sem causar grandes impactos nos custos de fabricação.

Uma microadição bastante conhecida é a aplicação de titânio em pequenos percentuais, visando melhorias em resistência a fluência e, em maiores quantidades, com o intuito de facilitar a formação de camadas passivas de óxido que dificultem o processo de carburização.

Todavia, estudos a respeito da aplicação de alguns tipos de terras raras têm sido executados com o intuito de otimizar as propriedades de resistência a fluência, cujas aplicações

variam desde metais com elevados teores de pureza (como ítrio, por exemplo) até compósitos (óxidos ou materiais ternários, como por exemplo óxido de cério ou Mischmetal).

O intuito deste trabalho foi realizar um estudo comparativo entre uma liga metálica já produzida e com amplo domínio pela empresa, E25Cr35NiNb-Ti (com microadição de titânio) e um material similar, com microadições de titânio e ítrio (E25Cr35NiNb-Ti+Y), visando ter o ítrio apenas como elemento diferencial entre as duas ligas metálicas e observar possíveis melhorias em suas propriedades mecânicas em temperatura ambiente, temperaturas elevadas, ambientes carburizantes e oxidantes.

Em paralelo, foi desenvolvido um equipamento capaz de identificar e quantificar, por meio de ensaio não destrutivo, o nível de carburização de uma liga metálica utilizando para isso, ferramentas matemáticas e o desenvolvimento de uma metodologia para análise desse fenômeno. Esse estudo se fez necessário para otimizar os tempos de parada para limpeza de coque, minimizar a probabilidade de falhas catastróficas por quedas bruscas de energia e otimizar o rendimento de fornos de pirólise.

2. Revisão bibliográfica.

Fundição é o processo onde um material, metálico ou não, em seu estado líquido, é inserido em um molde e resfriado até a sua completa solidificação.

Em geral, os moldes são feitos a partir de:

- 1) Material cerâmico - como areia, por exemplo.
- 2) Aço carbono com elevada resistência à temperatura.

O segundo tipo de molde é conhecido como molde permanente, uma vez que ele pode ser reutilizado inúmeras vezes para a fundição de peças.

2.1 Processo de fundição por centrifugação.

Por Janco (1992), o processo de fundição por centrifugação se difere do estático pelo fato de o molde, metálico na maioria dos casos, estar rotacionando em torno de seu próprio eixo de simetria, enquanto o metal líquido está sendo derramado em seu interior – figuras 2.1 e 2.2. O molde metálico recebe o nome de coquilha e, o ato de derramar o material líquido, é conhecido como “vazamento”.

Figura 2.1 – *Design* de uma centrífuga horizontal.

Uma centrífuga horizontal, figura 2.2, é constituída basicamente por:

- Panela de vazamento: local onde é inserido o metal líquido. O vazamento é feito por um prolongamento oco e cônico, conhecido como “bica” e que tem como função, permitir um fluxo contínuo da liga metálica para dentro da coquilha.
- Sistema de vazamento: flange metálica, cilíndrica, com um furo central de diâmetro maior que o diâmetro externo da bica citada anteriormente. Serve como proteção para evitar o vazamento de metal líquido no lado do vazamento da coquilha. Entre a flange e a coquilha, é aplicada uma tinta refratária e, quando necessário, nefalite ou algum outro material isolante.
- Coquilha: molde metálico cilíndrico, simétrico, com pistas (ou guias) usinadas para que o sistema de rolamento possa racioná-la em torno de seu próprio eixo de simetria
- Flange de proteção: sistema de proteção inserido no lado oposto ao lado de vazamento, similar a flange do sistema de vazamento. Possui um furo central, de dimensão menor que o diâmetro interno bruto que está sendo vazado.

- e) Motor e polias: conjunto responsável por executar o movimento rotativo da coquilha.
- f) Sistema de refrigeração: é aplicado como fator determinante para a obtenção de diferentes tipos de macroestruturas em tubos centrifugados.

Figura 2.2 – Componentes de uma centrífuga horizontal.

Nesse trabalho, será abordado o processo de centrifugação de metal líquido em coquilhas metálicas para a fabricação de tubos centrifugados que poderão ser utilizados tanto em fornos para obtenção de hidrogênio (Fornos de Reforma) quanto para a obtenção de etileno (Fornos de Pirólise).

Para realizar o vazamento, algumas etapas devem ser seguidas – Figuras 2.3 e 2.4:

- 1) Limpeza e preparação do interior da coquilha;
- 2) Aquecimento da coquilha até que seja atingida a temperatura de pintura em seu interior;
- 3) Início da rotação da coquilha para permitir a pintura em sua superfície interior;
- 4) Realização da pintura na superfície interna da coquilha com tinta refratária;
- 5) Aquecimento da coquilha até a faixa de temperatura utilizada para vazamento do metal líquido;
- 6) Ajuste da rotação da coquilha para centrifugação do metal líquido;
- 7) Vazamento do metal líquido no interior da coquilha;
- 8) Resfriamento do conjunto coquilha e tubo;

9) Extração do tubo centrifugado.

Figura 2.3 – 1) Obtenção da liga metálica em um forno de indução. 2) Pintura e preparação do interior da coquilha para vazamento da liga metálica. 3) Vazamento de metal líquido para o interior da centrífuga em rotação. 4) Centrifugação de um segmento de tubo. 5) Resfriamento do conjunto tubo e coquilha. 6) Extração do tubo centrifugado. – Imagens gentilmente cedidas pela Engemasa Engenharia e Materiais Ltda.

Figura 2.4 – Centrifugação e extração de um segmento de tubo.

Após a realização de testes para verificação da ausência de poros (passantes ou não)

e/ou trincas nos tubos, é iniciado o processo de jateamento para limpeza de sua superfície externa e retirada da tinta refratária que nela está aderida.

Por fim, é aplicado um acabamento de usinagem na superfície interna dos tubos, que permite a eliminação de defeitos de solidificação, retirada de impurezas e irregularidades dessa região.

Como essa retirada de impurezas, defeitos e irregularidades é intrínseca ao processo de centrifugação, é necessário que, durante a produção e vazamento, seja considerada uma espessura de parede para os tubos maior do que a solicitada pelo projeto de fabricação. Essa diferença entre a espessura inicial e final dos tubos é conhecida como sobremetal e é calculada para cada material, diâmetro e espessura do tubo a ser centrifugado.

Além disso, por Silveira (2002), esse procedimento garante uma diminuição do peso próprio do tudo, além de aumentar seu rendimento térmico.

2.1.1 Fundição por centrifugação horizontal – Parâmetros importantes.

Segundo ASM Vol. 15 (2002), no processo de centrifugação horizontal, o metal se solidifica adotando o formato do molde permanente em função da força centrífuga do sistema.

É aplicada para peças que possuam eixos de simetria e rotação.

Para o funcionamento de uma centrífuga horizontal, são necessárias algumas regras a serem seguidas com precisão e garantia de repetibilidade:

1. A coquilha deve rotacionar a uma velocidade pré-definida e estabilizada.
2. O metal líquido deve ser inserido no molde permanente com o ele já em movimento de rotação em torno de seu eixo de simetria.
3. Uma vez que o metal líquido foi vazado, ele deve resfriar dentro do molde em rotação.
4. Devem haver meios de extração das peças após a sua completa solidificação.

Além disso, algumas técnicas devem ser adotadas para garantir a qualidade e sanidade dos materiais centrifugados:

- **Velocidade de vazamento:** a velocidade de vazamento deve ser controlada e determinada para cada caso em particular. Tempos elevados de vazamento, ou seja, com

baixa velocidade, podem resultar em dobras e porosidades por gás. Velocidades altas resultam em uma solidificação mais lenta, além de trincas longitudinais.

- **Temperatura do metal líquido:** o grau de superaquecimento requerido para a fundição por centrifugação é uma função dos seguintes fatores: metal ou liga sendo produzida, tamanho da coquilha e propriedades físicas do material do molde metálico. Uma temperatura mais elevada de vazamento exige uma velocidade maior de rotação para que o metal líquido possa deslizar por todo o molde. Baixas temperaturas podem resultar em dobras e porosidade por gás. Também vale ressaltar que a temperatura de vazamento influencia diretamente na taxa de resfriamento e na segregação de elementos deletérios que ocorrem durante a solidificação.
- **Temperatura do molde:** uma vez que a temperatura do molde está muito abaixo da temperatura do metal líquido, variações em seus intervalos permissíveis não afetam o resultado final na microestrutura e sanidade dos produtos centrifugados como os parâmetros citados anteriormente. Entretanto, ela tem influência direta no desempenho da tinta refratária utilizada para impedir o caldeamento entre o metal líquido e o molde metálico. Além disso, moldes com temperaturas elevadas podem resultar em trincas e irregularidades na tinta aplicada, atuando de maneira negativa na aparência do produto final.
- **Velocidade de rotação:** geralmente, o molde deve rotacionar de maneira a proporcionar uma força centrífuga da ordem de 75 a 120g, isto é, de 75 a 120 vezes a força da gravidade. Uma velocidade correta de rotação permite que o metal líquido consiga aderir a parede da coquilha de maneira rápida e sem resultar em vibrações significativas. Esses dois últimos parâmetros resultam em um fundido com estrutura uniforme. Baixas velocidades de rotação podem resultar em deslizamentos do material enquanto se solidifica e, com isso, deixar os tubos com pouca qualidade de acabamento. Velocidades de rotação elevadas podem causar vibrações que resultam em linhas de segregação que podem ser vistas nas secções transversais dos tubos. Velocidades muito altas de rotação culminam em tensões circunferenciais que podem resultar em clivagem e trincas circunferenciais.

Segundo ASM Vol. 15 (2002), a relação entre a velocidade de rotação e a força centrífuga resultante pode ser obtida por meio da figura 2.5.

Figura 2.5: Monograma para determinação da velocidade de rotação do molde metálico em função do diâmetro interno do fundido e a força centrífuga “G” resultante do processo.

Por Janco (1992), o cálculo para correlacionar a força centrífuga “G”, as dimensões do diâmetro interno do tubo e a velocidade de rotação é dado pela equação 2.1.

$$G = 0,0000142 * \varnothing_{int.} * n \quad \text{Eq. 2.1}$$

sendo:

- G: força centrífuga
- $\emptyset_{int.}$: diâmetro interno do fundido centrifugado em mm.
- n: velocidade de rotação em rpm.

Quando o metal líquido é inserido na coquilha, o gradiente de pressão é estabelecido no sentido da parede do tubo centrifugado.

Uma vez que a força centrífuga calculada através da equação 2.2:

$$F_c = \frac{mv^2}{R} \quad \text{Eq. 2.2}$$

sendo que:

- “m”: massa.
- “v”: velocidade de rotação.
- “R”: raio da órbita de rotação.

esse gradiente de pressão permite que ocorra uma separação em função da densidade dos elementos formadores da liga metálica em questão. Elementos mais leves (com menor densidade) sofrem uma força centrífuga menor e são acelerados para a superfície interna dos tubos centrifugados. Elementos mais densos são acelerados para a superfície externa.

Como os elementos mais leves são os formadores de óxidos, porosidades por gases e outros tipos de defeitos, o próprio processo de centrifugação acaba eliminando, indiretamente, os resultados deletérios aos materiais. Uma vez que a quantidade (em percentual de peso) desses elementos é relativamente pequena, esse efeito se limita a poucos milímetros de espessura na superfície interna dos tubos e, para que essa camada indesejada seja retirada, é necessário apenas um simples processo de usinagem.

2.1.2 Solidificação em molde metálico.

A solidificação no processo de centrifugação horizontal é iniciada a partir da superfície

externa do fundido, a qual está em contato com o molde metálico, e continua de maneira direcionada para a superfície interna do tubo.

Muitos parâmetros podem influenciar a solidificação em moldes metálicos. Entre os mais importantes, podem ser citados:

- O tipo molde metálico utilizado (material, comprimento, espessura, temperatura inicial, entre outros).
- Modo e velocidade com que o molde metálico é resfriado (aplicação de água ou resfriado ao ar, por exemplo).
- Parâmetros da fundição, tais como: temperatura do metal líquido, velocidade de vazamento e velocidade de rotação, etc.
- Qualquer vibração presente no sistema.

Entretanto, os parâmetros mais importantes a serem controlados e que mais influenciam na estrutura dos materiais centrifugados são a temperatura do molde e a maneira como o sistema é resfriado.

Por ASM Vol. 15 (2002), um fundido centrifugado pode apresentar os tipos de macroestrutura apresentados na figura 2.6:

Figura 2.6: Três tipos de macroestruturas apresentados em materiais metálicos fundidos por centrifugação - a) camada colunar fina, seguida de grãos colunares orientados e regiões de grãos equiaxiais. b) macroestrutura com todos os grãos equiaxiais (também é possível obter estruturas 100% colunares por meio dos controles dos parâmetros de centrifugação). c) bandas de grãos equiaxiais aleatórios.

A estrutura mais comum que é apresentada por ligas ferrosas é a indicada na figura 2.6 a). Materiais com microestrutura predominantemente austenítica, possuem uma macroestrutura

com quase 100% de grãos colunares. Entretanto, fatores como a vibração da coquilha podem acarretar em uma recirculação da fase líquida dos metais durante o processo de centrifugação, resultando e macroestruturas equiaxiais na forma de bandas.

Figura 2.7 – a) e b) Amostra de tubo para macrografia – Superfície usinada e polida – Ataque químico: água régia (HCl , HNO_3 ; 3:1) – Estrutura 100% colunar – Sobremetal interno retirado por meio de processo de usinagem. Imagens gentilmente cedidas por Engemasa Engenharia e Materiais Ltda.

As figuras 2.7, 2.8 e 2.9 demonstram exemplos reais de como fatores externos podem alterar a macroestrutura de uma mesma liga metálica, com a mesma composição química.

Figura 2.8 – a) e b) Amostra de tubo para macrografia – Superfície usinada e polida – Ataque químico: água régia (HCl , HNO_3 ; 3:1) – Estrutura mista (região externa colunar e interna equiaxial) – Sobremetal interno retirado por meio de processo de usinagem. Imagens gentilmente cedidas por Engemasa Engenharia e Materiais Ltda.

Figura 2.9 – a) e b) Amostra de tubo para macrografia – Superfície usinada e polida – Ataque químico: água régia (HCl , HNO_3 ; 3:1) – Estrutura 100% equiaxial – Sobremetal interno retirado por meio de processo de usinagem. Imagens gentilmente cedidas por Engemasa Engenharia e Materiais Ltda.

Os principais fatores que influenciam a macroestrutura dos tubos são descritos a seguir:

1. **Taxa de resfriamento:** a taxa de resfriamento é inversamente proporcional a fração de grãos colunares. Para a taxa ser diminuída, pode-se aumentar a temperatura do metal líquido no forno ou a espessura da tinta refratária que separa a coquilha (que se encontra em

temperatura muito menor que o metal líquido), não utilizar sistemas de refrigeração na centrífuga, entre outros.

2. **Composição química:** teores elevados na concentração dos elementos de liga diminuem o percentual da região colunar em função super-resfriamento constitucional, ocasionado pela rejeição do soluto na frente de solidificação.
3. **Fatores operacionais:** qualquer fator que resulte em turbulência do metal dentro da centrífuga favorece a formação de grãos equiaxiais. Entre eles, pode-se citar vibrações na coquilha, mau alinhamento do sistema, etc.
4. **Adição de inoculantes:** refinam a estrutura por meio do aumento da taxa de nucleação de sólidos na fase líquida.

2.2. Tipos de aço inoxidável.

Aços inoxidáveis se diferem dos outros tipos devido a sua considerável resistência a oxidação e corrosão. Por Nunes (2005), aços inoxidáveis, de acordo com sua composição química e aplicações, podem ser qualificados em dois tipos: resistentes a corrosão (Corrosion Resistant) e resistentes ao calor (Heat Resistant). Essas aplicações são possíveis graças ao elevado teor de cromo que esse tipo de material possui – normalmente acima de 11%, o que lhe garante passividade e capacidade de renovação de suas camadas protetoras de óxido de cromo.

Segundo ASM VOL. 1 (1990), para facilitar a separação desses tipos de materiais, utiliza-se a seguinte nomenclatura:

- Ligas resistentes a corrosão – o nome do material é iniciado pela letra “C” e trabalham em faixas de temperatura de até 650⁰C.
- Ligas resistentes ao calor – o nome do material é iniciado pela letra “H” e atuam, de maneira contínua ou não, em temperaturas acima de 650⁰C.

A classificação por faixas de temperatura, apesar de extremamente útil, não é o único fator que determina em quais condições de trabalho um tipo de material será aplicado. Também é levado em consideração, por exemplo, o teor de carbono do material, como será discutido no item 2.3.

A microestrutura de um aço inoxidável é determinada por vários fatores. Entre eles, destacam-se a taxa de resfriamento e a sua composição química, sendo que, cromo, molibdênio,

silício e nióbio, facilitam a formação de ferrita (ferrita), enquanto que, carbono, níquel, nitrogênio e manganês favorecem a formação de austenita (não magnética).

Em particular, cromo (que promove ferrita e martensita), além de níquel e carbono (que facilitam a formação de austenita), são relativamente importantes para determinação da microestrutura do material.

Segundo Silveira (2002), um rigoroso monitoramento da relação entre a composição química do material e sua microestrutura permite ao fundidor produzir e controlar as fases que estarão presentes no material tão bem quanto suas propriedades. Para isso, uma ferramenta importante a ser utilizada é o Diagrama de Schoefer.

Figura 2.10 – Diagrama de Schoefer.

Segundo ASM VOL. 1 (1990), para utilizar o diagrama apresentado na figura anterior, é preciso adotar uma abordagem onde, todos os elementos que atuam no material como

estabilizadores de ferrita sejam convertidos em um fator conhecido como Cromo Equivalente (Cr_{eq}) e, todos os estabilizadores de austenita, em Níquel Equivalente (Ni_{eq}).

Para isso, é adotado o seguinte cálculo das equações 2.3 e 2.4:

$$Cr_{eq} = \%Cr + 1,5(\%Si) + 1,4(\%Mo) + \%Nb - 4,99 \quad \text{Eq. 2.3}$$

$$Ni_{eq} = \%Ni + 30\!(\%C) + 0,5(\%Mn) + 26(\%N - 0,02) + 2,77 \quad \text{Eq. 2.4}$$

sendo que, nas duas equações anteriores, os valores dos elementos são tomados como o percentual em peso.

A tabela 2.1 demonstra as limitações que o Diagrama de Schoefer apresenta para ser utilizado como padrão para determinação e controle da quantidade de ferrita em uma liga de aço inoxidável.

Tabela 2.1 – Limitações químicas para o Diagrama de Schoefer.

Elemento	Faixa admissível (% em peso)	
	Valor mínimo	Valor máximo
Cromo	16,0	26,0
Níquel	6,0	14,0
Molibdênio	0,0	4,0
Nióbio	0,0	1,0
Carbono	0,0	0,2
Nitrogênio	0,0	0,19
Manganês	0,0	2,0
Silício	0,0	2,0

Neste trabalho, serão abordadas apenas as ligas de aço do tipo “H”, as quais serão discutidas a seguir.

2.2. Aços resistentes ao calor.

Segundo Nunes (2005), aços inoxidáveis do tipo “H” possuem um teor mais elevado de carbono que os do tipo “C”. Sob o ponto de vista de fluência, isso significa que o material, durante seu processo de solidificação, desenvolve uma microestrutura (carbonetos primários de cromo (Cr_7C_3) em forma de escrita chinesa ou espinha de peixe, e carbonetos de nióbio (NbC)) que determina um melhor desempenho em relação a esse fenômeno em temperaturas elevadas.

Além disso, os elevados teores de carbono permitem que, após exposição a altas temperaturas, seja durante um tratamento térmico ou até mesmo após o material ser exposto a seu ambiente de trabalho, ocorra uma fina precipitação de carbonetos secundários (geralmente de cromo nas formas Cr_7C_3 e $Cr_{23}C_6$) na matriz austenítica e, é a combinação desses dois tipos de carbonetos (primários e secundários) que determinam e controlam as propriedades mecânicas desse tipo de aço tanto em temperatura ambiente, quanto em elevadas temperaturas.

A relação entre os teores (percentual em peso na concentração) de cromo e níquel em uma liga de aço inoxidável resistente ao calor pode ser obtida com o auxílio da tabela a seguir e, é essa relação, que origina a nomenclatura do material a ser empregado.

Figura 2.11 – Relação entre os teores de cromo e níquel para determinação da nomenclatura das ligas do tipo “H”.

Para isso, é necessário fixar a concentração de níquel e fazer uma varredura nos teores

de cromo. Conforme o teor de níquel aumenta, as letras são varridas de “A a Z”. Por exemplo, o aço HK, é composto de 20% de níquel e 25% de cromo em seu peso. O material que é objeto de estudo nesse trabalho, possui 35% de níquel e 25% de cromo. Utilizando a tabela anterior, para essa relação de elementos, adota-se o nome de “HP” para a liga metálica.

É comum observar que, após as duas letras que determinam o nome do material, é apresentado um número subsequente. Esse valor representa o teor máximo de carbono, multiplicado por um fator 100, que é permitido para esse tipo de aço.

A seguir, na tabela 2.2, seguem as composições típicas adotadas para a família “H”, levando-se em consideração a figura anterior e sua respectiva norma ASTM.

Tabela 2.2 – Composição química dos aços inoxidáveis fundidos do tipo “H” (ASM VOL. 1, 1990).

Nomenclatura			Composição Química (% peso)			
ACI	UNS	ASTM	C	Cr	Ni	Si (máx.)
HA	...	A 217	0,20 máx.	8 – 10	...	1,00
HC	J92605	A 297, A 608	0,50 máx.	26 – 30	4 máx.	2,00
HD	J93005	A 297, A 608	0,50 máx.	26 – 30	4 - 7	2,00
HE	J93403	A 297, A 608	0,20 – 0,50	26 – 30	8 - 11	2,00
HF	J92603	A 297, A 608	0,20 – 0,40	19 – 23	8 - 11	2,00
HH	J93503	A 297, A 608, A 447	0,20 – 0,50	24 – 28	11 - 14	2,00
HI	J94003	A 297, A 567, A 608	0,20 – 0,50	26 – 30	14 - 18	2,00
HK	J94224	A 297, A 351, A 567, A 608	0,20 – 0,60	24 – 28	18 - 22	2,00

HK30	...	A 351	0,25 – 0,35	23 – 27	19 - 22	1,75
HK40	...	A 351	0,35 – 0,45	23 – 27	19 – 22	1,75
HL	J94604	A 297, A 608	0,20 – 0,60	28 – 32	18 – 22	2,00
HN	J94213	A 297, A 608	0,20 – 0,50	19 – 23	23 – 27	2,00
HP	...	A 297	0,35 – 0,75	24 – 28	33 - 37	2,00
HP-50WZ	...	...	0,45 – 0,55	24 – 28	33 – 37	2,50
HT	J94605	A 297, A 351, A 567, A 608	0,35 – 0,75	13 – 17	33- 37	2,50
HT30	...	A 351	0,25 – 0,35	13 – 17	33 - 37	2,50
HU	...	A 297, A 608	0,35 – 0,75	17 – 21	37 – 41	2,50
HW	...	A 297, A 608	0,35 – 0,75	10 – 14	58 – 62	2,50
HX	...	A 297, A 608	0,35 – 0,75	15 – 19	64 - 68	2,50

É importante ressaltar alguns pontos da tabela anterior:

1. A designação ACI é a mesma utilizada pela ASTM.
2. Em todas os materiais citados, o elemento ferro ou é a base da liga ou o restante. Por isso sua composição química não está especificada.
3. O percentual de manganês permitido é, para o material HA: 0,35 a 0,65%, HC: 1,00%, HD: 1,50% e, para todos as outras ligas, 2,00% máximo.
4. Percentuais de fósforo e enxofre: 0,040% máximo, exceto para HP-50WZ.
5. Molibdênio é adicionado intencionalmente na liga HA (0,90 – 1,20%). Como para os outros materiais, sua quantidade é residual, seu valor máximo é da ordem de 0,50%.
6. A liga HH possui nitrogênio máximo igual a 0,2%.
7. A liga HO-50WZ também possui tungstênio (4,0 a 6,0%), zircônio (0,1 a 1,0%) e fósforo e enxofre com valores máximos de 0,035%.

A tabela 2.3 apresenta as propriedades mecânicas (valores típicos) em temperatura ambiente e, a tabela 2.4, o comportamento desses materiais em ambientes corrosivos e a resistência a ruptura por fluência (para uma determinada temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e uma pressão (MPa)).

Segundo Nunes (2005) e ASM VOL. 1 (1990), as aplicações comerciais para as ligas do tipo “H” incluem: fornos de tratamento térmico, turbinas a gás, fornos de polos petroquímicos, equipamentos de usinas de força, equipamentos militares, entre outros.

Tabela 2.3 – Propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis fundidos do tipo “H” (ASM VOL. 1, 1990).

Liga ¹	Propriedades mecânicas		
	L.R. ² (Mpa)	L.E. ³ (Mpa)	A. ⁴ (%)
HC	760	515	19
HD	585	330	16
HE	655	310	20
HF	635	310	38
HH tipo 1	585	345	25
HH tipo 2	550	275	15
HI	550	310	12
HK	515	345	17
HL	565	360	19
HN	470	260	13
HP	490	275	11
HT	485	275	10

HU	485	275	9
HW	470	250	4
HX	450	250	9

1) Todas as propriedades mecânicas são para amostras brutas de fundição.

2) L.R. = Limite de resistência.

3) L.E. = Limite de escoamento.

4) A = Alongamento.

Tabela 2.4 – Propriedades em temperaturas elevadas dos aços inoxidáveis fundidos do tipo “H” (ASM VOL. 1, 1990).

Liga	Características - corrosão	Fluência	
		Temp. (°C)	Tensão (MPa)
HA	Boa resistência a 650 ⁰ C	650	21,5
HC	Boa resistência a oxidação e enxofre até 1095 ⁰ C	870	5,15
HD	Excelente soldabilidade e resistência a oxidação e enxofre	980	6,2
HE	Propriedades acima do HD	980	9,5
HF	Excelente resistência a corrosão a 815 ⁰ C com moderadas propriedades mecânicas	870	27
HH	Elevada resistência mecânica e resistência a oxidação a 1090 ⁰ C	980	7,5
HI	Melhoria na resistência a oxidação em relação ao HH	980	13
HK	Elevada resistência em temperaturas elevadas, boa resistência a corrosão por gases quentes e em	1040	9,5

atmosferas oxidantes e redutoras			
HL	Melhoria na resistência ao enxofre em relação ao HK	980	15
HN	Elevadas propriedades em altas temperaturas, resistência ao fluxo de gases oxidantes e redutores	1040	11
<u>HP</u>	<u>Boa resistência a atmosferas oxidantes e carburizantes em temperaturas elevadas</u>	<u>980</u>	<u>11</u>
HP-50WZ	Melhorias nas propriedades de fluência do HP	1090	4,8
HT	Resistência a atmosferas corrosivas e fluxo de gases oxidantes e redutores, gases carburizantes e ambientes salinos	980	14
HU	Melhorias nas propriedades do HT	980	15
HW	Elevadas propriedades em altas temperaturas e resistividade elétrica	980	9,5
HX	Resistência a corrosão por gases quentes, carburizantes e hidrogênio	980	11

Ainda de acordo com ASM VOL. 1 (1990), em função de sua composição química, as ligas tipo “H” podem ser divididas em três grupos distintos:

2.2.1 Ligas Ferro-Cromo.

Também por Nunes (2005), são as ligas nomeadas de HA a HD. Possuem em comum, um baixo valor de níquel em sua composição (abaixo de 7,0%) e um teor de cromo entre 10,0 e 30,0%.

Possuem microestrutura ferrítica ou, nas composições com maiores teores de níquel, duplex (ferrita e austenita).

São utilizadas em condições de baixo carregamento estático e aquecimento uniforme.

2.2.2. Ligas Ferro-Cromo-Níquel.

Ainda por ASM Vol. 1 (1990) e Nunes (2005), são as ligas descritas na tabela 2.2, entre as nomenclaturas HE e HL. Possuem mais de 13,0% de cromo e 7,0% de níquel. Possuem aplicações similares as ligas Ferro-Cromo.

Entretanto, apresentam maior resistência mecânica e ductilidade, podendo suportar maiores cargas de carregamento e variações moderadas de temperatura em suas aplicações. Apresentam resistência a atmosferas oxidantes e redutoras.

Exceto pela liga HE, que apresenta microestrutura duplex, todas são austeníticas.

2.2.3. Ligas Ferro-Níquel-Cromo.

Segundo ASM Vol. 1 (1990), essa classificação possui o teor de níquel sempre acima do de cromo. Para o primeiro, valores sempre acima de 25% em peso e, para o segundo, acima de 10%. Sua nomenclatura vai do tipo HN até HY.

Ligas Ferro-Cromo-Níquel, geralmente, possuem as estruturas mais estáveis da família do tipo “H”. Uma vantagem em relação aos outros tipos de materiais é que, para esse tipo de liga, os valores da composição química permitidos estão contidos em faixas que não são estreitas, podendo sofrer algumas variações (dentro da faixa admissível) sem que o desempenho do aço em questão seja comprometido.

Com o auxílio da tabela 2.4, é possível verificar que esse tipo de material pode ser utilizado tanto em atmosferas oxidantes quanto redutoras. Além disso, essa categoria da família “H” suporta variações severas de temperatura e apresenta microestrutura completamente austenítica.

Uma vez que o material não possui apenas estes ferro, níquel e cromo em sua composição química, para um bom balanceio químico, é necessário entender e compreender a função de cada elemento que pode ser adicionado para melhorar seu desempenho durante seu trabalho em campo.

2.2.1 Liga de aço inoxidável HP modificada com microadições.

A partir de 1920, teve início o projeto piloto para obtenção de eteno a partir de derivados do petróleo (etano e propano). Em 1949, a Shell Chemical implantou o primeiro complexo petroquímico utilizando gases de refinaria como alimentação do processo de pirólise. Após 1956, o emprego de craqueamento de hidrocarbonetos para a obtenção de etileno se difundiu pelo mundo.

Com isso, o mercado se tornou cada vez mais competitivo e agressivo e, uma das formas de melhorar o desempenho de uma planta petroquímica é por meio da melhoria do material constituinte dos fornos, visando diminuir os efeitos de carburização e fluência, além do aumento da temperatura de trabalho desses equipamentos – que implica em um aumento da quantidade de hidrocarbonetos craqueados e etileno produzido.

O primeiro material empregado na construção de fornos petroquímicos era conhecido como 20Cr32NiNb e, possuía em sua composição química, cerca de 20% de cromo, 32% de níquel e 1% de nióbio. Entretanto, seu desempenho era relativamente baixo a temperaturas acima de 1000°C, apresentando taxas elevadas de carburização, oxidação e fluência.

Buscando melhorias e diminuição de custos, o material 20Cr32NiNb foi substituído pelo HK, com 25% de cromo e 20 de níquel. Todavia, com o passar do tempo, seu desempenho também ficava abaixo das expectativas.

Dessa maneira, foi introduzida na área de fabricação de fornos de pirólise e de reforma, o material HP (25Cr35Ni), com 25% de cromo e 35% de níquel em sua composição, o qual conseguiu suprir as necessidades do mercado em relação aos danos oriundos desses dois processos citados anteriormente.

Visando sempre o aumento de desempenho durante o tempo que o material será empregado, algumas adições e microadições foram inseridas durante sua fabricação, buscando melhorias no fenômeno de fluência e carburização, além de mudanças microestruturais que permitam melhores propriedades mecânicas tanto em temperatura ambiente, quanto em temperaturas mais elevadas, além de facilitar a soldabilidade após o material já ter sido utilizado.

A primeira fase a se solidificar é a austenita, cuja composição é praticamente ferro, níquel e cromo. Com a diminuição da temperatura, o processo de solidificação avança com os átomos de carbono e cromo sendo segregados pela frente de solidificação para a parte líquida que ainda existe no material.

A concentração desses dois elementos na região líquida vai aumentando gradualmente, até que, a partir de um certo ponto, seja atingida a composição eutética, resultando na formação de carbonetos eutéticos.

Por fim, os espaços interdendríticos e os contornos de grão são as últimas partes a se solidificarem, resultando em carbonetos de cromo exatamente nessas regiões. A nomenclatura desses carbonetos pode variar, sendo conhecidos como carbonetos primários (por serem os primeiros tipos de carbonetos a se solidificarem) ou interdendríticos. Nesse trabalho, será adotada a nomenclatura de carbonetos primários.

Uma característica importante a ser ressaltada é que os contornos de grão e os espaços interdendríticos são os últimos pontos que se solidificam nesse processo.

Durante o processo de solidificação, com o material no estado bruto de fundição, o principal tipo de carboneto primário que se forma nos contornos dos grãos é o do tipo M_7C_3 . No caso da liga em estudo, o elemento “M” é, principalmente, o elemento cromo. Se o material for exposto a temperaturas elevadas, ocorre a precipitação de carbonetos secundários (ou intradendríticos), em sua maioria $M_{23}C_6$, com “M” sendo basicamente cromo.

Essa mudança de estequiometria se deve ao fato de os carbonetos secundários serem precipitados a partir do cromo e, as vezes, ferro ou manganês, que estão matriz austenítica em solução sólida supersaturada. Segundo Wen-Tai (1985), como existe uma menor disponibilidade de carbono, a proporção estequiométrica deste elemento para de 2,33 (7/3) para 3,83 (23/6). Isto é, existem menos átomos de carbono disponíveis para formação de carbonetos secundários.

De maneira resumida, espera-se dos aços inoxidáveis tipo “H” o seguinte comportamento:

- Resistência aos fenômenos de carburização e oxidação em temperaturas elevadas.

- Resistência ao fenômeno de fluência (empenamento e ruptura).
- Fácil soldabilidade após iniciado o seu uso.
- Resistência a choques e fadigas térmicas.

Atualmente, existem duas linhas de pesquisas que buscam melhorias no desempenho de materiais aplicados na atuação na área de refino de petróleo e obtenção de hidrogênio: o 35Cr45NiNb-M.A. (35% de cromo, 45% de níquel e microadições) e materiais com adições de alumínio. Todavia, os elevados custos de fabricação dessas novas ligas ainda impedem a substituição completa do aço HP modificado microligado.

Figura 2.13 – Evolução das ligas metálicas empregadas em polos petroquímicos para obtenção de hidrogênio e craqueamento de nafta e etano.

O objetivo de cada adição dos elementos de liga desses materiais será brevemente

discutido a seguir.

2.3 Influência dos elementos de liga no aço inoxidável HP modificado microligado.

Segundo Noronha (2006), para melhorar o desempenho de equipamentos que trabalhem em ambientes corrosivos e oxidantes, é necessário utilizar ligas de aço inoxidável com microestrutura austenítica, a qual possui o níquel como principal elemento de liga.

Por Grabke (1998) e Silva (2006), esse tipo de material possui como umas de suas principais propriedades um baixo limite de escoamento, com elevada resistência a tração e ótimo desempenho em fluência. Segundo Souza (2012), geralmente, aços austeníticos não sofrem nenhum tipo de tratamento térmico antes de serem colocados em utilização.

Por Grabke (2007), é importante ressaltar que esse tipo de material não apresenta propriedades ferromagnéticas na condição bruta de fundição.

Os principais elementos de liga presentes na liga HP modificada com microadição serão descritos brevemente a seguir.

Carbono: Segundo Zhu (1990) e Wang (1993), a concentração de carbono está diretamente ligada com a propagação de trincas por fluência na liga em estudo. Segundo Zhu (1990), o carbono é o responsável pelo preenchimento das lacunas interdendríticas e contornos dos grãos ao se unir com o cromo (e ferro e manganês, mas com frequência muito menor) para a precipitação de carbonetos primários. Além disso, resultados experimentais obtidos por Souza (2012) comprovaram que, para amostras brutas de fundição, o primeiro tipo de carboneto de cromo formado é o Cr_7C_3 (carboneto primário) e que, com a aplicação de temperaturas elevadas, ocorre a precipitação, crescimento e coalescimento de carbonetos secundários do tipo: Cr_{23}C_6 . Essa alteração microestrutural ocorreu tanto nos carbonetos primários, quanto nos precipitados na matriz austenítica.

Por fim, Zhu (1990) e Wang (1993) também afirmam que o aumento da concentração de carbono até a faixa percentual de 0,44% a 0,56% apresenta os melhores resultados para a resistência a taxa de crescimento de microtrincas de fluência devido ao aumento da quantidade de carbonetos de cromo e nióbio.

Cromo: Segundo Biehl (2002), ligas metálicas com mais de 20% de seu peso em cromo possuem a capacidade formação de camadas passivas de óxido (Cr_2O_3) na superfície que se encontra em contato com uma atmosfera oxidante. Teores acima de 20% em peso permitem que o material forme as camadas de óxido sem que as regiões da matriz próximas a superfície em contato com a atmosfera oxidante fiquem com valores muito baixos (empobrecida) de cromo.

Segundo Grabke (1998), Zeng (2007) e Tari (2009), uma vez que o carbono possui baixa solubilidade nas camadas de Cr_2O_3 , a presença de cromo se torna importante para proteger a liga de aço inox contra a carburização.

Por Silva (2006), elevados valores de cromo também melhoram o desempenho em relação ao fenômeno de fluência, por meio da formação de carbonetos de cromo durante o processo de solidificação, além de aumentar a resistência ao desgaste.

Níquel: Segundo Souza (2012), o aumento no teor de níquel melhora a resistência do material em relação à carburização. Também funciona como elemento estabilizador da austenita, aumenta a dureza, resistência mecânica e ductilidade.

Silício: Teores de silício acima de 2,0% em peso dificultam a soldabilidade das ligas de aço inoxidável. Entretanto, segundo Baptista (2006), teores entre 1,0 e 2,0% atuam no material formando camadas de óxido do tipo SiO_2 , que, de maneira similar ao Cr_2O_3 , também aumentam a resistência ao fenômeno de carburização. Em pequenas quantidades, aumenta a dureza, resistência ao desgastes e ambientes ácidos. Todavia, teores elevados de silício facilitam a transformação de carbonetos de nióbio em silicetos (Fase G), a qual atua de maneira negativa e deletéria no material, dada a alteração de volume causada pela transformação microestrutural, tornando o local susceptível a microtrincas de fluência.

Nióbio: Por Ribeiro (1981), teores próximos a 1,0% em peso melhoram o desempenho em fluência por meio da formação de carbonetos de nióbio na forma NbC . Segundo Barbabela (1991), quanto maior o teor de Nb, maior é o refinamento microestrutural do material. O aumento do teor de nióbio resulta em uma maior quantidade de carbonetos desse elemento. Com isso, existe um menor percentual de carbono disponível para a formação de carbonetos de cromo. Assim, durante o processo de solidificação, ocorre uma maior precipitação de carbonetos do tipo Cr_{23}C_6 no lugar dos Cr_7C_3 .

Entretanto, por Andrade (2014), teores elevados de Nb podem resultar, quando o material é submetido a temperaturas elevadas, em um complexo siliceto conhecido como Fase

G ($\text{Ni}_{16}\text{Nb}_6\text{Si}_7$), com estrutura CFC (cúbica de face centrada) e deletéria ao material por ser extremamente frágil.

Buchanan (2012) obteve dados experimentais que comprovaram que, após envelhecimentos a 700°C e 900°C, por 1000 horas, os carbonetos de nióbio se tornavam instáveis e tendiam a se transformarem nos silicetos descritos anteriormente como Fase G. Todavia, para temperaturas próximas a 1100°C, esse fenômeno não ocorria.

Manganês: Aumenta a temperabilidade e reduz a temperatura de austenização.

Molibdênio: Aumenta a resistência a corrosão.

Alumínio: Adições de alumínio auxiliam na formação de óxidos protetores contra o efeito de carburização. Como o alumínio é mais reativo com o oxigênio do que cromo, após elevados tempos de exposição a elevadas temperaturas, a matriz austenítica não apresenta perdas consideráveis de cromo e mantém suas propriedades iniciais, evitando a formação de uma região empobrecida desse elemento.

Titânio: Teores elevados permitem a formação de óxidos do tipo TiO_2 , que auxiliam no combate a carburização. Percentuais menores em peso, na forma de microadições, se unem ao nióbio na formação de carbonetos, tornando-os mais estáveis e dificultando a formação de fase G (extremamente frágil e deletéria ao material).

Segundo Almeida (2003), a presença de titânio faz com que a liga em estudo apresente uma rede de carbonetos menos contínua e com ausência de precipitados na matriz austenítica, com o titânio presente nos carbonetos de nióbio – fator este que inibe a formação da fase G. Além disso, resultados desse estudo demonstraram que após tratamento térmico de envelhecimento, carbonetos secundários precipitaram ao longo de todo o grão de maneira uniforme.

A presença de uma rede menos contínua de carbonetos dificulta a propagação de trincas intergranulares pelo material, melhorando suas propriedades mecânicas em temperatura ambiente e em fluência.

Em resumo, a adição em conjunto de nióbio e titânio, segundo Andrade (2014), possui os seguintes efeitos na liga E25Cr35NiNb-Ti:

1. Aumenta a complexidade do carboneto de nióbio, transformando-o em uma o tipo NbTiC, o que dificulta e retarda a formação da fase G.
2. Aumenta a fragmentação da rede dos carbonetos primários de cromo e refina a dendrita.
3. Diminui a quantidade e refina os carbonetos secundários (Cr_{23}C_6), alterando a taxa de deformação dos grãos.

Ítrio: Apesar de pouca literatura disponível para esse tipo de microadição, estudos anteriores como o de Noronha (2006) e Nunes (2007) indicam que, pequenas adições intencionais de ítrio podem ser benéficas para a liga E25Cr35NiNb-Ti, particularmente para longos tempos de exposição em temperaturas elevadas, uma vez que ele pode melhorar a ductilidade a quente, limite de resistência a tração e a resistência a fluência.

Efimenko (1996) comprovou que a adição de ítrio resultava em ligas de aços carbono-manganês com menores teores de enxofre e fósforo e que, os valores percentuais desses elementos diminuía a medida que a quantidade de ítrio era aumentada. Esse resultado é compatível com a teoria de que os elementos de terras raras, em especial o ítrio, possuem uma elevada afinidade química com o fósforo e o enxofre.

Ainda segundo Noronha (2006), o ítrio aumenta a fluidez do metal líquido, facilitando o seu vazamento, fusão e a retirada de impurezas com o auxílio de escorificantes.

Por Furtado (1997) e Tavares (2000), o ítrio também atua como modificador macro e microestrutural, refinando a estrutura da dendrita por meio da diminuição do tamanho dos grãos e fragmentando os carbonetos primários de cromo. Todavia, para pequenas quantidades de Y, os carbonetos de nióbio, geralmente, permanecem inalterados. Segundo Noronha (2006), um dos motivos dessa fragmentação se deve ao fato de o ítrio reagir com o carbono, formando carbonetos do tipo Y_3C durante o processo de solidificação, atuando como núcleo para a formação dos carbonetos de cromo e atuando como um catalisador para a o efeito de fragmentação da rede.

Ainda por Tavares (2000), estudos comprovaram pequenas quantidades de ítrio associados aos carbonetos de nióbio do tipo NbTiC. Segundo Noronha (2006), isso pode significar que o ítrio atua como inoculante das fases eutéticas durante a solidificação, fator este que implica no aspecto mais fragmentado das fases primárias. Segundo Nunes (2005), a presença do ítrio nos carbonetos citados anteriormente atua de maneira benéfica para a liga

metálica, dificultando a transformação dos carbonetos de nióbio em fase G.

Seguindo a linha de pensamento de Nunes (2005), trabalhos anteriores com microadição de ítrio na liga E25Cr35NiNb-MA apresentaram fases semelhantes aos materiais com microadição apenas de titânio, isto é, matriz austenítica com carbonetos primários de cromo e mistos de nióbio com titânio. Entretanto, as amostras analisadas sempre apresentaram uma microestrutura refinada com redes fragmentadas de carbonetos primários.

Além dos elementos citados anteriormente, existem outros que são adicionados intencionalmente, mas em quantidades abaixo de 0,5% em peso, que alteram de maneira benéfica as propriedades das ligas metálicas. Entre eles, podem-se citar o háfnio, que também fragmenta os carbonetos de cromo, e o zircônio, que aumenta o desempenho mecânico em elevadas temperaturas. Nesse tipo de situação, esses elementos são considerados microadições.

A diferença entre microadições e elementos residuais é que estes últimos não são adicionados intencionalmente na liga metálica e não influenciam de maneira direta o comportamento dos materiais em questão.

2.4 Carburização.

Por trabalharem na posição vertical, sob condições que exigem temperaturas elevadas (acima de 900°C) e atmosferas oxidantes e carburizantes, segundo Gräf (2005), é compreensível que fornos de pirólise e de reforma sofram, em seus tubos, danos recorrentes dos processos de craqueamento e obtenção de hidrogênio, respectivamente.

Segundo Souza (2012), entre os principais danos recorrentes, podem ser citados: carburização, fluência, fadiga, metal dusting e superaquecimento. Entretanto, apenas a carburização será abordada de maneira mais incisiva nesse trabalho.

A carburização é um fenômeno não homogêneo e termicamente ativado. Na presença de uma atmosfera carburizante, ocorre o aumento do volume do material e o surgimento de tensões internas na camada não carburizada, próxima a superfície externa dos tubos, com isso, pequenas trincas, fissuras e rachaduras podem aparecer nos tubos. A intensidade dos efeitos é

proporcional ao tempo de exposição e temperatura de trabalho do sistema.

A carburização está diretamente correlacionada com a difusão de carbono em elevadas temperaturas e, em fornos de pirólise, ocorre a partir da superfície interna dos tubos de aço inox para a superfície externa. Vale ressaltar que, para esse tipo de forno, a carburização é um dos principais agentes causadores de falha nas serpentinas. Entretanto, outros fatores podem diminuir a vida útil dos tubos e acarretar em danos e prejuízos aos polos petroquímicos. Entre eles, podem ser citados: fluência, formação de fase G, quedas bruscas de temperatura na presença de coque e utilização dos tubos em temperaturas acima das permitidas ao equipamento, etc.

A profundidade da camada carburizada, segundo Silveira (2002) está diretamente ligada a solubilidade e difusibilidade de carbono na liga em questão, além da presença de elementos formadores de carbonetos primários e secundários

Para as colunas de reforma, também são evidenciados níveis de carburização na superfície interna dos tubos. Todavia, o maior agente causador de danos é a fluência.

Um dos aspectos mais importantes a ser ressaltado em relação à carburização, é a diminuição das propriedades mecânicas (limite de escoamento e de ruptura) dos materiais em temperatura ambiente. Segundo Grabke (1998), em temperaturas elevadas, as alterações microestruturais oriundas do ingresso de carbono não modificam de maneira significativa os parâmetros de resistência à tração e, principalmente, a ductilidade do material aumenta em relação aos resultados obtidos em temperatura ambiente.

Ainda por Grabke (1998), alguns estudos comprovaram que acima de 870°C, é possível obter um aumento nas propriedades mecânicas das ligas em estudo. Com isso, pode-se concluir que falhas resultantes em fraturas frágeis ocorrem em temperaturas abaixo da citada anteriormente, a qual é menor que a temperatura de trabalho dos fornos de pirólise.

2.4.1. Difusão em ligas de aço inoxidável.

A carburização é um fenômeno que está diretamente ligada à precipitação, crescimento e coalescimento de carbonetos internos.

Segundo Souza (2012), as ligas de Fe-Cr-Ni apresentam elevada solubilidade e difusão de carbono em temperaturas elevadas. Além disso, a difusão de carbono direcionada do sentido interior para o exterior dos tubos prevalece em relação à difusão direcionada no sentido contrário.

Um importante conceito para se compreender a carburização é o da difusão de carbono em ligas metálicas.

Por Callister (2007), a difusão consiste no deslocamento de átomos de um sítio para outro sítio da rede. Para isso, duas condições devem ser satisfeitas: deve haver um sítio adjacente vazio e, o átomo que irá se deslocar, tem que possuir energia suficiente para quebrar as ligações atômicas com seus átomos vizinhos. Essa energia, no caso de fornos petroquímicos, é proveniente da alta temperatura de trabalho dos fornos.

Dado o seu tamanho em relação aos outros elementos de liga, a difusão de carbono é intersticial. Isso significa que os átomos de carbono se descolam de um interstício para outro interstício vazio. Esse tipo de difusão é muito mais rápido do que a difusão por lacunas.

Ainda por Souza (2012), o perfil e a intensidade da carburização dependem do ponto de análise e do tempo de exposição da amostra à atmosfera carburizante. Dessa maneira, a difusão de carbono não obedece a um regime estacionário, ocasionando regiões com maiores níveis desse elemento do que outras durante o processo. Uma vez que o teor de carbono depende do ponto de análise e do tempo de exposição, pode-se utilizar a segunda Lei de Fick (Equação 2.5) para facilitar o entendimento desse fenômeno:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad \text{Eq. 2.5}$$

sendo:

- “C” a concentração do elemento no ponto de análise.
- “D” o coeficiente de difusão.
- “t” o tempo de exposição a atmosfera carburizante.

- “x” a posição onde está sendo realizada a medição.

O coeficiente de difusão é influenciado por alguns fatores, tais como a energia de ativação para a difusão (Q_d) e temperatura (T). Essa relação pode ser evidenciada por meio da equação 2.6:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q_d}{RT}\right) \quad \text{Eq. 2.6}$$

lembrando que “R” é a constante universal dos gases e “ D_0 ” é uma constante independente da temperatura.

Aplicando-se o logaritmo natural na última equação, obtém-se a equação 2.7:

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{Q_d}{R} \left(\frac{1}{T}\right) \quad \text{Eq. 2.7}$$

a qual pode ser aproximada para a equação de uma reta do tipo “ $y = ax + b$ ”, uma vez que Q_d , R e D_0 são constantes.

Em alguns casos particulares, pode-se assumir que “D” seja independente da concentração do elemento que está se difundindo. Assim, é obtida a equação 2.8

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{Eq. 2.8}$$

Uma das principais propriedades das ligas de aço inoxidáveis é a facilidade em formar camadas passivas de óxido em sua superfície quando essas estão em contato com atmosferas oxidantes.

No caso da liga E25Cr35NiNb-MA, o principal elemento formador de óxido é o cromo, seguido pelo silício, resultando, principalmente, em Cr_2O_3 e SiO_2 . Esses dois óxidos auxiliam o material a combater a carburização, uma vez que o carbono não consegue penetrar por suas

camadas e se difundir através do material.

Entretanto, segundo Perkins (1979) e Ramanarayanan (1981), em condições de temperaturas elevadas e atmosferas redutoras, as ligas metálicas podem não ser capazes de manter de maneira estável a camada de Cr_2O_3 , dada a sua menor estabilidade termodinâmica em relação a camada de carbonetos.

É importante ressaltar que outros elementos, em quantidades consideráveis, também formam óxidos que auxiliam contra a carburização. Entre eles, podem ser citados o alumínio e titânio, por exemplo.

Segundo Silveira (2002), deve se esperar que a penetração de carbono seja dependente da natureza da camada de óxido formada, isto é, se a camada for estável e aderente, a difusão de carbono deve ser menor e, conseqüentemente, a carburização também.

Quando a oxidação da superfície interna ocorre de maneira intensa e repetitiva, para a família de aços do tipo HP, nota-se o surgimento de uma região empobrecida em cromo e silício – a qual também é conhecida como zona livre de precipitados (ZLP). Nessa região, não se notam precipitados primários ou secundários, mas apenas carbonetos de nióbio. Isso acontece por dois motivos:

- 1) utilização do cromo e silício para a formação e renovação das camadas de óxidos (Cr_2O_3 e SiO_2).
- 2) ressolubilização dos carbonetos, oriunda da depleção local de cromo logo abaixo da camada superficial de óxido.

Como os teores de cromo são muito baixos nesse local, o carbono pode ser encontrado em solução sólida na matriz em pequena quantidade. Logo após a ZLP, o material volta a apresentar a sua microestrutura convencional, com carbonetos primários e secundários de cromo, carbonetos de nióbio e matriz austenítica.

Vale ressaltar que, dado o balanço químico do material e, tendo em vista a diminuição dos teores de Cr e Si nessa região, nota-se valores acima do esperado para ferro e níquel (elementos que não participam da formação de óxidos).

No caso dos fornos de pirólise, antes do início do funcionamento do equipamento, a superfície interna dos tubos é exposta a uma atmosfera oxidante para que as camadas de óxido

se formem e impeçam o fenômeno de carburização. Entretanto, os diferentes coeficientes de dilatação e contração dessas camadas e das ligas utilizadas nos fornos fazem com que variações de temperatura decorrentes do processo de craqueamento, resultem em trincas nos óxidos que estão na superfície interna dos tubos.

Com isso, o carbono pode se difundir por essas fissuras e começar a penetrar, por meio de um processo de difusão, nas ligas de aço inox, resultando no fenômeno de carburização. Lembrando que as ligas de aço inoxidável possuem a propriedade de renovar suas camadas passivas de óxido, desde que o metal esteja em contato com atmosferas oxidantes, é possível “consertar” o problema causado pelas variações de temperatura. Todavia, para isso, é necessário interromper o funcionamento dos fornos e, com isso, diminuir a produção de etileno e seus derivados.

Assim, se torna inviável realizar processos seguidos de oxidação nos fornos. Como solução, buscam-se novos materiais que apresentem e mantenham as camadas passivas de óxido e, ao mesmo tempo, assegurem as propriedades mecânicas em temperaturas elevadas e ambiente, conforme solicitado nos projetos de fabricação dos fornos.

Por Szakálos, a ação da difusão de carbono em ligas de aço inoxidável resulta em dois mecanismos concorrentes, mas que atuam simultaneamente na degradação dos fornos: carburização e erosão metálica (*metal dusting*).

2.4.1.1. Erosão metálica (*metal dusting*).

A erosão metálica, segundo Grabke (2007) e Souza (2012), é a desintegração de materiais metálicos em uma fina poeira de partículas metálicas e carbono na forma de grafite em pó. Para as ligas que possuem um elevado teor de cromo e/ou níquel, é comum que essa fina poeira possua também carbonetos e óxidos.

A erosão metálica ocorre a partir de uma combinação que necessita de temperaturas elevadas e atmosfera carburizante, geralmente com elevados níveis de CO ou hidrocarbonetos – ambiente esse que descreve o interior de fornos de pirólise.

Por Biehl, as reações que determinam a existência e disponibilidade de carbono com radicais livres e energia suficiente para penetrar nos tubos de aço nos fornos são dadas por:

Reação 1: Processo de decomposição: $\text{Fe}_3\text{C} \rightarrow 3\text{Fe} + \text{C}$

Reação 2: Processo no interior dos tubos com nafta: $\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{C}$

Ainda segundo Biehl (2002), além dos parâmetros descritos no parágrafo anterior, também é necessário que a liga metálica possua uma afinidade com o carbono da atmosfera, possibilitando sua difusão. Normalmente, aços contendo ferro, cromo e níquel fazem parte deste portfólio.

Por Silva (2007), Souza (2012), e Grabke (2017), o fenômeno de *metal dusting* ocorre a partir das seguintes etapas:

1. Ocorrência de defeitos na camada passiva de óxido.
2. Formação, crescimento e coalescimento de carbonetos estáveis, em sua maioria de cromo (Cr_7Cr_3 e Cr_{23}C_6).
3. Supersaturação da matriz metálica pela difusão de carbono em temperaturas elevadas.

Em um simples resumo, durante a ocorrência do *metal dusting*, o carbono da atmosfera penetra por difusão na liga metálica até que ocorra uma supersaturação deste elemento. A partir daí, conforme ilustrado na figura a seguir, inicia-se um processo de crescimento de grafite (coque), que destrói a integridade do material.

Figura 2.14 – Diagrama do processo de erosão metálica em tubos de fornos de pirólise: a) Quebra da camada passiva de óxido devido a variações térmicas e os diferentes coeficientes de expansão térmica entre os óxidos e as ligas de aço inoxidável, seguida da difusão de carbono através da superfície interna dos tubos em temperaturas elevadas; b) Precipitação, crescimento e coalescimento de carbonetos do tipo M_7C_3 e $M_{23}C_6$ (sendo M = ferro e cromo); c) supersaturação de carbono na matriz da liga metálica, resultando no crescimento direcionado de grafite a partir do interior dos tubos; d) crescimento de coque no sentido oposto do grafite (da superfície interna para o centro dos tubos), ocupando o espaço que deveria pertencer a matéria-prima e diminuindo a rentabilidade do processo.

O coque, composto basicamente por carbono, é extremamente duro e ocupa o lugar da matéria-prima dentro dos tubos, diminuindo o rendimento do forno. Para manter a produção, as empresas petroquímicas elevam as temperaturas de trabalho, resultando em um aumento da carburização, metal dusting e crescimento de coque, o que diminui novamente o rendimento do processo.

2.4.1.2. Carburização: Princípios básicos e alterações microestruturais.

Em relação a carburização, pode-se afirmar que ela também é resultante das falhas existentes nas camadas de óxido que protegem a superfície interna dos tubos. Sua maior consequência é o aumento do teor de carbono na superfície interna dos tubos, o qual vai diminuindo ao se aproximar da superfície externa dos mesmos. A figura 2.15 ilustra, resumidamente, como ocorre a carburização em fornos de pirólise.

Figura 2.15 - Diagrama do processo de carburização em tubos de aço inoxidável: Quebra da camada passiva de óxido e difusão de carbono pelos mesmos motivos em que ocorre a erosão metálica, seguida da precipitação de carbonetos do tipo M_7C_3 e $M_{23}C_6$ (sendo M = ferro e cromo), formação de carbonetos metaestáveis após a formação dos estáveis, decomposição dos carbonetos metaestáveis em partículas metálicas e grafita, crescimento localizado e direcionado de coque na região rica em grafita.

Segundo Silveira (2002), a carburização é resultante da combinação dos seguintes fatores:

1. Falhas, trincas e fissuras na camada passiva de óxido.
2. Temperatura elevada de trabalho.
3. Atmosfera carburizante.

Em um forno de pirólise, esses três agentes podem ser evidenciados na forma de trincas e fissuras ocasionadas por dilatações e contrações térmicas, presença de chamas e aquecedores para manter a temperatura necessária para a ocorrência da pirólise, além da presença de matéria-prima (nafta, etano e outro tipos de hidrocarbonetos) rica em carbono. O efeito desses três fatores é ilustrado na figura 2.16.

Figura 2.16 – Processo de carburização em um tubo de aço inoxidável – vista superior.

A figura 2.16 demonstra, em quatro etapas, o início do processo de carburização em um tubo de aço inoxidável. O fenômeno se inicia com o tubo na condição bruta de fundição sendo colocado em funcionamento. A chama é aplicada na superfície externa do mesmo, enquanto uma atmosfera gasosa (oxidante durante o pré-aquecimento do equipamento) é inserida em sua superfície interna.

Com isso, uma fina camada passiva de óxido (Cr_2O_3 e/ou SiO_2) se forma na superfície interna do tubo. Dadas as variações de temperatura da câmara do forno, ocorrem dilatações e contrações térmicas que danificam essa camada e, é a partir desses defeitos que o carbono começa a penetrar no material e se difundir do sentido interno para o externo dos tubos. Essa difusão altera os níveis de carbono presente na liga metálica e, combinada com as elevadas temperaturas de trabalho, resultam na precipitação, crescimento e coalescimento de carbonetos.

Por Grabke (1998) e Souza (2012), a carburização é um fenômeno termicamente ativado, associado à difusão de carbono em altas temperaturas, especialmente na faixa contida entre 800°C e 1200°C, num ambiente onde a atividade de carbono (a_c) é igual a 1.

A carburização está presente em vários processos industriais. Entretanto, seu maior impacto é causado em equipamentos destinados ao refino de petróleo e craqueamento de hidrocarbonetos para a obtenção de etileno. Seus efeitos são tão importantes que ela é um dos fatores determinantes para a vida útil dos fornos em operação.

Em relação as colunas de reforma, segundo Kashara (1974), os maiores danos são

causados por mecanismos de fluência – os quais são detectáveis a olho nu. A carburização, nesse tipo de equipamento só ocorre quando:

- 1) existem pontos de sobreaquecimentos localizados, normalmente em pontos mais próximos aos queimadores.
- 2) deterioração e/ou danos na camada passiva de óxido, normalmente ocasionados pela presença de elementos contaminantes e variações térmicas do sistema.
- 3) atividade de carbono no processo é elevada ($a_c > 1$).

Na superfície externa dos tubos, situada onde a atividade de carbono é elevada, os carbonetos de cromo são do tipo Cr_7C_3 . A medida que a análise se aproxima da superfície interna, os carbonetos se alteram para Cr_{23}C_6 . Dessa forma, a partir de análises metalográficas, é possível encontrar três regiões distintas: uma rica em Cr_{23}C_6 (próxima a superfície interna), uma de carbonetos mistos (Cr_{23}C_6 e Cr_7C_3) na região intermediária do tubo e, a terceira, repleta de carbonetos Cr_7C_3 , próxima a superfície externa.

Ainda por Kashara (1974), as fontes de carbono em um processo de craqueamento de hidrocarbonetos podem ser descritas das seguintes formas:

Um exemplo do que ocorre dentro de um forno de pirólise é dado na figura 2.17, onde uma molécula de etano, a partir da aplicação de elevadas temperaturas, se decompõe em metano, hidrogênio e etileno (principal objetivo do processo de craqueamento).

Figura 2.17 – Processo de craqueamento de etano (C_2H_6) em etileno (C_2H_4).

Por Souza (2012), a cinética de carburização pode ser descrita em quatro etapas:

- 1) Transporte de gás em temperaturas elevadas e reação de difusão na camada superficial.
- 2) Transferência de carbono para a liga metálica após o início do processo de difusão na superfície interna dos tubos.
- 3) Difusão direcionada de carbono da superfície interna para a superfície externa dos tubos.
- 4) Reação do carbono com alguns elementos de liga, resultando na precipitação e crescimento de carbonetos no interior do metal, além do crescimento de coque a partir da superfície interna do tubo.

O coque, que é basicamente um carvão, é uma estrutura extremamente dura, frágil, cuja condutividade térmica e coeficiente de dilatação térmica são diferentes das dos tubos de aço inox (material 25Cr35NiNb-MA) – conforme indicado na tabela 2.5. Além disso, o coque cresce a partir da superfície interna dos tubos, ocupando o lugar que deveria ser destinado a matéria-prima destinada ao craqueamento.

Tabela 2.5 – Propriedades térmicas do coque em relação ao material 25Cr35NiNb-MA.

Parâmetro	Coque	Tubo
Condutividade térmica	$5,5 \left(\frac{W}{m.K} \right)$	$27,7 \left(\frac{W}{m.K} \right)$
Coeficiente de dilatação térmica	$1 \times 10^{-6} (K^{-1})$	$18,6 \times 10^{-6} (K^{-1})$

Um exemplo simples do impacto negativo da presença de coque nas tubulações é dado a seguir.

Supondo que uma planta opere a 1000°C e a temperatura ambiente seja da ordem de 25°C. Para um determinado modelo de forno, o diâmetro interno dos tubos (material E25Cr35NiNb-Ti) onde ocorre o craqueamento é, aproximadamente, 46mm. Adotando o centro do tubo como sendo a origem do sistema de coordenadas, a distância entre a origem e a superfície interna tem o valor de 23mm.

Se o interior dos tubos está repleto de coque e os queimadores do forno param de funcionar, o sistema rapidamente sofre uma queda brusca de temperatura. Dada a equação 2.9:

$$\alpha = \left(\frac{\Delta L}{L \times \Delta T} \right) \quad \text{Eq. 2.9}$$

sendo:

α = coeficiente de expansão térmica linear.

L = comprimento inicial.

ΔL = variação do comprimento.

ΔT = variação de temperatura.

e, admitindo que todo o sistema se estabilize quando a temperatura ambiente seja atingida, então é possível obter que a contração do coque e dos tubos são, respectivamente, -0,02mm e -0,42mm. Isso significa que, para uma queda de 975°C, o tubo contrai 21 vezes a mais que o coque.

Lembrando que o coque é muito mais duro que o aço e que a área carburizada é mais frágil que a região onde não ocorreu a carburização, durante uma queda brusca de energia (um *blackout*, por exemplo), a chance de ocorrer uma falha catastrófica é gigantesca.

Em relação à queda de temperatura devido as diferenças de condutividade térmica, a figura 2.18 ilustra, de maneira hipotética, como ocorre a variação de temperatura entre o tubo que apresenta coque em seu interior e o que não apresenta.

Em resumo, como a temperatura mínima para que ocorra o craqueamento é fixa, para que esse fenômeno ocorra com a presença de coque no interior dos tubos, é então necessário que a temperatura externa do equipamento (também conhecida como “temperatura de pele”) seja elevada. Com isso, fenômenos como carburização e fluência, que são termicamente ativados, atuam de maneira mais incisiva sobre os tubos, diminuindo seu tempo de vida e deformando os fornos.

Figura 2.18 – Influência da presença de coque no interior dos tubos na queda de temperatura em fornos de pirólise.

O aumento da concentração de carbono resulta em alterações microestruturais no material, uma vez que os carbonetos que se formam durante o processo de solidificação (em sua maioria do tipo Cr_7C_3) crescem e coalescem, se transformando em carbonetos do tipo Cr_{23}C_6 . Com isso, o material que inicialmente era paramagnético, passa a apresentar propriedades ferromagnéticas na região carburizada. Esse fato se deve única e exclusivamente a essa modificação dos carbonetos. Dessa forma, uma medição do ferromagnetismo dos materiais carburizados podem determinar o nível de carburização que a amostra apresenta.

Para compreender o fenômeno de carburização, é necessário ter o conhecimento de como os carbonetos se comportam e são alterados nesse processo.

2.4.1.2.1. Carbonetos.

Carbonetos em metais refratários

Segundo Andrade (2014), **precipitados** são compostos formados a partir da combinação

química entre diferentes elementos químicos, vindo a ser uma segunda fase em relação a microestrutura do material. Por Sourmail (2001), na precipitação, o processo de formação é difusional, tendo como principais variáveis a temperatura e o tempo.

Ainda por Andrade (2014), as propriedades mecânicas das ligas metálicas em temperaturas elevadas são dependentes da estabilidade de sua microestrutura e, em particular, da formação, dissolução e crescimento de precipitados (carbonetos, nitretos, boretos, entre outros).

Dada a composição química dos aços da família HP modificada com adição de nióbio (em particular, a liga E25Cr35NiNb-Ti), apenas os carbonetos serão abordados neste trabalho.

O carbono pode formar ligações químicas com diversos elementos. Entretanto, por convenção, denomina-se **carboneto** como sendo os compostos onde o carbono está ligado a outros elementos com eletronegatividade menor ou igual que a que ele possui.

Segundo Pierson (1996), os carbonetos podem ser classificados em quatro diferentes categorias:

1. Carbonetos intersticiais (formados pelos elementos sublinhados na tabela 2.6).
2. Carbonetos covalentes (formados pelos elementos em *itálico* na tabela 2.6).
3. Carbonetos intermediários (formados por metais de transição dos Grupos VII e VIII).
4. Carbonetos salinos (formados pelos elementos dos Grupos I, II e III).

Ainda por Pierson (1996), a palavra “**refratário**” é utilizada para definir um material que possua alto grau de estabilidade química e elevado ponto de fusão. Em relação aos carbonetos, qualquer ponto de fusão escolhido aleatoriamente deve estar acima de 1800°C. Apenas os carbonetos do tipo intersticiais e covalentes atendem a esses dois requisitos.

Carbonetos intersticiais são compostos cristalinos que possuem em sua composição química, carbono e um metal hospedeiro, cuja configuração estrutural consiste dos átomos metálicos se encontrarem em estruturas compactas com o carbono ocupando os sítios intersticiais.

Três fatores são extremamente importantes para a formação de carbonetos:

- 1) a diferença entre a eletronegatividade do carboneto e o outro elemento formador.

- 2) as características de ligação dos átomos.
- 3) a relação de tamanho entre os átomos formadores.

Uma vez que, nas ligas E25Cr35NiNb-Ti e E25Cr35NiNb-RE, os principais carbonetos são do tipo NbC, Cr₇C₃ e Cr₂₃C₆, apenas os carbonetos do tipo intersticial serão abordados neste trabalho.

Formação de carbonetos em função da eletronegatividade dos elementos químicos.

A tabela 2.6 apresenta os elementos químicos formadores de carbonetos e suas respectivas eletronegatividades.

Segundo Andrade (2014), a diferença de eletronegatividade é um fator importante para a formação de carbonetos. Para o caso dos intersticiais, tem-se a particularidade de que essa diferença é significativa, sendo que o carbono possui eletronegatividade elevada, enquanto a dos metais de transição é baixa (lembrando que esse é um dos fatores que permite a um composto químico ser classificado como carboneto).

Tabela 2.6 – Tabela periódica dos elementos e suas respectivas eletronegatividades, com ênfase nos elementos formadores de carbonetos. (Pierson, 1996).

Elementos químicos e as suas respectivas eletronegatividades*																
H																
2,1																
Li	Be							<i>B</i>	C	N	O	F				
1,9	1,5							2,0	2,5	3,0	3,5	4,0				
Na	Mg							Al	<i>Si</i>	P	S	Cl				
0,9	1,2							1,5	1,8	2,1	2,5	3,0				
K	Ca	Sc	<u>Ti</u>	<u>V</u>	<u>Cr</u>	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
0,9	1,0	1,3	1,5	1,6	1,6	1,5	1,8	1,8	1,8	1,0	1,6	1,6	1,8	2,0	2,4	2,8
Rb	Sr	Y	<u>Zr</u>	<u>Nb</u>	<u>Mo</u>	Te	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	1,9	2,2	2,2	2,2	1,9	1,7	1,7	1,8	1,9	2,1	2,5
Ca	Ba	La	<u>Hf</u>	<u>Ta</u>	<u>W</u>	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At
0,7	0,9	1,1	1,3	1,5	1,7	1,9	2,2	2,2	2,2	2,4	1,9	1,8	1,8	1,9	2,0	2,2

* Os elementos em *itálico* formam carbonetos refratários covalentes e, os sublinhados, carbonetos refratários intersticiais.

Formação de carbonetos e o tamanho dos átomos.

O próximo fator a ser discutido será o tamanho do raio atômico dos elementos formadores de carbonetos.

Segundo Andrade (2014), a relação entre o metal hospedeiro e o carbono é extremamente importante para a formação de carbonetos intersticiais. Isso se deve ao fato de que, dentro do arranjo estrutural compacto dos átomos metálicos, devem existir espaços bem definidos para que o carbono possa estar inserido intersticialmente. Para isso, a relação entre o

raio do átomo intersticial e do metal hospedeiro deve ser menor que 0,59.

A tabela 2.7 a seguir correlaciona o tamanho dos raios atômicos com o tipo de carboneto formado na liga E25Cr35NiNb-Ti, além do cálculo da razão entre o raio atômico do carbono e do hospedeiro metálico em um carboneto intersticial.

Tabela 2.7 – Relações atômicas entre os átomos e seus respectivos carbonetos.

Elemento	Número atômico	Raio atômico (nm)	Tipo de carboneto	Razão entre raios atômicos
Carbono	6	0,078	N.A.	1
Titânio	22	0,1467	Intersticial	0,53
Cromo	24	0,1280	Intermediário	0,61
Ferro	26	0,1260	Intermediário	0,62
Nióbio	41	0,1456	Intersticial	0,53
Molibdênio	42	0,1368	Intersticial	0,57

Vale ressaltar também que a razão entre os raios atômicos é um dos fatores que determinam a estrutura cristalina a ser adotada pelo carboneto.

Composição e estrutura

Andrade (2014), Upadhyaya (1996) e Lyakishev (1984) afirmam que a razão entre os raios atômicos dos elementos constituintes é um fator que deve ser levado em consideração para se determinar a estrutura cristalina que será adotada pelo carboneto. Isso se deve ao fato que a posição ocupada pelos átomos está diretamente relacionada ao seu tamanho, adotando as condições com menor arranjo energético e distorções da rede.

Em função da composição química, a tabela a seguir apresenta quais são as estruturas cristalinas que os carbonetos intersticiais devem adotar:

- cfc = cúbica de face centrada.
- hcp = hexagonal compacta.
- hex = hexagonal simples.

Onde não há indicação de estrutura cristalina na Tabela 2.8, significa que a mesma não foi encontrada.

Tabela 2.8 – Relação entre composição química e estrutura cristalina dos carbonetos intersticiais.

Grupo IV	Grupo V	Grupo VI
TiC_{1-x} (cfc)	V ₂ C (hcp)	Cr ₂₃ C ₆ (cfc)
	V ₄ C ₃	Cr ₇ C ₃ (hex)
	V ₆ C ₅	Cr ₃ C ₂ (hex)
	V ₈ C ₇	
	VC (cfc)	
ZrC_{1-x} (cfc)	Nb ₂ C (hcp)	Mo ₂ C (hcp)
	Nb ₃ C ₂	Mo ₃ C ₂
	Nb ₄ C	MoC (hex)
	NbC (cfc)	
HfC_{1-x} (cfc)	Ta ₂ C (hcp)	W ₂ C (hcp)
	Ta ₃ C ₂	WC (hex)
	Ta ₄ C ₃	
	TaC (cfc)	

Em resumo, a respeito dos carbonetos intersticiais refratários, pode-se destacar que:

1. Existe uma diferença significativa entre a eletronegatividade do carbono e o outro elemento formador.
2. O raio do átomo de carbono é menor que o do outro elemento, permitindo que o carbono ocupe os espaços intersticiais na estrutura cristalina do carboneto.
3. O principal tipo de ligação é metálica, podendo ainda existir ligações covalentes e iônicas.
4. Possuem elevado ponto de fusão (acima de 1800°C), estabilidade térmica e química.
5. Apresentam combinações das propriedades físicas de materiais cerâmicos (elevados valores de dureza e propriedades mecânicas) com propriedades dos metais (alta condutividade térmica e elétrica).

Carboneto refratário pertencente ao Grupo V: Carboneto de Nióbio.

Os elementos formadores de carbonetos pertencentes ao Grupo V da tabela periódica são: vanádio, nióbio e tântalo. Todavia, como apenas o nióbio está presente na liga E25Cr35NiNb-MA, somente esse será discutido a seguir.

Segundo Pierson (1996), esse tipo de carboneto apresenta as seguintes propriedades:

- suas ligações metal-metal e metal-carbono são extremamente fortes.
- possuem duas composições: um subcarboneto do tipo Nb_2C , com átomos de carbono no meio de sítios octaédricos e, um carboneto do tipo NbC , com átomos de carbono em todos os sítios octaédricos.
- possuem dois tipos de estrutura: hcp (Nb_2C) e ccp (NbC).

Estrutura Hexagonal compacta (C.F.C)

Figura 2.19 – Estrutura cristalina hexagonal compacta.

Estrutura Cristalina Cúbica de Corpo Centrado (CCC)

Figura 2.20 – Estrutura cristalina cúbica de corpo centrado.

O carboneto do tipo NbC possui uma densidade da ordem de $7,79 \text{ g/cm}^3$, com um ponto de fusão da ordem de 3600°C , sendo que, nessa temperatura, a fase NbC se decompõe. Já o Nb_2C , tem densidade igual a $7,85 \text{ g/cm}^3$, com ponto de fusão próximo a 3080°C (a fase se fundi, mas sem se decompor).

Para a liga E25Cr35NiNb-Ti, o carboneto de nióbio mais abundante é o NbC. Seu calor específico, a uma temperatura de 25°C (298 K), é da ordem de $36,8 \text{ J/mol.K}$. A 20°C (293 K), sua condutividade térmica é igual a $14,2 \text{ W/m.K}$ e, seu coeficiente de expansão térmica é $6,6 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$.

A variação do calor específico dos carbonetos refratários do tipo IV em função da temperatura é demonstrada na figura 2.21.

Figura 2.21 – Variação do calor específico em função da temperatura (Pierson (1996)).

Já a condutividade térmica desse grupo de carbonetos é relativamente alta, com propriedades semelhantes a metais e ligas metálicas. O valor médio da condutividade térmica do carboneto de nióbio do tipo NbC é demonstrado na figura 2.22.

Figura 2.22 – Variação da condutividade térmica em função da temperatura (Pierson (1996)).

Características e propriedades do carboneto de nióbio

Por Pierson (1996), a figura 2.23 demonstra o diagrama de fases do carboneto de nióbio. É importante ressaltar que:

- 1) Nb_2C tem duas fases: uma fase hexagonal desordenada, $\gamma\text{Nb}_2\text{C}$, que se transforma em $\beta\text{Nb}_2\text{C}$ (hexagonal ordenada) em temperaturas acima de 2500°C .
- 2) Quando a fase não está indicada no diagrama, ela se refere ao carboneto NbC.

Figura 2.23 – Diagrama de fases do carboneto de nióbio (Pierson (1996)).

Ainda segundo Pierson (1996), as principais características dos carbonetos de nióbio são descritas na tabela 2.9:

Tabela 2.9 – Características principais do carboneto de nióbio.

Propriedade	Nb ₂ C	NbC
Estrutura	Hexagonal	Ccp
Parâmetro de rede	a: 0,3122 / c: 0,4964	a: 0,44691
Peso molecular	197,82 g/mol	104,92 g/mol
Densidade (raios-X)	7,85 g/cm ³	7,79g/cm ³
Ponto de fusão	3080°C	3600°C
(-ΔH _f), a 25°C (298 K)*	97,5 kJ/g-átomo metálico	140,6 kJ/g-átomo metálico
Temperatura de Debye	389°C	273°C
Temperatura de Debye	389°C	273°C

* -ΔH_f = energia de formação a 25°C (298 K).

Todavia, as duas fases do carboneto de nióbio compartilham algumas propriedades, como listado a seguir:

- Condutividade térmica: 14,2 W/m.°C a 20°C;
- Expansão térmica: $6,6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ a 20°C;
- Resistividade elétrica: 35 μΩ.cm;
- Temperatura de transição de supercondutividade: 6 K;
- Constante Hall: $-1,3 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{A.s}$;
- Susceptibilidade magnética: $15,3 \times 10^{-6} \text{ emu/mol}$;
- Módulo de elasticidade: 338 – 580 GPa;
- Módulo de cisalhamento: 214 GPa;
- Coeficiente de Poisson: 0,21;
- Resistência a oxidação: oxida em exposição ao ar a 800°C.

Além do carboneto de nióbio, existe um outro tipo de carboneto de extrema importância

para a microestrutura do aço E25Cr35NiNb-Ti, e suas propriedades físicas e mecânicas: o carboneto de cromo.

Carboneto de Cromo

Os carbonetos intersticiais pertencentes ao Grupo VI são formados pelos seguintes elementos: Cromo, Molibdênio e Tungstênio. Desses três, apenas os dois primeiros estão presentes na liga E25Cr35NiNb-MA e, somente o cromo possui quantidade suficiente e significativa para formar e precipitar carbonetos.

Dessa maneira, apenas o carboneto de cromo será abordado neste trabalho.

Suas principais composições são: Cr_3C_2 , Cr_7C_3 e Cr_{23}C_6 .

Vale ressaltar que, seguindo os critérios adotados anteriormente para classificar um carboneto como sendo refratário (alto grau de estabilidade química e ponto de fusão acima de 1800°C), apenas a forma ortorrômbica (Cr_3C_2) satisfaz essas duas condições. Isso porque, segundo Pierson (1996), a estrutura cúbica (Cr_{23}C_6) se decompõe com ponto de fusão próximo a 1500°C e, a estrutura hexagonal (Cr_7C_3), alcança o ponto de fusão sem se decompor a uma temperatura da ordem de 1755°C .

O diagrama de fases dos carbonetos de cromo pode ser visualizado na figura 2.24. Quando não há indicação no diagrama, a fase está relacionada ao carboneto Cr_3C_2 .

Figura 2.24 – Diagrama de fases do carboneto de carbono (Pierson (1996)).

Ainda por Pierson (1996), as principais características dos carbonetos de cromo são descritas na tabela 2.10. Não foram encontradas informações a respeito do carboneto Cr₂₃C₆.

Tabela 2.10 – Características dos carbonetos de cromo.

Propriedade	Cr ₇ C ₃	Cr ₃ C ₂
Estrutura	Hexagonal	Ortorrônica
Parâmetro de rede	a: 1,398 / c: 0,4523	a: 0,283 / b: 0,554 / c: 1,1470
Peso molecular	393,70 g/mol	180,01 g/mol
Densidade (raios-X)	6,97 g/cm ³	6,74 g/cm ³
Ponto de fusão	1755°C	1810°C
(-ΔH _f), a 25°C (298 K)*	23 kJ/g-átomo metálico	23 kJ/g-átomo metálico
Temperatura de Debye	389°C	273°C

* -ΔH_f = energia de formação a 25°C.

Todavia, as duas fases do carboneto de nióbio compartilham algumas propriedades, como listado a seguir:

- Condutividade térmica: 19 W/m.°C a 20°C;
- Expansão térmica: 10,4 x 10⁻⁶/°C a 20°C;
- Resistividade elétrica: 75 μΩ.cm;
- Temperatura de transição de supercondutividade: < 1,2 K;
- Constante Hall: -0,47 x 10⁻⁴ cm³/A.s;
- Módulo de elasticidade: 15,5 – 24,5 GPa;
- Resistência a oxidação: possuem maiores resistência em relação a oxidação que os demais carbonetos intersticiais, iniciando o processo a partir de exposição ao ar acima de 1000°C.

Apesar da dificuldade de se obter informações a respeito do carboneto Cr₂₃C₆, alguns aspectos importantes podem ser ressaltados a partir das informações anteriores: como esperado, a densidade dos carbonetos aumenta consideravelmente conforme o número de átomos na fase também aumenta. Os carbonetos possuem boa condutividade térmica, a qual é reflexo de suas

características metálicas. Todavia, a expansão térmica do Grupo VI é relativamente baixa – em especial, a variação relativa do coeficiente de expansão térmica em função da temperatura é demonstrada na figura a seguir.

Figura 2.24 – Coeficiente de expansão térmica linear em função da temperatura (Pierson (1996)).

Carburização – Considerações finais

Por Silveira (2002), os projetos dos fornos utilizados em polos petroquímicos são feitos para que eles durem cerca de 100.000 horas - aproximadamente 11 anos, e, uma das bases para esses cálculos é a norma API STD530. Entretanto, ela leva em consideração apenas o fenômeno de fluência para o cálculo de espessura de parede das secções transversais dos tubos em função do tempo de vida útil descrito anteriormente.

Pelo fato de a carburização ser um processo não homogêneo, termicamente ativado (segundo Souza (2012), um aumento de 50°C pode duplicar os efeitos da carburização nos tubos de aço inox) e fortemente dependente das condições da superfície interna dos tubos, é muito difícil prever como e onde os fornos irão carburizar de maneira mais intensa apenas por métodos teóricos.

Com o conhecimento de que os carbonetos de cromo do tipo Cr_{23}C_6 , oriundos e precipitados durante o processo de carburização, são ferromagnéticos, enquanto que a liga E25Cr35NiNb-MA é paramagnética a temperatura ambiente, é possível a utilização de ímãs e dinamômetros para a determinação do nível de carburização das secções de tubos.

Entretanto, apenas a aplicação deste método é imprecisa para a determinação da difusão de carbono em um determinado material. Algumas técnicas são eficientes para se avaliar as mudanças microestruturais causadas pelo ingresso de carbono em altas temperaturas. Todavia, para isso, é necessária a aplicação de um ensaio destrutivo para retirada de amostras para polimento e, às vezes, ataques químicos para revelar sua microestrutura.

É importante ressaltar que, em paralelo as linhas de pesquisas buscando a comparação entre as ligas E25Cr35NiNb-Ti e E25Cr35NiNb-RE, o autor deste trabalho, em um convênio realizado entre o Instituto de Física da Universidade de São Paulo (IFSC – USP) e a Engemasa Engenharia e Materiais Ltda. desenvolveram um equipamento e uma metodologia para determinação dos níveis de carburização em amostras de ligas de aço inoxidável.

Para isso, foram realizadas intensas pesquisas que correlacionaram curvas de difusão de carbono em função do tempo de exposição a atmosferas carburizantes com as propriedades ferromagnéticas apresentadas pelas amostras carburizadas. Entretanto, dados os termos de confidencialidade e sigilo, maiores detalhes sobre o funcionamento desse equipamento não poderão ser descritos neste trabalho. Todavia, os resultados por ele obtidos serão apresentados na sessão destinada aos Resultados e Discussões deste trabalho para a comparação dos níveis de carburização das duas ligas estudadas.

3. Materiais e métodos

Foram estudadas duas variações da liga HP mod., fundidas por centrifugação horizontal, sendo que a primeira recebeu micro-adição de titânio (E25Cr35NiNb-MA) e, a outra, de titânio e ítrio (E25Cr35NiNb-RE) – a letra “E” é pertencente a nomenclatura da empresa fornecedora das amostras.

A descrição detalhada sobre a obtenção das amostras, assim como os tratamentos realizados e a metodologia para obtenção dos corpos de prova são explicados a seguir.

Vale ressaltar que foi adotado o mesmo procedimento para as duas ligas em estudo, com o intuito de eliminar a interferência de fatores externos nos resultados.

3.1 Fundição por centrifugação

Os tubos foram obtidos a partir de um processo de centrifugação horizontal, sendo utilizada para suas confecções, apenas matéria-prima virgem e aparas. Não foi empregado o uso de retornos de peças e outras ligas metálicas.

Durante o processo, houve o controle das principais variáveis do processo:

- Temperatura de vazamento.
- Rotação e trepidação da coquilha.
- Tempo total de execução (transporte da liga metálica do forno até a panela de vazamento, e da panela até a centrífuga).
- Granulometria dos desoxidantes utilizados e a maneira como as micro-adições foram realizadas.

Tendo em vista a segurança da propriedade intelectual da empresa fornecedora das amostras em estudo, os parâmetros citados anteriormente serão mantidos em sigilo. Entretanto, é importante destacar que todos foram mantidos muito próximos para evitar que fatores externos influenciassem nos resultados obtidos durante os testes.

Durante o processo de fundição das ligas metálicas, foram realizadas três análises químicas dos materiais que estavam nos fornos. A primeira tinha o intuito de verificar o percentual em peso dos elementos constituintes dos tubos no início do processo de aquecimento

da matéria-prima adicionada no forno (a qual já havia sido analisada no dia anterior a fabricação dos tubos) e determinar quais elementos deveriam ser adicionados para que a composição química estivesse dentro dos padrões estipulados pelas normas e especificações dos materiais.

A segunda análise foi efetuada após a adição dos elementos para correção, com o intuito de confirmar que o material se encontrava dentro dos limites permitidos para a sua composição química. O terceiro teste ocorreu durante o processo de vazamento, sendo que a amostra foi coletada diretamente da panela – após a ocorrência das micro-adições, e, esse foi o valor utilizado para a emissão do certificado de conformidade do material, assim como para ser arquivado na empresa junto a rastreabilidade dos tubos. O corpo de prova utilizado para análise química pode ser visualizado com o auxílio da figura 3.1.

Figura 3.1 – Corpos de prova para análise química.

Após o término do processo de centrifugação e resfriamento dos tubos, foi realizado ensaio de líquido penetrante na superfície externa dos mesmos, visando eliminar previamente as regiões que apresentassem poros, trincas e/ou cavidades. Não houve a necessidade de descarte.

As dimensões finais dos tubos e das secções estão descritas na tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Dimensões dos tubos centrifugados (valores aproximados).

Amostra	Variáveis			
	Diâmetro externo (mm)	Diâmetro interno (mm)	Espessura média (mm)	Comprimento (mm)
E25Cr35NiNb-Ti	117,0	83,0 (bruto)	17,0	3450
E25Cr35NiNb-RE	117,0	82,0 (bruto)	17,5	3450

Para a retirada dos corpos de prova, foi adotado o seguinte procedimento: a partir do lado do vazamento (lado quente) até o lado oposto do tubo fundido, secções transversais (buchas) foram retiradas e divididas em tiras longitudinais. A primeira secção do lado quente foi descartada para evitar problemas nas amostras (porosidade, trincas, etc). A última bucha (lado oposto) foi mantida com a identificação e rastreabilidade originais dos tubos. Após a retirada de três buchas consecutivas, era realizado o corte de um anel transversal para a realização de ensaios de macrografia.

A figura 3.2 ilustra o modelo adotado para retirada dos corpos de prova. Todo corte foi realizado com refrigeração a óleo.

Figura 3.2 a) e b) - Verificação da macroestrutura ao longo do tubo e obtenção das secções transversais para retirada dos corpos de prova.

As buchas e anéis para macrografia foram numeradas com o intuito de que toda a extensão do tubo fosse analisada de maneira controlada (início, meio e fim do seu comprimento). Isso foi feito para que possíveis variações e inomogeneidades pudessem ser verificadas desde o lado do vazamento até a região fria.

3.2 Análise química comparativa

Após os cortes das buchas, as mesmas eram marcadas conforme indicado na figura 3.3. Todos os cortes foram realizados por serra e refrigerados por óleo.

Figura 3.3 – Dimensionamento das amostras para corte dos corpos de prova.

Com o término dos cortes das tiras, foram separadas duas amostras das buchas 2, 12 e 23 para realização de análises químicas comparativas nas dependências do Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Processos da Engemasa Engenharia e Materiais Ltda., além análises em laboratórios externos.

Os elementos carbono e enxofre foram analisados com o auxílio de um equipamento LECO, modelo CS-400, enquanto que para os elementos restantes utilizou-se um espectrômetro de emissão óptica do tipo Jarrel-Ash, modelo ATOMCOMP 750 – vide figuras 3.4 e 3.5. Para a execução dos ensaios, adotaram-se os procedimentos internos ILQA 06 (LECO) e ILQA 05 (Jarrel-Ash), desenvolvidos e utilizados pela empresa fornecedora dos tubos. Como critério de aprovação, foi empregado o uso do Datasheet do material E25Cr35NiNb-MA.

Figura 3.4 – Equipamento Leco, modelo CS-400.

Figura 3.5 – Espectrômetro de emissão óptica do tipo Jarrel-Ash, modelo ATOCOMP 750.

Os valores obtidos foram inseridos em tabelas comparados entre si. O principal intuito desse ensaio era garantir que a composição química das duas ligas metálicas fosse bem próximas, exceto pela adição do ítrio em uma delas.

3.3 – Macroestrutura

Finalizado o corte das buchas e anéis, descrito no item 3.1 desse capítulo, teve início o

processo de usinagem dos corpos de prova.

Os primeiros itens usinados foram os anéis para macrografia. Para isso, os anéis foram “faceados” com o auxílio de uma fresa e uma camada de sua superfície interna foi retirada em um centro de usinagem – esse procedimento é adotado para que apenas a área útil do tubo seja analisada.

Terminada esta etapa, os anéis foram inseridos em uma solução ácida – Água Régia (HCl , HNO_3 ; 3:1), conforme procedimento interno da empresa ILF 15.

No total, cinco anéis de macrografia foram analisados para garantir que toda a extensão do tubo possuísse a mesma macroestrutura – tanto ao longo de seu comprimento quanto em relação a sua distribuição no diâmetro.

3.4 Microestrutura

Para a realização de uma caracterização e comparação microestrutural entre os dois materiais, foram realizados os seguintes ensaios: Microscopia atômica de varredura (MEV), Espectroscopia de energia dispersiva (*EDS*), Mapeamento atômico por raios-X, Difração de raios-X e Microscopia eletrônica de transmissão.

As análises foram realizadas em parceria com o Centro de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais (CCDM) e o com o Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE), ambos situados na Universidade Federal de São Carlos.

Todas as amostras foram polidas seguindo a Instrução de Laboratório Físico ILF-07, sendo embutidas em resina para realização de polimento manual em uma politriz Struers, modelo DP10. Foram utilizadas lixas com as seguintes granulometrias: 120, 220, 320, 400, 600 e 1200, além de feltro com alumina para o polimento final. Exceto o polimento com alumina, todos os passos foram executados com refrigeração a água. Apenas a preparação para a realização de MET foi executada pelo próprio LCE.

O embutimento foi feito para facilitar o polimento e evitar que qualquer fase ou microestrutura presente nas bordas das amostras fossem retiradas durante o lixamento.

Em nenhum dos polimentos foi realizado ataque químico nas amostras.

3.4.1 Microscopia eletrônica de varredura, Espectroscopia de energia dispersiva e mapeamento atômico por raios-X

Tanto para o material com adição de titânio, quanto com adição de titânio e ítrio, foram analisadas amostras nas seguintes condições: bruta de fundição (ou *as cast*) e envelhecidas (*aged*) por 24 horas em 980 °C. O envelhecimento foi realizado em forno de resistência elétrica, sem choque térmico. Os corpos de prova utilizados nesse ensaio foram retirados das buchas 2, 12 e 23 (figura 3.2).

Os equipamentos utilizados para a realização de MEV foram: microscópio modelo 400 da FEI com detector INCA 250 da Oxford acoplado (para as análises no CCDDM) e microscópio modelo Inspect S50 da FEI (para análises no LCE).

Para possibilitar um estudo comparativo entre as amostras, adotou-se o padrão descrito a seguir para obtenção das imagens, espectros, análises químicas e mapeamento atômico:

- 1) Fotografias das regiões centrais das amostras com ampliações de 100, 200, 250, 500, 1000 e 2000 vezes.
- 2) Análise por *EDS* na imagem com magnificação de 1000 vezes.
- 3) Mapeamento atômico por raios-X com ampliação de 2000 vezes.

Os elementos analisados por mapeamento foram: Carbono, Cromo, Níquel, Nióbio, Manganês, Silício, Titânio e Ítrio.

Todas as análises foram realizadas nas secções transversais dos tubos.

Ainda em relação ao mapeamento de EDS, dada a Equação 3.1 (obtida com o auxílio do American Society for Metals International. Handbook Committee 8 ed. Metals Park: ASM Vol. 1, 1988. v. 3) – que calcula a composição atômica dos elementos que pertencem a uma determinada fase:

$$at. \% A_i = \frac{\left(\frac{wt\% A_i}{at.wt. A_i} \right)}{\sum_i^N \left(\frac{wt\% A_i}{at.wt. A_i} \right)} \times 100 \quad \text{Equação (3.1)}$$

sendo:

A_i = elemento analisado.

at.% A_i = percentual em peso do elemento analisado presente na fase em questão.

at.wt. A_i = massa atômica do elemento analisado.

foi possível determinar a estequiometria dos carbonetos presentes nas amostras.

3.4.2 Difração por raios-X

Finalizados as análises de MEV, uma amostra de cada material, na condição bruta de fundição e carburizada a 1150°C (corpos de prova obtidos por meio do processo descrito na sessão **3.9 Resistência a carburização**), foi enviada para ensaio de difração de raios-X. O experimento foi realizado em um equipamento do tipo Siemens D500S.

3.5 Propriedades mecânicas

Para validação das propriedades mecânicas das duas ligas metálicas, foram realizados ensaios em temperatura ambiente e em temperaturas elevadas, com o intuito de se observar o comportamento mecânico dos dois materiais em relação à variação da temperatura de ensaio.

Esses dois tipos de testes serão explicados nas sessões 3.5.1 e 3.5.2.

3.5.1 Propriedades mecânicas em temperatura ambiente

Conforme ilustrado nas figuras 3.6 e 3.7, foram retirados 12 corpos de prova de ensaio de tração em temperatura ambiente de cada tubo, sendo que as amostras foram retiradas ao

longo de seus comprimentos. Vale ressaltar que apenas um corpo de prova foi retirado de cada bucha.

Figura 3.6 – Retirada e obtenção dos corpos de prova de tração em temperatura ambiente.

Figura 3.7 a) e b) – Corpo de prova usinado segundo padrões definidos pela ASTM E 8 e ASTM A 370.

Finalizado o processo de usinagem, era realizado ensaio de líquido penetrante na área útil dos corpos de prova visando eliminar a possibilidade de se executar o ensaio em alguma

amostra com poros ou trincas – figura 3.8.

Figura 3.8 – Ensaio de líquido penetrante.

A temperatura ambiente da sala onde era executado o ensaio foi controlada e mantida próxima aos 25°C.

Além dos testes realizados na condição bruta de fundição, também foram realizados dois ensaios para cada material após envelhecimento por 24 horas e em 980°C.

Para realização dos testes, foi empregada uma Máquina de Ensaio Universal do tipo Mohr-Federhaff-Losenhausen, modelo D6800, com extensometria – figura 3.9. Para execução dos ensaios, foi empregado o uso das normas ASTM E 8, ASTM A 380 e NBR ISSO 6892:1 2009, além da instrução de laboratório físico (procedimento interno) ILF 01.

Figura 3.9 – Equipamento utilizado para realização de ensaio mecânico em temperatura ambiente.

Para os materiais em questão, foram analisados os seguintes parâmetros: Limite de Resistência, Limite de Escoamento e Alongamento.

3.5.2 – Propriedades mecânicas em temperaturas elevadas

Seguindo o mesmo processo de retirada de corpos de prova descrito no item 3.4.1, foram realizados três ensaios para um conjunto de dezesseis temperaturas diferentes. Os testes foram executados em corpos de prova usinados com auxílio da Instrução de Laboratório Físico ILF-22, baseada nas normas ASTM E 21, ASTM E8/E8M, ASTM A 370 e NBR ISSO 6892:2 - 2011 – figura 3.10.

Figura 3.10 a) e b) – Corpo de prova usinado segundo padrões definidos pela ASTM E 21.

Antes da execução dos ensaios, foi aplicado líquido penetrante nos corpos de prova e, após aprovação, realizou-se envelhecimento em forno de resistência elétrica em uma temperatura de 980°C por 24 horas.

O aparato utilizado para a realização dos testes foi uma Máquina de Ensaio Universal, modelo DL 10000, fabricada pela EMIC, além de forno de resistência elétrica de fabricação da própria Engemasa – figura 3.11.

Figura 3.11 – Corpo de prova usinado segundo padrões definidos pela ASTM E 21.

As temperaturas de testes estão descritas na tabela 3.2. Foram avaliados os seguintes parâmetros: Limite de Resistência, Limite de Escoamento, Alongamento e Redução de Área em função da temperatura de ensaio.

Tabela 3.2 – Temperaturas de ensaio de tração em temperaturas elevadas.

Temperatura (°C)	Quantidade	Temperatura (°C)	Quantidade
200 ± 5	3	850 ± 5	3
300 ± 5	3	900 ± 5	3
400 ± 5	3	950 ± 5	3
500 ± 5	3	1000 ± 5	3

600 ± 5	3	1050 ± 5	3
700 ± 5	3	1100 ± 5	3
750 ± 5	3	1150 ± 5	3
800 ± 5	3	1200 ± 5	3

Cada ensaio foi realizado com dois termopares – um acoplado ao forno e outro ao corpo de prova. As temperaturas eram controladas através de um registrador na própria máquina e em um outro aparato isolado do equipamento.

Figura 3.12 – Registrador de temperatura.

Os resultados obtidos para cada liga metálica foram inseridos em um gráfico e comparados entre si.

3.6 – Ensaios de ruptura por fluência

Os corpos de prova de ensaio de ruptura de fluência foram usinados e ensaiados seguindo as orientações da Instrução de Laboratório Físico 11 e as instruções das normas ASTM E 139, ASTM A 370 e ISSO 204:2009(E) – figura 3.13. Todas as amostras foram envelhecidas

por 24 horas a 980°C em forno de resistência elétrica.

Figura 3.13 a) e b) – Corpo de prova usinado segundo padrões definidos pela ASTM E 21.

Em paralelo aos ensaios descritos no item anterior, teve início o estudo do fenômeno de ruptura por fluência. Para isso, a princípio, foram fixadas tensões e temperaturas de testes que se aproximavam das condições de trabalho das ligas em estudo (tabela 3.3).

Os valores iniciais estipulados para os conjuntos: tempos de ruptura esperados, tensões e temperaturas foram calculados com base no DataSheet E25Cr35NiNb-MA, da Engemasa Engenharia e Materiais Ltda, tendo em vista a similaridade entre as ligas em estudo.

Tabela 3.3 – Parâmetros de ensaio de ruptura por fluência.

Tensão (MPa)	Temperatura (°C)	Tempo de Ruptura Esperado
65,0 ± 0,1	900 ± 5	60
60,0 ± 0,1	900 ± 5	200
55,0 ± 0,1	900 ± 5	600
55,0 ± 0,1	950 ± 5	40
50,0 ± 0,1	950 ± 5	130
45,0 ± 0,1	950 ± 5	500
40,0 ± 0,1	950 ± 5	1700
50,0 ± 0,1	1000 ± 5	20
45,0 ± 0,1	1000 ± 5	50
40,0 ± 0,1	1000 ± 5	100
35,0 ± 0,1	1000 ± 5	450
30,0 ± 0,1	1000 ± 5	500
40,0 ± 0,1	1050 ± 5	20
35,0 ± 0,1	1050 ± 5	60
30,0 ± 0,1	1050 ± 5	180
25,0 ± 0,1	1050 ± 5	500
20,0 ± 0,1	1050 ± 5	700
25,0 ± 0,1	1100 ± 5	40
20,0 ± 0,1	1100 ± 5	150
15,0 ± 0,1	1100 ± 5	600

Entretanto, é necessária uma base de dados maior do que a descrita na tabela anterior para que a curva de fluência do material tenha uma elevada confiabilidade e reprodutibilidade. Isso se deve ao fato desse tipo de ensaio apresentar valores distintos para as mesmas condições experimentais. Dessa forma, a partir dos primeiros dados obtidos, foi calculado o valor da constante “C” e os valores dos Parâmetros de Larson-Miller (LMP).

A partir desses resultados, foi construído um gráfico que relacionava tensão *versus* LMP para cada liga metálica. Com isso, foi possível utilizar a própria curva das ligas ensaiadas para obtenção de novos parâmetros de ensaios de ruptura por fluência – dada a elevada quantidade de testes realizados, serão apresentados apenas os resultados obtidos através de análises gráficas comparativas.

Figura 3.14 – Máquinas de ensaio de ruptura por fluência.

3.7 Dilatometria

Com o intuito de se observar possíveis mudanças de fases em relação à variação de temperatura a que os materiais são expostos em ambientes de trabalho, realizou-se ensaio de dilatometria nas duas ligas em questão.

Para isso, foram usinados um corpo de prova cilíndrico para cada material, com comprimento de 20 mm e diâmetro de 6 mm, os quais foram inseridos em um equipamento que media sua dilatação linear em função do aumento de temperatura do forno – figura 3.15.

Figura 3.15 – Corpo de prova de dilatometria.

Foram utilizadas apenas amostras brutas de fundição.

Os dados obtidos foram inseridos em gráficos que correlacionavam os seguintes parâmetros:

- $\left(\frac{dL}{L_0} \times 10^{-3}\right)$ *versus* temperatura (°C).
- $(\alpha \times 10^{-6} / K^{-1})$ *versus* temperatura (°C).

As amostras começaram a ser ensaiadas a partir da temperatura ambiente, com variações de 1°C em 1°C, até 1200°C. O tempo de aquecimento também era um parâmetro mensurado e controlado.

3.7.1 Análise de precipitação e/ou formação de fases.

Um corpo de prova de cada material, retirado diretamente dos tubos centrifugados, foi inserido em um forno de resistência elétrica nas seguintes temperaturas: 700°C, 840°C e 980°C. Cada corpo de prova era colocado no forno e aquecido a uma taxa constante até que a temperatura de ensaio fosse atingida. Após o corpo de prova ter a temperatura de teste estabilizada, o mesmo era envelhecido por trinta minutos e resfriado em água fria.

O reservatório de água era suficientemente grande para prover um resfriamento brusco e rápido. A ideia era, de maneira grosseira, “congelar” a microestrutura formada durante o

envelhecimento das amostras. Dessa maneira, foram obtidos os seguintes conjuntos:

- 1) Duas amostras – E25Cr35NiNb-Ti e E25Cr35NiNb-RE, envelhecidas a 700°C, por trinta minutos.
- 2) Duas amostras – E25Cr35NiNb-Ti e E25Cr35NiNb-RE, envelhecidas a 840°C, por trinta minutos.
- 3) Duas amostras – E25Cr35NiNb-Ti e E25Cr35NiNb-RE, envelhecidas a 980°C, por trinta minutos.

As temperaturas e tempo de duração dos testes foram determinados a partir dos resultados e parâmetros obtidos nos ensaios de dilatométrica.

Finalizada essa etapa, os corpos de prova foram polidos, conforme procedimento descrito no item 3.7 deste trabalho, e analisados por MEV e EDS.

Por fim, visando validar os resultados obtidos, foi realizado mais um envelhecimento para os dois materiais em estudo. Entretanto, dessa vez, foi adotada apenas a temperatura de 840°C e um tempo de duração de 200 horas. As duas amostras foram resfriadas rapidamente em água fria.

3.8 Resistência a oxidação

Realizaram-se cinco ensaios distintos de resistência à oxidação, em forno de resistência elétrica, com o intuito de se observar a perda de massa do material e a taxa de oxidação em mm/mês de cada material.

Para isso, foram usinadas pequenas barras a partir dos tubos centrifugados, com as seguintes dimensões: 12mm x 12mm x 60mm (figura 3.16). As amostras eram polidas, visando eliminar grandes irregularidades e imperfeições em suas superfícies.

Figura 3.16 – Forno de resistência elétrica para ensaio de oxidação e seu registrador de temperatura.

As temperaturas de ensaio foram 1150°C, 1100°C, 1050 °C, 1000 °C e 950 °C, cujo erro associado era da ordem de $\pm 5^\circ\text{C}$. As temperaturas eram controladas por dois termopares, sendo que um deles era conectado a um registrador no forno utilizado que servia para alterar a temperatura (figura 3.17) e, o outro, a um registrador que controlava a temperatura do ensaio (figura 3.12).

Figura 3.17 – Forno de resistência elétrica para ensaio de oxidação e seu registrador de temperatura.

As amostras eram apenas inseridas sobre placas cerâmicas diretamente no forno, o qual já se encontrava na temperatura de teste. O sistema adotado para a execução dos ensaios foi de 25 ciclos com 20 horas cada. Após esse tempo ser alcançado, os corpos de prova eram retirados imediatamente do forno e resfriados em ar calmo, com temperatura ambiente – figura 3.18. O choque térmico era aplicado para aumentar a severidade do ensaio e forçar a renovação das camadas de óxido formadas durante o experimento.

Figura 3.18 – Retirada de corpos de prova de oxidação durante execução dos ciclos.

A cada ciclo, as amostras eram limpas com o auxílio de um pincel de pintura e álcool. Depois de secas, suas dimensões eram medidas com o auxílio de um paquímetro e suas massas pesadas três vezes em uma balança digital. O aspecto final dos corpos de prova pode ser visto na figura 3.19.

Figura 3.19 – Aspecto do corpo de prova após os ciclos de oxidação.

A perda de massa das amostras foi calculada da equação 3.2:

$$\Delta m_i = m_i - m_0 \quad \text{Equação (3.2)}$$

sendo m_0 a massa inicial dos corpos de prova e m_i a massa mensurada a cada ciclo. Os valores obtidos foram inseridos em um gráfico que correlacionava a perda de massa em função do número de ciclos (ou tempo de duração do experimento).

A taxa de oxidação, calculada em mm/mês, foi obtida com o auxílio da norma ASTM A 262 (Prática B), sendo obtida através da equação 3.3:

$$\text{Taxa de oxidação} \left(\frac{mm}{mês} \right) = \frac{(-7305) \times (W)}{(A) \times (t) \times (d)} \quad \text{Equação (3.3)}$$

sendo:

t = tempo de exposição em horas;

A = área em cm²;

W = perda de peso em gramas;

d = densidade $\left(\frac{g}{cm^3} \right)$ – a densidade era sempre calculada diretamente através da amostra, utilizando para isso, os valores de massa (média de três medições) e as dimensões do ciclo imediatamente anterior.

Como a variação de massa era negativa, foi inserido o sinal negativo na equação 3.4.

Para o cálculo da área superficial “A”, adotou-se a seguinte metodologia:

$$A = 2 \times (a \times b) + 2 \times (b \times c) + 2 \times (c \times a) \quad \text{Equação (3.4)}$$

com “a”, “b” e “c” sendo as dimensões dos corpos de prova.

Embora uma das faces sempre estivesse sempre em contato com a placa de cerâmica, foi considerada a área total para o cálculo da taxa de oxidação. Isso se deve ao fato de o ensaio de oxidação ser apenas uma análise comparativa. Ensaio realizado em corpos de prova do mesmo material, mas com diferentes formatos, geometrias ou até mesmo sem a presença dos choques térmicos, podem apresentar resultados diferentes. Como os primeiros testes realizados pela Engemasa foram realizados com essa metodologia, optou-se por seguir esse padrão – determinado pela Instrução de Laboratório Físico ILF-12, cuja sessão aplicada aos ensaios de oxidação foi baseada na norma ASTM A 262. Com isso, os ensaios obtidos neste trabalho puderam ser comparados com resultados anteriores realizados com outras ligas metálicas.

3.9 Resistência a carburização

Em paralelo aos testes de oxidação, foram executados ensaios de resistência a carburização em fornos de resistência elétrica, tendo como atmosfera carburizante, grafite em

pó, com pureza de 99%.

Os corpos de prova utilizados foram obtidos com a mesma metodologia descrita no item 3.7 deste trabalho. Entretanto, após o polimento, as amostras eram totalmente inseridas em um vaso metálico com grafite em pó. A vedação da parte superior do vaso era feita com o auxílio de um material cerâmico, visando permitir a troca de ar e evitar a saída do grafite do interior do recipiente – figura 3.20.

Figura 3.20 a), b) e c) – Aparato utilizado para a execução dos ensaios de carburização via sólida e em forno de resistência elétrica.

O vaso era inserido no forno quando a temperatura de ensaio já havia sido atingida – linhas de pesquisas anteriores, realizadas dentro da empresa fornecedora dos tubos, haviam comprovado que a ocorrência de choques térmicos torna o experimento mais agressivo aos corpos de prova, aumentando a difusão de carbono e, conseqüentemente, o nível de carburização das amostras. Todavia, para manter a propriedade intelectual da empresa, maiores informações a respeito de outras pesquisas realizadas pela Engemasa Engenharia e Materiais Ltda. não serão discutidas nesse trabalho.

Novamente, foram aplicados 25 ciclos de 20 horas, em quatro temperaturas diferentes (1150°C, 1100°C, 1050 °C e 1000 °C, com erro associado ao experimento da ordem de $\pm 5^\circ\text{C}$). Além dos choques térmicos, essa metodologia também foi adotada para permitir a renovação do grafite em pó e possibilitar a análise e limpeza das amostras durante os ensaios.

Com o término das 500 horas de ensaio, os corpos de prova eram enviados para um processo de usinagem a frio e isento de óleo, em uma fresa, para retirada de cavacos e posterior análise do perfil de penetração de carbono. A profundidade entre as retiradas consecutivas de material é demonstrada na tabela 3.4 e nas figuras 3.21 e 3.22:

Tabela 3.4 – Distâncias entre retiradas consecutivas de cavaco e valores médios adotados.

Distância entre retiradas consecutivas (mm)	Valor médio adotado (mm)	Distância entre retiradas consecutivas (mm)	Valor médio adotado (mm)
0,0 – 0,3	0,15	2,7 – 3,0	2,85
0,3 – 0,6	1,45	3,0 – 3,3	3,15
0,6 – 0,9	0,75	3,3 – 3,6	3,45
0,9 – 1,2	1,05	3,6 – 3,9	3,75
1,2 – 1,5	1,35	3,9 – 4,2	4,05
1,5 – 1,8	1,65	4,2 – 4,5	4,35
1,8 – 2,1	1,95	4,5 – 4,8	4,65

2,1 – 2,4	2,25	4,8 – 5,1	4,95
2,4 – 2,7	2,55	--	--

Figura 3.21– Retirada de cavaco das amostras de carburização.

Figura 3.22– Corpos de prova após a retirada de cavaco.

O cavaco coletado era identificado e separado para uma posterior análise em um espectrômetro LECO CS 400. Visando inimizar os erros e as discrepâncias entre os resultados, eram sempre realizadas três análises para cada profundidade de passe.

O método adotado para avaliação do nível de carburização foi determinado pela equação 3.5:

$$\Delta\%C_i = \%C_i - \%C_0$$

Equação (3.5)

sendo:

$\%C_i$ = valor obtido para o percentual de carbono após a i-ésima retirada;

$\%C_0$ = teor percentual inicial de carbono;

Dessa forma, os resultados obtidos podem ser comparados independentemente do teor inicial de carbono das amostras.

Finalizada a retirada de cavacos, o restante das amostras tinha a variação de suas propriedades ferromagnéticas analisada em um equipamento que correlacionava o nível de carburização com as mudanças microestruturais dos carbonetos de cromo das ligas metálicas (em fase final de desenvolvimento através de um convênio firmado entre a Engemasa Engenharia e Materiais Ltda. e o Instituto de Física de São Carlos - Laboratório de Espectroscopia de Alta Resolução – USP). O protótipo utilizado realizava medições simultâneas da difusão de carbono e das propriedades ferromagnéticas dos carbonetos de cromo e, os resultados obtidos eram tabelados e comparados com os valores obtidos com o auxílio dos espectrômetros LECO.

3.9.1 Microscopia eletrônica de transmissão (MET) em amostras carburizadas.

As amostras carburizadas a 1150°C em meio sólido foram preparadas e analisadas no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

O equipamento utilizado foi um Microscópio Eletrônico de Transmissão FEI Tecnai G2 F20 - HRTEM. Toda preparação e análise seguiu procedimento interno do próprio laboratório.

Em resumo, a metodologia aplicada para o desenvolvimento e avaliação dos efeitos da microadição de ítrio neste projeto pode ser apresentada pelo fluxograma ilustrado pela figura 3.23:

Figura 3.23 – Fluxograma para a realização de ensaios para caracterização das ligas 25Cr35NiNb-Ti e 25Cr35NiNb-Ti+Y.

4. Resultados

Os resultados obtidos para as etapas descritas no capítulo 3 deste trabalho são discutidas a seguir.

4.1 Análise química comparativa

Os valores permitidos para a composição química da liga E25Cr35NiNb-MA, cujas limitações foram impostas pelo Datasheet do próprio material (gentilmente fornecido pela Engemasa Engenharia e Materiais Ltda.) e os resultados obtidos para a análise química comparativa entre as duas ligas metálicas, são demonstrados nas tabelas 4.1 e 4.2. Como não havia Datasheet disponível para o material com microadição de ítrio, adotou-se os valores permissíveis para o material E25Cr35NiNb-MA.

Tabela 4.1 – Valores permissíveis para a composição química da liga E25Cr35NiNb-MA e E25Cr35NiNb-RE – percentuais em peso.

Valor	Elementos (% peso)										
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Nb	Cu	Ti
%Mín.	0,35	--	--	--	--	24,00	34,00	--	0,80	--	<u>M.A.</u>
%Máx.	0,55	2,00	1,50	0,03	0,03	27,00	37,00	0,50	1,50	0,25	

Tabela 4.2 – Valores obtidos para as amostras E2535Nb-Ti e E2535Nb-RE – percentuais em peso.

Elementos	Amostra			
	E25Cr35NiNb-Ti		E25Cr35NiNb-RE	
	Forno	Corpos de Prova	Forno	Corpos de Prova
(%) C	0,43	0,45	0,42	0,45

(%) Si	0,92	0,93	0,94	1,04
(%) Mn	0,85	0,81	0,84	0,80
(%) P	0,019	0,018	0,017	0,017
(%) S	2.10^{-4}	3.10^{-4}	1.10^{-4}	1.10^{-4}
(%) Cr	24,9	25,6	26,1	25,8
(%) Ni	35,5	35,9	35,7	34,9
(%) Mo	0,09	0,08	0,06	0,06
(%) Nb	0,84	0,79	0,92	0,92
(%) Cu	0,07	0,07	0,04	0,02
(%) Ti	0,15	0,08	0,20	0,8
(%) Y	N.A.*	N.A.*	N.D.**	N.D.**

* N.A.: Não aplicável;

**N.D.: Não detectado.

Todos os elementos analisados se encontram dentro dos limites estipulados pelo datasheet do material, tanto para a análise realizada diretamente no forno – durante o processo de fabricação dos tubos, quanto para os ensaios em corpos de prova executados nos tubos já centrifugados.

As análises identificadas na tabela 4.3 se referem a uma média calculada em função dos testes realizados em corpos de prova no Laboratório de Pesquisas e Desenvolvimento de Processos da Engemasa e em mais dois laboratórios externos.

O resultado final adotado para a composição química das ligas é a média entre as análises no forno e nos corpos de prova. Esses valores podem ser melhores comparados na tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Comparativo entre as médias das análises químicas.

Elemento (%peso)	E25Cr35NiNb-Ti	E2535NiNb-Ti+Y	Discrepância (%)
C	0,44 ± 0,01	0,44 ± 0,01	0,00
Si	0,93 ± 0,01	0,99 ± 0,01	6,01
Mn	0,83 ± 0,01	0,82 ± 0,01	1,20
P	0,018 ± 0,001	0,017 ± 0,001	5,56
S	(2,0 ± 0,1).10 ⁻⁴	(2,0 ± 0,1).10 ⁻⁴	0,00
Cr	25,3 ± 0,1	25,9 ± 0,1	2,37
Ni	35,7 ± 0,1	35,3 ± 0,1	1,12
Mo	0,09 ± 0,01	0,06 ± 0,01	33,3
Nb	0,82 ± 0,01	0,92 ± 0,01	12,20
Cu	0,07 ± 0,01	0,03 ± 0,01	57,14
Ti	0,11 ± 0,01	0,14 ± 0,01	27,27
Y	N.A.	N.D.	N.A.

Com o auxílio da tabela 4.3, cuja última coluna correlaciona a discrepância entre os valores médios obtidos, é possível observar que o objetivo de se obter composições químicas semelhantes foi atingido – uma vez que os principais elementos de liga (cromo, níquel, silício, manganês, nióbio e titânio) apresentam valores bem próximos e com pequena discrepância relativa. A proximidade entre esses valores é um fator extremamente importante para ser possível visualizar o efeito de apenas um elemento nos ensaios realizados.

Alguns pontos podem ser discutidos a partir das tabelas 4.2 e 4.3:

- 1) Em geral, teores mais baixos de silício (< 1,0% em peso) são utilizados para fornos de reforma, enquanto que os maiores (1,5 < %Si < 2,0) são empregados em fornos de pirólise. Isso

se deve pelo fato de o Si ter uma excelente afinidade com O, formando uma fina camada de SiO_2 , que protege o material contra a difusão de carbono e auxilia no combate a carburização. Nas ligas utilizadas neste trabalho foi empregado um teor menor de silício, uma vez que Silveira (2002) comprovou que as mudanças microestruturais causadas pelo ítrio melhoravam o desempenho em fluência, que é o principal agente causador de danos em fornos de reforma.

2) O elemento ítrio, apesar de ter sido adicionado junto ao titânio diretamente na panela durante o vazamento dos tubos, não pode ser detectado nas análises químicas realizadas. O cálculo inicial para o teor deste elemento no tubo centrifugado era da ordem de 0,1% em peso. Entretanto, análises realizadas em espectrômetros de emissão óptica relataram que o percentual em peso deste elemento estava abaixo do limite mínimo de detecção, isto é, menores que 0,01% em peso.

A explicação mais provável para este valor se encontrar abaixo do esperado é que a maior parte do ítrio adicionado tenha sido consumida durante o processo de centrifugação através do fenômeno de oxidação (foi adicionado ítrio com 100% de pureza, aproximadamente). Pode-se supor isso pelo fato de o ítrio possuir uma excepcional afinidade com o oxigênio, tendo uma energia livre de Gibbs para formação maior do que os outros elementos de liga, conforme pode ser evidenciado na figura 4.1 e na tabela 4.4.

Figura 4.1 – Diagrama de Ellingham para as reações de formação de óxidos e soluções sólidas de Ti-O e Y-O.

Tabela 4.4 – Energia livre de Gibbs para os elementos da liga E2535Nb-Ti.

Elemento	Óxido	Energia Livre de formação – Gibbs (KJ/mol)
Y	Y_2O_3 ^{17, 18, 19}	-1906
Ti	Ti_2O_3 ¹⁹	-1523
	TiO ¹⁹	-542,95
Si	SiO_2 ²⁰	-856,4
Cr	Cr_2O_3 ²¹	-700

3) Ocorreu uma variação entre o teor de titânio obtido durante análise química nas amostras retiradas diretamente do forno (bolacha) e nos corpos de prova dos tubos centrifugados. Isso se deve à alta reatividade desse elemento com o oxigênio – parte do titânio adicionado à carga acabou sendo “queimado” durante o processo de fundição e foi eliminado da liga metálica durante a retirada da escória do material.

Entretanto, observa-se que, para a amostra com ítrio, o teor de titânio permaneceu levemente maior do que para a amostra sem adição. Essa pequena variação pode ser atribuída ao fato de o ítrio ter reagido com o oxigênio antes do titânio, o que está em acordo com o previsto pela figura 3.1

Por fim, é importante ressaltar que todos os elementos se encontram dentro dos limites permitidos pelo Datasheet do fabricante do material.

4.2 Macroestrutura

Após processo de usinagem para faceamento e ataque por água-régia, as amostras foram fotografadas e os resultados podem ser vistos nas figuras 4.2 e 4.3.

Figura 4.2 – Macrografia para o material E25Cr35NiNb-Ti após processo de usinagem e ataque com água-régia.

Figura 4.3 – Macrografia para o material E25Cr35NiNb-RE após processo de usinagem e ataque com água-régia.

Com o auxílio das figuras 4.2 e 4.3, observa-se que as duas ligas em estudo possuem a mesma macroestrutura, com 100% dos grãos colunares. Esse já era um resultado esperado, uma vez que todos os parâmetros de centrifugação foram controlados para que isso acontecesse.

Na figura 4.2, ainda é possível verificar a quantidade de material retirada após o processo de usinagem para a superfície interna fique isenta de óxidos e outros contaminantes oriundos do próprio processo de fundição dos tubos e que atuam de maneira deletéria no desempenho dos mesmos.

4.3 – Microestrutura

Os resultados obtidos para os ensaios microestruturais estão descritos nos tópicos 4.3.1, 4.3.2 e 4.3.3.

4.3.1 – Microscopia eletrônica de varredura

Inicialmente, foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) nas duas ligas metálicas nas seguintes condições: bruta de fundição (*as cast*) e envelhecida (*aged*). O tempo de envelhecimento foi realizado a uma temperatura de 980°C, com duração de 24 horas e resfriamento dentro do forno, sem choque térmico. As amostras foram inseridas no forno desligado e, a contagem do tempo só teve início após a estabilização da temperatura desejada.

Os principais resultados obtidos são discutidos a seguir:

4.3.1.1 – E25Cr35NiNb-Ti – Bruta de fundição

As figuras 4.4, 4.5, 4.6, 4.7 e 4.8 reportam os resultados obtidos para o material E25Cr35NiNb-Ti, na condição bruta de fundição, com ampliações de 100, 500, 1000, 2000 e 2000 (novamente) vezes, respectivamente.

Com o auxílio da figura 4.6 e da tabela 4.5, observa-se a microestrutura típica para o aço da família HP modificada com adição de nióbio: matriz austenítica, com carbonetos primários de cromo e carbonetos de nióbio entre os grãos. Foram observados poucos pontos de inclusões ao longo da espessura do material.

Figura 4.4 – Material: E25Cr35NiNb-Ti – Amostra bruta de fundição – Magnificação: 100x.

Figura 4.5 – Material: E25Cr35NiNb-Ti – Amostra bruta de fundição – Magnificação: 500x.

Figura 4.6 – Material: E25Cr35NiNb-Ti – Amostra bruta de fundição – Magnificação: 1000x.

Por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), foram obtidos os resultados descritos na tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Resultados obtidos por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) –
E25Cr35NiNb-Ti – Amostra bruta de fundição.

Ponto	1		2		3	
Elemento	% peso	% N.A.	% peso	% N.A.	% peso	% N.A.
C	6,29	30,23	5,5	20,67	0,74	3,32
Si	0,35	0,72	0,64	1,03	1,02	1,96
Nb	70,70	43,90	0,34	0,17	0,46	0,27
Ti	8,37	10,08	0,24	0,22	0,15	0,16
Cr	6,55	7,27	54,07	46,9	23,65	24,53
Mn	0,33	0,35	1,04	0,86	0,73	0,71
Ni	3,53	3,47	21,29	17,17	36,57	35,43
Fe	3,87	4,00	16,87	12,96	Base	Base

Os resultados obtidos foram condizentes com o esperado pela literatura: uma matriz austenítica (Ponto 3), com o percentual em peso de cromo um pouco abaixo do valor médio obtido por análise em espectrômetro de plasma, além de um teor levemente elevado de níquel. Isso se deve ao fato de o cromo ser um dos principais formadores dos carbonetos nesse material, junto com o nióbio. Nota-se, inclusive, que o teor de nióbio presente na matriz também é inferior ao obtido no item 4.1.

Como esses dois elementos, mais o carbono, formam os carbonetos que estão entre os grãos, é natural que na matriz, seus teores estejam um pouco abaixo dos valores estipulados inicialmente. Como compensação, o níquel, que não atua como elemento formador de carboneto neste material, possui uma concentração mais elevada na matriz. O ponto 1 na figura anterior é conhecido como carboneto de nióbio e o ponto 2, de cromo.

Os valores de níquel e ferro encontrados nos carbonetos podem ser atribuídos ao tamanho do “spot” utilizado durante a execução do EDS e, dessa forma, pertencem a matriz do material.

As figuras 4.7 e 4.8 ilustram, com detalhes, o formato dos carbonetos de cromo para o material com microadição de titânio apenas. Nota-se uma morfologia contínua e não fragmentada, localizada nos contornos dos grãos – conforme esperado pela discussão do item 2.2.1 deste trabalho.

Figura 4.7 – Material: E25Cr35NiNb-Ti – Amostra bruta de fundição – Magnificação: 2000x.

Figura 4.8 – Material: E25Cr35NiNb-Ti – Amostra bruta de fundição – Magnificação: 2000x.

A figura 4.9, com magnificação de 2000 vezes, foi utilizada para realização de mapeamento atômico por EDS.

Figura 4.9 – Mapeamento atômico - Material: E25Cr35NiNb-Ti – Amostra bruta de fundição –
Magnificação: 2000x.

Definida a região na figura anterior, com magnificação de 2000 vezes, foi executado um mapeamento atômico por *EDS*, sendo que os resultados são ilustrados nas figuras 4.10, 4.11, 4.12, 4.13 e 4.14.

Figura 4.10 – Mapeamento atômico - Material: E25Cr35NiNb-Ti – Amostra bruta de fundição –
Magnificação: 2000x – Elemento: Ferro.

Figura 4.11 – Mapeamento atômico - Material: E25Cr35NiNb-Ti – Amostra bruta de fundição –
Magnificação: 2000x – Elemento: Níquel.

Figura 4.12 – Mapeamento atômico - Material: E25Cr35NiNb-Ti – Amostra bruta de fundição –
Magnificação: 2000x – Elemento: Cromo.

Figura 4.13 – Mapeamento atômico - Material: E25Cr35NiNb-Ti – Amostra bruta de fundição –
Magnificação: 2000x – Elemento: Nióbio.

Figura 4.14 – Mapeamento atômico - Material: E25Cr35NiNb-Ti – Amostra bruta de fundição –
Magnificação: 2000x – Elemento: Titânio.

Observa-se que os resultados do mapeamento são compatíveis com os obtidos por EDS:

- Ferro: disperso pela matriz austenítica do material e ausente nos carbonetos.
- Níquel: disperso pela matriz austenítica do material e ausente nos carbonetos.
- Cromo: disperso pela matriz austenítica do material e presente nos carbonetos de cromo, ausente nos carbonetos de nióbio.
- Nióbio: pouco presente na matriz austenítica do material, ausente nos carbonetos de cromo e mais concentrado nos carbonetos de nióbio.

A seguir, será analisada a microscopia eletrônica de varredura realizada para a amostra com microadição de ítrio.

4.3.1.2 – E25Cr35NiNb-RE – Bruta de fundição

As figuras 4.15, 4.16, 4.17 e 4.18 reportam os resultados obtidos para o material E25Cr35NiNb-RE, na condição bruta de fundição, com magnificações de 100, 500, 1000 e

2000 vezes, respectivamente.

É claramente visível a diferença entre a microestrutura apresentada pelo material com e sem microadição de ítrio: os carbonetos do material E25Cr35NiNb-RE se apresentam fragmentados e não completamente interligados nos contornos dos grãos como os do E25Cr35NiNb-Ti.

Todavia, ainda é possível observar a presença da matriz austenítica, com a presença de carbonetos primários (ou interdendríticos) de carbono na forma de escrita chinesa (ou espinha de peixe) no contorno dos grãos, além da presença de carbonetos de nióbio e pequenos pontos de óxidos.

Como esperado, não foram observados carbonetos secundários (ou intradendríticos) de cromo ao longo da matriz austenítica.

Figura 4.15 – Material: E25Cr35NiNb-RE – Amostra bruta de fundição – Magnificação: 100x.

Figura 4.16 – Material: E25Cr35NiNb-RE – Amostra bruta de fundição – Magnificação: 500x.

Figura 4.17 – Material: E25Cr35NiNb-RE – Amostra bruta de fundição – Magnificação: 1000x.

Os resultados obtidos pela análise de espectroscopia por energia dispersiva estão demonstrados na tabela 4.5.

Tabela 4.6 – Resultados obtidos por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) – E25Cr35NiNb-RE – Amostra bruta de fundição.

Ponto	1*		2		3**		4	
Elemento	% peso	% N.A.	% peso	% N.A.	% peso	% N.A.	% peso	% N.A.
C	14,0	2,6	8,8	2,1	2,6	0,6	0,0	0,0
Si	0,3	0,1	0,2	0,1	0,4	0,2	1,0	0,5
Nb	44,9	64,8	0,5	0,8	11,7	21,3	0,3	0,4
Ti	4,4	3,2	0,0	0,0	37,0	34,7	0,0	0,0
Cr	9,9	8,0	69,5	73,2	11,4	11,6	24,1	22,6
Mn	0,5	0,4	0,8	0,9	0,3	0,3	0,8	0,8
Ni	11,3	10,3	6,6	7,8	13,1	15,1	36,0	38,1
Fe	12,1	10,5	13,2	15,0	14,8	16,2	37,2	37,5

* Percentual em peso de ítrio = 1,20%

* Percentual em peso de oxigênio = 6,02%. Percentual em peso de ítrio = 1,21%.

Com o auxílio da tabela 4.6 e da figura 4.17, é possível concluir que:

- O ponto 1, correspondente ao carboneto com coloração esbranquiçada, se refere a um carboneto de nióbio. Como esperado, existe a presença de ítrio nessa fase – mesmo que em pequena quantidade (conforme discutido na secção 2.3).
- O ponto 2 representa a análise de um carboneto do cromo.
- O ponto 3 pertence a um óxido. Nota-se a presença elevada de titânio nessa fase.

- O ponto 4 é a matriz austenítica do material, rica em níquel e ferro.

Todos os resultados obtidos estão em acordo com o que foi discutido na seção 4.3.1.1, o que mostra a semelhança entre os dois materiais em estudo. Entretanto, não foi possível determinar a estequiometria das fases presentes na figura 4.17. Isso se deve, principalmente, a dois fatores: incerteza na quantificação do teor de carbono e tamanho do “spot” utilizado para realização da análise.

Para identificação das fases presentes nos materiais em estudo antes e após a sua utilização em temperaturas elevadas, foi utilizada a técnica de difração de raios-X, cujos resultados serão apresentados e discutidos na seção 4.3.2.

Por fim, foi realizado mapeamento atômico por energia dispersiva na região ilustrada na figura 4.18.

Figura 4.18 – Mapeamento atômico - Material: E25Cr35NiNb-RE – Amostra bruta de fundição – Magnificação: 2000x

Os principais resultados obtidos pelo mapeamento condizem com os da amostra com microadição de titânio. Observa-se a presença ferro (figura 4.19), níquel (figura 4.20) e cromo (figura 4.21) na matriz austenítica, com elevadas concentrações de nióbio (figura 4.22) e cromo nos carbonetos. Por fim, é possível verificar que o titânio ficou concentrado nas regiões referentes aos pontos de oxidação e nos carbonetos de nióbio (figura 4.23).

Dada a baixa concentração de ítrio na amostra, o resultado para esse ensaio não apresentou nada conclusivo em relação a sua distribuição (figura 4.24).

Figura 4.19 – Mapeamento atômico - Material: E25Cr35NiNb-RE – Amostra bruta de fundição – Magnificação: 2000x – Elemento: Ferro.

Figura 4.20 – Mapeamento atômico - Material: E25Cr35NiNb-RE – Amostra bruta de fundição –
Magnificação: 2000x – Elemento: Níquel.

Figura 4.21 – Mapeamento atômico - Material: E25Cr35NiNb-RE – Amostra bruta de fundição –
Magnificação: 2000x – Elemento: Cromo.

Figura 4.22 – Mapeamento atômico - Material: E25Cr35NiNb-RE – Amostra bruta de fundição – Magnificação: 2000x – Elemento: Nióbio.

Figura 4.23 – Mapeamento atômico - Material: E25Cr35NiNb-RE – Amostra bruta de fundição – Magnificação: 2000x – Elemento: Titânio.

A presença de titânio nos carbonetos de nióbio pode ser atribuída a microadição de ítrio no material, que deve ter reagido durante o processo de vazamento com o oxigênio antes do titânio – conforme diagrama de Ellingham (figura 4.1). Com isso, o titânio adicionado na panela de vazamento, durante o processo de solidificação da liga metálica, conseguiu reagir com o carbono e nióbio presentes no material, resultando em carbonetos de nióbio possivelmente mais resistentes a formação de fase G sob temperaturas elevadas - em acordo com o que foi discutido na seção 2.3.

Figura 4.24 – Mapeamento atômico - Material: E25Cr35NiNb-RE – Amostra bruta de fundição –
Magnificação: 2000x – Elemento: Ítrio.

A seguir, seguem os resultados obtidos para a amostra com microadição de titânio após envelhecimento em laboratório.

4.3.1.3 – E25Cr35NiNb-Ti – Envelhecida

Os resultados de microscopia eletrônica de varredura obtidos para a amostra com microadição de titânio, após envelhecimento a 980°C por 24 horas, estão demonstrados nas

figuras 4.25, 4.26, 4.27 e 4.28, com ampliações de 100, 500, 1000 e 2000 vezes, respectivamente.

Figura 4.25 – Material: E25Cr35NiNb-Ti – Amostra envelhecida (980°C por 24 horas) –
Magnificação: 100x

Na figura 4.26 é possível observar a precipitação de carbonetos secundários de carbono dispersos no interior dos grãos. Não foram observadas mudanças visuais significativas nos carbonetos de nióbio.

Figura 4.26 – Material: E25Cr35NiNb-Ti – Amostra envelhecida (980°C por 24 horas) –
Magnificação: 500x

Na figura 4.27 estão indicadas as áreas onde foram realizadas análises químicas por *EDS*.

Figura 4.27 – Material: E25Cr35NiNb-Ti – Amostra envelhecida (980°C por 24 horas) –
Magnificação: 1000x

Os resultados obtidos para esse ensaio estão descritos na tabela 4.7. Os principais pontos a serem destacados são:

- Ponto 1: carboneto de nióbio, sem a presença de silício (presente quando este tipo de carboneto se transforma em fase G na presença de temperaturas elevadas).
- Ponto 2: carboneto de cromo.
- Ponto 3: inclusão presente na matriz austenítica.
- Ponto 4: matriz austenítica, com concentrações elevadas de ferro e níquel (acima da composição química média do material), além da presença de cromo (em um teor menor do que o da composição química inicial do material).

Tabela 4.7 – Resultados obtidos por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) –
E25Cr35NiNb-Ti – Amostra envelhecida – 980°C por 24 horas.

Ponto	1		2		3*		4	
Elemento	% peso	% N.A.	% peso	% N.A.	% peso	% N.A.	% peso	% N.A.
C	14,0	2,2	4,7	1,1	0,6	0,2	0,0	0,0
Si	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	1,1	0,6
Nb	72,0	88,6	0,3	0,5	0,1	0,3	0,3	0,5
Ti	7,3	4,6	0,0	0,0	2,6	3,1	0,0	0,0
Cr	3,0	2,0	76,2	77,9	17,4	22,2	21,0	19,8
Mn	0,0	0,0	0,9	0,9	37,7	50,9	1,0	1,0
Ni	1,6	1,2	4,9	5,7	7,3	10,6	37,3	39,7
Fe	1,8	1,3	12,6	13,9	9,2	12,7	38,0	38,5

* Percentual em peso de oxigênio = 1,02%.

A partir da figura 4.28, foi realizado mapeamento atômico por energia dispersiva, cujos resultados são demonstrados nas figuras 4.29, 4.30, 4.31, 4.32 e 4.33.

Os resultados são semelhantes aos já discutidos anteriormente.

Figura 4.28 – Mapeamento atômico - Material: E25Cr35NiNb-Ti – Amostra envelhecida (980°C por 24 horas) – Magnificação: 2000x

Figura 4.29 – Mapeamento atômico – Material: E25Cr35NiNb-Ti – Amostra envelhecida (980°C por 24 horas) – Magnificação: 2000x – Elemento: Ferro.

Figura 4.30 – Mapeamento atômico – Material: E25Cr35NiNb-Ti – Amostra envelhecida (980°C por 24 horas) – Magnificação: 2000x – Elemento: Níquel.

Figura 4.31 – Mapeamento atômico – Material: E25Cr35NiNb-Ti – Amostra envelhecida (980°C por 24 horas) – Magnificação: 2000x – Elemento: Cromo.

Figura 4.32 – Mapeamento atômico – Material: E25Cr35NiNb-Ti – Amostra envelhecida (980°C por 24 horas) – Magnificação: 2000x – Elemento: Nióbio.

Figura 4.33 – Mapeamento atômico – Material: E25Cr35NiNb-Ti – Amostra envelhecida (980°C por 24 horas) – Magnificação: 2000x – Elemento: Titânio.

4.3.1.4 – E25Cr35NiNb-RE – Envelhecida

As figuras 4.34, 4.35, 4.36 e 4.37 demonstram os resultados obtidos para a amostra E25Cr35NiNb-RE após ensaio de envelhecimento em laboratório por 24 horas a 980°C.

Figura 4.34 – Material: E25Cr35NiNb-RE – Amostra envelhecida (980°C por 24 horas) –
Magnificação: 100x

É possível observar que, após o ensaio de envelhecimento, os carbonetos primários de cromo continuaram apresentando a forma de escrita chinesa, mantendo a sua forma fragmentada – diferente da microestrutura do material com apenas a microadição de titânio.

Figura 4.35 – Material: E25Cr35NiNb-RE – Amostra envelhecida (980°C por 24 horas) –
Magnificação: 500x

Um outro ponto a ser salientado é que a precipitação dos carbonetos secundários (figuras 4.36 e 4.37) se deu mais próxima dos carbonetos primários do que na amostra do material E25Cr35NiNb-Ti. Em outras palavras, a precipitação dos carbonetos intradendríticos ocorreu próxima ao contorno dos grãos, sendo que a sua região central permaneceu inalterada.

Vale ressaltar que esse fato é válido para tempos curtos de envelhecimento. Para amostras com tempos maiores – acima de 1000 horas, por exemplo, esse resultado ainda precisa ser validado (proposta futura de trabalho).

Esse fenômeno pode ser explicado por meio do processo de solidificação das ligas em estudo. Conforme discutido no item 2.2.1. deste trabalho, a primeira fase a se solidificar é a austenita e, por último, as regiões dos contornos dos grãos e os carbonetos primários.

Dessa forma, o carbono é direcionado para a formação dos carbonetos primários por difusão intersticial e segregação. Entretanto, a microadição de ítrio fragmenta o carboneto, diminuindo sua área e o seu volume (o cálculo da área dos carbonetos será apresentada na próxima secção).

Como o metal líquido está se solidificando (implicando em uma menor temperatura e, consequentemente, uma menor energia cinética para os átomos) e há uma menor região para a formação dos carbonetos, o carbono acaba ficando em solução sólida na matriz austenítica – com elevada concentração nas regiões próximas aos contornos dos grãos.

Assim, essa região favorece a precipitação de carbonetos secundários de cromo quando o material é submetido a temperaturas elevadas. Esse fenômeno será explicado com maiores detalhes na secção 4.3.1.5.

As regiões indicadas na figura 4.36 indicam os pontos onde foram realizados ensaios de *EDS*, cujos resultados são demonstrados na tabela 4.8.

Figura 4.36 – Material: E25Cr35NiNb-RE – Amostra envelhecida (980°C por 24 horas) –
Magnificação: 1000x

Tabela 4.8 – Resultados obtidos por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) – E25Cr35NiNb-RE – Amostra envelhecida – 980°C por 24 horas.

Ponto	1*		2		3**		4	
Elemento	% peso	% N.A.	% peso	% N.A.	% peso	% N.A.	% peso	% N.A.
C	13,0	2,2	5,2	1,2	8,8	2,3	0,0	0,0
Si	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	1,0	0,5
Nb	61,6	81,2	0,1	0,2	8,8	18,0	0,1	0,1
Ti	5,4	0,3	0,0	0,0	38,3	40,6	0,0	0,0
Cr	9,0	6,6	70,5	72,2	25,9	29,7	22,0	20,8
Mn	0,2	0,2	0,9	1,0	0,2	0,2	1,0	1,0
Ni	3,4	2,8	8,0	9,2	2,4	3,1	36,8	39,1
Fe	4,2	3,3	14,6	16,1	4,9	6,0	38,0	38,4

* Percentual em peso de ítrio = 1,48%.

* Percentual em peso de ítrio = 1,92%. Percentual de oxigênio = 1,02%.

Novamente, para uma amostra retirada do tubo com microadição de ítrio, só é possível verificar a presença desse elemento durante a análise dos carbonetos de nióbio – de maneira semelhante a amostra bruta de fundição.

As análises dos pontos de óxidos presentes no corpo de prova também revelaram a presença de ítrio – fato este oriundo da alta reatividade desse elemento com o oxigênio. Entretanto, como a maior parte de sua concentração já devia ter sido consumida na forma de escória durante o processo de vazamento, os principais elementos presentes nessa fase são titânio e cromo.

A partir da figura 4.37, foi realizado mapeamento atômico por EDS, cujos resultados estão ilustrados nas figuras 4.38 (ferro), 4.39 (níquel), 4.40 (cromo), 4.41 (nióbio), 4.42 (titânio) e 4.43 (ítrio).

Figura 4.37 – Mapeamento atômico - Material: E25Cr35NiNb-RE – Amostra envelhecida (980°C por 24 horas) – Magnificação: 2000x

Figura 4.38 – Mapeamento atômico - Material: E25Cr35NiNb-RE – Amostra envelhecida (980°C por 24 horas) – Magnificação: 2000x – Elemento: Ferro

Figura 4.39 – Mapeamento atômico - Material: E25Cr35NiNb-RE – Amostra envelhecida (980°C por 24 horas) – Magnificação: 2000x – Elemento: Níquel

Figura 4.40 – Mapeamento atômico - Material: E25Cr35NiNb-RE – Amostra envelhecida (980°C por 24 horas) – Magnificação: 2000x – Elemento: Cromo

Figura 4.41 – Mapeamento atômico - Material: E25Cr35NiNb-RE – Amostra envelhecida (980°C por 24 horas) – Magnificação: 2000x – Elemento: Nióbio

Figura 4.42 – Mapeamento atômico - Material: E25Cr35NiNb-RE – Amostra envelhecida (980°C por 24 horas) – Magnificação: 2000x – Elemento: Titânio

Figura 4.43 – Mapeamento atômico - Material: E25Cr35NiNb-RE – Amostra envelhecida (980°C por 24 horas) – Magnificação: 2000x – Elemento: Ítrio

Os resultados obtidos são semelhantes aos discutidos anteriormente para a amostra E25Cr35niNb-RE. Portanto, não foram identificadas transformações de fase para o tempo e temperatura de envelhecimento em questão.

4.3.1.5 – Cálculo da área superficial de carbonetos primários e secundários.

Com o auxílio do software *ImageJ*, as imagens obtidas por MEV foram analisadas para obtenção da área superficial ocupada pelos carbonetos de cromo. Os resultados médios obtidos para as amostras brutas de fundição e envelhecidas a 980°C por 24 horas são descritos na tabela a seguir.

Tabela 4.9 – Cálculo das áreas superficiais dos carbonetos de cromo primários e secundários.

E25Cr35NiNb-Ti		
	Bruto de fundição	Envelhecido (980°C/24h)
Ampliação	% Área	%Área
500 vezes	6,959	11,603
1000 vezes	9,250	15,964
2000 vezes	14,487	15,717
Valor médio	10,232	14,428

E25Cr35NiNb-RE		
	Bruto de fundição	Envelhecido (980°C/24h)
Ampliação	% Área	%Área
500 vezes	4,613	8,567
1000 vezes	4,887	8,142
2000 vezes	11,573	16,397
Valor médio	7,024	11,035

Com o auxílio da tabela 4.9, observa-se que a área superficial média ocupada pelos carbonetos de cromo nas imagens obtidas por MEV para as amostras do material E25Cr35NiNb-RE é menor que a apresentada pelo E25Cr35NiNb-TI (tanto para as amostras brutas de fundição, quanto para as envelhecidas a 980°C por 24 horas).

Considerando a hipótese de que esse mesmo fenômeno deve ocorrer para o volume médio dos carbonetos em questão e que o tamanho médio dos grãos é o mesmo para os dois tubos centrifugados, pode-se supor que esse resultado comprove a ideia de que, uma vez que os dois materiais possuam a mesma composição química (exceto para a microadição de ítrio em

uma das ligas metálicas), os carbonetos de cromo na liga E25Cr35NiNb-RE são mais fragmentados que os presentes no material E25Cr35NiNb-Ti.

Lembrando que as composições químicas são semelhantes e os carbonetos possuem a mesma estequiometria (Cr_7C_3 para as amostras brutas de fundição e uma combinação de Cr_7C_3 e Cr_{23}C_6 para as envelhecidas), então o percentual de carbono que está ausente nos carbonetos no material com ítrio deve estar presente em solução sólida na matriz.

Uma vez que o ítrio modifica o espaçamento entre as curvas *sólidus* e *liquidus*, no diagrama de fase do aço HP modificado com microadição, pode-se supor que a fragmentação dos carbonetos esteja diretamente ligada a essa alteração. Como a matriz se solidifica antes dos carbonetos, formando as redes de dendritas, é possível imaginar que, após o início da solidificação, o carbono tente, por meio de difusão intersticial, se difundir pela matriz que está solidificada para formar carbonetos de cromo nos contornos de grão.

A difusão pode ser calculada por meio da segunda lei de Fick. Relembrando que, conforme a equação 2.5:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D \frac{\partial C}{\partial x} \right]$$

a concentração de carbono em um determinado ponto está diretamente relacionada ao tempo em que a difusão ocorre. Entretanto, com o aumento do tempo, a temperatura da liga vai diminuindo e, como a matriz já está solidificada e os átomos de carbono vão perdendo sua energia cinética e acabam se concentrando ao redor dos carbonetos primários de cromo.

Durante o envelhecimento o material é aquecido a temperaturas elevadas e os átomos de carbono voltam a se difundir intersticialmente. Uma vez que a liga E25Cr35NiNb-RE possui uma maior densidade de carbono ao redor dos carbonetos primários, é nessa região que há uma tendência para a formação, crescimento e coalescimento dos secundários.

Já no material E25Cr35NiNb-Ti, o excedente de carbono se encontra distribuído ao longo de todo grão e em menor quantidade que em relação ao E25Cr35NiNb-RE e, com o processo de envelhecimento, os carbonetos secundários se formam, crescem e coalescem ao longo de todo o grão.

Vale ressaltar que, apesar dessa diferença apresentada nas análises de MEV, quantificações médias dos teores médios de carbono para essas duas ligas são equivalentes tanto

para as amostras brutas de fundição quanto para as envelhecidas.

4.3.2 – Difração por raios-X

Os resultados obtidos para as análises por difração de raios-X são discutidos a seguir. Todos os ensaios foram realizados em amostras polidas, retiradas diretamente dos tubos, nas condições bruta de fundição e carburizadas em fornos de resistência elétrica, via sólida, em 1150°C.

4.3.2.1 – Amostras brutas de fundição

Conforme evidenciado nas figuras 4.44 e 4.45, as amostras brutas de fundição apresentaram resultados semelhantes para o ensaio de difração de raios-X: matriz com estrutura austenítica e a presença de carbonetos de cromo – Cr_7C_3 e NbC .

Segundo Souza (2012), esse resultado já era esperado para os materiais nessa condição, uma vez que a liga HP modificada é austenítica e, durante o processo de centrifugação, é formada uma rede de carbonetos de cromo do tipo Cr_7C_3 e NbC .

Figura 4.44 – Difratoograma de raios-X – Material E25Cr35NiNb-Ti – Amostra bruta de fundição.

Figura 4.45 – Difratoograma de raios-X – Material E25Cr35NiNb-RE – Amostra bruta de fundição.

É interessante observar que, apesar de a microadição de ítrio ter alterado a microestrutura do material E25Cr35NiNb-RE, tornando a rede de carbonetos primária fragmentada, não houve modificação na composição dos mesmos.

Embora o restante do percentual de ítrio tenha sido encontrado nos carbonetos NbC, sua quantidade não foi suficiente para modificar a estrutura desse composto.

4.3.2.2 – Amostras carburizadas – Temperatura de 1150°C, 25 ciclos de 20 horas

As figuras 4.46 e 4.47 indicam os resultados obtidos para as ligas em estudo após 500 horas de carburização via sólida, em forno de resistência elétrica – execução de 25 ciclos de carburização, com 20 horas cada ensaio.

Figura 4.46 – Difratoograma de raios-X – Material E25Cr35NiNb-Ti – Amostra carburizada.

Figura 4.47 – Difratoograma de raios-X – Material E25Cr35NiNb-RE – Amostra carburizada.

Conforme Souza (2012), após o processo de carburização, o ingresso de carbono a partir da superfície em contato com a atmosfera carburizante modifica a microestrutura do material em questão, alterando os carbonetos do tipo M_7C_3 para $M_{23}C_6$ (em geral, o componente “M” é o elemento cromo). Entretanto, essa alteração só ocorre na camada carburizada e, o restante da amostra, permanece com a rede de carbonetos primários inicial (originada no processo de centrifugação).

Dadas as dimensões dos corpos de prova (12mmx12mmx60mm) e o fato de os mesmos estarem completamente imersos na atmosfera carburizante, pode-se imaginar que a carburização ocorreu por toda a extensão das amostras. Por isso é observa-se uma maior quantidade de picos do carboneto $Cr_{23}C_6$ do que o Cr_7C_3 . É importante salientar que, embora toda a extensão das peças devesse estar carburizada, a intensidade da penetração de carbono não é necessariamente igual para os dois materiais.

Isso se deve ao fato de a carburização ser um processo inomogêneo, altamente dependente da temperatura e da superfície em contato com a atmosfera carburizante. Amostras que se encontram mais próximas das paredes do forno utilizado e, conseqüentemente, mais

próximas das resistências elétricas que são as fontes de calor do experimento, podem carburizar com uma maior intensidade do que as que se encontram no meio do recipiente onde os corpos de prova estão. Além disso, irregularidades, ranhuras e imperfeições dimensionais podem acelerar o processo de carburização.

O carboneto M_7C_3 possui estrutura hexagonal, enquanto o $M_{23}C_6$ é cúbico e é o responsável pelas propriedades ferromagnéticas do material carburizado. A região onde não ocorreu a carburização, mantém a rede primaria de carbonetos originada no processo de centrifugação e suas propriedades paramagnéticas.

É interessante observar que o carboneto de nióbio (NbC) está presente tanto nas amostras carburizadas quanto nas brutas de fundição. Esse resultado já era esperado, uma vez que esse carboneto é altamente estável comparado com os de cromo.

Por fim, nota-se que nenhum dos materiais apresentou a ocorrência de formação de fase G após a execução dos ensaios de 500 horas.

4.4 – Propriedades mecânicas

Os valores obtidos para as propriedades mecânicas de resistência à tração para as duas ligas metálicas em estudo são descritos nas secções 4.4.1 e 4.4.2, sendo a primeira relativa aos fenômenos em temperatura ambiente e, a segunda, relacionada as temperaturas elevadas.

4.4.1 – Propriedades mecânicas em temperatura ambiente

Os valores permitidos para as propriedades mecânicas em temperatura ambiente das ligas em estudo são demonstrados na tabela 4.10. Os resultados obtidos para essa análise com os corpos de prova na condição bruta de fundição estão descritos na tabela 4.11.

Tabela 4.10 – Parâmetros de aprovação para as propriedades mecânicas da liga 25Cr35NiNb-Ti, conforme Datasheet Engemasa.

Propriedades de tração em temperatura ambiente (valores mínimos)	
Limite de Resistência	448 Mpa
Tensão de Escoamento	242 Mpa
Alongamento	8,0% (para materiais centrifugados)

Tabela 4.11 – Resultados obtidos para os ensaios em temperatura ambiente e na condição bruta de fundição.

Amostra	Limite de Resistência	Tensão de Escoamento	Alongamento
E25Cr35NiNb-Ti	(500 ± 40) MPa	(250 ± 20) MPa	(17 ± 1) %
Desvio Padrão	35,37	17,45	3,42
Máximo valor Obtido	555 MPa	308 MPa	24,80%
Mínimo valor obtido	476 MPa	244 MPa	13,20%
E25Cr35NiNb-RE	(520 ± 40) MPa	(250 ± 20) MPa	(19 ± 1) %
Desvio Padrão	11,13	6,80	1,36
Máximo valor Obtido	527 MPa	262 MPa	20,80%
Mínimo valor obtido	494 MPa	244 MPa	16,80%

Com o auxílio da tabela 4.11, pode-se observar que a amostra com microadição de ítrio apresenta uma maior uniformidade, ou homogeneidade, ao longo dos ensaios. Isso pode ser

verificado por meio da diferença entre os valores máximos e mínimos obtidos ou com o desvio padrão para cada parâmetro de ensaio.

Uma vez que as duas ligas apresentam a mesma composição química e a mesma macroestrutura e, lembrando que o percentual de ítrio não pode ser identificado através dos diferentes espectrômetros de emissão óptica, uma possível explicação para a diferença de comportamento apresentada para os dois materiais pode ser atribuída as diferenças microestruturais entre os mesmos.

Embora não seja um ensaio característico para materiais com teores de carbono próximos ao do material E25Cr35NiNb-Ti, foram realizados ensaios de tração em corpos de prova na condição envelhecida por 24 horas e 980°C. Os resultados são demonstrados na tabela 4.12.

Tabela 4.12 – Ensaio mecânicos após envelhecimento por 24 horas a 980°C.

Amostra	Limite de Resistência	Tensão de Escoamento	Alongamento
E25Cr35NiNb-Ti	(550 ± 50) MPa	(280 ± 30) MPa	(11 ± 2) %
E25Cr35NiNb-RE	(570 ± 50) MPa	(300 ± 20) MPa	(11 ± 2) %

Como esperado, os resultados da tabela 4.12 indicam um comportamento semelhante para os dois materiais, com um leve aumento dos limites de resistência e escoamento, além de significativa diminuição do alongamento.

A principal explicação para isso se deve a formação e precipitação de carbonetos secundários nos grãos, que gera um endurecimento por envelhecimento.

A cinética da precipitação depende, entre outros fatores, da solubilidade de um elemento no outro. Dessa forma, esse fator atua como um limitante na precipitação de partículas saturadas no processo de envelhecimento.

Para que ocorra o endurecimento, é necessário que a liga seja aquecida a uma temperatura abaixo da de solubilização por uma determinada quantidade de tempo. Com a

energia fornecida ao sistema, dois processos são iniciados: nucleação e crescimento.

A nucleação consiste na formação dos primeiros cristais dos precipitados. Após a nucleação, ocorre um crescimento dos precipitados por difusão do soluto. Por Carneiro (2004), o desenvolvimento da precipitação é proporcional ao tempo de exposição da amostra a temperatura de envelhecimento.

Em geral, a precipitação ocorre após um certo intervalo de tempo, o qual é conhecido como tempo de incubação ou nucleação e varia de material para material.

4.4.2 – Propriedades mecânicas em temperaturas elevadas

O ensaio de propriedades mecânicas em temperaturas elevadas não é normatizado para a liga E25Cr35NiNb-Ti. Entretanto, é de extrema importância conhecer o comportamento mecânico desse material em sua temperatura de trabalho – desde o seu aquecimento, em temperatura ambiente, até a temperatura máxima de utilização dos fornos.

Dada a falta de uma norma para limitar os valores dos parâmetros de ensaio (limite de resistência, tensão de escoamento, alongamento e redução de área), foram utilizados os valores típicos fornecidos pelo Datasheet Engemasa referente a essa liga metálica.

Os resultados médios obtidos estão inseridos nas figuras 4.48, 4.49 e 4.50.

Tanto para a liga metálica com microadição de ítrio, quanto para com apenas a presença do titânio, observa-se o mesmo padrão de comportamento das propriedades mecânicas em função do aumento da temperatura:

- 1) Em temperaturas relativamente baixas para os materiais em estudo, observa-se um aumento do limite de resistência e de escoamento, acompanhados por uma diminuição do alongamento. Esse fato pode ser atribuído ao endurecimento por precipitação, como discutido anteriormente.
- 2) Com o aumento da temperatura, ocorre uma diminuição nos valores do limite de resistência e de escoamento, sendo que esses dois parâmetros tendem ao mesmo valor conforme a temperatura chega perto do ponto de fusão da liga. Em contrapartida, com a dissolução dos precipitados e o aumento da energia cinética dos, observa-se um aumento significativo do alongamento.

Figura 4.48 – Propriedades mecânicas em temperaturas elevadas – Material E25Cr35NiNb-Ti.

Figura 4.49 – Propriedades mecânicas em temperaturas elevadas – Material E25Cr35NiNb-RE.

Comparando as curvas obtidas para o limite de resistência e limite de escoamento dos dois materiais, é possível observar que os pontos praticamente se sobrepõem. Com isso, pode-se concluir que a microadição de ítrio, em relação as propriedades mecânicas em temperaturas elevadas, não apresenta efeitos significativos e/ou relevantes.

Figura 4.50 – Propriedades mecânicas em temperaturas elevadas – Comparativo entre os materiais.

Como esperado, dada a semelhança entre as composições químicas das duas ligas, os dois materiais apresentam o mesmo comportamento em função do aumento da temperatura.

A tabela 4.13 demonstra os valores utilizados para a construção dos gráficos anteriores.

Tabela 4.13 – Propriedades mecânicas em temperaturas elevadas.

Temp. (°C) ¹	E25Cr35NiNb-Ti			E25Cr35NiNb-RE		
	L.R. ²	L.E. ³	A. ⁴	L.R. ²	L.E. ³	A. ⁴
200	520 ± 40	260 ± 20	8,0 ± 0,6	510 ± 40	240 ± 20	10,8 ± 0,8
300	500 ± 40	250 ± 20	7,3 ± 0,5	480 ± 30	250 ± 20	8,7 ± 0,6
400	500 ± 40	220 ± 20	8,8 ± 0,6	490 ± 30	240 ± 20	8,2 ± 0,6
500	490 ± 40	230 ± 20	11,8 ± 0,8	490 ± 30	230 ± 20	9,2 ± 0,6
600	450 ± 30	220 ± 20	9,5 ± 0,7	460 ± 30	220 ± 20	10,1 ± 0,7
700	330 ± 20	190 ± 20	20 ± 1	350 ± 20	190 ± 10	17 ± 1
750	280 ± 20	270 ± 10	25 ± 2	290 ± 20	170 ± 10	20 ± 1
800	220 ± 20	130 ± 10	20 ± 1	220 ± 20	130 ± 9	29 ± 2
850	170 ± 20	100 ± 10	27 ± 3	170 ± 10	101 ± 7	30 ± 2
900	150 ± 10	95 ± 8	29 ± 2	150 ± 10	91 ± 6	29 ± 2
950	120 ± 10	79 ± 6	32 ± 2	120 ± 8	82 ± 6	32 ± 2
1000	98 ± 7	68 ± 5	38 ± 3	95 ± 7	66 ± 5	36 ± 2
1050	80 ± 6	58 ± 5	32 ± 2	80 ± 6	55 ± 4	34 ± 2
1100	63 ± 4	46 ± 4	32 ± 2	62 ± 4	44 ± 3	31 ± 2
1150	48 ± 3	35 ± 3	30 ± 2	47 ± 3	34 ± 2	32 ± 2
1200	33 ± 2	25 ± 3	44 ± 3	34 ± 2	23 ± 2	42 ± 3

¹ = Temperatura. ² = Limite de Resistência (MPa). ³ = Limite de Escoamento (MPa). ⁴ = Alongamento (%).

4.5 – Ensaio de ruptura por fluência

Por Garcia (2013), materiais submetidos a longas operações com exposições a temperaturas elevadas e condições de tensão mecânica estática apresentam mudanças de comportamento e propriedades em função do processo de difusão dos átomos, do movimento de discordâncias, do escorregamento de contornos de grão e de recristalização.

O ensaio de fluência é uma ferramenta muito empregada para a análise dessa variação de comportamento. Esse ensaio consiste na aplicação de uma carga constante durante um certo período e com aplicação de temperatura elevada no corpo de prova em estudo.

Ainda por Garcia (2013), a principal meta desse ensaio é a simulação em laboratório do desempenho dos materiais em suas condições de trabalho, tendo como objetivo final ajudar a determinar o tempo de vida útil do tipo de liga metálica utilizada.

O termo fluência é definido como a deformação plástica que ocorre em função do tempo para um material que é submetido a uma determinada tensão. Para metais, esse fenômeno indesejável é fortemente influenciado pelo aumento da temperatura de aplicação do material. Segundo Garcia (2013), usualmente, os efeitos do fenômeno de fluência são acelerados para valores de temperatura de trabalho que excedam a relação:

$$T \geq 0,4 * T_f$$

sendo T_f a temperatura de fusão da liga metálica.

Como explicado na sessão 3.6, o ensaio de fluência consiste na aplicação de uma tensão uniaxial em um corpo de prova padronizado, o qual está sob uma temperatura constante. A figura a seguir ilustra, de maneira simples, o *design* de uma máquina de ensaio de fluência.

Figura 4.51 – “Design” de uma máquina de fluência.

Pela figura 4.51, nota-se que o aparato é composto, basicamente, por um corpo de prova que possui uma de suas extremidades fixa na base da máquina, enquanto a outra ponta é tensionada por um sistema de pesos devidamente calculados. O corpo de prova é aquecido a uma temperatura fixa, tendo o tempo de ruptura como principal variável.

A curva típica obtida por meio desse tipo de ensaio é demonstrada na figura 4.52, sendo ϵ_0 o alongamento inicial, ϵ_r o alongamento final, $\dot{\epsilon}$ a taxa de fluência e, t_r , o tempo de ruptura.

Figura 4.52 – Curva típica para ensaio de fluência.

Com o auxílio da figura anterior, observa-se que existem três regiões distintas: 1, 2 e 3, as quais são brevemente descritas a seguir:

- a) **Região 1 - Estágio Primário:** caracterizado por um decréscimo contínuo da taxa de fluência, definido por $\dot{\epsilon} = \frac{d\epsilon}{dt}$. Isso significa que, durante a fluência primária, ocorre um aumento da resistência a esse fenômeno em função do encruamento do material. Com isso, a deformação plástica vai se tornando mais difícil, segundo Garcia (2013), em função do aumento e interação das discordâncias, que acabam ancorando no contorno dos grãos e dificulta o escorregamento dos planos cristalográficos.
- b) **Região 2 - Estágio Secundário:** nessa etapa, também conhecida como fluência secundária, a taxa de fluência é praticamente constante e a curva apresenta um aspecto linear. Isso se deve ao fato de que os efeitos da recuperação do material, com uma temperatura mais elevada de ensaio, dado o aumento da mobilidade dos átomos, se equivalem aos efeitos do encruamento, resultando em um estado de equilíbrio ao material.
- c) **Região 3 - Estágio Terciário:** nesse último estágio (fluência terciária), ocorre uma aceleração da taxa de fluência, resultando na ruptura do corpo de prova. Nesta etapa, é iniciado o processo interno de fratura da amostra, tais como separação dos contornos de grão ou a formação, coalescimento e propagação de trincas. Normalmente, o terceiro estágio é apresentado por materiais que estão sob condições elevadas de

temperatura e/ou tensões.

Uma vez que, para o caso de fornos de pirólise ou reforma, o critério mais importante a ser obtido deste tipo de ensaio é o tempo de vida útil quando aplicado sob um determinado conjunto de tensão e temperatura, é interessante que o ensaio perdure até que o corpo de prova do material sofra uma fratura até o seu rompimento. Dessa forma, nesse trabalho, o tipo de ensaio que foi executado para caracterização das duas ligas metálicas em questão, foi o **ensaio de ruptura por fluência**.

Em outras palavras, por meio dos resultados que serão aqui discutidos, será possível determinar a tensão necessária para que o material sofra ruptura em uma determinada condição de temperatura.

Para o ensaio de ruptura por fluência para aços inoxidáveis, utiliza-se a equação dos Parâmetros de Larson-Miller, a qual é descrita por meio da equação 4.1:

$$LMP = 10^{-3} \cdot T_A \cdot [\log(t_r) + C] \quad \text{Eq. 4.1}$$

sendo:

- LMP = Parâmetro de Larson-Miller (*Larson Miller Parameter*).
- T_A = Temperatura [K].
- T_r = tempo de ruptura em horas.

Quando se trata de um material em desenvolvimento, são estabelecidos conjuntos de ensaios de fluência que atendam os seguintes requisitos:

- a) Elevada temperatura e elevada tensão.
- b) Elevada temperatura e baixa tensão.
- c) Baixa temperatura e elevada tensão.
- d) Baixa temperatura e baixa tensão.

Dessa forma, todas as condições de trabalho as quais o material será submetido terão sido abordadas para a determinação de suas propriedades de fluência. Para a escolha dos limites

superiores e inferiores das temperaturas de ensaio, geralmente, adota-se 50 graus acima da temperatura máxima de trabalho e 50 graus abaixo da mínima. Em relação as tensões de ensaio, são escolhidos valores entre 10 e 70MPa.

No caso de uma nova liga metálica, utiliza-se dados ou parâmetros de um material similar já conhecido para as extrapolações iniciais. Assim, adota-se para a constante “C” o valor de um aço semelhante para a determinação dos valores iniciais que estipulam as condições de ensaio. Outra opção bastante utilizada é a adoção do valor “C” igual a 20 (vinte) quando se trata de aços resistentes ao calor.

4.5.1 - Determinação constante C

A constante “C”, presente na equação de cálculo dos Parâmetros de Larson-Miller, é determinada por meio de isotensões em um gráfico em escala linear, com o logaritmo do tempo de ruptura no eixo das ordenadas e o inverso da temperatura (em unidades Kelvin) na abcissa.

As isotensões tendem a interceptar o eixo “y” no mesmo ponto de cruzamento. O valor da constante “C” é então definido como sendo o valor positivo desse ponto de interseção.

Dessa forma, por meio do conjunto de pontos obtidos com o auxílio da tabela 3.3, foram construídos os gráficos a seguir. Aplicando a equação de uma reta do tipo:

$$Y = a \cdot X + b$$

com “a” sendo a inclinação da reta e “b” o ponto de interseção com o eixo Y, foi possível obter o valor da constante “C” para cada isoterma dos materiais em estudo. Os valores encontrados estão demonstrados na tabela 4.14 para o material E25Cr35NiNb-Ti.

Figura 4.52 – Isotensões para a obtenção da constante “C” da liga E25Cr35NiNb-Ti.

A figura 4.52 exibe os resultados obtidos para o material E25Cr35NiNb-Ti. Embora as isotensões apresentem a tendência de interceptarem o eixo Y em um mesmo ponto, observa-se que, na prática, as retas tendem a pertencer a uma faixa de valores de interceptação. Esse fato pode ser explicado pelo número de pontos utilizados para a construção das curvas.

Para diminuir a dispersão entre os valores, seria necessária uma elevada quantidade de dados para a construção das isotensões. Entretanto, ensaios de ruptura por fluência são longos e, para a obtenção completa dos dados é necessário, no mínimo, cerca de três anos e meio com vários testes sendo executados simultaneamente. Como as retas indicaram valores dispersos, adotou-se um “fator de peso” para cada uma delas - esse fator foi o valor de “R²” (coeficiente de determinação) de cada isotensão.

Os cálculos efetuados para isso também estão demonstrados na tabela 4.14. É importante ressaltar que, para a determinação dos valores de “C”, foram descartados o maior e o menor valor obtido por meio da figura 4.52.

Tabela 4.14 – Cálculo da constante “C” – Material: E25Cr35NiNb-Ti

Tensão (MPa)	b	R²	b*R²
12	8,2	1,0	8,18
15	17,2	0,94	16,09
17	16,1	0,84	13,56
20	17,5	0,84	14,66
25	21,9	0,96	20,99
30	26,8	0,98	26,10
35	21,8	0,78	16,90
40	21,8	0,78	24,30
45	24,8	0,98	14,08
50	20,2	0,70	21,33
55	21,3	1,0	21,71
Somatória (b*R²):			163,64
Somatória R²:			8,01
$C = \Sigma(ai * Ri^2) / \Sigma Ri^2$:			20,43

Dessa forma, o valor obtido para a constante “C” para o material E25Cr35NiNb-Ti foi da ordem de 20,43.

O mesmo procedimento foi adotado para o material E25Cr35NiNb-RE e os resultados estão demonstrados na figura 4.53 e na tabela 4.15.

Figura 4.53 – Isotensões para a obtenção da constante “C” da liga E25Cr35NiNb-RE.

Tabela 4.15 – Cálculo da constante “C” – Material: E25Cr35NiNb-RE

Tensão (MPa)	b	R ²	b*R ²
20	16,9	0,92	15,61
25	22,6	0,97	21,97
30	22,0	1,00	22,00
35	19,5	1,00	19,47
40	25,6	0,42	10,85
45	10,1	1,00	10,12
50	18,7	1,00	18,66
55	24,4	0,83	20,18
Somatória (b*R²):		117,90	
Somatória R²:		5,72	
$C = \Sigma(ai \cdot Ri^2) / \Sigma Ri^2$:		20,61	

Assim, o valor encontrado para a constante “C” para o material E25Cr35NiNb-RE foi da ordem de 20,61.

4.5.2 - Cálculo das curvas de ruptura por fluência

Com os novos valores da constante “C”, foi possível determinar as curvas de ruptura por fluência por meio da equação de Larson-Miller - figuras 4.54 e 4.55. A linha azul indica os valores médios obtidos para os parâmetros de Larson-Miller (*LMP*). A linha vermelha é a curva

utilizada para determinar os valores mínimos com 95% de confiabilidade para ruptura dos materiais para um conjunto de tensão, temperatura e tempo.

Para obter esse nível de confiabilidade, foi aplicada a teoria 6 sigma por meio das seguintes etapas:

- 1) Obtenção da curva com os valores médios para os parâmetros de Larson-Miller (LMP).
- 2) Cálculo do desvio padrão (σ) para os pontos de isotensão.
- 3) Determinação do valor $[(LMP) - (2 * \sigma)]$.
- 4) Construção de uma nova curva com os valores obtidos no item anterior.

Figura 4.54 – Curva para determinação dos Parâmetros de Larson-Miller – E25Cr35Ni-Ti

Os valores de tensão e tempo de ruptura obtidos por meio da curva mínima são os utilizados para o cálculo de vida útil de um forno por meio da API STD 530. Isso se deve ao fato de ser muito difícil o processo de reparo de um forno após o seu funcionamento ter sido

iniciado.

Se os tubos que formam as colunas dos fornos apresentarem fluência, é necessário que os mesmos sejam cortados e substituídos dentro das câmaras dos aquecedores – a qual apresenta limitações de tamanho por ser um ambiente confinado. Além disso, a formação de camadas de óxidos na superfície interna após o material ter sido exposta a temperaturas elevadas dificulta o processo de soldagem.

Dessa maneira, para a confecção de um projeto de um forno de pirólise ou reforma, se faz necessário o conhecimento das propriedades de resistência a fluência do material que será utilizado.

Figura 4.55 – Curva para determinação dos Parâmetros de Larson-Miller – E25Cr35Ni-RE

As duas curvas, presentes nas figuras 4.54 e 4.55, apresentam comportamento extremamente semelhantes, estando apenas deslocadas uma da outra no eixo X. Isso se deve

aos diferentes valores da constante “C” na equação que determina os parâmetros de Larson-Miller.

Para determinação de qual material possui o melhor comportamento em relação aos ensaios de ruptura por fluência, foram construídas curvas isotérmicas com intervalos de tempos de ruptura semelhantes. Os resultados serão discutidos na próxima secção.

4.5.3 - Comparação entre resultados – Análises de Isotermas

Com auxílio dos resultados obtidos nas secções 4.5.1 e 4.5.2, foram construídas as tabelas 4.16 e 4.17, que relatam as tensões de ruptura médias e mínimas para tempos de ensaio iguais a 100, 1000, 10000 e 100000 horas com temperaturas de 900°C, 950°C, 1000°C, 1050°C, 1100°C e 1150°C.

Tabela 4.16 – Tensões de ruptura por fluência para o material E2535Nb-Ti.

Tempo/ Temperatura	900°C	950°C	1000°C	1050°C	1100°C	1150°C
100 h (média)	62,2	51,4	41,8	32,4	23,2	16,7
100 (mínima)	58,4	46,6	36,0	27,9	21,4	15,8
1000 h (média)	49,5	40,1	30,7	22,5	15,5	10,3
1000 h (mínima)	45,9	35,6	27,2	20,2	14,5	9,9
10000 h (média)	38,7	30,2	21,6	14,6	6,3	5,5
10000 h (mínima)	35,0	26,5	19,7	14,0	6,0	N.A.
100000 h (média)	29,9	21,6	14,3	8,8	N.A.	2,8
100000 h (mínima)	27,2	19,7	13,6	5,2	N.A.	N.A.

N.A. = não aplicável.

Tabela 4.17 – Tensões de ruptura por fluência para o material E2535Nb-RE.

Tempo/ Temperatura	900°C	950°C	1000°C	1050°C	1100°C	1150°C
100 h (média)	59,5	48,0	38,0	29,3	20,2	15,1
100 (mínima)	55,9	44,2	34,8	26,5	20,0	14,6
1000 h (média)	48,0	37,3	28,7	20,7	13,6	8,8
1000 h (mínima)	45,9	33,9	29,4	19,1	13,6	8,3
10000 h (média)	37,3	28,1	20,2	13,4	8,4	4,6
10000 h (mínima)	33,9	25,6	18,6	12,7	8,6	N.A.
100000 h (média)	28,7	20,2	13,0	6,9	3,4	2,7
100000 h (mínima)	25,8	18,6	12,7	4,1	N.A.	N.A.

N.A. = não aplicável.

Os resultados para o tempo de 100000 horas foram feitos por meio de uma extrapolação da curva. Entretanto, serão necessários mais ensaios com tempos acima de 10000 horas para que esses resultados tenham valores significativos. Dessa forma, para tempos muito longos (10000 e 100000 horas) e temperaturas elevadas (acima de 1100°C), alguns valores das extrapolações não puderam ser calculados devido à incerteza da curva de Larson-Miller.

Nota-se valores muito próximos de tensões de ruptura para os dois materiais em cada isoterma. Isso significa que a microadição de ítrio, apesar de resultar em alterações microestruturais, não modificou significativamente as propriedades de fluência do material E25Cr35NiNb-RE. Vale ressaltar que o resultado para propriedades mecânicas em temperaturas elevadas também não apresentou valores diferentes para as duas amostras.

Para facilitar a comparação entre as duas ligas metálicas, foram construídas as figuras 4.56, 4.57 e 4.58, que ilustram o comportamento desses dois tipos de aço para as temperaturas de 900°C, 1000°C e 1100°C. Como esses dois materiais apresentaram comportamentos similares para ensaios de resistência a fluência, não foram construídos gráficos para ilustrar as temperaturas de 950°C, 1050°C e 1150°C.

Figura 4.56 – Tempos de ruptura versus Tensão – Isotermas (900°C)

Com o auxílio da figura anterior, é possível observar que as curvas médias dos dois materiais estão bem próximas, sendo que o mesmo vale para a curva obtida com os valores mínimos. O mesmo vale para os resultados apresentados nas figuras 4.57 e 4.58.

Figura 4.57 – Tempos de ruptura versus Tensão – Isotermas (1000°C)

Uma vez que a quantidade de dados obtidos para os dois materiais ainda não é suficiente para a obtenção completa de uma curva de ruptura de fluência, para a temperatura de 1100°C, só foi possível extrapolar dados até 10000 horas. Para valores acima desse tempo, ainda são necessários novos testes.

Figura 4.58 – Tempos de ruptura versus Tensão – Isotermas (1100°C)

Pode-se concluir, então, que os comportamentos dos dois materiais em relação a fluência são bem parecidos, sendo que o material com a microadição de ítrio tem desempenho pouco superior em relação a liga com microadição de ítrio mais titânio. Segundo Andrade (2014), esse resultado já era esperado, uma vez que o E25Cr35NiNb-RE apresentou melhor ductilidade que o E25Cr35NiNb-Ti para os ensaios de propriedades mecânicas.

Isso se deve ao fato de que os métodos empregados para melhorar a ductilidade de um material atuam de maneira oposta em relação as propriedades de fluência. Para as ligas metálicas em questão, podem ser citados: formação de solução sólida, formação de precipitados, encruamento por deformação e ancoramento dos contornos de grãos.

Uma vez que a composição química das duas amostras é praticamente a mesma (principalmente para os elementos carbono, nióbio e cromo) e os tipos de carbonetos de nióbio, além dos primários e secundários, serem idênticos, pode-se supor que a maior fragmentação da rede de carbonetos primários para o material E25Cr35NiNb-RE não foi suficiente para

aumentar a resistência a fluência em relação a liga E25Cr35NiNb-Ti.

Assim, a diferença entre os valores encontrados pode ser atribuída a quantidade de ensaios executados. É plausível a ideia de que, com uma maior quantidade de testes, a diferença entre os resultados encontrados possa tender a um valor próximo de zero.

4.6 – Dilatometria

Segundo Nussenzveig (2002), “a dilatação corresponde a um aumento do espaço interatômico médio. Assim, num corpo sólido, se dois de seus pontos estão inicialmente a distância l_0 , a variação Δl dessa distância é proporcional a l_0 . Para uma variação de temperatura ΔT suficientemente pequena, é também proporcional a Δt . Logo,

$$\Delta l = \alpha l_0 \Delta T \quad \text{Eq. 4.2}$$

onde a constante de proporcionalidade α chama-se o *coeficiente de dilatação linear*.”

O coeficiente de dilatação linear na equação 4.2 representa a variação percentual do comprimento em função da temperatura aplicada. Em situações reais, α apresenta variações de acordo com a temperatura. Para o caso de metais, pode-se considerar o meio como isotrópico e, conseqüentemente, α independente da direção de medição.

Os valores obtidos para o ensaio de dilatometria para as duas ligas em estudo serão discutidos a seguir.

Figura 4.59 – Relação entre dL/L_0 e a temperatura – Material: E25Cr35NiNb-Ti

A partir da figura 4.59 é possível observar a relação entre dL/L_0 e a temperatura, assim como a variação do coeficiente α em função também da temperatura – ambas análises referentes ao material E25Cr35NiNb-Ti

Como esperado, é apresentado um crescimento para dL/L_0 versus Temperatura. Também é possível verificar que essa relação possui um comportamento praticamente linear em função da temperatura, existindo uma relação diretamente proporcional entre os mesmos na maior parte do experimento. Entretanto, para a faixa de temperatura entre 730°C e 940°C, a curva apresenta uma suave mudança em sua inclinação.

Esse comportamento atípico também é compartilhado para a curva que correlaciona o coeficiente de dilatação α e a temperatura do ensaio – com ponto de mínimo localizado em 840°C. Esse “poço” formado a partir do aumento da temperatura indica uma possível mudança, ou precipitação, de uma nova fase dentro do material em estudo.

Ainda em relação ao parâmetro α , durante a faixa de temperatura compreendida entre

100°C e 1000°C, a inclinação de sua curva é relativamente baixa, se comportando quase como um valor constante. Pela figura anterior pode-se verificar que, para 100°C, o valor de α é aproximadamente $1.57 \times 10^{-5} \text{ [K}^{-1}\text{]}$, enquanto que, para 1000°C, é da ordem de $2.07 \times 10^{-5} \text{ [K}^{-1}\text{]}$. Isso representa uma variação de $5 \times 10^{-6} \text{ [K}^{-1}\text{]}$ em 1000°C. Com isso, para pequenas variações de temperatura, pode-se utilizar a aproximação de que o coeficiente de dilatação linear é constante.

A figura 4.60, relacionada ao material E25Cr35NiNb-RE, apresenta o mesmo comportamento demonstrado na figura 4.59 – inclusive, possui a mesma faixa de temperatura para a anomalia da curva α versus Temperatura, além da mudança da inclinação da reta que correlaciona (dL/L_0) e a temperatura de aquecimento (entre 730°C e 940°C).

Figura 4.60 – Relação entre dL/L_0 e a temperatura – Material: E25Cr35NiNb-RE

Realizando uma análise comparativa em relação ao parâmetro α dos dois materiais, foi construído o gráfico da figura 4.61. A sobreposição das duas curvas indica que a adição de ítrio não alterou o comportamento de dilatação da liga E25Cr35NiNb-Ti.

Figura 4.61 – Sobreposição dos valores do coeficiente de dilatação térmica em função da temperatura para os materiais E25Cr35NiNb-Ti e E25Cr35NiNb-RE

Por fim, sobrepondo as duas curvas da relação entre dL/L_0 - figura 4.62, é possível concluir que realmente os dois materiais apresentaram o mesmo comportamento para esse ensaio. Inclusive, tiveram o mesmo valor percentual de dilatação – fato esse que já era esperado, uma vez que as duas ligas apresentaram valores de “ α ” semelhantes durante a variação de temperatura dos testes.

Figura 4.62 – Sobreposição dos valores da relação entre dL/L_0 em função da temperatura para os materiais E25Cr35NiNb-Ti e E25Cr35NiNb-RE

Com isso, pode-se concluir que a microadição de ítrio não alterou as propriedades de dilatação térmica das ligas em estudo.

4.6.1 – Análise de precipitação e/ou formação de fases.

Uma vez que as duas amostras apresentaram um comportamento anômalo entre 730°C e 980°C, foi necessário realizar um estudo mais aprofundado sobre possíveis mudanças de fases que pudessem ocorrer nessa faixa de temperatura. A princípio, atribuiu-se a formação de Fase G nos corpos de prova durante o ensaio como a principal razão da variação da dilatação térmica em função da temperatura.

Para comprovar essa hipótese, com o auxílio das figuras 4.59 e 4.60, determinou-se o tempo necessário para que as amostras saíssem da temperatura de 730°C, chegassem até 840°C e, finalmente, atingissem 940°C. A diferença de tempo encontrada foi da ordem de 22 minutos

e 20 minutos, respectivamente.

Com essas informações, foi definido que as amostras seriam envelhecidas a 700°C, 840°C e 980°C. Isso garantiria que as amostras estariam:

- 1) Na região de temperatura antes da precipitação, ou formação, da fase que afetou o coeficiente de dilatação dos materiais (700°C).
- 2) No ponto de mínimo apresentado pelas figuras 4.59 e 4.60 (840°C).
- 3) Na região de temperatura fora da precipitação, ou formação, da fase que afetou o coeficiente de dilatação dos materiais (980°C).

O tempo total de envelhecimento foi de 30 minutos.

Após os envelhecimentos e resfriamentos, as amostras foram polidas e analisadas em um microscópio eletrônico de varredura. Os resultados são apresentados a seguir.

4.6.1.1 – Envelhecimento a 700°C por 30 minutos.

As primeiras análises foram realizadas nas amostras envelhecidas a 700°C, por 30 minutos. Com o auxílio da figura 4.63, é possível identificar as regiões onde foram realizadas análises de EDS para o material E25Cr35NiNb-Ti. Os resultados obtidos para esse ensaio são demonstrados na tabela 4.18.

Figura 4.63 – Amostra envelhecida a 700°C por 30 minutos – Material: E25Cr35NiNb-Ti

Tabela 4.18 – Resultados obtidos via análise por EDS - Amostra envelhecida a 700°C por 30 minutos – Material: E25Cr35NiNb-Ti.

Ponto	Elemento (%peso)*					
	C	Si	Nb	Ti	Cr	Ni
A	0,97	0,94	0,31	0,10	23,20	35,29
B	5,41	0,14	0,00	0,16	80,77	3,07
C	4,71	0,26	0,00	0,17	72,96	6,67
D	3,47	0,32	43,62	23,81	9,73	8,48
E	5,40	0,23	74,88	9,80	4,43	2,48
F	5,33	0,34	72,94	6,76	5,55	4,16
G	3,99	0,19	42,17	41,19	6,29	2,75
H	5,80	0,35	65,22	7,44	7,75	6,04

Pela figura anterior, nota-se uma morfologia idêntica ao material bruto de fundição: matriz austenítica, rede de carbonetos de cromo primários na forma de escrita chinesa e carbonetos de nióbio. Além disso, não foram observados carbonetos secundários de cromo, como evidenciado na seção 4.3 deste trabalho.

Em relação as análises de EDS, não foram encontrados indícios da presença de fase G ($\text{Ni}_{16}\text{Nb}_6\text{Si}_7$) na região onde estão presentes os carbonetos de nióbio – pontos de análise correspondentes aos pontos D, E, F, G e H. Esse resultado foi concluído em função dos baixos teores de níquel e silício nas áreas analisadas.

A figura 4.64 ilustra a região onde foi realizado mapeamento atômico por EDS para os elementos níquel, nióbio e silício – figuras 4.65, 4.66 e 4.67, respectivamente.

Figura 4.64 – Amostra envelhecida a 700°C por 30 minutos – Mapeamento atômico - Material: E25Cr35NiNb-Ti

Figura 4.65 – Amostra envelhecida a 700°C por 30 minutos – Mapeamento atômico – Elemento:
Níquel - Material: E25Cr35NiNb-Ti

Figura 4.66 – Amostra envelhecida a 700°C por 30 minutos – Mapeamento atômico – Elemento:
Níóbio - Material: E25Cr35NiNb-Ti

Figura 4.67 – Amostra envelhecida a 700°C por 30 minutos – Mapeamento atômico – Elemento: Silício - Material: E25Cr35NiNb-Ti

Os resultados obtidos para o mapeamento confirmam a hipótese de que o níquel e o silício estão concentrados na matriz austenítica, com o nióbio presente apenas no material na forma de carbonetos.

A explicação para a presença de níquel (em pequena quantidade) nos carbonetos é dada pelo fato de o EDS ser feito em uma área da amostra e, em função do tamanho do “spot”, a análise pode acabar englobando parte da matriz de alguma outra fase que está próxima ao elemento de análise – nesse caso, a outra fase seria a matriz austenítica, que explicaria a presença de cromo também no espectro e no EDS.

Para a liga E25Cr35NiNb-RE, os resultados são demonstrados nas figuras 4.68 a 4.72 e na tabela 4.19.

Figura 4.68 – Amostra envelhecida a 700°C por 30 minutos – Material: E25Cr35NiNb-RE

Tabela 4.19 – Resultados obtidos via análise por EDS - Amostra envelhecida a 700°C por 30 minutos – Material: E25Cr35NiNb-RE.

Ponto	Elemento (%peso)*					
	C	Si	Nb	Ti	Cr	Ni
A	4,87	0,44	0,00	0,00	65,29	11,18
B	2,79	0,00	26,29	57,79	5,30	2,86
C	3,99	0,00	47,68	33,33	6,49	3,79
D	5,19	0,00	68,58	10,04	6,50	4,56
E	0,82	1,02	0,39	0,21	25,19	35,81

* Ferro = Balanço

Os resultados obtidos para o material com microadição de ítrio e titânio são semelhantes aos do que recebeu apenas microadição de titânio. Entretanto, na média, nota-se uma maior concentração do elemento Ti nos carbonetos de nióbio.

Esse fato pode ser explicado pela alta reatividade do ítrio com o oxigênio, resultando em um maior teor de titânio presente na liga metálica – uma vez que esse elemento não reagiu com o oxigênio do ar durante o processo de vazamento.

Os resultados para os mapeamentos atômicos por EDS são demonstrados nas figuras 4.69, 4.70, 4.71 e 4.72.

Novamente, os resultados obtidos para os dois materiais são semelhantes: não há nenhuma evidência da precipitação de novas fases e/ou carbonetos secundários. Também não foram observados vestígios da presença de fase G.

Figura 4.69 – Amostra envelhecida a 700°C por 30 minutos – Mapeamento atômico - Material: E25Cr35NiNb-RE

Figura 4.70 – Amostra envelhecida a 700°C por 30 minutos – Mapeamento atômico – Elemento:
Níquel - Material: E25Cr35NiNb-RE

Figura 4.73 – Amostra envelhecida a 840°C por 30 minutos – Material: E25Cr35NiNb-Ti

Tabela 4.20 – Resultados obtidos via análise por EDS - Amostra envelhecida a 840°C por 30 minutos – Material: E25Cr35NiNb-Ti.

Ponto	Elemento (%peso)*					
	C	Si	Nb	Ti	Cr	Ni
A*	6,05	0,00	0,00	0,00	74,16	5,96
B*	0,98	1,15	0,00	0,00	24,23	35,33
C*	8,15	0,36	72,73	8,06	4,20	2,99
D**	10,17	36,3	0,14	0,11	15,87	7,48
E*	9,24	1,17	0,48	0,16	30,30	28,64

* Ferro = Balanço

**Ferro + Oxigênio = Balanço

Os resultados obtidos por EDS são semelhantes aos obtidos nas secções anteriores. Não houve alteração na matriz, que se manteve austenítica, além da presença de carbonetos de cromo e nióbio nos contornos de grão.

As análises de mapeamento atômico podem ser visualizadas com o auxílio das figuras 4.74, 4.75, 4.76 e 4.77, sendo que a primeira está relacionada a região em que a análise foi executada e, as três últimas, correspondem aos elementos níquel, nióbio e silício, respectivamente.

Figura 4.74 – Amostra envelhecida a 840°C por 30 minutos – Mapeamento atômico - Material: E25Cr35NiNb-Ti

Figura 4.75 – Amostra envelhecida a 840°C por 30 minutos – Mapeamento atômico – Elemento:
Níquel - Material: E25Cr35NiNb-Ti

Figura 4.76 – Amostra envelhecida a 840°C por 30 minutos – Mapeamento atômico – Elemento:
Níóbio - Material: E25Cr35NiNb-Ti

Figura 4.78 – Amostra envelhecida a 840°C por 30 minutos – Material: E25Cr35NiNb-RE

Tabela 4.21 – Resultados obtidos via análise por EDS - Amostra envelhecida a 840°C por 30 minutos – Material: E25Cr35NiNb-RE.

Ponto	Elemento (%peso)*					
	C	Si	Nb	Ti	Cr	Ni
A	1,00	1,40	1,03	0,12	23,63	34,73
B	8,28	0,43	0,57	0,05	75,41	3,99
C**	7,06	0,21	71,19	12,11	3,38	2,39
D	5,68	30,42	0,35	0,17	17,70	19,93
E	5,73	0,51	47,49	7,96	11,35	12,85

* Ferro = Balanço / ** Y = 0,60

Figura 4.79 – Amostra envelhecida a 840°C por 30 minutos – Mapeamento atômico - Material: E25Cr35NiNb-RE

Tomando como base a figura 4.79, foi realizado mapeamento atômico por EDS. Os resultados para os elementos níquel, nióbio e silício, estão demonstrados nas figuras 4.80, 4.81 e 4.83, respectivamente.

Figura 4.80 – Amostra envelhecida a 840°C por 30 minutos – Mapeamento atômico – Elemento:
Níquel - Material: E25Cr35NiNb-RE

Figura 4.81 – Amostra envelhecida a 840°C por 30 minutos – Mapeamento atômico – Elemento:
Nióbio - Material: E25Cr35NiNb- RE

Figura 4.82 – Amostra envelhecida a 840°C por 30 minutos – Mapeamento atômico – Elemento: Silício - Material: E25Cr35NiNb- RE

Não foram observadas fases anômalas ou precipitações de carbonetos secundários nas condições de ensaio citadas nesta secção (840°C por 30 minutos).

Entretanto, houve um coalescimento dos carbonetos primários de cromo. Esse fato pode ser evidenciado pela alteração do valor das áreas dos carbonetos por meio do cálculo de área via imagens de microscopia eletrônica de varredura.

A correlação entre os valores obtidos na secção 4.3.1 e os das duas amostras dessa secção, nas condições de envelhecimento a 700°C e 840°C, podem ser visualizados na tabela 4.22.

Tabela 4.22 – Cálculo de área de carbonetos em função do tempo e temperatura de envelhecimento.

Amostra	Temperatura	Tempo	Cálculo de Área
E25Cr35NiNb-Ti	Bruta de fundição		10,232
E25Cr35NiNb-Ti	700°C	30 minutos	10,973
E25Cr35NiNb-Ti	840°C	30 minutos	12,016
E25Cr35NiNb-Ti	980°C	24 horas	14,428
E25Cr35NiNb-RE	Bruta de fundição		7,024
E25Cr35NiNb-RE	700°C	30 minutos	7,991
E25Cr35NiNb-RE	840°C	30 minutos	8,406
E25Cr35NiNb-RE	980°C	24 horas	11,035

Vale ressaltar que, na amostra envelhecida por 24 horas (secção 4.3.1), nota-se a presença da precipitação de carbonetos secundários de cromo na matriz austenítica.

A seguir, serão discutidos os resultados para o envelhecimento a 980°C, por 30 minutos.

4.6.1.3 – Envelhecimento a 980°C por 30 minutos.

As figuras 4.83 e 4.84 demonstram os resultados obtidos para a microscopia da amostra relativa ao material E25Cr35NiNb-Ti, envelhecida a 980°C e resfriada fora do forno de resistência elétrica. Os resultados de *EDS* da figura 4.83 são descritos na tabela 4.23.

Figura 4.83 – Amostra envelhecida a 980°C por 30 minutos – Material: E25Cr35NiNb-Ti

Tabela 4.23 – Resultados obtidos via análise por EDS - Amostra envelhecida a 980°C por 30 minutos – Material: E25Cr35NiNb-Ti.

Ponto	Elemento (%peso)*					
	C	Si	Nb	Ti	Cr	Ni
A	4,43	0,00	0,00	0,00	83,77	2,00
B	5,49	0,00	57,68	5,68	10,34	9,82
C	0,83	1,37	0,00	0,00	23,33	34,67
D	6,67	46,41	0,00	0,00	12,04	13,77
E	4,50	0,00	47,56	30,20	7,89	2,55

* Ferro = Balanço

Nota-se que, nesse caso, houve a precipitação de carbonetos secundários de cromo na matriz austenítica. Por Souza (2012), esses carbonetos são do tipo Cr_{23}C_6 e são formados a partir da disponibilidade de carbono presente em solução sólida e do cromo na matriz, aliados a alta temperatura do ensaio.

Com base na seção 4.3.1.4 deste trabalho, vale ressaltar que o fator tempo e a geometria da amostra também são elementos importantes para que a precipitação venha a acontecer de maneira homogênea e por toda a extensão do corpo de prova. Em relação a geometria da amostra, um dos fatores mais preponderantes seriam as dimensões da mesma.

Na figura 4.84, observa-se que os precipitados são menores que os carbonetos primários, com um formato agulhado e dispersos pela matriz. Com isso, pode-se supor que, com a evolução temporal do ensaio, os precipitados apresentem comportamento similar aos apresentados na seção 4.3.1.

As figuras 4.85, 4.86 e 4.87 ilustram o mapeamento atômico por EDS para a figura 4.84.

Figura 4.84 – Amostra envelhecida a 980°C por 30 minutos – Mapeamento atômico - Material: E25Cr35NiNb-Ti

Figura 4.85 – Amostra envelhecida a 980°C por 30 minutos – Mapeamento atômico – Elemento: Níquel - Material: E25Cr35NiNb-Ti

Figura 4.86 – Amostra envelhecida a 980°C por 30 minutos – Mapeamento atômico – Elemento:
Níóbio - Material: E25Cr35NiNb-Ti

Figura 4.87 – Amostra envelhecida a 980°C por 30 minutos – Mapeamento atômico – Elemento:
Silício - Material: E25Cr35NiNb-Ti

Os resultados obtidos para o material E25Cr35NiNb-RE para envelhecimento a 980°C por 30 minutos podem ser visualizados nas figuras 4.88 e 4.89. A tabela 4.24 apresenta os resultados obtidos via EDS por meio da figura 4.88.

Pela tabela 4.24, assim como em todas as amostras analisadas nessa secção, não foi evidenciado nenhum vestígio de formação de Fase G.

Ainda em relação as análises por EDS, foi possível identificar a presença do elemento ítrio em alguns carbonetos de níóbio.

Figura 4.88 – Amostra envelhecida a 980°C por 30 minutos – Material: E25Cr35NiNb-RE

Tabela 4.24 – Resultados obtidos via análise por EDS - Amostra envelhecida a 980°C por 30 minutos – Material: E25Cr35NiNb-RE.

Ponto	Elemento (%peso)*					
	C	Si	Nb	Ti	Cr	Ni
A	0,93	1,00	0,48	0,12	23,43	35,27
B	5,45	0,55	1,51	0,11	78,46	2,68
C ¹	3,08	0,92	23,25	1,30	21,19	24,16
D ²	3,39	0,63	34,29	3,46	17,28	19,58
E ³	3,12	0,86	39,18	2,73	16,80	17,79
F ⁴	4,26	0,51	35,29	20,83	12,93	12,05
G ⁵	5,38	0,34	64,61	3,38	9,19	7,81

* Ferro = Balanço / ¹ Ítrio = 0,10 / ² Ítrio = 0,20 / ³ Ítrio = 0,19 / ⁴ Ítrio = 0,15 / ⁵ Ítrio = 0,17

Figura 4.89 – Amostra envelhecida a 980°C por 30 minutos – Mapeamento atômico - Material: E25Cr35NiNb-RE

Por meio da figura 4.89, realizou-se mapeamento atômico por *EDS*. Os resultados para os elementos níquel, nióbio e silício, são demonstrados nas figuras 4.90, 4.91 e 4.92.

Novamente, os resultados corroboram com a hipótese de não ter ocorrido a formação de Fase G em nenhuma etapa dos experimentos discutidos nesta secção.

Figura 4.90 – Amostra envelhecida a 980°C por 30 minutos – Mapeamento atômico – Elemento: Níquel - Material: E25Cr35NiNb-RE

Figura 4.91 – Amostra envelhecida a 980°C por 30 minutos – Mapeamento atômico – Elemento:

Níóbio - Material: E25Cr35NiNb- RE

Figura 4.92 – Amostra envelhecida a 980°C por 30 minutos – Mapeamento atômico – Elemento: Silício - Material: E25Cr35NiNb- RE

Ainda a respeito dos resultados obtidos para o material E25Cr35NiNb-RE, não foi observada a precipitação de carbonetos secundários no envelhecimento a 980°C.

Uma vez que a rede de carbonetos primária é fragmentada para esse material, pode-se supor que, durante a aplicação de temperaturas elevadas, o primeiro fenômeno a ocorrer é o coalescimento e crescimento dos carbonetos primários de cromo – como evidenciado durante o cálculo de área dessas fases em tópicos anteriores deste trabalho.

Dessa forma, a precipitação só aconteceria após o saturamento desses carbonetos.

Analisando as figuras 4.59 e 4.60, e comparando com resultados de MEV para as diferentes temperaturas de envelhecimento, pode-se chegar à seguinte conclusão:

- 1) Os dois materiais apresentaram um coeficiente de dilatação térmica praticamente linear até a temperatura de 730°C. Isso significa que o elemento ítrio não modificou o

coeficiente “*alpha*” da liga E25Cr35NiNb-RE em relação ao material E25Cr35NiNb-Ti. Além disso, nenhuma das duas amostras apresentou precipitação ou mudança de fase com a aplicação de temperaturas elevadas.

- 2) Entre 730°C e 840°C, o valor de “*alpha*” diminuiu. Isso significa que os dois materiais dilataram mais lentamente nesse intervalo de temperatura. Dessa maneira, a maior parte da energia fornecida pelo aumento da temperatura foi empregada no coalescimento e crescimento dos carbonetos primários de cromo.
- 3) Entre 840°C e 940°C, o valor de “*alpha*” cresce rapidamente. Nesse intervalo de temperatura, também foi evidenciada para o material E25Cr35NiNb-Ti, a precipitação de carbonetos secundários de cromo. Para intervalos de tempos maiores, a liga E25Cr35NiNb-RE também apresentou esse tipo de carboneto. Pode-se supor então que, a precipitação dessa fase na matriz austenítica resulte em tensões internas que, aliadas ao aumento de temperatura, impliquem em um aumento na taxa de dilatação do material, fazendo com que o valor da constante de dilatação varie de maneira brusca e positiva em um curto intervalo de tempo.
- 4) Após a estabilização das tensões internas, os dois materiais voltam a apresentar um valor praticamente constante para o coeficiente de dilatação térmica “*alpha*”.

4.7 – Resistência a oxidação

Os dados obtidos referentes às perdas de massa por unidade de área e as taxas de oxidação durante a execução de cada etapa, ou ciclo, descritos no item 3.8 deste trabalho, estão demonstrados nas figuras a seguir.

Entretanto, é importante ressaltar que o ensaio de resistência a oxidação é amplamente dependente da geometria e acabamento superficial das amostras, além da atmosfera oxidante e do tipo de aquecimento utilizado (forno de resistência elétrica ou meio gasoso, por exemplo). Dessa forma, não é recomendada a comparação entre resultados obtidos por estudos ou linhas de pesquisas de diferentes instituições.

A discrepância relativa pode ser calculada com o auxílio da equação 4.3:

$$\text{Discrepância Relativa} = \left(\frac{|X' - X''|}{X''} \right) * 100 \quad \text{Eq. 4.3}$$

sendo:

- X' = valor obtido experimentalmente ou através de cálculos.
- X'' = valor teórico de comparação.

Nesse caso, o termo X' se refere ao valor obtido para a liga E25Cr35NiNb-RE, enquanto X'' está relacionado aos resultados do material E25Cr35NiNb-Ti.

A figura 4.93 correlaciona a perda de massa por unidade de área em função do número de ciclos – ou tempo de duração do ensaio em horas, para a temperatura de 950°C. Utilizando a equação 4.3, observa-se uma discrepância da ordem de 40% para a perda de massa entre os dois experimentos na mesma temperatura.

Acredita-se que essa diferença de valores possa ser atribuída a inhomogeneidade do próprio fenômeno de oxidação, uma vez que as duas ligas metálicas possuam basicamente a mesma composição química média e o percentual resultante do elemento ítrio não seja significativo o suficiente para formar óxidos de ítrio (Y_2O_3) ou compostos do tipo $YCrO_3$ e $YCrO_4$.

Figura 4.93 – Perda de massa por unidade de área (g/cm^2) em função do número de ciclos –
Temperatura: 950°C

Utilizando a equação para o cálculo da taxa de oxidação (Equação 4.4), descrita novamente a seguir, pode-se obter o gráfico da figura 4.94, que demonstra a taxa de oxidação (em unidades de milímetros por mês) em função do número de ciclos.

$$\text{Taxa de oxidação} \left(\frac{mm}{mês} \right) = \frac{(-7305) \times (W)}{(A) \times (t) \times (d)} \quad \text{Eq. 4.4}$$

Como esperado, o material E25Cr35NiNb-RE que apresentou a maior queda para a perda de massa, é também o que possuiu a maior taxa de oxidação.

A liga E25Cr35NiNb-Ti apresentou no primeiro ciclo, uma variação negativa em sua perda de massa por unidade de área, seguido de um pequeno acréscimo nos ciclos posteriores. Essa variação refletiu diretamente em sua taxa de oxidação, que demonstra um ponto de máximo nas primeiras 20 horas e, logo depois, passa a apresentar um comportamento mais homogêneo.

Vale ressaltar que essa variação de massa é muito pequena – terceira casa decimal na medição realizada na balança utilizada, e pode ser atribuída a um conjunto de erro experimental e formação inicial de óxidos na superfície dos corpos de prova que, com a presença dos sucessivos choques térmicos, se desprendem das amostras e contribuem para a perda de massa apresentada nos testes.

A discrepância entre as taxas de oxidação médias obtidas foi da ordem de 57%.

Figura 4.94 –Taxa de oxidação em função do número de ciclos – Temperatura: 950°C

Para o ensaio realizado na temperatura de 1000°C, os resultados para a perda de massa por unidade de área e a taxa de oxidação em função do número de ciclos estão demonstrados nos gráficos das figuras 4.95 e 4.96.

Novamente, observa-se uma variação de massa em excesso no primeiro ciclo para o material E25Cr35NiNb-Ti, seguido por uma normalização de seu comportamento. Como a taxa de oxidação leva em consideração a variação de massa em relação a seu valor inicial, o gráfico desse fenômeno também apresenta essa alteração para as primeiras 40 horas.

A liga E25Cr35NiNb-RE apresentou a maior perda de massa por unidade de área e, conseqüentemente, a maior taxa de oxidação para a temperatura de 1000°C.

Observa-se ainda que, pela figura 4.96, as duas amostras apresentaram o mesmo comportamento para a taxa de oxidação, sendo que as curvas apenas se encontram deslocadas em função dos diferentes valores obtidos para a perda de massa.

Figura 4.95 – Perda de massa por unidade de área (g/cm^2) em função do número de ciclos – Temperatura: 1000°C

Figura 4.96 – Taxa de oxidação em função do número de ciclos – Temperatura: 1000°C

A discrepância entre os valores finais da perda de massa por unidade de área foi da ordem de 112%, enquanto que, para a taxa de oxidação média, o valor foi próximo a 624%.

A explicação para esse fenômeno pode ser feita com o auxílio da figura 4.97.

Figura 4.97 – Resultados comparativos para ensaios de resistência a oxidação – Material: E25Cr35NiNb-RE – Temperatura de ensaio: 1000°C

Os gráficos da figura anterior correlacionam os resultados obtidos para a perda de massa por unidade de área e taxa de oxidação em função do número de ciclos dos ensaios de oxidação para dois corpos de prova distintos. As duas amostras pertencem ao material E25Cr35NiNb-RE, retiradas da mesma secção transversal do tubo centrifugado, e foram inseridas ao mesmo tempo dentro do forno para o ensaio na temperatura de 1000°C.

Observa-se que um dos corpos de prova acabou perdendo muito mais massa que o outro, embora possuíssem a mesma composição química e microestrutura. Com isso, sua taxa de oxidação foi quase o dobro da outra amostra. Entretanto, novamente, vale ressaltar a importância da inhomogeneidade do fenômeno de oxidação – amostras do mesmo material e dentro do mesmo forno podem apresentar resultados diferentes para esse tipo de ensaio. Isso

ocorre pelo fato de a oxidação ser dependente de inúmeros fatores: rugosidade dos corpos de prova, sua posição no forno e no resfriamento, presença de poros, etc.

Os resultados obtidos para a perda de massa por unidade de área e a taxa de oxidação em função do número de ciclos, na temperatura de 1050°C, estão demonstrados nos gráficos das figuras 4.98 e 4.99.

Figura 4.98 – Perda de massa por unidade de área (g/cm^2) em função do número de ciclos –
Temperatura: 1050°C

Figura 4.99 –Taxa de oxidação em função do número de ciclos – Temperatura: 1050°C

Novamente, o material E25Cr35NiNb-Ti apresentou o mesmo comportamento para os dois primeiros ciclos – o que pode indicar uma tendência de comportamento para essa liga metálica. Ainda sobre esse ensaio, a amostra E25Cr35NiNb-RE apresentou menor perda de massa por unidade de área e taxa de oxidação que a outra liga em estudo.

A discrepância relativa para a perda de massa por unidade de área foi da ordem de 18%, enquanto que, para a taxa de oxidação, foi próxima a 18%.

A seguir, são apresentados os resultados para os testes a 1100°C – figuras 4.100 e 4.101.

Figura 4.100 – Perda de massa por unidade de área (g/cm^2) em função do número de ciclos – Temperatura: 1100°C

Figura 4.101 – Taxa de oxidação em função do número de ciclos – Temperatura: 1100°C

A discrepância relativa entre as amostras para a perda de massa foi da ordem de 11%, enquanto que para a taxa de oxidação, ficou próxima a 4,4%.

É interessante observar que, assim como aconteceu no experimento realizado em

1050°C, as duas amostras apresentam um comportamento muito semelhante – onde as curvas são muito parecidas e apenas estão deslocadas uma da outra.

O efeito apresentado nas duas primeiras temperaturas para o material E25Cr35NiNb-Ti também ocorreu nesse ensaio. Entretanto, como o valor final de perda de massa por unidade de área foi muito maior do que nas temperaturas de 950°C e 1000°C, ele é quase imperceptível nos gráficos a seguir (inclusive na próxima temperatura a ser discutida - 1150°C).

As próximas duas figuras, 4.102 e 4.103, relatam os resultados obtidos para os testes em 1150°C. A discrepância relativa para a perda de massa foi igual a 18% e, para a taxa de oxidação, 17%.

Figura 4.102 – Perda de massa por unidade de área (g/cm^2) em função do número de ciclos –
Temperatura: 1150°C

Figura 4.103 –Taxa de oxidação em função do número de ciclos – Temperatura: 1150°C

As figuras 4.104 e 4.105 correlacionam todos os resultados obtidos para a perda de massa por unidade de área e taxa de oxidação para as duas ligas metálicas.

Como esperado, quanto maior era a temperatura de ensaio, maiores eram os valores em módulo da perda de massa por unidade de área e da taxa de oxidação.

É interessante observar que, para as duas temperaturas mais baixas, 950°C e 1000°C, os dois parâmetros avaliados em função do número de ciclos quase se mantêm constante, com valores muito próximos do zero. Isso pode ser atribuído ao curto tempo de duração de ensaio e a faixa de temperatura de trabalho dessas ligas, que foram desenvolvidas para ambientes com temperaturas acima de 1000°C.

Figura 4.104 – Perda de massa por unidade de área (g/cm^2) em função do número de ciclos

Figura 4.105 –Taxa de oxidação em função do número de ciclos

Por fim, a figura 4.106 demonstra os valores médios das taxas de oxidação em função da temperatura de ensaio.

Figura 4.106 – Taxa de oxidação média (mm/mês) em função da temperatura

Observam-se valores muito próximos para a mesma temperatura, sendo que apenas para 1150°C é possível observar um grande distanciamento entre os pontos – apesar de alguns valores elevados para as discrepâncias relativas.

4.7.1 – Resistência a oxidação – Microscopia eletrônica de varredura

As amostras obtidas após o término dos ensaios foram analisadas por MEV e EDS. Dada a similaridade dos resultados e, visando evitar a apresentação de dados repetidos, serão apresentadas apenas as imagens para os ensaios realizados a 1000°C e 1150°C.

As análises realizadas por MEV foram concentradas nas bordas das amostras – região onde ocorre o fenômeno de oxidação. As figuras 4.107, 4.108 e 4.109 demonstram os resultados para a liga E25Cr35NiNb-Ti, oxidadas a temperatura de 1000°C.

Figura 4.107 –Oxidação - 1000°C – 500 horas – Amostra: E2535NiNb-Ti – Ampliação: 500 vezes

Figura 4.108 –Oxidação - 1000°C – 500 horas – Amostra: E2535NiNb-Ti – Ampliação: 1000 vezes

Figura 4.109 – Oxidação - 1000°C – 500 horas – Amostra: E2535NiNb-Ti – “Line Scan”

Com o auxílio das figuras anteriores, observa-se o surgimento de uma região onde não há mais a presença de carbonetos de cromo. Segundo Silveira (2002), essa área é conhecida como zona livre de precipitados (ZLP). Seu aparecimento se deve a formação, na superfície externa dos corpos de prova, de óxidos de cromo (Cr_2O_3) e silício (SiO_2) a partir da matriz do material.

Uma vez que esses dois elementos são consumidos da matriz, o cromo que está presente nos carbonetos se difunde para a superfície externa da amostra que está em contato com a atmosfera. Dessa maneira, a região onde isso ocorre apresenta apenas carbonetos de nióbio em sua microestrutura.

A matriz austenítica apresenta, então, uma queda no seu percentual de cromo e silício, acompanhado por um aumento dos teores de níquel e ferro, principalmente. O ponto C, identificado na figura 4.106, apresenta teores (em peso) de cromo e silício da ordem de 12,10% e 0,36%, respectivamente. Vale lembrar que os teores originais na matriz estavam próximos a 23,65% para o cromo e 1,02% para o silício.

Em relação ao níquel, o teor original era da ordem de 36,57% em peso e, após o ensaio

de oxidação, o valor obtido foi igual a 39,10%.

As figuras 4.110, 4.111 e 4.112 ilustram os resultados para o material E25Cr35NiNb-RE, submetido as mesmas condições de ensaio citadas anteriormente.

Observa-se o mesmo padrão de comportamento do material E25Cr35NiNb-Ti.

Figura 4.110 –Oxidação - 1000°C – 500 horas – Amostra: E2535NiNb-RE – Ampliação: 500 vezes.

A análise por “EDS” no ponto B, indicado na figura 4.111, indicou que o teor de cromo na ZLP era da ordem de 18% e, o de silício, próximo a 0,8%. O teor de níquel obtido foi igual a 36,5% em peso.

Em relação a figura 4.112, é interessante ressaltar a linha de escaneamento referente ao elemento ítrio, que apresenta um pico de intensidade na região onde há carboneto de nióbio. Esse resultado corrobora a hipótese de que o ítrio esteja presente apenas nos carbonetos de nióbio, como citado anteriormente.

Figura 4.111 – Oxidação - 1000°C – 500 horas – Amostra: E2535NiNb-RE – Ampliação: 1000 vezes

Figura 4.112 – Oxidação - 1000°C – 500 horas – Amostra: E2535NiNb-RE – “Line Scan”

Para os ensaios realizados a 1150°C, as figuras 4.113, 4.114 e 4.115 ilustram os resultados obtidos para o material E25Cr35NiNb-Ti, enquanto que, as figuras 4.116, 4.117 e 4.118, demonstram o comportamento do material E25Cr35NiNb-RE para o ensaio de oxidação.

Figura 4.113 –Oxidação - 1150°C – 500 horas – Amostra: E2535NiNb-Ti – Ampliação: 500 vezes

O ponto de análise A, indicado na figura 4.114, indicou um teor em peso da ordem 6,74%, 0,39% e 51,08% para os elementos cromo, silício e níquel, respectivamente.

Figura 4.114 –Oxidação - 1150°C – 500 horas – Amostra: E2535NiNb-Ti – Ampliação: 500 vezes

Figura 4.115 – Oxidação - 1150°C – 500 horas – Amostra: E2535NiNb-Ti – “Line Scan”

Figura 4.116 –Oxidação - 1150°C – 500 horas – Amostra: E2535NiNb-RE – Ampliação: 500 vezes

Figura 4.117 –Oxidação - 1150°C – 500 horas – Amostra: E2535NiNb-RE – Ampliação: 1000 vezes

A região indicada pelo ponto C, na figura 4.117, apresentou como teores percentuais em peso para os elementos cromo, silício e níquel, os valores 18,82%, 0,92% e 38,61%,

Figura 4.118 – Oxidação - 1150°C – 500 horas – Amostra: E2535NiNb-RE – “Line Scan”

4.8 – Resistência a carburização

Durante a execução dessa linha de trabalho, foi executado um convênio entre a Universidade de São Paulo (representada pelo Laboratório de Espectroscopia de Alta Resolução por Ressonância Magnética – IFSC) e a Engemasa Engenharia e Materiais Ltda, cujo principal resultado foi a obtenção de um sensor que, por meio de ensaios não destrutivos, realiza análises quantitativas do nível de carburização de uma amostra de aço refratário.

Tendo em vista o processo de patenteamento desse equipamento, a divulgação da metodologia utilizada, assim como a descrição do equipamento, será omitida para manter a proteção a propriedade intelectual da empresa.

Dessa maneira, embora o desenvolvimento do equipamento tenha sido parte ativa desse projeto de doutorado, apenas alguns resultados obtidos serão descritos neste trabalho.

A distribuição de carbono para as duas ligas metálicas na condição bruta de fundição, obtidas em função da profundidade da retirada de cavaco, conforme descrito na secção 3.9, pode ser vista na figura 4.119.

Figura 4.119 – Variação dos teores percentuais de carbono – Amostras brutas de fundição

Nota-se que o teor pontual de carbono oscila com pequena amplitude ao redor de um valor médio. Isso significa que o percentual deste elemento, em peso, é distribuído uniformemente pelas amostras.

Adotando o comportamento de uma reta, cuja equação seja do tipo: $Y = a + b \cdot X$, para o material E25Cr35NiNb-Ti, temos:

- $a = 6,21 \times 10^{-4}$ e $b = -2,37 \times 10^{-4}$

Para o material E25Cr35NiNb-RE, os valores são:

- $a = 3,42 \times 10^{-4}$ e $b = 8,40 \times 10^{-4}$

Conclui-se, então, que a microadição de ítrio não alterou macroscopicamente a distribuição de carbono no material E25Cr35NiNb-RE em comparação ao E25Cr35NiNb-Ti.

As curvas de difusão de carbono para os dois materiais em estudo, em função da temperatura de ensaio, são demonstradas nas figuras 4.120, 4.121, 4.122 e 4.123 (como os resultados foram similares, serão apresentadas apenas as temperaturas 1000°C e 1150°C).

Figura 4.120 – Carburização - 1000°C – 500 horas – 25 ciclos / 20 horas

Figura 4.121 – Carburização - 1000°C – 500 horas – 25 ciclos / 20 horas

Figura 4.122 – Carburização - 1150°C – 500 horas – 25 ciclos / 20 horas

Figura 4.123 – Carburização - 1150°C – 500 horas – 25 ciclos / 20 horas

Observa-se que o teor do valor $\Delta\%C$ apresenta valores negativos em algumas amostras para pontos próximos a superfície externa das amostras em estudo. Isso se deve a formação da Zona Livre de Precipitados (ZLP) na área próxima à atmosfera carburizante. Como não havia cromo disponível para a formação de carbonetos, o carbono se difundia para a região onde

existia uma maior concentração de elementos formadores de precipitados.

Uma vez que as amostras eram retiradas dos fornos ainda em temperaturas elevadas e expostas a choques térmicos consecutivos, a formação da ZLP era acelerada pelo processo de oxidação dos corpos de prova.

Logo após a ZLP, nota-se um ponto de máximo valor para o teor de carbono. A partir dele, a curva de concentração desse elemento se comporta como uma exponencial decrescente até o final da região carburizada, adquirindo um valor quase constante para a área onde não ocorreu a difusão de carbono.

Uma vez que o processo de carburização não é homogêneo e que inúmeros fatores podem influenciar na difusão do carbono pelo material, tais como posição da amostra dentro do forno, acabamento superficial e rugosidade dos corpos de prova, além velocidade de resfriamento da amostra (variável que determina a formação das camadas de óxido nas superfícies externas das amostras), a simples análise das curvas por sobreposição não é suficiente para se determinar qual material carburizou mais que o outro a uma determinada temperatura.

Um exemplo prático disso pode ser obtido por meio da figura 4.124. Nela, são demonstrados os resultados de perfil de carburização de oito amostras da mesma corrida do material E25Cr35NiNb-Ti, inseridas simultaneamente em uma atmosfera carburizante, a 1000°C e em 25 ciclos de 20 horas.

Figura 4.124 – Variação dos teores percentuais de carbono – 1000°C / 500horas

Nota-se que as curvas possuem diferentes valores de pico e inclinações para a difusão de carbono. Uma vez que as amostras estavam sob as mesmas condições experimentais, esse resultado comprova que a carburização é um processo não homogêneo termicamente ativado. Ainda analisando a figura anterior, é impossível afirmar que a amostra “A” carburizou mais que a “H”, por exemplo.

Entretanto, para se determinar qual material é mais resistente a carburização durante a escolha de construção de um forno, por exemplo, a determinação de uma escala de resistência a atmosferas carburizantes se faz necessária e de extrema importância.

Assim, durante o esse projeto, foi desenvolvida a seguinte metodologia para a análise das curvas e intensidades de carburização:

- 1) Os valores obtidos para o percentual de carbono na ZLP são descartados.
- 2) As curvas são padronizadas para que elas possuam a mesma distância no eixo “X” dos

gráficos. Em geral, após uma certa profundidade de análise, as curvas apresentam uma estabilização e o ato de padronizar consiste em prolonga-las até que todas possuam o mesmo comprimento.

- 3) A área sob as curvas são calculas e classificadas da maior para a menor. Quanto maior a área, maior é o nível de carburização.

A figura 4.125 ilustra como essa metodologia é aplicada passo-a-passo.

Figura 4.125 – Metodologia para avaliação dos níveis de carburização

Em paralelo, por Souza (2012), foi comprovado que durante o processo de carburização da liga E25Cr35NiNb, a região carburizada passa a apresentar propriedades ferromagnéticas a temperatura ambiente. Todavia, onde não ocorre a mudança dos carbonetos do tipo Cr_7C_3 para

Cr₂₃C₆, o material continua apresentando propriedades paramagnéticas.

Uma vez que a microadição de titânio ou de terras-raras não influencia as propriedades ferromagnéticas desse material, os resultados obtidos por Souza (2012) continuam válidos. Dessa maneira, medições do ferromagnetismo das amostras em estudo correspondem a análises diretas do nível de carburização das mesmas.

Assim, foi desenvolvido um equipamento que, por meio de ensaios não destrutivos, interage com a região carburizada por meio da excitação dos carbonetos Cr₂₃C₆ e, com a leitura da resposta por eles emitida, emite um sinal que é convertido em mili-volts (mV).

Associando os resultados emitidos pelo equipamento com os dados obtidos pelas curvas de carburização - após o processo de classificação descrito anteriormente, e resultados de propriedades mecânicas em corpos de prova carburizados, micrografia, cálculo de área dos carbonetos e “EDS”, foi possível determinar um nível de “*ranqueamento*” das amostras obtidas em simulação de carburização em laboratório.

Análises posteriores foram realizadas em amostras oriundas de polos petroquímicos, sendo executados os mesmos ensaios citados no parágrafo anterior.

Com isso, foram coletados dados de amostras brutas de fundição e com diferentes tempos de trabalho em campo – incluindo resultados para tubos retirados de fornos com seu tempo de vida útil totalmente atingido.

A partir disso, análises foram realizadas em fornos de pirólise durante suas paradas para manutenção. A intenção desta etapa do projeto era obter dados e parâmetros intermediários dos fornos ainda em trabalho, buscando validar e calibrar o sensor de carburização.

Entretanto, maiores detalhes a respeito do andamento desse projeto, assim como valores obtidos durante as inspeções, não poderão ser citados nesta tese para manter a propriedade intelectual das partes envolvidas e permitir o processo de patenteamento do equipamento,

Em relação as análises realizadas exclusivamente para esse projeto de doutorado podem ser visualizadas de maneira resumida na tabela a 4.25.

Tabela 4.25 – Correlação entre resultados obtidos pelo cálculo da área sob as curvas de carburização e o sensor ferromagnético.

Material	Temperatura (°C)	Área	Sensor (mV)
E25Cr35NiNb-Ti	1000	0,18	117,13
E25Cr35NiNb-RE	1000	0,26	117,42
E25Cr35NiNb-Ti	1050	0,19	120,33
E25Cr35NiNb-RE	1050	0,21	119,88
E25Cr35NiNb-Ti	1100	0,53	167,22
E25Cr35NiNb-RE	1100	0,45	149,18
E25Cr35NiNb-Ti	1150	0,56	113,25
E25Cr35NiNb-RE	1150	0,54	118,44

Embora a microadição de ítrio altere a microestrutura da liga em estudo, os resultados obtidos para os ensaios de carburização mostraram que essa alteração não influencia no processo de difusão de carbono.

Esse resultado já era esperado, uma vez que a quantidade de ítrio que foi inserida durante o processo de fundição não era suficiente para que ele formasse algum tipo de óxido que impedisse a difusão de carbono para dentro das amostras.

Os percentuais em peso dos outros elementos formadores de óxidos (cromo e silício) foram controlados para que suas quantidades não influenciassem nos resultados obtidos.

Além disso, o ítrio residual presente na liga E25Cr35NiNb-RE estava associado ao carboneto de ítrio, o qual permanece inalterado durante o processo de carburização.

Para evitar a demonstração de resultados repetidos, apenas os resultados de ensaio a 1150°C serão evidenciados neste trabalho.

As figuras 4.126, 4.127, 4.128 e 4.129 ilustram os resultados obtidos para o material E25Cr35NiNb-Ti, com magnificações de 500, 1000, 1000 e 2000 vezes, respectivamente.

Figura 4.126 – Carburização - 1150°C – 500 horas – Amostra: E2535NiNb-Ti – Ampliação: 500 vezes

Figura 4.127 – Carburização - 1150°C – 500 horas – Amostra: E2535NiNb-Ti – Ampliação: 1000 vezes

Figura 4.128 – Carburização - 1150°C – 500 horas – Amostra: E2535NiNb-Ti – Ampliação: 1000 vezes

Figura 4.129 – Carburização - 1150°C – 500 horas – Amostra: E2535NiNb-Ti – Ampliação: 2000 vezes

Nota-se, novamente, coalescimento e crescimento dos carbonetos primários de cromo, inalteração dos carbonetos de nióbio (não foi evidenciada a presença de Fase G) e precipitação de carbonetos secundários de cromo no interior dos grãos da matriz austenítica.

Os pontos de análise de EDS estão indicados nas figuras 4.126 e 4.129. Os resultados estão descritos na tabela 4.26.

Tabela 4.26 – Resultados obtidos via análise por EDS – Carburização: 1150°C / 500 horas – Material: E25Cr35NiNb-Ti.

Ponto	Elemento (%peso)*					
	C	Si	Nb	Ti	Cr	Ni
A	5,61	0,00	0,00	0,00	81,58	1,95
B	3,91	0,00	0,00	0,00	74,02	5,39
C	3,64	0,00	0,00	0,00	73,48	5,68
D	5,53	0,00	0,32	0,11	79,46	2,75
E	3,84	0,00	61,27	5,84	9,16	8,69
F	0,93	0,30	0,29	0,10	18,83	39,91

* Ferro = Balanço.

Os pontos A, B, C e D indicam carbonetos de cromo. O ponto E representa um carboneto de nióbio (sem presença de silício – o que confirma a não formação de Fase G) e, o ponto F, representa a análise na matriz austenítica.

Em relação ao ponto F, é interessante observar alguns aspectos:

- 1) O teor de silício está muito abaixo do valor inicial. Isso se deve ao fato desse elemento ter sido utilizado na formação de SiO₂ na superfície externa dos corpos de prova durante os processos de resfriamentos dos ciclos de carburização.
- 2) Embora o teor de nióbio seja otimizado para 1,0% em peso, nota-se um valor muito menor na matriz. Isso ocorre graças a formação de carbonetos de nióbio durante o processo de solidificação do material.

- 3) O teor de cromo, na matriz, está abaixo do valor nominal do material. A explicação para esse isso é atribuída a dois fatores: coalescimento, crescimento e precipitação de carbonetos de cromo e formação de Cr_2O_3 na superfície externa das amostras.
- 4) Como o teor de cromo diminuiu, para manter o balanço estequiométrico, o valor percentual de níquel aumentou na matriz.

Na figura 4.128, observa-se novamente a formação da Zona Livre de Precipitados (ZLP). Isso se deve ao fato de as amostras sofrerem, durante o ensaio de carburização, choques térmicos intencionais para acelerar o aparecimento de trincas que favoreçam a carburização dos corpos de prova, tornando o mais agressivo possível o ambiente e as condições de ensaio.

Uma análise geral de “EDS” da ZLP indicou os seguintes resultados:

- % Cromo = 7,75.
- % Ferro = 43,29%.
- % Níquel = 48,53%.

Como esperado, os teores de silício e cromo (elementos formadores de óxido) são muito menores que os valores iniciais.

Os resultados obtidos para o material E25Cr35NiNb-RE estão ilustrados nas figuras 4.130, 4.131, 4.132 e 4.133.

Figura 4.130 – Carburização - 1150°C – 500 horas – Amostra: E2535NiNb-RE – Ampliação: 500 vezes

Em relação ao material E25Cr35NiNb-RE, nota-se que os carbonetos primários, em sua maioria, perderam o formato fragmentado que possuíam nas amostras brutas de fundição. Isso se deve ao ingresso de carbono, via difusão e que, aliado a alta temperatura, fornece energia suficiente para que os carbonetos cresçam e coalesçam, além de propiciar a precipitação de secundários após a saturação dos primários.

De maneira semelhante ao que ocorreu nas amostras envelhecidas, observa-se que os carbonetos secundários se precipitam mais próximos aos primários (nas bordas dos grãos da matriz austenítica). Em relação ao material E25Cr35NiNb-Ti, essa precipitação ocorre no interior dos grãos.

Figura 4.131 – Carburização - 1150°C – 500 horas – Amostra: E2535NiNb-RE – Ampliação: 1000 vezes

De maneira semelhante ao material E25Cr35NiNb-Ti, o material com microadição de ítrio também apresentou a formação da ZLP durante o processo de carburização.

Uma análise qualitativa foi realizada via “*line scan*” por EDS. O resultado pode ser visualizado na figura 4.132. Nota-se presença elevada de cromo e silício na borda da amostra (onde há a formação de óxidos), com posterior declínio na região conhecida como ZLP. Em relação ao ferro e níquel, o comportamento se inverte.

Figura 4.132 – Carburização - 1150°C – 500 horas – Amostra: E2535NiNb-RE – Ampliação: 1000 vezes – *Line Scan*

Figura 4.133 – Carburização - 1150°C – 500 horas – Amostra: E2535NiNb-RE – Ampliação: 1000 vezes

Figura 4.134 – Carburização - 1150°C – 500 horas – Amostra: E2535NiNb-RE – Ampliação: 2000 vezes

Os resultados obtidos via “EDS” na figura 4.134, são descritos na tabela 4.27. Em suma, as discussões e argumentos utilizados para o material E25Cr35NiNb-Ti se mantêm para o material com microadição de ítrio.

Tabela 4.27 – Resultados obtidos via análise por EDS – Carburização: 1150°C / 500 horas –
Material: E25Cr35NiNb-RE.

Ponto	Elemento (%peso)*					
	C	Si	Nb	Ti	Cr	Ni
A	0,92	1,54	0,00	0,00	19,95	39,20
B	3,72	0,22	0,00	0,00	77,44	5,55
C	4,48	0,36	0,00	0,00	75,25	6,67
D ¹	4,41	0,00	64,08	6,40	4,28	5,83
E	4,18	0,00	0,00	0,00	55,37	7,00

* Ferro = Balanço. ¹ Ítrio = 9,44%

4.9. Microscopia eletrônica de transmissão

Foram executados ensaios de microscopia eletrônica de transmissão em amostras carburizadas a 1150°C por 500 horas. Entretanto, os resultados foram inconclusivos e serão realizados novamente em uma nova proposta de trabalho, a qual será discutida na próxima secção.

5. Conclusão e propostas futuras de trabalho

Os controles dos parâmetros de processo de produção dos dois tubos centrifugados se mostraram eficientes e rigorosos, garantindo que apenas a microadição de ítrio diferenciase os dois materiais em estudo.

A microadição de ítrio resultou em modificações microestruturais, sem alterar ou afetar a composição química da liga E25Cr35NiNb-Ti.

Como contribuição mais significativa, a presença do elemento ítrio durante o processo de centrifugação do tubo resultou em uma microestrutura mais homogênea e com menores variações em relação ao material em que foi adicionado apenas titânio como microadição.

Além disso, os carbonetos de cromo obtidos no material E25Cr35NiNb-RE apresentaram um formato fragmentado, constituído por lamelas e alinhados de maneira descontínua ao longo dos grãos da matriz austenítica. Isso resultou em resultados para os ensaios de propriedades mecânicas, a temperatura ambiente, com menores flutuações e discrepâncias.

Entretanto, o material E25Cr35NiNb-Ti também apresentou esse tipo de microestrutura em amostras retiradas na parte fria da coquilha (lado oposto ao vazamento dos tubos). Com isso, o elevado valor obtido para o desvio padrão nos ensaios de tração pode ser atribuído a essa diferença microestrutural dentro do mesmo segmento de tubo.

Vale ressaltar que as composições químicas das fases presentes dos materiais se diferenciaram apenas em relação aos carbonetos de nióbio, onde havia a presença residual do elemento ítrio para o material onde ele foi adicionado.

Todavia, em temperaturas elevadas, os resultados se mostraram semelhantes para os dois materiais. Isso se deve ao fato de que, em altas temperaturas, ocorre a precipitação de carbonetos secundários de cromo e a solubilização, crescimento e coalescimento dos carbonetos primários. Dessa forma, como a composição química dos dois materiais eram semelhantes, seus comportamentos também foram muito parecidos.

Os resultados obtidos no início das linhas de pesquisa em carburização se mostraram compatíveis com os desse projeto, tendo sido obtido com êxito o desenvolvimento de um sensor que consiga mensurar de maneira qualitativa esse fenômeno, sem que haja a necessidade de se

realizar ensaios destrutivos.

Em resumo, segue tabela comparativa entre o desempenho das duas ligas metálicas em relação aos ensaios executados:

Tabela 4.27 – Resumo e comparação dos resultados obtidos.

Ensaio		E25Cr35NiNb-Ti	E25Cr35NiNb-RE
Análise química		Valores similares	Valores similares
Macroestrutura		100% Colunar	100% Colunar
Microestrutura		Carbonetos de Nb e Cr, matriz austenítica	Carbonetos de Nb (com presença de Y) e Cr (refinados e fragmentados), matriz austenítica
Área de Carbonetos		Maior em relação ao material com Y	Menor em relação ao material sem adição de Y
Raios-X		Materiais brutos de fundição apresentam as mesmas fases	
Propriedades Mecânicas	T.A.	Maior dispersão de resultados, valores similares ao outro material para limite de resistência e de escoamento	Menor dispersão dos valores encontrados, alongamento ligeiramente maior
	T.E.	Valores similares	
Ruptura por Fluência		Valores similares	
Dilatometria		Valores similares	
Oxidação		Desempenho inferior ao material com Y	Desempenho superior ao material sem T
Carburização		Desempenho inferior ao material com Y	Desempenho superior ao material sem Y

A metodologia utilizada para comparar e analisar as curvas de carburização para diferentes corpos de prova se mostrou satisfatória e compatível com o sensor desenvolvido.

Por fim, dando segmento ao projeto aqui descrito, ficam como propostas futuras de trabalho:

- Aplicação de microadições de “*mixed metal*” em tubos centrifugados e fundidos estáticos. O principal objetivo é obter as mesmas propriedades microestruturais do material E25Cr35NiNb-RE com um menor custo de fabricação, o que facilitaria o processo de soldagem e reparos em temperaturas ambientes, evitando a propagação de trincas e fissuras.
- Realização de novos ensaios de MET para amostras brutas de fundição e carburizadas, visando um estudo mais detalhado da ZLP formada em temperaturas elevadas.
- Estudo da propagação de trincas em corpos de prova carburizados a partir da ZLP e medição de microdureza nos ao longo de todos os corpos de prova utilizados.
- Aumento da quantidade de resultados de ensaios de fluência de longa duração (acima de 4000 horas) para o material com microadição de terras raras.
- Finalização do processo de patenteamento do sensor de carburização e posterior comercialização.

Referências

- ALMEIDA, L.H.; RIBEIRO, A.F.; LE MAY, I. **Microestructural characterization of modified 25Cr-35Ni centrifugally cast steel furnace tubes**. *Materials Characterization*, 49 (2003), p. 243-249.
- BAPTISTA, C. M. L.; CERQUEIRA, H. S. **Caracterização do coque depositado no vaso separador de unidades de craqueamento catalítico**. Rio de Janeiro: Petrobras, 2006. *Boletim Técnico da Petrobras*, v. 49, n. 1/3.
- BIEHL, L.V., **Estudo da carburização de tubos de ligas de Fe-Cr-Ni aplicadas em fornos de pirólise**. 2002, 167 f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica) – Departamento de Metalurgia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2002.
- BUCHANAN, K.G.; KRÁL, M.V. **Crystallography and morphology of niobium carbide in as-cast HP-niobium reformer tubes**. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 43A (2012), p. 1760-1769.
- CALLISTER, W.D. Jr. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 2007.
- CARNEIRO, V. D. **Processos de precipitação intergranular e volumétrica na liga 33 (Fe-Ni-Cr-Mo-N)**. Dissertação. Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia PUC-Rio, Rio de Janeiro, R.J., 2004.
- EFIMENKO, N.G.; KAFTANO, S.V.; LYUBCNENCO, A.P. **Structure and properties of cast carbon steel alloyed with yttrium**. *Izvestiya Akademi I Nauk SSSR Metaly*, N°5, p. 763-764, 1990.
- FURTADO, N.C.C.P.; **Adição de ítrio em aços inoxidáveis para altas temperaturas**. Tese. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, R.J., 1997.
- GARCIA, A.; SPIM, J. A.; SANTOS, C.A. **Ensaaios dos materiais**. Rio de Janeiro: LTC, 2012.
- GRABKE, H. J. **Carburization** – a high temperature corrosion phenomenon. St. Louis, MO: Material Technology Institute of the Chemical Process Industries, 1998. (MTI Publications, v. 52).

GRABKE, H. J. **Carburization, carbide formation, metal dusting, coking**. Disponível em: <http://mit.imt.si/Revija/izvodi/mit026/grabke.pdf>. Acesso em 01. Mar. 2017.

GRABKE, H. J.; SCHÜTZE, M. **Corrosion by carbono and nitrogen**. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2007.

GRÄF, A. C. **Avaliação do impacto dos parâmetros-chave na campanha dos fornos de pirólise de uma planta petroquímica**. 2005. 27 f. Monografia (Bacharelado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul. 2005.

JANCO, N. **Centrifugal Casting**. Illinois: American Foundrymen's Society. 1988.

KASHARA, K. **Superheated steam oxidation of HK-40 reformer tubing**. Materials Performance, 1974, p. 31-36, 1974.

LYAKISHEV, N.P.; TULIN, N.A.; PLINER, Y.L. **Niobium in steels and Alloys**. São Paulo, CBMM, 1984.

NORONHA, M. J. **Comportamento em fluência de aços HP-modificados com adições de Nióbio, Titânio e Ítrio**. 2006. 162 f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

NUNES, F. C. **Alteração da microestrutura e das propriedades mecânicas pela adição de ítrio em aços inoxidáveis do tipo HP-modificado fundidos por centrifugação**. 2005. 288 f. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

NUNES, F.C.; ALMEIDA, L.H.; DILLE, J.; DELPLANCKE, J.L.; LE MAY, I. **Microstructural changes caused by yttrium addition to Nb-modified centrifugally cast HP-type stainless steels**. Materials Characterization, 58 (2007), p. 132-142.

PERKINS, R.A. **Carburization of high temperature alloys**. In: International Conference on Behaviour of High Temperature Alloys in Aggressive Environments, 1979. Petten, Holanda. **Anais...** Petten: 1979. P. 617-647.

PIERSON, H.O. **Handbook of refractory carbides and nitrides: Properties, Characteristics, Processing and Applications**. Noyes publications (1996).

RAMANARAYANAN, T.A., PETKOVIC-LUTON, R. **A study of high temperature carburization and its correlation with the creep-rupture properties of a 30Cr/30Ni austenitic steel.** Corrosion, v. 37, n.12, p. 712-721, 1981.

RIBEIRO, E. A. A. G. **Efeitos do nióbio, titânio e tungstênio sobre a resistência a fluência e resistência a carburização da liga 35Ni-0,45C (ASTM A-297 grau HP).** 1981. 114 f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo. 1981.

SILVA, I. C. da. **Avaliação da carburização em aços HP por ensaio magnético não destrutivo.** 2006, 133 f. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

SILVEIRA, T. F. **Carburização em tubos de aço inoxidável austenítico da família HP fundidos por centrifugação.** 2002. 216 f. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2002.

SOURMAIL, T. **Precipitation in creep resistant austenite stainless steels.** Literature review. Materials Science and Technology. Vol. 17, p. 1-14, 2001.

SOUZA FILHO, C. D. **Carburização na liga de aço inox HP modificada utilizada em fornos de pirólise.** 2012, 204 f. Dissertação (Mestrado em Física Aplicada) – IFSC, Universidade de São Paulo, São Carlos, São Paulo, 2012.

TARI, V.; NAJAFIZADEH, A.; AGHAEI, H.; MAZLOUMI, M. A. Failure analysis of ethylene cracking tube. **Journal of Failure Analysis and Prevention.**, v. 9, p. 316 – 322, 2009.

TAVARES, R.B.M. **Estudos da adição de ítrio em tubos de aço HP centrifugado.** Tese. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, R.J., 2000.

UPADHYAYA, G.S. **Nature and Properties of Refractory Carbides.** Commack-NY-USA, Nova Science Publishers Inc. 1996.

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

WEN-TAI, H.; HONEYCOMBE, R.W.K. **Structure of centrifugally cast austenitic stainless**

steel: Part 2 – Effects of Nb, Ti and Zr. Materials Science and Technology. Vol 1 (1985), p. 390-397.

ZENG, Z.; NATESAN, K. Control of metal dusting corrosion in Ni-based alloys. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, p. 3640 – 3647, 2007.

ZHU, S.J.; WANG, Y.; XU, S.G.; WANG, F.G. **Influence of carbon on creep crack growth of a cast HP alloy.** Materials Science and Engineering, A127 (1990) L7-L10.