UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

CELSON DONIZETTI DE SOUZA FILHO

Carburização na liga HP modificada utilizada em fornos de pirólise

São Carlos
2012

CELSON DONIZETTI DE SOUZA FILHO

Carburização na liga HP modificada utilizada em fornos de pirólise

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Física Aplicada
Orientador: Prof. Dr. Tito José Bonagamba.

Versão Corrigida

Versão original disponível na Unidade que aloja o Programa

São Carlos
2012

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 pelo Serviço de Biblioteca e Informação do IFSC,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Souza Filho, Celso Donizetti

Carburização na liga HP modificada utilizada em
fornos de pirólise. / Celso Donizetti Souza Filho;
orientador Tito José Bonagamba - versão corrigida --
São Carlos, 2012.
204 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em
Física Aplicada) -- Instituto de Física de São Carlos,
Universidade de São Paulo, 2012.

1. Carburização. 2. Liga HP modificada. 3. Fornos
de Pirólise. 4. 25Cr35NiNb. 5. Pirólise de Nafta e
Etano. I. Bonagamba, Tito José, orient. II. Título.

À minha esposa e aos meus pais, por todo
o amor, carinho, paciência, confiança e por
terem me ensinado a nunca desistir.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Tito José Bonagamba, pela paciência, orientação e, principalmente, pela compreensão.

À Engemasa Engenharia e Materiais Ltda. e a todos os seus funcionários, que tornaram este trabalho possível. Em especial, ao Eng. Paulo Roberto Altomani, que sempre confiou em mim e reconheceu o meu trabalho e aos Srs. Luiz Antonio M. Ferreira, Miguel E. Avellar e Donizetti Fuzaro, pela ajuda na obtenção de amostras e forte apoio aos meus estudos.

Ao pessoal do laboratório, Carlos Atássio, Osmar Martinelli, Diego Martins, Antonio Marcos Munhoz, Graciety Reis e Daniele Alves, por toda a ajuda com a obtenção de novas amostras, realização de ensaios e ajuda nas horas mais estressantes do dia.

Aos meus grandes amigos Daniel Guarnieri, Antonio Rafael de Andrade, André Vilar, Danilo Durigan e Chan Chao Xin, sempre dispostos a compartilhar seus conhecimentos e por todo o apoio, dentro e fora do campo de trabalho. Sem vocês, este trabalho não poderia ter se realizado.

À todos os meus companheiros do LEAR, em especial ao Aparecido Donizeti Fernandes de Amorim, Édson Luiz Géa Vidoto, Rodrigo de Oliveira Silva e Christian Rivera Ascona, pelo carinho oferecido e atenção dada.

Ao meu melhor amigo, Luiz Fernando Libório, que sempre soube me dar os conselhos certos, nunca duvidou da minha capacidade e sempre me apresentou as melhores músicas.

Aos meus amigos do IFSC, Gustavo Lourenço, Elias Berni, Rafael Ribeiro, Jeremias Caruso (incansáveis aulas de Mecânica Clássica), Daniel “Nerso” Coutinho Ayub, Guilherme Prata, Marcos de Oliveira Junior, Vinicius Tribuzi, Filipi Nascimento Silva, Fabio Godoy, Mariane Barsi Andreeta, Cora Castelo Branco e todos aqueles que infelizmente não puderam ser nomeados aqui.

Ao pessoal da UFES, em especial ao Prof. Dr. Jair C. C. Freitas, ao Miguel S. Jr. e à Enmilly M. C., que tanto me ajudaram na obtenção de medidas e que me acolheram de forma tão educada e calorosa em minhas viagens.

Às melhores pessoas que conheci durante a minha adolescência, Diego Cogo, Flavia Izumida, Luana Gonçalves, Thiago Pieretti e Ana Carolina, que sempre estiveram comigo e me aturaram em uma das fases mais importante da minha vida.

Aos meus pais, Celso Donizetti de Souza e Marise Pagani, por toda a atenção, amor, apoio e carinho, mesmo nos momentos mais difíceis e complicados.

À toda a minha família, em especial aos meus primos Carlos Alberto de Souza e Claudia de Souza, que sempre me ajudaram em todos os sentidos.

A minha esposa, minha melhor amiga e companheira, sempre disposta a me ajudar, carinhosa, prestativa e atenciosa. Só tenho a agradecer a Deus por ter esta pessoa ao meu lado, me completando, me ensinando, me compreendendo e me amando.

"Para realizar grandes conquistas, devemos não apenas agir,
mas também sonhar; não apenas planejar,
mas também acreditar."
Anatole France

RESUMO

SOUZA-FILHO, C. D. **Carburização na liga HP modificada utilizada em fornos de pirólise**. 2012. 204 p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

Os fornos de pirólise, feitos a partir da liga de aço inox HP modificada, são equipamentos destinados à produção de hidrocarbonetos leves na indústria petroquímica. A partir da pirólise, é possível obter etileno e outros produtos que são matérias-primas para obtenção de manufaturados formados por polímeros. Nesse processo, grandes moléculas de hidrocarbonetos, na forma gasosa, são craqueadas em condições especiais de temperatura e pressão. Durante o craqueamento, o teor de carbono dos materiais que constituem os fornos é aumentado por meio do ingresso de carbono através da superfície interna dos tubos, sendo oriundo da massa reativa que atravessa as colunas e, como consequência disso, ocorre uma alteração das propriedades mecânicas do material. Aliado a esse fato, existe o depósito nocivo de uma camada de coque a partir da superfície interna das tubulações, que funciona como um isolante térmico, diminuindo a temperatura do gás e exigindo uma maior temperatura de trabalho para o forno, além de causar tensões que podem resultar em trincas ou danos para as colunas dos fornos de pirólise. Durante a carburização, a liga metálica dos fornos de pirólise desenvolve propriedades tipo ferromagnéticas, as quais são resultado do processo de ingresso de carbono. Nesta etapa, a camada magnetizada do material coincide com a região onde houve propagação da carburização. Sendo assim, uma medida da magnetização do material pode resultar em uma medida direta do nível de carburização em que o forno se encontra. Neste trabalho, serão apresentadas técnicas para simulação de ambientes carburizantes em alta temperatura, e as amostras serão testadas tendo o tempo de exposição ao carbono como sua principal variável e as suas propriedades mecânicas serão avaliadas, além da alteração de sua composição química e sua microestrutura.

Palavras-chave: Carburização. Pirólise. Liga HP modificada.

ABSTRACT

SOUZA-FILHO, C. D. **Carburization in alloy HP modified used in pyrolysis furnaces**. 2012. 204 p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

The pyrolysis heaters, made of HP-modified steel alloy, are equipments designed to produce lightweight hydrocarbon in the petrochemical industry. Because of the pyrolysis, it is possible to obtain ethylene and other products that are raw material to gain manufactured polymer. In this process, big gaseous hydrocarbon molecules suffer a cracking process under special conditions of temperature and pressure. During the steam cracking process, the amount of carbon from the constituent material of the heaters is increasing as a consequence of the carbon entrance through the inside surface of the tubes. This carbon comes from the reactive mass that crows the columns and, eventually, produces a change in the mechanical properties of the material. Besides that, there is a harmful deposit of a coke layer that comes from the internal surface of the heater tubes. This layer works as a thermal insulation and is responsible for the decreasing of the gas temperature and as a consequence, the heater demands as higher temperature to work properly. As a result, rupture or damages can occur in the pyrolysis heater columns. During the carburization, the above mentioned alloy presents magnetic properties in consequence of the increase of the carbon amount in the material. The magnetic layer is observed in the region where the carburization process happened. Therefore, a measure of the material magnetization can lead to a direct measure of the carburization level in which the heater is on. In this work, simulation techniques of the carburizing environment under high temperature will be presented, and the samples will be tested regarding the correlation between carbon exposition time and the mechanical properties, microstructural changes and chemical composition that occurs as a result.

Keywords: Carburization. Pyrolysis. Alloy HP modified.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 -	Estabilidade termodinâmica dos carbonetos	34
Figura 2.2 -	Molécula de Etano C_2H_6 - A coloração escura representa os átomos de carbono e os átomos de hidrogênio são representados pela cor branca	40
Figura 2.3 -	Unidade de craqueamento com vapor	42
Figura 2.4 -	Exemplo e dimensões de um forno de pirólise – Imagem gentilmente cedida pela Engemasa Engenharia e Materiais Ltda	43/44
Figura 2.5 -	Fornos de pirólise produzidos pela Engemasa Engenharia e Materiais Ltda	45/46
Figura 2.6 -	Relação entre temperatura e presença de coque nas tubulações dos fornos de pirólise	47
Figura 2.7 -	Exemplos de danos causados por rápido resfriamento em presença de coque	52
Figura 2.8 –	Processo de centrifugação	53
Figura 2.9 -	Nomenclatura dos aços inoxidáveis da família “H”	54
Figura 2.10 -	Diagrama relacionando a dependência linear entre a deformação e a tensão aplicada	59
Figura 2.11 -	Comportamento típico para um metal evidenciando o regime elástico e plástico	60
Figura 2.12 -	Determinação do ponto máximo de tensão aplicada em um material	62
Figura 2.13 -	Representação do comportamento dos materiais frágeis e dúcteis	63
Figura 2.14 -	Influência do excesso de coque em tubos de fornos de pirólise	67
Figura 2.15 -	Perfil de penetração de carbono durante o processo de carburização	68
Figura 2.16 -	Diagrama esquemático do mecanismo de carburização: A) quebra da camada protetora de óxido de maneira	73

localizada; penetração de carbono no metal através das trincas e formação de carbonetos estáveis (M_7C_3 e $M_{23}C_6$); formação de carbonetos metaestáveis após a formação dos carbonetos estáveis; decomposição dos carbonetos metaestáveis formando partículas metálicas e grafita; crescimento localizado de coque pela deposição de carbono da atmosfera sobre o núcleo pré-existente da grafita. B) Processo de *metal dusting* em ligas de Ni: a) defeito na camada protetora, permitindo a penetração de carbono, b) formação interna de carbonetos do tipo M_7C_3 e $M_{23}C_6$ (M = Fe e Cr), c) e d) nucleação e crescimento do grafite direcionado para a parte interna do material e crescimento de coque direcionado para fora do material

Figura 2.17 -	Dependência da carburização em relação a temperatura ...	75
Figura 2.18 -	Campo magnético formado por uma corrente percorrendo uma trajetória circular	81
Figura 2.19 -	Alinhamento de spins em materiais ferromagnéticos	84
Figura 2.20 -	a) Material com domínios magnéticos aleatórios (desalinhados); b) Domínios orientados sob a ação de um campo magnético	84
Figura 3.1 -	Esquematização dos corpos de prova utilizados	87
Figura 3.2 -	Forno utilizado para preparação de amostras e simulação de carburização	88
Figura 3.3 -	Equipamento LECO, modelo CS-400	88
Figura 3.4 -	Espectrômetro de emissão óptica Jarrel-Ash, modelo ATOMCOMP 750	88
Figura 3.5 -	Máquina de ensaios universais Mohr-Federhaff-Losenhausen, modelo 6800	89
Figura 3.6 -	Embutimento e polimento de amostras para análise de MEV e EDS (a) bruta de fundição, (b) carburizada por simulação em forno de resistência elétrica e (c) retirada de um forno de pirólise	90
Figura 3.7 -	Corpo de prova usinado para ensaio de tração	90

Figura 3.8 -	Equipamento utilizado para penetração de carbono nas amostras de aço inox	92
Figura 3.9 -	Análise do teor de carbono – preparação, corte e retirada de material	93
Figura 3.10 -	Simulação de carburização: Propriedades Mecânicas.....	96
Figura 3.11 -	Equipamento utilizado para carburizar corpos de prova	96
Figura 3.12 -	Amostras utilizadas	98
Figura 3.13 -	Equipamento utilizado para avaliação da magnetização do material	98
Figura 4.1	Penetração de carbono em função do tempo – 100 Horas .	103
Figura 4.2	Penetração de carbono em função do tempo – 300 Horas .	104
Figura 4.3	Penetração de carbono em função do tempo – 400 Horas .	105
Figura 4.4	Penetração de carbono em função do tempo – 1200 Horas	106
Figura 4.4-a	Penetração de carbono em função do tempo – 1200 Horas	106
Figura 4.5	Penetração de carbono em função do tempo – 1 ano	108
Figura 4.5-a	Penetração de carbono em função do tempo – 1 ano	109
Figura 4.6	Penetração de carbono em função do tempo – 4 anos	110
Figura 4.7 -	Superfície do coque em contato com a superfície interna do tubo com 04 anos de funcionamento: (a) ampliação de 400 vezes, (b) ampliação de 1000 vezes, (c) ampliação de 2000 vezes, (d) ampliação de 8000 vezes e (e) ampliação de 8000 vezes com escala detalhada	112
Figura 4.8	Espectro obtido através de EDS na amostra de coque – superfície em contato com o tubo	113
Figura 4.9	Penetração de carbono em função do tempo – 6 anos	114
Figura 4.10	Alteração das propriedades mecânicas em função do aumento do teor de carbono	117
Figura 4.11	Variação do alongamento em função do aumento do teor de carbono	118
Figura 4.12 -	Corrida: 23963 – Bruta de fundição – Ampliação: 100 x.....	120
Figura 4.13 -	Corrida: 23963 – Bruta de fundição – Ampliação: 500 x	121
Figura 4.14 -	Corrida: 23963 – Bruta de fundição – Ampliação: 1000 x	122
Figura 4.15 -	Corrida: 23963 – 100 Horas – Ampliação: 100 x	124

Figura 4.16 -	Corrida: 23963 – 100 Horas – Ampliação: 500 x	125
Figura 4.17 -	Corrida: 23963 – 100 Horas – Ampliação: 1000 x	125
Figura 4.18 -	Corrida: 23963 – 300 Horas – Ampliação: 100 x	127
Figura 4.19 -	Corrida: 23963 – 300 Horas – Ampliação: 500 x	128
Figura 4.20 -	Corrida: 23963 – 300 Horas – Ampliação: 1000 x	129
Figura 4.21 -	Corrida: 17790 – 300 Horas (Longitudinal) – Ampliação: 100 x	131
Figura 4.22 -	Corrida: 17790 – 300 Horas (Longitudinal) – Ampliação: 500 x	132
Figura 4.23 -	Corrida: 17790 – 300 Horas (Longitudinal) – Ampliação: 1000 x	132
Figura 4.24 -	Corrida: 17790 – 300 Horas (Transversal) – Ampliação: 100 x	134
Figura 4.25 -	Corrida: 17790 – 300 Horas (Transversal) – Ampliação: 500 x	135
Figura 4.26 -	Corrida: 17790 – 300 Horas (Transversal) – Ampliação: 1000 x	135
Figura 4.27 -	Corrida: 23963 – 400 Horas – Ampliação: 100 x	137
Figura 4.28 -	Corrida: 23963 – 400 Horas – Ampliação: 500 x	138
Figura 4.29 -	Corrida: 23963 – 400 Horas – Ampliação: 1000 x	138
Figura 4.30 -	Corrida: 23963 – 750 Horas – Ampliação: 100 x	140
Figura 4.31 -	Corrida: 23963 – 750 Horas – Ampliação: 500 x	141
Figura 4.32 -	Corrida: 23963 – 750 Horas – Ampliação: 1000 x	142
Figura 4.33 -	Corrida: 23963 – 1200 Horas – Ampliação: 50 x	143
Figura 4.34 -	Corrida: 23963 – 1200 Horas – Ampliação: 100 x	143
Figura 4.35 -	Corrida: 23963 – 1200 Horas – Ampliação: 500 x	144
Figura 4.36 -	Corrida: 23963 – 1200 Horas – Ampliação: 1000 x	144
Figura 4.37 -	06 anos – Ampliação: 100 x	146
Figura 4.38 -	06 anos – Ampliação: 500 x	147
Figura 4.39 -	06 anos – Ampliação: 1000 x	147
Figura 4.40 -	Corrida 23963 – Bruta de Fundação – Ampliação: 2000 x ...	152
Figura 4.41 -	Corrida 23963 – Bruta de Fundação – Análise: Ferro - Ampliação: 2000 x	153

Figura 4.42 -	Corrida 23963 – Bruta de Fundição – Análise: Carbono - Ampliação: 2000 x	154
Figura 4.43 -	Corrida 23963 – Bruta de Fundição – Análise: Cromo - Ampliação: 2000 x	155
Figura 4.44 -	Corrida 23963 – Bruta de Fundição – Análise: Nióbio - Ampliação: 2000 x	156
Figura 4.45 -	Corrida 23963 – Bruta de Fundição – Análise: Níquel - Ampliação: 2000 x	157
Figura 4.46 -	Corrida 23963 – 300 Horas – Ampliação: 2000 x	158
Figura 4.47 -	Corrida 23963 – 300 Horas – Análise: Ferro - Ampliação: 2000 x	159
Figura 4.48 -	Corrida 23963 – 300 Horas – Análise: Carbono - Ampliação: 2000 x	160
Figura 4.49 -	Corrida 23963 – 300 Horas – Análise: Cromo - Ampliação: 2000 x	161
Figura 4.50 -	Corrida 23963 – 300 Horas – Análise: Nióbio - Ampliação: 2000 x	162
Figura 4.51 -	Corrida 23963 – 300 Horas – Análise: Níquel - Ampliação: 2000 x	163
Figura 4.52 -	Corrida 23963 – 300 Horas (A.Q. – Transversal) – Ampliação: 2000 x	165
Figura 4.53 -	Corrida 23963 – 300 Horas (A.Q. – Transversal) – Análise: Ferro - Ampliação: 2000 x	166
Figura 4.54 -	Corrida 23963 – 300 Horas (A.Q. – Transversal) – Análise: Carbono - Ampliação: 2000 x	167
Figura 4.55 -	Corrida 23963 – 300 Horas (A.Q. – Transversal) – Análise: Cromo - Ampliação: 2000 x	168
Figura 4.56 -	Corrida 23963 – 300 Horas (A.Q. – Transversal) – Análise: Nióbio - Ampliação: 2000 x	169
Figura 4.57 -	Corrida 23963 – 300 Horas (A.Q. – Transversal) – Análise: Níquel - Ampliação: 2000 x	170
Figura 4.58 -	Corrida 23963 – 750 Horas – Ampliação: 2000 x	171
Figura 4.59 -	Corrida 23963 – 750 Horas – Análise: Ferro - Ampliação:	172

	2000 x	
Figura 4.60 -	Corrida 23963 – 750 Horas – Análise: Carbono - Ampliação: 2000 x	173
Figura 4.61 -	Corrida 23963 – 750 Horas – Análise: Cromo - Ampliação: 2000 x	174
Figura 4.62 -	Corrida 23963 – 750 Horas – Análise: Nióbio - Ampliação: 2000 x	175
Figura 4.63 -	Corrida 23963 – 750 Horas – Análise: Níquel - Ampliação: 2000 x	176
Figura 4.64 -	Corrida 23963 – 1200 Horas – Ampliação: 2000 x	177
Figura 4.65 -	Corrida 23963 – 1200 Horas – Análise: Ferro - Ampliação: 2000 x	178
Figura 4.66 -	Corrida 23963 – 1200 Horas – Análise: Carbono - Ampliação: 2000 x	179
Figura 4.67 -	Corrida 23963 – 1200 Horas – Análise: Cromo - Ampliação: 2000 x	180
Figura 4.68 -	Corrida 23963 – 1200 Horas – Análise: Nióbio - Ampliação: 2000 x	181
Figura 4.69 -	Corrida 23963 – 1200 Horas – Análise: Níquel - Ampliação: 2000 x	182
Figura 4.70 -	51000 Horas (06 Anos) – Ampliação: 2000 x	184
Figura 4.71 -	51000 Horas (06 Anos) – Análise: Ferro - Ampliação: 2000 x	185
Figura 4.72 -	51000 Horas (06 Anos) – Análise: Carbono - Ampliação: 2000 x	186
Figura 4.73 -	51000 Horas (06 Anos) – Análise: Cromo - Ampliação: 2000 x	187
Figura 4.74 -	51000 Horas (06 Anos) – Análise: Nióbio - Ampliação: 2000 x	188
Figura 4.75 -	51000 Horas (06 Anos) – Análise: Níquel - Ampliação: 2000 x	189
Figura 4.76 -	06 Anos – Análise: Formação da camada de óxido – Ampliação: 180 x	190

Figura 4.77 - 06 Anos – Análise: Formação da camada de óxido – 191
Ampliação: 180 x

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 -	Parâmetros de processo	39
Tabela 2.2 -	Influência dos elementos de liga	56
Tabela 2.3 -	Composição química e propriedades mecânicas dos aços da classe HP	68
Tabela 2.4 -	Etapas de formação do metal dusting	72
Tabela 2.5 -	Propriedades afetadas pela carburização	76
Tabela 2.6 -	Variação dos carbonetos em função da temperatura	77
Tabela 3.1 -	Temperatura e tempo de exposição das amostras a atmosfera carburizante	91
Tabela 3.2 -	Distância entre as retiradas de amostras	94
Tabela 3.3 -	Temperatura e tempo de exposição das amostras a atmosfera carburizante – Propriedades Mecânicas	97
Tabela 4.1 -	Propriedades mecânicas para o material HP 25Cr35NiNb (“As Cast”)	101
Tabela 4.2 -	Variação do teor de carbono (Corrida 17790)	102
Tabela 4.3 -	Variação do percentual de carbono da corrida 23963 em função do tempo de ensaio a temperatura constante (1100°C)	116
Tabela 4.4 -	Propriedades mecânicas em função do tempo de exposição ao carbono (1100°C)	116
Tabela 4.5 -	Resultados obtidos por EDS – Corrida 23963 – Bruta de Fundição	122
Tabela 4.6 -	Estequiometria dos elementos analisados – Corrida 23963 – Bruta de fundição	123
Tabela 4.7 -	Resultados obtidos por EDS – Corrida 23963 – 100 Horas .	126
Tabela 4.8 -	Estequiometria dos elementos analisados – Corrida 23963 – 100 Horas	128
Tabela 4.9 -	Resultados obtidos por EDS – Corrida 23963 – 300 Horas (Tração)	129
Tabela 4.10 -	Estequiometria dos elementos analisados – Corrida 23963	130

	– 300 Horas (Tração)	
Tabela 4.11 -	Resultados obtidos por EDS – Corrida 17790 – 300 Horas (Análise Química - longitudinal)	133
Tabela 4.12 -	Estequiometria dos elementos analisados – Corrida 17790 – 300 Horas (Análise Química - longitudinal)	133
Tabela 4.13 -	Resultados obtidos por EDS – Corrida 17790 – 300 Horas (Análise Química - transversal)	136
Tabela 4.14 -	Estequiometria dos elementos analisados – Corrida 17790 – 300 Horas (Análise Química - transversal)	136
Tabela 4.15 -	Resultados obtidos por EDS – Corrida 23963 – 400 Horas .	139
Tabela 4.16 -	Estequiometria dos elementos analisados – Corrida 23963 – 400 Horas	139
Tabela 4.17 -	Resultados obtidos por EDS – Corrida 23963 – 750 Horas .	142
Tabela 4.18 -	Estequiometria dos elementos analisados – Corrida 23963 – 750 Horas	142
Tabela 4.19 -	Resultados obtidos por EDS – Corrida 23963 – 1200 Horas	145
Tabela 4.20 -	Estequiometria dos elementos analisados – Corrida 23963 – 1200 Horas	145
Tabela 4.21 -	Resultados obtidos por EDS – 06 Anos	148
Tabela 4.22 -	Estequiometria dos elementos analisados – 06 Anos	148
Tabela 4.23 -	Estequiometria dos elementos analisados – Cálculo dos carbonetos	149
Tabela 4.24 -	Variação da magnetização em função da profundidade de carbono – Amostra com 400 horas de ensaio	192
Tabela 4.25 -	Variação da magnetização em função da profundidade de carbono – Amostra com 500 horas de ensaio	193
Tabela 4.26 -	Variação da magnetização em função da profundidade de carbono – Amostra com 1200 horas de ensaio	194
Tabela 4.27 -	Variação da magnetização em função da profundidade de carbono – Amostra com 51000 horas de ensaio	195
Tabela 4.28 -	Variação da magnetização – Valores médios obtidos	196

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	31
2	REVISÃO DE LITERATURA – CONSIDERAÇÕES INICIAIS	33
2.1	Considerações termodinâmicas	33
2.2	Influência da atividade de carbono e da pressão parcial de oxigênio	35
2.3	Considerações cinéticas	36
2.4	Processo de geração de etileno	38
2.5	Forno de pirólise	40
2.5.1	Projeto e princípios de funcionamento	41
2.5.2	Processo industrial	48
2.5.3	Função dos elementos de liga	52
2.5.4	Propriedades mecânicas: Conceito de deformação e tensão	57
2.5.4.1	Ensaio de tração	58
2.5.4.2	Deformação elástica	58
2.5.4.3	Comportamento mecânico dos metais	60
2.5.4.4	Limite de escoamento	61
2.5.4.5	Limite de resistência	61
2.5.4.6	Ductilidade	63
2.5.4.7	Tenacidade	64
2.5.4.8	Alterações nas propriedades mecânicas causadas por carburização	64
2.5.5	Danos recorrentes	65
2.6	Carburização	67
2.6.1	<i>Metal dusting</i>	70
2.6.1.1	<i>Metal dusting</i> : Princípios básicos	71
2.6.2	Termodinâmica da Carburização	73
2.6.3	A influência da temperatura nos efeitos de carburização	75
2.6.4	Profundidade da camada carburizada	77
2.6.5	Carburização - Aparência e efeitos	78
2.6.5.1	Grandezas magnéticas	80
2.6.5.2	Classificação magnética dos materiais	82

2.6.5.3 Magnetização e as ligas HP mod.	85
3 MATERIAIS E MÉTODOS	87
3.1 Amostra bruta de fundição	89
3.2 Amostras carburizadas em laboratório através de simulação em fornos a 1100°C com atmosfera rica em carbono (Grafite)	91
3.2.1 Análise Química – Perfil de penetração de carbono em função do tempo e temperatura constante	91
3.2.2 Propriedades mecânicas – Perfil de penetração de carbono em função do tempo e temperatura constante	95
3.3 Amostras retiradas de um forno de pirólise com diferentes tempos de utilização ...	97
3.4 Análise da variação de massa em função da aplicação de um campo magnético externo	98
4 RESULTADOS	101
4.1 Perfil de penetração de carbono	101
4.2 Propriedades mecânicas	115
4.3 Análise metalográfica: MEV e EDS	119
4.3.1 Corrida 23963 – Bruta de fundição	120
4.3.2 Corrida 23963 – 100 horas em atmosfera carburizante	124
4.3.3 Corrida 23963 – 300 horas em atmosfera carburizante	127
4.3.4 Corrida 17790 – 300 horas em atmosfera carburizante	130
4.3.4.1 Corrida 17790 – 300 horas (análise química – longitudinal) em atmosfera carburizante	131
4.3.4.2 Corrida 17790 – 300 horas (análise química – transversal) em atmosfera carburizante	134
4.3.5 Corrida 23963 – 400 horas em atmosfera carburizante	137
4.3.6 Corrida 23963 – 750 horas em atmosfera carburizante	140
4.3.7 Corrida 23963 – 1200 horas em atmosfera carburizante	142
4.3.8 Amostra com 06 anos de utilização	145
4.3.9 Cálculo da relação entre carbonetos	148
4.4 Análise microestrutural – Mapeamento por EDS	151
4.4.1 Análise microestrutural – Mapeamento por EDS – Corrida 23963 – Bruta de fundição	151
4.4.2 Análise microestrutural – Mapeamento por EDS – Corrida 23963 – 300 Horas ..	157

4.4.3 Análise microestrutural – Mapeamento por EDS – Corrida 17790 – 300 Horas – Análise química – Corte transversal.....	163
4.4.4 Análise microestrutural – Mapeamento por EDS – Corrida 23963 – 750 Horas...	170
4.4.5 Análise microestrutural – Mapeamento por EDS – Corrida 23963 – 1200 Horas.	176
4.4.6 Análise microestrutural – Mapeamento por EDS – Corrida 23963 – 51000 Horas	183
4.5 Formação de Cr_2O_3 e SiO_2	189
4.6 Variação da magnetização em função da carburização	191
4.6.1 Amostra com 400 horas de carburização via sólida	192
4.6.2 Amostra com 500 horas de carburização via sólida	193
4.6.3 Amostra com 1200 horas de carburização via sólida	194
4.6.4 Amostra com 51000 horas de carburização via sólida	195
5 CONCLUSÕES E PROPOSTAS FUTURAS DE TRABALHO	197
REFERÊNCIAS	199

1 - Introdução

Fornos de pirólise são constituídos por tubos centrifugados, fundidos principalmente na liga de aço inox HP modificada (também conhecida como *HP mod.*) e são utilizados na indústria petroquímica para obtenção de etileno a partir do craqueamento de hidrocarbonetos.

A liga HP modificada, também conhecida como 25Cr35NiNb, possui como seus principais elementos:

- Níquel: concentração igual a 35% em peso do material.
- Cromo: concentração igual a 25% em peso do material.
- Nióbio: concentração igual a 1,5% em peso do material.
- Ferro: balanceamento da liga.

e é um material do tipo aço inoxidável, austenítico, paramagnético a temperatura ambiente, pertencente a família de aços tipo H (resistentes a alta temperatura), fundido através de um processo de centrifugação, com ótima resistência a carburização e oxidação, além de grande resistência ao processo de fluência.

A reação de craqueamento de hidrocarbonetos possui como principal resíduo o carbono. Essa situação, aliada à alta temperatura na qual o processo ocorre, pode resultar no fenômeno conhecido como *carburização*.¹

A carburização é uma reação que fragiliza a liga, alterando algumas de suas propriedades físicas e mecânicas através da precipitação de carbonetos – fato que ocorre principalmente nos contornos de grão do material.^{35,53} Esse processo consiste na difusão não homogênea de carbono a partir da superfície interna dos tubos e é proporcional à temperatura de trabalho dos fornos.²

À medida que a carburização acontece, inicia-se também o depósito de carbono na forma de grafite na parede interna dos tubos, formando a camada conhecida como *Coque*.

O crescimento dessa camada de coque acaba contribuindo de maneira negativa ao sistema por possuir um coeficiente de dilatação térmica diferente dos tubos que constituem os fornos, funcionar como um isolante térmico e diminuir o fluxo

de nafta (ou etano) durante a pirólise. A existência dessa camada reduz o rendimento do forno e obriga a um aumento da temperatura de funcionamento do sistema para aumentar o processo de craqueamento dos hidrocarbonetos, implicando um crescimento da taxa de carburização do material.

Após o surgimento de trincas na camada passiva protetora (que é formada principalmente por SiO_2 e Cr_2O_3 e que protege o material contra o ingresso de carbono) e o início da carburização, ocorre uma maior precipitação de carbonetos do tipo: M_7C_3 e $M_{23}C_6$ - magnéticos e sendo M= Cr, Fe e Nb; além da precipitação de FeC_3 na superfície e nos contornos de grão.^{3, 54}

A profundidade da camada desses carbonetos coincide com a região magnetizada das amostras carburizadas. Após a carburização, a matriz austenítica não apresenta mudanças ao longo do craqueamento, ou seja, a matriz do aço continua com as mesmas características magnéticas.³⁻⁴

Com a carburização, a liga metálica em questão também acaba se tornando menos dúctil, mais frágil e susceptível a trincas e fraturas graças a formação dos carbonetos do tipo M_7C_3 e $M_{23}C_6$.

O objetivo deste trabalho foi determinar a influência da alteração do teor de carbono na estrutura e nas propriedades mecânicas da liga de aço inox HP mod., utilizando para isso, corpos de prova produzidos por fundição através de centrifugação nesse material e carburizados em fornos elétricos em um ambiente rico em carbono.

2 -Revisão de Literatura – Considerações iniciais

Antes de explicar o funcionamento de um forno de pirólise e o processo de carburização, deve-se destacar os eventos ocorridos durante o processo de quebra dos hidrocarbonetos através de considerações termodinâmicas e cinéticas, visando ao entendimento de como o carbono se desprende do hidrocarboneto durante o craqueamento e interage com a superfície interna dos tubos de aço que constituem os fornos.

2.1 –Considerações termodinâmicas

A figura 1 ilustra a energia livre de formação de hidrocarbonetos saturados e insaturados. Pode-se observar que os hidrocarbonetos insaturados são mais estáveis que os saturados apenas em temperaturas elevadas. Observa-se, na figura 2.1, que a produção de etileno através do etano só será possível em temperaturas acima dos 750 °C⁵.

Figura 2.1 – Estabilidade termodinâmica dos carbonetos⁶

Quando ativada termicamente, a molécula de um hidrocarboneto saturado (composta apenas por ligações simples) sofre a quebra de uma única ligação do tipo C-C ou C-H. Essas reações são endotérmicas⁴⁵ e resultam no aumento do número total de moléculas, como pode ser visto nas equações a seguir⁵:

As energias de ligação C-C e C-H são de 345 kJ/mol e 413 kJ/mol, respectivamente⁵. Sendo assim, o processo de pirólise tem início através da quebra das ligações C-C, ou seja, através da quebra das ligações de menor energia. Com isso, observa-se que o craqueamento de hidrocarbonetos saturados é favorecido termodinamicamente à alta temperatura e baixa pressão.

2.2 - Influência da atividade de carbono e da pressão parcial de oxigênio

Visando estudar a influência da atividade de carbono na carburização, é interessante a criação de três casos distintos: ^{2- 3, 10, 15, 33}

1) $a_c < 1$:

Nesse caso, existem duas possibilidades:

a) Pressão de oxigênio baixa;

O equilíbrio da pressão parcial necessário para a criação da camada passiva de cromo não ocorre e a penetração de carbono vai depender da difusão e solubilidade do carbono no material em questão.

b) Pressão de oxigênio alta;

O equilíbrio citado anteriormente é atingido e, com a criação da camada passiva aliada à baixa atividade de carbono, não há carburização.

2) $a_c = 1$:

O aumento do teor de carbono favorece a precipitação de carbonetos através da superfície interna dos tubos. Com o início da deposição de coque, o carbono tem a sua atividade direcionada para a condição de equilíbrio e os carbonetos se tornam instáveis, levando a sua decomposição em carbono e partículas metálicas, normalmente ferro e níquel¹⁰. Essas partículas catalisam a formação de mais coque e, como já discutido anteriormente, essa deposição atua de forma negativa nos tubos que compõem o forno, aumentando a tensão interna e diminuindo a transferência de calor das colunas para o gás durante o craqueamento. Ainda nesse caso, o fluxo do gás acaba arrastando o material depositado nos *pits* para as regiões das colunas que ainda não foram afetadas e todas as etapas são reiniciadas tornando o processo cíclico.

3) $a_c > 1$:

Nesse caso, novamente há a ocorrência da erosão metálica, o qual será abordado nos próximos capítulos, desde que a pressão de oxigênio seja baixa. Para uma alta pressão de oxigênio, deve ser levada em conta novamente a formação da camada protetora de óxido, a qual irá dificultar a penetração de carbono no material.

2.3 – Considerações cinéticas

Estudos comprovaram que o mecanismo de pirólise de hidrocarbonetos é dado pela formação e consequente reação de radicais livres. Como mecanismo a ser exemplificado, pode-se tomar a pirólise de etano para evidenciar esse fato⁷.

A reação começa pela quebra da ligação C-C, dando origem a dois radicais livres do grupo metila que irão reagir com outras moléculas de etano, iniciando, então, uma reação em cadeia como é mostrado a seguir:

Quando se utilizam hidrocarbonetos com cadeias maiores, o número de possibilidades de quebras de ligações também aumenta. Fisicamente, isso implica um maior número de produtos e subprodutos, dos quais dependem fortemente os fatores operacionais. Os produtos obtidos inicialmente na pirólise, como metano, etileno e propileno, por exemplo, podem sofrer novas reações de hidrogenação ou desidrogenação, aumentando a complexidade das reações envolvidas no processo. Ciclenos e aromáticos podem ser gerados através de reações de condensação e, com isso, levar à formação de coque⁵.

O coque é um resultado indesejado do processo de pirólise. Sua formação acontecendo entre 850°C e 1200°C, que é o intervalo de temperatura em que ocorre o craqueamento. Então, deve-se adotar um tempo de residência que seja pequeno o suficiente para evitar a formação de coque e grande o bastante para que o craqueamento ocorra⁸.

Com esses dados, pode-se concluir que um fator determinante na taxa de reação é a quebra da ligação C-C, cuja energia de ligação foi dada em **2.1**.

A reação de pirólise de um hidrocarboneto individual na fase de vapor pode ser representada pela seguinte equação.^{7,9}

$$kt = 2,3 \log \left(\frac{1}{1-X_A} \right) \quad (12)$$

Através da equação de Arrhenius, pode-se calcular a constante da equação anterior:

$$k = Ae^{-E_A/RT} \rightarrow \log(k) = B - \left(\frac{C}{T} \right) \quad (13)$$

em que os valores para B, C e E_A são calculados para cada tipo de carboneto e:

k = constante de velocidade da reação;

t = tempo (em segundos);

X_A = conversão do componente "A";

E_a = energia de ativação;

R = constante universal dos gases;

T = temperatura;

A partir das observações já realizadas, pode-se, então, determinar alguns fatores extremamente importantes nas condições operacionais de um forno de pirólise:

- Reações altamente endotérmicas⁴⁵, o que obriga um considerável fornecimento de calor.
- Limitação da pressão parcial do hidrocarboneto no reator e utilização de um tempo de residência pequeno.
- Resfriamento efetivo na saída do forno para evitar reações subsequentes⁴⁰.

2.4 - Processo de geração de etileno

O processo industrial de fabricação do etileno consiste no craqueamento térmico de uma mistura de hidrocarbonetos na presença de vapor em fornos de pirólise.³⁷ Essa reação ocorre em serpentinas, as quais se encontram em uma câmara de radiação e a matéria-prima a ser craqueada é constituída por uma combinação de hidrocarbonetos e vapor de diluição - alguns exemplos de hidrocarbonetos utilizados no processo de pirólise são o etano e a nafta. A mistura destes gases sofre um pré-aquecimento na região superior da zona de convecção, que se encontra em uma temperatura mais fria em relação ao restante do sistema.^{1,7,10}

Após essa etapa, a mistura é direcionada para a região mais quente do forno - zona de irradiação, onde ocorre o craqueamento dos hidrocarbonetos para a produção de etilenos e mais alguns subprodutos do processo – polietileno, álcool etílico, éter dietílico, ácido acético, estireno, propileno, butadieno, butenos, benzenos, tolueno e outros tipos de resíduos. De fato, os principais produtos da pirólise são metano e etileno. Em menores quantidades, estão presentes acetileno, propano, propileno aromático e compostos C_4 e C_5 .^{11, 47}

O gás resultante do craqueamento é resfriado através de troca de calor com

água no "*Transfer Line Exchanger*", também conhecido como TLE, o qual é um trocador de calor de feixe tubular e vertical, em que o gás passa no interior dos tubos e a água é transformada em vapor no lado do casco. Normalmente, o vapor gerado no processo de resfriamento é utilizado para movimentar turbinas a vapor para a geração de energia elétrica e no acionamento dos compressores e bombas de grande porte da unidade de trabalho.^{10, 31}

O gás resultante do processo deixa o TLE numa temperatura da ordem de 400°C, visando não permitir que as reações continuem ocorrendo⁴⁰, e segue para as etapas subsequentes, nas quais o etileno e os subprodutos serão separados e tratados.

A tabela 2.1 mostra a temperatura mínima e a relação de vapor/hidrocarboneto para cada tipo de matéria-prima utilizada no processo de pirólise.

Tabela 2.1 - Parâmetros de processo^{10,12}

Matéria-Prima	Temperatura de Craqueamento	Relação Vapor/Hidrocarboneto
Etano	855°C	0,3
Nafta	830°C	0,5
Gasóleo	805°C	0,9

O etileno pode ser utilizado direta ou indiretamente, através de seus derivados, em diferentes campos de trabalho, como é possível verificar nos exemplos a seguir:

- Medicinais: o etileno pode ser utilizado como anestésico moderado em cirurgias.
- Agricultura: o etileno, na sua forma gasosa, é responsável pelo amadurecimento forçado de frutas verdes.
- Fabricação do Polietileno.
- Obtenção de álcool: o etileno em presença de ácido sulfúrico transforma-se em etanol.

O processo de pirólise do etano, molécula indicada na figura 2.2, possui um elevado grau de complexidade em virtude das fortes interações existentes entre as

variáveis operacionais e os produtos obtidos, além do enorme número de reações existentes durante o craqueamento.

Figura 2.2 - Molécula de Etano C_2H_6 – A coloração escura representa os átomos de carbono e os átomos de hidrogênio são representados pela cor branca.

A taxa de conversão e a seletividade do processo são fortemente modificadas variando-se as condições operacionais, em especial, a temperatura em que ocorre o craqueamento. Essas duas variáveis são muito importantes do ponto de vista econômico do processo pelo fato de as mesmas determinarem a quantidade final do produto desejado e a maior ou menor dificuldade para a separação do etileno dos produtos secundários nas etapas de purificação posteriores³².

Outro componente utilizado para a obtenção de etileno através do processo de pirólise é a nafta – derivada do petróleo, incolor e com faixa de destilação próxima à da gasolina.

2.5 - Forno de pirólise

Para auxiliar e facilitar o entendimento do processo de craqueamento dos hidrocarbonetos serão abordados, nos próximos subcapítulos, o projeto e os princípios de funcionamento de um forno de pirólise, visando evidenciar os parâmetros de projetos das serpentinas e ilustrando como as mesmas são produzidas.

2.5.1 – Projeto e princípios de funcionamento

No início, o etileno era produzido industrialmente pela liquefação e fracionamento dos gases do forno de coque, por desidratação do álcool etílico ou ainda pela hidrogenação parcial do acetileno.¹⁰ A partir do final da Segunda Guerra Mundial, a pirólise dos compostos que são a base de petróleo, como gases leves e nafta, por exemplo, começou a ser adotada. Embora o primeiro complexo petroquímico utilizando gases de refinaria como alimentação do processo de pirólise tenha sido implantado pela *Shell Chemical* em 1946, o projeto piloto para a obtenção de eteno através de derivados de petróleo (etano e propano) teve início a partir de 1920. Após 1956, o emprego do craqueamento de hidrocarbonetos se difundiu pelo mundo, resultando em um crescimento de 300% na produção de etileno nos EUA e cerca de 1000% na Europa ocidental.^{13-14, 47}

O processo de craqueamento por vapor consiste na pirólise de hidrocarbonetos, tendo como os maiores produtos obtidos o etileno e o propileno. Com a variação dos parâmetros operacionais, outros subprodutos também podem ser obtidos.

Na figura 2.3 apresenta-se um diagrama simplificado da seção quente de um forno de pirólise de nafta, o qual é bem semelhante ao forno de etano. O hidrocarboneto é alimentado no forno pela zona de convecção (parte 1), onde o mesmo é pré-aquecido e, logo após, misturado com vapor também já pré-aquecido. A mistura é, então, transportada até a zona de radiação (parte 2), onde a temperatura é rapidamente elevada até atingir o valor necessário para que a reação tenha início. Logo após a mistura deixar o forno, ela é rapidamente resfriada para evitar que o processo continue além do ponto desejado. Esse resfriamento é feito em duas etapas: primeiro, de modo indireto com água (parte 3); em seguida, por resfriamento direto utilizando o reciclo dos componentes mais pesados obtidos na pirólise (partes 4 e 5). A primeira separação dos produtos é feita através da coluna indicada na parte 8 e os produtos leves, após sofrerem uma compressão (parte 9), são encaminhados para a seção fria da unidade industrial⁵.

Figura 2.3 - Unidade de craqueamento com vapor. ⁶

Para a realização dos ensaios laboratoriais deste trabalho, utilizou-se segmentos de tubos que constituem um forno de pirólise do tipo SRT IV (*Short Resident Time*), o qual utiliza como matéria-prima nafta e etano.

Para esse tipo de forno, têm-se quatro passes simétricos, ligados dois a dois e arranjados em um plano vertical disposto no centro da câmara de radiação do forno. Um passe é formado por oito tubos em paralelo de diâmetro médio da ordem de 62,00 mm, os quais servem de entrada para o gás da reação (figura 2.4). A seguir, tem-se a união desses tubos para quatro tubos com diâmetro médio de 90 mm, também dispostos paralelamente, e, finalmente, o gás atravessa a câmara de radiação mais duas vezes através de tubulações com diâmetro de 170 mm. ⁴⁷

continua

continuação

Figura 2.4 a) e b)- Exemplo e dimensões de um forno de pirólise – Imagem gentilmente cedida pela Engemasa Engenharia e Materiais Ltda.

A temperatura de pele dos tubos dentro da câmara de irradiação, geralmente medida em sua superfície externa através de termopares ou pelo uso de pirômetros, é da ordem de 950°C até 1150°C. Em compensação, a temperatura de reação no interior dos tubos e, conseqüentemente, do gás sofrendo craqueamento, é da ordem de 850°C até 1050°C.

O aumento da temperatura do sistema influencia diretamente a produção do etileno e dos outros subprodutos, ou seja, quanto maior a temperatura, maior é a taxa observada de conversão de etano.^{3,5,10}

Para suportar as severas condições de trabalho, desenvolveram-se ligas especiais que apresentam comportamentos satisfatórios em condições de alta temperatura e ambientes carburizantes.⁴⁹

O projeto do forno de pirólise (figuras 2.4 e 2.5) foi desenvolvido para diminuir o

tempo de residência da matéria-prima dentro dos tubos das serpentinas e, ao mesmo tempo, manter o gás sob a temperatura necessária para ocorrer o craqueamento dos hidrocarbonetos. Normalmente, esse tempo é da ordem de 0,1 até 1,0 segundo. Após os projetos iniciais, nos anos 1960, começou-se a utilizar as serpentinas na posição vertical, na tentativa de diminuir o tempo de residência da massa reativa e aumentar a temperatura de saída da mesma. Esse novo arranjo também visava diminuir as tensões e deformações causadas pelo fato de o forno estar na posição horizontal.⁵

Continua

continuação

Figura 2.5 - (a) e (b) – Fornos de pirólise produzidos pela Engemasa Engenharia e Materiais Ltda.

As paredes das câmaras de irradiação são revestidas por material refratário com o objetivo de que, graças a essa proteção, as câmaras dos fornos suportem uma temperatura da ordem de 1700°C até 1800°C.

Para o aquecimento das serpentinas, são empregados queimadores nas paredes da câmara de irradiação e, para isso, utiliza-se normalmente metano como gás combustível. Pode-se destacar que o metano é um subproduto da pirólise e pode ser reaproveitado durante o processo²¹.

As ligas metálicas utilizadas na confecção dos fornos de pirólise utilizam uma composição química especial para assegurar uma maior resistência à oxidação e à deformação sob altas temperaturas. Em contrapartida, materiais com essas propriedades apresentam certa afinidade com o carbono resultante das etapas de craqueamento.^{3,15} Essa afinidade é caracterizada através do ingresso de carbono nas ligas metálicas e pela deposição de carbono na superfície interna dos tubos – **coque**.

A deposição de coque contribui de maneira negativa para o rendimento do forno, funcionando como um isolante térmico entre os hidrocarbonetos e a superfície dos tubos, além de diminuir o fluxo de massa reativa que passa através das colunas

dos fornos e, conseqüentemente, reduzir a quantidade de etileno na saída do forno. Com isso, a temperatura de trabalho tem que ser aumentada e, dessa forma, o forno é obrigado a trabalhar sob condições mais críticas.¹⁶⁻¹⁸

Na figura a seguir, é possível observar a relação entre a temperatura de trabalho do forno e a ocorrência do depósito do coque.⁵

Figura 2.6- Relação entre temperatura e presença de coque nas tubulações dos fornos de pirólise.¹⁹

Pela figura 2.6, nota-se que, para o gás atingir a temperatura de craqueamento no interior dos tubos (linha de referência de temperatura na fig. 2.6), é necessário que a temperatura de pele do tubo contaminado por coque seja maior que a temperatura do tubo sem coque. Isso se deve ao fato de o coque trabalhar como um isolante térmico, absorvendo o calor direto dos tubos e diminuindo a temperatura que chega até a massa reativa. Com isso, o forno é obrigado a trabalhar em uma temperatura de craqueamento superior as temperaturas de quando o tubo está isento de coque.

2.5.2 - Processo industrial

Durante o processo de pirólise, a temperatura da mistura reacional é rapidamente elevada até o ponto necessário para o início do processo. Os produtos formados são rapidamente resfriados na saída dos fornos e, por um processo de diferença de densidades, separados e armazenados.^{8, 20}

O coque que se deposita nas paredes dos tubos deve ser retirado periodicamente para evitar que o rendimento do processo e a qualidade dos fornos sejam comprometidos.

O complexo industrial em que se dá o craqueamento normalmente é formado por duas seções diferentes. A primeira unidade, conhecida como seção quente, é onde se encontra o forno responsável pelo processo de pirólise. A segunda unidade, chamada de seção fria, é onde se realiza a separação e purificação dos produtos.^{8, 20}

Uma das principais funções de um operador de forno é acompanhar a pressão interna do mesmo através de sua vazão onde, para cada tonelada de nafta, são utilizados cerca de cinco quilos de vapor. Geralmente, a pressão ideal de trabalho é da ordem de seis quilos para um forno de modelo SRT4 em corretas condições de uso. Para um forno em final de campanha, ou seja, com seu tempo de vida útil perto do seu limite, espera-se trabalhar com pressões entre dois e quatro quilos.

Para um forno do tipo SRT4, com capacidade média de produção da ordem de quatorze toneladas, o total de vapor nele injetado é igual a setenta quilos de vapor. Já para um forno SRT6, com capacidade máxima de produção igual a trinta e três toneladas/hora, o total de vapor utilizado é da ordem de cento e sessenta e cinco quilos.

O vapor não tem a intenção de refrigerar o sistema, mas sim gerar uma zona de turbilhonamento na nafta (ou etano) pré-aquecida a 100°C quando esta entra no forno. Vale ressaltar que a primeira etapa pela qual o consumível passa é um pré-aquecimento antes de ser injetado no forno de convecção para depois sofrer o craqueamento. Mesmo sem ter a intenção, a própria circulação de nafta pela serpentina durante o craqueamento acaba refrigerando o forno.

Existem três tipos de nafta para serem trabalhados – a leve, a média e a bruta. Como a leve possui cadeias carbônicas menores, é necessária uma menor energia

térmica para realizar o craqueamento dessas moléculas. Assim, quando se trabalha com a nafta leve, a temperatura de operação do forno é mais baixa do que quando se trabalha com a nafta bruta. Além disso, o forno deve trabalhar de maneira que permita obter um alto rendimento das olefinas desejadas, mantendo-se na quantidade mínima a obtenção dos produtos secundários.^{8, 20, 32}

Como em todo processo químico ou industrial, existem contaminantes que podem atrapalhar o rendimento do sistema e até mesmo danificar os equipamentos utilizados durante o trabalho. Nos fornos de nafta ou etano, os principais contaminantes conhecidos são os cloretos, metanol, etanol, fosfato e sílica, além de sódio – embora este último não seja muito comum.

Em relação aos álcoois, o maior problema está no fato de os mesmos reagirem com a água durante o craqueamento, ocupando, assim, o lugar da nafta durante o processo e diminuindo o rendimento do forno. Já a presença de cloretos acaba resultando em uma corrosão interna dos tubos, principalmente nas regiões que possuem solda.²¹

Uma forma de proteção contra o processo de carburização (diminuição da produção de coque catalítico) é a utilização de um produto chamado **DMDS – Dimetil Dissulfeto** – que reage formando uma camada protetora na parte interna dos fornos. Normalmente, o DMDS é injetado, durante o processo, na serpentina quando o teor de enxofre está abaixo de 30 ppm na nafta.²¹

Sem a utilização do DMDS, dados fornecidos pelos usuários dos fornos mostram que o depósito de coque catalítico ocorre dentro da serpentina em apenas três ou quatro dias. Uma curiosidade a respeito desse produto é que, nos fornos de etano, o DMDS é injetado durante todo o craqueamento, diferentemente dos fornos de nafta, onde ele é apenas adicionado quando o teor de enxofre está abaixo do citado anteriormente. O valor máximo de concentração de enxofre na nafta é da ordem de 100 ppm, em que análises químicas periódicas são realizadas para calcular a concentração desse elemento.^{21, 42}

A decisão do processo de decoque é tomada a partir da medição da temperatura através de pirômetros (um ponto muito mais quente pode significar coque na parede do tubo), devendo ocorrer entre 25 e 35 dias.

Para se iniciar a retirada do coque, a temperatura ideal do gás que passa pelo TLE deve estar entre 470°C e 530°C – o que, para o processo, não é recomendado, pois isso implica uma queda de rendimento do forno em questão²¹.

Quanto mais alta a temperatura de pele e do TLE, mais próximo do decoque está o forno. Também é importante lembrar que os fornos de nafta carburizam mais e mais rápido do que os de etano. Isso pode estar relacionado à temperatura de pele desses fornos, onde a do etano é menor do que a do de nafta – que pode chegar a atingir entre 1140°C e 1160°C.

Outro fato que pode influenciar na decisão da parada de um forno para retirada do coque é a taxa de produção do mesmo – às vezes, torna-se inviável aumentar a temperatura da serpentina para aumentar a produção de etileno tendo em vista que o forno pode começar a sofrer danos por fluência, além do fato de o coque funcionar como uma obstrução na parede interna dos tubos, ocupando o lugar da nafta e diminuindo a taxa de produção de eteno.⁴⁰

De acordo com os usuários dos fornos,²¹ o coque dos fornos de etano acaba sendo mais duro do que o coque dos fornos de nafta. Esse fato pode ser preocupante quando o decoque não é feito no período correto e qualquer queda de energia pode gerar um estrangulamento interno das colunas das serpentinas, resultando em possíveis trincas ou até mesmo rachaduras nos tubos.

Normalmente, o coque se forma em regiões nas quais a nafta fica parada, isto é, em regiões em que não há fluxo desse material. Em geral, regiões como estas são sempre acompanhadas de uma queda de temperatura. O tempo de residência da nafta é menor nos fornos do tipo SRT6 e isso pode ser um dos motivos que explicam o fato deste modelo de forno carburizar menos que os outros.

O modelo de forno SRT4 é o que mais sofre com as consequências da obstrução por carburização através do processo de fluência.

O decoque pode ser feito de três formas diferentes:²¹

- 1) Hidrojateamento, processo em que apenas os tubos obstruídos são cortados para retirada do coque do forno.
- 2) Decoque dos tubos das serpentinas – é um decoque de tempo mais curto, por volta de dez a doze horas e atinge apenas as colunas dos fornos. Por exigir um tempo menor de parada, esse é o tipo de decoque que ocorre com maior frequência nas indústrias petroquímicas.
- 3) Decoque do TLE – é um processo mais demorado, com tempo estimado de cinquenta até noventa e seis horas. Contudo, não é suficiente para retirar todo

o coque do TLE, mas, em compensação, todas as colunas das serpentinas conseguem ter o coque retirado com esse tipo de decoque.

A qualidade da nafta também é um fator importantíssimo para a carburização de um forno. Isso se deve ao fato de que cada tipo diferente de nafta (dada a diversidade de fornecedores) possui uma diferente parafinalidade. Quanto maior o percentual de parafínicos, maior é a quantidade de etileno formada durante o processo, menor é o percentual de resíduos oriundos do craqueamento (gasolina pirolítica, etanos, etc) e melhor é considerada a nafta.^{20- 21}

A utilização de uma nafta com maior parafinalidade implica uma menor temperatura de operação dos fornos. A razão para que isso aconteça está diretamente ligada à taxa de produção de etileno. Em outras palavras, com uma nafta de melhor qualidade, não é necessário elevar tanto a temperatura das serpentinas para manter a produção de eteno. Com isso, fatores nocivos aos fornos que estão ligados a altas temperaturas não conseguem ter um papel tão ativo durante o processo de craqueamento. Em paralelo, temperaturas de trabalho mais baixas implicam em um gasto menor de energia e, conseqüentemente, menores custos para a obtenção de etileno.

Durante as etapas de produção de propileno e eteno (etileno), alguns materiais indesejados também são produzidos, como etano, gasolina pirolítica, água e coque, por exemplo. Ainda sobre o forno de etano, a cada ciclo de funcionamento, cerca de 30% de toda a matéria-prima acaba sendo não utilizada no processo. Neste caso, esta quantidade é reaproveitada em outras etapas, sendo totalmente consumida em um total de seis ciclos de craqueamento.

Em média, o tempo de troca entre uma serpentina e outra é da ordem de quatro anos para a parte quente e seis anos para a parte fria, embora este tempo esteja sendo otimizado para cinco anos para as duas partes citadas anteriormente.

A taxa de resfriamento (queda controlada de temperatura) para um forno é de aproximadamente 100°C por hora. Com isso, pode-se evitar problemas com estrangulamentos internos bruscos dos tubos das serpentinas devido aos diferentes coeficientes de dilatação/contração térmica entre o aço utilizado nos tubos e o coque depositado na parede das colunas.

Um problema sério geralmente ocorre, por exemplo, durante um queda brusca de energia, pois pode não existir suporte suficiente para controlar a queda de

temperatura, fato que pode danificar os fornos de várias formas e intensidades, conforme evidenciado pela figura 2.7.

Figura 2.7 - Exemplos de danos causados por rápido resfriamento em presença de coque.

Com a mudança do modelo dos fornos de SRT1 (modelo pioneiro de forno de pirólise, com rendimento e dimensões menores que os modelos posteriores) para SRT4, foi evidenciado um aumento de rendimento na produção de eteno, ocorrendo o mesmo com o SRT6 – o qual possui uma seletividade maior do que os outros modelos e a sua severidade (temperatura de craqueamento) também é menor.

2.5.3 - Função dos elementos de liga nos aços inoxidáveis

Com o objetivo de melhorar o desempenho dos materiais em campanha nas refinarias, alguns elementos são adicionados às ligas ferrosas esperando-se maiores resistências à carburização, oxidação, fluência e melhores desempenhos em altas temperaturas.^{3, 10, 15, 41}

Para melhorar o desempenho em ambientes oxidantes e corrosivos, o tipo de aço inoxidável utilizado é o austenítico, que possui o níquel como um dos principais elementos de liga. Nessa configuração, o níquel é responsável por criar uma estrutura capaz de aumentar a resistência mecânica e a tenacidade, além de apresentar excelente desempenho contra a corrosão em ambientes agressivos. Normalmente, esse tipo de aço possui um baixo limite de escoamento com alta resistência a tração e ótimo desempenho em fluência,⁴¹ além de apresentar uma boa usinabilidade e

soldabilidade. Geralmente, os aços austeníticos não recebem nenhum tipo de tratamento térmico, embora algumas de suas propriedades mecânicas – resistência à tração e dureza, possam ser melhorados por encruamento. Esse tipo de material também não apresenta propriedades ferromagnéticas.^{3, 10, 15}

Para a confecção das colunas das serpentinas, o material utilizado é produzido através de um processo de centrifugação, em que o metal líquido é inserido em uma centrífuga horizontal com velocidade e trepidação controlada e resfriada dentro da mesma (figura 2.8).

Figura 2.8 – Processo de Centrifugação.

Atualmente, o material mais utilizado para a confecção de colunas de serpentinas de fornos de pirólise é liga HP modificada, também conhecida como 25Cr35NiNb, possui como seus principais elementos:

- Níquel: concentração igual a 35% em peso do material.
- Cromo: concentração igual a 25% em peso do material.
- Nióbio: concentração igual a 1,5% em peso do material.
- Ferro: balanceamento da liga.

e é um material do tipo aço inoxidável, austenítico, paramagnético a temperatura ambiente, fundido através de um processo de centrifugação, com ótima resistência a carburização e oxidação, além de grande resistência ao processo de fluência.

O nome HP é dado a este material por ele ser um aço inoxidável da família “H” – ligas metálicas com elevada resistência a altas temperaturas (*heat resistance*). A segunda letra é definida fixando-se o teor de níquel e variando o valor da composição

do cromo, sendo que, para os menores valores destes elementos, são escolhidas as primeiras letras do alfabeto – conforme pode ser evidenciado na figura 2.9.

Figura 2.9 - Nomenclatura dos aços inoxidáveis da família "H".

Para exemplificar como são dados os nomes para as ligas metálicas do tipo "H", através da figura anterior, por exemplo, se o teor de níquel for fixado em 20% *wt* e o de cromo em 25% *wt*, o material seria denominado HK. Alterando-se os valores de Ni e Cr para 35% *wt* e 25% *wt*, respectivamente, seria encontrada a liga HP.

Originalmente, o material HP mod. não possuía o elemento nióbio atuando como elemento de liga em sua composição química, mas sim como elemento residual. Após uma série de estudos e resultados experimentais, ficou comprovado que a adição de Nb durante o processo de fabricação deste aço melhorava a sua resistência a fluência, embora que, com essa adição, o material não poderia mais atender a composição química solicitada pela norma ASTM A 297 para fundidos estáticos, por exemplo. Sendo assim, o termo "modificado" foi adicionado a nomenclatura desta liga e o nome desse aço inoxidável se tornou HP modificado (também conhecido como 25Cr35NiNb, indicando a adição de nióbio na liga metálica) .

A seguir, segue uma breve discussão com a influência de determinados elementos no comportamento das ligas metálicas utilizadas nas indústrias petroquímicas:⁴¹

- **Carbono:** Contribui para a resistência à fluência. Estudos comprovam que

quanto maior o teor de carbono na liga, maior é a sua resistência à deformação por fluência, embora teores acima de 0,5% em peso desse elemento possam comprometer a soldabilidade e ductibilidade do material, tornando a liga mais frágil e propensa a trincas ou fraturas por variação de temperatura;^{3, 10, 15}

- **Cromo:** Ligas metálicas com percentual de cromo acima de 20%¹ apresentam a propriedade de formação de camadas passivas protetoras de óxido (Cr_2O_3) na superfície que está em contato com a atmosfera oxidante. A camada protege o material contra o ingresso de carbono em altas temperaturas, processo que é conhecido como carburização e que será melhor descrito em breve. Isso se deve ao fato de o carbono possuir uma baixa solubilidade na camada descrita anteriormente.^{42, 54} As ligas hoje utilizadas no processo de pirólise possuem teores de cromo acima de 20% para evitar também um maior empobrecimento da matriz austenítica na região próxima à camada de óxido (superfície interna do material), devido a perda desse elemento para a formação do Cr_2O_3 ³⁰. Além disso, teores de cromo presentes na liga melhoram o desempenho do material em relação ao processo de fluência, através da formação de carbonetos de cromo que limitam essas deformações. Também aumenta a resistência ao desgaste e à dureza;^{3, 10, 15}
- **Níquel:** Devido à baixa solubilidade do carbono em ambientes ricos em níquel, o aumento do percentual desse elemento dificulta o processo de carburização, mesmo em ambientes ricos em carbono e em altas temperaturas. A presença do níquel aumenta a dureza do aço, sua resistência e ductilidade, atrasa o crescimento do grão e, em grandes quantidades, produz resistência à oxidação em altas temperaturas. É importante observar que o níquel metálico é ferromagnético, embora quando na forma sólida em ligas do tipo Fe-Cr-Ni, o ferromagnetismo desapareça;^{3, 10, 15}
- **Silício:** Teores acima de 2,0% em massa comprometem a soldabilidade da liga em questão, embora teores abaixo desse percentual facilitem a formação de uma camada passiva e estável de SiO_2 que, da mesma forma que o Cr_2O_3 , impede a penetração de carbono em materiais que trabalham em ambientes carburizantes e em altas temperaturas³⁹. Em pequena quantidade, produz forte

Além dos elementos citados na tabela 2.2, existem alguns outros que, juntamente com o teor de nióbio, diferenciam os materiais de diversos fornecedores dispersos pelo mundo. Esses elementos, tais como o háfnio (neutraliza o enxofre e o processo de oxidação do material), o ítrio (fragmenta os carbonetos de cromo, melhorando o desempenho em fluência e as propriedades mecânicas, pois dificulta a propagação de trincas, tendo em vista que partículas alongadas são direções preferenciais para a propagação das mesmas⁴⁴) e o zircônio (aumenta o desempenho mecânico sob alta temperatura) são adicionados em teores muito baixos e são conhecidos como microadições. A diferença entre as microadições e os elementos residuais está no fato de que estes últimos não influenciam de maneira direta o comportamento da liga em questão.¹⁰

2.5.4 - Propriedades mecânicas: Conceito de deformação e tensão

Propriedades mecânicas são aquelas que definem o comportamento do material levando-se em conta os esforços aos quais ele é submetido.

Para determinar e prever o comportamento de ligas metálicas sob as condições a que elas serão submetidas, ensaios laboratoriais são produzidos tentando aproximar essas condições dos ambientes reais de trabalho. Para isso, todos os fatores devem ser considerados, desde a composição química do material até a temperatura e pressão de trabalho. Simulações são realizadas e testadas para que o material encontre em laboratório as mesmas situações críticas enfrentadas quando em uso.

Esta seção descreve brevemente o comportamento deformação-tensão dos metais e as propriedades mecânicas a ele associadas, visando entender o comportamento das ligas metálicas que constituem os fornos de pirólise e o efeito negativo que a carburização possui sobre elas.

2.5.4.1 - Ensaio de tração

Um dos mecanismos mais comuns para determinação das propriedades mecânicas de um material é o ensaio de tração a temperatura ambiente. Para realizá-lo, um corpo de prova feito com o material a ser estudado tem as suas duas extremidades presas através de um sistema de garras e uma delas é mantida fixa enquanto a outra é tensionada. Com a tensão aplicada, o corpo de prova começa a se deformar até que se atinja o rompimento. Através desse ensaio, é possível determinar o Limite de Resistência, Limite de escoamento e Alongamento do material - em alguns casos, também é medida a Estricção dos materiais, embora esta não seja uma propriedade pertinente a todas as ligas metálicas.²²

A tensão sofrida pelo corpo de prova é dada pela seguinte relação:

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (14)$$

na qual F é a carga perpendicular aplicada no instante do rompimento com unidade de medida dada em Newton (N) e A_0 é a área de secção transversal inicial do espécime em teste, dada em m^2 . A unidade de deformação sofrida pelo material é medida em megapascal (MPa, onde 1 MPa equivale a $10^6 N/m^2$).

O alongamento é definido através da seguinte fórmula:

$$\epsilon = \left(\frac{l_i - l_0}{l_0} \right) * 100 = \left(\frac{\Delta l}{l_0} \right) * 100 \quad (15)$$

com l_0 sendo o comprimento inicial e l_i , o comprimento final.

2.5.4.2 - Deformação elástica

O nível no qual a estrutura do material é deformada está diretamente associado com a tensão aplicada sobre ele.²² Para a maioria dos metais que são tensionados

sob baixos valores de pressão, pode-se estabelecer a seguinte relação:

$$\sigma = E\epsilon \quad (16)$$

relação esta conhecida como **Lei de Hooke**. A constante de proporcionalidade E (GPa ou psi) é o **Módulo de Elasticidade** - também conhecido como **Módulo de Young**. Normalmente, o valor dessa constante é da ordem de 45 GPa até 407 GPa.

A deformação causada por esse tipo de tensão é conhecida como **Deformação Elástica**. Na figura 2.10, ilustra-se com um gráfico de $\sigma \times \epsilon$, a deformação sofrida pelo material sob uma determinada tensão aplicada.²²

Figura 2.10 - Diagrama relacionando a dependência linear entre a deformação e a tensão aplicada.²²

No regime elástico, a deformação não é permanente, o que implica que, uma vez retirada a tensão que estava sendo aplicada, o material volta a ter as mesmas dimensões iniciais. Utilizando a figura anterior, pode-se imaginar que, uma vez retirada a carga, a linha do gráfico é seguida no sentido inverso, seguindo em direção à origem.

2.5.4.3 - Comportamento mecânico dos metais

Para materiais metálicos, a deformação elástica persiste apenas em tensões com valores próximos a 0,005. Após este ponto, a deformação sofrida pelo material não é mais proporcional e, agora, a deformação passa a ser permanente e irreversível – esse fenômeno é ilustrado na figura 2.11, que apresenta uma deformação proporcional à tensão e que, a partir do ponto P, passa a ser irreversível. A partir desse ponto, a deformação plástica começa a ocorrer.²²

Figura 2.11 – Comportamento típico para um metal evidenciando o regime elástico e plástico.²²

Do ponto de vista atômico, a deformação plástica corresponde à quebra das ligações com os átomos vizinhos originais, seguida por uma reformulação das ligações entre os novos átomos vizinhos. Como um número muito grande de moléculas se move em relação às outras, uma vez removida a tensão exercida sobre o material, elas não retornarão a sua posição original, indicando que as deformações, em média, são reversíveis.

2.5.4.4 - Limite de escoamento

Muitas estruturas são desenvolvidas visando assegurar que, quando uma determinada tensão for aplicada, apenas a deformação elástica irá aparecer como resultado.

Para isso, deve-se determinar qual é a tensão necessária para que a deformação plástica tenha início. Para os materiais que sofrem essa transição elástica-plástica, o ponto que determina o limite de escoamento pode ser determinado através da linearidade da curva de tensão contra deformação, apresentada na figura anterior, em que o ponto P indica a região onde a linearidade acaba e tem início a deformação plástica.²²

Como em algumas situações, esse ponto P não pode ser identificado, ou bem definido, adotou-se por convenção estabelecer uma reta paralela à curva de tensão-deformação com uma tensão *offset* da ordem de 0,002 (figura 2.11), em que a tensão correspondente à intersecção entre essa linha e a curva do Figura corresponde à região de comportamento plástico e determina o limite de escoamento σ_y , cujas unidades usuais de medida são MPa ou psi.

A magnitude do limite de escoamento para um metal é uma medida de sua resistência à deformação plástica.²²

2.5.4.5 - Limite de resistência

Após romper o limite de escoamento, a tensão aplicada continua aumentando até um determinado valor máximo – figura 2.12, resultando em uma deformação plástica no material. Passado o ponto M, ocorre um decréscimo até que seja atingido o ponto de ruptura F.²²

Figura 2.12 - Determinação do ponto máximo de tensão aplicada em um material.²²

O Limite de Resistência (L.R.) é determinado através do ponto M e definido como o ponto máximo atingido pela curva de tensão-deformação. Isso corresponde à tensão máxima suportada pelo corpo até que a ruptura ocorra. Em outras palavras, ela determina a deformação máxima que a estrutura do material pode suportar quando uma determinada tensão é aplicada.²²

Do ponto de vista prático, isso equivale a dizer que, se esta tensão for aplicada e mantida, tem-se como resultado uma fratura no material.

Após o ponto M, o material começa a se deformar, apresentando uma pequena estrição (*neck*) em uma determinada região do corpo de prova, sendo que toda deformação posterior é confinada nessa região – figura 2.12. Esse fenômeno é conhecido como “**necking**” e a fratura ocorre na região da estrição.

Geralmente, o L.R. é medido em MPa ou psi.

2.5.4.6 - Ductilidade

Ductilidade é a capacidade que os materiais possuem de se deformarem plasticamente sem se romperem, lembrando sempre que deformação plástica é a propriedade de um material mudar de modo irreversível ao ser submetido a uma tensão.²²

Os materiais que apresentam pouca deformação plástica até a sua fratura, ou ductilidade, são conhecidos como frágeis. Em contrapartida, os que apresentam uma alta ductilidade são chamados de dúcteis (figura 2.13).

Figura 2.13 - Representação do comportamento dos materiais frágeis e dúcteis em curva de tensão-deformação²².

A ductilidade pode ser expressa quantitativamente através de duas formas:

1) *Alongamento Percentual:*

$$\% EL = \left(\frac{l_f - l_0}{l_0} \right) \times 100 \quad (17-a)$$

em que l_f é o comprimento do corpo de prova quando a ruptura ocorre e l_0 é o comprimento inicial da amostra;

2) *Percentual de Redução de Área:*

$$\% RA = \left(\frac{A_f - A_0}{A_0} \right) \times 100 \quad (17-b)$$

com A_f sendo a área do corpo de prova quando a fratura ocorre e A_0 a área inicial da amostra;

Conhecer a ductilidade de um material é importante, pois ela indica como sua estrutura irá se deformar plasticamente antes de uma fratura eo grau de deformação permissível durante operações de fabricação e sob certas condições de trabalho²².

2.5.4.7 - Tenacidade

Tenacidade é a capacidade do metal de absorver energia até a fratura. Quando a energia é absorvida progressivamente, existe a passagem do regime elástico para o plástico antes do rompimento.²²

A tenacidade é mensurada pela área total do diagrama tensão-deformação.

2.5.4.8 - Alterações nas propriedades mecânicas causadas por carburização

A carburização aumenta o volume do material e induz tensões internas na camada não carburizada, causando, assim, pequenas rachaduras ou fissuras nos tubos^{3, 8, 15}

A carburização evolui a partir da superfície interna do tubo até a região mais externa do mesmo, comprimindo a superfície interna do material e aplicando uma tensão na parte externa. Assim, como resultado desse processo, ocorre o surgimento de trincas intergranulares a partir da metade da espessura de parede do tubo³.

Outro efeito importante do avanço da carburização é a redução do limite de resistência e do limite de escoamento do material.³⁵ Outra propriedade física afetada

por esse processo é o alongamento da liga metálica, normalmente reduzida de forma drástica graças à penetração de carbono. Com isso, pode-se concluir que o aumento do teor de carbono e o coalescimento dos carbonetos – incluindo, nessa hipótese, o volume da fração volumétrica dos carbonetos na liga, torna o material mais frágil e mais suscetível a danos e falhas, ou seja, o aço acaba perdendo a sua ductilidade ^{10, 15, 36}.

Alguns estudos mostram que, para amostras carburizadas testadas em alta temperatura, o efeito observado é o inverso ao que ocorre em temperatura ambiente. Nessas condições, o material ainda apresenta uma alta ductilidade e resistência à tração. Em alguns casos, observa-se que, para temperaturas acima dos 870°C, ocorre um aumento do limite de escoamento e de resistência do material. Com isso, é possível concluir que fraturas frágeis típicas de componentes carburizados, principalmente em fornos de pirólise, ocorrem quando a temperatura em que o material se encontra é, ou está, menor que a temperatura de serviço.³

2.5.5 - Danos recorrentes

Pelo fato de trabalharem na posição vertical, sob altas temperaturas e em ambientes carburizantes e oxidantes, espera-se que os tubos constituintes dos fornos de pirólise sofram danos decorrentes do processo de craqueamento de etano ^{10, 31, 32}. Entre os principais estão: fluência, carburização, fadiga, *metal dusting* e superaquecimento.

Como resultado dos processos indicados anteriormente, os tubos ainda podem apresentar uma ovalização devido à diferença dos coeficientes de dilatação térmica entre a camada carburizada e a não carburizada (além da diferença entre as regiões com maior e menor presença de coque). Com o aumento do teor de carbono e a perda da ductilidade, variações mais bruscas de temperatura podem resultar em trincas longitudinais pela tubulação.^{21- 22}

Ainda em relação à perda de ductilidade, tem-se consequentemente uma menor resistência do material à fluência.³¹

Neste trabalho, uma ênfase maior será dada ao processo de carburização,

tendo em vista a sua importância no tempo de vida útil dos fornos e influência no rendimento dos mesmos.

A grande quantidade de carbono presente na reação, oriunda dos gases CO e CO_2 presentes na pirólise, acaba resultando no surgimento do coque, sendo sua formação dada na parede interna do tubo durante o craqueamento do etano ou nafta e é responsável por um estrangulamento do tubo (devido aos diferentes coeficientes de dilatação térmica) e por isolamento térmico do sistema, retardando, assim, a conversão de etano e metileno no processo de pirólise.⁵¹

Existem dois tipos de crescimento de coque:^{3, 15}

- **Coque Catalítico:** filamentos que crescem em linhas longas na presença de Ni e Fe constituintes das ligas do tubo.
- **Placas Amorfas de Coque:** redes fibrosas que surgem durante o craqueamento do hidrocarboneto.

Como a produção de coque é um efeito indesejado, torna-se necessária a realização do que é conhecido como decoque, ou *decoking* – retirada de coque através uma atmosfera oxidante em uma temperatura mais baixa (entre 650°C e 700°C) do que a temperatura de funcionamento do forno. Infelizmente, apesar de o decoque retirar o coque existente dentro do tubo, ele facilita a carburização e a erosão do metal.^{3, 15}

Isso se deve ao fato de que, durante o decoque – o qual ocorre a cada trinta dias e leva em média de 24 a 36 horas para ser concluído, a camada passiva de óxido também é atacada. Dessa forma, o metal acaba ficando mais exposto ao ataque e difusão do carbono do que ele estava antes.²¹

Como o coque possui um coeficiente de dilatação térmica diferente da amostra em questão, com o resfriamento para o decoque, o tubo acaba contraindo mais do que ele. Esse efeito gera uma pressão na superfície do tubo em contato com o coque que, através de tensões mecânicas, pode resultar em trincas que surgem a partir da parede interna das colunas dos fornos.^{3, 15, 18}

Com o surgimento do coque e a necessidade de maximizar a quantidade de produtos obtidos no craqueamento, deve-se aumentar a temperatura da fornalha para que a produção volte ao normal. Esse fato acarreta um aumento do custo energético do processo e da temperatura de trabalho do forno, tornando ainda mais crítico o ambiente nas fornalhas e reduzindo o tempo de vida útil do forno.⁵¹

O fluxograma apresentado na figura 2.14 demonstra, de uma maneira simplificada, a influência negativa do acúmulo de coque no forno:

Figura 2.14 - Influência do excesso de coque em tubos de fornos de pirólise.

Em resumo, o excesso de coque, acompanhado pela difusão de carbono no metal, aumenta a fragilidade do forno, deixando-o mais susceptível a fraturas e diminuindo seu tempo de vida útil.

2.6 - Carburização

Atualmente, ligas ricas em Cr e Ni são produzidas para trabalharem em situações que exigem elevada resistência mecânica em altas temperaturas – normalmente acima de 1000°C.⁵¹

Para fornos de pirólise de substâncias orgânicas, objeto de estudo deste trabalho, uma das ligas mais utilizadas é a HP modificada com adição de nióbio,⁴⁸ cuja composição química e propriedade mecânica estão listadas na tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Composição química e propriedades mecânicas dos aços da classe HP

Composição Química – E2535Nb (25Cr35NiNb)					
%	C	Mn	Si	P	Ni
Mín. ~ Máx.	0,35 ~ 0,55	< 1,5	< 2,00	< 0,03	34,0 ~ 37,0
%	Cr	S	Nb	Mo	--
Mín. ~ Máx.	24,0 ~ 27,0	< 0,003	< 1,5	< 0,5	--
Propriedades Mecânicas					
Limite de Resistência (Mpa)		Limite de Escoamento (Mpa)		Alongamento (%)	
448 min.		242 min.		8,0 min.	

A ação do carbono em sistemas compostos por aço inox (nesse caso, tubos para fornos de pirólise) resulta em dois mecanismos concorrentes para a deterioração desse tipo de material: a **CARBURIZAÇÃO** e a **EROSÃO METÁLICA (METAL DUSTING)**.⁴

A carburização é resultante da ruptura da camada passiva de óxido devido ao gradiente do coeficiente de dilatação térmica e tem como principal consequência o aumento do teor de carbono no material. Como a difusão de carbono não ocorre de maneira uniforme, várias regiões carburizadas são criadas com diferentes espessuras e níveis (figura 2.15).⁵¹

Figura 2.15 – Perfil de penetração de carbono durante o processo de carburização.

Na realidade, a carburização é um fenômeno de corrosão em alta temperatura associado ao ingresso de carbono através da superfície interna do material. Em

particular, a maior abrangência desse fenômeno está associada aos tubos constituintes dos fornos de pirólise, sendo caracterizado como um dos resultados nocivos do craqueamento da massa reativa, tendo influência direta sobre a degradação das propriedades mecânicas do material e diminuindo consideravelmente o tempo de vida útil de um forno.³¹

Esse processo está diretamente ligado à temperatura de funcionamento do equipamento: quanto maior a temperatura, maior será o percentual de carbono que penetrará no material em funcionamento. Geralmente, a carburização é um problema para fornos que trabalham com temperaturas entre 800°C a 1200°C. O carbono absorvido reage com alguns elementos de liga – em especial o cromo, precipitando carbonetos internos do tipo M_7C_3 e $M_{23}C_6$.^{3, 10, 15, 24}

Um material é dito carburizado quando a sua quantidade de carbono excede o percentual que foi avaliado antes de o material ter sido colocado em uso.

Normalmente, em atmosferas carburizantes utilizadas para fins comerciais, sempre estão presentes, além de outros compostos, H_2O , CO e CO_2 , os quais, além de contribuírem para a carburização³⁰, também atuam como agentes oxidantes e auxiliam na “construção” da camada passiva de óxido - que tem como finalidade proteger a liga metálica da carburização, uma vez que o carbono possui uma baixa solubilidade e coeficiente de difusão nessa camada.

A cinética de carburização pode ser definida através de quatro etapas:^{3, 15, 33}

- 1) Transporte de gás e reação de difusão na camada superficial.
- 2) Transferência de carbono para a fase metálica após o início do processo de difusão na camada superficial – no caso dos fornos de pirólise, essa camada superficial é equivalente à superfície interna dos tubos. Essa etapa apresenta como principal característica as reações e dissociações das moléculas dos gases na superfície do aço e, com isso, a liberação de átomos de carbono.
- 3) Difusão de carbono direcionada da camada interna do tubo para a camada externa.
- 4) Reação do carbono com alguns elementos de liga, resultando na precipitação de carbonetos no interior do metal.

Para o carbono penetrar no material, normalmente são seguidas as seguintes reações:

Esses compostos são derivados das quebras (decomposição) dos compostos orgânicos (metanol, acetona, isopropanol, acetaldeído e acetato de etilo, entre outros), durante a pirólise, em moléculas de CO, H_2O, CO_2, CH_4 e C_2H_4 .

A transferência de carbono para o material, através da decomposição do metano, por exemplo, é dada da seguinte forma:³³

Enquanto a carburização é um fenômeno que ocorre em temperaturas acima de 800°C, existe ainda outra forma de carburização catastrófica chamada *metal dusting* (erosão metálica) - observada em temperaturas entre 350°C e 900°C.^{3, 15}

A erosão metálica se caracteriza pela desintegração de alguns metais formadores das ligas, causada pela carburização em atmosferas ricas em carbono. Nesse mecanismo, uma fina poeira composta por partículas metálicas e carbono é formada e arrastada pelo fluxo do gás pelo interior dos tubos, resultando na formação de *pits* (corrosões metálicas na forma de pequenas cavidades) ou, até mesmo, em ataques generalizados. A formação de óxido de cromo na superfície interna das colunas formadoras dos fornos de pirólise atua como um inibidor desse processo, pois diminui o coeficiente de difusão do carbono – mesmo em altas temperaturas.^{3, 15, 30, 42}

2.6.1 - *Metal dusting*

Variações de temperatura oriundas do próprio processo de fabricação ou etapas de decoque podem resultar em trincas na camada superficial e, por esses

defeitos, o metal pode se tornar suscetível ao ataque de *metal dusting*³³.

Metal Dusting, ou erosão metálica, é a desintegração de materiais metálicos em uma fina poeira de partículas metálicas e carbono na forma de um grafite em pó. Para as ligas com base níquel ou com aços com alta concentração de cromo, o produto da corrosão (coque) também pode conter um pequeno percentual de carbonetos e óxidos.^{4, 15}

Esse tipo de corrosão ocorre em atmosferas carburizantes, contendo CO ou hidrocarbonetos, cuja atividade de carbono $a_c \geq 1$, o que implica uma tendência para a formação de grafite prevalecer.^{2, 4, 20, 22}

Materiais suscetíveis à erosão metálica são alguns tipos de metais e algumas ligas que apresentam uma afinidade com o carbono, permitindo que haja uma penetração do mesmo através da superfície que está em contato com a atmosfera carburizante. Tais ligas são aquelas que possuem Fe, Ni e Co entre os seus principais elementos.^{1, 3, 15}

O carbono é transferido da atmosfera para o material e “dissolvido” na fase metálica até que ocorra uma supersaturação, acarretando no crescimento de grafite e destruindo o material.⁴

Ferro, níquel e aços-baixa-liga são atacados de maneira uniforme. Para temperaturas entre 400°C e 800°, adota-se o uso de materiais mais nobres, com maiores concentrações de cromo e níquel. Nesse tipo de material, a corrosão ocorre pontualmente, nos locais onde a camada de óxido citada anteriormente apresenta falhas. Como consequência do ataque, surgem *pits* e cavidades, que acabam degradando o material e por onde tem início o crescimento do coque.^{3, 15, 33}

2.6.1.1 - *Metal dusting*: Princípios básicos

As reações básicas do processo de degradação podem ser descritas por¹:

Na família de aços HP, o ataque ocorre exatamente nas regiões em que a camada de óxido está corrompida ou trincada, e a erosão metálica se inicia com o crescimento de coque a partir de *pits*, os quais aumentam com o tempo e passam a formar cavidades dentro do material ^{1, 48}.

A erosão metálica ocorre seguindo os seguintes passos ^{3, 18, 15, 33}:

- 1) Ocorrência de defeito na camada de óxido.
- 2) Formação interna de carbonetos estáveis (M_7C_3 e $M_{23}C_6$) ³⁰.
- 3) Supersaturação da matriz metálica pela carburização.

Para aços do tipo HP, contendo níquel e um alto percentual de cromo, o mecanismo de metal dusting é demonstrado na tabela 2.4 e na figura 2.16:

Tabela 2.4 – Etapas de formação do metal dusting ^{3, 15, 33}.

Etapas de formação do metal dusting
<ol style="list-style-type: none"> 1) Ocorrência de defeito na camada passiva de óxido; 2) Transferência de carbono para a superfície do material que está em contato com a atmosfera carburizante; 3) Difusão do carbono para o interior do material e, como primeira reação, formação interna de carbonetos estáveis M_7C_3 e $M_{26}C_6$, com M = Cr sendo o componente principal e MC, com M = Ti, Zr e Nb principalmente; 4) Supersaturação da matriz metálica pela carburização através da formação de uma região rica em carbonetos internos; 5) Precipitação de Fe_3C na superfície e contorno dos grãos; 6) Deposição de grafite a partir do gás da atmosfera do reator sobre a Fe_3C que se encontra na superfície; 7) Início da decomposição da Fe_3C, formando grafite e partículas metálicas; 8) Aumento da deposição de grafite catalisado pela presença das partículas metálicas;

Figura 2.16 – Diagrama esquemático do mecanismo de carburização: A) quebra da camada protetora de óxido de maneira localizada; penetração de carbono no metal através das trincas e formação de carbonetos estáveis (M_7C_3 e $M_{23}C_6$); formação de carbonetos metaestáveis após a formação dos carbonetos estáveis; decomposição dos carbonetos metaestáveis formando partículas metálicas e grafita; crescimento localizado de coque pela deposição de carbono da atmosfera sobre o núcleo pré-existente da grafita. B) Processo de *metal dusting* em ligas de Ni: a) defeito na camada protetora, permitindo a penetração de carbono, b) formação interna de carbonetos do tipo M_7C_3 e $M_{23}C_6$ (M = Fe e Cr), c) e d) nucleação e crescimento do grafite direcionado para a parte interna do material e crescimento de coque direcionado para fora do material.^{3, 15, 33}

2.6.2 - Termodinâmica da carburização

Atmosferas carburizantes e oxidantes são compostas basicamente por gases de CO , CO_2 , H_2 , H_2O , CH_4 , hidrocarbonetos e compostos orgânicos. A reatividade dessas atmosferas pode ser caracterizada através da atividade de carbono e pela pressão de oxigênio.^{1, 3, 15}

Para o cálculo da atividade de carbono, utiliza-se a condição de equilíbrio para os compostos em sua fase gasosa¹, como pode ser visto nos exemplos a seguir:

$$CH_4 = C + 2H_2 a_c = K_1 \frac{p_{CH_4}}{p_{H_2}^2} \quad (25)$$

$$CO + H_2 = C + H_2O \quad a_c = K_2 \cdot p_{CO} \cdot \frac{p_{H_2}}{p_{H_2O}} \quad (26)$$

$$2CO = C + CO_2 a_c = K_3 \cdot \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}} \quad (27)$$

Usualmente, a atividade de carbono é definida através da relação $a_c = 1$ para o grafite. Adotando-se essa convenção, a deposição de carbono a partir dos gases presentes em uma determinada atmosfera só é possível quando $a_c > 1$.

A pressão de oxigênio pode ser definida através das relações: ^{1, 3, 15}

$$H_2O = H_2 + \frac{1}{2}O_2 p_{O_2} = K_4 \left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} \right)^2 \quad (28)$$

$$CO_2 = CO + \frac{1}{2}O_2 p_{O_2} = K_4 \left(\frac{p_{CO_2}}{p_C} \right)^2 \quad (29)$$

Para atmosferas complexas, algumas vezes pode-se utilizar a aproximação de que cada componente do gás da atmosfera em estudo está em condição de equilíbrio, embora nem sempre esta aproximação possa ser assumida. A deposição de carbono durante o processo de pirólise é um exemplo de que essa condição não pode ser utilizada. Isso se deve ao fato de que para ocorrer a deposição, a atividade de carbono deve assumir valores do tipo $a_c > 1$. Em casos como este, quando a atmosfera não se encontra em uma condição de equilíbrio e aproximações não podem ser feitas, as reações com maiores valores de velocidade (cinética) são geralmente as mais decisivas para a determinação do estado de equilíbrio para a_c e p_{O_2} , as quais são a reação (27) para a atividade de carbono e a (29) para a pressão de oxigênio.

2.6.3 –A influência da temperatura nos efeitos de carburização

A temperatura é um fator extremamente importante para a carburização, pois, com o aumento da temperatura, ocorre um aumento da atividade de carbono nos ambientes carburizantes. Para as ligas do tipo HP, temperaturas abaixo dos 900°C implicam um baixo coeficiente de difusão de carbono e, conseqüentemente, as alterações na microestrutura e nas propriedades mecânicas dos materiais são processos bem mais lentos do que quando em temperaturas acima desse valor.^{10, 29, 43}

Na figura 2.17, observa-se a dependência entre a variação da temperatura e o aumento do teor de carbono nos aços comerciais.

Figura 2.17 - Dependência da carburização em relação à temperatura.^{10, 34}

Para a reação de carburização ser favorecida, é necessária, então, a presença de uma atmosfera oxidante, sob condições de temperatura entre 800°C até próximas a 1200°C, além de uma atividade de carbono $a_c \approx 1$, e das já citadas imperfeições na camada de óxido de cromo passiva que protege o material contra esse processo.^{3-4, 10,}

A camada, aderente e não porosa, apresenta uma baixa solubilidade para o carbono. Sendo assim, o teor de carburização se mantém em valores desprezíveis mesmo após o uso do forno para a pirólise dos hidrocarbonetos. O problema é que, devido ao decoque e as variações de temperatura dos fornos e levando-se em conta os diferentes valores de dilatação e contração térmica entre o material constituinte dos tubos e a camada de óxido, trincas, defeitos e imperfeições podem acontecer nessa camada e é exatamente por esse caminho que o carbono penetra no material e dá início à carburização através de um processo de difusão.^{10, 22}

Como já foi citado anteriormente, as trincas descritas acima danificam a fina camada passiva de óxido que existe sobre a parte interna da tubulação. Através dessas falhas, o carbono da atmosfera que envolve internamente o tubo consegue penetrar por difusão através de sua parede e transforma o óxido de cromo passivo em carbonetos de cromo nas regiões intergranulares.^{3, 10}

Uma característica importante que surge durante o processo de ingresso de carbono é que a profundidade da camada dos carbonetos formados coincide com a camada magnetizada das amostras carburizadas. Após a carburização, a matriz austenítica não apresenta mudanças ao longo do craqueamento do etileno, isto é, o aço inox continua não apresentando características ferromagnéticas.^{2- 3, 10, 15}

A carburização acaba afetando algumas propriedades do material devido à precipitação de carbono no interior da liga metálica, sendo que as principais estão listadas na tabela a seguir:

Tabela 2.5 – Propriedades afetadas pela carburização³.

Propriedades afetadas pela carburização e efeitos do surgimento do coque

1) Diferença entre os coeficientes de dilatação térmica resultando em uma tensão mecânica a partir da interface tubo-coque; 2) Diminuição da condutividade térmica do sistema devido à menor condutividade do coque; 3) Aumento da resistência elétrica da liga; 4) Diminuição da ductilidade da liga; 5) Diminuição da resistência à fluência; 6) Surgimento de trincas e posterior rompimento.

2.6.4 - Profundidade da camada carburizada

Durante o aquecimento do forno, o cromo da matriz reage com a atmosfera oxidante e, como resultado dessa interação, tem-se a formação de uma camada de óxido composta por Cr_2O_3 . Para a criação dessa camada, a matriz acaba sofrendo um empobrecimento em relação a esse elemento.^{21, 50}

Com a penetração do carbono, o material vai perdendo alguns de seus elementos de liga pela formação de carbonetos e se torna mais sujeito à corrosão¹⁵.

Durante a carburização, os primeiros carbonetos formados são os do tipo $M_{23}C_6$. Devido à solubilidade do carbono no aço HP mod., os carbonetos vão penetrando através da liga e avançando em direção às camadas mais externas.³⁻⁴ Estando a camada interna mais exposta ao carbono resultante da reação e à alta atividade de carbono nessa região, os carbonetos $M_{23}C_6$ convertem-se em M_7C_3 .²³

A composição estequiométrica desses carbonetos depende diretamente da temperatura de trabalho do forno, como sugerem os dados da tabela 2.6¹ e pode também ser alterada com variações da atividade de carbono do ambiente, com o tempo de exposição e com a distância da superfície do material.

Tabela 2.6 – Variação dos carbonetos em função da temperatura.^{1, 10}

Temperatura (°C)	Tipo de Carboneto	Variação Estequiométrica
750	M_7C_3	$Cr_{3,4}Fe_{3,6}C_3$
	$M_{23}C_6$	$Cr_{10,2}Fe_{12,3}Ni_{0,5}C_3 - Cr_{16,6}Fe_{5,8}Ni_{0,6}C_6$
850	M_7C_3	$Cr_{3,8}Fe_{3,2}C_3 - Cr_{3,9}Fe_{3,1}C_3$
	$M_{23}C_6$	$Cr_{7,9}Fe_{14,7}Ni_{0,4}C_6 - Cr_{16,5}Fe_{5,9}Ni_{0,6}C_6$
950	M_7C_3	$Cr_{3,1}Fe_{3,9}C_3 - Cr_{4,2}Fe_{2,8}C_6$
	$M_{23}C_6$	$Cr_{7,7}Fe_{14,5}Ni_{0,8}C_6 - Cr_{14,1}Fe_{8,3}Ni_{0,6}C_6$

Por se tratar de um processo de difusão, a penetração do carbono é diretamente afetada pelo aumento da temperatura do sistema (parede dos tubos).

2.6.5 - Carburização – Aparência e efeitos

O fenômeno de carburização está ligado à formação de carbonetos internos. A solubilidade e difusão do carbono nas ligas de Fe-Cr-Ni são relativamente altas e a difusão do carbono direcionada do sentido interior para o exterior dos tubos prevalece em relação à difusão direcionada no sentido contrário.

Para compreender melhor o fenômeno de carburização, é necessário um estudo a respeito do processo de difusão.

Através de uma perspectiva atômica, a difusão consiste no deslocamento dos átomos de um sítio para outro sítio da rede. Para que este movimento ocorra, duas condições são necessárias:²²

- i) a existência de um sítio adjacente vazio.
- ii) o átomo que irá se deslocar deve possuir energia suficiente para quebrar as ligações atômicas com seus átomos vizinhos.

Existem vários modelos para o fenômeno de difusão em metais, embora os dois principais sejam a difusão por lacunas e a *difusão intersticial*, para o processo de carburização, a difusão do carbono no aço inox é de natureza intersticial. Este tipo de difusão é caracterizada pela migração de átomos que estão em um interstício para outro interstício vazio.

Pelo fato de os átomos envolvidos na difusão intersticial serem pequenos, em metais, este tipo de difusão ocorre muito mais rápido que as difusões por lacunas.

A difusão do carbono no aço inox segue um regime não estacionário, resultando em um acúmulo deste elemento durante esse fenômeno. Isso significa que, para diferentes tempos de difusão, valores distintos de concentração de carbono serão encontrados no material.²²

Sendo a concentração de carbono dependente do ponto de medição na amostra e do tempo de exposição, pode-se utilizar a **segunda Lei de Fick** (Eq. 30) para uma melhor compreensão da penetração de carbono na liga HP modificada.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (30)$$

sendo “C” a concentração do elemento em estudo, “D” o coeficiente de difusão, “t” o tempo em que o processo ocorre e x a profundidade atingida durante a difusão. Em casos particulares, pode-se utilizar a aproximação que o coeficiente “D” é independente da concentração “C”. Dessa forma, a equação anterior se resume a:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (31)$$

Alguns fatores podem influenciar o valor do coeficiente de difusão. Para a carburização, uma das variáveis mais importantes para a determinação do valor de “D” é a temperatura, cuja dependência é dada pela equação 32:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q_d}{RT}\right) \quad (32)$$

onde

- D_0 = constante independente da temperatura.
- Q_d = energia de ativação para a difusão.
- R = constante dos gases.
- T = temperatura.

Se o logaritmo natural for aplicado na última equação, é possível obter a seguinte relação:

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{Q_d}{R} \left(\frac{1}{T}\right) \quad (33)$$

a qual pode ser aproximada para uma equação do tipo $y = b + mx$, uma vez que D_0 , Q_d e R são constantes. ²²

Em muitos casos envolvendo carburização, duas regiões diferentes de carbonetos podem ser identificadas nas amostras carburizadas: uma região interna formada predominantemente por carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ ³⁵ e uma região mais externa, com predominância para o tipo M_7C_3 . Geralmente, esses dois tipos de carboneto têm o cromo o seu principal componente metálico. ^{3, 10, 15}

Para as ligas contendo Ti ou Nb, os primeiros carbonetos a se precipitarem são do tipo MC. ^{23, 36} Em contraste com os carbonetos de cromo ou ferro, os do tipo MC

são partículas pequenas, arredondadas e distribuídas dentro e nos contornos de grão.

Com o avanço da carburização e a precipitação dos carbonetos citados anteriormente, outras mudanças também ocorrem com o material. Como exemplo clássico, pode ser citado o fato de o material ser inicialmente paramagnético⁴⁵ se tornar ferromagnético sob baixas temperaturas. Para compreender melhor esse efeito, faz-se necessária uma descrição breve das propriedades magnéticas dos metais.³⁻⁴

2.6.5.1 - Grandezas magnéticas

A variação da magnetização de um material, durante o seu tempo de vida útil, é importante para compreender a influência da carburização em seu comportamento, uma vez que os carbonetos são ferromagnéticos enquanto a liga austenítica é paramagnética à temperatura ambiente.

Uma corrente elétrica percorrendo uma trajetória circular de raio r produz, na região central dessa trajetória, um campo magnético H , com uma intensidade dada por:²⁵⁻²⁶

$$|\vec{H}| = \frac{i}{2r} \left[\frac{A}{m} \right] \quad (34)$$

onde i é a intensidade da corrente (figura 2.18).

Figura 2.18- Campo magnético formado por uma corrente percorrendo uma trajetória circular.

A corrente que percorre uma trajetória circular possui, então, um momento magnético associado a este movimento orbital dado por: ^{25-26, 28}

$$|\vec{m}| = |\vec{l}| \times \text{Área} [Am^2] \quad (35)$$

Pensando em um sólido formado por vários orbitais circulares em cada átomo e orientados em uma certa direção, outra grandeza que pode ser calculada é a intensidade da magnetização, que nada mais é que o número de momentos magnéticos por unidade de volume:

$$M = \frac{N|\vec{m}|}{v} \left[\frac{A}{m} \right] \quad (36)$$

Da figura 2.18, observa-se que algumas regiões possuem mais linhas de campo do que outras, gerando regiões com gradiente de campos magnéticos. Resultados experimentais indicam que essa maior densidade de linhas implica um campo mais intenso onde a direção do campo pode ser determinada ponto a ponto, tomando-se a direção da tangente à uma linha de campo magnético e a intensidade do campo é maior quando o espaçamento entre as linhas é menor. ^{25- 26}

Define-se, então, a densidade de fluxo magnético, ou indução magnética, como sendo o número de linhas que atravessam uma determinada área, onde:

$$\vec{B} = \mu_0 \cdot (\vec{H} + \vec{M}) \quad (37)$$

com μ_0 = permeabilidade magnética $[4\pi \cdot 10^{-7} \text{Henry/m}]$.

Do ponto de vista microscópico, existem duas contribuições responsáveis para a magnetização dos materiais. A primeira pode ser atribuída ao movimento de rotação dos elétrons e a segunda, devido ao seu movimento orbital ao núcleo ^{25, 26}.

Considerando o número de spin dos elétrons, m_s , que pode tomar apenas dois valores: $\pm \frac{1}{2}$, o conhecimento de que cada estado de energia pode conter no máximo dois elétrons e levando em conta o princípio de exclusão de Pauli, que permite um elétron ter uma combinação particular dos números quânticos n, l, m_l e m_s - com os três primeiros definindo os níveis de energia do elétron, é possível concluir que, caso um elétron ocupe um estado de energia com determinado valor para m_s , apenas um

segundo elétron com um momento de spin antiparalelo poderá ocupar esse mesmo estado de energia.²⁷

Se apenas um elétron estiver presente, o seu momento de spin contribui para o momento magnético geral do átomo. Se outro elétron for compartilhado antiparalelamente, os dois spins se cancelam, resultando em um momento magnético nulo.

Alguns materiais sólidos, devido à rigidez de suas estruturas e dos seus parâmetros cristalinos, possuem seus orbitais impossibilitados de mudar a direção quando um campo magnético é aplicado. Sendo assim, o momento magnético apresentado pelos sólidos pode ser atribuído apenas ao seu momento de spin. Para que um elemento possua fortes propriedades magnéticas, é necessário que ele possua uma grande quantidade de elétrons desemparelhados.

2.6.5.2 - Classificação magnética dos materiais

Os materiais podem ser classificados em: Ferromagnéticos, Paramagnéticos e Diamagnéticos. Serão abrangidos apenas os dois primeiros casos.²⁵⁻²⁶

➤ Paramagnetismo:

Em termos de resposta à ação de um campo magnético externo, os materiais paramagnéticos são aqueles que apresentam uma fraca resposta quando atraídos por um polo magnético. Também possuem momentos de dipolo intrínsecos que tendem a se alinhar a um campo magnético externo, intensificando o campo. Em contrapartida, essa tendência tem seus efeitos minimizados pela agitação térmica dos átomos. Como resultado, os dipolos magnéticos estão orientados randomicamente.^{25-26, 28}

A magnetização de uma amostra paramagnética pode, então, ser definida através da Lei de Curie, onde:

$$M = C \frac{B}{T} \quad (38)$$

sendo C uma constante que depende principalmente do material em questão e T , a temperatura (K).^{25, 26, 28}

Na prática, essa lei é válida para apenas um intervalo de medidas. Para campos suficientemente fortes ou temperaturas abaixo de um certo valor limite, a magnetização atinge uma região de saturação quando os dipolos atômicos atingem o alinhamento completo e produzem uma magnetização máxima que é proporcional ao número de átomos N vezes o momento magnético de cada um deles.^{25-26, 28}

$$M = \frac{N \cdot \vec{m}}{v} \quad (39)$$

➤ **Ferromagnetismo:**

Possuem os valores para a suscetibilidade magnética entre $\chi = 50$ a 10000 (os paramagnéticos, por exemplo, possuem $\chi = 10^{-3}$ a 10^{-5}). Nesse tipo de material, os elétrons têm os seus momentos de dipolos magnéticos acoplados pela interação de troca magnética e, em geral, estão alinhados por regiões, resultando em domínios ferromagnéticos (figura 2.19).^{25, 26, 28}

Figura 2.19 – Alinhamento de spins em materiais ferromagnéticos.

No estado paramagnético de um material ferromagnético, a Lei de Curie fica:

$$\chi = \frac{C}{T - T_C} \quad (40)$$

Sendo T_C a temperatura de Curie paramagnética do material.

Em um ferromagnetismo mole, existem muitos domínios, resultando em magnetização nula. Assim, se um campo magnético externo for aplicado ao material, essas regiões serão alinhadas, resultando em um forte campo magnético (figura 2.20A).

Tais regiões foram estudadas por Weiss em 1907, quando foi criada a teoria dos domínios dos momentos paralelos, a qual estabelece que a magnetização total de uma amostra ferromagnética é a soma vetorial das magnetizações dos domínios. Isso significa que cada material está dividido por regiões, as quais são denominadas domínios.^{25-26, 28}

Figura 2.20 – A) Material com domínios magnéticos aleatórios (desalinhados); B) Domínios orientados sob a ação de um campo magnético.^{4, 10}

Uma propriedade importante dos materiais ferromagnéticos é a sua alta permeabilidade magnética^{25-26,28} onde, normalmente, para se caracterizar um material ferromagnético, é medida a relação entre a densidade do fluxo $\vec{B}$ em função de $\vec{H}$.

2.6.5.3 - Magnetização e as ligas HP mod.

Como dito anteriormente, a partir de um determinado nível de carburização, uma liga que não apresentava magnetização passa a exibir propriedades ferromagnéticas. O aço do tipo HP modificado por adição de nióbio é austenítico, paramagnético e de estrutura cristalina cúbica de face centrada.¹⁰ Com o aumento do nível de carburização, esse material vai se tornando gradativamente ferromagnético. Atribui-se a mudança de comportamento à precipitação de carbonetos de cromo nos contornos de grão, a partir da migração de cromo da matriz austenítica.^{3, 45- 46}

A migração de cromo empobrece a matriz nas regiões próximas à presença dos carbonetos de cromo. Em temperatura ambiente (aproximadamente 25°C), a matriz passa a apresentar teores de cromo menores que 20%, a região carburizada começa a apresentar propriedades ferromagnéticas.¹⁰

3 - Materiais e métodos

Foram analisadas amostras da liga HP mod. (material produzido conforme Datasheet Engemasa E2535Nb), obtidas em três condições diferentes: 1) Bruta de fundição (também conhecida como material virgem ou “as cast”, são amostras que ainda não foram utilizadas, tratadas termicamente ou envelhecidas), 2) Carburizadas em laboratório através de uma simulação em fornos de resistência elétrica (figura 3.2), a 1100°C, com atmosfera rica em carbono (grafite) e 3) Retiradas de um forno de pirólise com diferentes tempos de utilização.

No segundo caso, foram utilizadas seções transversais de tubos com diâmetro externo médio igual a $(61,61 \pm 0,03)$ mm e espessura de parede média de $(7,7 \pm 0,3)$ mm, além de corpos de prova de tração reduzida, com forma e dimensões indicadas nos desenhos a seguir (figura 3.1).

O perfil de difusão de carbono na liga foi quantificado através de um equipamento LECO, modelo CS-400 (figura 3.3), sendo que a análise química inicial das amostras foi realizada em um espectrômetro de emissão óptica do tipo Jarrel-Ash, modelo ATOMCOMP 750 (figura 3.4). Os tubos foram cortados em seções transversais e polidos para análise em MEV (microscopia eletrônica de varredura, modelo 400 da FEI) e EDS (Energy Dispersive Spectroscopy, detector INCA 250 da Oxford, acoplado ao MEV).

Figura 3.1 – Esquemática dos corpos de prova utilizados.

Figura 3.2 - Forno utilizado para preparação de amostras e simulação de carburização.

Figura 3.3 – Equipamento LECO, modelo CS-400.

Figura 3.4 - Espectrômetro de emissão óptica Jarrel-Ash, modelo ATOMCOMP 750.

Os corpos de prova para ensaio de tração a temperatura ambiente sofreram ensaios destrutivos para avaliação da variação de suas propriedades mecânicas (Limite de Resistência, Limite de Escoamento e Alongamento) em função da penetração de carbono, em que a difusão desse elemento também foi medida através de análises com o aparelho LECO (CS-400).

As massas das amostras foram pesadas através de uma balança do modelo ARC 120.

Os ensaios mecânicos foram realizados em um equipamento do tipo Mohr-Federhaff-Losenhausen, modelo D6800 (figura 3.5).

Figura 3.5 - Máquina de ensaios universais Mohr-Federhaff-Losenhausen, modelo 6800.

3.1 – Amostra bruta de fundição

Uma amostra bruta de fundição da liga HP mod. teve a sua composição química analisada através de um espectrômetro de emissão óptica e a sua estrutura analisada por microscopia eletrônica de varredura e por um microscópio óptico Leitz, modelo Wild 1000x. Suas propriedades mecânicas também foram verificadas através de ensaios de tração.

Para o estudo da composição química, foi feito um polimento manual com embutimento através de uma politriz Struers modelo DP 10.

As amostras foram embutidas em resina, conforme ilustrado na figura 3.6, e polidas, visando eliminar os riscos provenientes do próprio lixamento. Foram utilizadas lixas com as seguintes granulometrias: 120, 220, 320, 400, 600, 1200 e feltro com alumina, e todos os passos eram refrigerados à água (exceto o polimento com alumina).

Em nenhum dos polimentos foi utilizado ataque ácido.

Figura 3.6 – Embutimento e polimento de amostras para análise de MEV e EDS (a) bruta de fundição, (b) carburizada por simulação em forno de resistência elétrica e (c) retirada de um forno de pirólise.

Uma outra parte do material foi usinada seguindo os parâmetros da figura 3.1, como pode ser visualizado na figura 3.7, e suas propriedades mecânicas a temperatura ambiente foram testadas através de uma máquina do tipo Mohr-Federhaff-Losenhausen, modelo D6800 (figura 3.5).

Figura 3.7 – Corpo de prova usinado para ensaio de tração.

3.2 – Amostras carburizadas em laboratório através de simulação em fornos a 1100°C com atmosfera rica em carbono (Grafite)

3.2.1 – Análise química – Perfil de penetração de carbono em função do tempo e temperatura constante

As amostras tubo de aço HP, brutas de fundição, foram inseridas em um forno com temperatura interna controlada por termopares devidamente calibrados, a 1100°C, com ciclos de 50 horas e por diferentes intervalos de tempo, conforme dados apresentados na tabela 3.1.

O processo de simulação de carburização foi realizado em ciclos porque a quantidade de grafite diminui com o passar do tempo. Dessa forma, para garantir a mesma concentração de carbono, o grafite era renovado após intervalos de tempo de aproximadamente 50 horas.

Tabela 3.1 – Temperatura e tempo de exposição das amostras a atmosfera carburizante.

Temperatura (± 5)°C	Tempo de Carburização (h)
1100	50
1100	100
1100	150
1100	200
1100	250
1100	300
1100	350
1100	400
1100	500
1100	600
1100	750
1100	1000
1100	1200

Figura 3.8 – Equipamento utilizado para penetração de carbono nas amostras de aço inox.

Como é possível verificar na figura 3.8, a parte de baixo do tubo foi vedada através de um procedimento de soldagem entre os materiais HP mod. e AISI 321H. Para a parte superior do tubo, foi utilizada uma cobertura com material cerâmico – que permite a troca de ar, mas evita a saída do grafite do interior das amostras.

Após a vedação inferior, adicionou-se uma mistura grafite e água para simular a ação e o crescimento do coque em um forno de pirólise.

Após a exposição ao carbono, o segmento de tubo retirado do forno tinha o seu grafite extraído. O material seguia, então, para o Centro de Usinagem onde amostras com aproximadamente 0,3 mm de espessura eram retiradas a partir do centro do tubo seguindo o sentido $A \rightarrow B \rightarrow C$, conforme a figura 3.9.

Fig. 3.9 – Análise do teor de carbono – preparação, corte e retirada de material.

O procedimento adotado nesse caso foi retirar o material a cada 0,3mm (figura 3.1) para separar e identificá-lo por diferentes portas-amostra.

Na tabela 3.2, apresenta-se a sequência de retirada do material. Adotou-se o valor médio entre duas retiradas consecutivas como sendo o ponto de análise,

Tabela 3.2 – Distância entre as retiradas de amostras.

Distância entre retiradas consecutivas (mm)	Valor adotado (mm)
0,0 ~ 0,3	0,15
0,3 ~ 0,6	0,45
0,6 ~ 0,9	0,75
0,9 ~ 1,2	1,05
1,2 ~ 1,5	1,35
1,5 ~ 1,8	1,65
1,8 ~ 2,1	1,95
2,1 ~ 2,4	2,25
2,4 ~ 2,7	2,55
2,7 ~ 3,0	2,85
3,0 ~ 3,3	3,15
3,3 ~ 3,6	3,45
3,6 ~ 3,9	3,75
3,9 ~ 4,2	4,05
4,2 ~ 4,5	4,35
4,5 ~ 4,8	4,65

Terminada essa etapa, o cavaco coletado era analisado em um espectrômetro LECO (figura 3.3) para uma medida direta do carbono das amostras. A partir dos novos resultados, calculou-se o valor percentual do delta de carbono do material, o qual era calculado da seguinte forma:

$$\Delta(\% \text{ Carbono}) = (\%C_i - \%C_0) \quad (41)$$

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 independem do valor inicial de carbono e da amostra utilizada.

Visando minimizar os erros e as discrepâncias entre os resultados, pelo menos três análises do teor de carbono eram realizadas para cada quantidade de amostra retirada no processo de usinagem.

Para análise de MEV e EDS, adotou-se o mesmo procedimento descrito anteriormente. Os ensaios foram padronizados, como será descrito no próximo parágrafo, para possibilitar a comparação entre as amostras com diferentes tempos de carburização, embora todas as amostras tenham sido “varridas” completamente pelo MEV durante as análises.

Foram fotografadas imagens com ampliações de 100, 500 e 1000 vezes, em que, durante a última ampliação descrita, foram realizadas análises de EDS na região da matriz austenítica, nos carbonetos mais escuros, nos mais claros e nos pontos de inclusão. Para algumas amostras, foi feita uma ampliação de 2000 x em regiões que englobavam os quatro pontos citados acima com a finalidade de se realizar ensaios de mapeamento por EDS e verificar a distribuição dos elementos de liga pelo material.

3.2.2 – Propriedades mecânicas – Perfil de penetração de carbono em função do tempo e temperatura constante

Para os corpos de prova de tração, adotou-se uma metodologia de ensaio muito parecida com a descrita anteriormente: as amostras eram inseridas em atmosferas ricas em carbono através da adição de grafite em portas-amostra cilíndrico, com vedação total na extremidade inferior e parcial na superior.

Para simular os efeitos das condições de trabalho de um forno de pirólise, as amostras (cinco corpos de prova para cada tempo de exposição) foram submetidas à temperatura de 1100°C através de um forno elétrico, com ciclos de 50 horas para retirada e troca do grafite, mantendo, assim, constante o fornecimento de carbono para os corpos de prova (figura 3.10 e 3.11).

Figura 3.10 – Simulação de carburização: Propriedades Mecânicas.

Figura 3.11 – Equipamento utilizado para carburizar corpos de prova.

Na tabela 3.3 apresentam-se quais foram os tempos de exposição do material ao grafite em função da temperatura.

Tabela 3.3 – Temperatura e tempo de exposição das amostras a atmosfera carburizante – Propriedades Mecânicas;

Temperatura (± 5)°C	Tempo de Carburização (h)
1100	40
1100	100
1100	200
1100	300
1100	350
1100	400
1100	600
1100	750
1100	1200

Os corpos de prova foram ensaiados e os resultados obtidos (Limite de Escoamento, Limite de resistência e Alongamento) foram traçados em Figuras em que suas curvas mostravam a variação das propriedades mecânicas em função do tempo de exposição.

Após os ensaios, também foi realizada uma análise química para avaliar a variação do teor de carbono médio das amostras, além de análises de MEV e EDS.

3.3 – Amostras retiradas de um forno de pirólise com diferentes tempos de utilização

Amostras de tubos oriundas de fornos de pirólise tiveram sua composição química avaliada através do aparelho LECO, com o mesmo procedimento seguido anteriormente. Os resultados obtidos para a variação do teor de carbono em função da profundidade foram analisados graficamente e comparados com os resultados obtidos em laboratório. Também foram realizados ensaios com MEV e EDS para análise e comparação microestrutural.

3.4 – Análise da variação de massa em função da aplicação de um campo magnético externo

Para relacionar a carburização do material e a sua magnetização, amostras retiradas na forma de cavaco, através de usinagem a frio, foram analisadas em um equipamento especial (figuras 3.12 e 3.13), constituído por uma balança eletrônica que é submetida à aplicação de um campo magnético externo, oriundo de um ímã de neodímio cujo campo magnético era de aproximadamente 230 mT, situado em uma plataforma móvel abaixo de onde se encontrava o material analisado.

Figura 3.12 – Amostras analisadas

Figura 3.13 – Equipamento utilizado para avaliação da magnetização do material

As amostras eram separadas em pequenas porções com aproximadamente 15 mg e colocadas em um cadinho de platina. Em seguida, o cadinho e a amostra eram colocados em uma balança eletrônica vertical e, após estabilização do sistema, a massa do conjunto “cadinho e amostra” foi medida. Após isso, o campo magnético externo era aplicado e a massa do conjunto era medida novamente. Terminada a leitura, o ímã era retirado e esse processo era repetido mais duas vezes para cada amostra.

Sendo a carburização um processo não homogêneo, para cada corpo de prova com diferentes tempos de exposição a atmosfera carburizante, foram analisadas pelo menos três porções diferentes de material – sendo todas retiradas com a mesma profundidade de passe: 0,75 mm.

4 – Resultados

4.1 - Perfil de penetração de carbono

Para a realização deste trabalho, foram utilizadas duas amostras do material conhecido como HP mod. (25Cr35NiNb), que podem ser identificadas através de seus números de corrida: 17790 e 23963.

A corrida 17790 foi utilizada para análise da variação da composição química do material sob condições propícias à carburização, sendo levantado o perfil de penetração de carbono em função da profundidade da amostra. Análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas em conjunto com espectroscopia de energia dispersiva (EDS), visando mapear o coalescimento dos carbonetos. A distribuição dos elementos constituintes do material foi estudada através de mapeamentos por EDS e análises químicas pontuais.

A corrida 23963 foi utilizada para análise da variação das propriedades mecânicas em função dos teores de carburização dos corpos de prova. A estrutura do material e o coalescimento dos carbonetos foram estudados de maneira similar a utilizada para a corrida 17790.

As análises químicas e propriedades mecânicas apresentadas por essas duas corridas antes do início do processo de carburização podem ser vistas na tabela a seguir.

Tabela 4.1 – Propriedades mecânicas para o material HP mod. (25Cr35NiNb) - “As cast”.

Análise Química (%)- Material Virgem (“As Cast”) *										
Corrida	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Nb	P	S	Cu
17790	0,43	1,56	1,02	25,4	35,1	0,10	0,93	0,020	0,007	N.D.
23963 **	0,46	0,90	0,92	25,8	35,4	0,13	0,80	0,022	0,004	0,05
Propriedades Mecânicas										
Corrida	L.R. (MPa)			L.E. (MPa)			Alongamento (%)			
17790	491			362			11			
23963	493			272			11			

* Ferro é o elemento tido como base; **Al = 0,0015; Pb = 0,0078; Sn = 0,006; Zn = 0,0082 e As = 0,0009.

Para a corrida 17790, os valores médios obtidos para a variação do teor de carbono estão apresentados na tabela 4.2, onde o valor “% ΔC ” é o valor encontrado durante a medição menos o valor inicial do teor de carbono (material virgem). As análises pontuais para cada amostra podem ser observadas através de gráficos que correlacionam a alteração do teor de carbono em função da profundidade da medida realizada.

Tabela 4.2 – Variação do teor de carbono (Corrida 17790).

Tempo (h)	% C médio	% ΔC médio
50	(0,4481 $\pm$ 0,0006)	(0,018 $\pm$ 0,001)
100	(0,4517 $\pm$ 0,0007)	(0,022 $\pm$ 0,001)
150	(0,4512 $\pm$ 0,0007)	(0,021 $\pm$ 0,001)
200	(0,4478 $\pm$ 0,0005)	(0,018 $\pm$ 0,001)
250	(0,4494 $\pm$ 0,0006)	(0,019 $\pm$ 0,001)
300	(0,465 $\pm$ 0,001)	(0,035 $\pm$ 0,002)
350	(0,4431 $\pm$ 0,0004)	(0,013 $\pm$ 0,001)
400	(0,464 $\pm$ 0,001)	(0,034 $\pm$ 0,002)
500	(0,476 $\pm$ 0,002)	(0,046 $\pm$ 0,003)
600	(0,466 $\pm$ 0,001)	(0,036 $\pm$ 0,003)
750	(0,475 $\pm$ 0,002)	(0,045 $\pm$ 0,003)
1000	(0,537 $\pm$ 0,004)	(0,107 $\pm$ 0,007)
1200	(0,498 $\pm$ 0,002)	(0,067 $\pm$ 0,004)

Figura 4.1 – Penetração de carbono em função do tempo – 100 horas.

Levando-se em conta o comportamento da penetração de carbono em função da profundidade demonstrada na figura 4.1, sugere-se que há um “crescimento” dos carbonetos presentes no material, tendo em vista que o teor de carbono apresenta certa variação – mesmo que pequena. Pode-se notar, também, que a superfície interna do material é a que apresenta os maiores valores para a concentração de carbono, como esperado pelo modelo teórico já discutido anteriormente.

A amostra com 300 horas de ensaio de carburização (figura 4.2) apresenta uma elevação nos teores de carbono. Evidencia-se uma elevação na curva de variação desse elemento e fica claro o decaimento direcionado da superfície interna para a externa. Observa-se, também, um acréscimo na concentração do carbono por toda a extensão do material em relação à amostra anterior, o que pode indicar um crescimento dos carbonetos.

Figura 4.2 – Penetração de carbono em função do tempo – 300 horas.

O mesmo efeito pode ser visto na figura 4.3, que evidencia os efeitos de carburização para a curva de 400 horas. Novamente, observa-se um decaimento com um ponto de máximo na superfície interna do tubo analisado e os valores do teor de carbono diminuindo à medida que se aproxima da superfície externa.

Ainda em relação à figura 4.3, o teor de carbono relacionado ao ponto referente à posição 0,15 mm (primeira retirada de carbono) é menor que o identificado para a posição seguinte ($x = 0,45$ mm), o que pode indicar uma contradição se for considerado apenas que a carburização diminui à medida que se aproxima da superfície externa do tubo. Nesse caso, uma possível explicação é o fato de uma pequena camada de óxido ter se formado na superfície interna do material (possivelmente Cr_2O_3 e SiO_2), utilizando, para isso, o cromo que se encontra na matriz da liga metálica em questão. Como o cromo já foi utilizado para a formação da camada de óxido, o carbono acaba migrando para dentro do material para reagir com os elementos de liga e formar novos carbonetos. Assim, o teor de carbono no primeiro ponto de medida se torna menor que o encontrado no segundo ponto.

Outro ponto a ser considerado para explicar a diminuição do teor de carbono na superfície interna das amostras seria o fenômeno da **descarbonetação**, o qual

consiste na reação do carbono da superfície do material com a atmosfera que o envolve, resultando, na maioria das vezes, em CO e CO₂ – dada a disponibilidade de oxigênio no ambiente do forno. Com a descarbonetação, o teor de carbono das amostras acaba diminuindo em relação ao seu valor inicial, tendo em vista que o carbono utilizado para a formação dos gases descritos anteriormente é fornecido pela liga de aço inoxidável que está sendo testada.

Figura 4.3 – Penetração de carbono em função do tempo – 400 horas.

A curva da figura 4.4, para a amostra com 1200 horas de ensaio, apresenta uma elevação em relação às anteriores, além de uma maior inclinação na parte referente à superfície interna do tubo.

O fenômeno de “decaimento” do teor de carbono nos primeiros pontos de medida também pode ser visto na figura 4.4-a, em que o valor apresentado no primeiro ponto de medida é até menor que o valor inicial medido na amostra virgem (“as cast”).

Figura 4.4 – Penetração de carbono em função do tempo – 1200 horas.

Figura 4.4-a – Penetração de carbono em função do tempo – 1200 horas.

Observa-se, pela figura 4.4-a, que a curva de penetração tende à estabilidade a partir do ponto $x = 2,5$ mm, com um deslocamento positivo no valor do “% ΔC ” igual a 0,058. Pode-se supor, nesse caso, que, durante o processo de pirólise, o carbono penetrou através do material, sendo esse processo iniciado a partir da superfície interna – e por isso esta apresenta um teor de carbono maior que as partes intermediária e externa da amostra. Com o passar do tempo, o carbono continuou interagindo com o material e os carbonetos que estavam presentes na liga coalesceram e mudaram a sua composição, passando de M_7C_3 para $M_{23}C_6$.

Embora as amostras obtidas em laboratório apresentem resultados satisfatórios em relação ao que se era esperado através da teoria anteriormente apresentada, seria conveniente comparar as simulações com amostras oriundas de fornos de pirólise em campanha ou com tempo de vida útil próxima ao seu final. Um motivo importante para isso é que a dinâmica dos dois processos em questão é muito diferente: nas simulações, foi utilizado grafite em pó para carburização do material, enquanto que, nos polos petroquímicos, são utilizados gases ricos em hidrocarbonetos.

Para realizar essa comparação, foram analisadas três amostras com tempos distintos de exposição a atmosferas carburizantes:

- Amostras de um forno com um ano (oito mil e quinhentas horas) em campanha.
- Amostras de um forno com quatro anos (trinta e quatro mil horas) em campanha.
- Amostras de um forno com seis anos (cinquenta e uma mil horas) em campanha.

Embora não fosse possível determinar o valor inicial do teor de carbono para os corpos de prova devido a não identificação completa dos tubos recebidos para estudo, através de um levantamento de dados sobre fornecimentos anteriores para polos petroquímicos, observou-se que o valor de $\%C_0$ não se alterou muito com o passar dos anos para a liga HP mod. Assim, adotou-se o mesmo valor inicial para o cálculo do “% ΔC ”, com $\%C_0 = 0,43$.

Para uma amostra com um ano de trabalho, o perfil de penetração do carbono em função da espessura do tubo é ilustrado nas figuras 4.5 e 4.5-a, que apresentam uma curva de decaimento muito parecida com as já discutidas anteriormente:

- observa-se que o valor máximo para o teor de carbono é obtido na superfície.
- o primeiro ponto analisado apresenta um valor abaixo do esperado devido à formação da camada de óxido (a qual utiliza cromo em parte de sua composição - Cr_2O_3 - e, por isso, o carbono se difunde para regiões com maiores teores de cromo para formação de carbonetos).
- após certa profundidade, o teor de carbono se estabiliza até o final da amostra.

Figura 4.5 – Penetração de carbono em função do tempo – 01 ano.

Vale ressaltar como a curva apresentada pela figura 4.5 se assemelha às obtidas por simulação em forno de resistência elétrica via sólida. Ainda para essa amostra, na próxima figura, fica evidente a utilização do cromo existente no material para a formação da camada passiva de óxido.

Figura 4.5-a – Penetração de carbono em função do tempo – 01 ano.

A figura 4.6 apresenta o perfil de penetração para uma amostra com quatro anos de uso, isto é, aproximadamente 34000 (trinta e quatro mil) horas de trabalho. Pode-se observar que, apesar de demonstrar o mesmo padrão de decaimento, a amostra possui um teor de carburização muito maior que as outras aqui já apresentadas e não há ocorrência de um regime estacionário como observado anteriormente.

Essa variação se deve a fatores externos - tais como temperatura de trabalho, tempo extremamente longo entre consecutivos decoques e o tipo de matéria-prima utilizada durante o processo de pirólise, e não ao tipo de material utilizado, pois, neste estudo, foi utilizada apenas a liga HP mod.

Figura 4.6 – Penetração de carbono em função do tempo – 04 anos.

Nota-se, pelas figuras 4.5 e 4.6, um decaimento na forma exponencial com uma estabilização da curva a partir de certo ponto de medida – o que indica um maior ingresso de carbono através da superfície interna do material.

Os resultados apresentados na figura 4.6 indicam um alto teor de carburização para a amostra em estudo. Nota-se que não existe mais uma estabilização da curva, mas apenas um decaimento do teor de carbono do material. A ordem de grandeza do percentual de carbono também foi alterada, sendo que todos os valores obtidos ultrapassam o valor máximo definido para este material.

A figura apresenta poucos pontos de medição porque o material se tornou muito frágil e suscetível a trincas devido ao alto ingresso de carbono no tubo, impedindo a retirada de amostras menos espaçadas através do processo de usinagem. Ao se observar a figura 2.7, relacionada com a amostra em questão, é possível inferir que uma alta temperatura de trabalho, aliada a um elevado tempo de campanha sem a realização de decoque, tenham contribuído para um estágio tão elevado de carburização³¹.

Essas suposições podem ser baseadas nos seguintes fatos:

- Superfície externa do tubo com aparência espelhada e praticamente sem rugosidade, o que indica trabalho sob severas condições de temperatura⁵².
- Espessura apresentada pelo coque na figura 2.7, a qual chega a ser maior que a espessura de parede do material em vários pontos de medida.
- Valores obtidos para o teor de carbono distribuído através da direção radial da amostra.
- Fragilidade apresentada pelo tubo durante o processo de usinagem.

A superfície do coque que estava em contato direto com a superfície interna do tubo também foi analisada através de microscopia eletrônica de varredura e apresentou resultados bem interessantes. Foram encontradas pequenas esferas compostas por materiais metálicos que pertenciam a liga 25Cr35NiNb, conforme evidenciado na figura 4.7 e figura 4.6-a.

Essas esferas puderam ser vistas apenas na parte do coque que estava em contato direto com o tubo. Acredita-se que o material tenha sido transferido para o coque durante o processo de *metal dusting*, na qual, parte do material pertencente aos tubos é retirado através de um processo de “erosão”.

As análises de EDS indicaram que as partículas eram compostas basicamente por carbono, oxigênio, cromo, ferro e níquel, sendo este último sempre apresentado em altas quantidades.

Figura 4.7 – Superfície do coque em contato com a superfície interna do tubo com 04 anos de funcionamento: (a) ampliação de 400 vezes, (b) ampliação de 1000 vezes, (c) ampliação de 2000 vezes, (d) ampliação de 8000 vezes e (e) ampliação de 8000 vezes com escala detalhada.

Figura 4.8 – Espectro obtido através de EDS na amostra de coque – superfície em contato com o tubo.

A figura 4.9 apresenta os maiores valores encontrados para a variação do teor de carbono. Esse resultado já era esperado por esta ser a amostra com o maior tempo de exposição a atmosferas carburizantes sob altas temperaturas.

Figura 4.9 – Penetração de carbono em função do tempo – 06 anos.

Em relação à amostra com quatro anos de trabalho, o tubo com seis anos de uso, isto é, com aproximadamente 51000 (cinquenta e uma mil) horas, apresenta uma curva mais acentuada quando relacionado o perfil de penetração em função da espessura do material. Ainda pela figura 4.9, pode-se observar que o material teve seu percentual de carbono alterado significativamente até o ponto $x = 2,0$ mm e que, após esse ponto, o carbono se estabilizou pelo resto da amostra.

O que se pode destacar é a equivalência entre os resultados obtidos em laboratório e os demonstrados pelas amostras oriundas dos fornos de pirólise em campanha. Apesar da diferença entre as formas de carburização dos corpos de prova, todas as curvas de penetração evidenciaram o mesmo tipo de decaimento e estabilização do teor de carbono a partir de um determinado ponto, além de também apresentarem um decréscimo no percentual desse elemento quando a medição foi realizada nos pontos imediatamente próximos à superfície interna dos tubos.

4.2 - Propriedades mecânicas

Conforme indicado no item 3.2.2, os corpos de prova destinados à determinação da variação das propriedades mecânicas em função do teor de carburização foram ensaiados em temperatura ambiente e os resultados obtidos estão demonstrados nas tabelas 4.3 e 4.4.

Sendo conhecido o fato de que a carburização não ocorre de maneira uniforme para cada corpo de prova ³ (embora estivessem todos sob as mesmas condições experimentais), aliado ao fato de os resultados obtidos para o material bruto de fundição possuírem valores diferentes para os ensaios das propriedades mecânicas a temperatura ambiente, adotou-se o padrão de se trabalhar com valores médios para cada condição de ensaio. Sendo assim, foram utilizados pelo menos 05 corpos de prova para cada situação, visando minimizar a distância entre o resultado médio obtido e os valores pontuais.

A comparação da variação de carbono apresentada nas tabelas 4.2 e 4.3 sugere que o teor desse elemento variou mais rápido para as amostras da corrida 23963 quando comparado com o da corrida 17790. Isso pode ser explicado se for considerada a geometria das amostras: para a análise química, o carbono penetrava apenas a partir da superfície interna do material (a superfície externa não estava em contato com o grafite), enquanto que os corpos de prova para os ensaios mecânicos estavam totalmente imersos na atmosfera carburizante, o que levava a uma penetração de carbono através de toda a direção radial das amostras utilizadas. Com isso, a carburização ocorria com uma velocidade maior no material destinado aos ensaios de tração.

Em conjunto com a análise química, foram verificadas as alterações das propriedades mecânicas da corrida 23963, resultantes da exposição do material a uma atmosfera rica em carbono e em alta temperatura (tabela 4.4)

Tabela 4.3 – Variação do percentual de carbono da corrida 23963 em função do tempo de ensaio a temperatura constante (1100°C).

Tempo (horas)	% C médio	% ΔC médio
40	(0,569 ± 0,002)	(0,059 ± 0,004)
100	(0,567 ± 0,002)	(0,058 ± 0,004)
200	(0,571 ± 0,002)	(0,061 ± 0,004)
300	(0,544 ± 0,001)	(0,033 ± 0,002)
350	(0,5291 ± 0,0007)	(0,019 ± 0,001)
400	(0,577 ± 0,002)	(0,069 ± 0,005)
600	(0,565 ± 0,002)	(0,057 ± 0,004)
750	(0,576 ± 0,002)	(0,065 ± 0,005)
1200	(0,552 ± 0,001)	(0,043 ± 0,003)

Tabela 4.4 – Propriedades mecânicas em função do tempo de exposição ao carbono (1100°C).

Esperado (TSBA)		Bruto de Fundição		40 Horas	
L.R. (Mpa)	450	L.R. (Mpa)	(490 ± 40)	L.R. (Mpa)	(540 ± 40)
L.E. (Mpa)	240	L.E. (Mpa)	(270 ± 20)	L.E. (Mpa)	(420 ± 30)
A. (%)	8	A. (%)	(11,0 ± 0,8)	A. (%)	(6,7 ± 0,5)
Dureza (HB)	--	Dureza (HB)	(180 ± 10)	Dureza (HB)	(210 ± 20)
100 Horas		200 Horas		300 Horas	
L.R. (Mpa)	(530 ± 40)	L.R. (Mpa)	(450 ± 30)	L.R. (Mpa)	(470 ± 30)
L.E. (Mpa)	(400 ± 30)	L.E. (Mpa)	(360 ± 30)	L.E. (Mpa)	(320 ± 20)
A. (%)	(7,9 ± 0,6)	A. (%)	(6,0 ± 0,4)	A. (%)	(6,5 ± 0,5)
Dureza (HB)	(210 ± 20)	Dureza (HB)	(200 ± 10)	Dureza (HB)	(200 ± 10)
350 Horas		400 Horas		600 Horas	
L.R. (Mpa)	(500 ± 40)	L.R. (Mpa)	(520 ± 40)	L.R. (Mpa)	(480 ± 30)
L.E. (Mpa)	(390 ± 30)	L.E. (Mpa)	(410 ± 30)	L.E. (Mpa)	(380 ± 30)
A. (%)	(6,3 ± 0,4)	A. (%)	(9,4 ± 0,7)	A. (%)	(7,5 ± 0,5)
Dureza (HB)	(210 ± 20)	Dureza (HB)	(210 ± 10)	Dureza (HB)	(200 ± 10)
750 Horas		1200 Horas			
L.R. (Mpa)	(450 ± 30)	L.R. (Mpa)	(430 ± 30)		
L.E. (Mpa)	(330 ± 20)	L.E. (Mpa)	(250 ± 20)		
A. (%)	(7,3 ± 0,5)	A. (%)	(5,7 ± 0,4)		
Dureza (HB)	(210 ± 20)	Dureza (HB)	(200 ± 10)		

Obs.: L.R. = Limite de resistência médio dos corpos de prova,

L.E. = Limite de escoamento médio dos corpos de prova,

A. = Alongamento médio do corpo de prova após ruptura;

Os resultados mostrados na Tabela 4.4 foram analisados graficamente, com exceção da medição de dureza do material, a qual se mostrou quase constante apesar do aumento do teor de carbono no material.

A figura 4.10 ilustra os valores para o limite de escoamento (L.E.) e limite de resistência (L.R.), que tendem a diminuir com o aumento do teor de carbono. Nota-se que, a partir 750 horas de ensaio, o limite de resistência apresentado pelos corpos de prova atinge o limite mínimo permitido pelas especificações que definem as propriedades mecânicas dessa liga quando centrifugada (valor indicado pela linha verde no figura 4.10). Em resumo, conclui-se que o material se tornou mais frágil e mais suscetível a fraturas e trincas.³⁶

Em relação ao L.E., como já discutido anteriormente, com o ingresso do carbono, o material vai perdendo a sua ductilidade e os valores de tensão necessários para que ocorra a deformação plástica vão diminuindo. Ao se tratar dos valores obtidos para o L.R., tendo em vista que o material se torna menos dúctil, é, então, necessária uma tensão menor para que o mesmo sofra uma fratura.

Figura 4.10 – Alteração das propriedades mecânicas em função do aumento do teor de carbono (a linha verde indica os valores mínimos para o limite de resistência (L.R.) do material, e, a linha em vermelho, os valores mínimos para o limite de escoamento (L.E.)).

Figura 4.11 – Variação do alongamento em função do aumento do teor de carbono.

Em concordância com os resultados obtidos na figura 4.10, pode-se verificar, por meio da figura 4.11, que a ductilidade da liga em questão diminui com o tempo de exposição do material ao grafite.

O aço HP mod., na sua forma bruta de fundição, apresenta valores não muito altos para o seu alongamento. Com o aumento do teor de carbono e a exposição à alta temperatura, os valores se tornaram ainda menores, indicando um aumento em sua fragilidade. Nota-se que o alongamento do material sofre uma queda brusca logo após o início dos ensaios, o que significa que ele está se deformando menos antes de atingir o seu rompimento.

Embora os resultados obtidos já demonstrem que o ingresso de carbono aliado a uma alta temperatura de trabalho seja nocivo ao material, ainda são necessários mais pontos (intermediários e posteriores a 1200 horas, os quais já estão em andamento e seus estudos serão tratados como propostas futuras de trabalho) para maiores conclusões.

É importante salientar que os pontos apresentados nas figuras 4.10 e 4.11 são os valores médios obtidos nos ensaios e que, nesses casos, é considerada uma nuvem de pontos que determinam os resultados – o que justifica os erros

apresentados e as flutuações na parte inicial da curva, principalmente nos pontos com duzentas e trezentas horas de ensaio.

4.3 – Análise metalográfica: MEV e EDS

Ensaio de MEV e EDS foram realizados para avaliar a alteração das propriedades mecânicas e composição química das fases presentes nas amostras em conjunto com a estrutura do material.

O objetivo desta parte do trabalho foi verificar o coalescimento dos carbonetos de cromo, a formação dos carbonetos de nióbio e a existência da camada de óxido protetora na superfície interna dos tubos.

Com auxílio dos ensaios de EDS, mapeou-se uma região de cada amostra para verificar a alteração da composição química com o passar do tempo.

Todas as amostras foram analisadas através de metalografia, embora nem todos os resultados sejam apresentados nesta dissertação. Escolheram-se ensaios pontuais, conforme descrito na seção 3.2.1, visando apenas validar o projeto iniciado e comprovar a teoria descrita como base deste trabalho.

Ainda em relação ao mapeamento de EDS, dada a Equação (42)⁵⁵ – que calcula a composição atômica dos elementos que pertencem a uma determinada fase:

$$at. \% A_i = \frac{\left(\frac{wt\% A_i}{at.wt. A_i} \right)}{\sum_i^N \left(\frac{wt\% A_i}{at.wt. A_i} \right)} \times 100 \quad (42)$$

onde:

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.

4.3.1 – Corrida: 23963 – Bruta de fundição

A primeira amostra a ser analisada por ensaio metalográfico (microscopia eletrônica de varredura, sem ataque químico), foi a amostra bruta de fundição.

As figuras 4.12, 4.13 e 4.14 ilustram a estrutura da liga 25Cr35NiNb (HP mod.) com ampliações de 100, 500 e 1000 vezes, respectivamente. Nota-se uma rede de carbonetos distribuída através da matriz austenítica com pequenos pontos escuros (inclusões) dispersos na superfície do material e cuja formação se dá durante o processo de solidificação do material.

Figura 4.12 – Corrida: 23963 (Bruta de fundição) – Ampliação: 100x

Na figura 4.13, é possível estudar com maiores detalhes a estrutura da liga em questão. Observa-se que as redes de carbonetos vistas na figura 4.12 são formadas por combinações de dois compostos com colorações distintas – uma fase mais clara e uma mais escura.

Figura 4.13 – Corrida: 23963 (Bruta de fundição) – Ampliação: 500x

Ainda com a amostra bruta de fundição, realizou-se uma análise de EDS nos pontos indicados na figura 4.14. Para avaliar toda a estrutura do material, os seguintes pontos foram estudados:

- Carbonetos escuros.
- Carbonetos claros.
- Inclusões.
- Matriz austenítica.

Na tabela 4.5, são demonstrados os valores em percentual da distribuição de massa de cada elemento através da amostra e a tabela 4.6 apresenta o cálculo estequiométrico para a determinação da composição química de cada fase analisada.

Figura 4.14 – Corrida: 23963 (Bruta de fundição) – Ampliação: 1000x

Tabela 4.5 - Resultados de análise química por EDS – Corrida 23963 (Bruta de Fundição)

Análise	Elemento (%)								
	C	O	Si	S	Cr	Mn	Fe	Ni	Nb
5	6,09	1,00	0,29	0,14	55,63	0,86	21,10	14,57	0,30
6	6,77	2,12	0,20	N.D.*	10,25	0,43	11,32	10,32	56,65
7	6,69	8,53	0,42	14,26	17,92	15,35	15,97	15,52	N.D.*
8	1,37	1,04	1,04	N.D.*	22,21	0,98	37,22	35,82	0,32

* N.D. = valor não detectado pelo equipamento.

Com o auxílio da tabela 4.5, fica claro que os carbonetos com a coloração mais escura (ponto 05 na figura 4.14) são compostos principalmente por cromo e ferro. Em compensação, os carbonetos mais claros (ponto 06 na figura 4.14) são ricos em nióbio. Os pontos mais escuros, indicados pela região de número 07 na figura anterior, possuem um alto teor de enxofre, caracterizando uma inclusão no material - conforme pode ser visto na tabela 4.5, análise 7. Por fim, a análise na região 08 evidencia a composição que dá origem ao nome do material.²⁹

Ainda em relação à análise no ponto 08, observa-se que o teor de cromo está um pouco abaixo do valor original – tabela 4.1, determinado pelo espectrômetro de

emissão ótica. Essa variação é atribuída à utilização desse elemento para a formação de carbonetos, e o mesmo fenômeno ocorre com o nióbio. Em compensação, o percentual de níquel se encontra um pouco acima do seu valor inicial – fato que já era esperado se for levado em conta que a soma de todos os elementos deve ser constante e que, se os valores de dois elementos diminuíram, então algum outro deve ter o seu valor aumentado.

Como característica intrínseca do material, era esperado que, durante o processo de centrifugação e solidificação, fossem formados carbonetos do tipo M_7C_3 e que, após o processo de carburização, ocorresse o surgimento dos carbonetos $M_{23}C_6$.³⁵⁻³⁶

Através de uma estimativa usando a Eq. 42 e levando-se em conta a incerteza da análise de EDS para a determinação do teor de carbono (supondo que o carbono está em sua maior parte ligado ao cromo presente nos carbonetos), foi possível construir a tabela 4.6, que será utilizada no final desta discussão para verificar a evolução dos carbonetos.

Tabela 4.6 – Estequiometria dos elementos analisados – Corrida 23963 – Bruta de Fundição

Análise 05		Análise 06		Análise 07		Análise 08	
Elemento	at.%	Elemento	at.%	Elemento	at.%	Elemento	at.%
C	22,06	C	29,72	C	20,45	C	5,88
O	2,72	O	6,99	O	19,57	O	3,35
Si	0,45	Si	0,38	Si	0,55	Si	1,91
S	0,19	S	N.D.	S	16,33	S	N.D.
Cr	46,54	Cr	10,39	Cr	12,65	Cr	22,00
Mn	0,68	Mn	0,41	Mn	10,26	Mn	0,92
Fe	16,43	Fe	10,69	Fe	10,50	Fe	34,33
Ni	10,80	Ni	9,27	Ni	9,70	Ni	31,43
Nb	0,14	Nb	32,15	Nb	N.D.	Nb	0,18

4.3.2 – Corrida: 23963 – 100 horas em atmosfera carburizante

Para a amostra com 100 horas de exposição ao carbono, adotou-se o mesmo método de avaliação utilizado para a amostra virgem.

A figura 4.15 apresenta uma rede de carbonetos primários na forma de escrita chinesa, ligados a pequenos carbonetos mais claros, na cor branca, que são compostos basicamente por nióbio.³¹

Figura 4.15 – Corrida: 23963 – 100 horas – Ampliação: 100x

Na figura 4.16, nota-se a presença de pontos de inclusão e o início da formação de carbonetos secundários. Do mesmo modo visto na amostra virgem, observa-se que os carbonetos de nióbio estão sempre muito próximos aos carbonetos de cromo e ferro.

Na figura 4.17 estão indicados os pontos utilizados para a análise de EDS. Para efeito de comparação, novamente foram analisados: o carboneto mais escuro, o mais claro, o ponto de inclusão e a matriz austenítica. Os resultados estão apresentados nas tabelas 4.7 e 4.8.

Figura 4.16 – Corrida: 23963 – 100 Horas – Ampliação: 500x

Figura 4.17 – Corrida: 23963 – 100 Horas – Ampliação: 1000x

Tabela 4.7 - Resultados de análise química por EDS – Corrida 23963 – 100 horas

Análise	Elemento (%)								
	C	O	Si	S	Cr	Mn	Fe	Ni	Nb
1	6,42	0,74	0,30	N.D.	57,57	0,83	19,56	13,92	0,29
2	14,80	1,67	0,19	N.D.	9,06	0,31	10,37	9,41	52,45
3	7,75	1,02	0,35	15,89	16,36	26,30	17,00	15,34	N.D.
4	1,14	1,10	1,02	N.D.	21,82	0,93	37,24	36,34	0,40

Como esperado, observa-se que o ponto 1 corresponde a um carboneto rico em cromo, (fase escura). O ponto 2 (fase clara) é rico em nióbio. O ponto 3, considerado uma inclusão (impureza presente no aço, podendo ou não ser metálica dependendo de sua composição química), possui uma quantidade significativa de enxofre e manganês, resultando em um provável sulfeto de manganês e sendo possivelmente causado por gases durante a solidificação do material. O ponto 4 representa a matriz austenítica do material.²⁹ Nesta região nota-se um empobrecimento do teor de cromo acompanhado pelo enriquecimento do teor de níquel. Tal fato já era esperado durante o processo de carburização quando se considera que o cromo reage com o carbono durante a formação dos carbonetos e que o níquel não participa da formação de carbonetos.

Uma das formas de se estimar a formação dos carbonetos é através da relação entre os percentuais de cromo e carbono dados pela tabela 4.8 (análise 01).

Tabela 4.8 – Estequiometria dos elementos analisados – Corrida 23963 – 100 horas

Análise 01		Análise 02		Análise 03		Análise 04	
Elemento	a.t. %	Elemento	a.t. %	Elemento	a.t. %	Elemento	a.t. %
C	23,20	C	50,63	C	25,05	C	4,93
O	2,01	O	4,29	O	2,47	O	3,57
Si	0,46	Si	0,28	Si	0,48	Si	1,88
S	N.D.	S	N.D.	S	19,24	S	N.D.
Cr	48,05	Cr	7,16	Cr	12,21	Cr	21,78
Mn	0,66	Mn	0,23	Mn	18,58	Mn	0,88
Fe	15,20	Fe	7,63	Fe	11,82	Fe	34,61
Ni	10,29	Ni	6,59	Ni	10,14	Ni	32,13
Nb	0,14	Nb	23,20	Nb	N.D.	Nb	0,22

Sendo a relação inicial entre esses dois elementos igual a $1/3 \approx 2,33$, onde se assume que, para o material virgem o principal carboneto formado é o M_7C_3 , o valor fornecido pela tabela anterior é aproximadamente 2,1 – resultado que pode ser considerado satisfatório devido ao erro fornecido ao teor de carbono pela análise através de EDS. Assim, apesar de apresentar uma variação em suas propriedades mecânicas e de o teor de carbono ter aumentado em relação à amostra virgem, as amostras ainda não apresentam mudanças estruturais significativas devido à carburização.

4.3.3 – Corrida: 23963 – 300 horas em atmosfera carburizante

Uma das amostras com 300 horas de simulação de carburização, após o ensaio de tração em temperatura ambiente, foi polida para as análises de MEV e EDS.

A figura 4.18 apresenta uma magnificação da ordem de 100 vezes em relação ao seu tamanho natural, onde observam-se pontos de inclusão distribuídos pela matriz austenítica e a existência da camada protetora de óxido na superfície do material.

Figura 4.18 – Corrida: 23963 – 300 Horas – Ampliação: 100x

A figura 4.19 mostra como os carbonetos de cromo já começam a coalescer e circundar os carbonetos de nióbio. É possível observar pequenos pontos escuros correspondentes aos carbonetos secundários entre os primários. A figura ainda ilustra a rede de dendrita formada no material – estrutura característica formada por um núcleo de solidificação e que, após concluído o crescimento desse núcleo terá o aspecto de uma árvore sendo, portanto, a estrutura do metal fundido. Esta rede é composta de carbonetos primários coalescidos e uma maior quantidade de carbonetos secundários. Pequenos pontos de inclusão também são observados.

A figura 4.20 identifica os pontos analisados por EDS. Novamente, foram verificadas as composições químicas dos carbonetos, das inclusões e da matriz da liga metálica. Os resultados obtidos estão relacionados nas tabelas 4.9 e 4.10.

Figura 4.19 – Corrida: 23963 – 300 Horas – Ampliação: 500x

Figura 4.20 – Corrida: 23963 – 300 Horas – Ampliação: 1000x

Tabela 4.9 - Resultados obtidos por EDS – Corrida 23963 – 300 horas (Tração)

Análise	Elemento (%)								
	C	O	Si	S	Cr	Mn	Fe	Ni	Nb
1	5,80	0,90	0,41	N.D.	57,94	1,20	19,27	13,36	0,66
2	11,88	1,84	0,34	N.D.	11,97	0,51	11,68	10,75	50,08
3	3,04	16,74	9,49	0,61	26,32	3,68	20,54	17,31	0,93
4	1,43	0,98	1,58	N.D.	22,63	1,13	35,95	35,46	0,65

Novamente, uma estrutura similar a anterior é observada: o primeiro ponto de análise é formado por cromo na forma de um carboneto, o segundo ponto (branco) é rico em nióbio, o terceiro ponto é uma inclusão – a qual possui uma pequena quantidade de enxofre, e o quarto ponto é a matriz do material, onde é possível observar um decaimento do teor de cromo do liga.

Utilizando a equação 42, obtiveram-se os valores para o cálculo das proporções dos carbonetos de cromo.

Tabela 4.10 – Estequiometria dos elementos analisados – Corrida 23963 – 300 horas (Tração)

Análise 01		Análise 02		Análise 03		Análise 04	
Elemento	a.t.%	Elemento	a.t.%	Elemento	a.t.%	Elemento	a.t.%
C	21,28	C	43,25	C	8,72	C	6,11
O	2,48	O	5,03	O	36,05	O	3,15
Si	0,64	Si	0,53	Si	11,64	Si	2,89
S	N.D.	S	N.D.	S	0,66	S	N.D.
Cr	49,10	Cr	10,07	Cr	17,44	Cr	22,35
Mn	0,96	Mn	0,41	Mn	2,31	Mn	1,06
Fe	15,20	Fe	9,15	Fe	12,67	Fe	33,06
Ni	10,03	Ni	8,01	Ni	10,16	Ni	31,02
Nb	0,31	Nb	23,57	Nb	0,35	Nb	0,36

Seguindo o mesmo procedimento adotado anteriormente, observa-se que a proporção do teor de cromo em relação ao de carbono é aproximadamente 2,31, o que indica um aumento na proporção de cromo no carboneto. Isso significa que a estrutura dos carbonetos está se alterando, passando do tipo M_7C_3 para $M_{23}C_6$. Como principal resultado, isso implica que o carboneto está coalescendo e o processo de carburização está ocorrendo.

4.3.4 – Corrida: 17790 – 300 horas em atmosfera carburizante

Nesse caso, foram estudadas duas amostras da corrida 17790 com 300 horas de exposição à atmosfera carburizante: uma, proveniente de um corte transversal do tubo e outra, de um corte longitudinal. Os resultados apresentados para as duas situações serão discutidos nas seções 4.3.4.1 e 4.3.4.2.

4.3.4.1 – Corrida: 17790 – 300 horas (análise química - longitudinal) em atmosfera carburizante

Levando-se em consideração que a diferença entre os ensaios é limitada apenas à geometria e às dimensões dos corpos de prova dos ensaios utilizados, espera-se que os resultados obtidos para determinação do perfil de penetração de carbono apresentem variações apenas na intensidade de carburização, como já discutido anteriormente.

A figura 4.21 apresenta estruturas semelhantes às já discutidas para ampliações de 100 vezes. As figuras 4.22 e 4.23 ilustram com mais detalhes a estrutura da liga 25Cr35NiNb após o início do ingresso de carbono. Ainda na figura 4.23, é possível observar as regiões utilizadas para análise por EDS, cujos resultados obtidos estão demonstrados nas tabelas 4.11 e 4.12.

Figura 4.21 – Corrida: 17790 – 300 horas (Longitudinal) – Ampliação: 100x

Figura 4.22 – Corrida: 17790 – 300 horas (Longitudinal) – Ampliação: 500x

Figura 4.23 – Corrida: 17790 – 300 horas (Longitudinal) – Ampliação: 1000x

Mais uma vez se observa que as regiões mais claras são compostas por nióbio, as mais escuras por cromo, os pontos de inclusão são ricos em enxofre e a matriz apresenta leve queda no teor de carbono devido à formação de carbonetos durante o

processo de carburização e coalescimento dos mesmos. Nota-se também na tabela 4.11, um aumento no teor de níquel – o que já era esperado, uma vez que o percentual de cromo diminui, o teor de algum outro elemento que não possui afinidade com o carbono deveria aumentar (no caso dessa liga, o elemento seria o Níquel).

Tabela 4.11 - Resultados obtidos por EDS – Corrida 17790 – 300 horas (Análise Química - longitudinal)

Análise	Elemento (%)								
	C	O	Si	S	Cr	Mn	Fe	Ni	Nb
1	4,70	1,02	0,47	0,11	15,14	0,58	17,56	16,34	44,02
2	4,38	0,84	0,41	N.D.	58,48	0,76	20,06	14,73	0,30
3	1,68	0,74	0,68	14,52	18,04	20,44	22,32	20,57	1,02
4	0,31	0,77	1,69	0,07	22,83	1,03	36,56	36,20	0,45

Tabela 4.12 – Estequiometria dos elementos analisados – Corrida 17790 – Análise Química (longitudinal)

Análise 01		Análise 02		Análise 03		Análise 04	
Elemento	a.t.%	Elemento	a.t.%	Elemento	a.t.%	Elemento	a.t.%
C	21,23	C	16,70	C	6,53	C	1,38
O	3,46	O	2,40	O	2,16	O	2,57
Si	0,91	Si	0,67	Si	1,13	Si	3,22
S	0,19	S	N.D.	S	21,13	S	0,12
Cr	15,79	Cr	51,51	Cr	16,19	Cr	23,48
Mn	0,57	Mn	0,63	Mn	17,36	Mn	1,00
Fe	17,06	Fe	16,45	Fe	18,65	Fe	35,00
Ni	15,10	Ni	11,49	Ni	16,35	Ni	32,97
Nb	25,70	Nb	0,15	Nb	0,51	Nb	0,26

Através da análise 02 da tabela 4.12, observa-se que a razão entre a quantidade de cromo e carbono agora é da ordem de 3,08, o que indica uma clara mudança na estequiometria dos carbonetos uma vez que, pela literatura, após estabilizado e completado o processo de carburização, espera-se encontrar carbonetos de cromo na forma $M_{23}C_6$, que apresente uma razão da ordem de $^{23}/_6 \approx 3,833$.

4.3.4.2 – Corrida: 17790 – 300 horas (análise química - transversal) em atmosfera carburizante

Ainda em relação à amostra com 300 horas de ensaio, proveniente da corrida 17790, foi realizada uma nova análise de MEV e EDS. A diferença desse estudo para o apresentado no item 4.3.4.1 está no corte da secção do tubo, sendo o primeiro um corte longitudinal e o segundo, um transversal.

A figura 4.24 apresenta uma visão geral da amostra com ampliação de 100 vezes. As figuras 4.25 e 4.26 correspondem, de forma mais detalhada, a estrutura do material estudado.

Figura 4.24 – Corrida: 17790 – 300 horas (Transversal) – Ampliação: 100x

Figura 4.25 – Corrida: 17790 – 300 horas (Transversal) – Ampliação: 500x

Figura 4.26 – Corrida: 17790 – 300 horas (Transversal) – Ampliação: 1000x

As tabelas 4.13 e 4.14 apresentam os resultados obtidos por EDS.

Tabela 4.13 - Resultados obtidos por EDS – Corrida 17790 – 300 horas (Análise Química - transversal)

Análise	Elemento (%)								
	C	O	Si	S	Cr	Mn	Fe	Ni	Nb
1	7,11	2,23	0,38	0,14	11,75	0,44	14,38	13,24	50,32
2	4,40	0,86	0,52	0,13	56,34	0,86	20,95	15,49	0,34
3	0,55	15,01	11,45	0,12	30,52	0,87	20,40	16,91	4,14
4	0,42	1,16	1,71	0,05	22,81	1,00	36,30	35,84	0,65

Tabela 4.14 – Estequiometria dos elementos analisados – Corrida 17790 – 300 horas (Análise Química – transversal)

Análise 01		Análise 02		Análise 03		Análise 04	
Elemento	a.t.%	Elemento	a.t.%	Elemento	a.t.%	Elemento	a.t.%
C	29,48	C	16,77	C	1,70	C	1,85
O	6,94	O	2,46	O	34,80	O	3,83
Si	0,67	Si	0,85	Si	15,12	Si	3,21
S	0,22	S	0,19	S	0,14	S	0,08
Cr	11,26	Cr	49,60	Cr	21,77	Cr	23,16
Mn	0,40	Mn	0,72	Mn	0,59	Mn	0,96
Fe	12,82	Fe	17,17	Fe	13,55	Fe	34,31
Ni	11,23	Ni	12,08	Ni	10,68	Ni	32,23
Nb	26,97	Nb	0,17	Nb	1,65	Nb	0,37

Como esperado, não houve diferença na estrutura do material em relação a amostra com o mesmo tempo de exposição à atmosfera carburizante e mesma temperatura de ensaio, mas com plano de corte diferente. Os carbonetos apresentaram a mesma composição em média, da mesma forma que a matriz e as inclusões. Os cálculos comparativos entre as proporções do cromo e do nióbio serão apresentados no final deste capítulo.

4.3.5 – Corrida: 23963 – 400 horas em atmosfera carburizante

Para se obter uma visão geral do padrão de carburização do corpo de prova com 400 horas de ensaio, utilizou-se a figura 4.27. Para análises mais detalhadas, foram utilizadas as figuras 4.28 e 4.29.

Figura 4.27 – Corrida: 23963 – 400 horas – Ampliação: 100x

Figura 4.28 – Corrida: 23963 – 400 horas – Ampliação: 500x

Figura 4.29 – Corrida: 23963 – 400 horas – Ampliação: 1000x

Adotando-se o mesmo padrão para a espectroscopia por EDS, os resultados obtidos podem ser observados nas tabelas 4.15 e 4.16. Notam-se resultados similares aos encontrados anteriormente.

Tabela 4.15 - Resultados obtidos por EDS – Corrida 23963 – 400 horas

Análise	Elemento (%)								
	C	O	Si	S	Cr	Mn	Fe	Ni	Nb
1	6,65	0,71	0,31	N.D.	57,26	0,83	19,51	13,82	0,39
2	11,44	1,73	0,11	N.D.	9,82	0,40	10,69	9,43	53,48
3	9,66	0,92	0,39	14,83	16,47	25,40	17,07	15,27	N.D.
4	1,85	1,05	1,00	N.D.	21,72	1,11	36,65	35,99	0,35

Nota-se que não existe modificação nos elementos que compõem os carbonetos ou a matriz austenítica do material. Apenas em relação à matriz, observa-se uma queda mais acentuada ao teor de cromo, fato já explicado anteriormente.

Tabela 4.16 – Estequiometria dos elementos analisados – Corrida 23963 – 400 horas

Análise 01		Análise 02		Análise 03		Análise 04	
Elemento	a.t.%	Elemento	a.t.%	Elemento	a.t.%	Elemento	a.t.%
C	23,92	C	43,52	C	29,98	C	7,83
O	1,92	O	4,94	O	2,14	O	3,34
Si	0,48	Si	0,18	Si	0,52	Si	1,81
S	N.D.	S	N.D.	S	17,24	S	N.D.
Cr	47,58	Cr	8,63	Cr	11,81	Cr	21,25
Mn	0,65	Mn	0,33	Mn	17,23	Mn	1,03
Fe	15,09	Fe	8,75	Fe	11,39	Fe	33,38
Ni	10,17	Ni	7,34	Ni	9,69	Ni	31,18
Nb	0,18	Nb	26,31	Nb	N.D.	Nb	0,19

4.3.6 – Corrida: 23963 – 750 horas em atmosfera carburizante

Os resultados obtidos para amostras com 750 horas em atmosfera carburizante estão demonstrados nas figuras 4.30, 4.31 e 4.32.

Figura 4.30 – Corrida: 23963 – 750 Horas – Ampliação: 100x

Nas figuras 4.31 e 4.32, é possível observar o aumento da densidade dos carbonetos de cromo e ferro em relação aos de nióbio. Ainda em relação à figura 4.32, é possível verificar os pontos em que foram realizadas as análises de EDS, cujos resultados são descritos nas tabelas 4.17 e 4.18.

Analisando a tabela 4.17, novamente fica evidente a utilização de cromo e nióbio da matriz de 25Cr35NiNb para a formação e posterior coalescimento dos carbonetos. Como em nenhum momento é evidenciada a diminuição do percentual de níquel na matriz, pode-se supor que esse elemento não foi empregado para a formação de carbonetos, o que está de acordo com o esperado pela literatura.

Figura 4.31 – Corrida: 23963 – 750 horas – Ampliação: 500x

Figura 4.32 – Corrida: 23963 – 750 horas – Ampliação: 1000x

Tabela 4.17 - Resultados obtidos por EDS – Corrida 23963 – 750 horas

Análise	Elemento (%)								
	C	O	Si	S	Cr	Mn	Fe	Ni	Nb
1	5,85	0,99	0,24	N.D.	58,31	1,18	19,24	13,25	0,47
2	12,45	1,22	0,21	N.D.	10,53	0,40	11,95	10,66	50,90
3	8,89	0,98	0,48	10,09	18,12	15,61	23,81	22,01	N.D.
4	1,16	1,09	0,98	N.D.	22,07	1,03	36,64	36,46	0,43

Tabela 4.18 – Estequiometria dos elementos analisados – Corrida 23963 – 750 horas

Análise 01		Análise 02		Análise 03		Análise 04	
Elemento	a.t.%	Elemento	a.t.%	Elemento	a.t.%	Elemento	a.t.%
C	21,40	C	45,59	C	28,83	C	5,02
O	2,72	O	3,35	O	2,39	O	3,54
Si	0,38	Si	0,33	Si	0,67	Si	1,81
S	N.D.	S	N.D.	S	12,26	S	N.D.
Cr	49,28	Cr	8,91	Cr	13,58	Cr	22,06
Mn	0,94	Mn	0,32	Mn	11,07	Mn	0,97
Fe	15,14	Fe	9,41	Fe	16,61	Fe	34,09
Ni	9,92	Ni	7,99	Ni	14,60	Ni	32,27
Nb	0,22	Nb	24,10	Nb	N.D.	Nb	0,24

4.3.7 – Corrida: 23963 – 1200 horas em atmosfera carburizante

A última amostra obtida por simulação via sólida a ser apresentada neste trabalho para análise microestrutural foi ensaiada com 1200 horas de exposição ao carbono.

A estrutura do material pode ser vista nas figuras 4.33, 4.34, 4.35 e 4.36.

Em especial, neste caso, a figura 4.33 ilustra a formação das camadas de óxido de cromo e silício nas bordas do corpo de prova. Em suma, a liga em questão não apresenta muita variação em relação às amostras anteriormente obtidas: existe a formação da camada de óxido, os carbonetos apresentam um coalescimento, sendo predominante a formação de carbonetos de cromo – fato já esperado se for levado em

conta que o material possui uma quantidade muito maior de cromo para a formação de carbonetos que nióbio, além da presença de pequenos pontos de inclusão na matriz austenítica.

Figura 4.33 – Corrida: 23963 – 1200 horas – Ampliação: 50x

Figura 4.34 – Corrida: 23963 – 1200 horas – Ampliação: 100x

Figura 4.35 – Corrida: 23963 – 1200 horas – Ampliação: 500x

Figura 4.36 – Corrida: 23963 – 1200 horas – Ampliação: 1000x

As tabelas 4.19 e 4.20 relacionam os resultados obtidos através das análises de EDS nos pontos indicados na figura 4.36. Novamente, observa-se uma diminuição

no teor de cromo e nióbio da matriz, além da não utilização do níquel para a formação e coalescimento dos carbonetos. Nota-se também, a presença de enxofre e manganês nos pontos de inclusão e a de cromo e ferro nos carbonetos mais escuros e nióbio nos mais claros.

Tabela 4.19 - Resultados obtidos por EDS – Corrida 23963 – 1200 horas

Análise	Elemento (%)								
	C	O	Si	S	Cr	Mn	Fe	Ni	Nb
1	5,20	N.D.	0,25	N.D.	58,48	0,80	20,22	14,03	0,52
2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	11,47	N.D.	13,10	11,69	61,19
3	4,06	0,65	0,37	18,05	17,57	25,82	16,57	15,49	N.D.
4	0,49	0,79	0,93	N.D.	21,68	1,06	37,71	37,13	0,22

Tabela 4.20 – Estequiometria dos elementos analisados – Corrida 23963 – 1200 horas

Análise 01		Análise 02		Análise 03		Análise 04	
Elemento	a.t.%	Elemento	a.t.%	Elemento	a.t.%	Elemento	a.t.%
C	19,80	C	N.D.	C	14,55	C	2,18
O	N.D.	O	N.D.	O	1,75	O	2,64
Si	0,41	Si	N.D.	Si	0,57	Si	1,77
S	N.D.	S	N.D.	S	24,23	S	N.D.
Cr	51,41	Cr	16,80	Cr	14,54	Cr	22,30
Mn	0,67	Mn	N.D.	Mn	20,23	Mn	1,03
Fe	16,55	Fe	17,87	Fe	12,77	Fe	36,12
Ni	10,92	Ni	15,17	Ni	11,36	Ni	33,83
Nb	0,26	Nb	50,16	Nb	N.D.	Nb	0,13

4.3.8 – Amostra com 06 anos de utilização

Para validação dos resultados até agora discutidos, foi analisada uma amostra retirada de um forno com campanha de aproximadamente 51000 horas. Apesar de possuir o mesmo perfil para a curva de penetração de carbono em relação às amostras obtidas por simulação, uma comparação microestrutural com análise da

composição química de regiões pontuais da amostra se faz necessária para garantir a equivalência entre os resultados.

Nas figuras 4.37, 4.38 e 4.39, imagens de MEV ilustram a estrutura da amostra em questão. A figura 4.39 indica quais regiões foram utilizadas para a análise de EDS, cujos resultados estão demonstrados nas tabelas 4.21 e 4.22.

Na figura 4.37, é possível identificar regiões contendo carbonetos secundários, além da estrutura austenítica e pequenos pontos de inclusão dispersos pela matriz. Nas figuras 4.38 e 4.39, fica clara a diferença entre o tamanho dos carbonetos de cromo e de nióbio – observa-se, principalmente na figura 4.39, como o carboneto de cromo é mais “largo” e que o seu crescimento, em geral, se dá ao redor dos carbonetos de nióbio.

Figura 4.37 – 06 anos – Ampliação: 100x

Figura 4.38 – 06 anos – Ampliação: 500x

Figura 4.39 – 06 anos – Ampliação: 1000x

Os resultados obtidos nas tabelas 4.21 e 4.22 também são muito parecidos com os já discutidos anteriormente (i) as inclusões são ricas em enxofre e manganês,

(ii) existe uma queda do percentual de cromo da matriz ⁴⁶, acompanhado por um ligeiro aumento do teor de níquel, (iii) os carbonetos mais escuros possuem cromo em sua base, (iv) os carbonetos mais claros possuem nióbio.

Tabela 4.21 - Resultados obtidos por EDS – 06 Anos

Análise	Elemento (%)								
	C	O	Si	S	Cr	Mn	Fe	Ni	Nb
1	4,37	1,01	0,43	N.D.	60,56	1,25	18,83	12,81	0,37
2	8,93	1,45	0,49	N.D.	13,34	0,66	14,28	14,06	46,15
3	5,39	0,82	0,48	21,13	11,19	37,13	10,91	11,33	N.D.
4	0,33	0,81	1,46	N.D.	24,12	1,33	35,18	35,93	0,57

Tabela 4.22 – Estequiometria dos elementos analisados – 06 Anos

Análise 01		Análise 02		Análise 03		Análise 04	
Elemento	a.t.%	Elemento	a.t.%	Elemento	a.t.%	Elemento	a.t.%
C	16,62	C	35,20	C	18,28	C	1,47
O	2,88	O	4,29	O	2,08	O	2,71
Si	0,70	Si	0,83	Si	0,70	Si	2,79
S	N.D.	S	N.D.	S	26,84	S	N.D.
Cr	53,21	Cr	12,15	Cr	8,76	Cr	24,86
Mn	1,04	Mn	0,57	Mn	27,52	Mn	1,30
Fe	15,40	Fe	12,11	Fe	7,96	Fe	33,75
Ni	9,97	Ni	11,34	Ni	7,86	Ni	32,79
Nb	0,18	Nb	23,52	Nb	N.D.	Nb	0,33

4.3.9 – Cálculo da relação entre carbonetos

Dada a equação 42 ⁵⁵, e com os resultados obtidos nas seções anteriores, construiu-se a tabela 4.23, relacionando a proporção entre os elementos presentes nos carbonetos para, através de um método aproximado, determinar a evolução dos carbonetos da forma M_7C_3 para $M_{23}C_6$ ³⁶. Os dados servem para indicar um

coalescimento dos carbonetos e para mostrar o avanço do processo de carburização nas amostras.

Para o primeiro tipo de carboneto, esperava-se obter para a amostra virgem uma relação entre as proporções de cromo e carbono igual a 2,33. Através de análises de EDS, foi obtido o seguinte resultado: $\frac{Cr}{C} = 2,11$, resultado completamente satisfatório se for considerado que o método não é o mais indicado para análise de carbono – a melhor forma de se determinar o percentual de carbono de uma amostra é através da queima do material em um espectrômetro designado para esse tipo de análise. Dessa forma, o resultado apresenta um fator de desvio igual a 0,22 para a análise.

Tabela 4.23 – Estequiometria dos elementos analisados – Cálculo dos carbonetos

Análise Estequiométrica – Carbonetos				Valores de Referência		
Corrida	Amostra	$\frac{Cr}{C}$	$\frac{Nb}{C}$	$\frac{M_7}{C_3}$	$\frac{M_{23}}{C_6}$	$\frac{Nb}{C}$
23963 (T)	“As Cast”	2,11	1,08	2,33	3,83	1,00
23963 (T)	100 Horas	2,07	0,46	2,33	3,83	1,00
23963 (T)	300 Horas	2,31	0,55	2,33	3,83	1,00
23963 (T)	400 Horas	1,99	0,60	2,33	3,83	1,00
23963 (T)	750 Horas	2,30	0,53	2,33	3,83	1,00
23963 (T)	1200 Horas	2,60	N.D.	2,33	3,83	1,00
23963 (T)	06 Anos	3,20	0,67	2,33	3,83	1,00
17790 (AQ)	300 Horas*	3,08	1,21	2,33	3,83	1,00
17790 (AQ)	300 Horas**	2,96	1,02	2,33	3,83	1,00

* = Análise longitudinal;

** = Análise transversal;

A amostra com 100 horas de ensaio quase não apresenta variação para a relação, sendo o valor encontrado igual a 2,07. Em compensação, para o corpo de prova com 300 horas, os dados sugerem que os carbonetos de cromo começaram a coalescer e ter a sua estrutura alterada, tendo em vista os resultados discutidos na seção 4.3.3.

Ainda para as amostras com 300 horas, deve-se discutir porque ensaios conduzidos sob a mesma temperatura e com a mesma atmosfera carburizante apresentam valores diferentes para a relação entre o cromo e o carbono. Esse fato pode ser explicado de duas maneiras:

1. Em concordância com a teoria descrita anteriormente, a carburização não ocorre de maneira uniforme e igual para todas as amostras.
2. Embora o corpo de prova utilizado para ensaio mecânico possua um valor médio maior para o teor de carbono, uma variável que pode ter influenciado o tipo de carboneto encontrado durante os experimentos foi o fato de sua análise ter ocorrido na região central, visando evitar possíveis trincas ou falhas originadas pela fratura da amostra durante seu ensaio mecânico e facilitar o polimento do material, enquanto a amostra para análise química tenha sido medida em uma região muito próxima ao seu diâmetro interno (região que mais sofre os efeitos da carburização).

Outro resultado relevante para a amostra com 300 horas empregada para a determinação do perfil de carburização é a equivalência entre as relações de cromo e carbono, apesar da diferença entre os cortes (longitudinal e transversal). Isso implica que realmente não há uma direção preferencial para a penetração do carbono.

Conforme o tempo de exposição à atmosfera rica em carbono vai passando, através da tabela 4.23, observa-se que a relação entre o carbono e o cromo também vai aumentando. A amostra com 1200 horas, que apresentou os resultados mais frágeis para as propriedades mecânicas, é a que possui a proporção mais alta entre os percentuais de Cr e C.

Ainda em relação aos resultados obtidos e discutidos nos itens anteriores, observa-se que a amostra com seis anos apresenta um valor para a razão entre os dois elementos igual a 3,20. Pode-se supor, através do resultado, que o sistema de simulação utilizado acaba carburizando o material em menos tempo que o processo de pirólise em um forno em campanha. Embora esse resultado seja de forte interesse prático (pois seria necessário um tempo muito menor para que as amostras atingissem o ápice da carburização), serão necessárias mais amostras para comprovar e validar essa hipótese.

Por fim, observa-se que, para os carbonetos de nióbio, não existe um padrão para a razão entre o percentual de nióbio e carbono quando adotada a aproximação utilizada para o cromo. Como a análise de EDS apresenta uma incerteza para

definição dos valores de carbono – neste caso, o percentual de carbono é maior (sendo 1:1, ou seja, $\frac{Nb}{C} = 1$), talvez esse fato tenha influenciado nos resultados para o cálculo estequiométrico do carboneto do tipo NbC.

4.4 – Análise microestrutural – Mapeamento por EDS

Amostras foram submetidas à análise de mapeamento por EDS, visando finalizar a análise estrutural do material após o início do processo de carburização. Neste trabalho, serão apresentadas as amostras brutas de fundição, 300 horas de simulação (corridas 23963 e 17790 – corte transversal), 750 horas, 1200 horas e 06 anos de trabalho.

Durante o ensaio de raios-x, foram analisados os seguintes elementos: Fe, C, Cr, Nb e Ni. Todos os ensaios foram realizados em uma região central das amostras com aplicação de 2000 vezes.

4.4.1 – Análise microestrutural – Mapeamento por EDS – Corrida 23963 – Bruta de fundição

A primeira amostra a ser analisada foi a bruta de fundição, cuja região a ser estudada está ilustrada na figura 4.40. Na região em questão, pode-se notar a ausência de carbonetos secundários, propriedade típica do material HP mod., além da presença de carbonetos de cromo e nióbio formando a estrutura de espinha de peixe ou escrita chinesa, como são normalmente conhecidas.

Para o material virgem, percebe-se que a densidade de carbonetos de cromo é bem maior que a de nióbio – fato já esperado se for levada em conta a composição química do material, com 25% em peso de cromo contra 1,0% em medida de nióbio.

Ainda na figura 4.40, é possível visualizar pequenos pontos de inclusão e a matriz austenítica ao fundo dos carbonetos.

Os elementos analisados para o corpo de prova estão demonstrados nas próximas figuras:

- Figura 4.41 – Análise da distribuição de Ferro através da amostra.
- Figura 4.42 – Análise da distribuição de Carbono através da amostra.
- Figura 4.43 – Análise da distribuição de Cromo através da amostra.
- Figura 4.44 – Análise da distribuição de Nióbio através da amostra.
- Figura 4.45 – Análise da distribuição de Níquel através da amostra.

Figura 4.40 – Corrida 23963 – Bruta de Fundição - Ampliação: 2000x

Em relação às figuras utilizadas para análise de raios-x, observa-se que as regiões mais escuras são as que apresentam ausência do elemento em questão.

Na figura 4.41, observa-se que o ferro encontra-se, em sua maioria, distribuído pela matriz austenítica do material. Já em relação ao carbono, figura 4.42, é possível verificar que o mesmo se encontra distribuído nas regiões onde os carbonetos estão localizados.

Figura 4.41 – Corrida 23963 – Bruta de Fundição – Análise: Ferro - Ampliação: 2000x

Figura 4.42 – Corrida 23963 – Bruta de Fundição – Análise: Carbono - Ampliação: 2000x

A figura 4.43 ilustra a distribuição do cromo pela liga 25Cr35NiNb. Nota-se que esse elemento está disperso por toda a matriz, embora a sua maior concentração se encontre nas regiões em que os carbonetos estão presentes. Sobrepondo as figuras 4.43 e 4.44, é possível observar que as regiões que possuem a maior densidade de cromo são aquelas correspondentes aos carbonetos mais escuros, como já havia sido discutido nas seções anteriores.

Os pontos que estão mais escuros na figura 4.43 e que indicam a ausência de cromo são aqueles representados na figura 4.44 pelos carbonetos mais claros, ricos em nióbio e carbono.

Figura 4.43 – Corrida 23963 – Bruta de Fundição – Análise: Cromo - Ampliação: 2000x

Da análise da figura 4.44, é possível concluir que a maior parte do nióbio se encontra distribuída pelas regiões correspondentes aos carbonetos mais claros na figura 4.44, sendo que esse elemento quase não está presente na matriz austenítica do material.

Figura 4.44 – Corrida 23963 – Bruta de Fundição – Análise: Nióbio - Ampliação: 2000x

A figura 4.45 evidencia-se o efeito da ausência de afinidade química entre o níquel e o carbono, ou seja, não são formados carbonetos de níquel durante o processo de centrifugação. Os carbonetos que aparecem na figura 4.44 são isentos de níquel: este elemento se encontra distribuído apenas pela matriz da liga, exatamente como discutido durante a introdução teórica, em que foi dito que a presença de níquel dificulta a penetração de carbono no material, oferecendo, então, resistência ao processo de carburização.

Figura 4.45 – Corrida 23963 – Bruta de Fundição – Análise: Níquel - Ampliação: 2000x

4.4.2 – Análise microestrutural – Mapeamento por EDS – Corrida 23963 – 300 Horas

A próxima amostra a ser ensaiada foi retirada após 300 horas de simulação para estudo da variação das propriedades mecânicas.

Foi adotado o mesmo método de análise da amostra bruta de fundição.

Os elementos analisados para esse corpo de prova estão demonstrados nas seguintes figuras:

- Figura 4.46 – Amostra com ampliação de 2000 vezes (300 horas).

- Figura 4.47 – Análise da distribuição de Ferro através da amostra.
- Figura 4.48 – Análise da distribuição de Carbono através da amostra.
- Figura 4.49 – Análise da distribuição de Cromo através da amostra.
- Figura 4.50 – Análise da distribuição de Nióbio através da amostra.
- Figura 4.51 – Análise da distribuição de Níquel através da amostra.

Na figura 4.46 é ilustrada a estrutura do material após 300 horas de simulação em atmosfera carburizante sob 1100°C, na qual se observa um ligeiro crescimento dos carbonetos em relação à amostra bruta de fundição. Em suma, a amostra apresenta o mesmo padrão do corpo de prova bruto de fundição, exceto pelo crescimento dos carbonetos.

Figura 4.46 – Corrida 23963 – 300 horas - Ampliação: 2000x

As próximas figuras mostram o mesmo comportamento para os elementos presentes na liga 25Cr35NiNb. É possível observar, na figura 4.47, a distribuição do ferro pela matriz austenítica, enquanto que, na figura 4.48, pode-se notar que o carbono se concentra nas regiões em que os carbonetos estão presentes.

De maneira análoga, pela figura 4.49, pode-se notar que o cromo está presente em sua maior parte nos pontos indicados pelos carbonetos mais escuros na figura 4.46, embora esse elemento esteja distribuído por toda a matriz austenítica, ao contrário do nióbio, o qual, pela figura 4.50, demonstra estar concentrado apenas nas posições que indicam os carbonetos mais claros na figura 4.46. Para finalizar, o níquel novamente se encontra distribuído apenas pela matriz do material figura 4.47, não estabelecendo ligações com o carbono e, conseqüentemente, não participando da formação de carbonetos.

Figura 4.47 – Corrida 23963 – 300 horas – Análise: Ferro - Ampliação: 2000x

Figura 4.48 – Corrida 23963 – 300 horas – Análise: Carbono - Ampliação: 2000x

Figura 4.49 – Corrida 23963 – 300 horas – Análise: Cromo - Ampliação: 2000x

Figura 4.50 – Corrida 23963 – 300 horas – Análise: Nióbio - Ampliação: 2000x

Figura 4.51 – Corrida 23963 – 300 horas – Análise: Níquel - Ampliação: 2000x

4.4.3 – Análise microestrutural – Mapeamento por EDS – Corrida 17790 – 300 horas – Análise química – Corte transversal

Para efeito de comparação, a próxima amostra a ser ensaiada foi retirada após 300 horas de simulação para estudo da análise do perfil de carbono depois do processo de carburização.

Com os resultados obtidos e discutidos nas seções anteriores, espera-se que a estrutura apresentada pela corrida 17790 seja muito parecida com a encontrada para a 23963, descrita na seção anterior.

Adotou-se o mesmo método de análise da amostra bruta de fundição.

Os elementos analisados para esse corpo de prova estão ilustrados nas seguintes figuras:

- Figura 4.52 – Amostra com ampliação de 2000 vezes (300 horas – corte transversal).
- Figura 4.53 – Análise da distribuição de Ferro através da amostra.
- Figura 4.54 – Análise da distribuição de Carbono através da amostra.
- Figura 4.55 – Análise da distribuição de Cromo através da amostra.
- Figura 4.56 – Análise da distribuição de Nióbio através da amostra.
- Figura 4.57 – Análise da distribuição de Níquel através da amostra.

A figura 4.52 ilustra a estrutura do material após 300 horas de simulação em atmosfera carburizante sob 1100°C. Observa-se um ligeiro coalescimento dos carbonetos em relação à amostra bruta de fundição e o surgimento de carbonetos secundários, o que indica o início do processo de carburização.

Os resultados apresentados pela corrida 17790 são muito parecidos com os discutidos na seção anterior (corrida 23963 – 300 horas de ensaio de carburização), fato que já era esperado se for levado em conta que todos os parâmetros dos experimentos foram mantidos constantes.

Dessa forma, sendo conhecido o fato de que a carburização não ocorre de maneira igual para todas as amostras, a única diferença que poderia ser encontrada entre estas as amostras seria a quantidade do teor de carbono que ingressou no material. Com os resultados obtidos para o perfil de penetração de carbono, com as análises de EDS e pelas figuras que serão apresentadas a seguir, esta hipótese pode ser validada.

Novamente, observam-se os mesmos padrões descritos nos itens anteriores: a presença de cromo em toda a matriz, mas com predominância nas regiões contendo os carbonetos mais escuros na figura 4.52, a presença de nióbio apenas nos pontos onde são encontrados os carbonetos mais claros, a presença de ferro por toda a amostra e a falta de afinidade entre o níquel e o carbono, onde não é encontrado nenhum carboneto contendo níquel como elemento principal em sua estrutura.

Figura 4.52 – Corrida 17790 – 300 horas (A.Q. – Transversal) - Ampliação: 2000x

Figura 4.53 – Corrida 17790 – 300 horas (A.Q. – Transversal) – Análise: Ferro - Ampliação: 2000x

Figura 4.54 – Corrida 17790 – 300 horas (A.Q. – Transversal) – Análise: Carbono - Ampliação: 2000x

Figura 4.55 – Corrida 17790 – 300 horas (A.Q. – Transversal) – Análise: Cromo - Ampliação: 2000x

Figura 4.56 – Corrida 17790 – 300 horas (A.Q. – Transversal) – Análise: Nióbio - Ampliação: 2000x

Figura 4.57 – Corrida 17790 – 300 horas (A.Q. – Transversal) – Análise: Níquel - Ampliação: 2000x

4.4.4 – Análise microestrutural – Mapeamento por EDS – Corrida 23963 – 750 horas

Para a amostra com 750 horas, foi adotado o mesmo método de análise da amostra bruta de fundição para garantir a reprodutibilidade dos ensaios e uma maior confiança para os resultados obtidos. Os elementos analisados para esse corpo de prova estão demonstrados nas seguintes figuras:

- Figura 4.58 – Amostra com ampliação de 2000 vezes (750 horas).
- Figura 4.59 – Análise da distribuição de Ferro através da amostra.

- Figura 4.60 – Análise da distribuição de Carbono através da amostra.
- Figura 4.61 – Análise da distribuição de Cromo através da amostra.
- Figura 4.62 – Análise da distribuição de Nióbio através da amostra.
- Figura 4.63 – Análise da distribuição de Níquel através da amostra.

A figura 4.58 permite observar que a amostra com 750 possui uma maior quantidade de carbonetos secundários em relação aos corpos de prova estudados anteriormente. Também é possível verificar o coalescimento dos carbonetos de cromo e a presença de carbonetos de nióbio dispersos pela matriz.

Figura 4.58 – Corrida 23963 – 750 horas - Ampliação: 2000x

Figura 4.59 – Corrida 23963 – 750 Horas – Análise: Ferro - Ampliação: 2000x

Pela figura 4.59, fica evidente a distribuição de ferro pela liga HP mod., sendo que, nas regiões onde se encontram os carbonetos, esse elemento está ausente. Em compensação, através da figura 4.60, fica clara a presença de cromo por toda a extensão da amostra, exceto nos pontos caracterizados pelos carbonetos de nióbio, os quais se encontram concentrados apenas nas pequenas regiões mais claras (figuras 4.58 e 4.62).

Por fim, com o auxílio da figura 4.63, novamente é possível comprovar que todo o níquel presente na amostra se encontra distribuído pela matriz austenítica, sendo sua presença quase imperceptível nos carbonetos.

Figura 4.60 – Corrida 23963 – 750 horas – Análise: Carbono - Ampliação: 2000x

Figura 4.61 – Corrida 23963 – 750 horas – Análise: Cromo - Ampliação: 2000x

Figura 4.62 – Corrida 23963 – 750 horas – Análise: Nióbio - Ampliação: 2000x

Figura 4.63 – Corrida 23963 – 750 horas – Análise: Níquel - Ampliação: 2000x

4.4.5 – Análise microestrutural – Mapeamento por EDS – Corrida 23963 – 1200 horas

A última amostra resultante de simulações laboratoriais a ser analisada por mapeamento de EDS foi obtida após 1200 horas de ensaio sob uma temperatura de 1100°C.

Mantendo-se constantes os parâmetros de ensaio, os resultados obtidos para os principais elementos analisados estão demonstrados nas seguintes figuras:

- Figura 4.64 – Amostra com ampliação de 2000 vezes (300 horas).

- Figura 4.65 – Análise da distribuição de Ferro através da amostra.
- Figura 4.66 – Análise da distribuição de Carbono através da amostra.
- Figura 4.67 – Análise da distribuição de Cromo através da amostra.
- Figura 4.68 – Análise da distribuição de Nióbio através da amostra.
- Figura 4.69 – Análise da distribuição de Níquel através da amostra.

A partir da figura 4.64, é possível observar a presença de carbonetos secundários distribuídos pela matriz, além de carbonetos de cromo coalescidos, carbonetos de nióbio e pequenos pontos de inclusão.

Os resultados obtidos nesta seção comprovam os já discutidos nos itens anteriores, nos quais todas as análises se mostraram compatíveis com o que se era esperado para cada elemento de composição da liga HP mod..

Figura 4.64 – Corrida 23963 – 1200 horas - Ampliação: 2000x

Figura 4.65 – Corrida 23963 – 1200 horas – Análise: Ferro - Ampliação: 2000x

Figura 4.66 – Corrida 23963 – 1200 horas – Análise: Carbono - Ampliação: 2000x

Figura 4.67 – Corrida 23963 – 1200 horas – Análise: Cromo - Ampliação: 2000x

Na figura 4.67, principalmente no canto inferior direito, é possível observar que os pequenos carbonetos escuros (secundários) que aparecem na figura 96 também são compostos principalmente por cromo e possuem uma estrutura bem próxima aos primários.

Figura 4.68 – Corrida 23963 – 1200 horas – Análise: Nióbio - Ampliação: 2000x

Figura 4.69 – Corrida 23963 – 1200 horas – Análise: Níquel - Ampliação: 2000x

A última amostra finalizou o trabalho de determinação da estrutura da liga HP mod. carburizada por simulação em laboratório.

Novamente, embora todos os resultados apresentassem valores dentro dos padrões esperados através de modelos teóricos e concordassem entre si sem que resultados discrepantes fossem obtidos, uma amostra oriunda de um forno em campanha foi analisada para validar completamente os ensaios anteriores.

Os resultados obtidos para esse caso especial estão descritos na próxima seção.

4.4.6 – Análise microestrutural – Mapeamento por EDS – 51000 horas

A última amostra a ser analisada por raios-x foi obtida após seis anos de uso em um complexo petroquímico.

Mantendo-se constantes os parâmetros de ensaio, os resultados obtidos para os principais elementos analisados estão demonstrados nas seguintes figuras:

- Figura 4.70 – Amostra com ampliação de 2000 vezes (06 anos).
- Figura 4.71 – Análise da distribuição de Ferro através da amostra.
- Figura 4.72 – Análise da distribuição de Carbono através da amostra.
- Figura 4.73 – Análise da distribuição de Cromo através da amostra.
- Figura 4.74 – Análise da distribuição de Nióbio através da amostra.
- Figura 4.74 – Análise da distribuição de Níquel através da amostra.

A figura 4.70 mostra com detalhes um carboneto de cromo coalescido (1), próximo a carbonetos de nióbio (2) e a um pequeno ponto de inclusão (3). Nesta etapa do trabalho, espera-se comprovar que os carbonetos mais escuros presentes nesta região da amostra possuem a mesma composição daqueles que já foram discutidos anteriormente. O mesmo é esperado para os carbonetos de nióbio, com coloração mais clara, e para a matriz do material.

Na figura 4.71, pode-se observar que a distribuição de ferro é muito parecida com a das amostras obtidas em laboratório. Observa-se que esse elemento se encontra distribuído pela matriz austenítica e a sua presença nos carbonetos é quase imperceptível. Em relação ao carbono, figura 4.72, nota-se que o mesmo se encontra espalhado pelas regiões onde os carbonetos (claros e escuros) estão presentes.

Pela figura 4.73, fica comprovado que a maior densidade de cromo se encontra nos pontos onde estão os carbonetos mais escuros, embora esse elemento esteja disperso por todo o material, exceto nos locais em que se encontram os carbonetos de nióbio, os quais podem ser melhor visualizados na figura 4.74. Ainda na figura 4.74, fica claro que a maior concentração de nióbio está localizada exatamente na região

dos carbonetos desse elemento, sendo que a sua distribuição pela matriz é quase nula, da mesma forma que ocorreu com as amostras obtidas em laboratório.

Para finalizar, a figura 4.75 ilustra a distribuição do níquel pela amostra. Novamente, não é possível observar a presença de níquel nas regiões em que se encontram os carbonetos, o que indica que esses elementos não possuem afinidade e não reagem entre si – fato já discutido no modelo teórico e comprovado pelos resultados apresentados pelas amostras obtidas em laboratório. Fica, então, comprovado que uma das funções do níquel na liga é dificultar a penetração de carbono e evitar que ocorram danos resultantes da carburização após o início da utilização do material sob alta temperatura e em atmosfera carburizante.

Figura 4.70 – 51000 horas (06 Anos) - Ampliação: 2000x

Figura 4.71 – 51000 horas (06 Anos) – Análise: Ferro - Ampliação: 2000x

Figura 4.72 – 51000 horas (06 Anos) – Análise: Carbono - Ampliação: 2000x

Figura 4.73 – 51000 horas (06 Anos) – Análise: Cromo - Ampliação: 2000x

Figura 4.74 – 51000 horas (06 Anos) – Análise: Nióbio - Ampliação: 2000x

Figura 4.75 – 51000 horas (06 Anos) – Análise: Níquel - Ampliação: 2000x

4.5 – Formação de Cr_2O_3 e SiO_2

Para finalizar os estudos sobre carburização, serão agora apresentadas duas figuras para demonstrar a formação da camada passiva de óxido na superfície interna dos tubos utilizados para confecção dos fornos de pirólise.

Nas figuras 108 e 109, têm-se micrografias que correspondem à superfície interna da amostra com 06 anos de trabalho. Nota-se claramente a presença de uma camada mais escura, bem próxima à superfície do material, cuja composição consiste basicamente em um composto formado por silício, oxigênio e cromo, como já discutido anteriormente.

Figura 4.76 – 06 Anos – Análise: Formação da camada de óxido - Ampliação: 180x

Também é possível observar a ausência de carbonetos de cromo logo após a camada de óxido. Como já explicado anteriormente, o cromo presente na matriz migrou para a superfície interna para a formação de Cr_2O_3 , além da presença de SiO_2 . Com isso, o carbono que se encontrava na superfície interna acabou reagindo com o oxigênio da atmosfera, resultando em CO e CO_2 e, dessa forma, através de um processo de descarbonetação, o teor deste elemento acabou diminuindo na região próxima a interface gás-tubo. Em contrapartida, o carbono que, por um processo de difusão, penetrou através da superfície interna dos tubos de aço inox, acabou migrando para a região ligeiramente mais próxima a região empobrecida em cromo buscando a formação e posterior coalescimento dos carbonetos.

Na região próxima à superfície do material, observam-se pequenos pontos brancos constituídos basicamente por nióbio. Fica claro a partir das figuras 4.76 e 4.77, que esta parte do material não apresenta mais a estrutura austenítica presente na liga HP mod., sendo apenas um composto formado em sua maior parte por níquel e ferro, contendo ainda outros elementos que estão presentes na matriz, mas em menor quantidade.

Figura 4.77 – 06 Anos – Análise: Formação da camada de óxido - Ampliação: 180x

Ainda em relação às figuras anteriores, observa-se a não homogeneidade da camada de óxido, em que se pode notar que ela é mais espessa em certas regiões, enquanto que em outras quase não aparece. Isso se deve às imperfeições geradas na superfície interna do tubo após consecutivos decoques e variações térmicas ao longo dos tubos, as quais resultam em dilatações e contrações que podem induzir trincas ou falhas no material, em que todos os efeitos contribuem para a destruição da camada de óxido que protege o material contra a carburização e permite a penetração de carbono através da superfície interna do material.³⁸

4.6 - Variação da magnetização em função do tempo de carburização

Ensaio com corpos de prova carburizados em laboratório e espécimes oriundas de um forno em campanha foram analisados na forma de cavaco através de um processo de usinagem a frio.

O cavaco, sempre retirado com a mesma profundidade de passe (0,75mm), foi separado em pequenas porções com aproximadamente 15 mg e suas massas foram

medidas na ausência e na presença de um campo magnético, conforme descrito na seção 3.4.

O passe de 0,75mm foi escolhido para evitar que regiões sem a presença de carbonetos (logo após a camada passiva de óxido) fossem analisadas, uma vez que o fator que determina a magnetização do material em estudo são os carbonetos formados após o início do processo de carburização.

O objetivo nessa parte do trabalho era obter uma relação entre a carburização e a magnetização da amostra, tendo em vista que amostras com o material 25Cr35NiNb virgem não apresentam propriedades ferromagnéticas a temperatura ambiente.

4.6.1 – Amostra com 400 horas de carburização via sólida

A primeira amostra a ser analisada foi retirada do forno elétrico com atmosfera rica em carbono após 400 horas de ensaio.

Os resultados obtidos estão demonstrados na tabela 4.24.

Tabela 4.24 – Variação da magnetização em função da profundidade de penetração de carbono – Amostra com 400 horas de ensaio.

Amostra: 400 horas - Profundidade de penetração: 0,75mm			
Análise	Unidade de massa (mg $\pm$ 0,05)		
	Ausência de campo magnético	Presença de campo magnético	Variação (%)
1	16,94	17,15	1,22
2	17,25	17,42	1,01
3	17,26	17,42	0,91
Média	17,15	17,33	1,00
Desvio Padrão			0,16

Observa-se, pelos resultados obtidos, que o material começa a apresentar propriedades ferromagnéticas a temperatura ambiente, fato que não acontecia

quando amostras virgens eram testadas. Também se destaca nesta análise uma flutuação, mesmo que pequena, na variação das massas calculada através da equação 43.

$$Variação (\%) = \left(\frac{m_i - m_0}{m_0} \right) \% \quad (43)$$

4.6.2 – Amostra com 500 horas de carburização via sólida

Uma amostra com 500 horas de ensaio em atmosfera carburizante foi analisada com a mesma metodologia para cálculo de variação de massa na presença de um campo magnético. Os resultados estão descritos na tabela 4.25.

Tabela 4.25 – Variação da magnetização em função da profundidade de penetração de carbono – Amostra com 500 horas de ensaio.

Amostra: 500 Horas - Profundidade de penetração: 0,75mm			
Análise	Unidade de massa (mg ± 0,05)		
	Ausência de campo magnético	Presença de campo magnético	Variação (%)
1	14,83	14,98	1,01
2	14,71	14,86	1,02
3	15,04	15,20	1,06
Média	14,86	15,01	1,03
Desv. Pad. *	0,03		

* Desv. Pad. = Desvio Padrão.

Os resultados deste ensaio foram muito parecidos com os obtidos para a amostra com 400 horas, o que indica um nível muito semelhante de carburização para as duas amostras. Também é possível observar que quase não há diferença entre as variações de massa após a aplicação do campo magnético, o que mostra uma homogeneidade no perfil de carburização da amostra.

4.6.3 – Amostra com 1200 horas de carburização via sólida

Uma amostra com 1200 horas de ensaio também foi analisada pelo método de variação de massa com aplicação de um campo magnético, cujos resultados obtidos podem ser visualizados na tabela 4.26.

Tabela 4.26 – Variação da magnetização em função da profundidade de penetração de carbono – Amostra com 1200 horas de ensaio.

Amostra: 1200 Horas - Profundidade de penetração: 0,75mm			
Análise	Unidade de massa (mg $\pm$ 0,05)		
	Ausência de campo magnético	Presença de campo magnético	Variação (%)
1	14,60	15,85	8,56
2	15,15	15,58	2,84
3	15,33	16,77	9,39
Média	15,03	16,07	6,93
Desv. Pad.			3,57

Em comparação com os resultados obtidos nos itens 4.6.1 e 4.6.2, as amostras com 1200 horas apresentaram uma maior variação de massa quando submetidas à força de um campo magnético externo. Isso significa que o material apresenta uma maior magnetização que as outras duas amostras.

Com os resultados apresentados nas seções 4.1, 4.2, 4.3.5, 4.3.8 e 4.3.9, em que foi demonstrado que com o aumento do tempo de exposição à atmosfera rica em grafite, maior é o teor de carburização da amostra, e, com os dados apresentados nas tabelas 4.24, 4.25 e 4.26, onde a resposta ao campo magnético aplicado foi maior para as amostras com maior tempo de ensaio, pode-se concluir que a magnetização é proporcional ao nível de carburização do material.

Ainda em relação à amostra com 1200 horas, é evidente a forma como a carburização ocorre de maneira não homogênea através da amostra. Nota-se, na tabela 4.26, que, para o mesmo local de retirada de cavaco, o material responde com diferentes intensidades ao mesmo campo aplicado.

4.6.4 – Amostra com 51000 horas (06 anos) de carburização via sólida

Para validar os resultados obtidos nas seções anteriores, uma amostra com 51000 horas (equivalente a seis anos de trabalho) retirada de um forno em campanha também teve a sua massa analisada na presença de um campo magnético aplicado. Os resultados estão demonstrados na tabela 4.27.

Tabela 4.27 – Variação da magnetização em função da profundidade de penetração de carbono – Amostra com 51000 horas de ensaio.

Amostra: 51.000 Horas - Profundidade de penetração: 0,75mm			
Análise	Unidade de massa (mg $\pm$ 0,05)		
	Ausência de campo magnético	Presença de campo magnético	Variação (%)
1	15,03	23,75	58,02
2	15,62	19,09	22,22
3	15,61	21,55	38,05
4	12,73	17,01	33,62
5	8,99	11,79	31,15
6	15,04	20,19	34,24
7	15,56	19,82	27,38
8	4,91	6,42	30,75
Média	12,94	17,45	34,43
Desv. Pad.			10,65

Tabela 4.28 – Variação da magnetização – Valores médios obtidos.

Variação da massa em função do campo magnético aplicado			
Amostra	Unidade de massa (mg $\pm$ 0,05)		Variação (%)
	Ausência de campo magnético	Presença de campo magnético	
400 Horas	17,15	17,33	1,00
500 Horas	14,86	15,01	1,03
1200 Horas	15,03	16,07	6,93
51000 Horas	12,94	17,45	34,43

Como esperado, sendo essa amostra mais carburizada que as outras analisadas, observa-se, pelas tabelas 4.27 e 4.28, que a variação de massa na presença de um campo magnético aplicado aumentou em relação às amostras anteriores e, de forma idêntica ao que aconteceu ao corpo de prova com 1200 horas, a intensidade da resposta ao campo não foi constante – indicando que algumas partes do cavaco estavam mais carburizadas que outras.

5 – Conclusões e propostas futuras de trabalho

Os ensaios acelerados de carburização via sólida se mostraram válidos para realização de análises qualitativas e quantitativas das alterações sofridas pelo material HP mod. (E2535Nb) durante o processo de penetração de carbono em alta temperatura.

Medidas pontuais do teor de carbono comprovaram que o percentual deste elemento apresenta uma dependência em relação ao local de análise quando o material se encontra carburizado, apresentando maiores valores em locais próximos à sua superfície interna e se aproximando de uma estabilização perto da superfície externa das amostras.

Utilizando técnicas de metalografia, pôde-se comprovar que o aumento do teor de carbono era acompanhado por uma mudança na microestrutura do material. Os carbonetos iniciais presentes na liga HP mod. coalesciam com o aumento do tempo de ensaio, e, a sua forma original, M_7C_3 , era alterada para $M_{23}C_6$. Também foi possível observar um aumento na magnetização do aço em questão – propriedade inexistente no 25Cr35NiNb bruto de fundição.

Com os resultados obtidos, foi possível comprovar o surgimento de uma camada de óxido na superfície interna dos tubos e na superfície externa dos corpos de prova. De maneira semelhante às serpentinas dos fornos de nafta, ou etano, essa camada era constituída basicamente por SiO_2 e Cr_2O_3 , sendo que o Si e o Cr foram fornecidos pelo próprio material em estudo e o oxigênio foi fornecido pelo ambiente. Imediatamente após essa camada, era visível uma região empobrecida em cromo, com teores mais elevados de níquel e ferro do que os encontrados na matriz austenítica do material.

Mapeamentos de raios-x demonstraram resultados esperados para a estrutura da liga utilizada: o ferro se encontrava distribuído pela matriz, enquanto o cromo e o nióbio reagiram com o carbono e formaram carbonetos nos contornos dos grãos. Também evidenciou-se a presença de pequenas inclusões, ricas em enxofre e contendo também silício, distribuídas pela matriz.

O aumento do teor de carbono, aliado à alta temperatura dos fornos, contribuem para a degradação do material, sendo que suas propriedades mecânicas são afetadas pela variação microestrutural causada pela carburização. Com o ingresso do carbono, a liga metálica vai se tornando mais frágil, menos dúctil e mais susceptível a trincas e fraturas. Ensaio laboratoriais comprovaram que, com o aumento do tempo de exposição dos corpos de prova à atmosfera carburizante, sob uma temperatura constante de 1100°C, menores foram os valores encontrados para

as suas propriedades mecânicas (Limite de Resistência, Limite de Escoamento e Alongamento).

As variações apresentadas pelas amostras nos valores médios do teor de carbono após o término dos ensaios e a flutuação dos níveis de magnetização demonstram que o fenômeno de carburização não ocorre de forma homogênea no material. Regiões oriundas do mesmo corpo de prova e com a mesma profundidade de ensaio apresentaram diferentes resultados quando submetidos a campos magnéticos externos.

As comparações realizadas entre as amostras obtidas por simulação de carburização via sólida e seções de tubos oriundos de fornos de nafta em campanha se mostraram equivalentes e satisfatórias, seguindo os mesmos padrões de carburização - aumento do teor de carbono através de sua superfície interna, alteração da estrutura apresentada pelos carbonetos primários, surgimento de carbonetos secundários, crescimento de uma camada de óxido seguida por uma região empobrecida de cromo e a apresentação de características magnéticas na camada carburizada do material.

Como proposta futura de trabalho, tem-se a ideia de uma análise mais profunda das propriedades magnéticas apresentadas pela liga HP mod. após o início do processo de carburização, visando o desenvolvimento de métodos não destrutivos, em temperatura ambiente, para avaliação do teor de carbono dos tubos constituintes dos fornos de pirólise. Com o intuito de aproximar ainda mais os resultados obtidos as condições reais de um forno, há também o objetivo do desenvolvimento de um equipamento de simulação de carburização via gasosa, reproduzindo então, em menor escala, o funcionamento de um forno de um polo petroquímico.

Por fim, ainda visando a aproximação dos ensaios laboratoriais as situações de trabalho das serpentinas, existe a meta de se iniciar uma bateria de ensaios de tração a quente de corpos de prova carburizados, buscando a determinação das propriedades mecânicas dos tubos durante o seu funcionamento.

Referências

- 1 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.

- 2 SILVA, I. C.; BRUNO, A. C. O.; REBELLO, J. M. A.; DA SILVA, R. S.; SILVEIRA, T. F. da. Characterization of carburization of hp steels by nondestructive magnetic test, **NDT&E International**, v. 39, p. 569-577, 2006.

- 3 Grabke, H. J. **Carburization** – a high temperature corrosion phenomenon. St. Louis, MO : Material Technology Institute of the Chemical Process Industries, c1998.(MTI Publications, v. 52).

- 4 SZAKÁLOS, P. **Mechanisms of metal dusting**. 2004, 88 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Division of Corrosion Science, Royal Institute of Technology, Stockholm, 2004.

- 5 RODRIGUEZ, G. B. **Dinâmica e controle de um forno de pirólise de etano**. 2003, 165 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

- 6 CHAUVEL, A.; LEFEBVRE, G. **Petrochemical process**. Gulf Publishing CO, 1986. v.1

- 7 ZDONIK, S. B.; GREEN, E. J.; HALLEE, L. P. Ethylene worldwide. **The Oil and Gas Journal**, v. 65, n.28, p. 192-196, 1967.

- 8 SILVEIRA, T. L. **Análise do estado de dano acumulado na ligação entre os tubos T3/T4 e T10 do passe 3 removida em janeiro de 2003**. São Paulo: Tito Silveira Engenharia e Consultoria Ltda., 2003. Relatório conclusivo TSEC 4-03-3.

- 9 ZDONIK, S. B.; GREEN, E. J.; HALLEE, L. P. Ethylene Worldwide. **The Oil and Gas Journal**, v. 65, n.34, p. 86-89, 1967.

- 10 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, 2006.

11 PICCIOTTI, M. New ethylene technologies developed, but steam cracking remains king. **The Oil and Gas Journal**, v. 95, n. 25, p. 53-58, 1998.

12 FRANCESCHETTI, G. **Princípios do processo dos fornos de pirólise**: uma visão para não especialistas. Porto Alegre: CARBUCOAT, 2004.

13 ZDONIK, S. B.; GREEN, E. J.; HALLEE, L. P. Ethylene worldwide. **The Oil and Gas Journal**, v. 67, p. 220-222, 1969.

14 ZDONIK, S. B.; GREEN, E. J.; HALLEE, L. P. Ethylene worldwide. **The Oil and Gas Journal**, v. 67, p. 96-101, 1969.

15 GRABKE, H. J.; Schütze, M. **Corrosion by carbon and nitrogen**. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2007.

16 CONFERENCIA DE TECNOLOGIA DE EQUIPAMENTOS, 6., 2002, Salvador, Carburização de ligas resistentes ao calor em atmosfera composta por hidrogênio e metano. **Proceedings** ...Salvador: COTEQ, 2002. 13 p.

17 SILVEIRA, T. F. Carburização em tubos de aço inoxidável austenítico da família hp fundidos por centrifugação. **NDT&E International**, Rio de Janeiro, v.39, p. 569-577, 2006.

18 SILVA, I. C.; SILVA, L. L.; SILVA, R. S., REBELLO, J. M. A.; BRUNO, A. C. Carburization of ethylene pyrolysis tubes determined by magnetic measurements and genetic algorithm. **Scripta Materialia**, v. 56, n. 4, p. 317-320, 2007.

19 CHAMBERS, L. E.; POTTER, W. S. Design ethylene furnaces. **Hydrocarbon Processing**, v. 53, n. 1, p. 121-126, 1974.

20 SILVEIRA, T. L. **Acompanhamento da vida útil das serpentinas de pirólise fabricadas pela Engemasa para os fornos de nafta**. São Paulo: Tito Silveira Engenharia e Consultoria Ltda., 2002. Relatório Técnico TSEC 9-99-4 Fase III.

21 SOUZA FILHO, C. D. **Acompanhamento do tempo de vida útil de um forno de pirólise**. São Carlos: Engemasa Engenharia e Materiais Ltda., 2010. Relatório Técnico 001/2010.

22 CALLISTER, W. D. Jr. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**, Rio de Janeiro: LTC, 2007.

23 RIBEIRO, E. A. A. G. **Efeitos do nióbio, titânio e tungstênio sobre a resistência à fluência e resistência à carburização da liga 25Cr-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.

24 MONOBE, L. S. **Caracterização do envelhecimento da liga 20Cr32Ni+Nb fundida por centrifugação e de seu efeito sobre o comportamento mecânico a frio**. 2007. 139 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

25 REITZ, J. R.; MILFORD, F. J.; CHRISTY, R. W. **Fundamentos da teoria eletromagnética**. 3 ed. São Paulo: Editora Campus, 1982.

26 HALLIDAY, D.; WALKER, J.; **Fundamentos de física: eletromagnetismo**. 8 ed. Rio de Janeiro: Ed. LTC, 2009. v. 3

27 ATKINS, P. **Princípios de química**. Porto Alegre: Ed: Bookman, 2001.

28 NUSSENZVEIG, H. M.; **Curso de física básica 3: eletromagnetismo**. São Paulo: EdgardBlücher Ltda., 1997.

29 RODRÍGUEZ, J.; HARO, S.; VELASCO, A.; COLÁS, R. A metallographic study of aging in a cast heat-resisting alloy. **Materials Characterization**, v. 45, n. 1, p. 25-32, 2000.

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

31 GUAN, K.; XU, H.; WANG, Z. Analysis of failed ethylene cracking tubes. **Engineering failure analysis**, v. 12, p. 420 – 431, 2005.

32 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.

33 Grabke, H. J. Carburization, carbide formation, metal dusting, coking. Disponível em: <<http://mit.imt.si/Revija/izvodi/mit026/grabke.pdf>>. Acesso em: 27. Jul. 2012.

34 PARKS, S. B.; SCHILLMOLLER, C. M. Use alloys to improve ethylene production. *Hydrocarbon Processing*, 1996.

35 LIU, C. J.; CHEN, Y. Variations of the microstructure and mechanical properties of HP40Nb hydrogen reformer tube with time at elevated temperature. **Materials and Design**, v. 32, p. 2507-2512, 2011.

36 Wang, F.; NORTHWOOD, D. O. The effect of carbon content on the microstructure of an experimental heat-resistant steel. **Materials Characterization**, v. 31, n. 1 p. 3 – 10, 1993.

37 NIAEI, A.; TOWFIGHI, J.; SADRAMELI, S. M.; KARIMZADEH, R. The combined simulation of heat transfer and pyrolysis reactions in a industrial cracking furnaces. **Applied Thermal Engineering**, v. 24, n. 14-15, p. 2251 – 2265, 2004.

38 RAY, A. K.; SINHA, S. K.; TIWARI, Y. N.; SWAMINATHAN, J.; DAS, G.; CHAUDHURI, S.; SINGH, R. Analysis of failed reformer tubes. **Engineering Failure Analysis**, v. 10, n. 3, p. 351 – 362, 2003.

39 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.

40 CAI, H.; KRZYWICKI, A.; OBALLA, M. C. Coke formation in steam crackers for ethylene production. **Chemical Engineering and Processing**, v. 41, p. 199 – 214, 2002.

41 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.

42 ZENG, Z.; NATESAN, K. Control of metal dusting corrosion in Ni-based alloys. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, p. 3640 – 3647, 2007.

43 MAY, I. L.; SILVEIRA, T. L.; VIANNA, C. H. Criteria for the evaluation of damage and remaining life in reformer furnace tubes. **International Journal Pressure Vessels & Piping**, v. 66, p. 233-241, 1996.

44 CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS, 2, 2003, Rio de Janeiro. Microestrutura de aços HP modificados com ítrio usados em colunas de fornos de reforma a vapor d'água. **Proceedings** ... Rio de Janeiro: UFRJ, 2003. 6 p.

45 CONFERÊNCIA INTERNACIONAL SOBRE TECNOLOGIA DE EQUIPAMENTOS, 9, 2007, Salvador. Método não destrutivo para caracterizar níveis de carburização nos tubos de radiação de forno de pirólise. **Proceedings**... Salvador: COTEQ, 2007. 10 p.

46 CONFERÊNCIA INTERNACIONAL SOBRE TECNOLOGIA DE EQUIPAMENTOS, 6, 2002, Salvador. Microestrutura de tubos de fornos de pirólise desativados após 91000 horas de operação. **Proceedings** ... Salvador: COTEQ, 2002. 13 p.

47 AMORIM, M. F. **Modelação de tubos para fornos de pirólise**. 2001. 126 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2001.

48 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.

49 TAVARES, R. B. M. **Estudo da adição de ítrio em tubos de aço HP centrifugado**. 2000. 109 f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2000.

50 UL-HAMID, A.; TAWANCY, H. M.; MOHAMMED, A. I.; ABBAS, N. M.; Failure analysis of furnace radiant tubes exposed to excessive temperature. **Engineering Failure Analysis**, v. 13, p 1005 – 1021, 2006.

51 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.

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

53 SWAMINATHAN, J.; SINGH, R.; GUNJAN, M. K.; CHATTORAJ, I. Failure analysis of air pré-heater tubes of a petrochemicals plant. **Engineering failure analysis**, v. 16, n. 7, p. 2371 – 2381, 2009.

54 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.

55 American Society for Metals International. Handbook Committee 8 ed. Metals Park: Asm, 1988. v. 3