

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA**

**ESTUDO DA PRECIPITAÇÃO DE CARBONETOS E DA FASE
SIGMA NO AÇO INOXIDÁVEL TIPO AISI 446 SOB
CONDIÇÕES DE TRABALHO EM FORNO DE RADIAÇÃO**

Autor: **Adilson Antoninho Guimarães**
Orientador: **Prof. Dr. Paulo Roberto Mei**

12/2002

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**ESTUDO DA PRECIPITAÇÃO DE CARBONETOS E DA FASE
SIGMA NO AÇO INOXIDÁVEL TIPO AISI 446 SOB
CONDIÇÕES DE TRABALHO EM FORNO DE RADIAÇÃO**

Autor: Adilson Antoninho Guimarães
Orientador: Prof. Dr. Paulo Roberto Mei

Curso: Engenharia Mecânica
Área de Concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Tese de doutorado apresentada à Comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Campinas, 2002
SP. – Brasil

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

UNIDADE	CE
Nº CHAMADA	
T/UNICAMP	
G947e	
V	EX
TOMBO BC/	53511
PROC.	124/03
C	☐
D	☒
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	30/04/03
Nº CPD	

CM001B2601-6

Bib. 294042

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

G947e

Guimarães, Adilson Antoninho

Estudo da precipitação de carbonetos e da fase sigma no aço inoxidável tipo AISI 446 sob condições de trabalho em forno de radiação / Adilson Antoninho Guimarães. -- Campinas, SP: [s.n.], 2002.

Orientador: Paulo Roberto Mei.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Aço inoxidável. 2. Carbonetos. 3. Aço - Metalografia. 4. Aço - Metalurgia. 5. Aço - Tratamento térmico. 6. Raios x - Difração. 7. Microscópio eletrônico. I. Mei, Paulo Roberto. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

TESE DE DOUTORADO

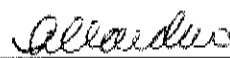
Autor: **Adilson Antoninho Guimarães**
Orientador: **Prof. Dr. Paulo Roberto Mei**



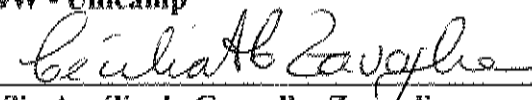
Prof. Dr. Paulo Roberto Mei, Presidente
Faculdade de Engenharia Mecânica - Unicamp



Prof. Dr. Alain Jean Isoré
Instituição: IEA



Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso
Instituição: IFGW - Unicamp



Profa. Dra. Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia
Instituição: FEM - Unicamp



Prof. Dr. Rezende Gomes dos Santos
Instituição: FEM - Unicamp

2022.5492

Campinas, 16 de dezembro de 2002.

À minha esposa, Edielce
E aos meus filhos, Aron, Alexandre e Aline

Agradecimentos:

O autor agradece a todos aqueles que de maneira direta ou indireta participaram da realização deste trabalho, e especialmente:

Ao professor Dr. Paulo Roberto Mei pela orientação, discussões, e incentivo para a conclusão desta tese.

À Petrobrás S.A., em especial ao Engenheiro Edson J.J.Souza, pelo suporte financeiro, fornecimento das amostras, das informações operacionais do forno de radiação e dos materiais objeto deste trabalho. À Villares Metals S.A., em especial aos Engenheiros Edson Mendes Vieira e Marco Antonio Rezende, pela permissão de realizar análises e ensaios em seus laboratórios.

Ao CNPq pela concessão de bolsa de estudos para a realização desta tese.

Ao professor Dr. Lisandro Pavie Cardoso pelas orientações e uso de seu laboratório de difração de raios-X. Ao professor Rubens Caram Jr. pelo uso de seu forno de fusão de amostras à vácuo.

Aos colegas, Jorge Otubo e Fabiana Cristina Nascimento pelas discussões sobre vários aspectos deste trabalho. Aos técnicos e funcionários do DEMA/UNICAMP pela ajuda prestada durante o desenvolvimento experimental deste trabalho, em especial a Sra. Rita Jacon pelas discussões sobre a metalografia.

Ao meu amigo e colega de trabalho Edmundo Alcoforado pelo apoio e cobertura nas horas de trabalhos, provas e seminários.

A todos os meus familiares e principalmente à minha esposa, Edielce, pela paciência, compreensão e incentivo para concluir esta tese.

ÍNDICE

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
Lista de Figuras	iii
Lista de Tabelas	xv
Lista de Símbolos e Abreviações	xviii

Capítulo 1	Introdução	1
-------------------	-------------------	----------

Capítulo 2	Objetivo	3
-------------------	-----------------	----------

Capítulo 3	Revisão Bibliográfica	
-------------------	------------------------------	--

3.1	Histórico do forno de radiação da Petrobrás	4
3.1.1	Primeiro conjunto de tubos radiantes	8
3.1.2	Segundo conjunto de tubos radiantes	11
3.1.3	Terceiro conjunto de tubos radiantes	14

3.2	Os aços inoxidáveis ferríticos (AIF)	14
3.3	A microestrutura dos aços inoxidáveis ferríticos (AIF)	18
3.3.1	O efeito do carbono e do nitrogênio	20
3.3.2	Mecanismos de endurecimento	21
3.3.3	A fase Sigma	23
3.3.4	Fragilização aos 475°C	27
3.3.5	Fragilização em alta temperatura e queda da resistência a corrosão	31
3.4	Resistência à corrosão dos AIF	35
3.5	Propriedades Mecânicas	36

Capítulo 4 Procedimento Experimental

4.1	Materiais e procedimentos experimentais	38
4.2	Materiais	38
4.3	Composição química	45
4.3.1	Análise dos tubos recebidos	45
4.3.2	Análise nas superfícies interna e externa dos tubos usados	47
4.3.3	Análise do cavaco retirado de segmentos internos do tubo usado	48
4.3.4	Análise de um mesmo tubo usado em quatro posições ao longo do perímetro	49
4.4	Metalografia	49
4.4.1	Verificação da quantidade de inclusões nas amostras novas	49
4.4.2	Microscopia ótica	50
4.4.3	Microscopia eletrônica	50

4.5	Tratamentos Térmicos	51
4.6	Medidas de dureza	55
4.7	Difração de raios X	55
4.8	Análise Térmica Diferencial	56
4.9	Fusão e laminação de amostras Ferro-Cromo	57

Capítulo 5 Resultados e Discussão

5.1	Análise química do tubo ao longo de sua parede	61
5.2	Análise dos cavados do tubo	62
5.3	Análise de setores de um pedaço de tubo	62
5.4	Metalografia das amostras recebidas	63
5.4.1	Amostras de tubos novos(N1 e N2)	63
5.4.2	Amostras de tubos usados (U1, U2 e U3)	64
5.5	Microscopia eletrônica das amostras recebidas	68
5.5.1	Amostras de tubos novos	69
5.5.2	Amostras de tubos usados	71
5.6	Tratamento térmico	73
5.6.1	Microscopia ótica das amostras tratadas	73
5.6.1.1	Amostras resfriadas ao ar e em água (face iluminada)	73
5.6.1.2	Tratamentos a 900°C (face iluminada)	74

5.6.1.3	Tratamentos a diferentes temperaturas (face iluminada)	76
5.6.1.4	Tratamentos a diferentes temperaturas (face oculta)	76
5.6.1.5	Tratamentos de envelhecimento	80
5.6.2	Microscopia eletrônica das amostras tratadas	80
5.7	Medidas de dureza	90
5.8	Difração de raios X	92
5.9	Análise térmica diferencial	106
5.10	Análise das amostras experimentais	106
5.10.1	Metalografia	107
5.10.2	Microscopia eletrônica	108
5.10.3	Difração nas amostras FeCr50 a FeCr20	111
5.11	Discussão	116
5.11.1	Avaliação das amostras de tubos recebidos da Petrobrás	116
5.11.1.1	Composição química	116
5.11.1.2	Cálculo da quantidade máxima de carbonetos nos materiais	117
5.11.1.3	Cálculo do Nv	119
5.11.1.4	Estrutura Metalúrgica	121
5.11.1.5	Dureza (Macro e Microindentação)	122
5.11.1.6	Difração de raios X	123
5.11.2	Efeito dos tratamentos térmicos nas microestruturas dos tubos	125
5.11.2.1	Tratamentos a 850°C	125
5.11.2.2	Tratamentos a 900°C de amostras da região iluminada dos tubos	125
5.11.2.3	Tratamentos de amostras da região iluminada dos tubos a diferentes temperaturas e duas horas de patamar	126
5.11.2.4	Tratamentos de amostras da região oculta dos tubos a diferentes temperaturas	126
5.11.2.5	Dureza e microindentação das amostras tratadas	128

5.11.2.6 Difração das amostras tratadas	132
5.11.3 Resumo do que aconteceu com os tubos durante o uso	134
5.11.4 Avaliação das amostras experimentais de FeCr	135

Capítulo 6 Conclusões

6.1 Precipitação de fases	137
6.2 Efeito do teor de carbono	138
6.3 Dissolução da fase sigma	138
6.4 Dissolução dos carbonetos	138
6.5 Relação entre a falha dos tubos e a sua microestrutura	138
6.6 Regeneração dos tubos por tratamento térmico	139
6.7 Uso do programa para prever a formação da fase sigma	139
6.8 Formação de fase sigma em ligas Ferro-Cromo	139
6.9 Transformação de carbonetos	139

Capítulo 7 Sugestões para trabalhos futuros

140

Capítulo 8 Referências bibliográficas

141

Apêndice 1 Cálculo do N_v

151

Anexo 1 Curvas DTA

153

Resumo

Foram estudados tubos de aço inoxidável AISI 446, utilizados em fornos de radiação na Usina de Processamento de Xisto da Petrobrás. Foram examinadas amostras de tubos novos e após o uso com o emprego de metalografia ótica, microscopia eletrônica de varredura, espectrometria por energia dispersiva, difração de raios-x, medidas de dureza (macro e microindentação) e dilatometria. Os resultados encontrados mostraram que os tubos novos apresentam carbonetos de cromo e uma amostra apresentou uma pequena quantidade de fase sigma. A quantidade de carbonetos e de fase sigma aumentou consideravelmente após o uso. O estudo da composição química das amostras em diversas posições nos possibilitou verificar uma carbonetação e sulfetação significativas nas amostras dos tubos usados. Esta carbonetação é diretamente responsável pelo aumento da quantidade de carbonetos. Foi possível ainda concluir que há uma diferença significativa de composição química de uma face do tubo para a outra, decorrente da distribuição de temperatura no forno. Em função desta diferença a carbonetação é muito mais acentuada na região mais quente.

Os tubos usados foram submetidos a uma série de tratamentos térmicos, visando pesquisar a possível recuperação dos tubos, com reversão das fases formadas. Foi verificado que a fase sigma se dissolve a 900°C e os carbonetos a 1200°C. Nas condições estudadas o tratamento térmico por até 96 horas não causou a reprecipitação da fase sigma, confirmando que seu aparecimento só ocorre após longos tempos de exposição. A verificação das microestruturas resultantes após os tratamentos térmicos através da difração de raios-x mostrou que os carbonetos mudam de estrutura variando entre Cr_2C , Cr_3C_2 , Cr_{23}C_6 e Cr_7C_3 dependendo da posição no tubo e da área analisada. O efeito da carbonetação após o tratamento térmico foi de fazer surgir, para as temperaturas acima de 1100°C, a austenita, que em alguns casos se decompôs em perlita mais ferrita. Considerando que o aço AISI 446 é essencialmente ferrítico, a ocorrência da austenita é resultado do enriquecimento em carbono da matriz com o tratamento de solubilização.

Visando caracterizar melhor a fase sigma foram fundidas amostras experimentais de Ferro-Cromo. Após laminação estas amostras possibilitaram a identificação inequívoca da fase sigma o que serviu de padrão para ser utilizado nas análises por difração de raios-x dos tubos de aços novos e usados.

Abstract

Tubes of AISI 446 ferritic stainless steels used in a heating furnace of a Petrobrás petrochemical plant, were studied. Samples of brand new and used tubes were investigated using optical microscopy, scanning electron microscopy, energy-dispersive spectrometry, X-ray diffraction, hardness and microhardness measurements and dilatometry. It was found that under the working conditions the tubes were subjected to, precipitation of carbides and sigma phase occurs. The amount of carbides and sigma increased considerably after use. The chemical analysis of the samples in several positions made it possible to identify significant sulfidation and enrichment in carbon, in the used samples. This carbon enrichment is directly responsible by the increase in the amount of carbides. It was also possible to establish a significant difference in chemical composition from one side of the tube to the other, due to the temperature distribution in the furnace, in face of this difference, carbon enrichment is much more pronounced in one side than in the other.

The tubes were also submitted to a series of heat treatment to check its effect in the components involved. It was seen that the sigma phase does dissolve at 900°C and the carbides also dissolve but at 1200°C. Under the conditions investigated, aging did not resulted in reprecipitation of sigma phase, thus confirm the sluggish nature of its precipitation. The x-ray diffraction results after heat treatment showed a change in structure of the carbides which can be Cr_2C , Cr_3C_2 , Cr_{23}C_6 and Cr_7C_3 depending on the position of the sample in tube and the analysed area. The effect of carbon enrichment after heat treatment was such that the resulting microstructures after treating above 1100°C showed the presence of austenite which under some conditions decomposed to perlite plus ferrite. Taking in consideration that AISI 446 steel is essentially ferritic, the occurrence of austenite is the result of the matrix enrichment in carbon with the solubilizing treatment.

Aiming to better characterize the sigma phase, iron-chrome samples were cast in an experimental furnace. After rolling the samples the identification of sigma through x-ray diffraction was easy to be confirmed.

Lista de Figuras

Capítulo 3

3.1	Fluxograma do Processo Petrosix [Petrobrás, 1997].	5
3.2	Croqui da câmara do forno de radiação da SIX – Petrobrás	6
3.3	Definição das regiões iluminada (I) e oculta (O) e da região de transição (T)	9
3.4	Vistas frontal e lateral do feixe	10
3.5	Modelo proposto para reduzir as tensões dos tubos nos feixes, aumentados os dois novos suportes superiores [Nogueira, 1994].	11
3.6	Fotos dos tubos que foram retirados do forno ao término da segunda campanha: a) tubo cuja trinca aflorou, b) tubo que apenas apresentava marcas externas, que estão associadas às marcas internas na face iluminada.	13

3.7	O diagrama Ferro Cromo [ASM, 1996]	18
3.8	Loop austenítico do diagrama de fase Ferro-Cromo para ligas com 0,004% de carbono e 0,002% de nitrogênio [Baerlecken, 1961]	19
3.9	Efeitos de adições crescentes de carbono e nitrogênio nas linhas que separam os campos gama+alfa do campo alfa [Baerlecken, 1961].	20
3.10	Dureza de aços ferríticos 446 e 430 e aço martensítico 410 após tempera em água à temperatura indicada [Thielsh, 1951] e [Newell, 1947].	22
3.11	Diagrama de fase Ferro-Cromo para ligas binárias de alta pureza com cromo variando de 25 a 76% em átomo [Cook, 1943].	24
3.12	Medidas de dureza em barras após aquecimento prolongado, mostrando o pico de dureza a 475°C, aço com 0,20%C, 0,20%N e 27%Cr [Newell, 1946].	28
3.13	Diagrama de fase do sistema Ferro-Cromo conforme Williams [Williams, 1957].	29

Capítulo 4

4.1	Esquemas das posições das amostras retiradas do tubo para análise química e metalografia. Identificação das regiões do tubo: Oculta (O), Iluminada (I), de Transição (T).	40
-----	---	----

4.2	Esquema das posições das amostras retiradas do tubo para metalografia. Todas as amostras retiradas em uma das posições indicadas. A face usada para a metalografia foi sempre a indicada no desenho, ou seja, examinamos a seção longitudinal (e horizontal) dos tubos.	41
4.3	Fotos do tubo U3	42
4.4	Fotos dos tubos novos	43
4.5	Amostra do tubo usado U2 (sem trinca). Notar os depósitos de óxidos num dos lados da parede interna do tubo, a região em relevo é associada com a formação de trinca.	44
4.6	Outro ângulo do mesmo tubo da figura 4.5. Notar a camada de óxido na superfície interna (região iluminada).	44
4.7	Esquema da retirada de amostras de cavaco dos tubos	48
4.8	Tratamento Térmico para solubilização da fase sigma	53
4.9	Tratamentos térmicos de envelhecimento (reprecipitação da fase sigma)	54
4.10	Esquema de posições usadas para as análises por difração, foram usadas 3 posições: seção longitudinal (menor área) e superfícies interna e externa.	55
4.11	Desenho esquemático mostrando o sistema utilizado para a difração de raios X em amostras policristalinas. Radiação: $\text{CuK}\alpha$	56

4.12	Foto do forno a arco sob vácuo do DEMA/FEM/UNICAMP onde as amostras de Fe-Cr foram fundidas.	57
4.13	Forno mufla, para tratamento térmico e aquecimento dos botões a serem laminados.	59
4.14	Forno de aquecimento para as amostras a serem laminadas, pertencentes ao DEMA/FEM/UNICAMP.	59
4.15	Laminador FENN-051 do DEMA/FEM/UNICAMP, para laminação das amostras FeCr.	60

Capítulo 5

5.1	A foto 5.1a é referente a amostra do tubo N1, retirada na posição central (CE). A foto 5.1b é referente à amostra do tubo N2 retirada também na posição central (CE). Ambas foram atacadas com KOH eletrolítico. Aumento de 400X.	63
5.2	Micrografia de amostra de tubo novo N2. Ataque glicerégia, posição central, aumento de 800X.	63
5.3	Amostra do tubo U1 – Ataque KOH eletrolítico, região iluminada (I), superfície interna (SI). Aumento de 100X.	64
5.4	Amostra do tubo U2 – Ataque glicerégia, região iluminada, superfície interna. Aumento de 50X. A parte preta na parte central superior da foto mostra o final de uma trinca.	64

5.5	Amostra do tubo U2- A amostra da foto 5.5a foi atacada com glicerégia, é da região iluminada, superfície interna, Aumento de 100X. A foto 5.5b é da mesma região, mesmo ataque, com aumento de 800X.	65
5.6	Amostra do tubo U3 – Ataque KOH eletrolítico, região oculta (O), superfície interna (no topo da foto nota-se a corrosão na superfície). Aumento de 100X.	65
5.7	Amostra do tubo U3. A amostra da foto 5.7a foi atacada com KOH eletrolítico, região oculta, superfície interna, aumento de 400X. Na foto 5.7b mostramos a mesma amostra do tubo U3, mesmo ataque, posição central, aumento de 400X.	66
5.8	Amostra do tubo U3. A amostra da foto 5.8a foi atacada com KOH eletrolítico, região oculta, superfície interna, aumento de 1000X. Na foto 5.8b mostramos a mesma amostra do tubo U3, mesmo ataque, posição central, aumento de 1000X.	66
5.9	Amostra do tubo U3. A amostra da foto 5.9a foi atacada com KOH eletrolítico, região iluminada, superfície interna, aumento de 100X. Na foto 5.9b mostramos a mesma amostra do tubo U3, mesmo ataque, superfície interna, aumento de 400X.	67
5.10	Amostra do tubo U3. A amostra da foto 5.10a foi atacada com KOH eletrolítico, região iluminada, superfície interna, aumento de 800X. Na foto 5.10b mostramos a mesma amostra do tubo U3, mesmo ataque, posição central, aumento de 800X.	67
5.11	Amostra U3- Ataque KOH eletrolítico, região de transição (T), posição central (CE), aumento de 400X.	68

5.12	Amostra N2 - A foto 5.12a é de amostra atacada com glicerégia, posição central. Aumento 800X. A foto 5.12b ilustra a mesma região com aumento maior. A seta 1 mostra um carboneto de cromo, a seta branca 2 mostra a fase sigma e a seta 3 mostra um carboneto com vanádio e cromo, aumento de 3000X.	70
5.13	Amostra U2 – Foto 5.13a, amostra só polida, região iluminada, superfície interna, aumento de 800X. Foto 5.13b, mesma amostra, com aumento de 2500X.	71
5.14	Amostra U3 - Ataque KOH eletrolítico, região oculta, superfície interna, aumento de 1500X. As fases de cor intermediária são Sigma (6), as pretas (4 e 5) são carbonetos.	72
5.15	Amostras do tubo U1 tratadas a 900°C/1h- a) Amostra 9, ataque eletrolítico NaCN, região iluminada (I), região central (CE), resfriada ao ar, aumento de 400X. b) Amostra 10, idem, porém resfriada em água.	73
5.16	Todas as amostras foram tratadas a 900°C e foram retiradas da região iluminada dos tubos U1 e U2. Acima de cada foto vemos o tempo do tratamento, o reagente e a região de onde a amostra foi retirada. SI – superfície interna, CE – centro. Todas as amostras estão com aumento de 400X.	75
5.17	Todas as amostras foram tratadas por duas horas e retiradas da região iluminada dos tubos U2 e U3. Acima de cada foto vemos a temperatura do tratamento, o reagente e a região de onde a amostra foi retirada. SI – superfície interna, CE – centro. Todas as amostras estão com aumento de 400X.	77

5.18a	Todas as amostras foram retiradas da região oculta dos tubos U2 e U3. Acima de cada foto vemos a temperatura do tratamento, o reagente e a região de onde a amostra foi retirada. SI – superfície interna, CE – centro. Todas as amostras estão com aumento de 400X.	78
5.18b	Todas as amostras foram retiradas da região oculta dos tubos U2 e U3. Acima de cada foto vemos a temperatura e tempo do tratamento, o reagente e a região de onde a amostra foi retirada. SI – superfície interna, CE – centro. Todas as amostras com aumento de 400X, exceto quando indicado.	79
5.19	Tratamentos de envelhecimento dos tubos U3 a 600 e 650°C. Todas as amostras atacadas com glicerégia, aumento 200X. SI-superfície interna, CE-centro da amostra.	81
5.20	Amostra 8 (tubo U2), tratada a 850°C/1h – a) ataque NACN eletrolítico, região oculta (O), região central (CE), aumento de 1800X, b) – mesma amostra e região, aumento de 3000X.	83
5.21	Amostra 12 (tubo U2), tratada a 900°C/2h – a) ataque NACN eletrolítico, região iluminada (I), região central (CE), aumento de 2000X, b) – mesma amostra e região, aumento de 3500X.	84
5.22	Amostra 17 (tubo U2), tratada a 1100°C/1h – a) ataque glicerégia, região iluminada (I), superfície interna (SI), aumento de 1200X, b) – mesma amostra, região central (CE), aumento de 1200X.	85

5.23	Foto 5.23a - Amostra 24A (tubo U3), tratada a 1000°C-2h – ataque glicerégia, região iluminada (I), região central (CE), aumento de 2500X. Foto 5.23b - Amostra 26A (tubo U3), tratada a 1100°C-2h – ataque glicerégia, região oculta (O), região central (CE), aumento de 1500X.	86
5.24	Foto 5.24a - Amostra 27 (tubo U3), tratada a 1100°C/60h – ataque glicerégia, região oculta (O), região central (CE), aumento de 1500X. Foto 5.24b - Amostra 28 (tubo U3), tratada a 1150°C/2h – ataque glicerégia, região iluminada (I), região central (CE), aumento de 1500X, imagem de elétrons retro-espalhados.	87
5.25	Foto 5.25a - Amostra 29 (tubo U3), tratada a 1200°C/2h – ataque glicerégia, região oculta (O), região central (CE), aumento de 1000X. Foto 5.25b - Amostra 30 (tubo U3), tratada a 1300°C/2h – ataque glicerégia, região iluminada (I), região central (CE), aumento de 500X.	88
5.26	Amostra 38 (tubo U3, tratada a 930°C/2h), ataque glicerégia, região oculta (O) e região central (CE). Foto 5.26a - Imagem com elétrons retro espalhados (BSE), aumento de 3000X. Na região central da foto vemos o que era uma partícula de fase sigma, em final de dissolução. A análise da parte maior indicou traços de fase sigma (seta S). A fase mais escura e arredondada é um carboneto (seta C). Foto 5.27b A mesma amostra e região com aumento de 1500X.	89
5.27	Difratograma da amostra N2 – Aparecem os picos do FeCr (ficha 34-396 [JCPDS, 1995]) e do Cr ₂ C (ficha 14-519 [JCPDS, 1995]) e dois dos picos da fase sigma (ficha 05-708 [JCPDS, 1995]). Análises realizadas na secção longitudinal do tubo (conforme figura 4.10),	93

pelo CCDM da UFSCar.

- 5.28 Difratrograma da amostra U2 – Aparecem os picos do FeCr (ficha 34-396 [JCPDS, 1995]) e do Cr_2C (ficha 14-519 [JCPDS, 1995]). Os picos de baixo ângulo (de 30 a 37 graus) são atribuídos a óxidos. Análise feita na seção longitudinal do tubo pelo CCDM da UFSCar. 93
- 5.29 Difratrograma da amostra 7 (U2 tratada a 850°C) – Aparecem os picos do FeCr, do Cr_{23}C_6 (ficha 35-783 [JCPDS, 1995]) e do Cr_7C_3 (ficha 36-1482 [JCPDS, 1995]). Análise feita na seção longitudinal do tubo pelo CCDM da UFSCar. 94
- 5.30 Amostra 15 (U1, tratada a 950°C) – Assim como na amostra anterior, aparecem os picos do FeCr e dos carbonetos Cr_{23}C_6 e Cr_7C_3 . Análise feita na seção longitudinal do tubo pelo CCDM da UFSCar. 94
- 5.31 Amostra U1, região iluminada, detectados FeCr e carbonetos Cr_7C_3 e Cr_2C (ficha já citadas). Análise feita na superfície externa do tubo. 96
- 5.32 Amostra U2, região iluminada. Foram identificados picos dos carbonetos: Cr_3C_2 (ficha 35-804 [JCPDS, 1995]), Cr_{23}C_6 e Cr_7C_3 . A análise foi feita na superfície interna do tubo. 96
- 5.33 Amostra U2, região iluminada. Foram identificados os carbonetos Cr_2C e Cr_7C_3 . Análise realizada na superfície externa do tubo. 97
- 5.34 Amostra U2, região oculta. Identificados picos dos carbonetos Cr_7C_3 , Cr_3C_2 e da fase sigma. Análise realizada na superfície interna do tubo. 97

5.35	Amostra U2, região oculta. Identificados picos dos carbonetos Cr_7C_3 , Cr_3C_2 e da fase sigma. Análise realizada na superfície interna do tubo, após lixar 0,3mm.	98
5.36	Amostra U2, região oculta. Identificados picos dos carbonetos Cr_7C_3 , Cr_3C_2 e da fase sigma. Análise realizada na superfície interna do tubo, após lixar 0,5mm.	98
5.37	Amostra U3, região oculta, sem tratamento térmico. Identificados picos da fase sigma e do carboneto Cr_7C_3 . Análise realizada na superfície interna do tubo.	102
5.38	Amostra 24A (U3 tratada a 1000°C), região iluminada. Identificado apenas o carboneto Cr_7C_3 . Não há fase sigma. Análise realizada na superfície externa do tubo.	103
5.39	Amostra 27 (U3, região oculta, tratada a 1100°C) – Identificados os picos da austenita (ficha 23-298[JCPDS, 1995]) e dos carbonetos Cr_7C_3 e Cr_{23}C_6 . Análise realizada na superfície interna do tubo.	103
5.40	Amostra 28 (U3, região iluminada, tratada a 1150°C) - Os picos da austenita ficam mais acentuados e só são detectados os picos do carboneto Cr_7C_3 . Análise realizada na superfície interna do tubo.	104
5.41	Amostra 29 (U3, região oculta, tratada a 1200°C) - Vemos os picos da austenita, da ferrita e do carboneto Cr_7C_3 . Análise realizada na superfície interna do tubo.	104
5.42	Amostra 30 (U3 tratada a 1300°C), região iluminada. Vemos apenas os picos da austenita e da ferrita. Análise realizada na superfície interna do tubo.	105

5.43	a) amostra FeCr50 - Basicamente constituída de fase sigma, ataque KOH eletrolítico, aumento de 100X, b) amostra FeCr40 - notar as colônias de fase sigma em tom azulado, ataque KOH eletrolítico, aumento de 100X.	107
5.44	a) FeCr30 - Notar as colônias de fase sigma em cor preta, ataque glicerégia, aumento de 200X. b) FeCr25 - A fase sigma diminuiu em volume aparecendo em pequenas colônias em contornos de grão, ataque glicerégia, aumento de 400X.	108
5.45	a) amostra FeCr50 antes do tratamento térmico, ataque KOH eletrolítico. Observou-se carbonetos e fase sigma nos contornos de grão, b) amostra FeCr40 após a laminação, ataque KOH eletrolítico, notar colônia de fase sigma.	109
5.46	Amostra FeCr30, após laminação, ataque glicerégia, notar colônias de fase sigma.	110
5.47	Amostra FeCr25, após laminação, ataque glicerégia. a) mostra imagem de elétrons retro-espalhados e a foto, b) de elétrons secundários. Notar a presença da fase sigma próxima aos contornos de grão.	110
5.48	Amostra FeCr50 como fundida – vemos um dos picos do FeCr (200) mais ressaltado que os demais.	111
5.49	Amostra FeCr50 após tratamento e laminação – observou-se agora todos os picos da fase sigma, alguns do carboneto Cr_7C_3 e dois picos do FeCr.	112

5.50	FeCr40 como fundida, observa-se apenas os picos do FeCr e do Cr_7C_3 (ficha 11-550[JCPDS, 1995]).	112
5.51	FeCr40 após tratamento e laminação, observam-se todos os picos da fase sigma mais alguns picos do carboneto Cr_7C_3 e do FeCr.	113
5.52	FeCr30 após tratamento e laminação, observa-se apenas os picos do FeCr e do Cr_7C_3 (ficha 11-550).	113
5.53	FeCr25 após tratamento e laminação. Observam-se apenas os picos do FeCr.	114
5.54	FeCr20 após tratamento e laminação. Observam-se apenas os picos do FeCr.	114

Lista de tabelas

Capítulo 3

3.1	Composição química do gás de processo, em vol. % [Ramos, 1985]	7
3.2	Composição do gás da tabela anterior, em vol. % [Ramos, 1985]	7
3.3	Composição química dos tubos, em % em peso [Sandvik, 1984]	8
3.4	Composição química especificada para tubos 446, em % em peso [ASTM, 1987].	11
3.5	Temperaturas medidas no feixe tubular 04 do Forno F23001 da Petrobrás [Souza, 1994].	12
3.6	Composição química dos AIF da <u>primeira geração</u> [Beddoes, 1999]	16
3.7	Composição química dos AIF da <u>segunda geração</u> [Beddoes, 1999]	17
3.8	Composição química dos AIF da <u>terceira geração</u> [Beddoes, 1999]	17
3.9	Preços de algumas ligas que são usadas para incorporar os elementos Nb, Ti e Zr.	30

Capítulo 4

4.1	Espessuras dos tubos recebidos	39
4.2	Análise química das amostras recebidas (% em peso)	46
4.3	Técnicas utilizadas para análise química	47
4.4	Contagem de inclusões nos tubos novos N1 e N2	49
4.5	Composição química dos reagentes usados na metalografia	50
4.6	Tratamentos térmicos para solubilização da fase sigma e carbonetos	52
4.7	Tratamentos térmicos de envelhecimento (reprecipitação da fase sigma)	54
4.8	Análise do cromo nas amostras Ferro-Cromo	58
4.9	Análise química das amostras experimentais de Ferro-Cromo (% em peso)	58

Capítulo 5

5.1	Análise química das amostras do tubo U1 (% em peso)	61
5.2	Análise química dos cavacos usinados do tubo U1 (% em peso)	62
5.3	Análise química das regiões do tubo U2 (% em peso)	62
5.4	Análise química das amostras dos tubos realizadas no MEV (% em peso)	69
5.5	Resumo dos resultados do MEV para tubos novos e usados	72
5.6	Análises químicas das amostras submetidas a tratamentos térmicos – MEV (% em peso)	82
5.7	Medidas de dureza (macroindentação)	90

5.8	Medidas de dureza (microindentação)	91
5.9	Identificação das fases por difração de raios X na seção longitudinal (SL)	95
5.10	Identificação de picos dos difratogramas	100
5.11	Identificação de fases por difração de raios X	101
5.12	Identificação de fases por difração de raios X – tubo U3	105
5.13	Dados da Análise Térmica Diferencial (temperatura °C)	106
5.14	Resultados das análises das ligas FeCr no MEV (% em peso)	109
5.15	Identificação de fases por difração de raios X – Ligas FeCr	115
5.16	Análise de 6 amostras diferentes (em átomo e peso %)	117
5.17	Fração volumétrica calculada dos carbonetos (%)	118
5.18	Fração volumétrica medida e calculada dos carbonetos (%)	118
5.19	Valores calculados para Nv	120
5.20	Valores de dureza medidas e obtidas na literatura	123
5.21	Valores médios de dureza	128
5.22	Valores médios de microindentação da matriz	129
5.23	Valores médios de microindentação das amostras com duas fases, após tratamento térmico de solubilização da fase sigma	130
5.24	Valores médios de microindentação da fase sigma e dos carbonetos	131
5.25	Fases encontradas por difração de raios x em diferentes tubos	133
5.26	Fração volumétrica da fase sigma e detecção por difração de raios x	136

Lista de símbolos e abreviações

AISI	American Iron and Steel Institute
AIF	Aços inoxidáveis ferríticos
AL	Antes da laminação
AOD	Argon-oxygen decarburization
ASTM	American Society for Testing Materials
C	Centro
CCC	Cúbica de corpo centrado
CE	Região central
CFC	Cúbica de face centrada
CPS	Contagens por segundo
DEMA	Departamento de Engenharia de Materiais
DTA	Análise térmica diferencial
FEM	Faculdade de Engenharia Mecânica
Fv	Fração volumétrica
HV	Dureza Vickers
I	Região Iluminada
LFEE	Laboratório de Fusão por Feixe de Elétrons

MEV	Microscopia eletrônica de varredura
N1, N2	Tubos novos
Nv	Número de vazios eletrônicos
O	Região oculta
S	Superfície
SE	Superfície externa
SI	Superfície Interna
SIX	Superintendência de Industrialização do Xisto
T	Região de transição
T _p	Temperatura de patamar
t _e	Tempo de envelhecimento
t _p	Tempo de patamar
ToTo	Tratamento térmico
U.A.	Unidades arbitrárias
U1, U2,U3	Tubos usados
UPI	Usina piloto de Irati
VOD	Vacuum Oxygen Decarburization
VIM	Vacuum Induction Melting

Capítulo 1

Introdução

O aço AISI 446 pertence à família dos aços inoxidáveis ferríticos que são basicamente ligas Ferro-Cromo com uma quantidade de cromo suficiente para estabilizar a fase ferrita alfa com uma estrutura cúbica de corpo centrado em todas as temperaturas.

Apesar dos aços inoxidáveis ferríticos apresentarem boas características mecânicas e serem mais baratos que os aços inoxidáveis austeníticos, seu uso é relativamente restrito devido a sua baixa ductilidade. Esta baixa ductilidade está associada a fenômenos de fragilização cujo efeito torna mais difícil sua aplicação como material de engenharia.

Entretanto há situações (ambientes com enxofre e altas temperaturas) onde o uso dos aços inoxidáveis austeníticos não é recomendado devido a sua baixa resistência a corrosão. Nestes casos a escolha de um aço inoxidável ferrítico é a melhor escolha. Este é caso de um forno de radiação usado no aquecimento de gases de processo numa unidade da Petrobrás. Estes gases possuem quantidades significativas de H_2S e vários hidrocarbonetos, fatos estes que tornam o uso das ligas austeníticas praticamente impossível.

No presente trabalho foi estudada a precipitação dos carbonetos e da fase sigma que são componentes decisivos para as propriedades de ductilidade e resistência à corrosão dos aços

inoxidáveis. Uma série de tratamentos térmicos foi executada visando identificar as fases presentes e sua evolução em cada situação. Foram também produzidas em laboratório ligas ferro-cromo contendo grandes quantidades de fase sigma, para a criação de padrões desta fase para as análises por difração de raios X dos tubos.

A avaliação dos materiais usados foi realizada através de microscopia ótica e eletrônica de varredura (com micro análise) além de ensaios de dureza e difração por raios X.

Capítulo 2

Objetivo

Estudar as amostras de tubos de aço inoxidável ferrítico AISI 446 novos e usados (que falharam no forno de radiação da Petrobrás), visando identificar as diferenças microestruturais que facilitem o entendimento do mecanismo de falha do material.

Realizar tratamentos térmicos com o objetivo de verificar se a regeneração dos tubos usados seria possível.

Capítulo 3

Revisão Bibliográfica

3.1 Histórico do forno de radiação da Petrobrás

A Petrobrás possui uma Superintendência de Industrialização do Xisto – SIX em São Mateus do Sul, no Paraná. Nesta unidade são produzidos óleos, gases, nafta, enxofre e outros subprodutos.

O xisto, folheto pirobetuminoso, é uma rocha sedimentar que contém disseminado, em sua matriz mineral, um complexo orgânico denominado querogênio, que se decompõe sob efeito do calor produzindo óleo e gás. Ele é encontrado em várias regiões do Brasil sendo que as que apresentam maior interesse são as do Vale do Paraíba em São Paulo e do Irati no Paraná. A Petrobrás preferiu a Irati por apresentar menor teor de umidade, teor médio de óleo mais elevado e condições mais favoráveis de mineração. A reserva do Irati conta com dois bilhões de barris de óleo liquefeito e 68 bilhões de toneladas de gás combustível [Petrobrás, 1997].

A Petrobrás desenvolveu o processo de aproveitamento do xisto através de tecnologia própria. Patenteado em vários países o processo foi denominado Petrosix. A Usina Piloto do Irati – UPI, funciona desde 1972, o que permitiu comprovar a viabilidade técnica do processo, além de testar equipamentos, levantar dados básicos para o projeto de usinas industriais e desenvolver

uma tecnologia de proteção ambiental. Após a conclusão do desenvolvimento do processo Petrosix, os esforços voltaram-se a partir de 1982, para a produção.

Em 1991 entrou em operação o Módulo Industrial. A figura 3.1 mostra o fluxograma geral do processo. Atualmente são processadas diariamente 7800 toneladas de xisto que geram 480t de óleo combustível, 90t de nafta industrial, 120t de gás combustível, 45t de gás liquefeito, 45t de enxofre e várias toneladas de outros subprodutos.

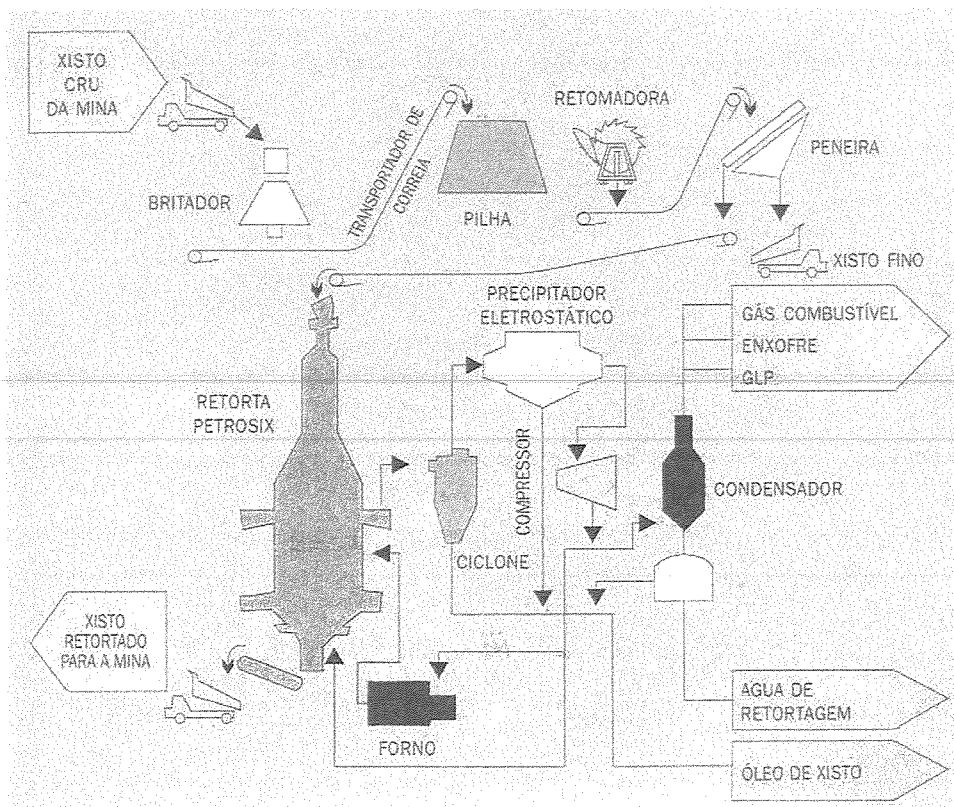


Figura 3.1 Fluxograma do Processo Petrosix [Petrobrás, 1997].

Na unidade piloto o sistema de aquecimento do gás de processo era através de um forno de convecção. Para o Módulo Industrial foi necessário projetar um forno onde as trocas térmicas se dessem por radiação para possibilitar um rendimento adequado. Este forno foi projetado pela Rekuperator da Alemanha e construído pela Asvotec do Brasil. A câmara do forno, do tipo vertical, foi construída de tal forma que a troca de calor se dá por meio de 8 feixes de 30 tubos

com 15m de comprimento cada um, sendo 12m na zona de radiação. A câmara de radiação, que transfere cerca de 55% do total de calor produzido, possui 12 queimadores verticais de teto instalados em linha. A câmara tem forma de paralelepípedo de dimensões internas de 4,1m de largura, 12,9m de altura e 25,6m de comprimento. A figura 3.2 mostra um croqui do forno.

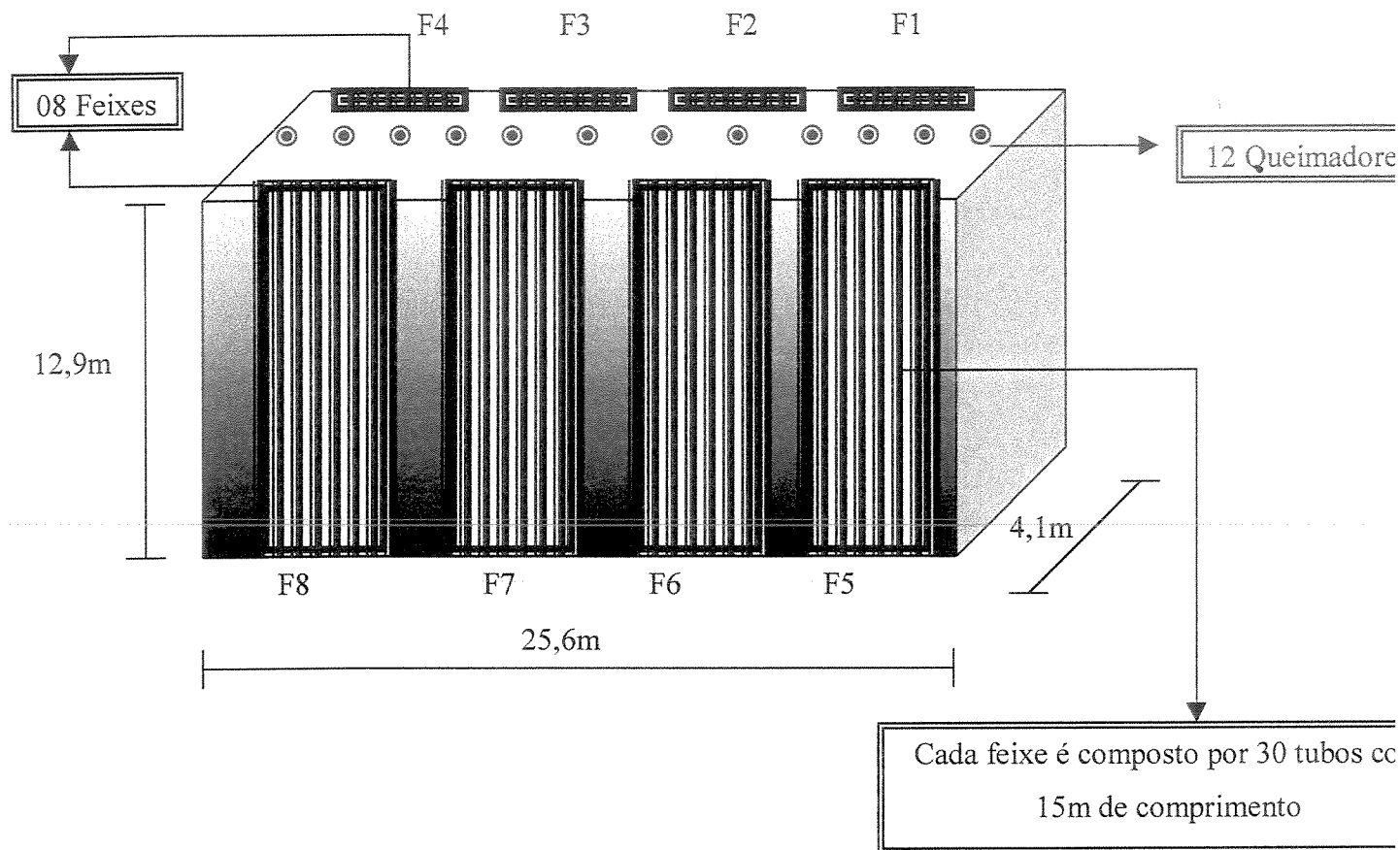


Figura 3.2 Croqui da câmara do forno de radiação da SIX – Petrobrás

Os tubos, montados verticalmente nas laterais do forno conduzem os gases de processo (reciclo ou carga). Para a implementação do projeto houve a necessidade de se testar materiais em condições até então desconhecidas, no sentido de se verificar a viabilidade de introduzir uma seção de radiação. Para a realização dos testes nas condições de operação previstas para o sistema nas regiões de temperatura mais elevada foram projetados fornos em escala piloto, com

aquecimento por resistências elétricas [Ramos, 1981]. Experiências anteriores mostraram que aços inoxidáveis austeníticos apresentavam sérios problemas na zona de alta temperatura devido à corrosão por pite em tempo relativamente curto, pela ação do H_2S contido no gás de processo [Hohmann, 1971]. As tabelas 3.1 e 3.2 apresentam a composição típica do gás de processo.

Tabela 3.1 Composição química do gás de processo, em vol % [Ramos, 1985].

Vapor d'água	78%
Óleo leve	3%
Gás	19%

Tabela 3.2 Composição do gás da tabela anterior, em vol % [Ramos, 1985].

H_2S	23%
Nitrogênio	18%
Oxigênio	0,3%
Monóxido de carbono	1,3%
Hidrogênio	18%
Metano	21%
Hidrocarbonetos diversos	restante

O gás entra nos tubos pela parte superior do forno a uma temperatura de aproximadamente 220°C e sai para a retorta a uma temperatura de cerca de 580°C. Para que este aquecimento seja possível a temperatura na parede externa do tubo pode chegar a 800°C em alguns pontos. Após vários estudos realizados pela Petrobrás [Ramos, 1981 e 1985] foi escolhido, como material para os tubos trocadores de calor, o aço AISI 446, já que o aço AISI 410 que seria o mais econômico tem sua temperatura de trabalho limitada a 650°C. O material especificado é o ASTM A-268 Tp 446-1 [ASTM, 1987] com diâmetro nominal de 3 polegadas, e espessura de parede de 4mm. Todo o conjunto de feixes é fixado na parte superior por dois suportes de mola de carga constante, ajustados para $3,33 \times 10^4$ MPa cada um. A parte inferior é apoiada em berço fixo, de

forma a distribuir a carga para garantir que a porção superior fique em estado de tração. O forno que está em operação desde 1991 utiliza, atualmente, o terceiro jogo de tubos radiantes.

3.1.1 Primeiro conjunto de tubos radiantes

O primeiro conjunto de tubos foi construído com tubos do material 4C54, provenientes de três corridas diferentes, cuja composição química está na tabela 3.3. O material fornecido pela Sandvik é similar ao AISI 446 e trabalhou de novembro de 1991 a maio de 1994, ou seja, 19.000h.

Tabela 3.3 Composição química dos tubos , em % em peso [Sandvik, 1984].

Corrida	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	N
470410	0,18	0,50	0,84	0,023	0,003	26,70	0,50	0,16
470684	0,19	0,50	0,79	0,027	0,005	26,52	0,42	0,17
471165	0,17	0,43	0,69	0,020	0,003	26,45	0,45	0,13

Deformações exageradas dos tubos em direção ao centro da câmara, acabaram por causar o rompimento dos mesmos. Um estudo feito pela Petrobrás [Nogueira, 1994] simulou um modelo teórico de elementos finitos carregado sobre um feixe esbelto de tubos submetido a um severo perfil de temperaturas e a uma má distribuição entre as regiões oculta e iluminada. Região oculta é aquela que fica do lado da parede do forno e região iluminada é aquela que fica do lado dos queimadores. A figura 3.3 ilustra melhor esta definição.

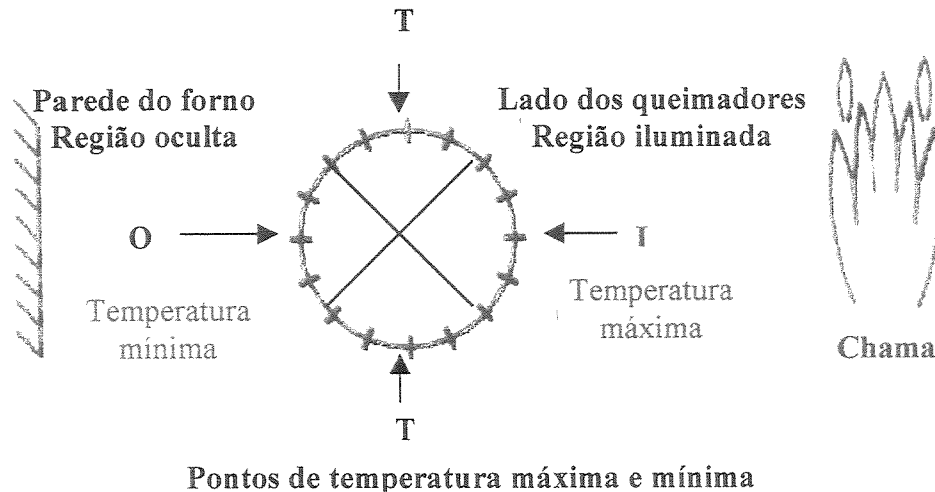


Figura 3.3 Definição das regiões iluminada (I) e oculta (O) e da região de transição (T).

No estudo de Nogueira [Nogueira, 1994] foi concluído que flexões de origem térmica (tensões secundárias) poderiam gerar escoamentos localizados, predominantemente na metade inferior, levando a deformações plásticas que causariam o “embarrigamento” dos tubos, figura 3.4. O que ocorreu na prática foi que o conjunto se rompeu de forma muito mais abrupta e frágil. Foi observada uma fratura de característica frágil causada pela tração nos tubos decorrente da contração no resfriamento e conseqüente falta de espaço para movimentação. O embarrigamento causou um encurtamento do feixe tubular e durante o resfriamento, o comprimento final a frio era muito menor que o original exigindo que o coletor encostasse no batente após ter vencido todo o curso dos suportes de mola que sustentam o coletor superior. Após bater no batente a contração térmica foi interrompida gerando tensões de tração elevadas. Estas tensões levaram ao colapso quase metade dos tubos. As características das fraturas revelaram dois fatos importantes: os tubos estavam fragilizados e o abaixamento da temperatura dos tubos com sua conseqüente contração térmica, levou à geração de tensões elevadas quando o curso dos suportes terminou.

A figura 3.4 ilustra esquematicamente o que ocorreu. Surgiram trincas nas soldas de ligação dos tubos com o coletor superior. Verificou-se ainda que o coletor superior era flexível. Os tubos rompidos eram localizados no meio dos feixes, reforçando a tese, levantada em simulação, de que havia flexão leve do coletor superior e por isso os tubos centrais eram submetidos a um acréscimo de tensão. Para reduzir a flexão do coletor superior foi então sugerido um aumento da

sua sustentação através da colocação de mais dois suportes centrais com molas. Com a adição destes novos suportes a linha neutra medida (linha onde não há tração nem compressão) se aproximou bem da linha neutra calculada, como mostrado na figura 3.5.

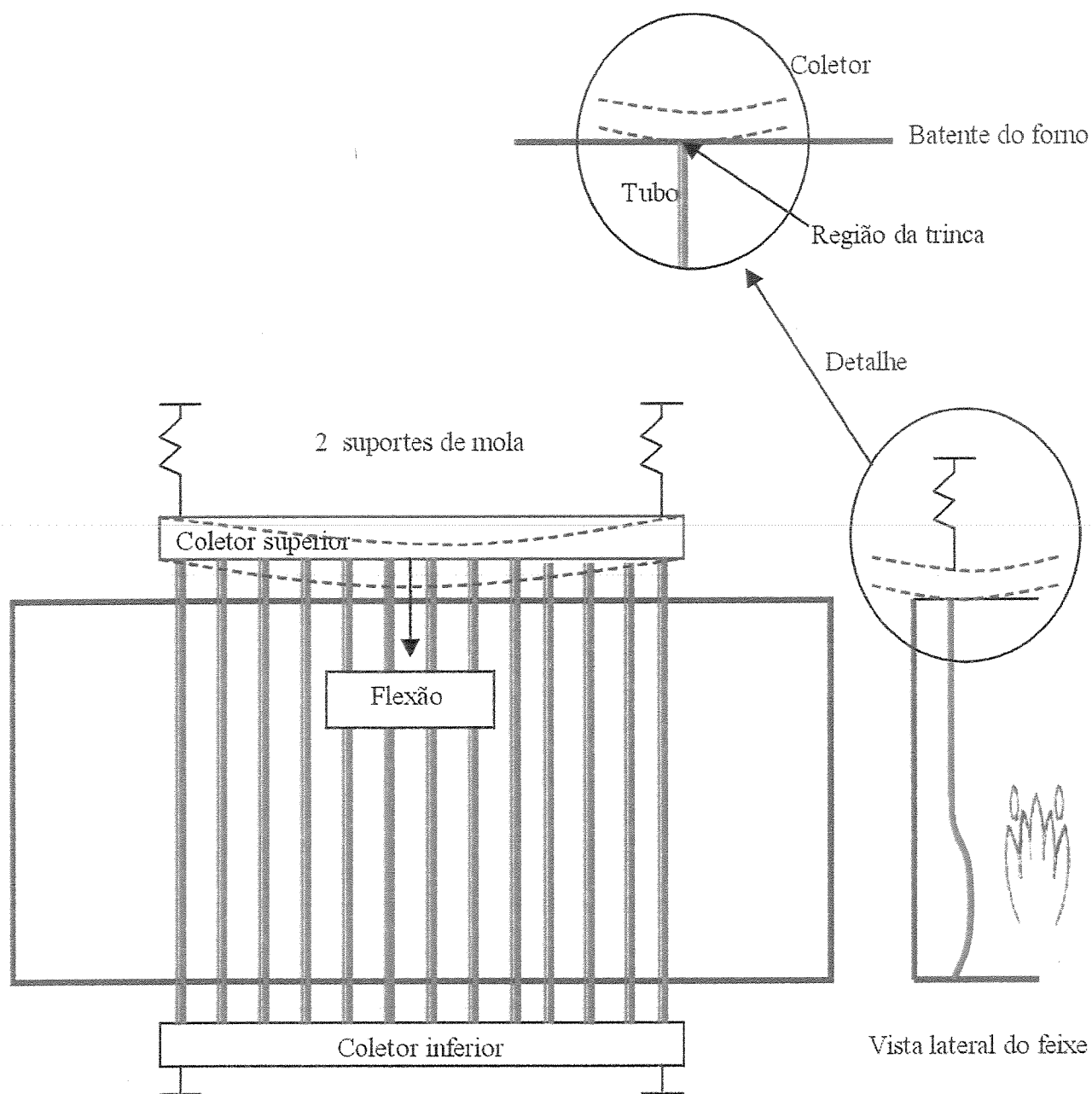


Figura 3.4 Vistas frontal e lateral do Feixe

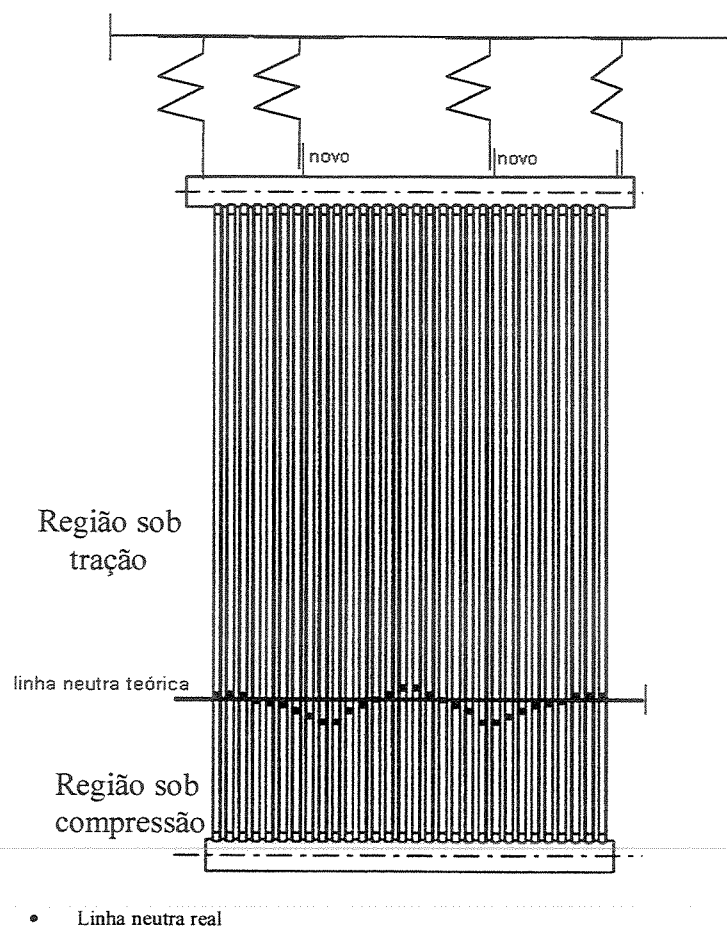


Figura 3.5 Modelo proposto para reduzir as tensões dos tubos nos feixes, aumentados os dois novos suportes superiores [Nogueira, 1994].

3.1.2 Segundo conjunto de feixes radiantes

Este conjunto foi construído com tubos fornecidos pela Sumitomo do Japão conforme especificações ASTM A 268 [ASTM, 1987]. A especificação é reproduzida na tabela 3.4 para comparação com o material 4C54 da Sandvik.

Tabela 3.4 Composição química especificada para tubos 446 , em % em peso [ASTM, 1987].

ASTM A 268	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	N
TP446-1	<0,20	<0,75	<1,50	<0,040	<0,030	23/30,0	<0,50	0,10/0,25
TP446-2	<0,12	<0,75	<1,50	<0,040	<0,030	23/30,0	<0,50	0,10/0,25

Devido a alguns defeitos encontrados em alguns tubos da Sumitomo, o feixe 7 foi construído com tubos 4C54 da Sandvik, remanescentes da compra efetuada para a construção do primeiro feixe. Foram recebidos tubos de duas especificações: 446-1 e 446-2. Os feixes 1 e 8 foram construídos com o 446-2 e os feixes 2 a 6 com o 446-1. A única diferença entre os dois é o teor de carbono que é 0,20% Max no 446-1 e 0,12% Max no 446-2. Este conjunto trabalhou de maio de 1994 a novembro de 1997, com vida de 30.168h, o que já representou uma melhoria considerável em relação ao primeiro conjunto. Este resultado melhor foi atribuído à melhoria das condições operacionais e à mudança no sistema de suporte do coletor superior. O conjunto de feixes saiu de operação devido ao aparecimento de trincas transversais em tubos dos feixes 1 e 8, que foram os únicos construídos com os tubos de aço 446-2 (carbono menor).

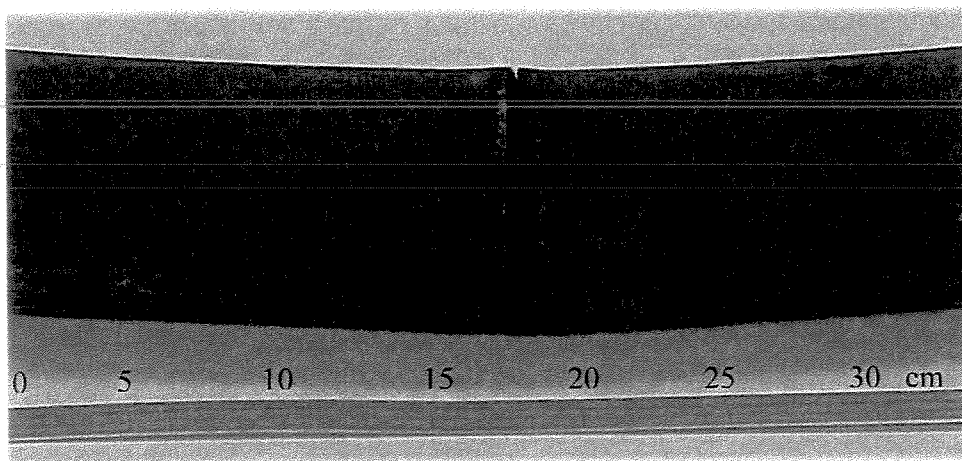
Foram feitos levantamentos termográficos nos tubos dos feixes e levantados os perfis de temperatura por termometria empregando técnicas específicas para medição de temperaturas em tubos [Corrêa, 1990], [Sugano, 1982], [Ungar, 1960] e [European Patent Application, 1989]. Gradientes de temperatura consideráveis foram encontrados em vários tubos em diferentes posições e épocas [Souza, 1994] e [Ribeiro, 1982]. A tabela 3.5 a seguir mostra os dados encontrados por Souza [Souza, 1994].

Tabela 3.5 Temperaturas medidas no feixe tubular 04 do Forno da Petrobrás [Souza, 1994].

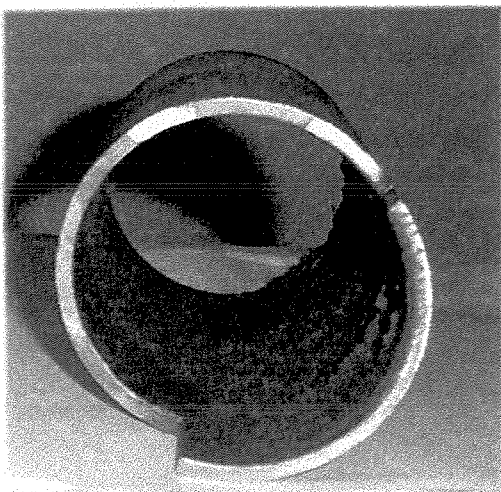
Altura em relação ao piso (m)	Temp. máxima de projeto (°C)	Temp. máxima medida (°C)	Temp. mínima de projeto (°C)	Temp.min. medida (°C)	Tmax -Tmin Projeto (°C)	Tmax - Tmin Medida (°C)
13	657	580	559	540	98	40
12	679	638	588	560	91	78
11	698	683	612	566	86	117
10	715	709	634	576	81	113
9	730	732	655	626	75	106
8	744	750	674	648	70	102
7	754	764	690	666	64	98
6	748	768	667	654	51	114
5	692	771	652	647	40	124
4	675	768	643	657	32	111
3	662	766	636	666	26	100
2	654	765	634	664	20	101
1	648	764	631	654	17	110
0	644	710	629	647	15	63

As temperaturas máximas são aquelas obtidas do lado interno da câmara, ou seja, a região do tubo que fica do lado dos queimadores, chamada de **região iluminada**. As temperaturas mínimas são obtidas do lado da parede do forno, chamada de **região oculta**, conforme já definido e visto na figura 3.3.

Para avaliar as causas das falhas neste segundo conjunto a Petrobrás realizou alguns trabalhos [Souza Filho, 1998a-b]. Diferente da fratura frágil relatada no caso do primeiro conjunto, o segundo conjunto falhou porque vários tubos dos feixes 1 e 8 apresentaram trincas. A análise dos tubos trincados mostrou uma intensa deformação plástica nas proximidades da trinca que sempre crescia no sentido circunferencial. A figura 3.6a mostra um exemplo de um tubo cuja trinca aflorou. Vários outros tubos do mesmo feixe apesar de não mostrarem trincas externamente, apresentavam marcas externas sempre associadas a marcas paralelas internas como mostra a figura 3.6b.



a) U3



b) U2

Figura 3.6 Fotos de tubos que foram retiradas do forno ao término da segunda campanha. a) tubo cuja trinca aflorou, b) tubo que apenas apresentava marcas externas, que estão associadas às marcas internas na face iluminada.

Foram analisadas diversas amostras dos tubos que se romperam em serviço, em região próxima e afastada das trincas. Também foram analisados tubos novos para comparação dos resultados encontrados na análise dos tubos usados. O relatório [Souza Filho, 1998a] concluiu que a causa básica das falhas era um processo misto de sulfetação em alta temperatura e crescimento de trinca por corrosão preferencial da fase sigma, agravada pela concentração de tensão devido à deformação dos tubos em direção à chama e também agravada pela ciclagem térmica.

Para avaliar a resistência do material à deformação em alta temperatura foram realizados ensaios de fluência dos aços usados nos feixes tubulares [Souza Filho, 1998b]. Oito corpos de prova foram testados sendo quatro de tubos rompidos e 4 de tubos novos, que se romperam após cerca de 1.000 horas. A conclusão dos autores foi de que tanto o tubo rompido em operação como dos tubos novos apresentam baixo desempenho sob condições de fluência. Assim sob as condições de trabalho adotadas no estudo os materiais teriam um desempenho crítico, ou seja, teriam uma vida muito curta. Como na prática, os conjuntos duraram mais de 10.000 horas, alguma limitação de equipamento ou metodologia deve ter prejudicado os testes.

3.1.3 Terceiro conjunto de feixes radiantes

Este conjunto foi colocado em operação em dezembro de 1997 e utiliza materiais de três fornecedores (DMV, Sandvik e Sumitomo). Os tubos da Sumitomo foram usados para completar a montagem já que o índice de rejeição dos tubos novos da DMV e da Sandvik foi alto (ambos apresentaram trincas). De forma parecida ao segundo conjunto, vários dos tubos já estavam bem deformados quando fizemos uma inspeção em março deste ano.

3.2 Os aços inoxidáveis ferríticos (AIF)

Os AIF são ligas com base ferro que contém 12 a 30% e cromo. O limite no teor de cromo é arbitrário e visa simplesmente incluir todas as ligas comercialmente produzidas. Embora os AIF sejam conhecidos há cerca de 90 anos, eles não foram utilizados tão extensivamente como os

aços inoxidáveis austeníticos e martensíticos. As razões para isto eram, dentre outras; baixa ductilidade quando comparados aos aços austeníticos; susceptibilidade à fragilização; sensibilidade ao entalhe e baixa soldabilidade [Demo, 1997a]. Contudo, os AIF exibem alta resistência ao trincamento por corrosão sob tensão e excelente resistência à corrosão e oxidação. Isto aliado aos preços crescentes do níquel, fizeram com que o interesse e o estudo dos AIF crescesse a partir dos anos 70, resultando no desenvolvimento de ligas que apresentam boa soldabilidade e facilidade de fabricação. Com a introdução comercial do processo AOD – Argon-Oxygen Decarburization, a redução dos teores de carbono e nitrogênio foi possível e por consequência houve uma melhoria na ductilidade e na tenacidade [Deverell, 1980].

A maior parte do aumento do consumo dos AIF foi para a indústria automobilística, onde os sistemas de exaustão e o escapamento dos automóveis são agora fabricados com os AIF. Assim os AIF são aplicados onde os aços inoxidáveis austeníticos eram inviáveis economicamente ou, nos casos dos altos teores de cromo, porque eles apresentam características especiais de resistência a corrosão. Os AIF são atualmente classificados em três grupos quanto ao seu período de desenvolvimento: a primeira geração apresenta aços com teores relativamente altos de carbono, devido à dificuldade inicial envolvida na redução do teor deste elemento. A tabela 3.6 mostra composição química destes aços [Beddoes, 1999]. O AISI 430 continua sendo o mais produzido deste grupo, o tipo 436 tem composição similar porém tem nióbio como estabilizador, o qual forma preferencialmente carbonetos, para evitar a formação de carbonetos de cromo.

A maioria dos aços deste grupo são essencialmente ferríticos, porém pode conter pequeno teor austenita em temperaturas elevadas, dependendo da presença de outros elementos, particularmente o carbono. Quando resfriados rapidamente estes aços podem formar martensita, criando pontos duros e fragilidade, o que só pode ser melhorado com tratamento térmico, criando novas dificuldades. Por isso, com exceção do 439 e do 446, os aços AIF da primeira geração não são considerados soldáveis. O aço 446 tem um teor muito alto de cromo e poderia estar classificado entre os AIF da terceira geração chamados também de superferríticos. Embora o tipo 439, estabilizado com titânio seja classificado por outros autores como um aço soldável da primeira geração, ele é mais usualmente colocado entre aqueles da segunda geração (tabela 3.7).

Tabela 3.6 Composição química dos AIF da primeira geração [Beddoes, 1999].

UNS No.	Tipo	Composição química (% em peso)			
		C max	Cr	Mo	Outros
S42900	429	0,12	14-16	.*	-
S43000	430	0,12	16-18	-	-
S43020	430F	0,12	16-18	0,6 max	0,15min S
S43023	430FSe	0,12	16-18	-	0,15min Se
S43400	434	0,12	16-18	0,75-1,25	-
S43600	436	0,12	16-18	0,75-1,25	Nb=5x%C min
S44200	442	0,20	18-23	-	-
S44600	446	0,20	23-27	-	-

* Norma não específica.

A composição da segunda geração de AIF é mostrada na tabela 3.7. Os baixos níveis de nitrogênio e carbono, obtidos pelo processo AOD, permitiram reduzir a um mínimo o cromo necessário para uma resistência à corrosão adequada. O tipo 409 é o mais consumido deste grupo e possui o Ti ou Nb como estabilizador. Estes elementos também facilitam a formação da ferrita o que faz com que a liga seja ferrítica em todas as temperaturas. Devido ao seu grande consumo na indústria automobilística sua produção, nos Estados Unidos, é hoje igual à produção do 304 [Beddoes, 1999].

A terceira geração, também chamada de superferríticos, contém os aços que são sempre ferríticos devido ao seu alto teor de cromo (tabela 3.8). A temperatura de transição dúctil-frágil está bem acima da temperatura ambiente para esta classe dos AIF. Os superferríticos, cuja elevada resistência à corrosão em soluções com cloro os tornam tão atrativos, são limitados em sua aplicação devido à falta de tenacidade em espessuras grossas. Geralmente eles são usados em espessuras inferiores a 1,5mm.

Tabela 3.7 Composição química dos AIF da segunda geração [Beddoes, 1999].

UNS No.	Tipo	Composição química (% em peso)			
		C max	Cr	Ni	Outros
S40500	405	0,08	11,5-14,5	-*	0,10-0,30Al
S40900	409	0,08	10,5-11,75	0,5 min	Ti=6xCmin – 0,75max
	409Nb	0,02	12,5 (a)	0,2(a)	0,4Nb(a)
S44100	441	0,02	18,0(a)	0,3(a)	0,7Nb(a), 0,3Ti(a)
	AL433	0,02	19,0(a)	0,3(a)	0,4Nb(a) , 0,4Cu(a)
	AL446	0,01	11,5(a)	0,2(a)	0,2Nb(a), 0,1Ti(a)
S43035	439	0,07	17,0-19,0	0,5(a)	Ti=0,20+4(C+N)min – 1,0max
K41970	406	0,06	12,0-14,0	0,5(a)	2,75-4,25Al, 0,6Ti(a)

* Norma não específica. (a)– valores típicos

Tabela 3.8 Composição química dos AIF da terceira geração [Beddoes, 1999]

UNS Nº	Tipo	Composição química (% em peso)					
		C max	Cr (a)	Mo (a)	N (a)	Ni (a)	Outros (a)
S44626	26-1 Ti	0,02	26	1	0,025	0,25	0,5Ti
S44400	444	0,02	18	2	0,2	0,4	0,5Ti
S44635	Nu Monit	0,02	25	4	0,025	4	0,5Ti
S44660	Sea Cure	0,02	27,5	3,4	0,025	1,7	0,5Ti
S44726	E-Brite 26-1	0,002	26	1	0,01	0,1	0,1Nb
S44800	AL 29-4-2	0,005	29	4	0,01	2	-*

* Norma não específica. (a) valores típicos

A Petrobrás, para os estudos de materiais para uso no forno de radiação [Guimarães, 2000], tentou adquirir os aços semelhantes ao 446, da terceira geração, por exemplo: 44635; 44660 e 44726, porém não conseguiu no mundo inteiro, fabricantes que se dispusessem a manufaturar os

tubos sem costura nos comprimentos solicitados. Portanto até hoje o 446 apesar de ser da primeira geração ainda é o aço mais indicado comercialmente para as aplicações a altas temperaturas na presença de enxofre.

3.3 A microestrutura dos aços inoxidáveis ferríticos (AIF)

Os AIF são ferromagnéticos, possuem uma estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) à temperatura ambiente, constituída de uma solução sólida de cromo e ferro. Esta contém muito pouco carbono dissolvido, a maioria do carbono presente aparece sob a forma de precipitados finos de carbonetos de cromo. A liga permanece essencialmente ferrítica ou CCC até o ponto de fusão, ou seja, os AIF se caracterizam pela ausência de transformação alfa-gama a elevadas temperaturas, como pode ser observado na figura 3.7 que mostra o diagrama de fase Cr-Fe [ASM, 1996].

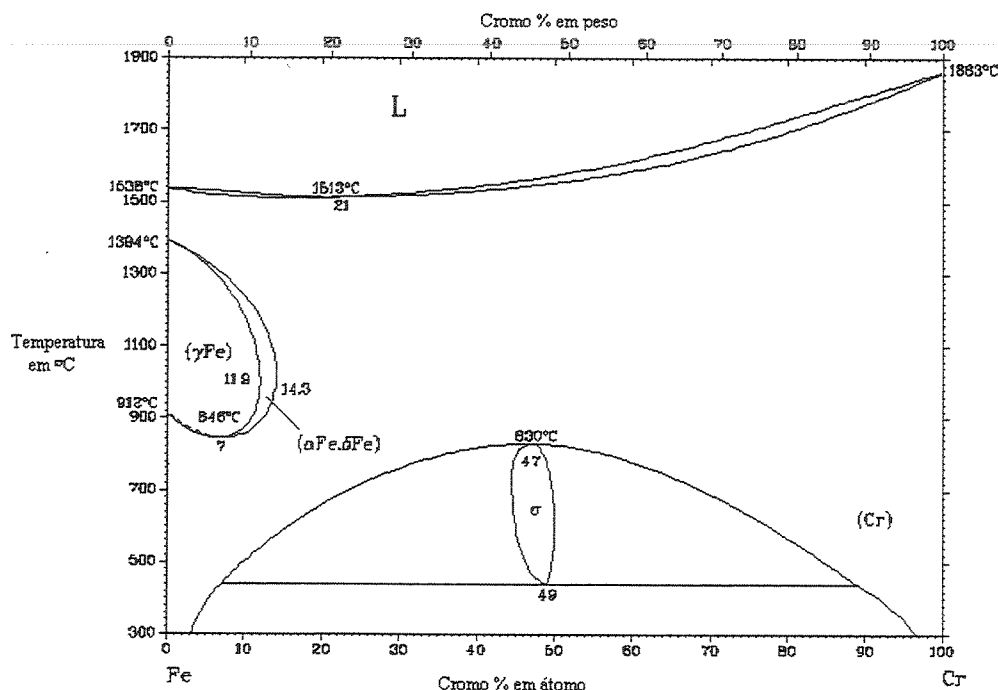


Figura 3.7 O diagrama Ferro Cromo [ASM, 1996].

A região do "loop" austenítico é mostrada na figura 3.8 [Baerlecken, 1961]. A seguir será descrito o que pode ser observado neste detalhe do diagrama:

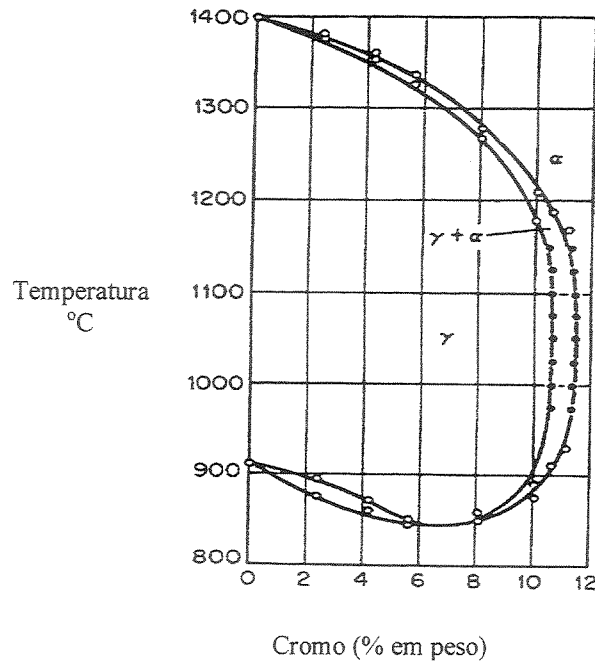


Figura 3.8 “Loop” austenítico do diagrama de fase Ferro-Cromo para ligas com 0,004% de carbono e 0,002% de nitrogênio [Baerlecken, 1961].

- a) O cromo é um elemento ferritizante que aumenta o campo da fase alfa e diminui ou elimina o campo da fase gama. O chamado "loop" austenítico se estende num intervalo de temperatura de 840 a 1400° C;
- b) a transformação do ferro puro da fase alfa para gama ocorre a cerca de 910°C. À medida que o cromo aumenta a temperatura de transformação cai até 840°C com 6,5% de cromo e então aumenta rapidamente até 1075° C com 11,5% de cromo;
- c) a transformação de gama para alfa que ocorre a cerca de 1400° C para o ferro puro, é reduzida à medida que o cromo aumenta para 1075°C com 11,5% de cromo. Neste ponto as curvas de temperatura de transformação superior e inferior se juntam e se fecham para formar o “loop” austenítico. Acima de 11,5% de cromo a transformação para a fase gama não é mais possível e as ligas deveriam permanecer ferríticas ou CCC em todo o intervalo de temperatura desde a ambiente até a fusão da liga;

- d) entre o “loop” austenítico e o campo da fase alfa, existe uma região de transição bem estreita onde uma liga nesta região terá as fases alfa e gama, dependendo da velocidade de resfriamento.

3.3.1 Efeito do carbono e do nitrogênio

A adição de elementos austenitizantes, particularmente o carbono e o nitrogênio estendem o "loop" austenítico para a direita, como foi relatado por Demo [Demo, 1977b], Kaltenhauser [Kaltenhauser, 1971] e também por Baerlecken [Baerlecken, 1961]. Os efeitos desta adição são mostrados na figura 3.9, retirada do trabalho de Baerlecken [Baerlecken, 1961] que é semelhante à figura mostrada no trabalho de Kaltenhauser [Kaltenhauser, 1971] (restrita ao carbono).

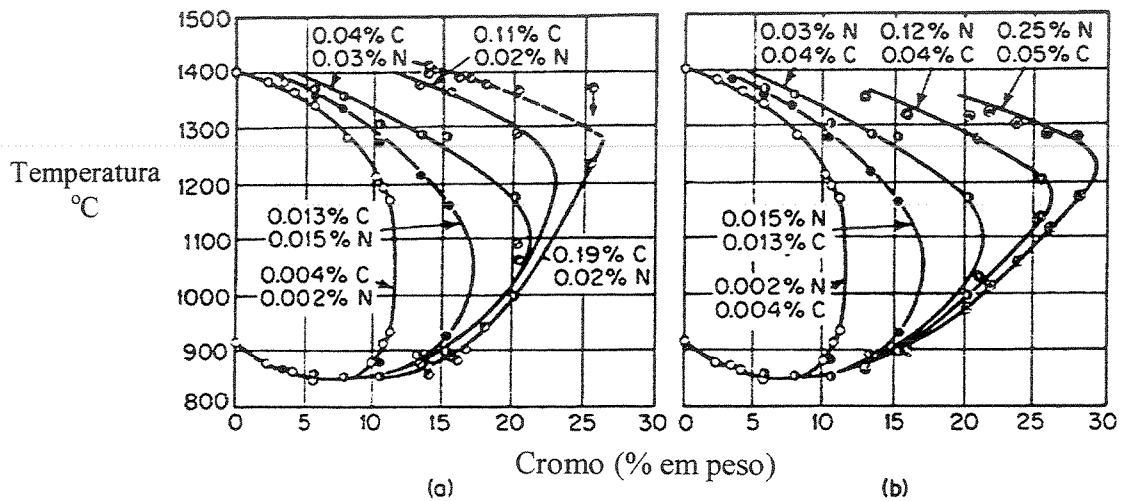


Figura 3.9 Efeitos de adições crescentes de carbono(a) e nitrogênio(b) nas linhas que separam os campos gama+alfa do campo alfa [Baerlecken, 1961].

Dois efeitos são observados: a expansão do campo de duas fases para teores maiores de cromo e o deslocamento da extensão máxima do campo gama+alfa para temperaturas maiores. Por exemplo, é visto na figura 3.9a que 0,013%C e 0,015%N alteram o valor da extensão máxima de 11,5% de cromo para 17%, enquanto 0,04%C e 0,03%N elevam para 21% o teor de cromo. Enquanto isto a temperatura aumenta de cerca de 1075°C na liga pura para cerca de

1300°C para uma liga com 0,2%C. A figura 3.9b ilustra o efeito do nitrogênio que age de forma similar ao carbono. Por exemplo, numa liga com 0,25% de nitrogênio o ponto de maior avanço do campo bifásico é alterado de 11,5%Cr na liga pura para 28%Cr e para temperatura mais alta (de 1075 para 1250°C).

Além do efeito de estender o campo de duas fases, o carbono, devido a sua baixa solubilidade na matriz alfa, é rejeitado da solução sólida formando carbonetos complexos, $(Cr,Fe)_7C_3$ e $(Cr,Fe)_{23}C_6$ que precipitam preferencialmente nos contornos de grão [Colombier, 1967] e [Nehrenberg, 1954]. Quando uma liga é aquecida a temperaturas entre 1100 e 1200°C e o teor de carbono está acima de 0,01%, ele não pode ser mantido em solução mesmo com resfriamento rápido, e os carbonetos se formam, reduzindo drasticamente as propriedades das ligas [Baerlecken, 1961].

3.3.2 Mecanismos de endurecimento

A partir dos diagramas de fase fica claro que os AIF vão ou não permanecer completamente CCC dependendo do teor de cromo e do teor dos elementos intersticiais (C e N). Para baixos teores de cromo, mesmo ligas com baixos teores de elementos intersticiais podem apresentar uma estrutura duplex quando aquecidas a temperaturas por volta de 1100°C. Ligas com teores de cromo mais altos podem ter uma estrutura duplex somente se tiverem também teores elevados de carbono e nitrogênio do contrário, estas ligas serão completamente ferríticas em todas as temperaturas.

Em geral acima de 13% de cromo, os AIF não sofrem mudança significativa de fase alfa para gama; portanto, o refino de grão e o endurecimento baseado na transformação gama-alfa durante o resfriamento não ocorrerão. Para os AIF o endurecimento é maior para ligas com teores de cromo mais baixos, mas ele pode ocorrer para teores maiores de cromo se o carbono for aumentado para estender o campo bifásico gama-alfa. Em resumo, não é possível endurecer significativamente os AIF pelo seu aquecimento a altas temperaturas seguido de resfriamento rápido. Nestes aços, um ligeiro aumento na dureza ou resistência quando aquecidos acima de 850°C está relacionado com a presença de pequenos volumes de austenita que reverte para

martensita no resfriamento. Um exemplo da influência da temperatura do tratamento térmico na dureza de dois aços ferríticos e um martensítico é mostrada na figura 3.10.

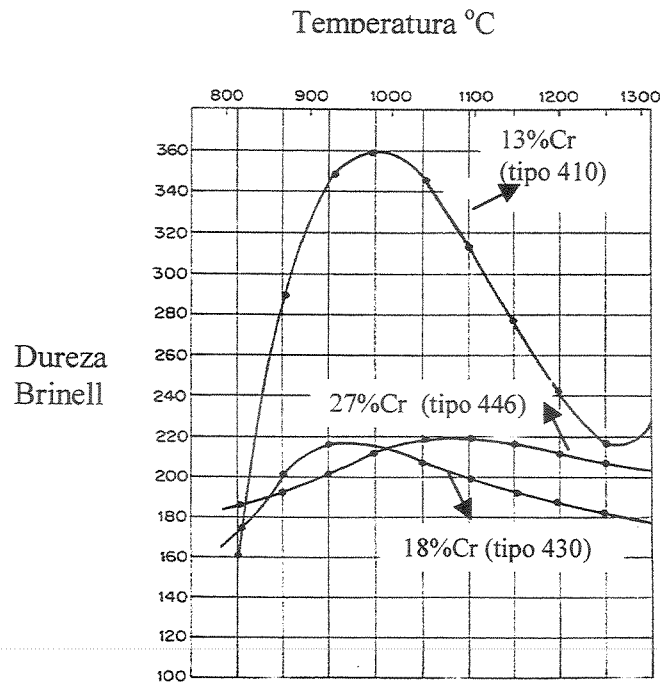


Figura 3.10 – Dureza de aços ferríticos 446 e 430 e aço martensítico 410 após tempera em água à temperatura indicada [Thielsh, 1951] e [Newell, 1947].

Ao contrário do aço martensítico com 13%Cr que passa pela transformação

alfa $\rightarrow$ gama $\rightarrow$ martensita,

a dureza dos aços com 18 e 27%Cr varia muito pouco com a temperatura. O fato de haver um pequeno endurecimento é devido à pequena quantidade de austenita formada na temperatura do tratamento a qual depende dos teores de cromo, carbono e nitrogênio.

Apesar dos AIF não poderem ser endurecidos pelo mecanismo clássico de transformação martensítica, eles são susceptíveis ao endurecimento por tratamento térmico. Em geral os mecanismos de endurecimento que ocorrem não são desejáveis porque vem acompanhados de

fragilização e a ductilidade e a tenacidade em temperatura ambiente são drasticamente reduzidas. Três mecanismos distintos de fragilização podem acontecer:

1. *Precipitação de fase Sigma:*
2. *Fragilização a 475°C*
3. *Fragilização a alta temperatura*

Estes fenômenos de fragilização são bastante descritos na literatura [Baerlecken, 1961], [Thielsh, 1951], [Demo, 1975], [Williams, 1957], [Grobner, 1973], [Shortsleeve, 1951], [Ha, 1989] e [Nichol, 1980]. Os seus efeitos têm sido os responsáveis pelo restrito uso dos AIF como materiais de engenharia. Devido a sua importância para as propriedades mecânicas destes materiais será feito um breve resumo dos mesmos.

3.3.3 A fase Sigma

A fase sigma ocorre em ligas Fe-Cr com teores de Cr variando de 15 a 20% até 70%. Ela aparece quando a liga é exposta a temperaturas entre 500 e 800°C.

O composto intermetálico Fe-Cr foi definitivamente identificado como fase sigma em 1936. A fase sigma é um composto intermetálico com estrutura tetragonal, contendo um átomo de ferro e um de cromo, muito dura e não magnética [Demo, 1977a]. A fase sigma pode acontecer em outras ligas metálicas quando um átomo que forma uma estrutura cristalina CFC e outro que forma uma estrutura cristalina CCC são ligados e tem raios atômicos com uma diferença de, no máximo, 8%. Os elementos Mo, Si, Ni e Mn deslocam o intervalo de formação da fase sigma para teores mais baixos de Cr.

O exame do diagrama de fase da figura 3.7 mostra uma segunda zona a baixa temperatura, centrada em 45% em peso de cromo. O detalhe desta parte do diagrama é mostrado na figura 3.11. A fase sigma pura ocorre entre 42 e 50% de cromo, enquanto uma estrutura duplex sigma + alfa pode aparecer entre teores de cromo variando de 15 a 70% quando as ligas são expostas a temperaturas entre 500 e 800°C.

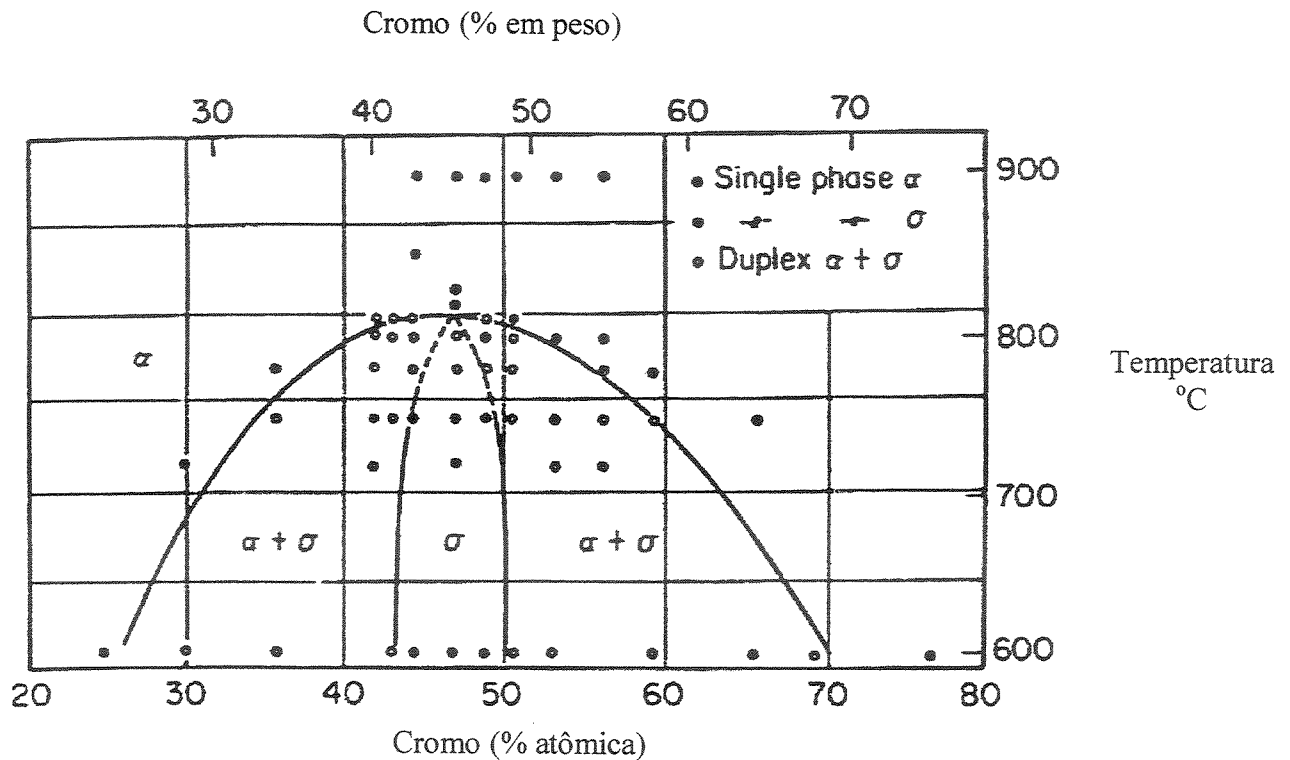


Figura 3.11 Diagrama de fase Ferro-Cromo para ligas binárias de alta pureza com cromo variando de 25 a 76% em átomo [Cook, 1943].

A fase sigma se forma quando ligas com 25 a 30% de Cr são aquecidas a 600°C, porém após um tempo de exposição relativamente longo. Em ligas com cromo abaixo de 20% é difícil ocorrer a formação de fase sigma, porém sob certas condições ela pode aparecer em aços com cromo tão baixo quanto 13% [Link, 1952]. Isto acontece quando o aço é submetido a uma severa redução a frio, que aumenta a taxa de precipitação da fase sigma. A formação da fase sigma é acompanhada de um aumento na dureza e de uma redução severa na ductilidade e na tenacidade, especialmente a temperatura ambiente [Newell, 1946] e [Vitek, 1986]. Uma informação importante é que, na maioria das ligas Fe-Cr, a fase sigma requer centenas de horas para se formar [Newell, 1946] e [Schwind, 2000]. Somente com longos patamares isotérmicos a fase sigma pode se formar para reduzir severamente a ductilidade e a tenacidade das ligas Fe-Cr. Wright [Wright, 1980] relata que a fase sigma não se forma prontamente em ligas contendo menos que 20% de cromo e se forma muito lentamente para teores maiores de cromo. Como

exemplo Wright [1980] cita que para uma liga com 26% de cromo um tempo de 10h a 650°C é necessário para que ela se forme, enquanto que mesmo para uma liga com 35% de cromo o tempo requerido seria de 15 minutos.

Schwind e co-autores [Schwind, 2000] exploraram um modelo baseado no crescimento limitado por difusão, que usa a termodinâmica e descrições da cinética da difusão para avaliar as fases que aparecem nos aços e prever a dinâmica da formação da fase sigma. Foram usados dois aços comerciais estabilizados ao Ti e ao Nb respectivamente, na forma de tubos extrudados. Como o conteúdo de cromo na matriz dos aços estudados era aproximadamente a metade do teor de cromo da fase sigma, sua formação requereria uma redistribuição de elementos de liga por difusão substitucional. A difusão em sólidos é em geral um processo muito lento, e é então razoável assumir que a difusão de elementos de liga é o processo que limita a velocidade de formação da fase sigma. O fato de encontrarmos a fase sigma preferencialmente nos contornos de grão pode ser explicado pela maior facilidade de nucleação da fase sigma nos contornos e também porque a difusão nos contornos de grão é maior que no interior dos grãos.

Outras informações da literatura sobre o tempo de formação de fase sigma [Shortsleeve, 1951] reportam que processos de soldagem e de fundição não são suficientemente lentos nos intervalos de temperatura apropriados para a formação da fase sigma nos AIF, especialmente para aços com cromo variando entre 15 e 33% [Thielsh, 1951]. A fase sigma precipita preferencialmente como uma série de ilhas contínuas nos contornos dos grãos de ferrita ou a partir de precipitados como carbonetos de cromo. Sob certas condições de exposição ela é preferencialmente atacada delineando seu contorno, indicando que a presença de fase sigma é prejudicial para a resistência à corrosão [Bain, 1948]. Felizmente a fase sigma formada em uma liga pode ser posta em solução, portanto eliminada, por um aquecimento de, aproximadamente, uma hora acima de 800°C [Thielsh, 1951]. Ligas contendo Ni, Mo e Mn podem necessitar de tempos mais longos ou de temperaturas mais elevadas para eliminar a fase sigma.

Sims [1987] verificou em ligas de Ni, que a fase sigma é intimamente relacionada com o carboneto $M_{23}C_6$. Se removermos os átomos de carbono de uma rede $M_{23}C_6$, somente uma leve mudança nas dimensões interatômicas produziria a estrutura da fase sigma. Como o $M_{23}C_6$

contém o cromo necessário para a formação da fase sigma, este relacionamento se torna importante. Existe uma coerência de rede considerável entre a fase sigma e $M_{23}C_6$, de forma que a fase sigma freqüentemente nucleia no $M_{23}C_6$. Além disto tem sido observado que a descarbonetação de ligas susceptíveis à formação de fase sigma e contendo $M_{23}C_6$ pode levar à formação de fase sigma nos locais do $M_{23}C_6$ e que a carbonetação pode levar à eliminação da fase sigma. A nucleação da fase sigma freqüentemente ocorre nos carbonetos. A fase sigma quando presente na forma de placas ou agulhas contribui para iniciar uma trinca e facilita sua propagação [Sims, 1987]. Contudo tem sido conjecturado que a fase sigma na forma massiva com estrutura de blocos pode ter efeitos menos deletérios nas propriedades do aço [Sims, 1987], devido a menor concentração de tensões, como acontece quando a fase sigma tem a forma de agulhas.

O trabalho [Sims, 1987] indica ainda um caminho para prever a ocorrência da fase sigma usando a teoria dos elétrons livres de Linus Pauling [Pauling, 1938]. Pauling estudando as propriedades magnéticas dos elementos de transição do primeiro período (Cr, Mn, Fe, Co e Ni) observou que estes elementos de diâmetro atômico similar possuem sua camada eletrônica $3d$ apenas parcialmente preenchida. Pauling argumentou que os 5 orbitais d de cada “spin” são divididos em 2,56 orbitais de ligação e 2,44 orbitais não ligantes. Os 2,56 orbitais ligantes se hibridizam com os orbitais p e s para criar as ligações metálicas. Pauling também assumiu que o cromo utiliza 5,78 elétrons híbridos (spd) nas ligações. Seis elétrons podem ser obtidos dos orbitais $3d$ e $3s$, deixando um saldo de $(6 - 5,78)$ 0,22 elétrons; estes se somam aos orbitais não ligantes $3d$. Então há $2 \times 2,44 = 4,88$ vazios na camada d , ou $4,88 - 0,22 = 4,66$ vazios para o cromo, que foi definido como o N_v ou número de vazios eletrônicos.

Mais tarde outros autores [Greenfield, 1954], [Das, 1952] e [Sully, 1951] correlacionaram a ocorrência da fase sigma, com um número N_v médio ou $\tilde{N}_v$ obtido a partir da equação:

$$\tilde{N}_v = 4,66(\text{Cr} + \text{Mo}) + 3,66(\text{Mn}) + 2,66(\text{Fe}) + 1,71(\text{Co}) + 0,61(\text{Ni}),$$

onde cada coeficiente é o número N_v característico de cada elemento e os elementos entre parênteses simbolizam a porcentagem atômica de cada elemento presente.

Um grande número de ligas com conteúdos variáveis de fase sigma foram avaliadas em termos de valores de $\tilde{N}_v$ [Woodyatt, 1966]. Para $\tilde{N}_v$ menor que 2,5 não havia ocorrência de fase sigma e para $\tilde{N}_v$ acima de 2,5 sempre havia a ocorrência da fase sigma. A fase sigma pura tem um $\tilde{N}_v$ de 3,4. Assim valores de $\tilde{N}_v$ acima de 2,5 indicam que a liga no equilíbrio vai conter a fase sigma. Para os aços 446 calculando o número $\tilde{N}_v$ usando esta teoria encontramos valores acima de 2,77 (apêndice 1) o que significa que a fase sigma vai aparecer em condições de equilíbrio.

Han e Hong [Han, 1999] estudando um aço duplex com 24% de cromo e 7% de níquel relataram que a fase sigma é formada pela decomposição eutetóide da fase alfa em fase gama e sigma a temperaturas entre 700 e 950°C.

Ustinovshikov e Pushkarev [Ustinovshikov, 1998] sugeriram um diagrama ferro-cromo modificado com a fase sigma aparecendo com a ferrita para teores de cromo acima de 40% e pura acima de 45%, no intervalo de temperatura entre 600 e 800°C. No final a principal conclusão deles foi que o sistema ferro-cromo deveria ser estudado com mais detalhes.

3.3.4 Fragilização a 475°C

A fragilização a 475°C ocorre quando um aço inoxidável ferrítico é aquecido entre 400 e 540°C.

Um aumento na dureza e na resistência a tração é observado juntamente com uma queda substancial na ductilidade e na resistência ao impacto.

As ligas contendo 15 a 70% de Cr, quando submetidas por longo tempo a temperaturas entre 400 e 540°C sofrem um endurecimento e uma drástica redução na ductilidade. O fenômeno é conhecido como fragilização a 475°C porque o pico de dureza durante o envelhecimento acontece nesta temperatura, como ilustrado na figura 3.12 [Newell, 1946].

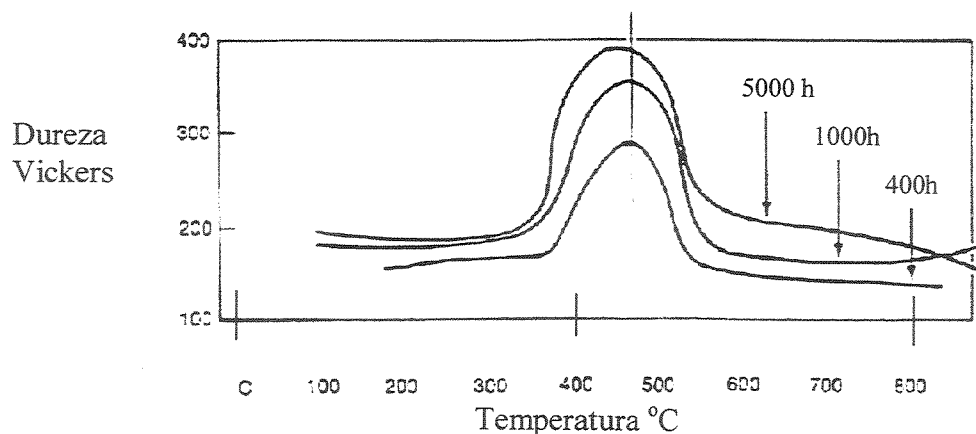


Figura 3.12 Medidas de dureza em barras após aquecimento prolongado (400 a 5000 horas), mostrando o pico de dureza a 475°C, aço com 0,20%C; 0,20%N e 27%Cr [Newell, 1946].

Reduções consideráveis na resistência ao impacto também são notadas após tempos de exposição relativamente curtos. Newell [Newell, 1946] mostrou que após 12h de exposição à temperatura de 475°C a resistência aumentou de 530 para 640MPa enquanto o alongamento caiu de 36% para 28%. Ele também observou uma sensível redução na resistência à corrosão, devido à corrosão seletiva da ferrita rica em ferro formada no “gap” de miscibilidade.

Muitas teorias foram propostas para explicar a razão deste endurecimento. Inicialmente foi sugerido um mecanismo relacionado com a precipitação nos contornos de grão e a formação de fase sigma. Baseados em estudos realizados entre 1951 e 1964, duas hipóteses foram sugeridas: uma atribuía as mudanças nas propriedades físicas das ligas durante o envelhecimento a 475°C a um ordenamento atômico, entretanto não foi possível observar superestruturas do tipo Fe_3Cr , FeCr e FeCr_3 ; a segunda hipótese pressupunha a formação de um precipitado coerente devido à presença de um “gap” de miscibilidade no sistema FeCr abaixo de 550°C, num intervalo de teor de Cr no qual a fase sigma pode se formar a temperaturas mais elevadas [Williams, 1957]. As ligas envelhecidas na região do “gap” se separariam em ferrita rica em cromo (α') e ferrita rica em ferro (α). A reversão para a condição não envelhecida ocorreu quando as amostras são aquecidas acima de 550°C, confirmando os dados experimentais. Atualmente a teoria mais aceita é a da formação de precipitados coerentes ricos em cromo (α') numa matriz rica em ferro (α),

resultante de uma faixa de miscibilidade do diagrama FeCr abaixo de 550°C para teores de cromo 15 e 90% em átomo.

A figura 3.13 mostra a extensão deste “gap” de miscibilidade. As linhas pontilhadas foram propostas por Williams[Williams, 1957], enquanto as linhas cheias são do trabalho de Cook e Jones[Cook, 1943]. A fragilização a 475°C ocorre em tempos de exposição significativamente menores que para a fase sigma, mas também não costuma ocorrer em operações de soldagem ou tratamento térmico.

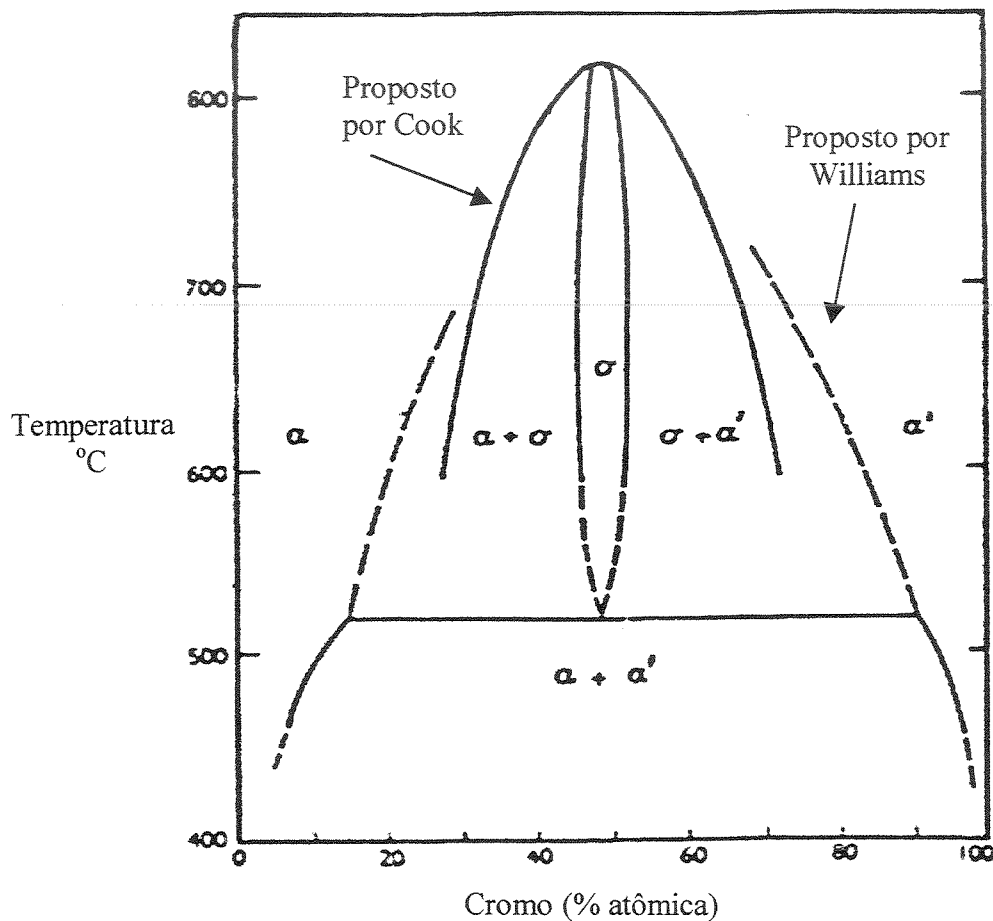


Figura 3.13 Diagrama de fase do sistema Ferro-Cromo conforme Williams [Williams, 1957].

A fragilização a 475°C pode ser aliviada e a tenacidade e resistência à corrosão restaurada através do aquecimento. Newell [Newell, 1946] cita 1 hora a 593°C como sendo suficiente para remover a fragilização, enquanto 5 horas são necessárias se a temperatura for de 582°C e mais de 1.000 horas se a temperatura for de 538°C. Para ligas com composição susceptível à precipitação de fase sigma em tempos relativamente curtos, esta fragilização a 475°C pode ser eliminada com o aquecimento a temperaturas acima de 800°C seguido de resfriamento rápido em água.

Gordon and Benekom [Gordon, 1996] fizeram um trabalho em aços do tipo 430. Segundo eles a fragilização a 475°C seria devida à formação de um precipitado rico em Cr, chamado alfa linha (α') e fases ricas em ferro, resultantes do chamado *gap* de miscibilidade do diagrama de fases FeCr. Segundo eles [Gordon, 1996] embora de pouco efeito para a fragilização, a adição de elementos estabilizadores de carbono pode evitar a sensitização que é o empobrecimento em cromo nas regiões vizinhas aos carbonetos ou compostos de teor de cromo maior que o da matriz. Haveria duas possibilidades: a) manter C+N em níveis baixos, o que seria de alto custo, devido a necessidade de usar processos como AOD, VOD ou VIM; b) estabilização - formar carbonetos e nitretos mais estáveis que os de Cr. Se isto ocorrer, a formação de precipitados ricos em Cr (com redução de Cr na matriz vizinha) que causam a sensitização é reduzida. Os principais elementos estabilizadores são Ti, Nb e Zr. A vantagem do Nb é que ele forma precipitados esféricos que não diminuem a tenacidade da liga significativamente. Os aços com Nb são mais tenazes que os aços com Ti. O problema do Nb é que seu preço é maior que o do Ti. O Zr forma ZrCN que precipita em forma de agulhas o que reduz a tenacidade. O Zr é também mais caro que o Ti, conforme pode ser visto na tabela 3.9. A deformação a frio intensifica o grau de fragilização como foi mostrado por Thielsch [Thielsch, 1951].

Tabela 3.9 Preços de algumas ligas que são usadas para incorporar os elementos Nb, ti e Zr

Liga	Preço por kg do elemento contido (US\$) *
FeNb (65%Nb)	9,00
FeTi (70%Ti)	4,33
FeSiZr (35%Zr)	7,67

*Preços fornecidos pela Villares Metals em agosto de 2002.

Grobner [Grobner, 1973] estabeleceu o intervalo crítico de temperatura para fragilização em ligas contendo de 14 a 18% de Cr, para 14% de Cr o intervalo é de 370 a 485°C enquanto que para 18% de Cr o intervalo é de 400 a 500°C. As ligas fundidas a vácuo (maior pureza) requerem um tempo maior para se fragilizar.

3.3.5 Fragilização em alta temperatura e queda da resistência à corrosão

Esta fragilização decorre do fato que as ligas ferríticas com teores de carbono e nitrogênio moderados a altos são frágeis a temperatura ambiente após exposição em temperaturas acima de 1000°C.

Os AIF com alto teor de carbono e nitrogênio, quando aquecidos acima de 950°C e resfriados até a temperatura ambiente, podem mostrar uma severa fragilização e uma sensível queda na resistência à corrosão, caracterizada por um ataque intergranular. Estes efeitos podem ser observados em operações de soldagem, tratamento térmico acima de 950°C e fundição [Demo, 1977a]. De todos os efeitos prejudiciais que podem ocorrer em AIF de alto cromo após tratamentos térmicos, a chamada fragilização a alta temperatura é o pior porque as operações de soldagem, tratamento térmico e fundição são necessárias para um material de construção e podem causar uma severa perda de ductilidade e resistência à corrosão. Este problema tem sido o maior limitador do uso extensivo dos AIF fundidos ao ar, nas aplicações de construção comercial.

Algumas teorias foram propostas inicialmente para explicar este fenômeno: a) a segregação ou teoria do estado coerente [Thielsh, 1951] postulava que a fragilização era resultado da segregação dos átomos de carbono na matriz de ferrita. Durante o resfriamento rápido, a maioria do carbono dissolvido em solução sólida não se reprecipitaria como carbonetos. Ao invés disto, os átomos de carbono na fase ferrítica supersaturada se agrupariam como “clusters” coerentes os quais fragilizariam a matriz da mesma maneira de certas ligas que endurecem por envelhecimento. O recozimento da liga entre 700 e 800°C provocaria a precipitação do carbono como carbonetos, removendo assim o carbono da matriz, os “clusters” e a fragilização; b) regiões da liga com teor de carbono relativamente mais alto poderiam se transformar em austenita a altas temperaturas [Demo, 1977b]. No resfriamento, estas regiões se transformariam em martensita

frágil. Recozendo-se a liga entre 700 e 800°C a fragilização é removida pela transformação da martensita em ferrita e carbonetos de cromo.

É interessante notar que nenhuma destas teorias iniciais sugeria que a perda de resistência à corrosão fosse devida à redução do teor de cromo próximo aos carbonetos de cromo. Este mecanismo, proposto na década de 30, tem sido geralmente aceito como a causa de ataque intergranular nos aços inoxidáveis austeníticos (18%Cr-8%Ni). A aplicação deste fenômeno para explicar a corrosão intergranular nos AIF era difícil devido ao fato dos efeitos do tratamento térmico nos aços ferríticos e austeníticos serem opostos. Enquanto os aços austeníticos sofrem sensitização se permanecerem na faixa de 400 a 800°C e são restaurados por um tratamento acima de 950°C para dissolver os carbonetos, os AIF fundidos ao ar apresentam sensitização quando são aquecidos acima de 950°C e são restaurados por um recozimento na faixa de 700 a 850°C que corresponde a uma faixa onde os aços austeníticos apresentam a sensitização. Assim a teoria do empobrecimento do cromo como mecanismo para perda de resistência a corrosão não parecia aceitável.

Estudos feitos após os anos 60 [Baerlecken, 1961] e [Demo, 1971], indicaram que a teoria do empobrecimento de cromo na região próxima do local onde os carbonetos e nitretos de cromo se precipitam, formados após solubilização total do carbono e do nitrogênio e resfriamento até a temperatura ambiente seria a teoria mais plausível para explicar o severo ataque intergranular que ocorre quando ligas de moderados teores de carbono e nitrogênio são aquecidas acima de 950°C e então resfriadas até a temperatura ambiente.

Demo [Demo, 1971] mostrou que amostras do aço AISI Tipo 446 (0,095%C e 0,077%N) tratadas termicamente a 1100°C por 30 minutos apresentavam baixa resistência à corrosão após serem temperadas em água ou resfriadas ao ar. Quando, porém, após o patamar a 1100°C, as amostras eram resfriadas lentamente (2,5°C/min) até 850°C e então resfriadas em água, a resistência à corrosão era boa e equivalente à do material recozido.

Bond [Bond, 1969] mostrou que a corrosão intergranular nos AIF é causada pelo empobrecimento do cromo em áreas adjacentes aquelas onde há precipitação de carbonetos e

nitretos ricos em cromo. Ao variar o teor de carbono e de nitrogênio em ligas com 17% de cromo, ele concluiu que ligas contendo 0,0021% de carbono e 0,0095% de nitrogênio eram resistentes à corrosão intergranular mesmo após a sensitização na faixa de 950 a 1150°C.

Em 1971 Demo [Demo, 1971] mostrou que uma liga com 26% de cromo, contendo 0.014 % de carbono e 0.004 % de nitrogênio, após ser aquecida a 1000°C tinha excelente resistência à corrosão se temperada e, baixa resistência, se resfriada mais lentamente.

Estes resultados [Bond, 1969] e [Demo, 1971] mostraram que os AIF podem ser submetidos a altas temperaturas sem perda de resistência à corrosão desde que os teores dos elementos intersticiais (C e N) sejam mantidos em baixos valores (bem abaixo dos teores conseguidos com a fusão ao ar, p.ex. $C < 0,005\%$ e $N < 0,005\%$). Para os AIF de baixos teores de intersticiais (C e N) a resposta ao tratamento térmico é muito similar à observada para os aços inoxidáveis austeníticos. Se aquecidos acima de 1000°C e resfriados em água a resistência à corrosão intergranular é excelente e não são observados precipitados de carbonetos de cromo nos contornos de grão; se resfriados lentamente, um ataque intergranular severo é observado em associação com a precipitação dos carbonetos de cromo nos contornos de grão.

Para um aço comercial tipo AISI 446 [Demo, 1971] não há uma correlação direta entre a queda da resistência à corrosão e a presença de precipitados contínuos em contornos de grão, em contraste com o que acontece nos aços inoxidáveis austeníticos e nos AIF com baixo teor de carbono e nitrogênio. Uma amostra temperada após aquecimento a 1100°C e reaquecida a 850°C e novamente temperada apresentou precipitados nos contornos de grão e ainda assim mostrou uma excelente resistência à corrosão intergranular. Demo sugeriu ainda que existe uma faixa de temperatura de sensitização que está associada com a velocidade de difusão dos elementos carbono e nitrogênio. Neste caso o mecanismo fica dependente da difusão destes elementos para os contornos de grão.

A maior restrição ao uso dos AIF é a perda da resistência à corrosão e da ductilidade após exposição à alta temperatura como nos processos de soldagem e tratamentos térmicos. Os outros problemas com os AIF (fragilização por fase sigma e a 475°C) podem ser tolerados porque

longos tempos de exposição a temperaturas moderadas são necessários para causar estas fragilizações. Entretanto, se um material não tiver uma boa resistência à corrosão e aceitável ductilidade na condição soldada, sua utilidade como material de construção é severamente limitada. Uma causa importante para a perda de ductilidade e resistência à corrosão quando os AIF são submetidos a altas temperaturas, está relacionada com o teor de carbono e nitrogênio das ligas. Com a redução dos teores de carbono e nitrogênio para valores abaixo de um certo mínimo, boa soldabilidade e resistência à corrosão podem ser alcançadas.

Demo [Demo, 1974] mostrou que os teores de C e N que podem estar presentes sem afetar a soldabilidade de um AIF devem ser baixos como citados acima e diminuem para teores maiores de cromo (acima de 25%Cr). Para produzir AIF com tais baixos teores de carbono e nitrogênio, processos de fusão que reduzam a pressão parcial de oxigênio e de nitrogênio são requeridos. Assim deve-se especificar os processos AOD(Argon Oxygen Decarburization), VOD(Vacuum Oxygen Decarburization), VIM(Vacuum Induction Melting) ou EBM(Electron Beam Melting) para se conseguir bons resultados. O teor máximo de nitrogênio citado na literatura seria de 90ppm [Demo, 1977a].

Plumtree [Plumtree, 1980] testou vários níveis dos intersticiais carbono e nitrogênio e para ligas de Fé-Cr com 25% de cromo, concluiu que o conteúdo destes elementos somados não deve exceder 0,030% (300ppm) para não prejudicar a tenacidade do aço e reduzir a sensitização.

Uma segunda forma de controlar o carbono e o nitrogênio é através da adição de estabilizadores que irão formar nitretos e carbonetos. Tais elementos são: titânio, nióbio, zircônio e tântalo. Trabalhos recentes [Gordon, 1996] e [Fujita, 1996] mostraram que adições de Ti e Nb eram eficazes para prevenir a corrosão intergranular após exposição de AIF a altas temperaturas tais como as usadas durante a soldagem e o tratamento térmico. Para resistir à corrosão intergranular o titânio deve ser adicionado na razão de 6 a 10 vezes o teor de carbono mais nitrogênio. Para o nióbio a adição seria na razão de 8 a 11 vezes. Conseqüentemente, AIF estabilizados contendo níveis relativamente altos de carbono e nitrogênio se comportam de forma similar aos AIF de baixos níveis de carbono e nitrogênio, mostrando excelente resistência à corrosão e ductilidade após exposição à alta temperatura.

3.4 Resistência à Corrosão dos AIF

Como os aços inoxidáveis de modo geral, os aços ferríticos são resistentes aos processos de oxidação devido ao filme de Cr_2O_3 formado em sua superfície. Este filme confere, também resistência aos compostos de enxofre. Esta resistência fica aumentada quanto maior for este teor e quando houver a presença de molibdênio.

Em função dos gases presentes no processo Petrosix, enfocaremos apenas o H_2S , visto que uma abordagem que abrangesse todas as espécies e compostos químicos envolvidos seria bastante complexa.

Todas as análises mostraram que no processo corrosivo analisado, o enxofre estava envolvido, denotando um processo que na literatura é denominado de "*corrosão por compostos de enxofre*".

Haycock [Haycock, 1970] mostrou que a formação de filme em meios contendo H_2S acarreta, invariavelmente, na formação de camadas múltiplas (em geral duas) de produtos de corrosão, onde os metais que formam sulfetos mais estáveis ficam concentrados nas camadas mais internas, próximas à superfície metálica. Tomando o caso de um filme produto de corrosão, constituído por duas camadas, os diversos estudos mostraram que a camada interna é mais aderente e compacta, enquanto que a camada mais externa é formada por cristais grandes e colunares, que lhe promovem características de porosidade e fragilidade.

Os processos relacionados a esta formação de múltiplas camadas são:

- a difusão do enxofre na direção do metal;
- a difusão dos íons metálicos para a interface gás/filme.

Zelouf e Simkovich [Zelouf, 1970] fizeram vários estudos sobre a corrosão por compostos de enxofre ("*sulfidation*") em ligas Fe-Cr entre 500 e 800°C em atmosferas de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$. Eles verificaram que abaixo de certa razão $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ apenas os sulfetos de cromo são formados e, acima

desta razão limite, aparecem tanto os sulfetos de ferro quanto os de cromo. Até um teor de 25% de cromo, tem-se um aumento da resistência à corrosão para uma temperatura de trabalho de 540°C e razão H_2S/H_2 até 0,005; a partir deste teor ocorre uma estabilização.

Davis [Davis, 1980] analisou a resistência à corrosão intergranular de um aço ferrítico com Nb. A liga E-Brite 26Cr-1Mo com Nb apresentou boas características quando comparada com os AIF convencionais. A susceptibilidade dos AIF à corrosão intergranular depende segundo os autores de: a) meio corrosivo; b) composição química do aço, principalmente C, N, Nb e Ti; c) história térmica do aço. O nitrogênio não influenciou significativamente o comportamento com relação à corrosão intergranular, inclusive para os aços 29Cr-4Mo e 21Cr-3Mo. Para teores de carbono inferiores a 0,006% a quantidade de nióbio requerida para evitar susceptibilidade à corrosão intergranular é $Nb = 7,7C + 0,034$ (em % em peso).

Kaltenhauser [Kaltenhauser, 1971] sugeriu um valor superior a 9,4 para a relação Ti/C, como forma de reduzir a sensitização em teste acelerado com ácido nítrico, para AIF do tipo AISI 409.

Ogwu and Davies [Ogwu, 1997] testaram vários elementos e suas combinações. Os elementos mais efetivos para a estabilização dos aços ferríticos contra a sensitização foram Ti, Nb e Zr. O vanádio não foi efetivo e o tântalo é muito caro. Baseado no teorema dos momentos, os autores propõem que as combinações a seguir sejam testadas: Sc-Y; Sc-Ti; Nb-Ti-Sc; Ti-Nb-Y e Ti-Sc-Y. O Sc e o Y devem estabilizar a fase ferrita.

3.5. Propriedades mecânicas

O efeito da espessura do produto é importante para a ductilidade e a resistência ao impacto. Para se ter propriedades aceitáveis a soma dos elementos carbono mais nitrogênio em um AIF com 26%Cr e 12,7mm de espessura deve ser menor que 125 ppm. Para ligas com 300 a 900 ppm de carbono mais nitrogênio, a tenacidade poderá ser baixa para espessuras acima de 3,3mm. A adição de um estabilizador a uma liga de teores moderados de carbono e nitrogênio não melhorará significativamente o comportamento quanto à resistência ao impacto na condição

recozida, mas aumentará tremendamente a ductilidade na condição “como-soldada” e a resistência à corrosão. Isto marca a diferença mais importante entre ligas estabilizadas e ligas de baixos teores de elementos intersticiais. O material de alta pureza apresentará excelente tenacidade e resistência à corrosão e ductilidade na condição “como-soldada”. Já o material estabilizado também terá excelente tenacidade, resistência à corrosão e ductilidade na condição “como-soldada” (na temperatura de uso), mas poderá não apresentar boa resistência ao impacto na temperatura ambiente. Como o problema é maior para seções maiores, aconselha-se o uso dos materiais de alta pureza para espessuras acima de 3,2mm.

Fujita e co-autores [Fujita, 1996] estudaram o efeito do nióbio nas propriedades mecânicas a alta temperatura dos AIF. Eles verificaram que dentre os elementos testados (Nb, Si, P, Ti, Mo, W, Hf e Ta) o nióbio foi o que mais aumentou o limite de escoamento do material AISI 430 a 950°C. Analogamente foi visto que a redução do C+N também aumentava estas propriedades. O limite de escoamento era maior quando C+N era mais baixo e se utilizava alta temperatura de solubilização. A resistência mecânica aumentou mesmo para Nb mais alto o que indicou que o aumento da resistência mecânica seria devido, principalmente, ao endurecimento por solução sólida. As propriedades de fadiga térmica também melhoraram com a adição de nióbio até 0,8%. Acima de 0,8%Nb começou a formar a fase Laves e o aumento da resistência com o aumento de Nb deixou de ocorrer.

Já o efeito do boro foi prejudicial nos ensaios realizados por Veistinen and Lindroos [Veistinen, 1983]. A tenacidade do aço 26Cr-1Mo caiu com a presença de boro porque as fraturas se iniciavam nos boretos.

Mintz [Mintz, 1997] observou que nos AIF as fraturas eram tipicamente de falhas controladas por inclusões com coalescência de microvazios. O aço testado foi um AIF com 18,5%Cr, 2,3%Mo, 0,02%Nb e 0,28%Ti. As trincas foram transgranulares e iniciadas pelas partículas de TiN presentes. Notou-se também que a diminuição do tamanho de grão levou a uma excelente ductilidade no intervalo de temperaturas considerado, independente da velocidade de deformação.

Capítulo 4

Procedimento Experimental

4.1 Materiais e procedimentos experimentais

Neste capítulo são apresentados, além dos procedimentos experimentais propriamente ditos, alguns resultados referentes à caracterização dos materiais examinados.

4.2 Materiais

Foram utilizados tubos comerciais de aço inoxidável do tipo AISI 446, adquiridos pela Petrobrás. Os tubos são de fabricação da Sumitomo e foram comprados para uso no segundo conjunto de feixes do forno de radiação da SIX. Foram recebidos para a pesquisa tubos de material novo (como recebido) e de material usado (após falha dos feixes 1 e 8 do segundo conjunto).

Cinco dos tubos recebidos foram inicialmente medidos e constatou-se que quando novos apresentavam espessuras em média coerentes (com pontos um pouco acima da faixa máxima) com a especificação ASTM - A 268 [ASTM, 1987] e após uso esta espessura foi reduzida conforme a tabela 4.1:

Tabela 4.1 Espessuras dos tubos recebidos

Amostra	Sigla	Espessura (mm) *
Tubo 1 Novo	N1	4,0 a 4,9
Tubo 2 Novo	N2	4,0 a 4,5
Tubo 1 Usado	U1	3,9 a 4,5
Tubo 2 Usado	U2	3,8 a 4,5
Tubo 3 Usado	U3	3,8 a 4,5

*Especificação ASTM - A 268: a espessura deve variar de 3,6 a 4,4mm.

No caso dos tubos usados as espessuras medidas se referem somente a seção metálica, já que em alguns locais eles apresentavam uma camada de até 4mm de óxidos depositados na parede interna.

A localização das camadas mais espessas destes óxidos corresponde à região iluminada do tubo (conforme figura 3.4) que é a mesma região onde os tubos trincaram. Abaixo desta camada de óxido, foram observadas trincas superficiais que chegavam até a 0,8mm de espessura. O óxido apresentava uma elevada dureza e era fortemente ligado à parede metálica do tubo, o que dificultou sobremaneira a sua remoção através de lixa ou ferramenta de corte em torno mecânico. Na região oculta a camada de óxido era menos espessa e não foram encontradas evidências de trincas na superfície metálica. Portanto pode-se notar facilmente um gradiente de oxidação decrescente quando se caminha da região iluminada para a região oculta.

A figura 4.1 apresenta um modelo que passará a ser usado para referência de indicação de posição de amostras em relação à região do tubo, ao longo dos trabalhos realizados.

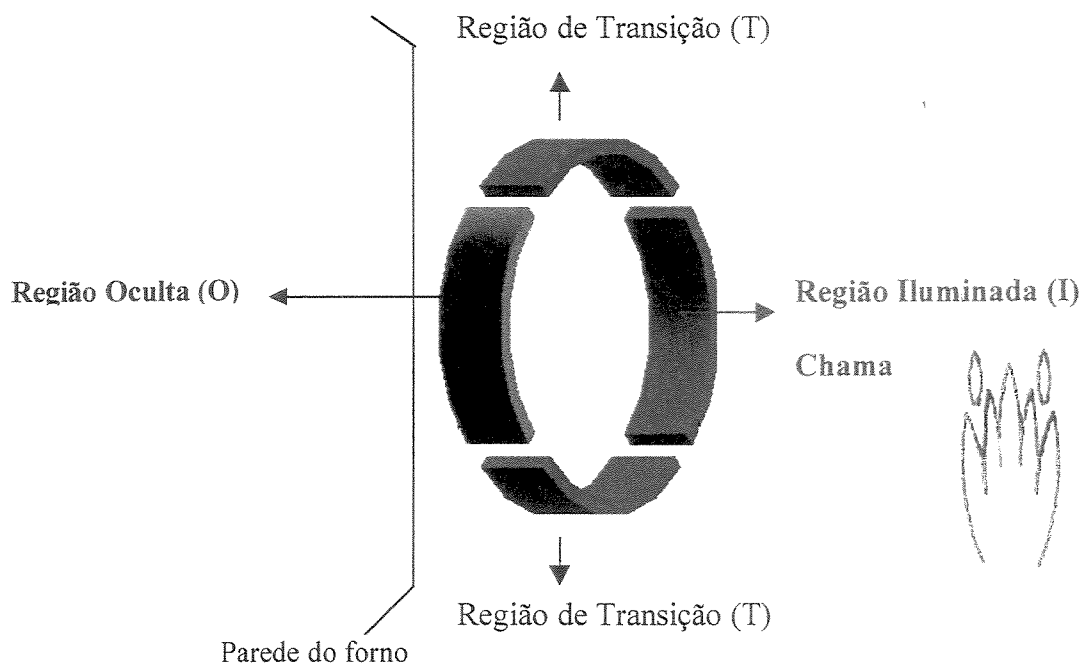


Figura 4. 1 Esquemas das posições das amostras retiradas do tubo para análise química e metalografia. Identificação das regiões do tubo: Oculta (O), Iluminada (I), de Transição (T)

Esta divisão do tubo em quatro partes para efeito de pesquisa é de enorme importância em função dos variados graus de carbonetação, que resultou dos gradientes de temperatura nos tubos.

A Figura 4.2 ilustra a posição de retirada das amostras para metalografia e difração de raios x.

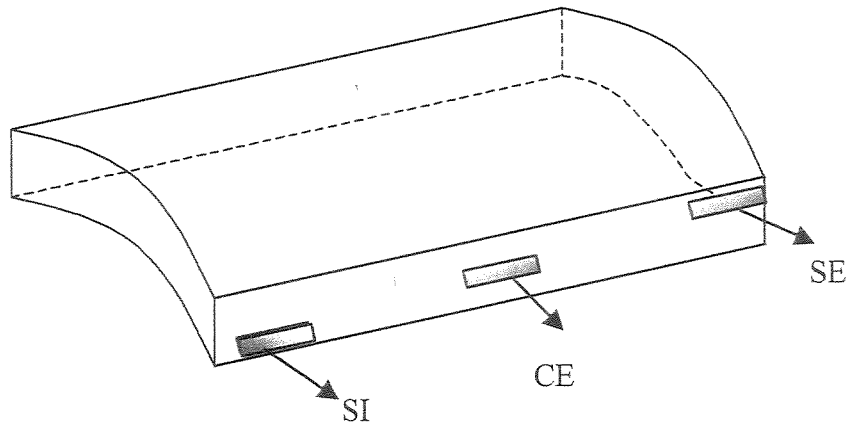


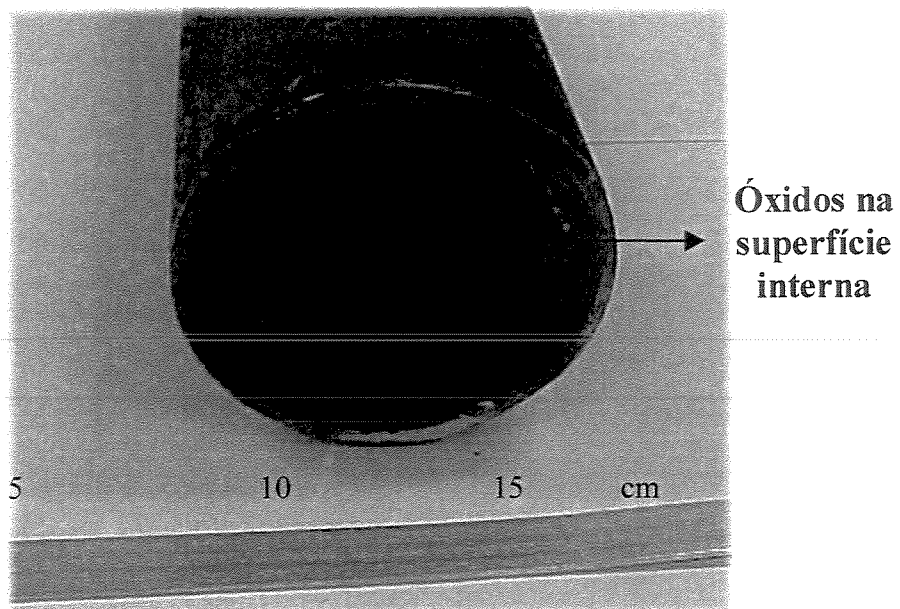
Figura 4.2 Esquema das posições das amostras retiradas do tubo para metalografia. Todas as amostras foram retiradas em uma das posições indicadas. A face usada para a metalografia foi sempre a indicada no desenho, ou seja, examinamos a seção longitudinal (e tangencial) dos tubos.

Os tubos usados em função das características operacionais do forno apresentavam uma diferença significativa de depósitos em seu interior. Na região iluminada (esta é a região do tubo que fica do lado dos queimadores do forno e por isso está mais sujeita à radiação) a espessura deste depósito interno era bem maior que na região oculta (região do tubo que fica de frente para a parede do forno, a 180 graus da região iluminada). As posições para retirada das amostras foram: superfície interna (SI), superfície externa (SE) e central (CE).

A figura 4.3 mostra fotos do tubo U3.



a) trinca,



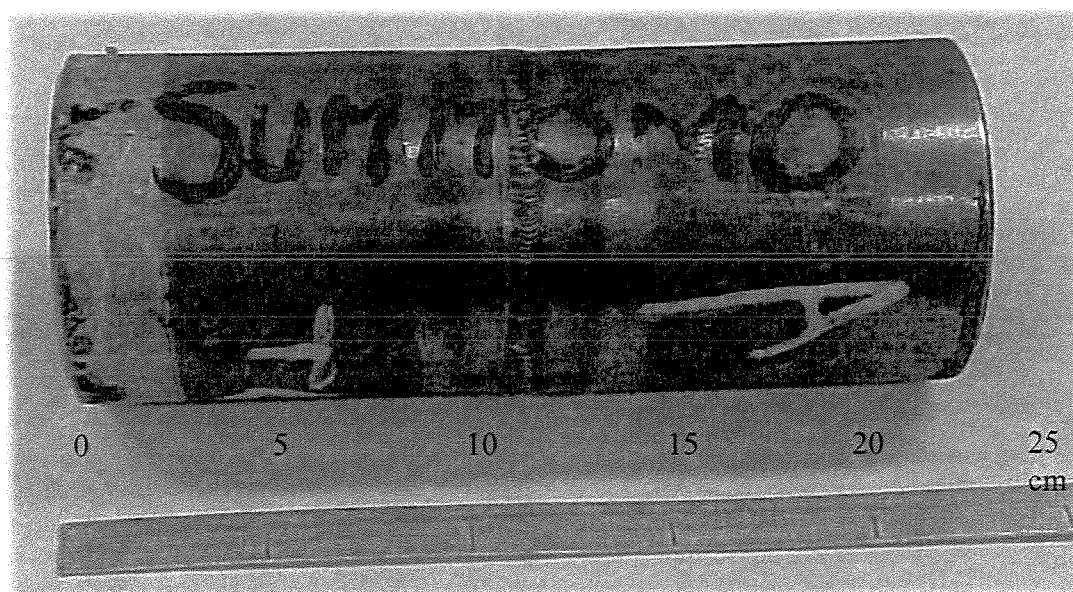
b) espessura do depósito localizado no mesmo lado trinca.

Figura 4.3 Fotos do tubo U3.

Como era de se esperar os tubos novos não possuíam região iluminada ou região oculta, pelo fato de ainda não terem entrado em serviço, ainda assim foram retiradas amostras defasadas de 180 graus para confirmar se não haveria alguma diferença de microestrutura. A figura 4.4 mostra uma foto de cada um dos tubos novos.



a) N1



b) N2

Figura 4.4 Fotos dos tubos novos.

Para o caso dos tubos usados fica fácil saber qual é a região iluminada porque é a região que causou a falha dos tubos (ver trinca - figura 4.3) e também a região onde os resíduos depositados são bem mais espessos (ver figuras 4.5 e 4.6).

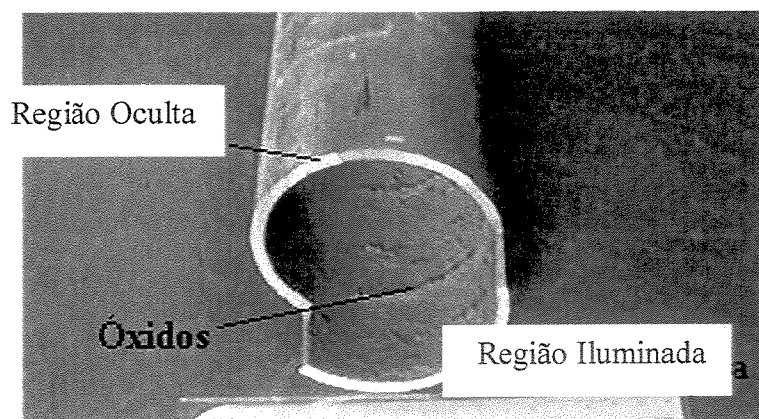


Figura 4.5 Amostra do tubo usado U2 (sem trinca). Notar os depósitos de óxidos num dos lados da parede interna do tubo, a região em relevo é associada com a formação de trinca.

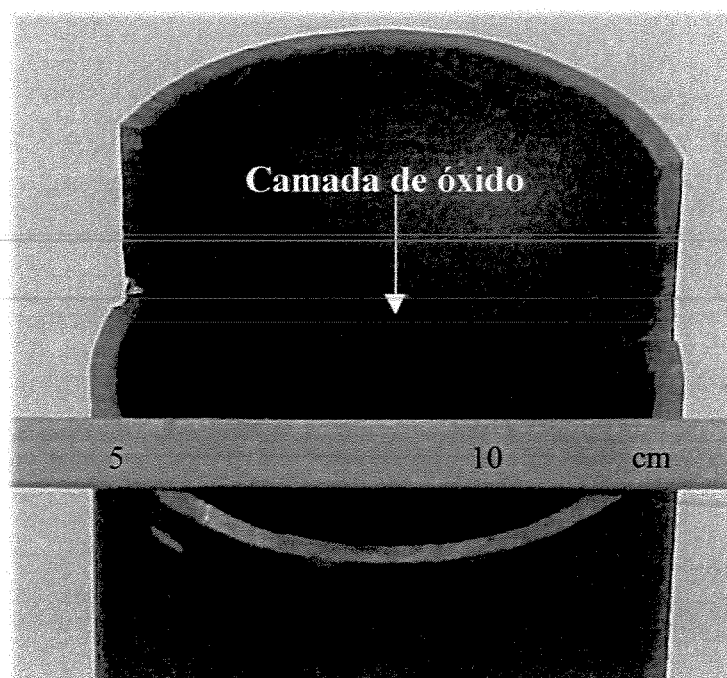


Figura 4.6 Outro ângulo do mesmo tubo da figura 4.5. Notar a camada de óxido na superfície interna (região iluminada).

4.3 Composição química

4.3.1 Análise dos tubos recebidos

Os materiais recebidos foram analisados no Laboratório Químico da Villares Metals S.A. e os resultados estão na tabela 4.2.

Tabela 4.2 Análise química das amostras recebidas (% em peso)

Amostra	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	N	Co	Mo	V	W	Cu	Ti	Nb	Al
Especificação ASTM A268	<0,20	<0,75	<1,50	<0,04	<0,03	23,00/ 30,00	<0,50	0,10/ 0,25	ne	ne	ne	ne	ne	ne	ne	ne
N1	0,088	0,48	0,92	0,027	0,002	24,13	0,32	0,24	0,03	<0,05	0,07	<0,05	<0,05	<0,005	<0,05	0,013
N2	0,089	0,49	0,93	0,027	0,002	24,30	0,29	0,24	0,03	<0,05	0,07	<0,05	<0,05	<0,005	<0,05	0,008
U1	0,13	0,56	1,01	0,027	0,006	26,26	0,31	0,22	0,02	0,09	0,07	<0,05	<0,05	<0,005	<0,05	0,012
U2	0,16	0,56	0,67	0,030	0,002 a 0,12*	26,21	0,29	0,23	0,02	0,10	0,07	<0,05	<0,05	<0,005	<0,05	0,009
U3	0,17	0,58	0,69	0,029	0,009	26,32	0,30	0,23	0,02	0,09	0,07	<0,05	<0,05	<0,005	<0,05	0,009

ne – Teores não especificados na Norma.

* Teor variando dependendo da amostragem.

As técnicas analíticas utilizadas estão descritas na tabela 4.3

Tabela 4.3 **Técnicas utilizadas para análise química**

Elemento	Técnica utilizada	Região analisada	Equipamento/ Fabricante/ Modelo
C e S	Combustão direta	Cavaco *	LECO / CS444
Si, Mn, P, Co, Cr, Mo, Ni, V, W, Cu, Ti e Nb	Espectrometria de emissão ótica por centelha	Superfície externa	ARL / OE3560
Ni e Al	Espectrofotometria de absorção atômica por chama	Cavaco	Perkin Elmer / PE5100
N	Fusão com gás inerte	Cavaco	LECO / TC436
Cr	Volumetria - Titulação com FeSO ₄	Cavaco	Metrom / Titrino (Titulador automático)

* Cavaco – retirado por furadeira das partes externas e centrais dos tubos, evitando a superfície interna, que estava oxidada nos tubos usados.

4.3.2 Análises nas superfícies interna e externa dos tubos usados

Em função da presença da camada depositada na superfície interna dos tubos usados foram retiradas as amostras para análise química nas diferentes regiões das superfícies interna e externa. Um pedaço da amostra do tubo U2 foi cortado, aquecido até 1200°C e prensado para ficar plano. A partir desta "chapa" observou-se que na região correspondente à região iluminada do tubo havia uma corrosão que causou sulcos de até 1mm de profundidade. Foi escolhida uma região onde estes sulcos não eram tão profundos para se realizar a análise. Foi necessário lixar cerca de 0,05mm da amostra para possibilitar a análise por espectrometria. Uma vez feita esta análise, a

amostra foi lixada e analisada sucessivamente até que os resultados fossem compatíveis com a composição nominal.

Assim como no caso anterior, a técnica utilizada foi a de espectrometria de emissão ótica por centelha em aparelho ARL modelo OE 3560.

4.3.3 Análise do cavaco retirado de segmentos internos do tubo usado

Um outro pedaço do mesmo tubo U2 foi cortado, e este anel retirado foi posicionado em um torno mecânico. Um dispositivo para usinar internamente este tubo foi montado e assim foi colhido o material para a análise. O material foi usinado até 1,5mm da parede (primeira camada) formando assim a amostra 1. A usinagem foi continuada até retirar mais 1,5mm (segunda camada) formando a amostra 2 (vide figura 4.7). Os materiais foram então analisados por combustão direta para C e S em aparelho LECO modelo CS444 e de fusão sob gás inerte para N em aparelho LECO TC436. Os resultados do C e do S são mais confiáveis por este método.

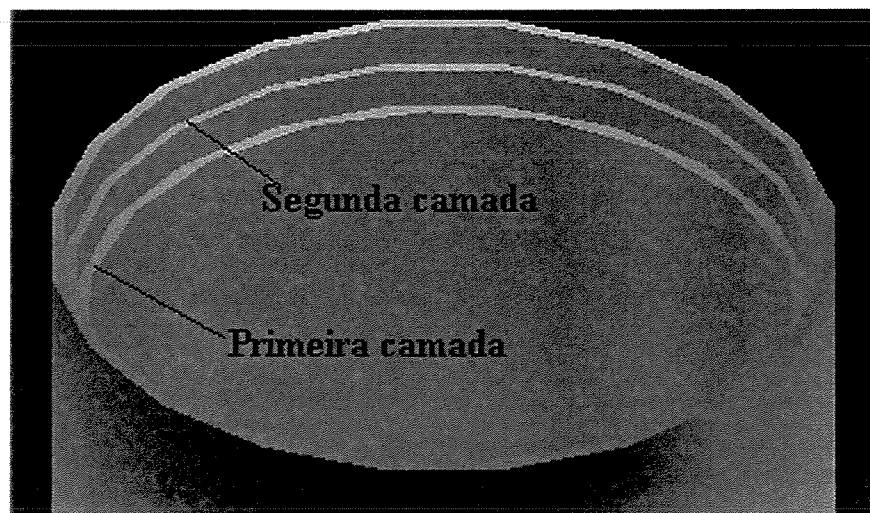


Figura 4.7 Esquema da retirada de amostras de cavaco dos tubos usados

4.3.4 Análise de um mesmo tubo usado em quatro posições ao longo do perímetro

Em função das diferentes condições internas do tubo no que diz respeito a sua posição em relação ao centro do forno (região iluminada e região oculta), um anel de um tubo usado foi cortado e dividido, em 4 partes. A parte I corresponde aos 90 graus da região iluminada (aquecida pelo maçarico), a parte O é a referente a parte oculta e as partes T são as de transição entre as partes iluminada (I) e oculta (O). (Vide figura 4.1).

4.4 Metalografia

4.4.1 Verificação da quantidade de inclusões nas amostras novas

Amostra N1 - apresentou uma pequena presença de alumina e de óxidos globulares;

Amostra N2 - apresentou uma quantidade um pouco maior de inclusões de alumina e algumas inclusões de sulfetos;

No geral a quantidade de inclusões encontrada não foi alta. Usando como base a especificação da norma de avaliação de inclusões ASTM E45 [ASTM, 1995] as amostras estariam classificadas como mostrado na tabela 4.4 :

Tabela 4.4 Contagem de inclusões nos tubos novos N1 e N2

Tipo	Categoria da inclusão	Classificação	
		Fina	Grossa
A	Sulfetos	1	1
B	Alumina	1,5	1
C	Silicatos	1	0,5
D	Óxidos globulares	1,5	1,5

4.4.2 Microscopia ótica

Após testes com os mais diversos reagentes sugeridos pela literatura [Voort, 1989 e Demo, 1977b], os melhores resultados foram obtidos com glicerégia, Vilella e KOH eletrolítico. O reagente glicerégia (e também o de Fry) permite uma visualização do tamanho de grão e precipitados sem, entretanto distinguir bem os carbonetos da fase sigma. O reagente Vilella (e também o Marble) nos dá um bom delineamento dos grãos e precipitados, enquanto a identificação clara da fase sigma é mais fácil com o KOH (ou NaCN) eletrolítico. A tabela 4.5 apresenta a composição dos reagentes empregados.

Tabela 4.5 Composição química dos reagentes usados na metalografia

Reagente	Composição
Glicerégia	10 ml glicerol, 15 ml HCl, 5 ml HNO ₃
Vilella	1g ácido pícrico, 5 ml HCl, 100 ml etanol
KOH eletrolítico	56g KOH, 100 ml água
Fry	5g CuCl ₂ , 40 ml HCl, 30 ml água, 25 ml etanol
Marble	4g CuSO ₄ , 20 ml HCl, 30 ml água
NaCN eletrolítico	10g de NaCN, 100ml de água

Foram realizados ainda testes quantitativos para determinar a quantidade de fases presentes. O microscópio utilizado foi o Neophot que é equipado com o sistema Quantimet.

4.4.3 Microscopia eletrônica

As amostras foram observadas em um microscópio eletrônico de varredura Jeol JXA –840 do Departamento de Engenharia de Materiais da FEM. Algumas amostras foram também examinadas, para efeito de comparação, nos microscópios eletrônicos de varredura da Petrobrás (Cenpes -Rio) e da Villares Metals (Sumaré- SP).

4.5 Tratamentos térmicos

Os ensaios foram realizados em fornos elétricos de tratamentos térmicos e de calibração de termopares da Villares Metals e também nos fornos elétricos de aquecimento de metais do Laboratório de Fusão por Feixe de Elétrons (LFFE) do Departamento de Engenharia de Materiais da FEM.

Os tratamentos térmicos foram realizados para:

1. verificar mudanças na microestrutura, principalmente no que diz respeito à alteração e solubilização dos precipitados (carbonetos e fase sigma);
2. verificar se seria possível regenerar os tubos usados, retornando-os a sua condição inicial.

Foram realizados dois tipos de tratamentos térmicos:

- a) tratamentos para solubilização da fase sigma e dos carbonetos e
- b) tratamentos de envelhecimento para reprecipitar a fase sigma.

Todas as amostras foram aquecidas até 400°C deixadas por 30min para estabilizar a temperatura e a seguir foram aquecidas a 100°C por hora.

Para o caso dos tratamentos de solubilização, as amostras foram aquecidas até a temperatura de patamar T_p onde permanecerem por tempos que variaram de 1 a 108h.

A partir de dados da literatura iniciamos os testes com temperaturas de patamar de 850°C, que é a temperatura mencionada em várias fontes [Demo, 1977], [Thielsh, 1951], [Williams, 1957], [Link, 1952] e [Smith, 1950], para solubilização da fase sigma.

Em função do fato das diferenças de um tubo usado para o outro serem desprezíveis, os tratamentos térmicos foram feitos em amostras dos três tubos (U1, U2 e U3). Nos primeiros ensaios fizemos para um mesmo tratamento, resfriamento ao ar e em água. Como foi verificado

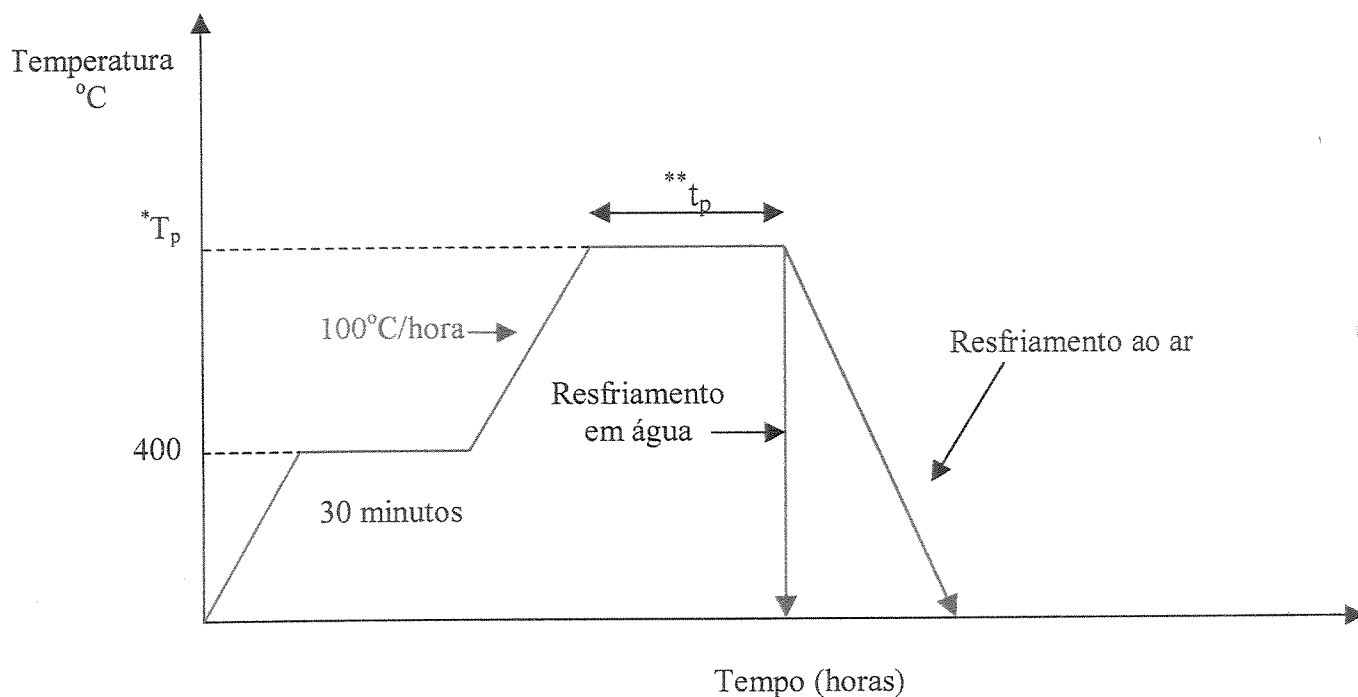
que para efeito de alteração da microestrutura dos precipitados não havia diferenças, passamos a fazer os demais tratamentos apenas com resfriamento ao ar (tabela 4.6).

Tabela 4.6 Tratamentos térmicos para solubilização da fase sigma e carbonetos

Tubo	Região	Amostra	Temperatura de patamar (°C)	Tempo de patamar (h)	Resfriamento
U2	I	07	850	1	Ar
U2	O	08	850	1	Água
U1	I	09	900	1	Ar
U1	I	10	900	1	Água
U2	O	12	900	2	Água
U1	T	14	850	2	Água
U1	I	15	950	1	Água
U2	I	16	1100	1	Água
U2	I	17	1100	1	Ar
U2	I	18	900	4	Água
U2	I	19	900	6	Água
U2	I	20	900	20	Água
U2	I	21 A	900	60	Ar
U2	I	22 A	900	108	Ar
U2	O	23	950	2	Ar
U2	O	24	1000	2	Ar
U3	I	24 A	1000	2	Ar
U2	O	25	1050	2	Ar
U2	O	26	1100	2	Ar
U3	O	26 A	1100	2	Ar
U3	O	27	1100	60	Ar
U3	I	28	1150	2	Ar
U3	O	29	1200	2	Ar
U3	I	30	1300	2	Ar
U3	O	37	900	2	Ar
U3	O	38	930	2	Ar

Obs.1 As legendas são: I- região iluminada, O- região oculta, T- região de transição entre a região oculta e a iluminada (vide figura 4.1).

A figura 4.8 ilustra os ciclos utilizados para solubilização.



* T_p = temperatura de patamar

** t_p = tempo de patamar

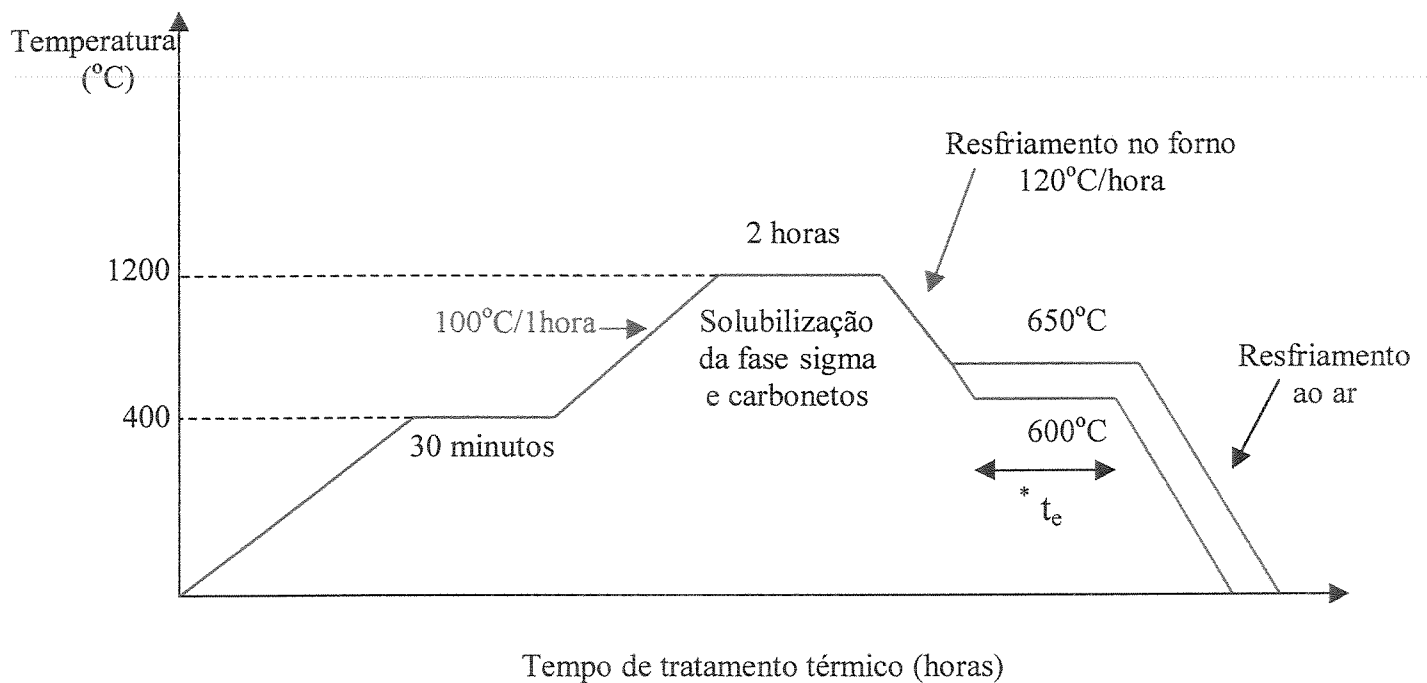
Figura 4.8 Tratamento térmico para solubilização da fase sigma

No caso dos tratamentos de envelhecimento as amostras foram submetidas antes a um tratamento de solubilização a 1200°C (visando colocar em solução os carbonetos e a fase sigma), para a seguir serem tratadas a 600 e 650°C, com o objetivo de verificar se a fase sigma iria reprecipitar a partir de uma estrutura homogeneizada. Este tratamento estava relacionado com a possível recuperação dos tubos por tratamento térmico, isto é, se fosse possível solubilizar os carbonetos e a fase sigma e manter uma estrutura, na faixa da temperatura mais usual de trabalho (entre 600 e 650°C), isenta de fase sigma, os tubos poderiam ser regenerados. A tabela 4.7 mostra os tratamentos realizados.

Tabela 4.7 – Tratamentos térmicos de envelhecimento (reprecipitação da fase sigma)

Tubo	Região	Amostra	Temperatura de envelhecimento (°C)	Tempo de envelhecimento (h)	Resfriamento
U3	I	31	600	24	Ar
U3	I	32	600	48	Ar
U3	T	33	600	96	Ar
U3	T	34	650	24	Ar
U3	T	35	650	48	Ar
U3	T	36	650	96	Ar

A figura 4.9 ilustra os ciclos de envelhecimento utilizados.



* t_e = tempo de envelhecimento (reprecipitação da fase sigma)

Figura 4.9 Tratamentos térmicos de envelhecimento (reprecipitação da fase sigma)

4.6 Medidas de Dureza

As amostras foram submetidas a medidas em durômetro de bancada (carga de 100kgf e pré-carga de 10kgf, média de 3 medidas) . .

Para avaliação microestrutural, foram realizadas algumas medidas de microindentação (carga de 20g, média de 4 medidas) no Neophot do Departamento de Engenharia de Materiais da FEM/Unicamp.

4.7 Difração de Raios X

Em 4 amostras (tubo novo, usado sem tratamento e tratado em 2 temperaturas) foram realizadas análises por difração de raios X no Instituto de Física da Unicamp, no IPEN e no CCDM da UFSCar. Nestas amostras as análises foram realizadas na seção longitudinal do tubo como mostrado na figura 4.10.

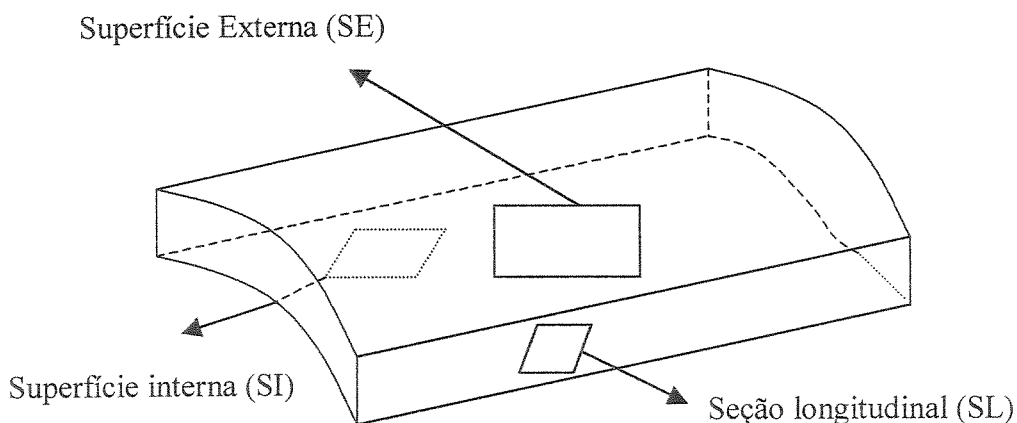


Figura 4.10 – Esquema de posições usadas para as análises por difração, foram usadas 3 posições: seção longitudinal (menor área) e superfícies interna e externa. O setor do tubo foi retirado e identificado como mostrado na figura 4.1.

Os resultados, com pequenas variações foram semelhantes em todos os laboratórios, sendo a principal exceção uma indicação de possível ocorrência de fase sigma na amostra N2 pelo IPEN. A partir desta comparação todos os demais ensaios foram realizados no Instituto de Física da Unicamp. Os difratogramas de raios-X no Instituto de Física da Unicamp foram obtidos à temperatura ambiente em um difratômetro Philips PW1730 usando radiação $\text{CuK}\alpha$ e um monocromador de grafite curvo para feixe difratado que é fundamental para remover a fluorescência gerada pelas amostras de aço inoxidável (que tem ferro em sua composição). A figura 4.11 mostra o sistema utilizado.

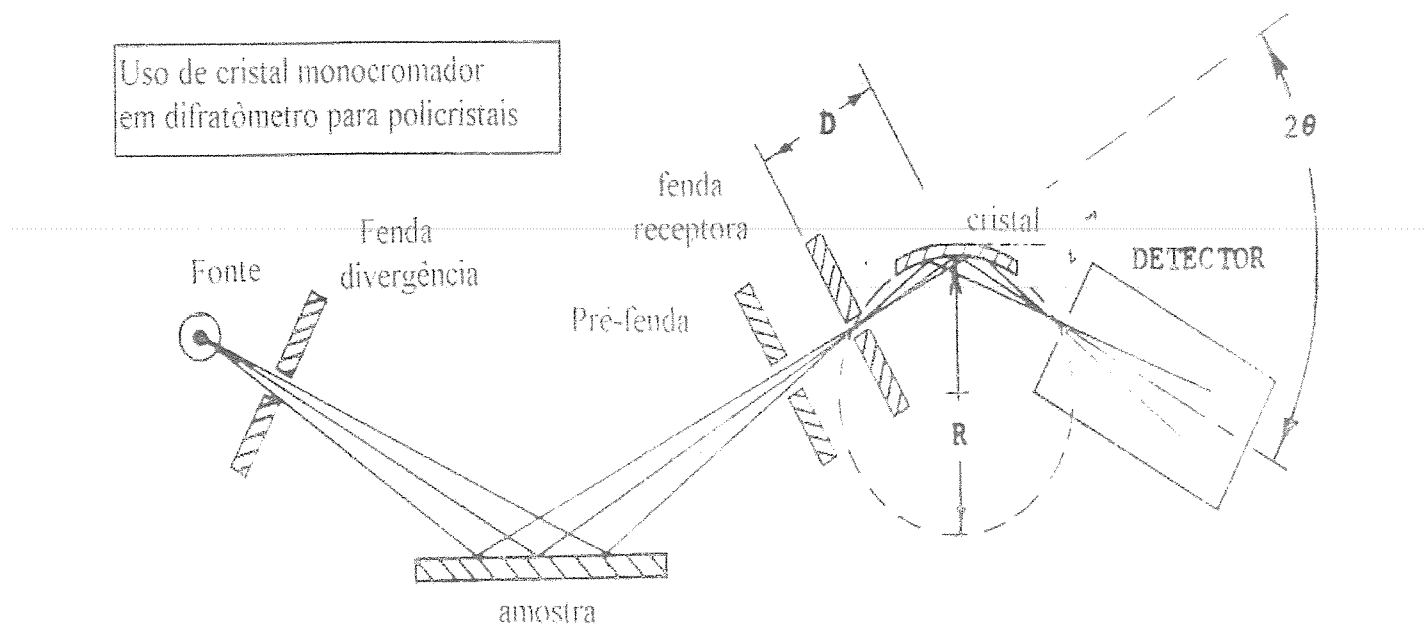


Figura 4.11 Desenho esquemático mostrando o sistema utilizado para a difração de raios X em amostras policristalinas. Radiação: $\text{CuK}\alpha$.

4.8 Análise Térmica Diferencial

Foram obtidas curvas de análise térmica diferencial (DTA), utilizando-se o equipamento NETZSCH-GmbH, Thermal Analysis – STA 840 do DEMA da FEM, para se determinar as

temperaturas de precipitação dos carbonetos e da fase sigma em 6 amostras. O intervalo de temperatura utilizado foi de 20 a 1400°C com taxa de aquecimento de 20°C/min.

4.9 Fusão e laminação de amostras Ferro-Cromo

Foram fundidos 5 botões de amostras Ferro-Cromo em forno a arco sob vácuo, que é mostrado na figura 4.12.

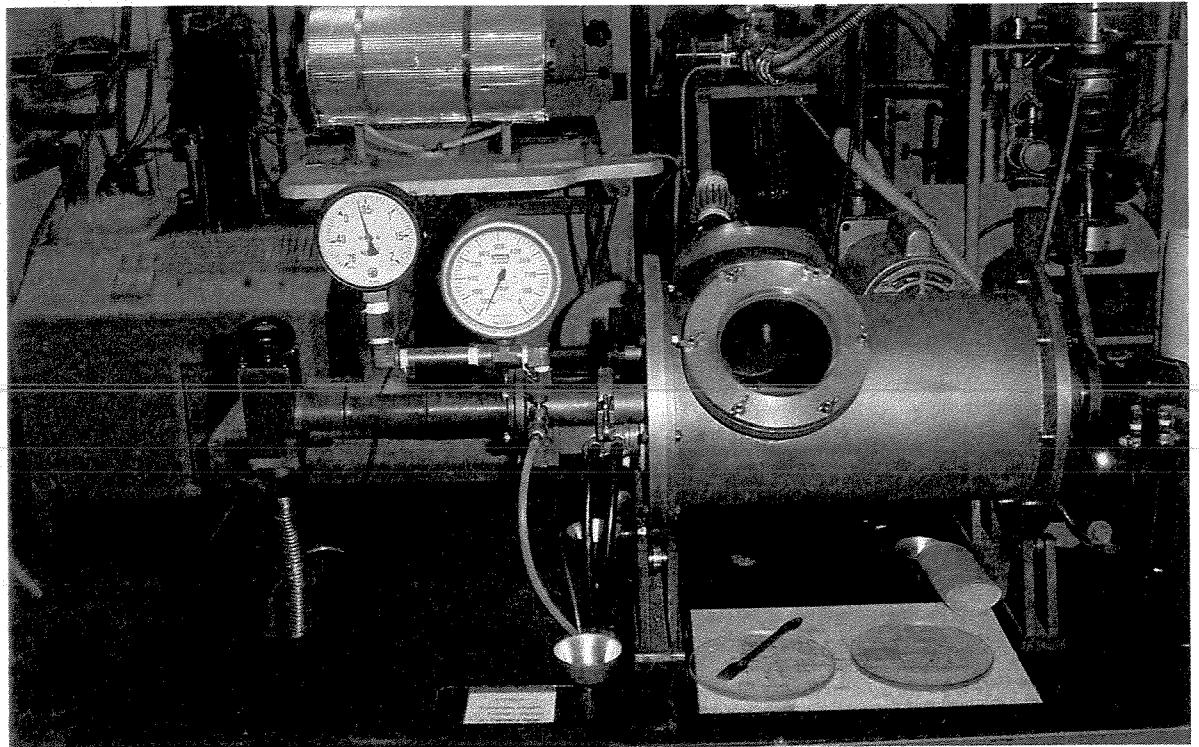


Figura 4.12 Forno a arco sob vácuo do DEMA/FEM/UNICAMP onde as amostras de Fe-Cr foram fundidas.

Foram utilizadas matérias primas comerciais como FeCr baixo carbono e aço baixo carbono, visando os teores de cromo mostrados na tabela 4.8.

Tabela 4.8 Análise do cromo nas amostras Ferro-Cromo

Amostra	Cr visado (% em peso)	Cr obtido (% em peso)
FeCr 50	50	49,93
FeCr 40	40	40,07
FeCr30	30	30,47
FeCr 25	25	26,39
FeCr 20	20	18,66

Foram ainda analisados teores de outros elementos para efeito de podermos comparar com os valores obtidos nos aços comerciais. As amostras de FeCr40, FeCr30, FeCr25 e FeCr20 foram analisadas por via úmida (Cr) e espectrometria ótica na Villares Metals. A amostra FeCr50, devido a sua fragilidade só pode ser analisada no MEV do DEMA/FEM/UNICAMP. A tabela 4.9 apresenta estes valores.

Tabela 4.9 Análise química das amostras experimentais de Ferro-Cromo (% em peso)

Amostra	C	Si	Mn	S	P	Cr	V	Al	Ni
FeCr 50	*	1,00	1,01	*	*	49,93	0,21	*	0,43
FeCr 40	0,035	0,73	0,35	0,007	0,019	40,07	0,07	0,015	0,28
FeCr30	0,055	0,66	0,38	0,011	0,028	30,47	0,06	0,034	0,26
FeCr 25	0,075	0,41	0,35	0,010	0,017	26,39	0,05	0,027	0,24
FeCr 20	0,066	0,40	0,36	0,011	0,026	18,66	0,03	0,037	0,20

* Não foi possível analisar estes elementos no MEV.

Após a fusão as amostras foram tratadas a 650°C por 48h, com o objetivo de precipitar a fase sigma, no forno mufla do LFFE/DEMA/FEM, que é mostrado na figura 4.13. A análise das amostras em microscópio ótico e eletrônico de varredura não revelou a precipitação de fase sigma. As amostras foram então, aquecidas a 1050°C por 15 minutos antes da laminação, em forno próprio para uso com o laminador como mostrado na figura 4.14.

As amostras foram então laminadas a quente no laminador marca FENN modelo 051, de 50 toneladas de carga máxima, 25Hp de potência já descrito por Bellon [Bellon, 1995] e Libardi

[Libardi, 1998] e mostrado na figura 4.15. O ajuste da deformação foi feito para que os botões fundidos dessem origem a pequenas chapas de 2,3mm de espessura. Após esta laminação um pequeno passe de 0,1mm, a frio, foi dado com o objetivo de favorecer a precipitação da fase sigma. Após a laminação as amostras foram tratadas a 700°C por 72h, com o objetivo de precipitar a fase sigma.

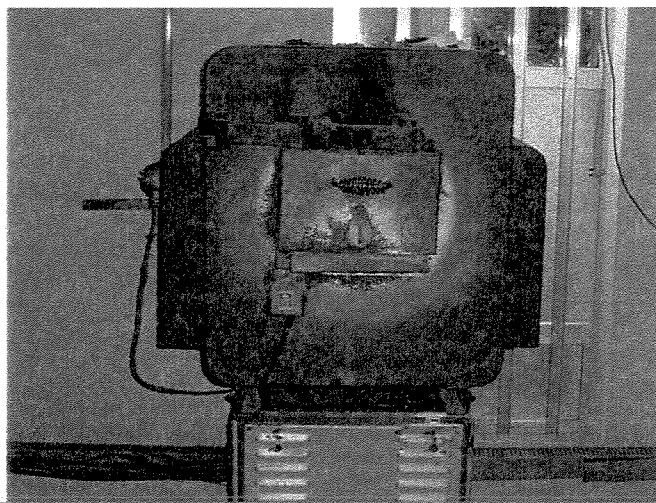


Figura 4.13 Forno mufla, para tratamento térmico e aquecimento dos botões a serem laminados.

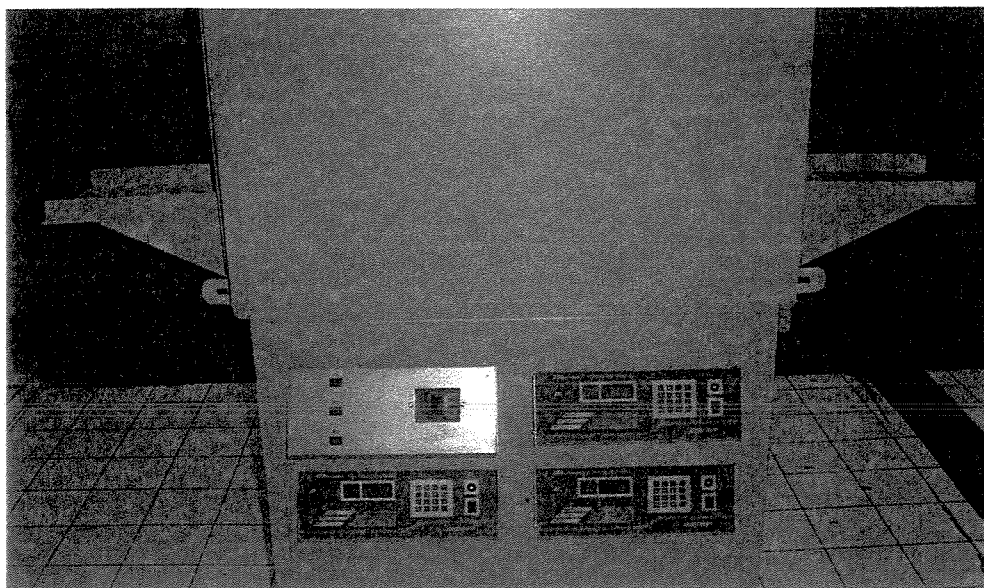


Figura 4.14 Forno de aquecimento para as amostras a serem laminadas, pertencente ao DEMA/FEM/UNICAMP.

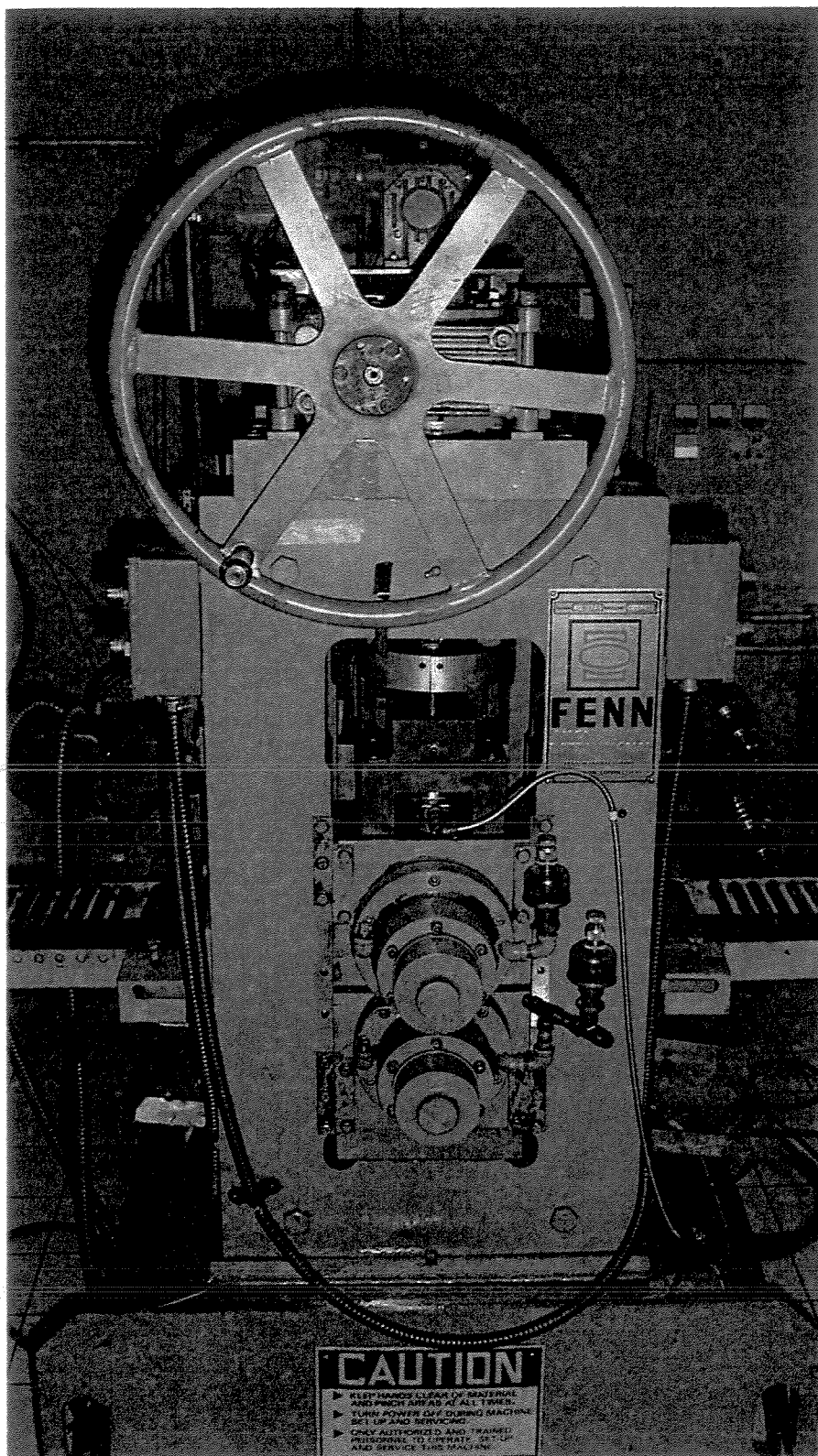


Figura 4.15 Laminador FENN-051 do DEMA/FEM/UNICAMP, para a laminação das amostras FeCr.

Capítulo 5

Resultados e Discussões

5.1 Análise química do tubo U1 ao longo de sua parede

Conforme descrito no capítulo anterior, um pedaço de um tubo U1 foi cortado e prensado para análises sucessivas em diferentes profundidades. Os resultados estão na tabela 5.1.

Tabela 5.1 Análise química das amostras do tubo U1 (% em peso)

Amostra	Espes.	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Co	Mo	V	Al
Especificação ASTM A 286	mm	<0,20	<0,75	<1,50	<0,04	<0,03	23/ 30,00	<0,50	+	+	+	+
Análise do tubo*	-	0,13	0,56	1,01	0,027	0,006	26,26	0,31	0,02	0,09	0,07	0,012
a- sup. int.**	0,05	0,75	0,55	0,86	0,025	0,040	26,84	0,44	0,02	0,11	0,07	0,027
b- sup. int.**	0,085	0,61	0,51	0,85	0,036	0,008	26,22	0,43	0,02	0,09	0,07	0,021
c- sup. int.**	0,12	0,55	0,52	0,90	0,035	0,005	26,55	0,43	0,03	0,10	0,07	0,021
d- sup. int.**	0,155	0,50	0,53	0,88	0,035	0,007	26,33	0,41	0,03	0,09	0,07	0,022
e- sup. int.**	0,19	0,47	0,54	0,91	0,035	0,005	26,33	0,41	0,03	0,09	0,07	0,022
f- sup. int.**	0,225	0,39	0,55	0,92	0,033	0,004	26,18	0,41	0,03	0,09	0,07	0,024
g- sup. int.**	0,26	0,26	0,53	0,91	0,030	0,004	26,28	0,41	0,02	0,09	0,07	0,022
h- sup. int.**	0,3	0,145	0,53	0,91	0,030	0,004	26,30	0,41	0,03	0,09	0,07	0,023
i – sup. ext.**	4	0,131	0,53	0,92	0,031	0,005	26,27	0,41	0,03	0,09	0,07	0,022

* conforme tabela 4.2 + Norma não específica

** análise da superfície por espectrometria de emissão ótica por centelha

5.2 Análise dos cavacos do tubo U1

As amostras colhidas a partir da usinagem interna do tubo U1 apresentaram os resultados descritos na tabela 5.2

Tabela 5.2 Análise química dos cavacos usinados do tubo U1 (% em peso)

Elemento	C	S	N
Especificação	<0,20	< 0,030	0,10/0,25
Tubo*	0,13	0,006	0,22
0 a 1,5mm internos**	0,179	0,092	0,225
de 1,5 a 3mm	0,141	0,012	0,223

* conforme tabela 4.2

** após retirada da camada de óxido

5.3 Análise das diferentes regiões do tubo U2

Os resultados da análise química nas superfícies internas das diferentes regiões do tubo U2, após a remoção da camada de óxidos, são apresentados na tabela 5.3.

Tabela 5.3 Análise química das regiões do tubo U2 (% em peso)

Amostra	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	V	Mo
Especificação ASTM A 268	<0,20	<0,75	<1,50	<0,040	<0,030	23/30,0	<0,50	+	+
Região I	0,78	0,53	0,70	0,056	0,033	25,48	0,14	0,09	0,15
Região T*	0,16	0,63	1,00	0,036	0,003	27,7	0,13	0,09	0,11
Região O	0,13	0,63	1,00	0,037	0,003	27,5	0,13	0,09	0,11
Região T*	0,15	0,68	0,88	0,055	0,023	26,67	0,13	0,09	0,12

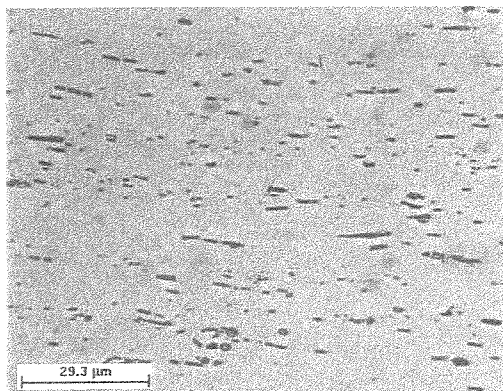
* Análises realizadas nas duas regiões de transição de um mesmo anel.

+ não especificado

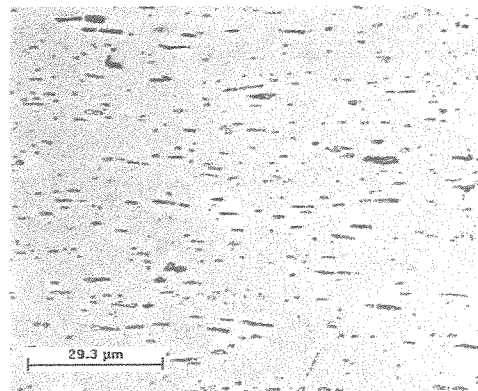
5.4 Metalografia das amostras dos tubos novos e usados

Para se entender a posição das amostras mostradas a seguir deve-se verificar o esquema de retirada, mostrado nas figuras 4.1 e 4.2.

5.4.1 Amostras de tubos novos (N1 e N2)



5.1a N1



5.1b N2

Figura 5.1 A foto 5.1.a é referente à amostra do tubo N1, retirada na posição central (CE). A foto 5.1b é referente à amostra do tubo N2 retirada também da mesma posição central (CE). Ambas foram atacadas com KOH eletrolítico. Aumento de 400X.

A microestrutura do tubo como recebido, N1, figura 5.1, era composta de matriz ferrítica com pequenos precipitados bem distribuídos tanto na matriz como nos contornos, na sua maioria alongados com bordas arredondadas. Não havia diferenças consideráveis de estrutura de um tubo novo para o outro (N1 e N2).

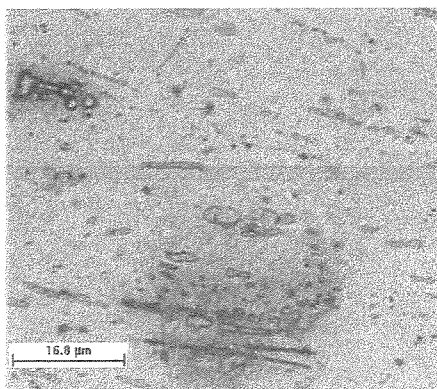


Figura 5.2 Micrografia de amostra de tubo novo N2. Ataque glicerégia, posição central (CE), aumento de 800X.

Na figura 5.2 observa-se a microestrutura do tubo novo N2 com aumento maior, visando mostrar melhor os carbonetos.

5.4.2 Amostras de tubos usados (U1, U2 e U3)

□ Amostra U1

O volume de precipitados nos tubos usados era bem maior que nas amostras de tubos novos. A presença destes precipitados era mais acentuada na região próxima à superfície interna (lado esquerdo da foto 5.3).

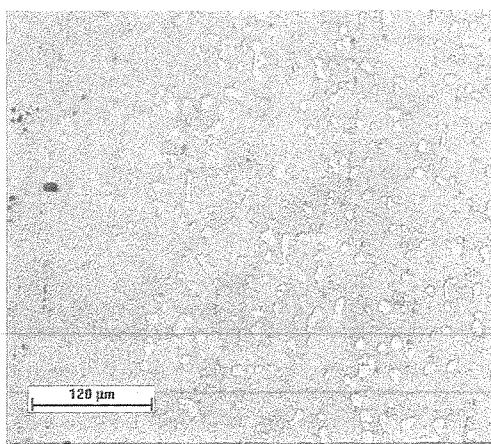


Figura 5.3 Amostra do tubo U1 - Ataque KOH eletrolítico, região iluminada (I), superfície interna (SI). Aumento de 100X.

□ Amostra U2

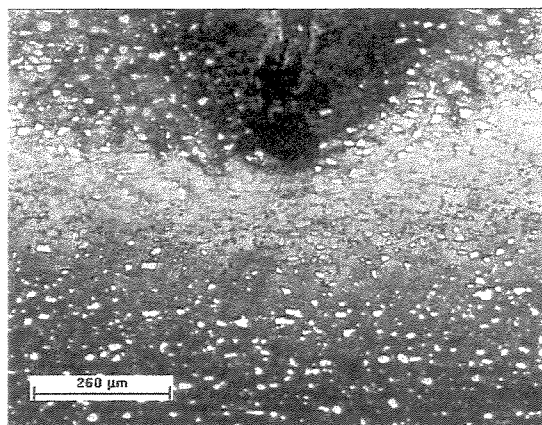
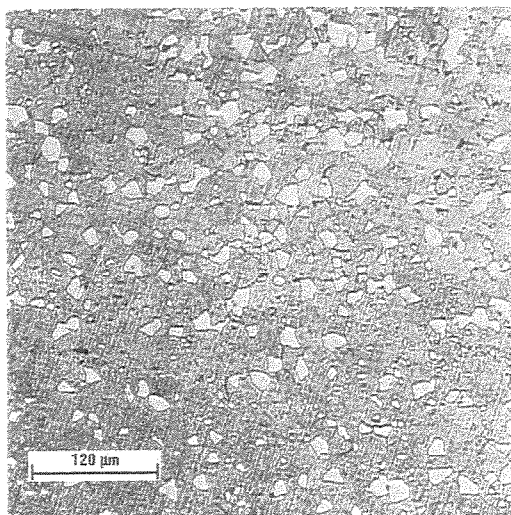
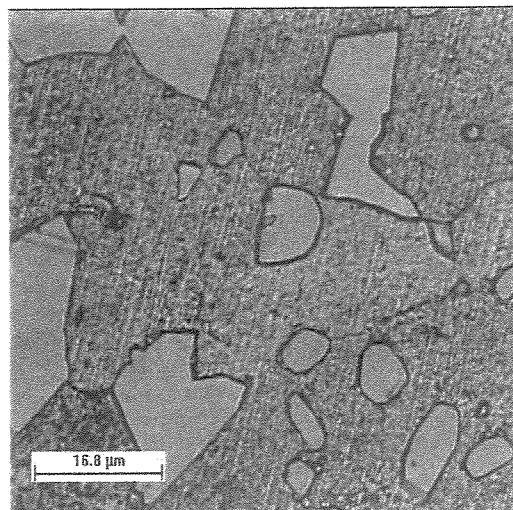


Figura 5.4 Amostra do tubo U2 - Ataque glicérica, região iluminada, superfície interna. Aumento de 50X. A parte preta na parte central superior da foto mostra o final de uma trinca.

A figura 5.4, de amostra retirada em região de uma trinca que se inicia na superfície interna do tubo, mostra uma grande quantidade de precipitados (região onde houve maior carbonetação).



5.5a



5.5b

Figura 5.5 Amostra do tubo U2 - A amostra da foto 5.5a foi atacada com glicerégia, é da região iluminada, superfície interna. Aumento de 100X. A foto 5.5b é da mesma região, mesmo ataque, com aumento de 800X.

Nota-se a presença de uma fase de contornos arredondados (partículas menores) e outra de cantos vivos (maiores), na foto 5.5b.

□ Amostra U3

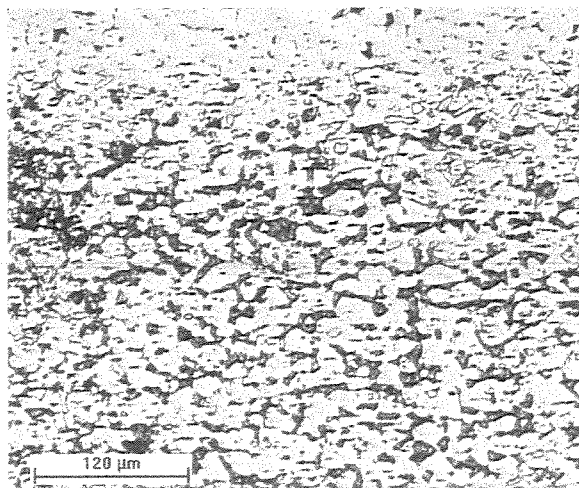
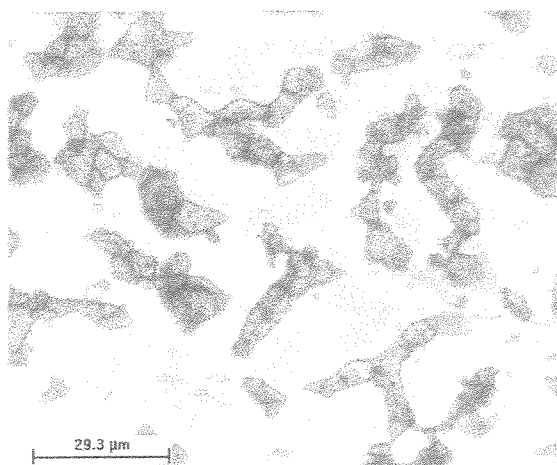
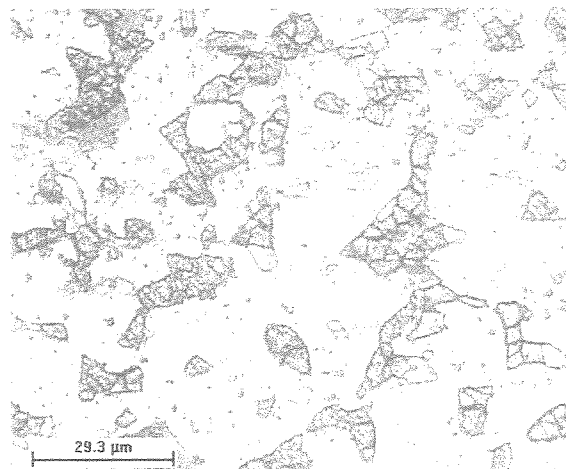


Figura 5.6 Amostra do tubo U3 - Ataque KOH eletrolítico, região oculta (O), superfície interna (no topo da foto nota-se a corrosão na superfície). Aumento de 100X.

É interessante observar que na região oculta (O) deste tubo o volume de precipitados era bem maior que o volume observado nas amostras dos tubos U1 e U2, região iluminada (I).

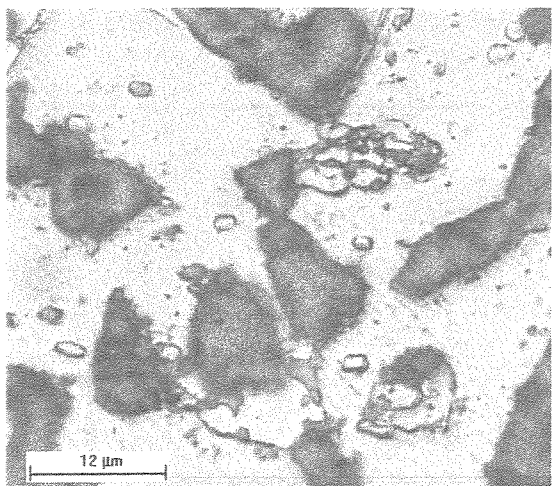


5.7a

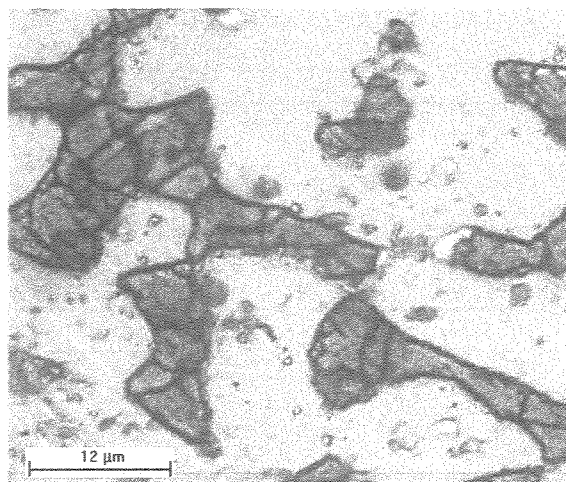


5.7b

Figura 5.7 Amostra do tubo U3. A amostra da foto 5.7a foi atacada com KOH eletrolítico, região oculta, superfície interna, aumento de 400X. Na foto 5.7.b observa-se a mesma amostra do tubo U3, mesmo ataque, posição central, aumento de 400X.

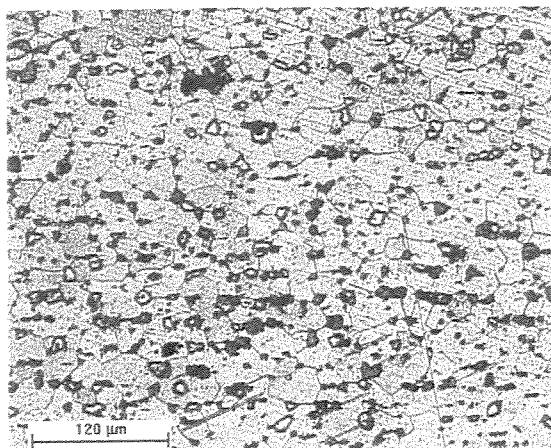


5.8a

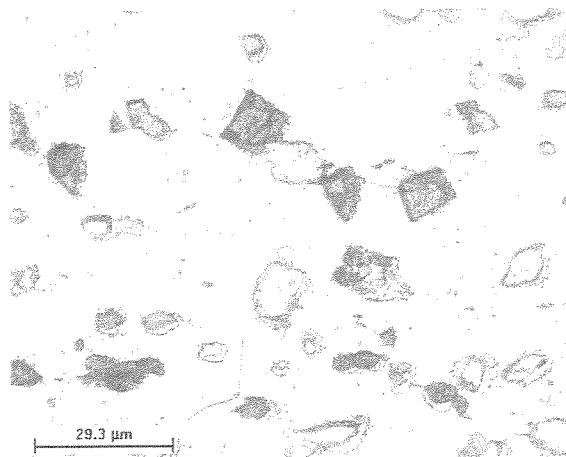


5.8b

Figura 5.8 Amostra do tubo U3. A amostra da foto 5.8a foi atacada com KOH eletrolítico, região oculta, superfície interna, aumento de 1000X. Na foto 5.8b observa-se a mesma amostra do tubo U3, mesmo ataque, posição central, aumento de 1000X.

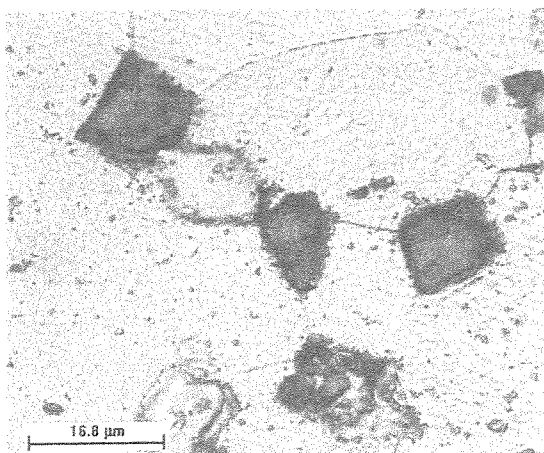


5.9a

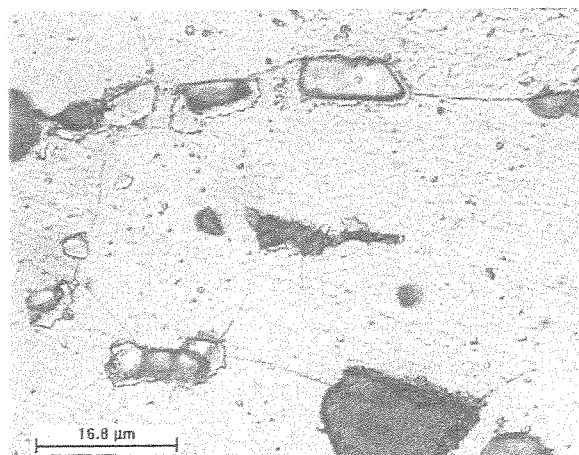


5.9b

Figura 5.9 Amostra do tubo U3. A amostra da foto 5.9a foi atacada com KOH eletrolítico, região iluminada, superfície interna, aumento de 100X. Na foto 5.9b observa-se a mesma amostra do tubo U3, mesmo ataque, superfície interna, aumento de 400X.



5.10a



5.10b

Foto 5.10 Amostra do tubo U3. A amostra da foto 5.10a foi atacada com KOH eletrolítico, região iluminada, superfície interna, aumento de 800X. Na foto 5.10b observa-se a mesma amostra do tubo U3, mesmo ataque, posição central, aumento de 800X.

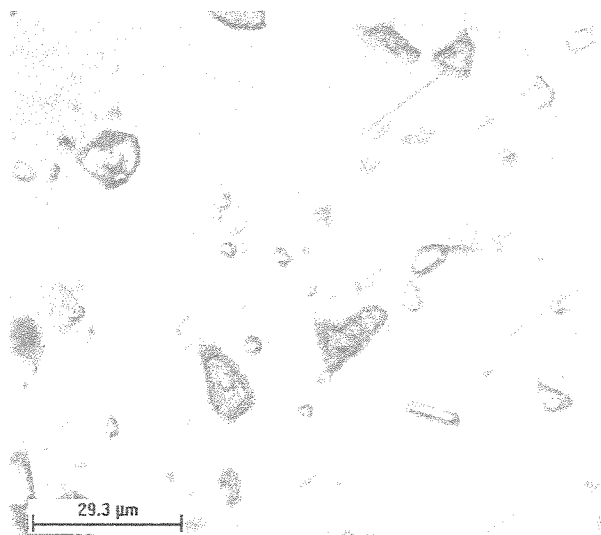


Figura 5.11 Amostra U3 - Ataque KOH eletrolítico, região de transição (T), posição central (CE), aumento de 400X.

É interessante notar que no mesmo pedaço de tubo, porém em regiões diferentes, encontramos uma grande variação no volume e na forma dos precipitados. Na região iluminada temos as fases com contornos mais retos ao passo que na região oculta vemos as fases com contornos mais arredondados e em colônias.

Outra constatação é que as áreas da região iluminada apresentavam precipitados com distribuição e tamanhos praticamente iguais para todos os tubos, como pode ser observado comparando-se as figuras 5.3, 5.5a e 5.9a.

5.5 Microscopia eletrônica das amostras de tubos novos e usados

A tabela 5.4 apresenta o resultado das análises realizadas no MEV do DEMA da Unicamp nas amostras novas e usadas.

Tabela 5.4 – Análises químicas das amostras dos tubos realizadas no MEV (% em peso)

Tubo	Especificação Posição análise	C	Si	Mn	V	S	Cr	Ni
		<0,20	<0,75	<1,50		<0,03	23/30,0	<0,50
<u>N1</u>	a)- Matriz (ferrita) b)- fase escura	0,088	0,48 0,48 0,03	0,92 0,88 2,16	0,07	0,002	24,13 23,48 27,48	0,32
<u>N2</u> (figura 5.12)	a)- Matriz (ferrita) b)- fase clara, seta 1 c)- fase escura alongada, seta 2 d)- fases arredondadas, seta 3	0,089	0,49 0,38 0,19 0,25 0,19	0,93 0,88 1,09 0,50 0,76	0,07 0,12 0,40 0,59 1,48	0,002	24,30 24,68 69,78 51,83 73,08	0,29 0,34 0,38 0,28 0,10
<u>U2</u> (figura 5.13)	a)- Matriz (ferrita) b)- Fase 1 - ppt maior (5.13a) c)- Fase 2 - ppt menor (5.13a) d)- pequena fase 2 (5.13b)	0,16	0,56 0,76 0,00 0,19 0,00	0,67 0,89 0,82 1,77 1,26	0,07	* 0,55 0,51 0,00	26,21 23,54 80,71 79,34 91,97	0,29 0,17 0,00 0,42
<u>U3</u> (figura 5.14)	a)- Geral (matriz +Precip) b)- Só Matriz (ferrita) c)- Precipitado principal (6) d)- Precipitado escuro (4 e 5)	0,17	0,58 0,51 0,46 1,40 0,22	0,69 1,51 1,72 2,03 1,01	0,07 0,12 0,13 0,00 1,93	0,009 0,00 0,00 0,12 0,05	26,32 25,82 23,32 35,23 84,62	0,30 0,13 0,13 0,16 0,18

Obs. Os valores em negrito correspondem à análise feita na Villares Metals e apresentada na tabela 4.2.

* Teor variando de 0,002 a 0,12 dependendo da amostragem.

5.5.1 Amostras de tubos novos

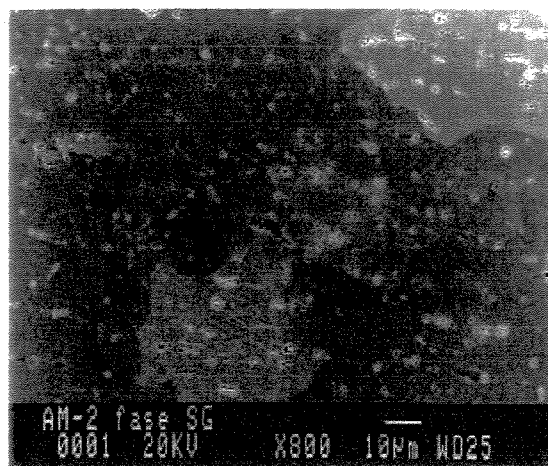
□ Amostra N1

A análise química da matriz indica boa concordância com a realizada na Villares. Foram feitas ainda análises de outra fase mais escura que apresentou o cromo de 27,5% , acima do valor da matriz (24,13%) e o manganês de 2,16%, bem acima do valor da matriz (0,92%). Esta amostra não foi fotografada por não apresentar fases diferentes das encontradas no tubo N2.

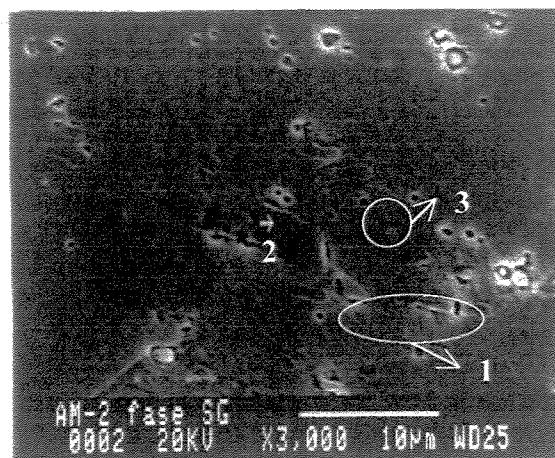
□ Amostra N2

Na figura 5.12 observa-se:

- partículas alongadas, mais claras no MEV (seta 1) - apresentaram cromo de 69,8%, vanádio de 0,40% (maior que nominal de 0,07%), silício de 0,19% (menor que nominal de 0,49%) e manganês de 1,09% (maior que o nominal de 0,93%);
- partícula mais escura e alongada no MEV (foto 5.12b - ver seta 2 na foto) - apresentou cromo bem distante da composição nominal de 24,3% - 51,8% (fase sigma), o manganês caiu para 0,5% ficando abaixo do nominal.
- fases mais claras no MEV e arredondadas (seta 3) - apresentaram cromo de 73,1%, vanádio de 1,48% o que indica se tratar de carboneto com vanádio e cromo.



5.12a



5.12b

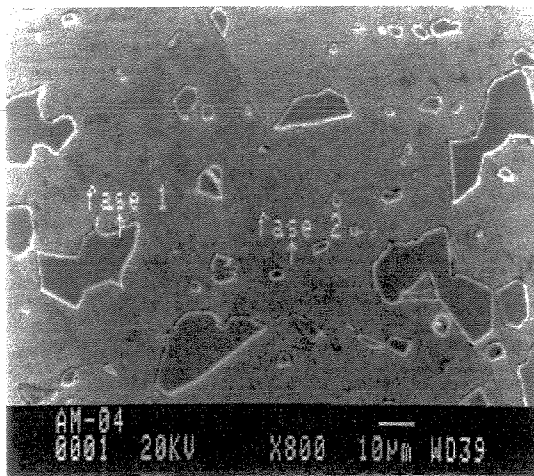
Figura 5.12 Amostra N2 - A foto 5.12a é de amostra atacada com glicerégia, posição central. Aumento 800X. A foto 5.12b ilustra a mesma região com aumento maior. A seta 1 mostra um carboneto de cromo, a seta branca 2 mostra a fase sigma e a seta 3 mostra um carboneto com vanádio e cromo, aumento de 3000X.

5.5.2 Amostras de tubos usados

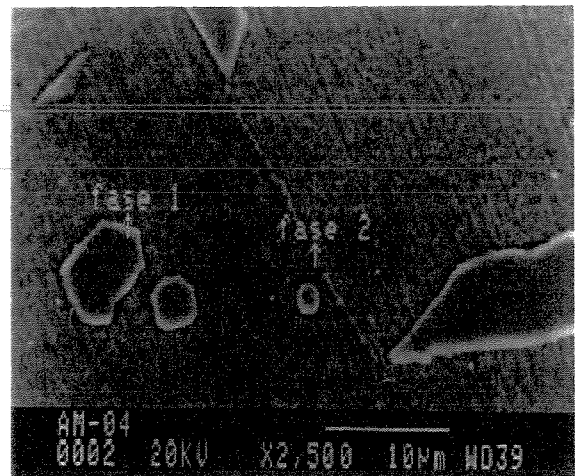
□ Amostra U2 (região iluminada, superfície interna)

A amostra foi só polida (Figura 5.13). A análise da matriz apresentou o cromo um pouco abaixo do nominal (26,2 para 23,5%). Isto pode ser devido a grande precipitação de fases ricas em cromo o que diminuiu o teor deste elemento na matriz como um todo.

- fase 1 (fotos 5.13a e 5.13b) - teor de cromo de 80,71%, silício zero e manganês de 0,82%;
- fase 2 (foto 5.13a) - teor de cromo de 79,34%, silício de 0,19% e manganês de 1,77% (mais alto do que o verificado pela análise por espectrometria feita na Villares Metals – 0,67%);
- fase 2 (foto 5.13b) - teor de cromo de 91,97%, sem silício, e vanádio de 2,28 a 2,67%.



5.13a



5.13b

Figura 5.13 Amostra U2 – Foto 5.13a, amostra só polida, região iluminada, superfície interna, aumento de 800X. Foto 5.13b, mesma amostra com aumento de 2500X.

□ Amostra U3

A amostra foi retirada na região oculta do tubo. A análise da matriz indicou que o cromo foi reduzido em função da precipitação de um grande volume de fases contendo este elemento. A

análise destas fases mostrou que a predominante é a fase sigma, enquanto as menores e mais escuras são carbonetos de cromo com vanádio.

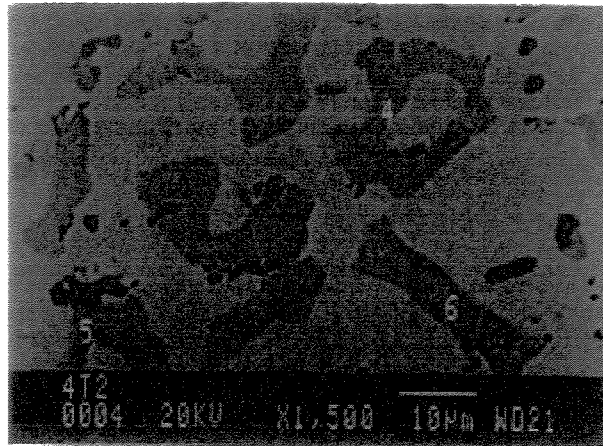


Figura 5.14 Amostra U3 - Ataque KOH eletrolítico, região oculta, superfície interna, aumento de 1500X. As fases de cor intermediária são Sigma (6), as pretas (4 e 5) são carbonetos.

A tabela 5.5 abaixo resume as composições químicas encontradas para as amostras de tubos novos e usados:

Tabela 5.5 Resumo dos resultados do MEV para tubos novos e usados.

Tubo – Fase	Composição				Identificação
	Cr	Si	Mn	V	
N2- fase escura alongada	51,83	0,25	0,50	0,59	Sigma
N2- fases arredondadas	73,08	0,19	0,76	1,48	Carboneto CrV
U2- fase maior	80,71	0,0	0,82	0,00	Carboneto Cr
U2- fase menor arredondada	79,34	0,19	1,77	0,00	Carboneto Cr
U2- fase pequena	91,97	0,0	1,26	2,67	Carboneto CrV
U3 – fase predominante	35,23	1,40	2,03	0,12	Sigma
U3 – fase mais escura	84,62	0,22	1,01	0,05	Carboneto Cr

Obs. Foram realizadas leituras na amostra U2, usando o MEV de Aços Villares com os resultados bastante semelhantes aos obtidos na Unicamp.

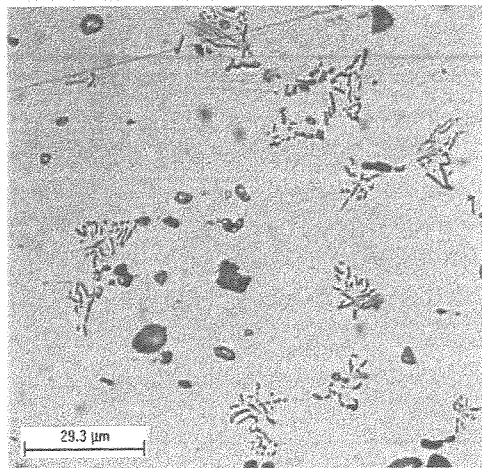
5.6 Tratamento térmico

As amostras que foram tratadas conforme mostrado nas tabelas 4.4 e 4.5 foram submetidas a exames metalográficos, análise térmica diferencial, dureza e difração de raios x.

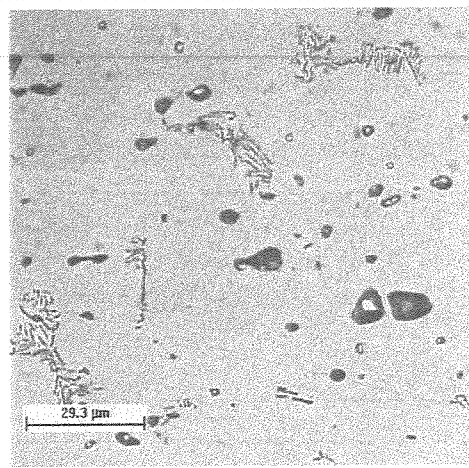
5.6.1 Microscopia ótica das amostras submetidas a tratamentos térmicos

5.6.1.1 Amostras resfriadas ao ar e em água (região iluminada) – Tratamento de solubilização

A figura 5.15 mostra fotos de amostras tratadas a 900°C por 1 h e resfriamento ao ar (foto 5.15a) e em água (foto 5.15b). Pode ser visto em ambas as amostras carbonetos (fases mais escuras e maciças) e fase sigma em processo de dissolução. A microestrutura é praticamente a mesma para ambos os resfriamentos.



5.15a



5.15b

Figura 5.15 Amostras do tubo U1 tratadas a 900°C/1h - a) Amostra 9, ataque eletrolítico NaCN, região iluminada (I), posição central (CE), resfriada ao ar, aumento de 400X. b) Amostra 10, idem, porém resfriada em água.

5.6.1.2 Tratamentos de solubilização a 900°C (região iluminada)

A figura 5.16 ilustra amostras dos tubos usados tratados a 900°C por tempos variando de 1 a 108 horas. As amostras foram retiradas da região iluminada dos tubos. Observar que:

- com 1 hora a amostra apresenta uma pequena quantidade de fase sigma **na posição central** (como visto nas fotos 5.15a e 5.15b), **na posição superficial** interna observa-se somente carbonetos;
- a partir de 4h de patamar a fase sigma se dissolve. De 4 a 108h de tratamento pouca mudança é observada. Os carbonetos permanecem presentes tanto na superfície quanto no centro e não se vê a fase sigma após 4 horas de tratamento.

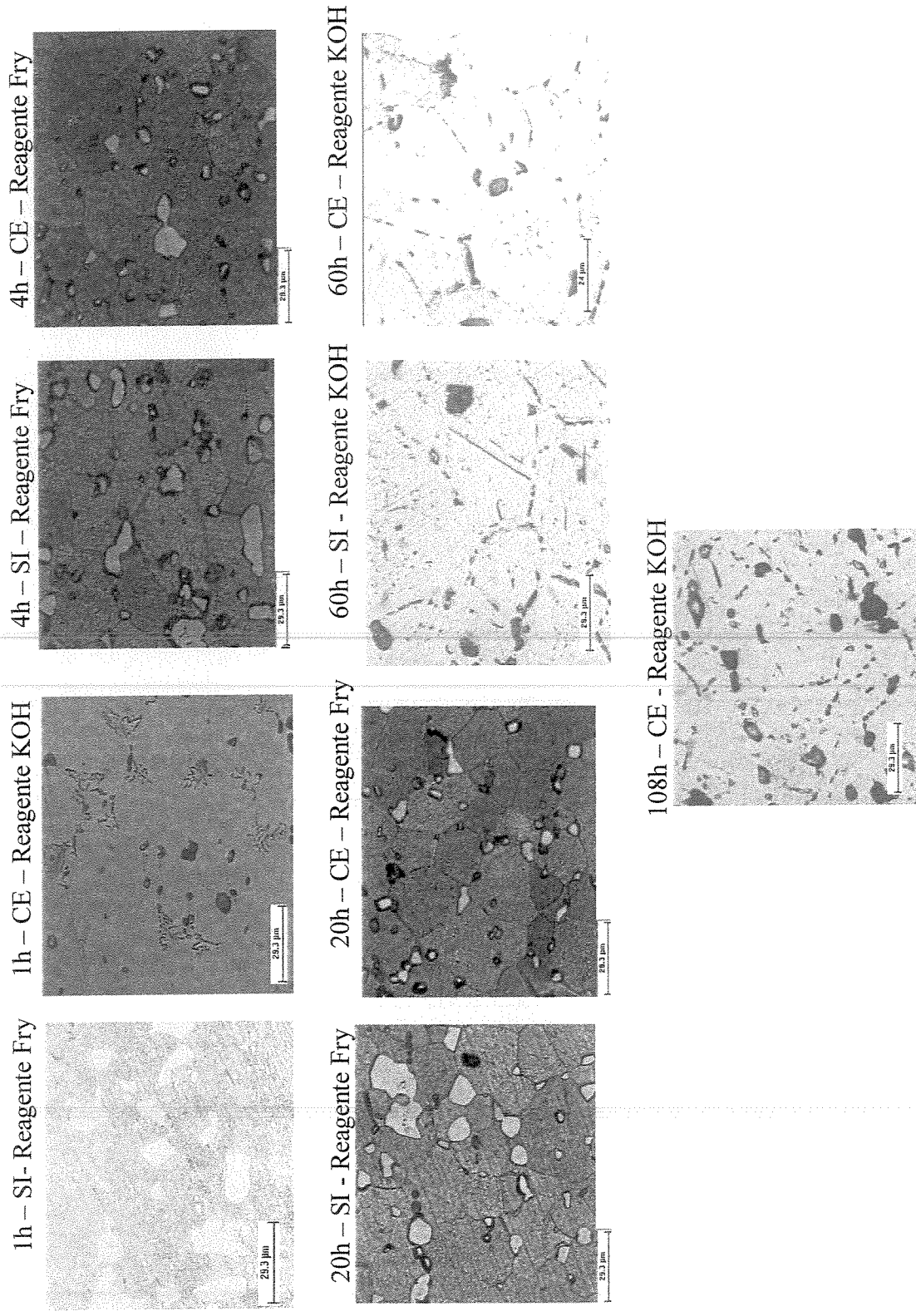


Figura 5.16 – Todas as amostras foram tratadas a 900°C e foram retiradas da região iluminada dos tubos U1 e U2. Acima de cada foto vemos o tempo do tratamento, o reagente e a posição de onde a amostra foi retirada. SI – superfície interna, CE-centro. Todas as amostras estão com aumento de 400X.

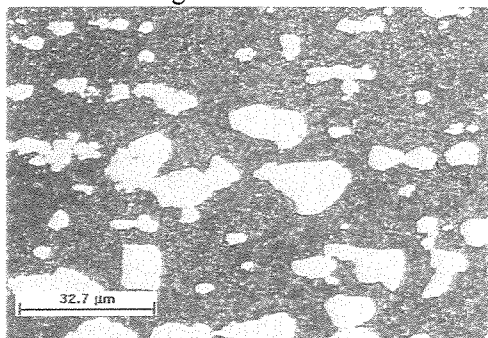
5.6.1.3 Tratamentos de solubilização em diferentes temperaturas (região iluminada)

A figura 5.17 mostra uma série de fotos tiradas de amostras tratadas de 850°C a 1300°C. Todas as amostras foram tiradas da região iluminada. Na superfície interna não foi observada a presença da fase sigma. Na posição central alguns indícios de fase em dissolução foram observados na amostra tratada a 850°C. A partir de 1000°C não observou-se mais qualquer indício da presença da fase sigma. Os grãos e os carbonetos foram crescendo com o aumento da temperatura. A 1150°C ainda observou-se carbonetos presentes, que cresceram preferencialmente nos contornos de grãos. Notou-se também a presença de grãos com duas colorações. A 1300°C os carbonetos foram dissolvidos com o tratamento térmico, os grãos de diferentes cores eram bastante nítidos, indicando a presença de fases distintas.

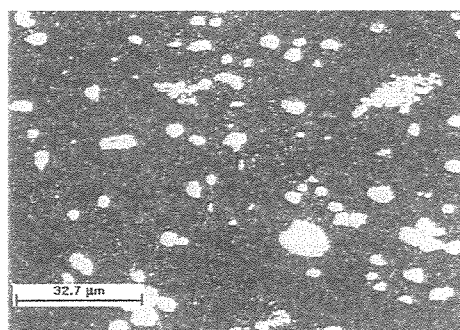
5.6.1.4 – Tratamentos de solubilização em diferentes temperaturas (região oculta)

A figura 5.18 mostra a evolução da microestrutura com a elevação da temperatura para amostras retiradas da região oculta. A 850°C com 1 hora observou-se o início da dissolução da fase sigma na superfície, porém na região central a dissolução ainda não foi percebida. A 900°C com 2 horas de patamar, houve uma dissolução parcial da fase sigma em toda a extensão da amostra (superfície e centro). A 930°C com 2 horas de patamar, houve uma dissolução quase completa da fase sigma. A partir de 950°C terminou a dissolução da fase sigma, e somente carbonetos foram observados. Com o aumento da temperatura acima de 950°C, os carbonetos que reprecipitaram no resfriamento foram se concentrando nos contornos de grão, coalescendo e seu volume total foi se reduzindo. A 1100°C percebeu-se o efeito do tempo de tratamento; com 60 horas de patamar houve um aumento significativo no tamanho de grão. A 1100°C e 60 horas de patamar apareceram também maclas na região superficial e que também foram observadas a 1200°C. A 1200°C os carbonetos se dissolveram.

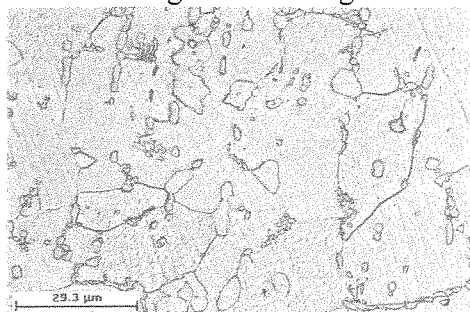
850 – SI – Reagente Marble



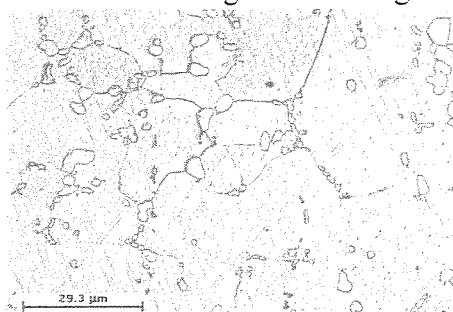
850 – CE – Reagente Marble



1000 – SI - Reagente Glicerégia



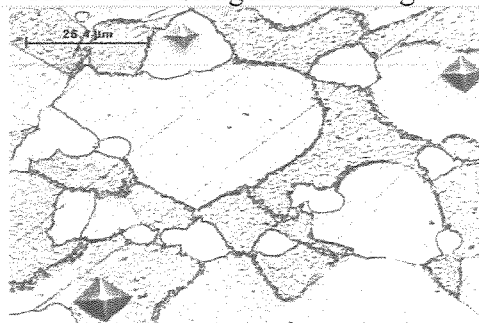
1000 – CE - Reagente Glicerégia



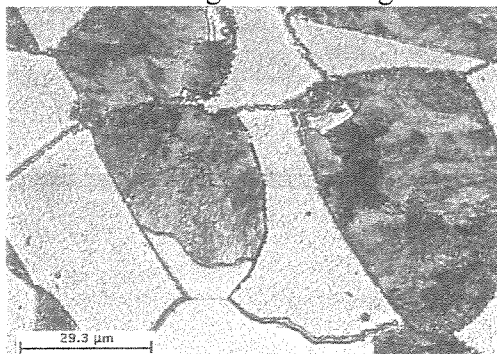
1150 – SI - Reagente Glicerégia



1150 – CE - Reagente Glicerégia



1300 – SI - Reagente Glicerégia



1300 – CE - Reagente Glicerégia

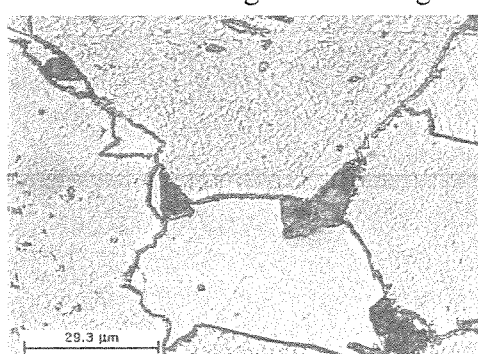
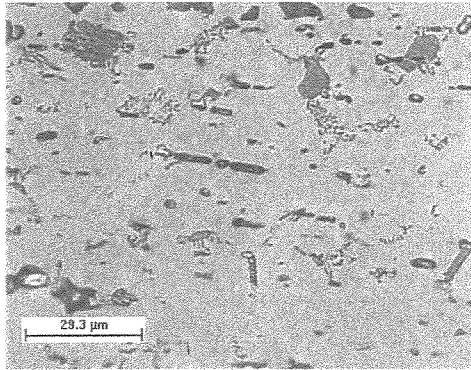
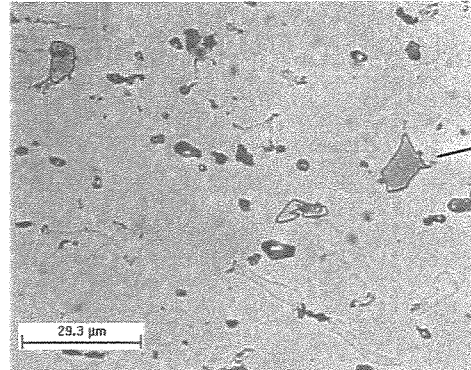


Figura 5.17 – Todas as amostras foram tratadas por duas horas e retiradas da região iluminada dos tubos U2 e U3. Acima de cada foto vemos a temperatura do tratamento, o reagente e a posição de onde a amostra foi retirada. SI – superfície interna, CE – centro. Todas as amostras estão com aumento de 400X.

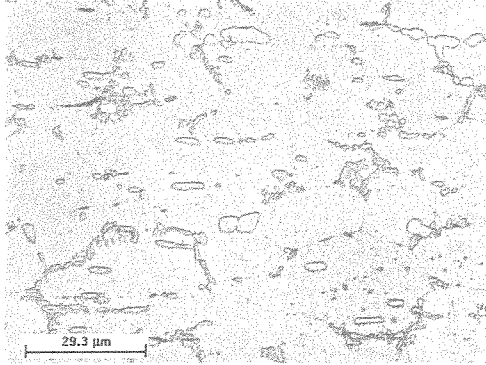
850 – (1h) – NaCN - SI



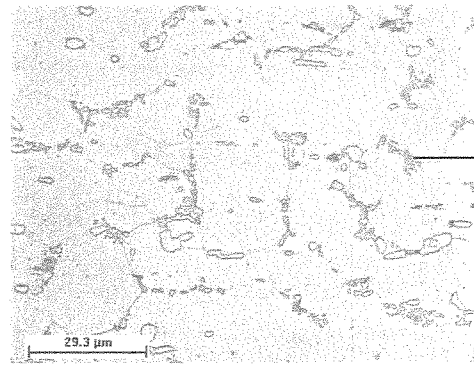
850 – (1h) – NaCN - CE



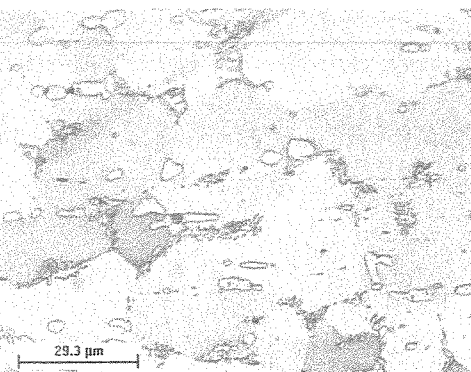
900 – (2h) – Glicerégia - SI



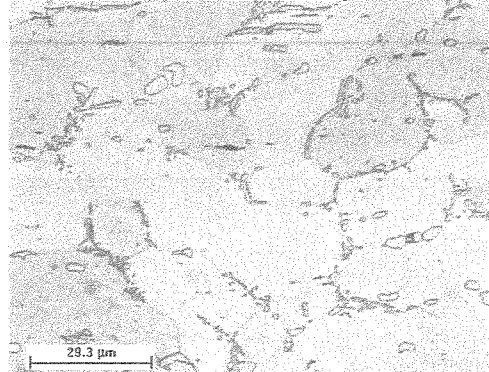
900 – (2h) – Glicerégia - CE



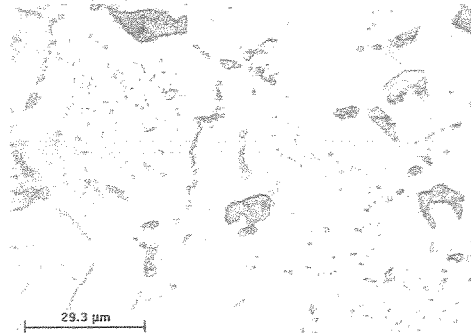
930 – (2h) – Glicerégia - SI



930 – (2h) – Glicerégia - CE



950 – (2h) – KOH - CE



1050 – (2h) – KOH - CE

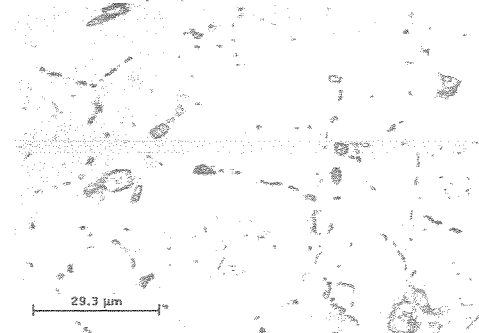
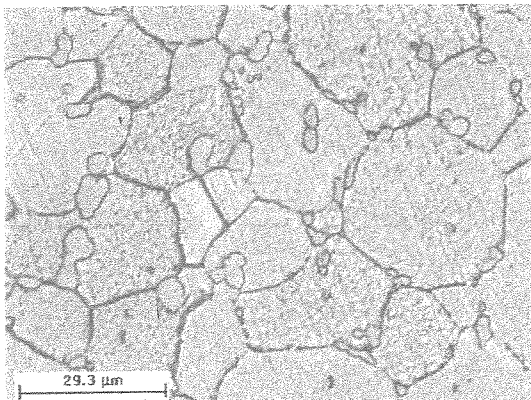
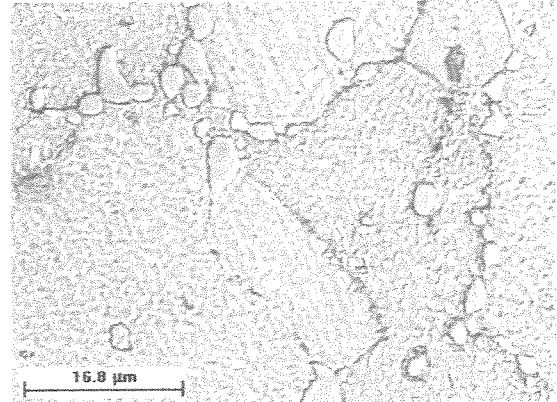


Figura 5.18a – Todas as amostras foram retiradas da região oculta dos tubos U2 e U3. Acima de cada foto vemos a temperatura e o tempo do tratamento, o reagente e a posição de onde a amostra foi retirada. SI – superfície interna, CE – centro. Todas as amostras estão com aumento de 400X.

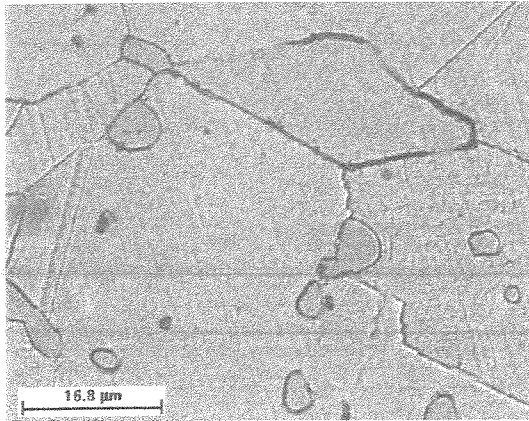
1100 – (2h) – Glicerégia - SI



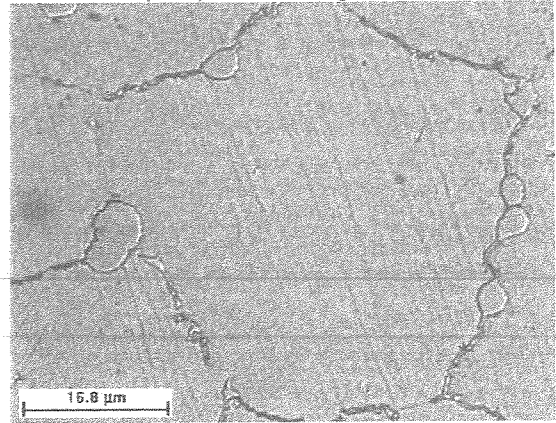
1100 – (2h) – Glicerégia – CE – 800X



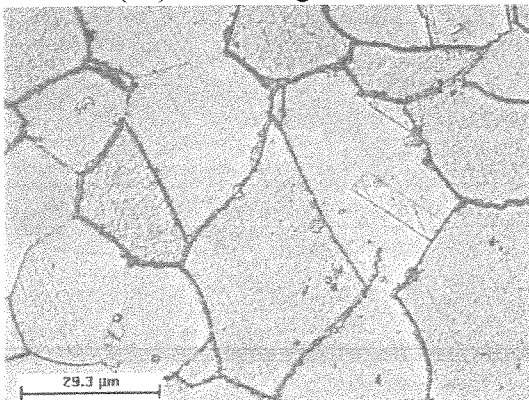
1100 – (60h) – Glicerégia – SI – 800X



1100 – (60h) – Glicerégia- CE – 800X



1200 – (2h) – Glicerégia - SI



1200 – (2h) – Glicerégia - CE

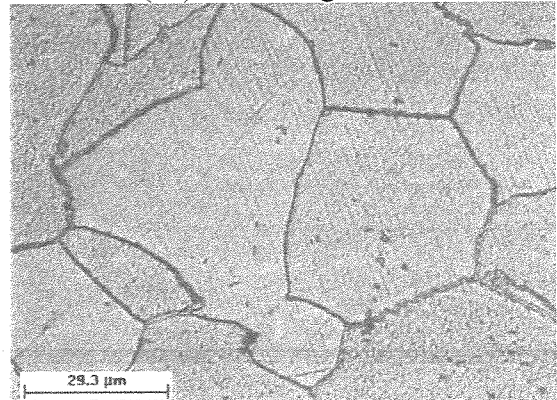


Figura 5.18b – Todas as amostras foram retiradas da região oculta dos tubos U2 e U3. Acima de cada foto vemos a temperatura e o tempo do tratamento, o reagente e a região de onde a amostra foi retirada. SI – superfície interna, CE – centro. Todas as amostras estão com aumento de 400X, exceto quando indicado.

5.6.1.5 Tratamentos de envelhecimento

A figura 5.19 ilustra o que aconteceu após os tratamentos a 600 e 650°C. Na região da superfície há a precipitação de carbonetos enquanto que na região central muito pouco precipitado é visto. O crescimento de grão, em relação ao que tínhamos antes dos tratamentos, é significativo. Contudo o objetivo de precipitar a fase sigma não foi alcançado, com os tempos de envelhecimento utilizados, pelo resultado que pode ser observado na metalografia ótica.

5.6.2 Microscopia eletrônica das amostras submetidas a tratamentos térmicos

A tabela 5.6 apresenta os resultados das análises químicas realizadas no MEV do DEMA da Unicamp nas amostras tratadas a partir dos tubos usados U1, U2 e U3.

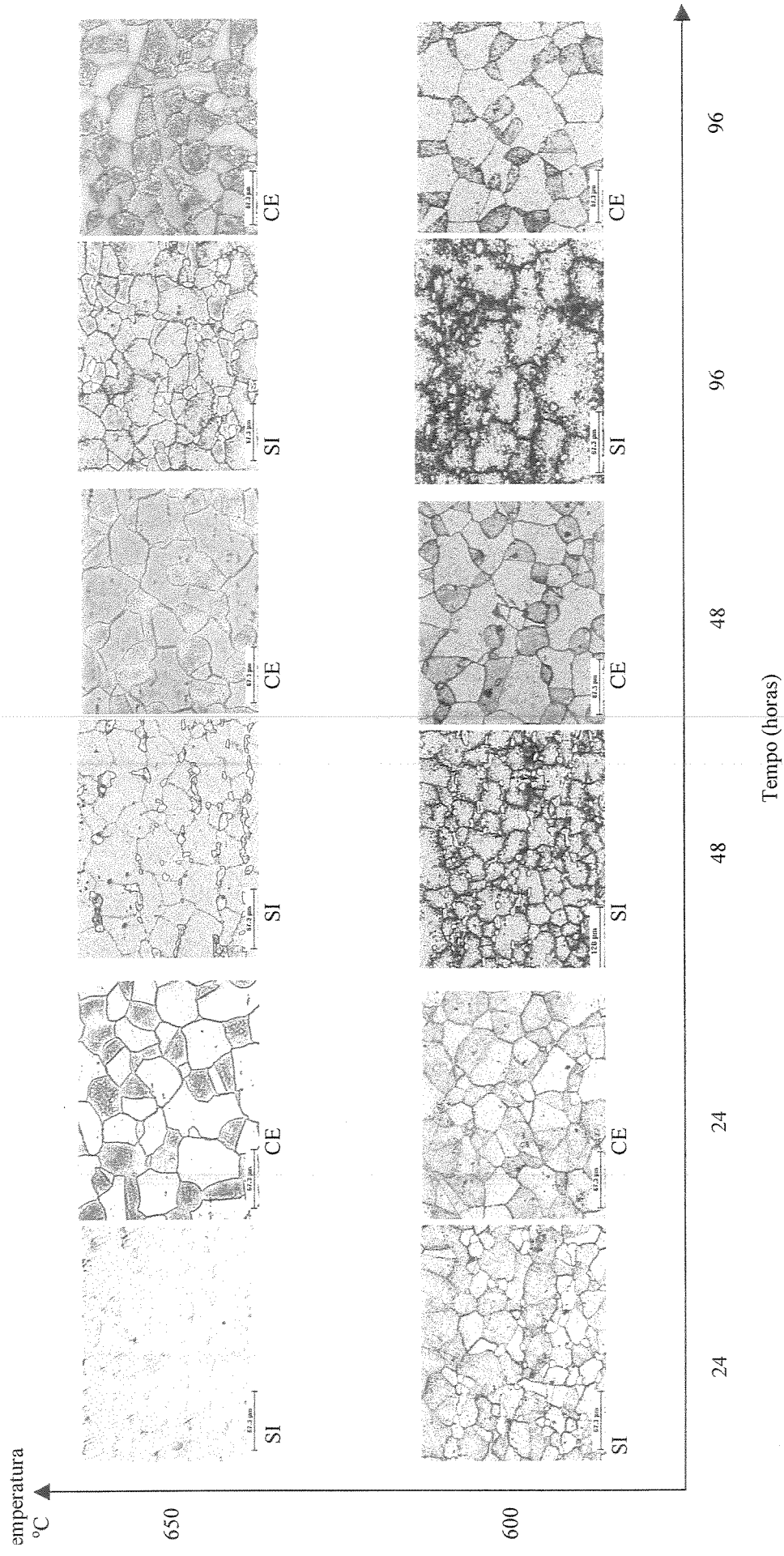


Figura 5.19 Tratamentos de envelhecimento dos tubos U3 a 600 e 650°C. Todas as amostras atacadas com glicerégia, aumento 200X.
 SI – superfície interna, CE- centro da amostra.

Tabela 5.6 Análises químicas das amostras submetidas a tratamentos térmicos – MEV (% em peso)

Tubo	Amostra	Local da análise\ Especificação	Si	Mn	V	Cr	Ni	Identificação
			<0,75	<1,50		23/30,0	<0,50	
U2	8 - Figura 5.20	a)- matriz	0,41	1,32	0,00	24,47	na	Ferrita
		b)- fase "fantasma" (seta 1)	0,99	1,86	0,00	38,02		Sigma
		c)- fase escura (seta A)	0,06	1,45	0,12	78,26		Carboneto Cr
	12 - Figura 5.21	a)- matriz	0,36	1,48	0,00	25,99	na	Ferrita
		b)- fase preta – (seta P)	0,10	2,71	0,19	69,12		Carboneto Cr
		c)- pequena fase preta (seta F)	0,06	4,02	0,15	59,26		Sigma em dissolução
U1	15 -	a) matriz geral	0,38	0,99	0,09	24,47	na	Ferrita
		b) região fantasma	0,51	2,04	0,00	24,44		Ex-sigma
		c) fase preta	0,00	3,93	0,27	80,48		Carboneto Cr
U2	17 – Figura 5.22	a) matriz superfície	0,38	1,38	0,00	24,12	na	Ferrita
		b) fase clara superfície	0,28	1,81	0,13	22,48		Austenita
		c) fase + clara menor superfície	0,06	0,85	0,16	81,54		Carboneto Cr
		d) matriz centro (seta M)	0,31	1,40	0,20	25,70		Ferrita
		e) fase + clara centro (seta F)	0,15	1,07	0,52	75,00		Carboneto Cr
U3	24 A – Figura 5.23 Foto A	a) matriz	0,80	1,55	0,13	25,79	0,23	Ferrita
		b) carboneto escuro (seta b)	0,16	1,29	1,75	79,05	0,00	Carboneto CrV
		c) carboneto (seta C3)	0,32	1,21	1,07	64,98	0,00	Carboneto Cr
		d) carboneto claro (seta d)	0,32	1,40	0,23	75,04	0,15	Carboneto Cr
	26 A Figura 5.23 Foto B	a) matriz	0,65	1,68	0,11	26,48	0,23	Ferrita
		b) carboneto maior (seta b)	0,07	1,26	0,31	70,46	0,22	Carboneto Cr
		c) carboneto menor (seta E)	0,20	0,61	2,19	88,76	0,10	Carboneto CrV
	27- Figura 5.24 Foto A	a) matriz	0,51	1,69	0,16	25,69	0,10	Ferrita
		b) carboneto (seta b)	0,15	0,64	2,21	89,32	0,29	Carboneto CrV
		c) carboneto maior (seta c)	0,07	1,00	0,59	74,56	0,19	Carboneto Cr
	28 – Figura 5.24 Foto B	a) matriz grão claro BSE	0,52	1,44	0,22	26,52	0,00	Ferrita
		b) matriz grão escuro BSE	0,59	1,46	0,18	26,54	0,00	Austenita
		c) carboneto maior	0,27	0,91	0,25	72,46	0,33	Carboneto Cr
	29 – Figura 5.25 Foto A	a) grão com macla – (seta M)	0,55	1,57	0,35	27,25	0,35	Austenita
		b) grão sem macla – (seta G)	0,51	1,94	0,15	27,27	0,17	Ferrita
	30 – Figura 5.25 Foto B	a) fase clara (seta F)	0,58	1,26	0,00	29,13	0,59	Ferrita
		b) fase escura (seta A)	0,42	1,81	0,20	27,46	0,15	Austenita
	33 -	a) grão claro	0,44	1,82	0,14	28,19		Ferrita
		b) grão escuro	0,68	1,73	0,17	27,97	na	Austenita
		c) carboneto	0,00	1,03	0,46	72,52		Carboneto Cr
	37 -	a) fase em dissolução	0,45	1,79	0,18	32,45	na	Sigma
		b) fase escura 2	0,17	0,53	2,61	90,10		Carboneto CrV
	38 – Figura 5.26	a) precipitado contorno	0,42	1,83	0,23	69,04		Carboneto Cr
		b) fase dissolvendo (seta S - foto A)	0,57	1,42	0,58	44,81	0,23	Sigma
		c) carboneto (seta C - foto A)	0,28	0,86	2,38	87,64	0,00	Carboneto CrV

na – Não analisado

Na tabela 5.6 observa-se que a fase sigma estaria ocorrendo para teores de cromo variando de 32 a 60%. Os carbonetos observados podem ser classificados em dois tipos; os menores com maior teor de vanádio e os maiores com menor teor de vanádio.

A seguir será feita uma breve descrição das observações feitas em cada amostra.

□ **Amostra 8 (U2 região oculta, tratada a 850°C por 1 hora resfriada ao ar)**

As fases escuras (seta A na foto 5.20a) apresentaram teores de cromo variando de 73 a 83%, silício baixo (0,06%) e manganês acima do nominal. O teor de cromo e os resultados de microindentação apresentados na tabela 5.10 confirmaram que estas fases eram carbonetos.

A "fase fantasma" foi assim chamada por seu aspecto não bem definido na metalografia (ver seta 1 na foto 5.20b). Apresentou um teor de cromo de 38,02%, manganês e silício acima dos valores nominais. A composição química e a metalografia confirmaram se tratar da fase sigma.

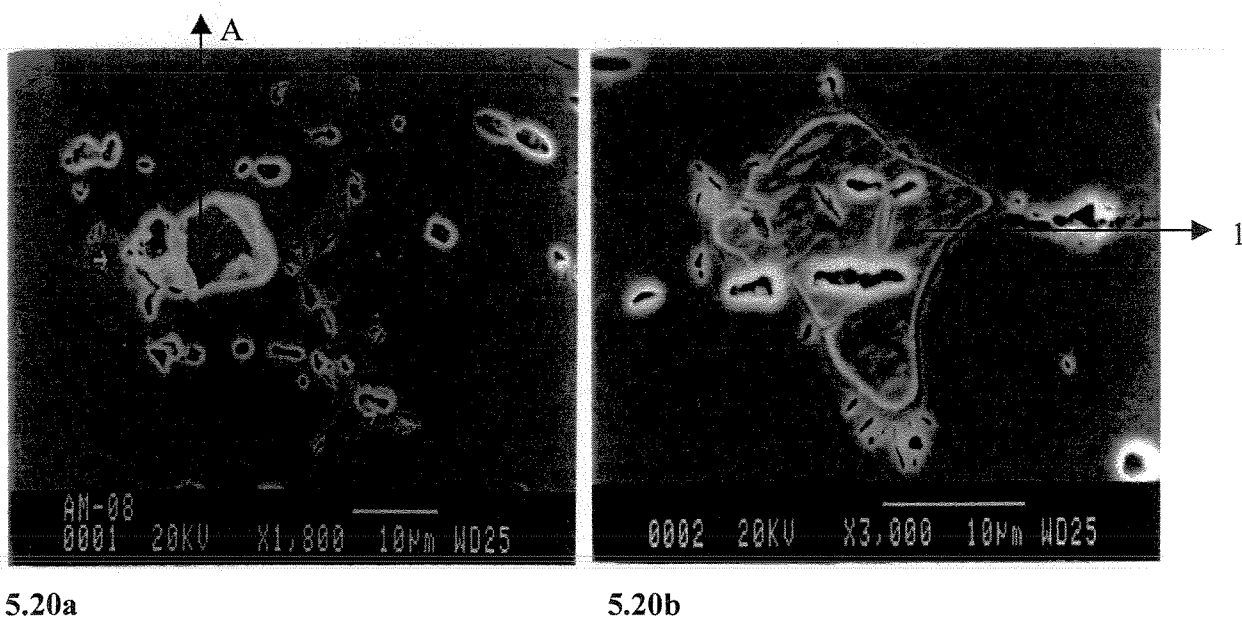
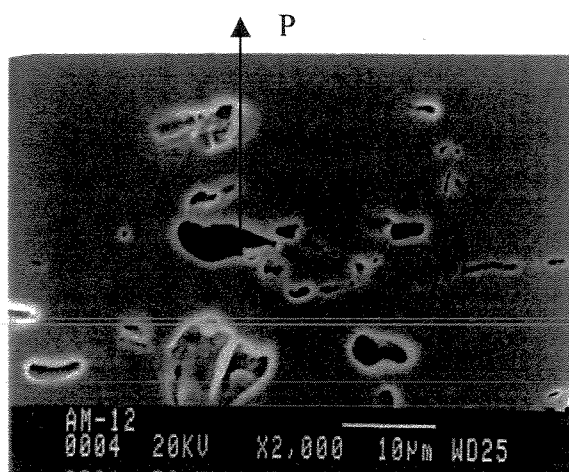


Figura 5.20 Amostra 8 (tubo U2), tratada a 850°C/1h – a) ataque NaCN eletrolítico, região oculta (O), posição central (CE), aumento de 1800X, b) – mesma amostra e posição, aumento de 3000X.

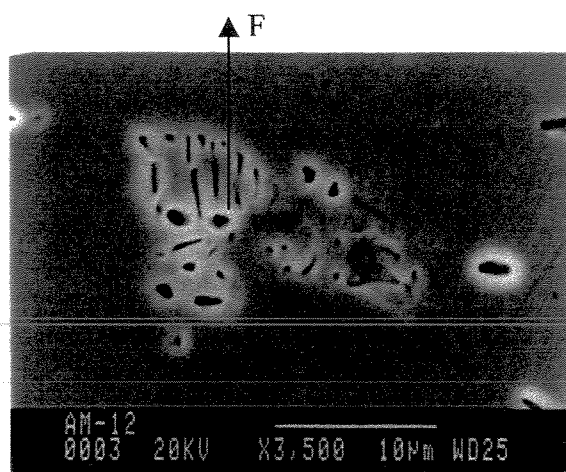
□ **Amostra 12 (U2, região oculta, tratada a 900°C por 2 horas resfriada em água)**

A fase preta “P” na foto 5.21a foi analisada e apresentou 69% de cromo, 0,19% de vanádio, e manganês médio de 2,71%, indicando se tratar de um carboneto de cromo.

As análises das regiões com aparência fantasma (fase F na foto 5.21b) indicaram que a composição era praticamente igual a da matriz. Constatou-se que os pontos escuros na mesma região apresentavam um teor de cromo de 29% e silício um pouco mais baixo que na matriz. Isto indica que nesta região estaria havendo a solubilização da fase com aparência fantasma.



5.21a



5.21b

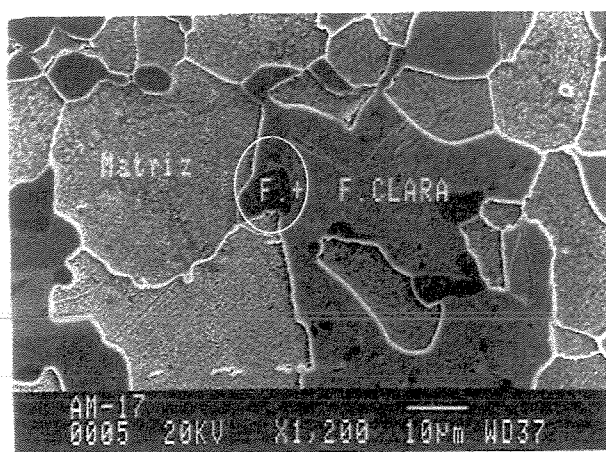
Figura 5.21 Amostra 12 (tubo U2), tratada a 900°C/2h – a) ataque NaCN eletrolítico, região iluminada (I), posição central (CE), aumento de 2000X, b) mesma amostra e posição, aumento de 3500X.

□ **Amostra 15 (U1, região iluminada, tratada a 950°C por 1 hora e resfriada em água)**

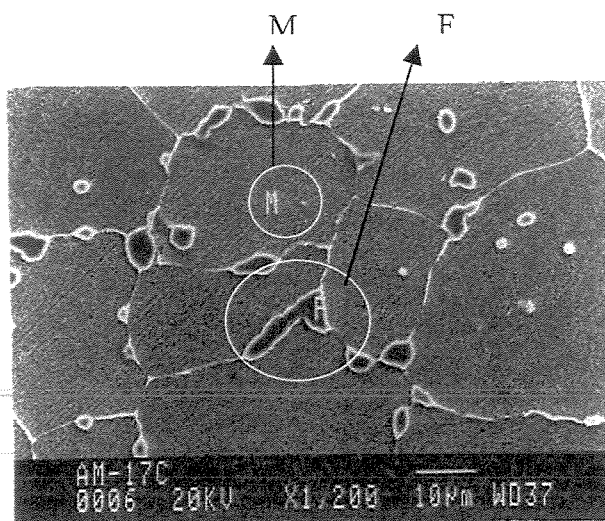
Algumas regiões fantasma permaneceram, porém a micro análise revelou que a composição química era igual a da matriz, exceto pelo manganês mais alto. Foram também observadas fases com cromo até 80,48%. Portanto nesta amostra não foi evidenciada a presença da fase sigma, enquanto permaneceram vários carbonetos. Devido à semelhança das imagens desta amostra com as imagens da amostra 12, não apresentamos as fotos.

- Amostra 17 (U2, região iluminada, tratada a 1100°C por 1 hora e resfriada ao ar).

A figura 5.22 mostra fotos desta amostra. Na superfície interna notamos a presença de grãos com coloração diferente. A matriz é ferrita enquanto a fase mais escura (identificada no MEV como F. CLARA, porque as tonalidades são invertidas após a fotografia) é a austenita. O cromo mais baixo na austenita pode ser devido a maior presença de carbonetos. As fases mais escuras na foto 5.22a são de carbonetos (F+). Na posição central há apenas uma fase (M) e foram identificados carbonetos (letra F na foto 5.22b).



5.22a



5.22b

Figura 5.22 Amostra 17 (tubo U2), tratada a 1100°C/1h – a) ataque glicerégia, região iluminada (I), superfície interna (SI), aumento de 1200X, b) mesma amostra, posição central (CE), aumento de 1200X.

- Amostra 24 A (U3, região iluminada, tratada a 1000°C por 2 horas e resfriada ao ar).

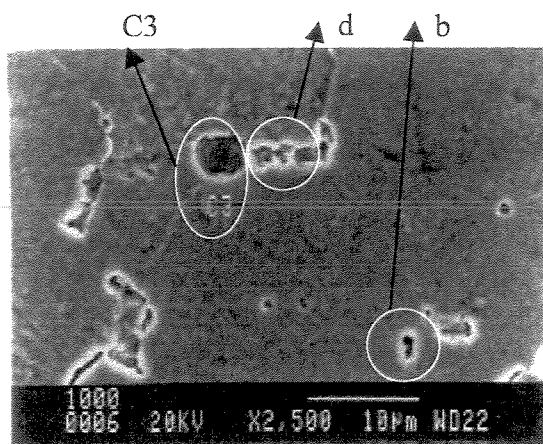
Foram identificados carbonetos de diferentes formas, que no MEV apresentam diferentes tonalidades. A análise química revelou diferença mais acentuada no teor de cromo. O carboneto indicado com a seta b na foto 5.23a, possui cromo de 79,05% e vanádio de 1,75%. O carboneto

identificado pela seta C3, na mesma foto apresentou um cromo de 64,98% e vanádio de 1,07%, por último o carboneto marcado com a seta d deu 75,04% de cromo e baixo vanádio (0,23%).

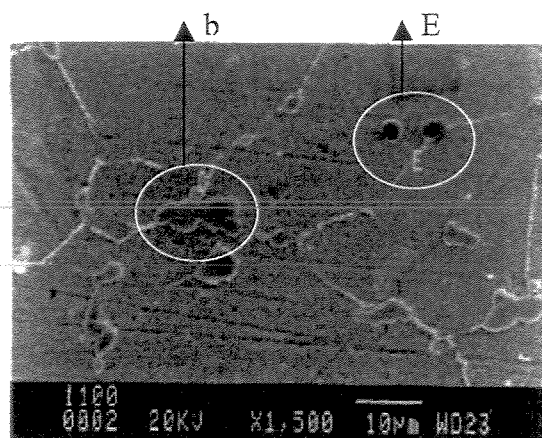
Na coluna identificação da tabela 5.7 estamos convencionando chamar de carboneto CrV aqueles que mostram uma morfologia mais arredondada, possuem cromo na faixa mais alta (acima de 79%) e vanádio acima de 1,5%.

□ **Amostra 26 A (U3, região oculta tratada a 1000°C por 2 horas e resfriada ao ar).**

Foram identificados carbonetos de cromo e cromo-vanádio. Os carbonetos menores e mais escuros são os que continham vanádio (identificado como E na foto 5.23b).



5.23a



5.23b

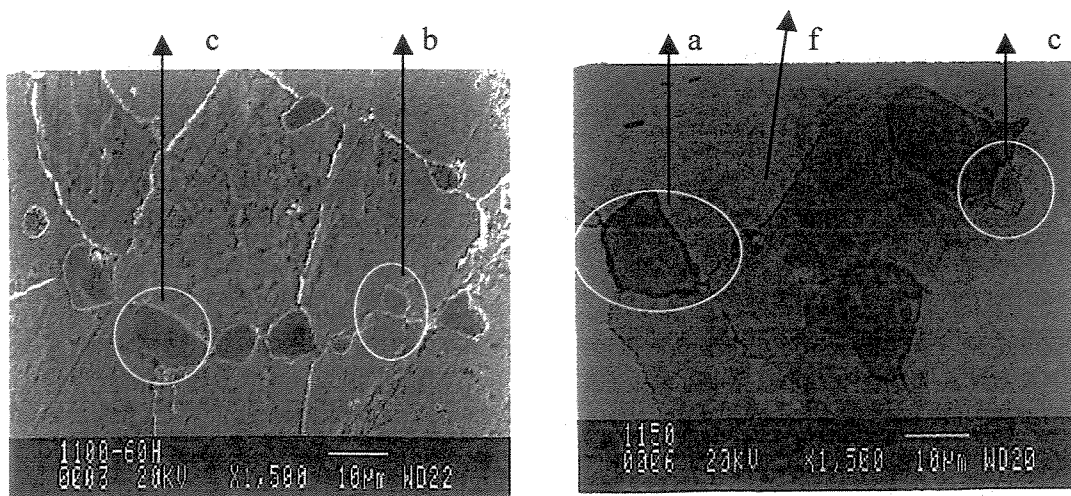
Figura 5.23 Foto 5.23a - Amostra 24A (tubo U3), tratada a 1000°C/2h – ataque glicerégia, região iluminada (I), posição central (CE), aumento de 2500X. Foto 5.23b – Amostra 26A (tubo U3), tratada a 1100°C/2h – ataque glicerégia, região oculta (O), posição central (CE), aumento de 1500X.

□ **Amostra 27 (U3, região oculta tratada a 1100°C por 60 horas, resfriada ao ar).**

Nesta amostra observou-se o mesmo que nas anteriores, ou seja, os carbonetos menores e mais escuros eram de cromo-vanádio (seta b na foto 5.24a) e os maiores eram de cromo (seta c na foto 5.24a).

- ❑ Amostra 28 (U3, região iluminada tratada a 1150°C por 2 horas resfriada ao ar).

Apesar de serem notadas colorações diferentes nos grãos (escuros austeníticos - seta **a**, claros ferríticos - seta **f**) não foram detectadas diferenças significativas nas composições químicas. Foi identificado o carboneto de cromo (seta **c** na foto 5.24b).



5.24a

5.24b

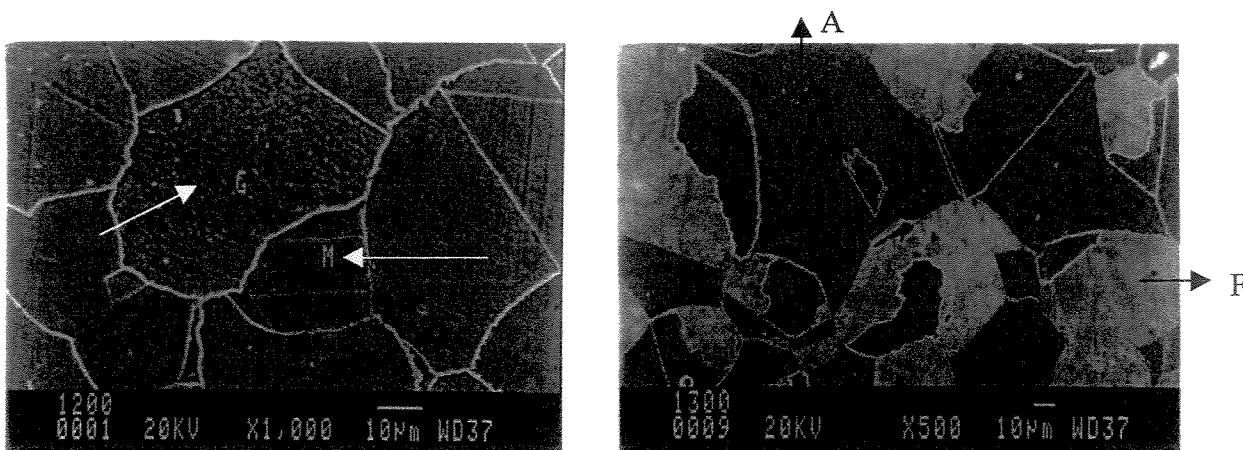
Figura 5.24 Foto 5.24a - Amostra 27 (tubo U3), tratada a 1100°C/60h – ataque glicerégia, região oculta (O), posição central (CE), aumento de 1500X. Foto 5.24b – Amostra 28 (tubo U3), tratada a 1150°C/2h – ataque glicerégia, região iluminada (I), região central (CE), aumento de 1500X, imagem de elétrons retro-espalhados.

- ❑ Amostra 29 (U3, região oculta tratada a 1200°C por 2 horas resfriada ao ar).

A amostra não apresentou carbonetos, pois foram dissolvidos com o tratamento térmico. Alguns grãos apresentavam maclas características da fase austenítica (marca **M** na foto 5.25a). A análise química mostrou algumas pequenas diferenças entre as composições destes grãos como: níquel e vanádio mais altos e manganês mais baixo no grão com macla, do que no grão sem macla (marca **G** na foto 5.25a).

- **Amostra 30 (U3, região iluminada tratada a 1300°C por 2 horas resfriada ao ar).**

Nesta amostra a diferença de composição química dos grãos claros (ferrita) para os escuros (austenita) foi mais acentuada. A ferrita apresentou um teor de cromo maior e manganês menor como era de se esperar, figura 5.25b. Observou-se também o acentuado crescimento do tamanho de grão tanto ferrítico como austenítico em função da alta temperatura de tratamento (1300°C).



5.25a

5.25b

Figura 5.25 Foto 5.25a - Amostra 29 (tubo U3), tratada a 1200°C/2h – ataque glicerégia, região oculta (O), posição central (CE), aumento de 1000X. Foto 5.25b – Amostra 30 (tubo U3), tratada a 1300°C/2h – ataque glicerégia, região iluminada (I), posição central (CE), aumento de 500X.

- **Amostra 33 (U3, região iluminada/oculta, tratada a 1200°C por 2 horas, envelhecida a 600°C por 96 horas e resfriada ao ar).**

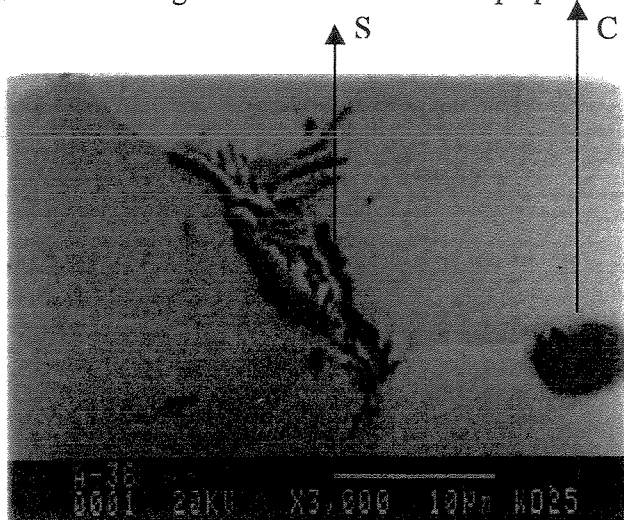
Foram verificados carbonetos que se precipitaram na superfície interna, após o tratamento de envelhecimento. Na posição central permaneceu a diferença de composição dos grãos claros para os escuros. A amostra não foi fotografada no MEV, porque os carbonetos e os grãos de diferentes cores são semelhantes aos das figuras 5.22, 5.23 e 5.24 (vide foto da metalografia ótica na figura 5.19).

- ❑ Amostra 37 (U3, região oculta tratada a 900°C por 2 horas resfriada ao ar).

Foram analisadas várias partículas “em dissolução” e verificou-se que o cromo variava de 32% a 43%, o que indicou ser a fase sigma em processo de solubilização. As fases mais escuras no MEV apresentaram composição típica de carbonetos de cromo e cromo-vanádio. A amostra não foi fotografada, pois as fases em dissolução eram semelhantes as que foram mostradas na figura 5.26 e os carbonetos eram iguais aos já mostrados nas figuras 5.20 e 5.21.

- ❑ Amostra 38 (U3, região oculta tratada a 930°C por 2 horas resfriada ao ar).

Na figura 5.26 observa-se a fase sigma (seta S na foto 5.26a) em final de solubilização (cromo de 44,8%) ao lado de um carboneto de cromo-vanádio (seta C na foto 5.26a). Nos contornos de grão foram identificados pequenos carbonetos de cromo.



5.26a



5.26b

Figura 5.26 Amostra 38 (tubo U3, tratada a 930°C/2h), ataque glicerégia, região oculta (O) e posição central (CE). **Foto 5.26a** Imagem com elétrons retro espalhados (BSE), aumento 3000X. Na região central da foto observa-se uma partícula de fase sigma em final de dissolução. **Foto 5.26b** A mesma amostra e região com aumento de 1500X.

5.7 Medidas de dureza

Foram realizadas medidas de macroindentação em durômetro de bancada (carga de 100kgf e pré-carga de 10kgf) O valor médio de três medidas encontra-se na tabela 5.7.

Tabela 5.7 Medidas de dureza (macroindentação)

Tubo	Região	Amostra	Resfriamento	Dureza (HRB)	Dureza equiv. HV
N1	Qualquer	1	Como recebido	88,5 +/- 0,5	185
N2	Qualquer	2	Como recebido	85,8 +/- 1,8	174
U1	I	3	Como recebido	84,3 +/- 0,5	169
U2	T	4	Como recebido	86,5 +/-0,5	177
U2	I	7	Ar	86,0 +/- 0	175
U2	O	8	Água	87,7 +/- 1,0	182
U1	I	9	Ar	87,0 +/-0,5	179
U1	I	10	Água	91,2 +/- 0,3	199
U2	O	12	Água	91,4 +/- 1,2	200
U1	T	14	Água	91,7 +/- 0,5	201
U1	I	15	Água	97,1 +/- 1,2	233
U2	I	16	Água	94,0 +/- 0,8	214
U2	I	17	Ar	87,1 +/- 1,0	179

Observa-se na tabela 5.7 que as amostras resfriadas em água apresentaram dureza maior que as resfriadas ao ar. As amostras de tubos novos e usados como recebidos apresentaram praticamente a mesma dureza (84 a 88 HRB). Estes valores atendem ao valor estabelecido pela Norma ASTM A 268 [ASTM, 1987] que é dureza máxima 207 pela escala de dureza Brinell (equivalente a 93 HRB).

Utilizando-se do Neophot foram realizadas algumas medidas de microindentação (carga de 20g, média de 4 medidas) e os resultados encontram-se na tabela 5.8.

Tabela 5.8 Medidas de dureza (microindentação)

Tubo	Amostra	Região e Posição	Local da medida	Figura	Identificação	Micro HV	RB equiv.
U1 (*)	3	O - SI	Matriz	nf	Ferrita	250 ± 15	99,5
	3	O - SI	Precipitados	nf	Sigma	944 ± 37	*ND
	3	O - SI	Partícula	nf	Ferrita	223 ± 21	95,5
U2 (*)	4	I - SI	Matriz	5.13	Ferrita	222 ± 13	95,5
	4	I - SI	Fase 1 foto 5.13a	5.13	Carboneto	917 ± 31	ND
	4	I - SI	Fase 2 foto 5.13b	5.13	Carboneto	1816 ± 200	ND
U3	5	O - SI	Matriz	5.6	Ferrita	254 ± 12	100
	5	O - SI	Fase amarelada	5.6	Sigma	673 ± 27	ND
	5	O - SI	Fase cinza azulada	5.7a	Carboneto	1226 ± 78	ND
U3	6	O - CE	Matriz	5.7b	Ferrita	201 ± 7	91,7
	6	O - CE	Fase amarelada	5.7b	Sigma	954 ± 23	ND
	6	O - CE	Fase cinza azulada	5.7b	Carboneto	1031 ± 26	ND
U2	7	I - SI	Matriz	5.17	Ferrita	191 ± 5	90,0
	7	I - SI	Partícula	5.17	Carboneto	1393 ± 164	ND
U2	8	O - CE	Fase fantasma	5.20	Sigma	973 ± 175	ND
	8	O - CE	Fase escura	5.20	Carboneto	1432 ± 131	ND
	8	O - CE	Fase azulada	5.18a	Sigma	522 ± 43	ND
	8	O - CE	Matriz	5.20	Ferrita	215 ± 11	94,2
U1	9	I - CE	Região lamelar	5.15a	Ferrita	197 ± 6	91,0
	9	I - CE	Matriz	5.15a	Ferrita	216 ± 8	94,2
U1	10	I - CE	Região lamelar	5.15b	Ferrita	180 ± 4	87,1
	10	I - CE	Matriz	5.15b	Ferrita	213 ± 4	93,8
U2	12	O - CE	Região lamelar	5.21	Ferrita	228 ± 14	96,4
	12	O - CE	Matriz	5.21	Ferrita	214 ± 10	94,1
U1	14	T - CE	Região lamelar	nf	Ferrita	176 ± 5	86,2
	14	T - CE	Matriz	nf	Ferrita	222 ± 11	95,5
U1	15	I - CE	Matriz	nf	Ferrita	222 ± 11	95,5
U3	24 A	I - CE	Matriz	5.23a	Ferrita	198 ± 9	91,3
U3	26 A	O - CE	Matriz geral	5.23b	Ferrita	210 ± 11	93,4
U3	27	O - CE	Matriz geral	5.24a	Ferrita	211 ± 13	93,5
U3	28	I - CE	Matriz clara	5.17	Austenita	291 ± 17	ND
	28	I - CE	Matriz escura	5.17	Ferrita	196 ± 6	91,0
	28	I - CE	Precipitados	5.17	Carboneto	1467 ± 39	ND
U3	29	O - CE	Grãos com macla	5.25a	Austenita	299 ± 13	ND
	29	O - CE	Grão escuro	5.25b	Ferrita	236 ± 12	97,8
U3	30	I - CE	Grão escuro	5.25b	Austenita	321 ± 15	ND
	30	I - CE	Grão claro	5.25b	Ferrita	207 ± 10	93,0

nf – não foi fotografada

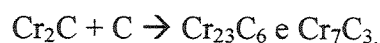
*ND = não existe dureza equivalente nesta escala.

* Medidas feitas no laboratório da Villares Metals.

5.8 Difração de Raios X

Em 4 amostras dos tubos N2, U2 e U1 foram realizadas análises por difração de raios X no Instituto de Física da Unicamp, no IPEN e no CCDM da UFScar. As análises foram realizadas na seção longitudinal (SL, vide figura 4.10) dos tubos. Os resultados, com pequenas variações, foram semelhantes em todos os laboratórios, sendo a principal exceção uma indicação pelo IPEN de possível ocorrência de fase sigma no tubo N2. A possibilidade da presença da fase sigma pelo difratograma poderia estar relacionada com alguns picos desta fase que coincidem com o pico (110) do FeCr (sigma (202)) e com pico (101) do Cr₂C (sigma (410)). Kuzucu [Kuzucu, 1998] considerou suficientes apenas dois picos também coincidentes com outros do FeCr, para concluir pela presença da fase sigma. No nosso entendimento, pelos difratogramas não é possível afirmar isto, se a fase sigma estiver presente, seu volume está abaixo dos níveis de detecção por difração de raios-X, como concluiremos adiante.

As figuras 5.27 a 5.30 mostram os difratogramas para estas 4 amostras. Na figura 4.27 referente ao tubo N2 vemos os picos principais que se referem às fases FeCr e Fe. Os picos menores indicam a presença do carboneto Cr₂C. A mesma coisa foi observada para o tubo U2, figura 5.28. No caso das amostras tratadas, figuras 5.29 e 5.30 podemos notar que apareceram dois carbonetos diferentes: Cr₂₃C₆ e Cr₇C₃ indicando que o tratamento térmico alterou os carbonetos conforme abaixo:



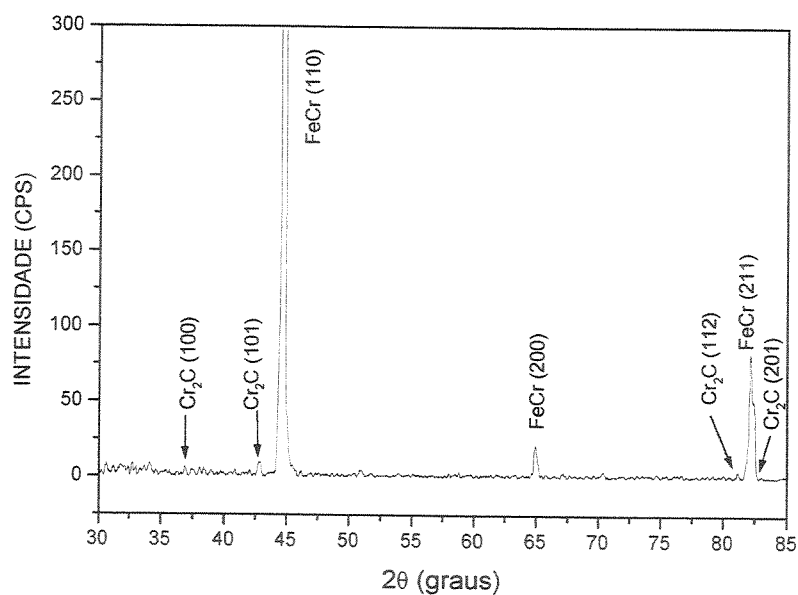


Figura 5.27 Difratograma do tubo N2, como recebido – Aparecem os picos do FeCr (ficha 34-396 [JCPDS, 1995]), do Cr₂C (ficha 14-519 [JCPDS, 1995]). Análises realizadas na secção longitudinal do tubo (conforme figura 4.10), pelo CCDM da UFScar.

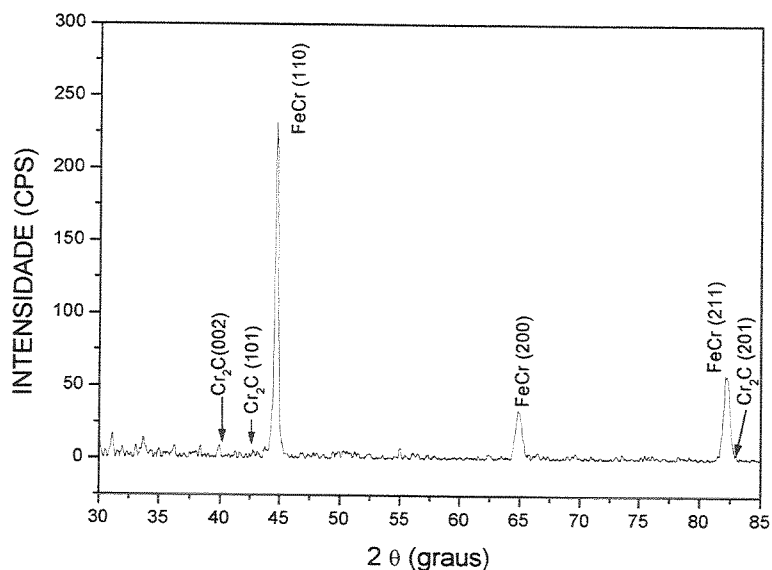


Figura 5.28 Difratograma do tubo U2 como recebido - Aparecem os picos do FeCr (ficha 34-396 [JCPDS, 1995]), do Cr₂C (ficha 14-519 [JCPDS, 1995]). Os picos nos ângulos baixos (de 30 a 37 graus) são atribuídos a óxidos. Análise feita na seção longitudinal do tubo pelo CCDM da UFScar.

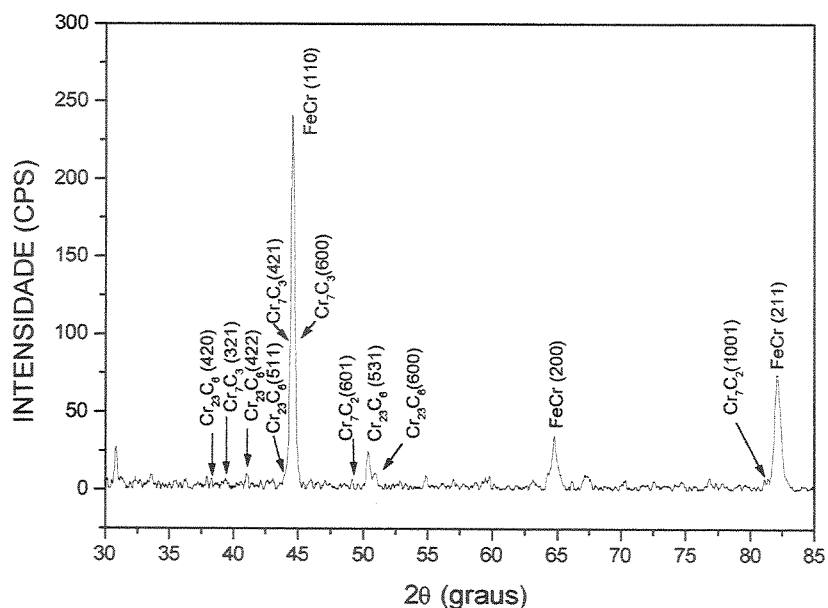


Figura 5.29 Difratoograma do tubo U2 - I-amostra 7 – Aparecem os picos do FeCr, do Cr₂₃C₆ (ficha 35-783 [JCPDS, 1995]) e do Cr₇C₃ (ficha 11-550 [JCPDS, 1995]). Análise feita na seção longitudinal do tubo pelo CCDM da UFScar.

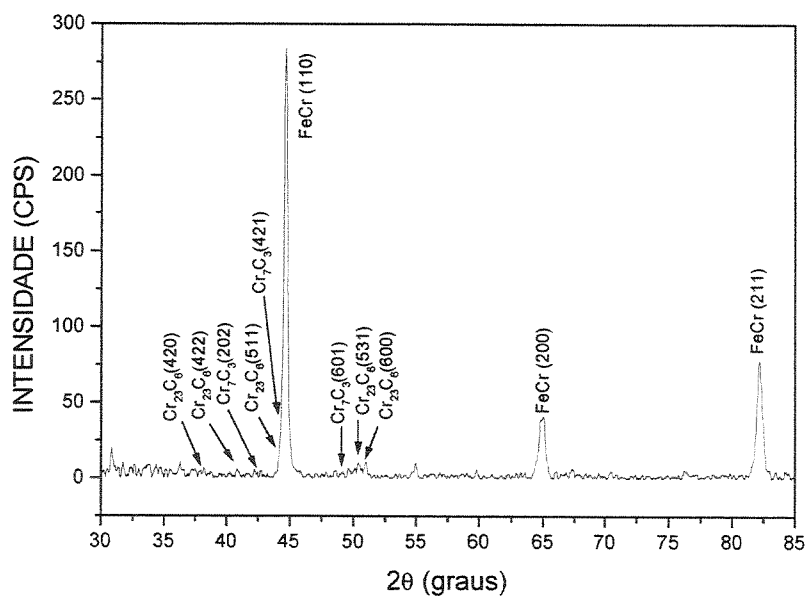


Figura 5.30 Difratoograma do tubo U1- I-amostra 15 – Assim como na amostra U2-I-7, aparecem os picos do FeCr e dos carbonetos Cr₂₃C₆ e Cr₇C₃. Análise feita na seção longitudinal do tubo pelo CCDM da UFScar.

A tabela 5.9 resume os resultados obtidos.

Tabela 5.9 Identificação de fases por difração de Rx na seção longitudinal (SL)

Amostra Fase	Tubo – Região – Amostra			
	N2 - qualquer	U2 - I - 4	U2 - I - 7	U1 - I - 15
Fe-Cr (34-396)	S	S	S	S
Fe (6-696)	S	S	S	S
FeCr sigma (5-708)	N*	N	N	N
Cr ₂ C (14-519)	S	S	N	N
Cr ₂₃ C ₆ (3-1176)	N	N	S	S
Cr ₃ C ₂ (35-804)	N	N	N	N
Cr ₇ C ₃ (36-1482)	N	N	S	S

S – identificação positiva, N – identificação negativa,

N* - identificação positiva pela microscopia ótica e eletrônica

Resolvemos aceitar como sendo real a presença da fase sigma no tubo N2 devido à evidência comprovada pela microscopia ótica e eletrônica.

A partir destes resultados, as análises passaram a ser realizadas somente no laboratório do IF/Unicamp, pelo maior apoio técnico que nos foi proporcionado, o que facilitou as discussões dos resultados. Foram realizados testes nas amostras U1 (região iluminada) e U2 (região iluminada e oculta). A amostra U2 (região oculta) foi analisada em diferentes profundidades para verificar se poderia haver variação significativa na estrutura em função da distância da superfície interna. As amostras (dos tubos U1 e U2) cujos difratogramas vem a seguir, figuras 5.31 a 5.36, ao invés de serem analisadas na parede, foram analisadas na superfície (interna ou externa) do tubo, para se ter uma maior área para análise e assim possibilitar uma precisão maior dos resultados, ver figura 4.10.

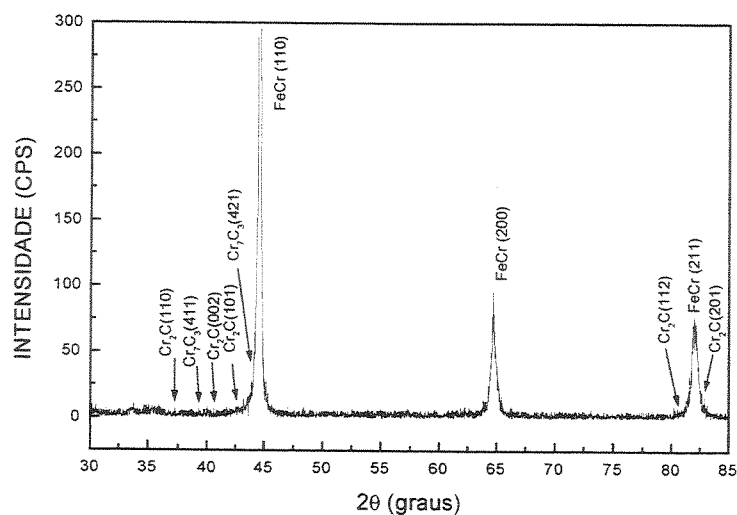


Figura 5.31 Amostra U1, região iluminada, detectados FeCr e carbonetos Cr₇C₃ e Cr₂C (fichas já citadas). Análise feita na superfície externa do tubo.

Notar que nesta amostra além do carboneto Cr₂C foi encontrado o carboneto Cr₇C₃ o que pode estar relacionado com o maior teor de carbono da região iluminada. Na figura 5.32, referente ao tubo U2, além do carboneto Cr₇C₃, vimos também o Cr₂₃C₆ e Cr₃C₂ (o Cr₂C não apareceu).

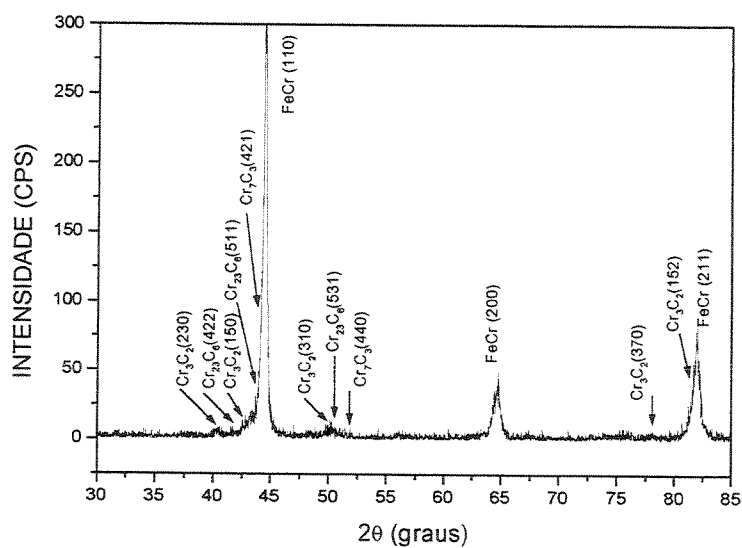


Figura 5.32 Amostra U2, região iluminada. Foram identificados picos dos carbonetos: Cr₃C₂ (ficha 35-804), Cr₂₃C₆ e Cr₇C₃. A análise foi feita na superfície interna do tubo.

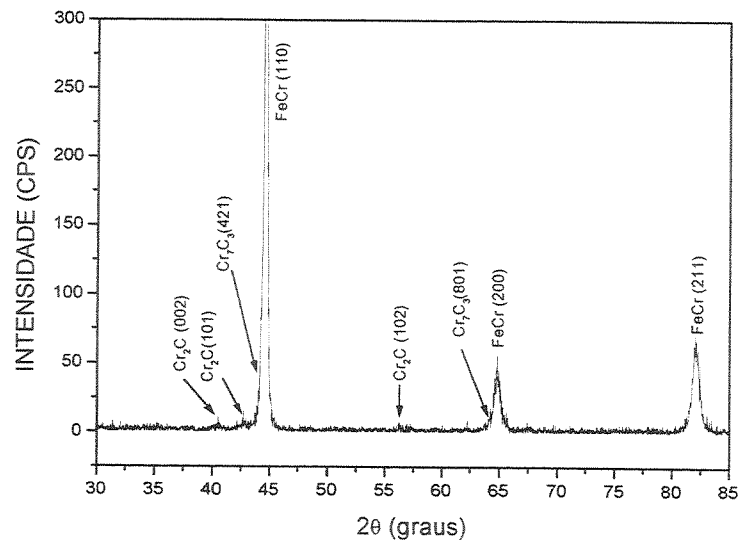


Figura 5.33 Amostra U2, região iluminada. Foram identificados os carbonetos Cr_2C e Cr_7C_3 . Análise realizada na superfície externa do tubo.

A análise na superfície externa do tubo revelou a presença de dois tipos de carbonetos, como a carbonetação nesta região é menor é de se esperar um volume menor de carbonetos. Já na região oculta, figuras 5.34, 5.35 e 5.36, observamos picos da fase sigma, confirmando que onde o teor de carbono é menor as chances de formar a fase sigma aumentam.

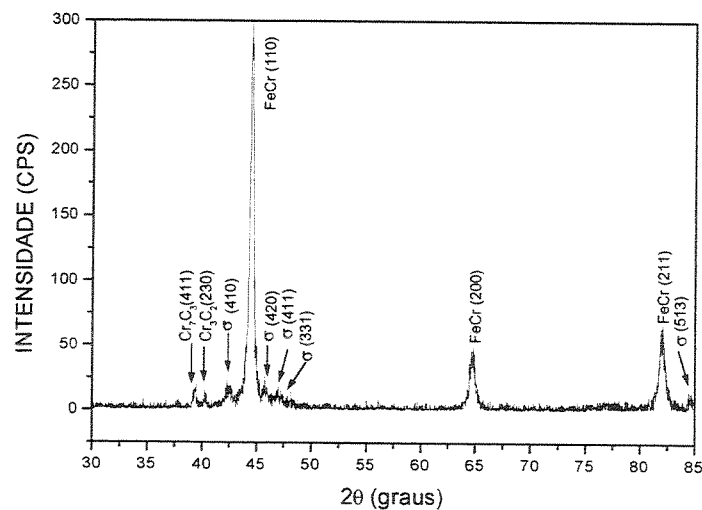


Figura 5.34 Amostra U2, região oculta. Identificados picos dos carbonetos Cr_7C_3 , Cr_3C_2 e da fase sigma. Análise realizada na superfície interna do tubo.

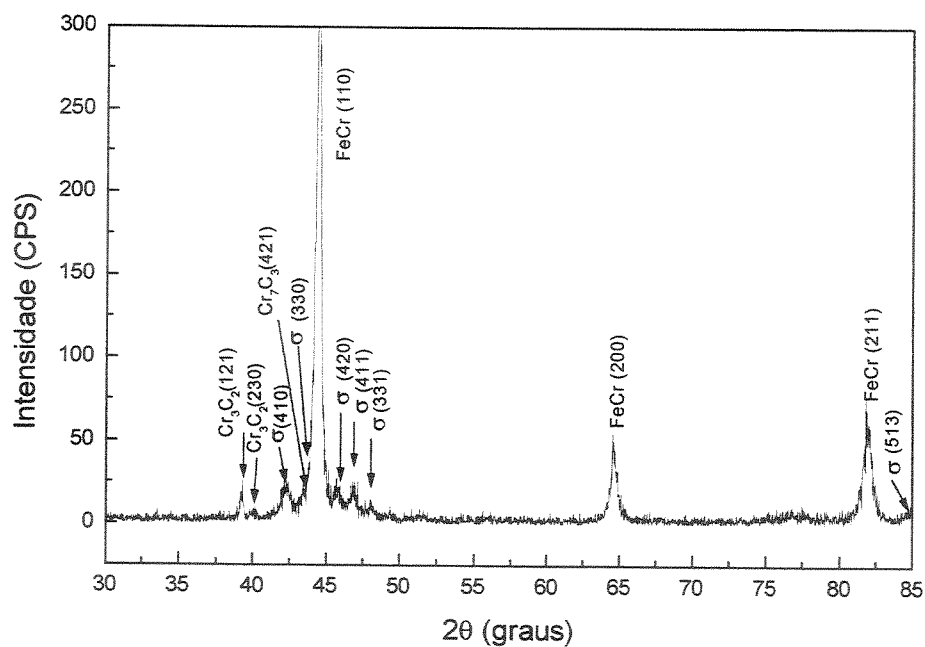


Figura 5.35 Amostra U2, região oculta. Identificados picos dos carbonetos Cr_7C_3 , Cr_3C_2 e da fase sigma. Análise realizada na superfície interna do tubo, após lixamento de 0,3mm.

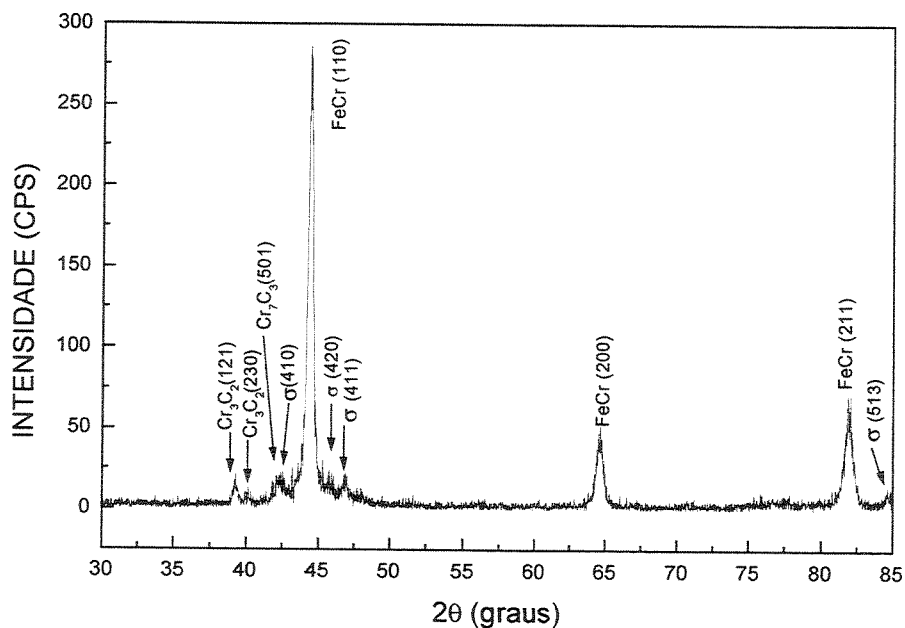


Figura 5.36 Amostra U2, região oculta. Identificados picos dos carbonetos Cr_7C_3 , Cr_3C_2 e da fase sigma. Análise realizada na superfície interna do tubo, após lixamento de 0,5mm.

É interessante notar que além da presença da fase sigma na região oculta, temos diferentes tipos de carbonetos. O carboneto Cr_3C_2 aparece no lugar do Cr_2C que foi observado na região iluminada.

Na identificação e confirmação das fases presentes nas amostras analisadas, através do grande número de picos que aparecem nos difratogramas, foi utilizada a Lei de Bragg [Cullity, 1978] com o cuidado necessário na leitura dos ângulos 2θ de cada um dos picos observados.

A tabela 5.10 resume os dados calculados para a identificação das fases.

Tabela 5.10 Identificação de picos dos difratogramas

	Tubo – Região - Posição					
	U1-I - SE Fig. 5.31	U2-I- SI Fig. 5.32	U2-I-SE Fig. 5.33	U2-O-SI Fig. 5.34	U2-O-SI(0,3) Fig. 5.35	U2-O-SI(0,5) Fig. 5.36
Ângulo 2teta	37,3	40,4	40,6	39,2	39,0	39,1
Identificação	Cr ₂ C (110)	Cr ₃ C ₂ (230)	Cr ₂ C (002)	Cr ₇ C ₃ (411)	Cr ₃ C ₂ (121)	Cr ₃ C ₂ (121)
Ângulo 2teta	39,4	41,6	42,8	40,3	40,2	40,1
Identificação	Cr ₇ C ₃ (411)	Cr ₂₃ C ₆ (422)	Cr ₂ C (101)	Cr ₃ C ₂ (230)	Cr ₃ C ₂ (230)	Cr ₃ C ₂ (230)
Ângulo 2teta	40,6	42,6	44,2	42,4	42,3	42,1
Identificação	Cr ₂ C (002)	Cr ₃ C ₂ (150)	Cr ₇ C ₃ (421)	Sigma (410)	Sigma (410)	Cr ₇ C ₃ (501)
Ângulo 2teta	40,7	44,1	44,6	44,4	44,3	42,3
Identificação	Cr ₇ C ₃ (002)	Cr ₂₃ C ₆ (511)	FeCr (110)	FeCr (110)	Sigma (330)	Sigma (410)
Ângulo 2teta	44,2	44,2	56,2	45,9	44,5	44,3
Identificação	Cr ₇ C ₃ (421)	Cr ₇ C ₃ (421)	Cr ₂ C (102)	Sigma (420)	FeCr (110)	FeCr (110)
Ângulo 2teta	44,5	44,5	64,8	47,1	45,7	45,9
Identificação	FeCr (110)	FeCr (110)	Cr ₇ C ₃ (801)	Sigma (411)	Sigma (420)	Sigma (420)
Ângulo 2teta	64,7	50,1	64,8	48,4	47,0	46,9
Identificação	FeCr (200)	Cr ₃ C ₂ (310)	FeCr (200)	Sigma (331)	Sigma (411)	Sigma (411)
Ângulo 2teta	81,2	50,6	82,1	64,7	48,1	64,7
Identificação	Cr ₂ C (112)	Cr ₂₃ C ₆ (531)	FeCr (211)	FeCr (200)	Sigma (331)	FeCr (200)
Ângulo 2teta	81,9	52,1		82,0	64,6	81,9
Identificação	FeCr (211)	Cr ₇ C ₃ (440)		FeCr (211)	FeCr (200)	FeCr (211)
Ângulo 2teta	82,8	64,7		84,6	81,9	84,8
Identificação	Cr ₂ C(201)	FeCr (200)		Sigma (513)	FeCr (211)	Sigma (513)
Ângulo 2teta		77,9			84,9	
Identificação		Cr ₃ C ₂ (370)			Sigma (513)	
Ângulo 2teta		81,8				
Identificação		Cr ₃ C ₂ (152)				
Ângulo 2teta		82,0				
Identificação		FeCr (211)				

Na tabela 5.11 encontra-se um resumo das fases identificadas.

Tabela 5.11 Identificação de fases por difração de Rx

Amostra Fase (ficha)	Tubo – Região - Posição					
	U1- I-SE	U2- I-SI	U2- I-SE	U2- O-SI	U2- O –SI Lixada 0,3mm	U2- O –SI Lixada 0,5mm
Fe-Cr (34-396)	S	S	S	S	S	S
FeCr sigma (05-708)	N	N	N	S	S	S
Cr ₂ C (14-519)	S	N	S	N	N	N
Cr ₂₃ C ₆ (35-783)	N	S	N	N	N	N
Cr ₃ C ₂ (35-804)	N	S	N	S	S	S
Cr ₇ C ₃ (11-550)	S	S	S	S	S	S

S – identificação positiva , N – identificação negativa

Estas análises foram realizadas em pedaços de tubo que foram prensados de forma a se conseguir uma superfície plana. Assim foram analisadas as superfícies interna ou externa do tubo (e não mais a seção do tubo como as análises anteriores). Com uma maior área para análise pode-se melhorar a precisão do ensaio. Nas amostras U2-O observou-se a presença da fase sigma. As amostras provenientes do lado iluminado não mostraram a fase sigma. A análise da amostra U2-I lado externo identificou carbonetos diferentes dos detectados na superfície interna, o que pode ser explicado pela diferente concentração de carbono.

Uma nova série de análises por difração de raios x foi realizada nas amostras do tubo U3 antes e depois dos tratamentos térmicos. Os resultados estão mostrados nas figuras 5.37 a 5.42 e foram sintetizados na tabela 5.12.

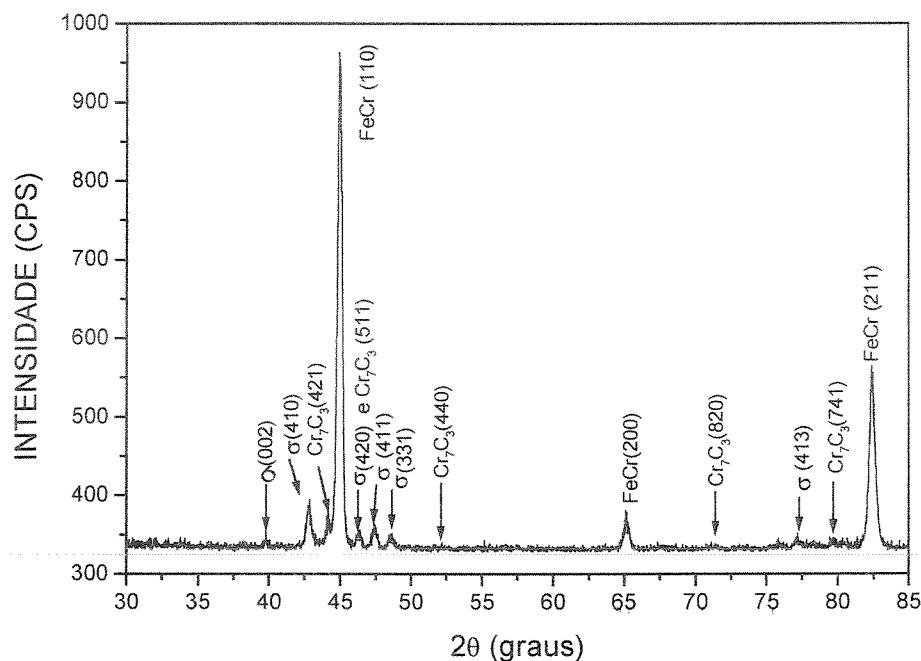


Figura 5.37 Amostra U3, região oculta, sem tratamento térmico. Identificados picos da fase sigma e do carboneto Cr_7C_3 . Análise realizada na superfície interna do tubo.

Esta figura mostra a fase sigma e o carboneto Cr_7C_3 (no tubo U2 foi identificado também um pico do carboneto Cr_3C_2). Na figura 5.38 vemos que após o tratamento a 1000°C a fase sigma desapareceu e notamos apenas o carboneto Cr_7C_3 que reprecipitou no resfriamento.

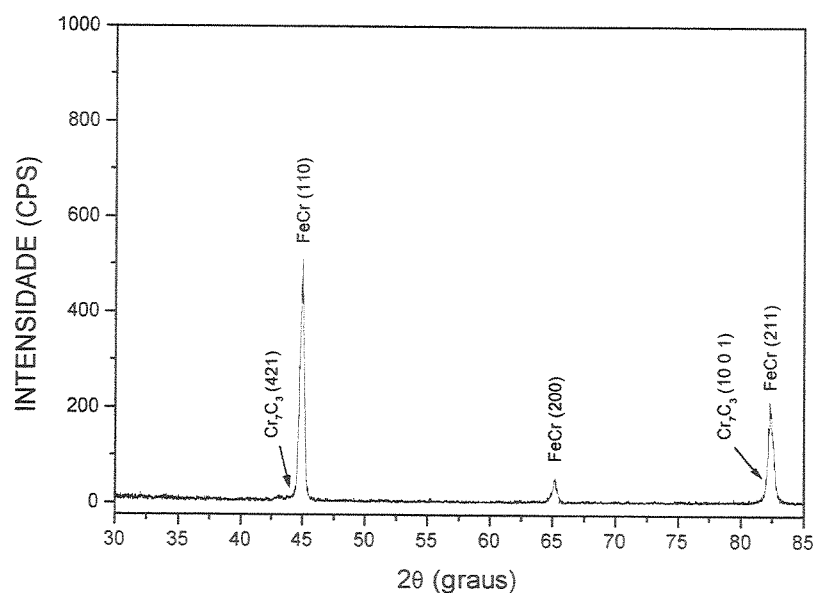


Figura 5.38. Amostra 24A (U3 tratada a 1000°C), região iluminada. Identificado apenas o carboneto Cr_7C_3 . Não há fase sigma. Análise realizada na superfície externa do tubo.

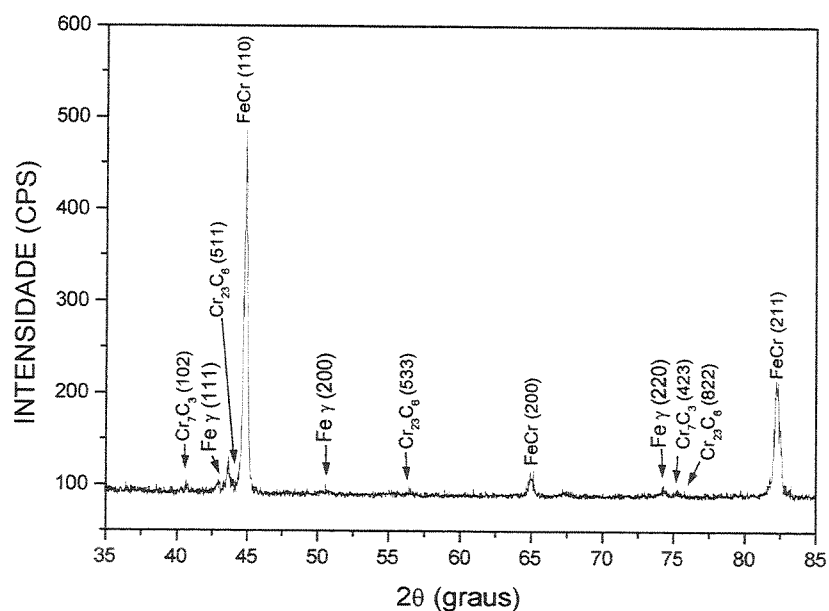


Figura 5.39 Amostra 27 (U3, região oculta, tratada a 1100°C) – Identificados os picos da austenita (ficha 23-298[JCPDS, 1995]) e dos carbonetos Cr_7C_3 e Cr_{23}C_6 . Análise realizada na superfície interna do tubo.

Os tratamentos térmicos a temperaturas acima de 1050°C, resultaram no aparecimento da fase austenita, como mostram as figuras 5.39 a 5.42.

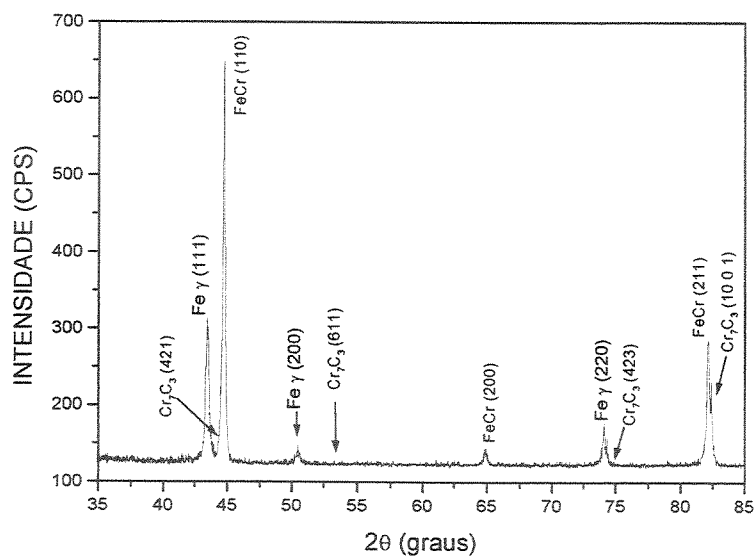


Figura 5.40 Amostra 28 (U3, região iluminada, tratada a 1150°C) – Os picos da austenita ficam mais acentuados e só são detectados os picos do carboneto Cr_7C_3 . Análise realizada na superfície interna do tubo.

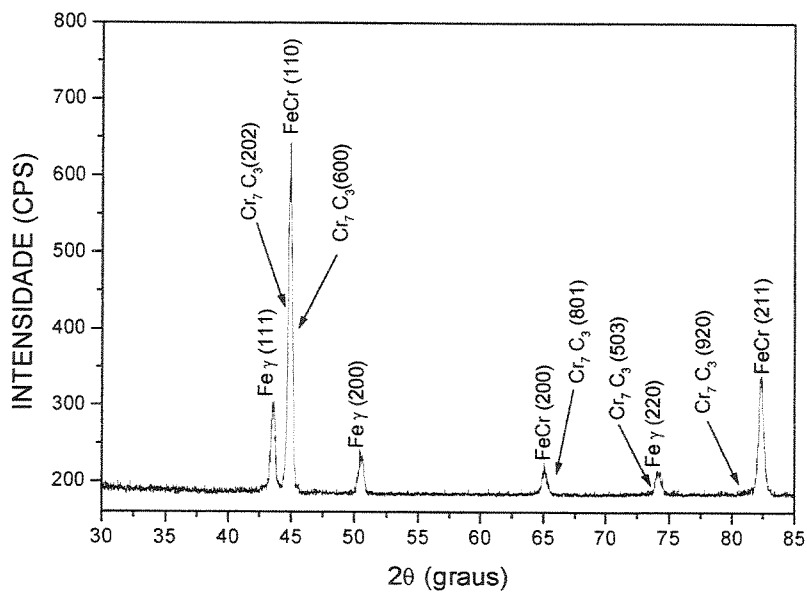


Figura 5.41 Amostra 29 (U3, região oculta, tratada a 1200°C) – Observa-se os picos da austenita, da ferrita e do carboneto Cr_7C_3 . Análise realizada na superfície interna do tubo.

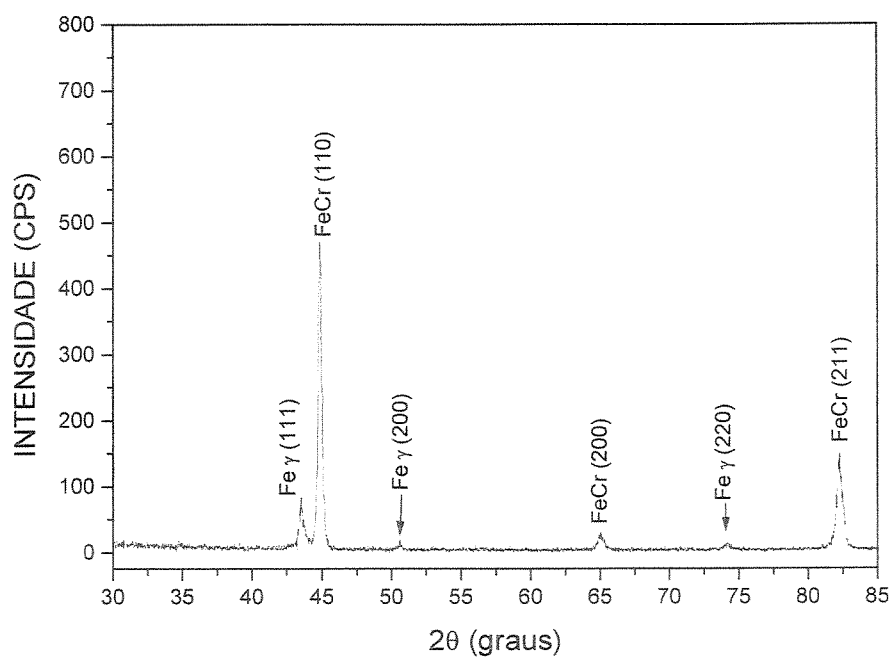


Figura 5.42 Amostra 30 (U3 tratada a 1300°C), região iluminada. Vemos apenas os picos da austenita e da ferrita. Análise realizada na superfície interna do tubo.

Tabela 5.12 Identificação de fases por difração de raios X – tubo U3

Fase	Ficha	Região - Amostra					
		O	I - 24 A	O - 27	I - 28	O - 29	I - 30
Fe	(60-696)	S	S	S	S	S	S
Fe Gama	(23-298)	N	N	S	S	S	S
FeCr sigma	(5- 708)	S	N	N	N	N	N
Cr ₂₃ C ₆	(35-783)	N	N	S	N	N	N
Cr ₇ C ₃	(11-550)	S	S	S	S	S	N

S – identificação positiva , N – identificação negativa

5.9 Análise Térmica Diferencial

Foram realizados ensaios DTA em 6 amostras. A primeira é de tubo novo, as três próximas são de tubos usados (sendo que na primeira delas foi usada uma seção inteira do tubo e nas demais foram retirados por lixamento 1,5 e 2,2mm da superfície interna) e as duas últimas foram de amostras do tubo U2 tratadas como indicado na tabela 5.6. O intervalo de temperatura utilizado foi de 20 a 1400°C com velocidade de aquecimento de 20°C/min. A tabela 5.13 resume as temperaturas encontradas.

Tabela 5.13 Dados da Análise Térmica Diferencial (temperatura °C)

Tubo	Região	Amostra	T1	T2	T3	T4	T5
N2	Qualquer	-	622,6	-	1097,6	-	-
U2	I	4	605,2	-	-	-	1357,6
U2	I	1,5	662,6	-	1152,5	-	-
U2	I	2,2	656,8	955,7	1148,1	-	-
U2	I	17	600,3	937,8	1152,7	1286,8	1355,6
U2	I	20	611,8	912,8	1132,2	1288,8	1357,6

No anexo 1 encontram-se os dados detalhados da análise térmica diferencial.

Pela análise do diagrama FeCr da figura 3.6, a transformação em torno de 600°C (T1) deve estar relacionada com o início da dissolução da fase sigma. A temperatura T2 pode ser de final de dissolução da fase sigma ou início de dissolução de carboneto M_7C_3 . A temperatura T3 seria de dissolução de $M_{23}C_6$ [Cook, 1943] e [Demo, 1971] enquanto as demais podem estar associadas a algum processo de crescimento de tamanho de grão [Nehrenberg, 1954].

5.10 Análise de amostras Ferro-Cromo

Os resultados da caracterização das amostras por microscopia ótica, eletrônica de varredura e difração de raios X são apresentados a seguir.

5.10.1 Metalografia

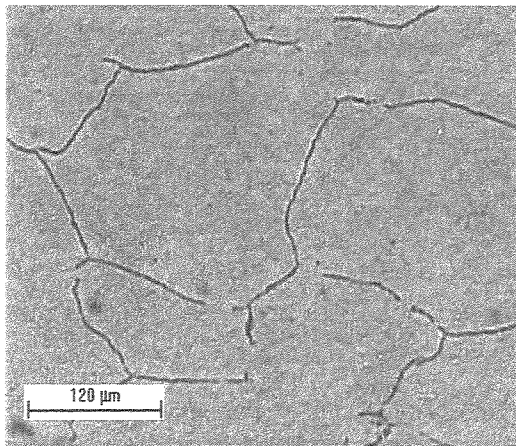
A descrição se refere às observações das amostras após a laminação.

□ Amostra FeCr50

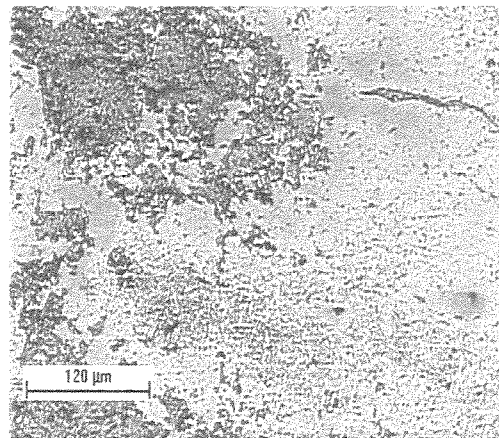
Esta amostra apresentou uma grande fragilidade, tornando difícil inclusive sua preparação. Ela era basicamente toda constituída de fase sigma, o que explica a sua fragilidade. Como o ataque químico não foi efetivo devido a grande resistência da liga, utilizou-se KOH eletrolítico onde conseguiu-se delinear alguns contornos de grão, (figura 5.43a).

□ Amostra Fe-Cr-40

A fase sigma estava presente na forma de grandes colônias (cor azulada na foto 5.43b). Esta amostra, devido a menor concentração de fase sigma, já apresentou uma certa ductilidade.



5.43a



5.43b

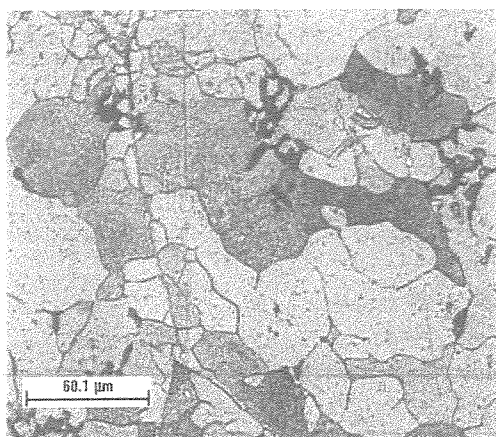
Figura 5.43 a) amostra FeCr50 - Basicamente constituída de fase sigma, ataque KOH eletrolítico, aumento de 100X, b) amostra FeCr40 - notar as colônias de fase sigma em tom azulado, ataque KOH eletrolítico, aumento de 100X.

❑ Amostra FeCr30

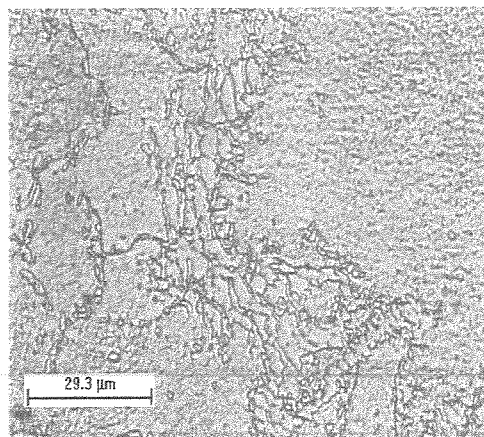
A fase sigma apareceu em pequenas colônias tanto dentro dos grãos como nos contornos. Foto 5.44a.

❑ Amostra FeCr25

A fase sigma apareceu somente em pequenas quantidades nas proximidades dos contornos de grão. Foto 5.44b.



5.44a



5.44b

Figura 5.44 a) FeCr30 - Notar as colônias de fase sigma em cor preta, ataque glicerégia, aumento de 200X. b), FeCr25 - A fase sigma diminuiu em volume aparecendo em pequenas colônias em contornos de grão, ataque glicerégia, aumento de 400X.

❑ Amostra FeCr20

Não se observou a presença da fase sigma. Notou-se uma estrutura duplex com a presença de perlita. Devido a grande diferença de microestrutura para o aço AISI 446, não houve interesse em analisar esta amostra no MEV.

5.10.2 Microscopia Eletrônica

Na tabela 5.14 estão sumarizados os resultados obtidos por MEV-EDS

Tabela 5.14 Resultados das análises das Ligas FeCr no MEV (% em peso)

Amostra	Local analisado	Figura	Si	Mn	V	Cr	Ni
FeCr50	a)- matriz (antes da laminação)	5.45a	1,00	1,01	0,21	49,92	0,43
	b)- fase sigma (após laminação e ToTo*)	5.43a	1,03	0,76	0,21	50,15	0,43
FeCr40	a)- matriz	5.43b	2,40	1,65	0,21	40,03	0,18
	b)- grande colônia escura	5.45b	1,33	6,26	0,21	71,10	0,00
	c)- partícula pequena (seta c)	5.45b	0,38	0,92	0,00	87,46	0,00
FeCr30	a)- Matriz	5.46	0,35	1,26	0,22	30,57	0,16
	b)- Fase Sigma (seta S)	5.46	0,16	1,08	0,12	38,31	0,00
FeCr25	a)- Matriz antes da laminação e ToTo	nf	0,43	1,18	0,16	26,50	0,11
	b)- Matriz após a laminação e ToTo	5.47	0,59	1,06	0,25	26,33	0,13
	c)- Colônias próximas aos contornos	5.47a/b	0,46	0,71	0,04	34,73	0,12
	d)- Matriz entre as colônias (seta Mc)	5.47b	0,42	0,90	0,19	24,93	0,12

nf - não fotografada

ToTo* = tratamento térmico de envelhecimento (700°C por 72h)

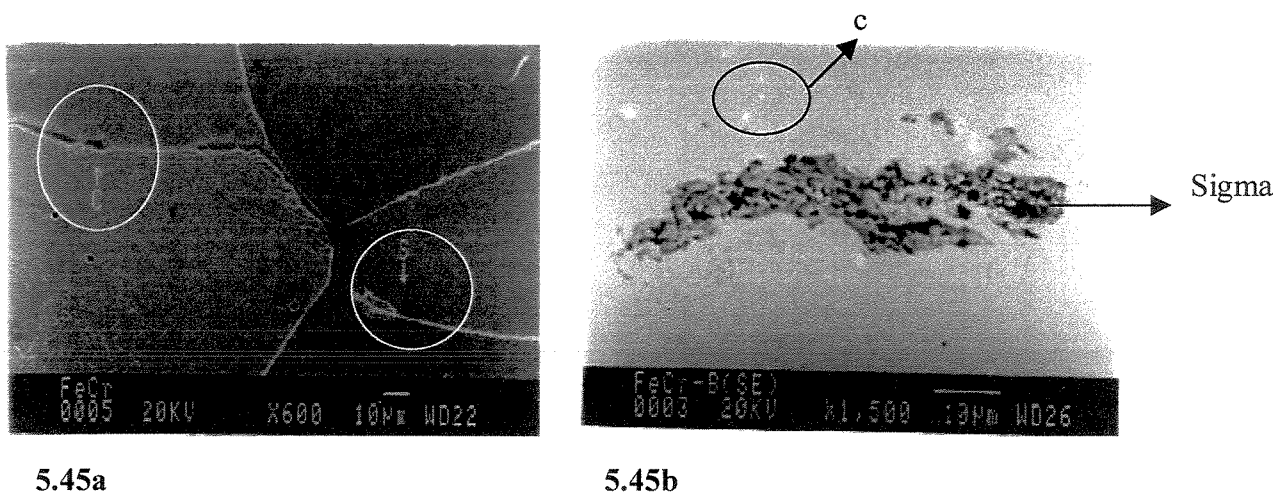


Figura 5.45 a) amostra FeCr50 antes da laminação, ataque KOH eletrolítico. Observou-se carbonetos (c) e fase sigma (s) nos contornos de grão, b) amostra FeCr40 após a laminação, ataque KOH eletrolítico, notar colônia de fase sigma.

Notar que a amostra de FeCr50 antes da laminação apresentava uma estrutura ferrítica com carbonetos e alguma fase sigma nos contornos de grão (figura 5.45a), após a laminação a estrutura se altera completamente e passamos a ter fase sigma com alguns carbonetos nos contornos de grão (figura 5.43a). Na amostra FeCr40 tivemos após a laminação a presença de fase sigma em colônias (não presente antes da laminação) e carbonetos nas interfaces da fase sigma com a ferrita e também isolados – seta c na figura 5.45b.

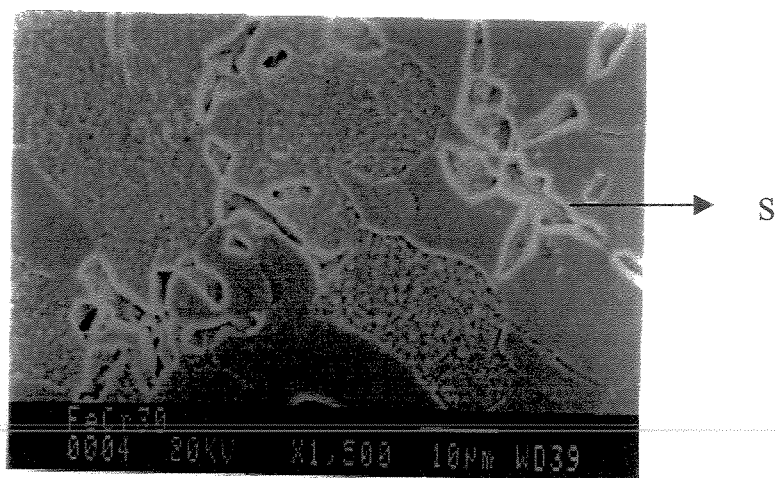
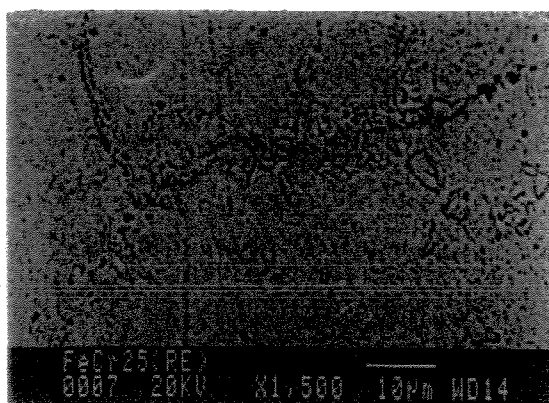
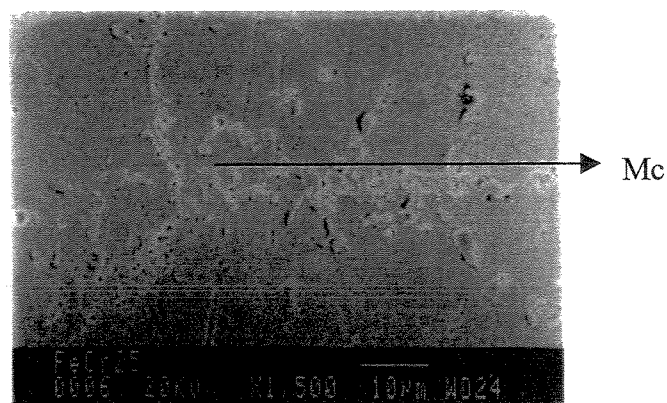


Figura 5.46 Amostra FeCr30 , após laminação, ataque glicerégia, notar colônias de fase sigma.

A figura 5.46 confirmou o que a microscopia ótica já havia mostrado (figura 5.44a), a presença da fase sigma na forma de colônias.



5.47a



5.47b

Figura 5.47 Amostra FeCr25, após laminação, ataque glicerégia. a) mostra imagem de elétrons retro-espalhados e a foto, b) de elétrons secundários. Notar a presença da fase sigma próxima aos contornos de grão.

A figura 5.47 também confirmou o resultado da microscopia ótica (figura 5.44b), a presença da fase sigma preferencialmente nos contornos de grão.

5.10.3 Difração nas amostras de Ferro-Cromo

A análise realizada no IF da Unicamp é mostrada nas figuras 5.48 a 5.54 e está resumida na tabela 5.15. São apresentados dois resultados para as amostras FeCr50 e FeCr40, antes da laminação e depois da laminação e último tratamento térmico. O objetivo é mostrar que a fase sigma só apareceu após a laminação e tratamento térmico final. Para as outras amostras só são apresentados os resultados após laminação e tratamento térmico final.

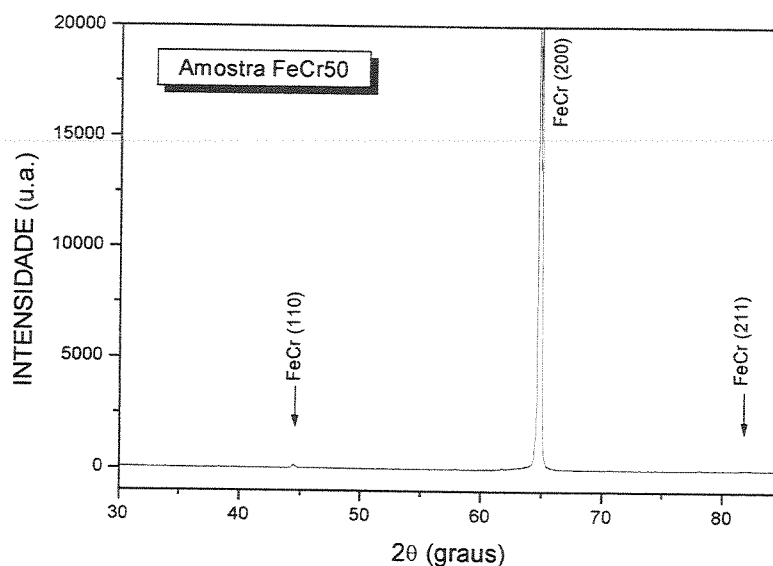


Figura 5.48 Amostra FeCr50 antes da laminação - vemos um dos picos do FeCr (200) mais ressaltado que os demais.

Vemos que os difratogramas confirmam o que a metalografia mostrou. Antes da laminação só temos a ferrita (figura 5.48) com uma orientação preferencial no (200). Após a laminação aparece a fase sigma e o carboneto Cr_7C_3 .

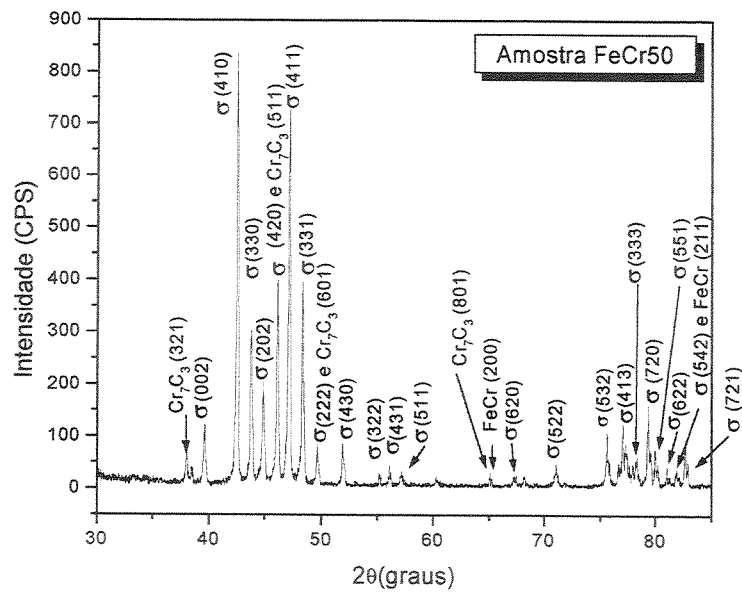


Figura 5.49 Amostra FeCr50 após laminação e último tratamento térmico - observou-se agora todos os picos da fase sigma, alguns do carboneto Cr_7C_3 e dois picos do FeCr.

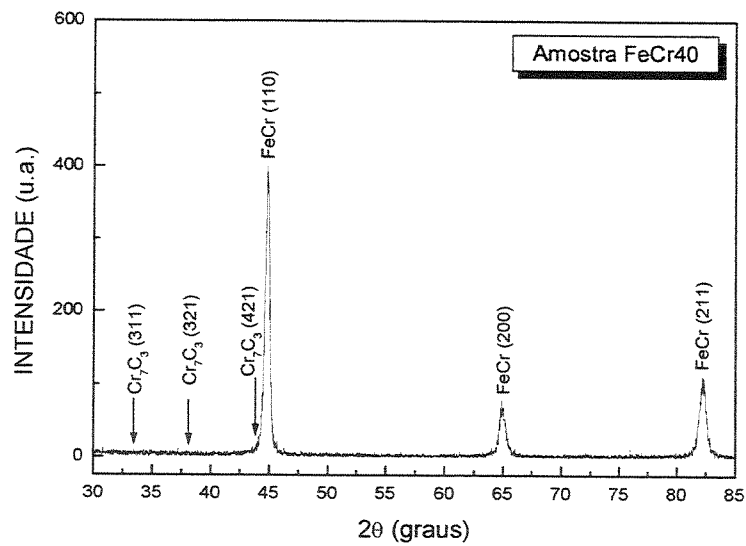


Figura 5.50 FeCr40 antes da laminação, observa-se apenas os picos do FeCr e do Cr_7C_3 (ficha já citada).

A exemplo do que vimos na amostra FeCr50, no FeCr40 também tivemos a transformação da ferrita em sigma mais carbonetos e ferrita. Apesar de não haver orientação preferencial antes da laminação a fase sigma apareceu da mesma forma após a laminação (figura 5.51).

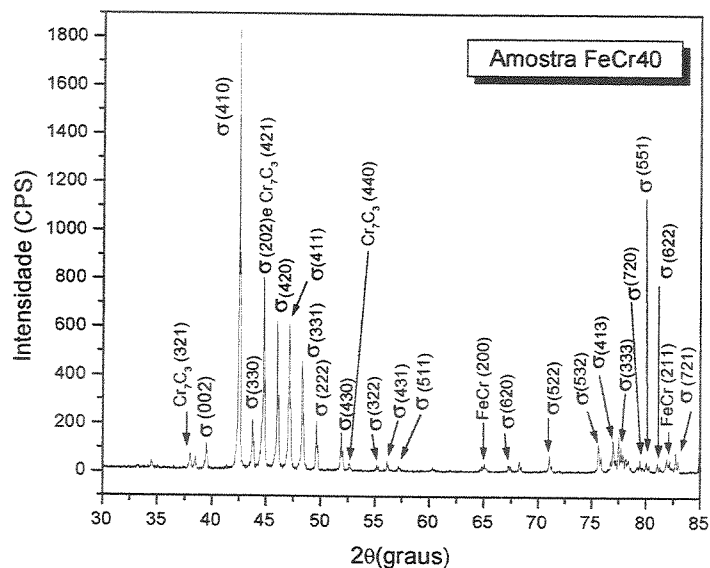


Figura 5.51 FeCr40 após laminação e último tratamento térmico, observa-se todos os picos da fase sigma mais alguns picos do carboneto Cr₇C₃ e do FeCr.

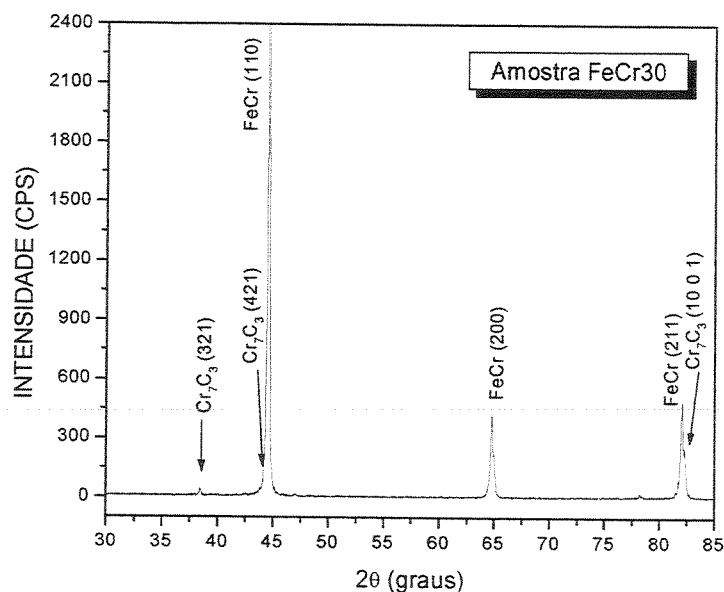


Figura 5.52 FeCr30 após laminação e último tratamento térmico, observa-se apenas os picos do FeCr e do Cr₇C₃ (ficha 11-550).

Apesar da evidência metalográfica, não foram detectados os picos da fase sigma nas amostras de FeCr30 e FeCr25 como pode ser visto nas figuras 5.52 e 5.53.

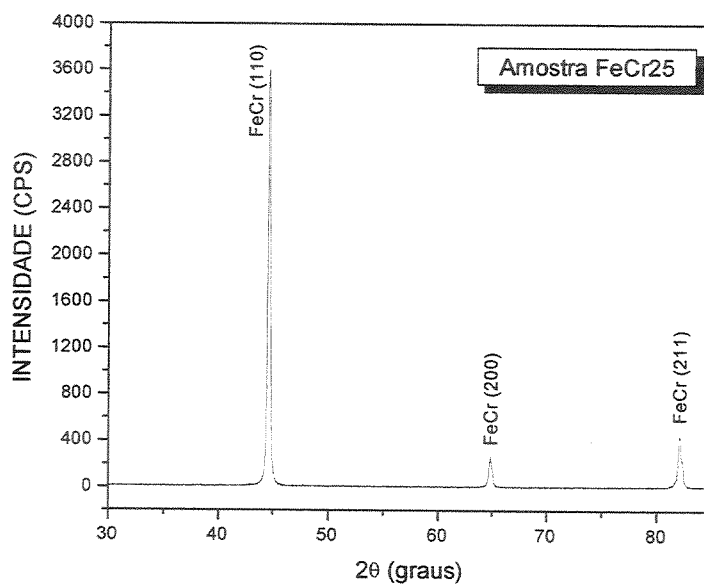


Figura 5.53 FeCr25 após laminação e último tratamento térmico. Observa-se apenas os picos do FeCr.

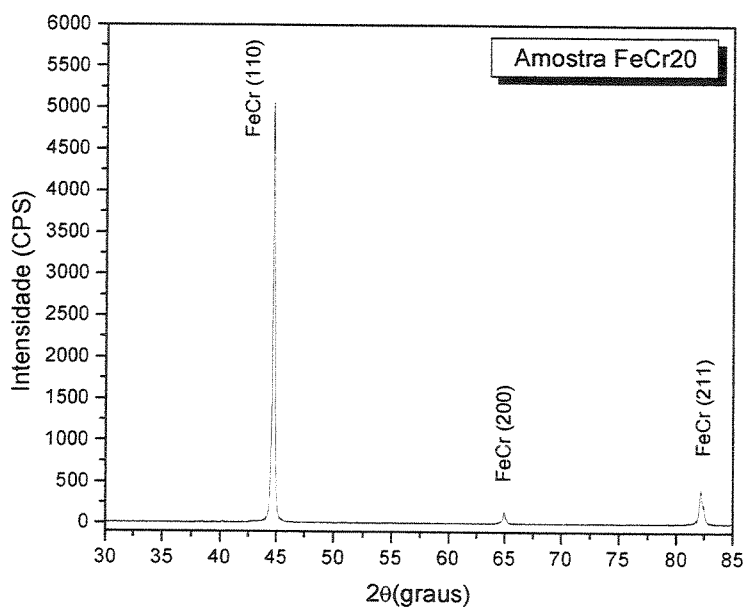


Figura 5.54 FeCr20 após laminação e último tratamento térmico. Observa-se apenas os picos do FeCr.

Tabela 5.15 Identificação de fases por difração de Rx – Ligas FeCr

	Amostras						
Fase (ficha)	FeCr50 (AL)	FeCr50	FeCr40 (AL)	FeCr40	FeCr30	FeCr25	FeCr20
FeCr (230298)	S	S	S	S	S	S	S
FeCr sigma(5-708)	N	S	N	S	N	N	N
Cr ₂ C (14-519)	N	N	N	N	N	N	N
Cr ₂₃ C ₆ (350783)	N	N	N	N	N	N	N
Cr ₇ C ₃ (11-550)	N	S	S	S	S	N	N

S – identificação positiva , N – identificação negativa

Obs. AL = antes da laminação.

5.11 Discussão

5.11.1 Avaliação das amostras de tubos recebidos da Petrobrás

5.11.1.1 Composição química

Apesar do material adquirido pela Petrobrás atender a Norma ASTM A-268 alguns pontos devem ser assinalados, pois podem representar variações importantes nas propriedades dos tubos:

- cromo - as amostras de tubos novos da Sumitomo apresentaram teores de cromo entre 24,13 e 24,30% (a especificação é de 23,00 a 30,00%), portanto na parte inferior da faixa. Estes valores são cerca de dois pontos percentuais menores que em outras amostras de outros fornecedores (por exemplo, da Sandvik e DMV também compradas pelas Petrobrás [Guimarães, 2000]). É interessante notar que após o uso as amostras Sumitomo (U1, U2 e U3) apresentaram cromo variando de 26,21 a 26,32%, portanto 8% maior, o que acreditamos ser devido a uma oxidação preferencial do ferro que teria levado ao aumento relativo do cromo;
- carbono - as amostras de tubos novos Sumitomo apresentam um teor de 0,088 e 0,089% que é relativamente baixo para a especificação de 0,20%Max. O aumento após uso foi devido a carbonetação pelo gás de processo, como ficou evidenciado através dos resultados mostrados nas tabelas 5.1 a 5.3;
- enxofre - após o uso as amostras dos tubos mostraram um aumento no teor de enxofre, o que é de certa forma esperado devido à presença do elemento nos gases de processo.

As análises químicas realizadas indicaram que, com o uso, ocorre uma sulfetação e uma carbonetação acentuada na superfície interna dos tubos. Com isto forma-se um grande volume de precipitados na região superficial interna dos tubos. É interessante notar que a carbonetação e a sulfetação foram mais acentuadas na região iluminada do tubo, como mostrado na tabela 5.3.

5.11.1.2 Cálculo da quantidade máxima de carbonetos nos materiais

A partir da composição química (especificamente dos teores de C, V, Mo e Cr) pode-se calcular a quantidade máxima de carbonetos que poderiam ser formados. A tabela 5.16 indica a transformação da porcentagem em peso para a porcentagem em átomos dos elementos.

Tabela 5.16 Análise de 6 amostras diferentes (em átomo e peso %).

Tubo	Região	%	C	Si	Mn	Cr	Ni	Co	Mo	V	Fe
N2	qualquer	Peso	0,089	0,49	0,93	24,30	0,29	0,03	<0,05	0,07	73,79
		átomo	0,40	0,95	0,92	25,43	0,27	0,03	0	0,07	71,91
U2	Nominal	Peso	0,16	0,56	0,67	26,21	0,29	0,02	0,10	0,07	71,91
		átomo	0,72	1,08	0,66	27,35	0,27	0,02	0,06	0,07	69,75
U2	I	Peso	0,78	0,53	0,70	25,48	0,14	0,03	0,15	0,09	72,09
		átomo	3,45	1,00	0,68	26,01	0,13	0,03	0,08	0,09	68,52
U2	T	Peso	0,16	0,63	1,00	27,70	0,13	0,03	0,11	0,09	70,15
		átomo	0,72	1,21	0,99	28,86	0,12	0,03	0,06	0,10	67,92
U2	O	Peso	0,13	0,63	1,00	27,50	0,13	0,02	0,11	0,09	70,39
		átomo	0,59	1,21	0,99	28,65	0,12	0,02	0,06	0,10	68,27
U2	T	Peso	0,15	0,68	0,88	26,67	0,13	0,02	0,12	0,09	71,25
		átomo	0,68	1,31	0,87	27,76	0,12	0,02	0,07	0,10	69,06

Usando a teoria dos elétrons livres de Linus Pauling [Smith, 1950 e Sims, 1987] calculou-se primeiro que se formaria o carboneto de vanádio (com consumo de, no máximo, 50% do carbono) sendo que o restante do carbono seria usado para formar $M_{23}C_6$ (sendo M neste caso, Cr e Mo). A tabela 5.17 apresenta estes resultados.

Tabela 5.17 - Fração volumétrica calculada dos carbonetos (%)

Carboneto	Tubo – Região				
	N2	U2- I	U2- T	U2- O	U2- T
VC	0,15	0,19	0,20	0,20	0,20
M ₂₃ C ₆	1,69	16,21	3,02	2,37	2,88
Total de carbonetos	1,84	16,40	3,22	2,57	3,08

A seguir procedeu-se uma avaliação metalográfica quantitativa usando o Quantimet do Neophot do DEMA, obtendo-se os seguintes resultados mostrados na tabela 5.18.

Tabela 5.18 Fração volumétrica medida e calculada dos carbonetos (%)

	Tubo – região							
	N2 - qualquer		U2- I		U2- T		U2- O	
Posição medida*	SI.	CE	SI	CE	SI	CE	SI	CE
Total medido de carbonetos	1,51	1,86	16,75	7,97	3,70	3,38	3,01	2,72
	±0,31	±0,28	±1,99	±1,39	±0,33	±0,26	±0,38	±0,30
Total de carbonetos calculados	1,84		16,40		3,22		2,57	

* SI. Significa que a contagem foi feita superfície interna da amostra e CE significa que a contagem foi feita na região central da amostra.

Vemos que os valores medidos estão próximos dos valores calculados. É importante lembrar que nos cálculos não considera-se o nitrogênio que no caso deste aço deve participar com a precipitação de nitretos e carbonitretos.

Nota-se que a fração volumétrica encontrada próxima à superfície é bem maior que no centro para a amostra U2-I devido a maior carbonetação superficial na região iluminada. A pequena diferença de 16,75 para 16,40% pode ser explicada pelo fato de que a análise química só pode ser feita com a amostra bem lixada e sem trincas (removendo assim a camada de carbono

mais alto), ao passo que a verificação do volume de carbonetos pela metalografia não requer a eliminação da camada mais superficial.

Assim o exame metalográfico detecta na região que sofreu grande carbonetação, um volume maior de carbonetos porque podemos examinar a superfície mesmo com a presença de trincas. Já o cálculo leva em conta o teor de carbono analisado por espectrometria, teste este que requer a completa eliminação das trincas, retirando-se as camadas com maior teor de carbono a realizando a análise nas regiões mais internas, com menor teor de carbono.

No caso da amostra U2-O o valor analisado do carbono foi de 0,13% (análise por espectrometria) em peso, que é inferior que o valor nominal do carbono encontrado neste tubo que foi de 0,16% (análise pelo Leco). A precisão da análise do carbono por espectrometria não é grande o que pode justificar esta diferença. Além disto o modelo adotado para a sequência de precipitação: VC e depois $M_{23}C_6$ pode ser limitado para o nosso caso já que além destes carbonetos temos outros como: Cr_7C_3 , Cr_3C_2 e Cr_2C além do que o cromo pode ser substituído pelo Mo, V e Fe.

5.11.1.3 Cálculo do $\tilde{N}_v$

Através de um programa denominado Phacomp [Woodyatt, 1966 e Sims, 1987] que também usa a teoria dos elétrons livres de Linus Pauling, pode-se calcular o $\tilde{N}_v$, um número que indica a chance da fase sigma se formar. Estudando superligas austeníticas Woodyatt, Sims e Beattie [Woodyatt, 1966] concluíram que valores de $\tilde{N}_v$ acima de 2,55 levariam à formação da fase sigma, ao passo que valores abaixo de 2,55 garantiriam a não formação da fase sigma. A tabela 5.19 mostra os valores de $\tilde{N}_v$ para algumas das amostras (o Apêndice 1 mostra a memória de cálculo para as amostras da tabela 5.19):

Tabela 5.19 Valores calculados para $\tilde{N}_v$

Tubo	Região	$\tilde{N}_v$	Formação de fase sigma possível
N2	Qualquer	2,822	Sim
U2	T	2,810	Sim
U2	I	2,234	Não
U2	T	2,863	Sim
U2	O	2,887	Sim
U2	T	2,850	Sim

Da tabela 5.19 observa-se que as amostras de tubos novos e usados (na região oculta e de transição) seriam sensíveis à formação da fase sigma, ao passo que os tubos usados na região iluminada (U2-I) não seriam sensíveis a formação desta fase (devido ao alto teor de carbono, um grande volume de carbonetos se formaria primeiro, reduzindo o cromo disponível para formação da fase sigma). Como os resultados da metalografia, MEV e difração de raios x, confirmaram estes dados, podemos concluir que o Phacomp e seu $\tilde{N}_v$ são aplicáveis também para os aços inoxidáveis ferríticos.

Nas etapas iniciais do estudo, havia uma enorme dificuldade para identificar a fase sigma. Como a quantidade de fases presentes era muito grande e as amostras foram inicialmente retiradas da região iluminada (que era a região onde os defeitos apareceram), acreditávamos, baseados nas discussões feitas com a equipe técnica da Petrobrás e nos relatórios por ela preparados [Souza, 1994 e Souza Filho, 1998a] que uma das fases desta região fosse a fase sigma, que seria parcialmente responsável pelas falhas dos tubos. Contudo a difração e a metalografia não confirmavam isto. Outros autores [Veistinen, 1983] trabalhando com ligas Fe-Cr40% não encontraram a fase sigma, os precipitados que eles descobriram eram Cr_{23}C_6 e a comprovação foi feita através de tratamento térmico a 950°C-1h/água que não dissolveu os precipitados (a fase sigma se dissolve a partir de 850°C).

Com a retirada de amostras da região oculta pudemos notar também um grande volume de fases precipitadas, porém de natureza diferente, o que se confirmou através da difração de raios x,

MEV e metalografia ótica ser a fase sigma. O grande volume de precipitados formados na região iluminada era de carbonetos devido ao aumento do teor de carbono naquela região.

5.11.1.4 Estrutura metalúrgica

Carbonetos

As amostras novas apresentaram uma fração volumétrica de carbonetos bem menor que as amostras usadas. O maior teor de C devido a carbonetação durante o uso do tubo, é que justifica esta maior precipitação de carbonetos nas amostras dos materiais usados.

Fase sigma

Os ensaios metalográficos de tubos novos (N2) evidenciaram a presença de precipitados com aparência de carbonetos. Não foi possível por microscopia ótica identificar a fase sigma. No MEV tivemos a indicação da presença da fase sigma através de uma fase com composição típica, mostrada na foto 5.12b. O ensaio de difração realizado no IPEN sugeriu que a fase sigma estaria realmente presente.

No caso dos tubos usados a presença da fase sigma era acentuada na região oculta dos tubos, assim como na região central da parede dos tubos, confirmando a previsão do Ñv (tabela 5.21). A metalografia ótica confirmou a presença da fase sigma na região oculta dos tubos (figuras 5.6, 5.7 e 5.8) e sua ausência na região iluminada onde só encontramos os carbonetos (figuras 5.3, 5.4, 5.5, 5.9 e 5.10). No MEV obtivemos a mesma confirmação com a fase sigma presente na região oculta (figura 5.14) e apenas os carbonetos na região iluminada (figura 5.13). Interessante observar que a fase sigma, predominante na estrutura das amostras provenientes da região oculta possuía um teor de cromo de 35%, que é um pouco inferior ao cromo da região monofásica de sigma (campo monofásico da fase sigma de 42 a 48% de Cr), sendo razoável assumir que esta fase estivesse no campo alfa+sigma do diagrama ferro-cromo. O fato das amostras usadas apresentarem carbono mais alto na região iluminada diminui a chance de aparecimento da fase sigma, pela formação do carboneto de cromo. Isto confirma observações

feitas há 50 anos por Smith [Smith, 1950] que verificou que quando o carbono aumentava a tendência de formação da fase sigma diminuía. O roteiro de fabricação do aço inoxidável também é fundamental para o aparecimento da fase sigma. Aços com 26% de cromo como é o caso do AISI 446 terão uma probabilidade muito maior de formar a fase sigma, se submetidos a algum tipo de deformação a frio [Link, 1952 e Demo, 1971].

5.11.1.5 Dureza (Macro e Microindentação)

- Fase sigma – para um valor de 940 HV na literatura obtivemos valores variando de 522 a 954HV. O valor de 522HV pode ser justificado pelo cromo de 38% encontrado o que indicaria que estamos no campo sigma+alfa do digrama ferro-cromo, com uma dureza resultante mais baixa;
- Matriz – para o aço AISI 446 encontramos na literatura valores que vão de 63 a 93RB (equivalente a 111 a 238HV). No nosso caso a dureza variou de 176 a 254HV para a matriz ferrítica. Nos casos em que houve precipitação de austenita ou perlita a dureza aumentou para 291 a 321HV, porém temos que considerar o aumento do teor de carbono para níveis que já descaracterizam o aço como AISI 446;
- Carbonetos – a referência que encontramos na literatura foi para carbonetos de aço rápido. No caso do $M_{23}C_6$ do aço rápido o M é normalmente considerado como sendo preferencialmente cromo podendo conter ferro e molibdênio. O valor da dureza para este carboneto é de 1250HV. Nos nossos ensaios encontramos carbonetos com dureza de 917 a 1816HV indicando que diferentes tipos de carbonetos devem estar presentes, como foi confirmado pela difração de raios x.

Na tabela 5.20 comparamos algumas de nossas medidas com outras relatadas na literatura.

Tabela 5.20 Valores de dureza medidas e obtidas na literatura

Fase	Dureza medida (HV)	Dureza Citada (HV)	Referência
Sigma	De 522 $\pm$ 43 a 973 $\pm$ 175	940	[Wolff, 1992]
Matriz Ferrítica	De 176 $\pm$ 5 a 254 $\pm$ 12	307	[Demo, 1977]
		339	
		210	[Newell, 1947]
		167	[Thielsch, 1951]
		196 a 246	[Zwieten, 1993]
		171 a 253	[Nichol, 1980]
		111 $\pm$ 10	[Demo, 1971]
		133 $\pm$ 11	
Carbonetos	De 917 $\pm$ 31 a 1816 $\pm$ 200	3000 (MC) 1250 (M ₂₃ C ₆)	[Brandis, 1983]

5.11.1.6- Difração de Raios X

Os resultados destes ensaios nas amostras de tubos novos indicaram que a fase sigma poderia estar presente (ainda que em quantidades muito pequenas) na amostra N2. Apesar de não ter sido detectado nenhum pico isolado da fase sigma no difratograma da figura 5.27 é importante observar que o pico principal do FeCr (110) abrange os ângulos onde ocorrem os picos da fase sigma (410) e (202). Assim, para pequenas quantidades de fase sigma, pode realmente ser difícil a sua detecção pela difração. A presença dos carbonetos é evidenciada na difração por pequenos picos que representam o carboneto do tipo Cr₂C. Lembrar que este ensaio foi realizado na seção longitudinal da amostra (área pequena).

Para o caso das amostras usadas, antes dos tratamentos térmicos, uma primeira avaliação dos tubos (figura 5.28) não indicava a presença da fase sigma, porém devido à falta na literatura

de difratogramas deste aço para efeito de comparação, ficamos em dúvida sobre a presença desta fase, pois assim como caso da amostra N2 que acabamos de descrever, nos nossos ensaios, os dois picos da fase sigma (que se superpunham aos picos da ferrita), poderiam estar presentes. Para um aço com 18%Cr Kuzucu [Kuzucu, 1997 e 1998] e Aksoy [Aksoy, 1997] indicaram que a fase sigma estaria presente na forma de filmes envolvendo os carbonetos, e as evidências desta presença seriam picos da fase sigma coincidentes com os picos do FeCr.

A análise de amostras da região iluminada não foi diferente, não revelando outras evidências da presença da fase sigma, mesmo quando a análise foi feita na superfície do tubo, ou seja, numa área maior (figuras 5.32 e 5.33).

Após fazermos o ensaio de difração em amostras usadas na superfície interna da região oculta (área maior), esmerilhada até eliminação das trincas, pudemos observar que a evidência da fase sigma era bem maior, com o aparecimento de vários de seus picos (figuras 5.34 a 5.36). Além da fase sigma foram também detectados, na região oculta, os carbonetos Cr_7C_3 e Cr_3C_2 .

É importante comparar também as figuras 5.28 e 5.33, ambas de tubos usados e sem tratamento térmico. O primeiro ensaio foi feito com os feixes dos raios-x incidindo na seção longitudinal do tubo enquanto o segundo foi na superfície externa do tubo. A análise do primeiro revelou apenas a presença do carboneto Cr_2C , enquanto no segundo foram detectados os carbonetos Cr_7C_3 e Cr_2C . As diferenças nos difratogramas não são grandes, porém no segundo caso havia dois tipos de carbonetos identificados, ao passo que no primeiro apenas um era identificado. Talvez a diferença seja apenas em função da área que foi analisada, que foi bem maior no segundo caso devido à incidência dos raios-X ter sido na superfície externa do tubo e não na parede (seção longitudinal). A presença de dois tipos de carbonetos foi referendada pela análise no MEV que mostrou que os menores continham cromo e vanádio e os maiores só continha cromo. A metalografia ótica também evidenciou carbonetos de diferentes colorações que sugerem composições diferentes. Portanto acreditamos que o resultado do segundo ensaio (na superfície externa do tubo - figura 5.33) seja mais significativo. O mesmo pode ser observado em amostra do tubo U1, superfície externa (figura 5.31), onde foram detectados os dois tipos de carbonetos: Cr_7C_3 e Cr_2C .

Quando o ensaio foi realizado na superfície interna da região iluminada (região com carbonetação) observamos na figura 5.32 uma variedade e quantidade de indicações de carbonetos maior. Neste caso foram detectados os carbonetos Cr_7C_3 , Cr_3C_2 e Cr_{23}C_6 . O carboneto Cr_3C_2 só foi identificado por difração nesta amostra e nas amostras da região oculta. O maior teor de carbono da superfície interna, pode ter contribuído não somente para o aumento da precipitação dos carbonetos como também para a estabilização de diferentes tipos de carbonetos.

5.11.2 Efeitos dos tratamentos térmicos nas microestruturas dos tubos

I – Tratamentos térmicos para solubilização da fase sigma.

O objetivo destes tratamentos era conhecer a cinética de dissolução da fase sigma.

A partir de dados da literatura que mencionam que para temperaturas acima de 800°C [Williams, 1957], ou 870°C [Nehrenberg, 1954] a fase sigma deveria ser dissolvida, iniciamos os experimentos com 850°C . Quanto aos carbonetos Moustafa [Moustafa, 2000], observou que acima de 810°C o carboneto Cr_7C_3 é mais estável que o Cr_{23}C_6 , assim seria de se esperar que após resfriamento rápido ele pudesse ser preferencialmente observado.

5.11.2.1 Tratamentos a 850°C

A observação metalográfica das amostras indicou que com 1h não havia alteração significativa nas fases presentes na amostra 7 (U2-I – tratada a $850^\circ\text{C}/1\text{h}/\text{ar}$), mas, havia um indício de início de dissolução da fase sigma na região superficial da amostra 8 (U2-O – tratada $850^\circ\text{C}/1\text{h}/\text{água}$ figura 5.18a). Isto pode ser explicado pelo fato de a amostra 7 ter sido retirada da região iluminada onde predominam os carbonetos.

5.11.2.2 Tratamentos a 900°C de amostras da região iluminada dos tubos

Nesta temperatura foram realizados tratamentos com tempos de patamar variando de 1 hora até 108 horas.

Com 1 hora de patamar as amostras apresentaram carbonetos na região superficial praticamente inalterados em relação à situação prévia ao tratamento térmico. Na região central, porém pudemos perceber que em algumas áreas a fase sigma começou a ser dissolvida. Após 4 horas não observamos mais qualquer sinal da fase sigma. Os carbonetos continuavam presentes, embora sua morfologia fosse se alterando para um formato mais arredondado. O ataque com o reagente KOH mostrou que após 60h ficavam ainda dois tipos de carbonetos presentes. Pelas análises de difração estes carbonetos poderiam ser Cr_7C_3 e Cr_{23}C_6 .

5.11.2.3 Tratamentos de amostras da região iluminada dos tubos a diferentes temperaturas e duas horas de patamar

Na figura 5.17 observa-se que a 850°C ainda havia a presença da fase sigma na região central da amostra. A partir de 1000°C não foi detectado qualquer indício da referida fase. O tamanho de grão da matriz e os carbonetos cresceram com o aumento da temperatura. A 1150°C notou-se ainda carbonetos presentes nos contornos de grão. A marca de dureza na região superior da foto da região central da amostra tratada a 1150°C mostra que o carboneto é mais duro que a matriz ferrítica (como era de se esperar) e que a austenita estabilizada com o tratamento térmico é mais dura que a ferrita (291HV contra 196HV – tabela 5-10). A 1300°C os carbonetos foram dissolvidos e observou-se, principalmente na região superficial, uma grande quantidade de perlita (dureza 321HV – tabela 5-8, também confirmada pela difração de raios-x – figura 5.42). Os picos da austenita não foram tão acentuados porque para o ensaio de difração a amostra teve que ser lixada, reduzindo-se o teor de carbono da superfície analisada, formando menos austenita durante o tratamento térmico.

5.11.2.4 Tratamentos de amostras da região oculta dos tubos a diferentes temperaturas

A 850°C e 1 hora de patamar observou-se o início de dissolução da fase sigma na região superficial da amostra, porém na região central a dissolução ainda não fora percebida (figura 5.18a). A 900°C verificou-se a dissolução parcial da fase sigma em toda a extensão da amostra e a partir de 930°C a dissolução tinha sido praticamente completa. Com tratamento a 950°C as amostras só apresentavam carbonetos (e não mais a fase sigma) que começavam a se concentrar nos contornos de grão da ferrita. Com a temperatura de 1100°C verificou-se um considerável

crescimento de grão ferrítico que é ainda mais acentuado com o aumento do tempo de patamar para 60 horas. A 1200°C os carbonetos se dissolveram e percebemos algumas maclas indicativas da presença da fase gama (ou austenita).

II Tratamentos de envelhecimento de amostras do tubo U3

Com o intuito de se estudar a precipitação da fase sigma a partir de uma estrutura homogeneizada, foram feitos tratamentos térmicos de envelhecimento. As amostras foram submetidas a um tratamento de solubilização a 1200°C por 2 horas (figura 4.9). Após este tratamento as amostras foram aquecidas a 600 e 650°C com o objetivo de se verificar a reprecipitação da fase sigma. A metalografia mostrada na figura 5.19 revelou que não houve a reprecipitação da fase sigma. Isto pode ter ocorrido em função do tempo não ter sido suficiente para tal precipitação e também porque, devido a carbonetação, a tendência é precipitar mais os carbonetos, já que o maior teor de carbono favorece a precipitação de carbonetos e desfavorece a precipitação da fase sigma. A presença de uma fração de carbonetos bem maior na região superficial confirma esta teoria. Observou-se também que a estrutura das amostras se alterou profundamente em função do aumento do carbono passando de uma estrutura ferrítica para uma ferrítica-perlítica como também foi observado por Nehrenberg em um aço 446 com 0,24% de carbono [Nehrenberg, 1954].

A regeneração dos tubos, a partir dos resultados destes tratamentos se mostrou inviável. A microestrutura após o tratamento de reprecipitação da fase sigma era totalmente diferente da microestrutura do tubo antes do tratamento, em função do teor de carbono e enxofre que foi absorvido por difusão durante o serviço. O fato da fase sigma não ter se precipitado seria benéfico para o posterior reuso do tubo, porém as microestruturas resultantes inviabilizaram a utilização, visto que praticamente teríamos outro aço. Além disto o gradiente de composição química da superfície para o centro do tubo resultaria em composições químicas diferentes num mesmo tubo, o que levaria a um desempenho totalmente desconhecido.

5.11.2.5 Dureza e microindentação das amostras tratadas

Os ensaios de dureza Rockwell B mostraram pequenas variações nas amostras que sofreram tratamento de solubilização e foram resfriadas em água ou ar. A tabela 5.21 mostra os valores das médias dos ensaios cujos resultados foram mostrados na tabela 5.7.

Tabela 5.21 Valores médios de dureza

Tubos	Dureza (HRB)
Tubos novos	87,2+/-1,8
Tubos usados como recebidos	85,4+/-0,5
Tubos usados tratados* resfriados ao ar	86,7+/-1,0
Tubos usados tratados* resfriados em água	92,2+/-1,2

* Tratamento térmico de solubilização da fase sigma

Pode-se verificar um pequeno aumento da dureza quando o resfriamento após tratamento foi em água, porém o valor de 92,2HRB ainda está dentro dos limites previstos pela norma ASTM A-268 [ASTM, 1987], que estipula o equivalente a 93HRB máximo.

Os ensaios de microindentação apresentados na tabela 5.8 visaram contribuir para a identificação das fases precipitadas. A dureza da matriz pode ser resumida na tabela 5.22 que foi montada com os dados da tabela 5.8.

Tabela 5.22 Valores médios de microindentação da matriz

Tubos, regiões e posições	HV medido	HV citado	Referência
Tubos novos	236+/-15	171	Nichol [1980]
Tubos usados – I-SI	254+/-12	-	
Tubos usados – O-CE	201+/-7	-	
Tubos usados tratados* - I-SI e I-CE resfriados ao ar	205+/-8	270	Thielsch [1951]
		253	Nichol [1980]
		207	Nehrenberg [1954]
Tubos usados tratados* I-CE e O-CE resfriados em água	217+/-11	238	Nehrenberg [1954]
		111	Demo[1971]

* Tratamento térmico de solubilização da fase sigma

O valor mais alto na superfície dos tubos usados (254HV) pode ser explicado pela carbonetação. Estes valores estão em boa concordância com os valores encontrados na literatura para ligas similares [Nichol, 1980], [Thielsch, 1951] e [Nehrenberg, 1954], porém estão diferentes do reportado por Demo [Demo, 1971] para um aço 446 tratado a 1100°C por 30 minutos e resfriado em água, com valor de 111±10HV. O valor reportado por Demo [Demo, 1971] é o menor valor que encontramos na literatura e pode estar associado com a composição química de seu material que era a seguinte:

C- 0,095%, Si-0,28%, Mn-0,59%, Cr-27,2%, P-0,016% e N-0,077%.

Os valores de Si, Mn, P e N são inferiores aos dos materiais usados em nosso trabalho e podem ter influenciado para se obter esta dureza mais baixa. É interessante ainda observar que em trabalho posterior Demo [Demo, 1977] encontrou valores bem maiores para a dureza (de 307 a 339HV) para material similar (23,7 e 28,7% de cromo respectivamente), o que coloca dúvidas sobre os valores obtidos pelo referido pesquisador em 1971.

No caso das amostras 28 (U3-I tratada a 1150°C), 29 (U3-O tratada a 1200°C) e 30 (U3-I tratada a 1300°C) tivemos o aparecimento da austenita devido ao fato dos carbonetos começarem a solubilizar, aumentando o teor de carbono na matriz e deslocando o campo austenítico para a direita, conforme pode ser visto na figura 3.9. Deve também ter havido a difusão do carbono da

área superficial para outras áreas da matriz. Com isto aumentou o campo da austenita (e isto foi confirmado pelos ensaios de difração, figura 5.40 a 5.42) e após o resfriamento ela permaneceu ou pode ter se transformado em perlita como no caso da amostra 30. Para as amostras 28, 29 e 30 foi possível medir a microindentação nas duas fases (ferrita e austenita – amostras 28 e 29 ou ferrita e perlita – amostra 30) e os resultados encontram-se na tabela 5.23.

Tabela 5.23 Valores médios de microindentação das amostras com duas fases, após tratamento térmico de solubilização da fase sigma.

Tubo	Região	Posição	Fase	Micro HV
U3	I e O	CE	Austenita	295
U3	I e O	CE	Ferrita	213
U3	I	CE	Perlita	321

Observou-se, portanto que os tratamentos em temperaturas acima de 1100°C estabilizaram a austenita e devem ter contribuído para o aumento da dureza média do material, através da presença da austenita (que se apresentou mais dura). No caso da amostra 30 que foi tratada a 1300°C houve uma alteração maior na microestrutura em função de ter havido uma difusão maior do carbono, da superfície interna para o centro do tubo, elevando seu teor médio na matriz, o que resultou na formação de maior fração volumétrica de perlita nas áreas que eram antes austenita. Estas observações estão em concordância com as feitas por Nehrenberg e Lillys [Nehrenberg, 1954] que estudaram aços comerciais com 17, 21 e 25% de cromo (aços AISI 430, 442 e 446). Eles determinaram que a temperatura ideal para austenitização para o aço 446 era de 1260°C e a temperatura A1 (transformação da ferrita delta para austenita) era de 1050°C. Eles constataram também que os carbonetos se dissolviam muito lentamente na austenita com a elevação da temperatura acima de A1 e a solubilização completa dos carbonetos só era possível a 315°C acima de A1, ou seja, 1365°C.

As medidas de microindentação para os carbonetos e a fase sigma foram compiladas na tabela 5.24 a partir dos dados da tabela 5.8.

Tabela 5.24 Valores médios de microindentação da fase sigma e dos carbonetos

Tubos	Fase	HV medida	HV citada	Referência
Tubos usados como recebidos	Sigma	872+/-37	-	
Tubos usados como recebidos	Carbonetos	1247+/-200	-	
Tubos usados tratados*	Sigma	973+/-175	940	[Wolff, 1992]
Tubos usados tratados*	Carbonetos	1430+/-30	1250	[Brandis, 1983]

* Tratamento térmico de solubilização da fase sigma

Os valores obtidos são muito próximos aos encontrados na literatura para a fase sigma e para os carbonetos do tipo $M_{23}C_6$. Na tabela 5.10 há medidas identificadas como “região lamelar” em algumas amostras tratadas; estas regiões são aquelas que aparecem na figura 5.15 (amostras 9 e 10), que são as regiões onde a fase sigma se encontrava antes do início da dissolução. Analogamente a fase denominada “fantasma” na amostra 8 (figura 5.20b) apresentou dureza de 973HV, confirmando que era a fase sigma.

Os carbonetos de dureza maior seriam do tipo MC(VC) e os de durezas menores seriam do tipo $M_{23}C_6$ [Brandis, 1983]. Nehrenberg e Lillys [Nehrenberg, 1954] concluíram que a precipitação do carboneto $M_{23}C_6$ precedia a transformação da austenita e esta precipitação de carbonetos seria tão rápida nos aços com 25% de cromo que ela não poderia completamente evitada mesmo com a tempera rápida até a temperatura ambiente. Eles [Nehrenberg, 1954] analisaram resíduos de carbonetos de aços com 25% de cromo por difração de raios-x e encontraram carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ e M_7C_3 , concluindo então que o carboneto $M_{23}C_6$ se formaria primeiro e o carboneto M_7C_3 e outros nitretos se formariam consideravelmente mais tarde, depois que a transformação da austenita já estava mais adiantada. Eles não conseguiram distinguir metalograficamente um carboneto do outro.

5.11.2.6 Difração das amostras tratadas

Não encontramos na literatura, difratogramas do aço 446. Alguns autores apresentam dados para outros AIF [Kuzucu, 1997], porém apenas 2 picos da fase sigma e um pico dos carbonetos NbC e $M_{23}C_6$ são mostrados. Outros autores citam a difração, sem, contudo mostrar os difratogramas [Demo, 1971]. Assim tivemos uma dificuldade inicial para interpretar os dados obtidos, principalmente pelo fato da quantidade de fase sigma presente não ser tão grande (com exceção da região oculta das amostras usadas). A partir dos difratogramas de amostras retiradas da região oculta dos tubos (figura 5.34) e dos difratogramas das amostras de FeCr50 e FeCr40 (figuras 5.49 e 5.51) ficou mais fácil analisar e definir as fases presentes.

A figura 5.37 mostra outro difratograma de amostra retirada de tubo usado sem tratamento, região oculta. Os picos da fase sigma confirmaram o que a metalografia ótica e a MEV já haviam detectado, ou seja, a presença de carbonetos Cr_7C_3 e fase sigma. Esta amostra foi então tratada em diferentes temperaturas e o resultado é visto nas figuras 5.38 a 5.42. O tratamento a 1000°C eliminou os picos da fase sigma e deixou apenas alguns poucos picos do carboneto Cr_7C_3 . A 1100°C observamos os picos da austenita e dos carbonetos Cr_7C_3 e $Cr_{23}C_6$. Com 1150°C os picos da austenita ficaram mais acentuados enquanto apenas o carboneto Cr_7C_3 permaneceu. À temperatura de 1200°C os picos da austenita começaram a diminuir e os picos dos carbonetos apresentavam-se bem reduzidos. Garcia de Andrés [Garcia de Andrés, 1998] trabalhando com aços de 13% de cromo observou que a temperatura de dissolução do carboneto $M_{23}C_6$ na austenita variava com a velocidade de aquecimento. Para a velocidade de aquecimento utilizada em nosso trabalho(100°C/h) e os dados de Garcia [Garcia de Andrés, 1998] seria de se esperar uma temperatura de dissolução de 1080°C para o $Cr_{23}C_6$. Como em nosso trabalho o carboneto foi observado a 1100°C, pode ser que o efeito da maior concentração de cromo de nosso aço tenha afetado o resultado. Por último, a 1300°C, observou-se apenas os picos da austenita e da ferrita.

Estes resultados confirmam as observações da metalografia, ou seja, a fase sigma se dissolveu completamente a 1000°C, o alto teor de carbono devido à carbonetação facilitou o

aparecimento da austenita e os carbonetos só começam a reduzir consideravelmente seu volume a partir de 1200°C.

Então, além da fase sigma, os difratogramas identificaram carbonetos como foi mostrado na tabela 5.10. Os carbonetos identificados foram: o Cr_{23}C_6 ; o Cr_7C_3 ; o Cr_3C_2 e o Cr_2C .

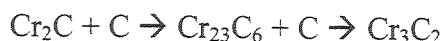
A tabela 5.25 resume as fases encontradas nas diferentes amostras.

Tabela 5.25 – Fases encontradas por difração de raios x em diferentes tubos

Tubo – amostra		Região do tubo	Posição analisada	Fases encontradas
Antes ToTo	Após ToTo			
N2	2	qualquer	Seção longitudinal	Sigma e Cr_2C
U1	3	I	Superfície externa	Cr_7C_3 e Cr_2C
U2	4	I	Seção longitudinal	Cr_2C
U2	4	I	Superfície interna	Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 e Cr_3C_2
U2	4	I	Superfície externa	Cr_7C_3 e Cr_2C
U2	4	O	Superfície interna	Sigma, Cr_3C_2 e Cr_7C_3
U2	4	O	Sup. Interna 0,3mm	Sigma, Cr_3C_2 e Cr_7C_3
U2	4	O	Sup. Interna 0,5mm	Sigma, Cr_3C_2 e Cr_7C_3
U3	5	O	Superfície interna	Sigma e Cr_7C_3
U1	15	I	Seção longitudinal	Cr_{23}C_6 e Cr_7C_3
U2	7	I	Seção longitudinal	Cr_{23}C_6 e Cr_7C_3
U3	24A	I	Superfície externa	Cr_7C_3
U3	27	O	Superfície interna	Austenita, Cr_7C_3 e Cr_{23}C_6
U3	28	I	Superfície interna	Austenita e Cr_7C_3
U3	29	O	Superfície interna	Austenita e Cr_7C_3
U3	30	I	Superfície interna	Austenita

ToTo – Tratamento térmico de solubilização da fase sigma e dos carbonetos

Na amostra nova (N2) foi detectada a fase sigma e apenas um tipo de carboneto (Cr_2C). Nas amostras usadas houve variações em função do local analisado e da região de onde a amostra foi tirada. Análises realizadas na superfície externa da região iluminada apresentaram dois carbonetos: Cr_7C_3 e Cr_2C . Na superfície interna da região iluminada apareceram mais carbonetos, que acreditamos ser influência do aumento do teor de carbono nesta região. Poderia ter acontecido uma transformação do tipo:



Já as análises realizadas na superfície interna da região oculta mostraram que além da fase sigma estavam presentes os carbonetos Cr_3C_2 e Cr_7C_3 .

O tratamento térmico alterou a natureza dos carbonetos presentes nos tubos usados. Assim as transformações que ocorreram seriam:

- a) tubos U1 e U2 – $\text{Cr}_2\text{C} \rightarrow \text{Cr}_3\text{C}_2$
- b) tubo U3 - Sigma $\rightarrow \text{Cr}_{23}\text{C}_6 + \text{Austenita}$

A precipitação preferencial do Cr_{23}C_6 após os tratamentos térmicos de solubilização é conhecida há algum tempo [Colombier, 1967]. O teor de nitrogênio elevado, encontrado no aço 446 é citado por Nehrenberg [Nehrenberg, 1954] como responsável pelo aparecimento do carboneto Cr_7C_3 e de nitretos do tipo M_2N . Os nitretos não foram detectados no nosso caso.

5.11.3 Resumo do que aconteceu com os tubos durante o uso

O estudo nos indicou que a seqüência de transformações sofrida pelos tubos durante o uso pode ser resumida da seguinte forma:

- a) os tubos estão sujeitos a diferentes regimes térmicos na região iluminada e na região oculta. Como a diferença de temperatura é grande de uma região para outra, a carbonetação é muito mais acentuada na região iluminada;

- b) na região iluminada em função da carbonetação, temos a formação preferencial de um grande volume de carbonetos que reduzem o cromo da matriz, facilitando a corrosão;
- c) na região oculta onde o carbono permaneceu baixo, tivemos a formação da fase sigma na forma massiva e não a agulhada (altamente detrimental). Esta forma massiva tem sido considerada por alguns [Smith, 1950 e Sims, 1987] como não sendo prejudicial às propriedades mecânicas, em algumas ligas como na UMCo-50 a fase sigma na forma massiva é considerada como promotora da melhoria na resistência. Além disto, há relatos de aumento da resistência mecânica a altas temperaturas, devido a presença da fase sigma massiva [ASM, 1985]. O efeito negativo da presença da fase sigma ocorreria apenas para temperaturas abaixo de 260°C ;
- d) as trincas ocorreram na região iluminada, onde é grande a presença dos carbonetos;
- e) assim o mecanismo mais provável para a falha dos tubos foi a corrosão nas regiões de cromo baixo, criadas pela excessiva precipitação de carbonetos, resultantes da carbonetação. O estado de tensões heterogêneo dos tubos, função do processo de fabricação do feixe (que provoca a deformação de alguns tubos em direção à chama logo após a entrada em operação) contribui para uma carbonetação ainda mais acentuada nos tubos mais próximos à chama, acelerando o processo.

5.11.4 Avaliação das amostras experimentais de FeCr

O diagrama FeCr, apesar de estudado há bastante tempo, ainda apresenta vários pontos obscuros como citado recentemente [Ustinovshikov, 1998]. O nosso objetivo, que era tão somente o de conseguir uma amostra com volume suficiente de fase sigma para se ter um padrão de comparação para a difração, foi atingido. A amostra FeCr50 após o tratamento de envelhecimento e laminação a frio se converteu praticamente toda em fase sigma, como era de se esperar pelo diagrama de fase FeCr [Beddoes, 1999] e por outras referências citadas [Grobner, 1973], [Newell, 1946] e [Davis, 1980].

A comparação dos resultados da metalografia com a difração para estas ligas experimentais é ilustrativa. A presença marcante da fase sigma na amostra FeCr50, evidenciada na metalografia, foi confirmada pelo difratograma. Para o caso da amostra FeCr40, o difratograma também

confirmou a observação da fase vista no microscópio. Porém para a amostra FeCr30 apesar da metalografia mostrar a fase sigma, não há evidência da sua presença pela difração, o mesmo acontecendo para a amostra FeCr25. Isto pode explicar porque a difração não detectou a fase sigma para algumas amostras dos tubos, mesmo com a confirmação metalográfica. É possível que o limite de detecção deste ensaio, nas condições realizadas, esteja num nível tal que apenas acima de quantidades consideráveis (por exemplo, 5% em volume) nas amostras, a fase sigma seja detectada. A tabela 5.26 mostra o resultado da contagem da fração volumétrica da fase sigma no Neophot do DEMA e sua associação com a detecção na difração por raios x. O resultado encontrado para o tubo U3-O-SI está muito próximo do citado por Fofano [Fofano, 1996], que estudou tubos usados de aço 446 e encontrou percentuais para a fase sigma acima de 20%, entretanto ele não realizou ensaios de difração por raios-X.

Tabela 5.26 – Fração volumétrica da fase sigma e detecção por difração de raios x

Amostra	Fv* da fase sigma por microscopia ótica		Detecção por difração de raios x
FeCr50	96,9+/-2,6		SIM
U3 –O-SI	22,1+/-2,9		SIM
FeCr40	1,6+/-1,1	8,1*	SIM
	22,7+/-10,5		
FeCr30	3,7+/-1,8		NÃO
FeCr25	2,5+/-1,5		NÃO

Fv – fração volumétrica

*valor médio

Na amostra FeCr40 foi observada a presença de grandes colônias isoladas de fase sigma. Isto explica a distribuição bi-modal de dados que encontramos. Assim nos locais onde estavam as grandes colônias tivemos frações acima de 20%, ao passo que nos locais onde as grandes colônias não estavam presentes as frações eram próximas a 1%. Vemos, portanto que abaixo de 8,1% de fase sigma não houve detecção por difração de raios x. O limite de detecção nas nossas condições esteve então entre 3,7 e 8,1%.

Capítulo 6

Conclusões

Este trabalho permitiu conhecer melhor a microestrutura dos aços inoxidáveis ferríticos, o efeito da composição química e dos tratamentos térmicos na formação da fase sigma e confirmação da mesma por difração de raios X, dados estes que não eram disponíveis na literatura. As seguintes conclusões foram obtidas para o aço AISI 446 novo e usado (submetido a 30 mil horas de operação a 750°C em tubos de transporte de gás composto de hidrocarbonetos (41%), H₂S (23%), N₂(18%) e H₂(18%)).

6.1 Precipitação de fases

Duas fases principais se precipitaram durante o uso: carbonetos de cromo e vanádio na superfície da região iluminada (região que fica em frente à chama com temperatura de 750°C) dos tubos e a fase sigma mais carbonetos de cromo na região oculta (região oposta à chama com temperatura de 650°C). Na posição central da seção longitudinal dos tubos, independente da região ser oculta ou iluminada houve precipitação de fase sigma e carbonetos de cromo.

6.2 Efeito do teor de carbono

A precipitação de carbonetos é preferencial quando o carbono é elevado (acima de 0,20%) e resulta em valores de $\tilde{N}_v$, um número relativo à teoria dos elétrons livres e que indica a chance da fase sigma se formar, abaixo de 2,55. Nestas condições seu efeito é mais importante que a precipitação da fase sigma para a queda do desempenho do aço. O carbono maior no aço a ser colocado em condições de serviço como as estudadas, além de reduzir a chance de formação da fase sigma, melhora a resistência mecânica do material.

6.3 Dissolução da fase sigma

Foram confirmados os dados referentes à cinética de dissolução da fase sigma encontrados na literatura. Neste trabalho observamos que a 900°C a fase sigma se dissolve completamente após 4 horas nesta temperatura.

6.4 Dissolução dos carbonetos

Todos os carbonetos foram dissolvidos após tratamento de solubilização a 1200°C por 2 horas.

6.5 Relação entre a falha dos tubos e a sua microestrutura

Os tubos do segundo conjunto, usados na Petrobrás, falharam do lado da região iluminada. Este estudo permitiu concluir que a estrutura do tubo é muito diferente do lado da região iluminada em comparação com o lado da região oculta. A grande precipitação de carbonetos de cromo (em função da carbonetação) na região iluminada, empobrece a matriz em cromo, facilitando a corrosão. A metalografia evidenciou várias regiões com esta característica.

6.6 Regeneração dos tubos por tratamento térmico

As mudanças significativas sofridas pelos tubos em serviço não permitem a sua regeneração por tratamento térmico. Os tratamentos a 1200 e 1300°C evidenciaram a profunda alteração microestrutural sofrida pelo material em função da forte carbonetação. O aço deixou de ser apenas ferrítico e passou a ter duas fases: ferrita + austenita ou ferrita + perlita.

6.7 Uso do programa de prever a formação de fase sigma

O estudo confirmou que o programa desenvolvido por Sims, originalmente para prever a formação de fase sigma em superligas austeníticas, adapta-se perfeitamente para prever sua formação também nas ligas inoxidáveis ferríticas.

6.8 Formação de fase sigma em ligas Ferro Cromo

As ligas Ferro Cromo estudadas confirmaram o aparecimento da fase sigma após deformação a frio. A difração por raios x na amostra com 50% de cromo reproduziu perfeitamente o difratograma da fase sigma. Não conseguimos detectar a fase sigma por difração de raios x quando a fração volumétrica era inferior a 4%. Isto indica que a sensibilidade do ensaio de difração de raios x, nas condições utilizadas está entre 4 e 10% de fração volumétrica da fase sigma.

6.9 Transformação de carbonetos

As seguintes seqüências de transformação foram observadas:

na região iluminada $\text{Cr}_2\text{C} + \text{C} \rightarrow \text{Cr}_{23}\text{C}_6 + \text{C} \rightarrow \text{Cr}_3\text{C}_2$;

na região oculta $\text{Cr}_2\text{C} \rightarrow \text{Cr}_3\text{C}_2$ e $\text{Sigma} \rightarrow \text{Cr}_{23}\text{C}_6 + \text{Austenita}$.

Capítulo 7

Sugestões para trabalhos futuros

Determinar a seqüência de precipitação dos diversos carbonetos identificados, através de microscopia eletrônica de transmissão.

Estudar o efeito de elementos de liga estabilizadores do carbono, como Nb, Zr e Ti nas propriedades e na precipitação dos carbonetos e da fase sigma no aço AISI 446.

Estudar formas de revestir os tubos internamente, com o objetivo de evitar a carbonetação e a sulfetação em serviço. Como possibilidades temos o uso de tintas ou a deposição de um material cerâmico coerente com o aço.

Capítulo 8

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aksoy, M., Kuzucu, V. and Korkut, M.H. The Influence of Strong Carbide-Forming Elements and Homogenization on the Wear Resistance of Ferritic Stainless Steel., *Wear*, (211), pp. 265-270, 1997.
- Albino Rodrigues, V., Claret, R.S., Nicacio, J. S., Carvalho, J.A.N., Barbosa, R. Process for Production of Ferritic Stainless Steel. In: Innovation Stainless Steel, Florence, Italy. *Proceedings*, 1993, pp.2353-2358.
- ASM, Binary Alloy Phase Diagrams, Second Edition, ASM International, The Materials Information Society, 1996, CD-ROM.
- ASM, Metals Handbook, *Desk Edition*, ed. By ASM, Sigma Phase Embrittlement, 1985, pp. 4.82.
- ASTM, Annual Book of ASTM Standards, Standard Specification for Seamless and Welded Ferritic and Martensitic Stainless Steel Tubing for General Service, A 268/A 268M, 87a, 1987, 5p.

ASTM, Annual Book of ASTM Standards, Standard Method for Determining the Inclusion Content of Steel, E-45-95a, v. 01.05, 1995, 14p.

Bain, E.C. and Aborn, R.H. In: Metals Handbook, American Society for Metals, 1948, p. 1194.

Baerlecken, E.B., Fisher, W.A., and Lorenz, K. Studies of the Transformation Behavior, the Notch Impact Toughness and the Tendency Toward Intercrystalline Corrosion in Iron-Chromium Alloys with Chromium content up to 30%, *Stahl und Eisen*, v. 81, (12), pp.768-778, 1961.

Beddoes, J. And Parr, J.G. *Introduction to Stainless Steels*, 3rd edition, edited by ASM International, 1999, Chap. 7, Metallurgy and properties of wrought stainless steels, pp. 99-161.

Bellon, J. C. *Aplicação de Tratamento Termomecânico a um Aço Bainítico Microligado com Nióbio, Titânio e Boro*, Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Unicamp, 1995, 117p. Tese (Mestrado).

Bond, A. P. Mechanisms of Intergranular Corrosion in Ferritic Stainless Steels, *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, v.245, pp.2127-2134, 1969.

Brandis, H., Haberling, E., Weigard, H.H. Properties of High-Speed Tool Steel. In: 109th AIME Annual Meeting, *Proceedings*, The Metallurgical Society of AIME, USA, Las Vegas, 1980, pp.1-7.

Colombier, L. and Hochmann, J. *Stainless and Heat Resisting Steels*, England: Edward Arnolds Ltd. Publishers, 1967, 383p.

Cook, A. J. and Jones, F. W. The Brittle Constituent of the Iron Chromium System (Sigma Phase), *Journal of the Iron and Steel Institute*, (148), pp.217-223, 1943.

- Corrêa, L.A.D. e Czelusniak, L.R. Termopar para Medição de Temperatura de Superfície em Serpentina de Fornos; *Boletim Técnico Petrobrás*, Rio de Janeiro, v.33, (3), pp. 215-218, 1990.
- Cullity, B. D. *Elements of X-ray Diffraction*. Second edition, Addison-Wesley, 1978, Chap. 3, Diffraction I : Directions of Diffracted Beams, pp81-106.
- Das, D.K, Rideout, S.P., and Beck, P.A. Intermediate Phases in the Mo-Fe-Co, Mo-Fe-Ni, and Mo-Ni-Co Ternary Systems, *TMS-AIME*, v. 194, (10), pp.1071-1075, 1952.
- Davis J.A.; Deverell, H. E. and Nichol T. J. Intergranular Corrosion Resistance of a 26 Cr-1 Mo Ferritic Stainless Steel Containing Niobium, *Corrosion*, v. 36, (5), pp.215-220, 1980.
- Demo J.J. and Bond, A.P. Intergranular Corrosion and Embrittlement of Ferritic Stainless Steels, *Corrosion*, v.31, (1), pp.21-22, 1975.
- Demo, J.J. *Handbook of Stainless Steels*. McGraw-Hill Book Company, 1977a, Chap. 5, Structure and Constitution of Wrought Ferritic Stainless Steels, pp.5.1-5.40.
- Demo, J.J. Structure, Constitution, and General Characteristics of Wrought Ferritic Stainless Steels - *ASTM STP*, 619, pp.1-65, 1977b.
- Demo, J.J. Mechanism of High Temperature Embrittlement and Loss of Corrosion Resistance in AISI Type 446 Stainless steel, *Corrosion*, v. 27, (12), pp. 531-544, 1971.
- Demo, J.J. Weldable and Corrosion Resistant Ferritic Stainless Steels. In: New Developments in Ferritic and Duplex Steels, *AIME Meeting, Transactions TMS-AIME*, v. 5, pp. 2253-2256, 1974.

Deverell, H.E. and Maurer, J. New Ferritic Stainless Steel Tube for Heat Exchangers, *Power Engineering*, pp.70-72, 1980.

European Patent Application, AGIP Petroli S.p.A., Voghera, (PV), Italy, Lovato, Vittorio, *Temperature Detecting Apparatus for Pipes in Refinery Furnaces and the Like*. I.C. G01K 1/14. EP n.0 306 459 A2. 08.03.1989.

Fófano, S. Sobre a Soldabilidade de Aços Inoxidáveis Ferríticos e seu Comportamento em Fornos de Aquecimento de Gases em Atmosferas Sulfurosas. In: *Anais da Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos*, COTEQ 96, 1996, pp. 41-44.

Fujita, N., Ohmura, K., Kikuchi, M., Suzuki, T., Funaki, S. and Hiroshige, I. Effect of Nb on High Temperature Properties for Ferritic Stainless Steel, *Scripta Materialia*, v. 35, (6), pp. 705-710, 1996.

Garcia de Andrés, C., Caruana, G. E Alvarez, L.F. Control of $M_{23}C_6$ Carbides in 0.45C-13Cr Martensitic Stainless Steel by Means of Three Representatives Heat Treatment Parameters, *Materials Science and Engineering*, A241, pp.211-215, 1998.

Gordon, W. and van Bennekom, A. Review of Stabilization of Ferritic Stainless Steels, *Materials Science and Technology*, v. 12, pp. 126-131, 1996.

Greenfield, P. and Beck, P. A. The Sigma-Phase in Binary Alloys, *TMS-AIME*, v.200, (2), pp. 253-257, 1954.

Grobner P.J. The 475°C Embrittlement of Ferritic Stainless Steels, *Metallurgical Transactions A*, v. 4, pp. 251-260, 1973.

- Guimarães, A. A. e Mei, P.R. *Pesquisa de Ligas Metálicas Alternativas para o Forno de Pirólise de Gases de Xisto F-23001*, 2000, 123p. Relatório Técnico Unicamp/Funcamp/Petrobrás.
- Ha, K.F., Zhang, H.M. and Jing, K.L. An Investigation on the Mechanism of 475°C Embrittlement in High-Cr Ferritic Stainless Steel, *Metallurgical Transactions A*, v. 20, pp. 2563-2567, 1989.
- Han, Y.S. and Hong, S. H. Microstructural Changes During Superplastic Deformation of Fe-24Cr-7Ni-0,14N Duplex Stainless Steel, *Materials Science and Engineering*, A266, pp. 276-284, 1999.
- Haycock E.W. Mechanism of Sulfidation of Iron and Iron Alloys in H₂-H₂S Gas Mixtures. In: High Temperature Metallic Corrosion of Sulfur and its compounds, *Proceedings: The Electrochemical Society INC.*, 1970, pp.79-91.
- Hohmann, J.P., Ivo, O.C. e Kubawara, T. Ação do H₂S em presença de hidrogênio e vapor d'água. In: *Anais do II Simpósio Sul Americano de Corrosão Metálica*, Rio de Janeiro, 1971, pp. 93-101.
- JCPDS- International Centre for Diffraction Data, 1995.
- Kaltenhauser, R.H. Improving the Engineering Properties of Stainless Steel, *Metals Engineering Quaterly*, v.11, (2), pp.41-47, 1971.
- Kuzucu, V., Aksoy, M., Korkut, M.H. and Yildirim, M.M. The Effect of Niobium on the Microstructure of Ferritic Stainless Steel, *Materials Science and Engineering*, A230, pp. 75-80, 1997.

- Kuzucu, V., Aksoy, M. and Korkut, M.H. The Effect of Strong Carbide-Forming Elements Such as Mo, Ti, V and Nb on the Microstructure of Ferritic Stainless Steel, *Journal of Materials Processing Technology*, v. 82, pp.165-171, 1998.
- Libardi, R. *Efeitos da Adição de Nióbio, Vanádio e Titânio na Microestrutura e Propriedades Mecânicas de Aços Eutetóides Laminados a Quente*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Unicamp, 1998, 144p. Tese (Doutorado).
- Link, H.S. and Marshall P.W. The Formation of Sigma Phase in 13 to 16% Chromium Steels, *Transactions of the American Society for Metals*, v. 44, pp.549-562, 1952.
- Mintz, B., Shaker, M. and Crowther, D.N. Hot Ductility of an Austenitic and a Ferritic Stainless Steel, *Materials Science and Technology*, v. 13, pp.243-249, 1997.
- Moustafa, I.M., Moustafa, M.A. e Nofal, A.A. Carbide Formation Mechanism During Solidification and Annealing of 17% Cr-ferritic Steel, *Materials Letters*, v. 42, pp.371-379, 2000.
- Nehrenberg, A.E. and Lillys, P. High Temperature Transformations in Ferritic Stainless Steels Containing 17 to 25% Chromium, *Transactions of the American Society for Metals*, v. 46, pp.1177-1213, 1954.
- Newell, H.D. High Chromium Irons, *Metal Progress*, pp. 617-626, 1947.
- Newell, H.D. Properties and Characteristics of 27% Chromium-Iron, *Metal Progress*, v. 49, (5), pp. 977-1006, 1946.
- Nichol, T.J., Datta, A. and Aggen, G. Embrittlement of Ferritic Stainless Steels, *Metallurgical Transactions A*, v. 11A, pp. 573-585, 1980.

Nogueira Jr. L., e Souza, E.J.J. Análise da Serpentina de Radiação do Forno F23001 da SIX – *Cenpes*, Petrobrás, 1994, 44p.

Ogwu, A. A. and Davies T. J. Improving the Sensitization Resistance of Ferritic Stainless Steels, *Scripta Materialia*, v. 37, (3), pp. 259-263, 1997.

Pauling, L. The Nature of the Interatomic Forces in Metals, *Physical Review*, v. 54, pp. 899-904, 1938.

Petrobrás - Industrialização do Xisto em São Mateus do Sul, *Publicação da Petrobrás*, Julho de 1997, 4p.

Plumtree, A. e Gullberg, R. Influence of Interstitial and some Alloying Elements, In: “Toughness of Ferritic Stainless Steels”, *ASTM, STP 706*, Ed. R.A.Lula, ASTM, 1980, pp.34-55.

Ramos, M.A. e Rodrigues, V.L.K. Estudo de Materiais para Utilização nos Fornos de Aquecimento de Gases do Petrosix, Relatório SECOR 346 - Petrobrás, Outubro de 1981, 23p.

Ramos, M.A., Rodrigues, V.L.K., Cobucci, J.C.S. e Silva, L.A. Estudo de Materiais para Utilização nos Fornos de Aquecimento de Gás de Processo da Unidade Industrial da SIX – *Comunicação Técnica SEMEC 33/85-Petrobrás*, 1985, 44p.

Ribeiro, I.S. Análise das Condições Térmicas Operacionais e do Comportamento do Material (446) dos Tubos da Seção de Radiação do Forno de Aquecimento de Gases da SIX, *Relatório Petrobrás, CENPES – 6259/82*, 1982, 15p.

Sandvik Steel, Certificate of Analysis n. 323828, 1984, 2p.

- Schwind, M., Kallqvist, J., Nilsson, J.-O., Agren, J. e Andrén, H.-O. Sigma Phase Precipitation in Stabilized Austenitic Stainless Steels, *Acta Materialia*, v. 48, pp. 2473-2481, 2000.
- Shortsleeve, F.J. and Nicholson, M.E. Transformation in Ferritic Chromium Steels Between 1100 and 1500°F (595 and 815°C), *Transactions American Society for Metals*, v. 43, pp. 142-156, 1951.
- Sims, C.T. *Superalloys II*. Ed. John Wiley & Sons, 1987, Chap.8, Prediction of Phase Composition, pp. 217-239.
- Smith, G.V. Sigma Phase in Stainless, *Iron Age*, pp. 63-68, 1950.
- Souza, E.J.J. Aumento da Vida Útil dos Feixes Tubulares do F23001, *Relatório Petrobrás*, 1994, 18p.
- Souza Filho, B.G., Paiva, G.J.M. e Goulart, R.A. Avaliação das Falhas dos Tubos do Forno F-23001 da SIX, *Comunicação Técnica Petrobrás n. 021-98*, 1998a, 22p.
- Souza Filho, B.G. e Goulart, R.A. Comportamento em Fluência de Aço Inox Ferrítico Usado nos Tubos do Forno F-23001 da SIX, *Comunicação Técnica Petrobrás n. 117-98*, 1998b, 25p.
- Sugano, H., Hamazaki, T. And Ise, M. Measurement of Tube-Skin Temperatures of Process Fired Heaters. In: *AIChE Symposium Series* on "Measurement of High Temperatures in Furnaces and Processes", n. 249, 1982, v. 82. pp. 79-87.
- Sully, A. H. Sigma-Phase in Transitional Metal Alloys, *Nature*, v. 167, (4244), pp.365-366, 1951.

- Thielsch, H. Physical and Welding Metallurgy of Chromium Stainless Steels, *The Welding Journal*, v. 30, pp. 209-250, 1951.
- Ungar, E.E. and Mekler, L.A. Tube Metal Temperatures for Structural Design, *Transactions of the ASME*, pp. 270-276, 1960.
- Ustinovshikov, Y. And Pushkarev, B. Morphology of Fe-Cr Alloys, *Materials Science and Engineering*, v. A241, pp. 159-168, 1998.
- Veistinen, M.K. and Lindroos, V. K. The Effect of Boron on the Toughness of a Stabilized 26Cr- 1Mo Ferritic Stainless Steel, *Scripta Metallurgica*, v. 17, pp.1147-1150, 1983.
- Vitek, J.M. and David, S.A. The Sigma Phase Transformation in Austenitic Stainless Steels, *Welding Research Supplement*, pp.106-111-s, 1986.
-
- Voort, G.F.V. The Metallography of Stainless Steels, *JOM*, pp. 6-11, 1989.
- Williams, R.O and Paxton, H.W. The Nature of Ageing of Binary Iron-chromium Alloys around 500°C, *Journal of The Iron and Steel Institute*, v. 185, pp. 358-374, 1957.
- Wright, R.N. Toughness of Ferritic Stainless Steels, In: Toughness of Ferritic Stainless Steels”, *ASTM, STP 706*, Ed. R.A.Lula, ASTM, 1980, pp.2-33.
- Wolff, I. M. Premachandra, K. And Cortie, M.B. Second Phase Particles in Ferritic Steels Containing 40% Chromium, *Materials Characterization*, v. 28, pp. 139-148, 1992.
- Woodyatt, L. R., Sims, C. T. and Beattie Jr., H. J. Prediction of Sigma-Type Phase Occurrence from Compositions in Austenitic Superalloys, *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, v. 236, pp. 519-527, 1966.

Zelouf S., Simkovich G. The kinetics of Sulfidation of Binary and Ternary Alloys in H₂-H₂S Gas Mixtures; In: High Temperature Metallic Corrosion of. Sulfur and its compounds, *Proceedings: The Electrochemical Society INC.*, 1970, pp. 92-104.

Zwieten, A.C. & Bulloch, J.H. The Influence of Interstitial Solute Level on the Charpy Toughness Properties of a 40% Cr-Fe Stainless Steel, *Int. J. Pres. Ves. & Piping*, v. 56, pp. 69-91, 1993.

APENDICE 1 – Cálculo do Nv

1- Determinar a porcentagem atômica

	C(12,01)	Si(28,09)	Mn(54,94)	Cr(52,00)	Ni(58,69)	Co(58,94)	Mo(95,95)	V(50,95)	Al(26,98)	Fe(55,85)	soma
N2	0,089	0,49	0,93	24,3	0,29	0,03	0	0,07	0,008	73,793	100
U2	0,16	0,56	0,67	26,21	0,29	0,02	0,1	0,07	0,009	71,911	100
U2-I	0,78	0,53	0,7	25,48	0,14	0,03	0,15	0,09	0,008	72,092	100
U2-T	0,16	0,63	1	27,7	0,13	0,03	0,11	0,09	0,008	70,142	100
U2-O	0,13	0,63	1	27,5	0,13	0,02	0,11	0,09	0	70,39	100
U2-T	0,15	0,68	0,88	26,67	0,13	0,02	0,12	0,09	0,008	71,252	100

1a- Dividir a porcentagem em peso pelo peso atômico do elemento

N2	0,00741	0,01744	0,01693	0,46731	0,00494	0,00051	0	0,00137	0,0003	1,32127	1,83748
U2	0,01332	0,01994	0,0122	0,50404	0,00494	0,00034	0,00104	0,00137	0,00033	1,28757	1,8451
U2-I	0,06495	0,01887	0,01274	0,49	0,00239	0,00051	0,00156	0,00177	0,0003	1,29081	1,88389
U2-T	0,01332	0,02243	0,0182	0,53269	0,00222	0,00051	0,00115	0,00177	0,0003	1,2559	1,84848
U2-O	0,01082	0,02243	0,0182	0,52885	0,00222	0,00034	0,00115	0,00177	0	1,26034	1,84611
U2-T	0,01249	0,02421	0,01602	0,51288	0,00222	0,00034	0,00125	0,00177	0,0003	1,27577	1,84724

1b - Determinar a porcentagem atômica do elemento

N2	0,00403	0,00949	0,00921	0,25432	0,00269	0,00028	0	0,00075	0,00016	0,71907	1
U2	0,00722	0,0108	0,00661	0,27318	0,00268	0,00018	0,00056	0,00074	0,00018	0,69784	1

U2-I	0,03447	0,01002	0,00676	0,2601	0,00127	0,00027	0,00083	0,00094	0,00016	0,68519	1
U2-T	0,00721	0,01213	0,00985	0,28818	0,0012	0,00028	0,00062	0,00096	0,00016	0,67942	1
U2-O	0,00586	0,01215	0,00986	0,28647	0,0012	0,00018	0,00062	0,00096	0	0,6827	1
U2-T	0,00676	0,0131	0,00867	0,27765	0,0012	0,00018	0,00068	0,00096	0,00016	0,69064	1

2 - calcular o consumo de carbono para formação de carbonetos - assumir que até 50% do carbono forma MC (VC)

2a - carbonetos primários

N2	O vanádio é todo consumido 0,0748at% e consome 0,0748at% de C - sobra 0,3285at%C										
U2	O vanádio é todo consumido 0,0746at% e consome 0,0746at% de C - sobra 0,6483at%C										
U2-I	O vanádio é todo consumido 0,094at% e consome 0,094at% de C - sobra 3,354at%C										
U2-T	O vanádio é todo consumido 0,0957at% e consome 0,0957at% de C - sobra 0,6260at%C										
U2-O	O vanádio é todo consumido 0,096at% e consome 0,096at% de C - sobra 0,491at%C										
U2-T	O vanádio é todo consumido 0,0957at% e consome 0,0957at% de C - sobra 0,58at%C										

C sobra
0,00329
0,00648
0,03354
0,00625
0,00491
0,0058

2b - assumir que o resto do carbono forma Cr23C6 (ou Mo2Cr21C6)

N2	todo carbono consumido consome 1,25925 de Cr - sobra 24,173at% de Cr										
U2	O Mo consome 21/2Cr e 6/2C - todo C que sobra é consumido para formar Cr23C6										
U2-I	O Mo consome 21/2Cr e 6/2C - todo C que sobra é consumido para formar Cr23C6										
U2-T	O Mo consome 21/2Cr e 6/2C - todo C que sobra é consumido para formar Cr23C6										
U2-O	O Mo consome 21/2Cr e 6/2C - todo C que sobra é consumido para formar Cr23C6										
U2-T	O Mo consome 21/2Cr e 6/2C - todo C que sobra é consumido para formar Cr23C6										

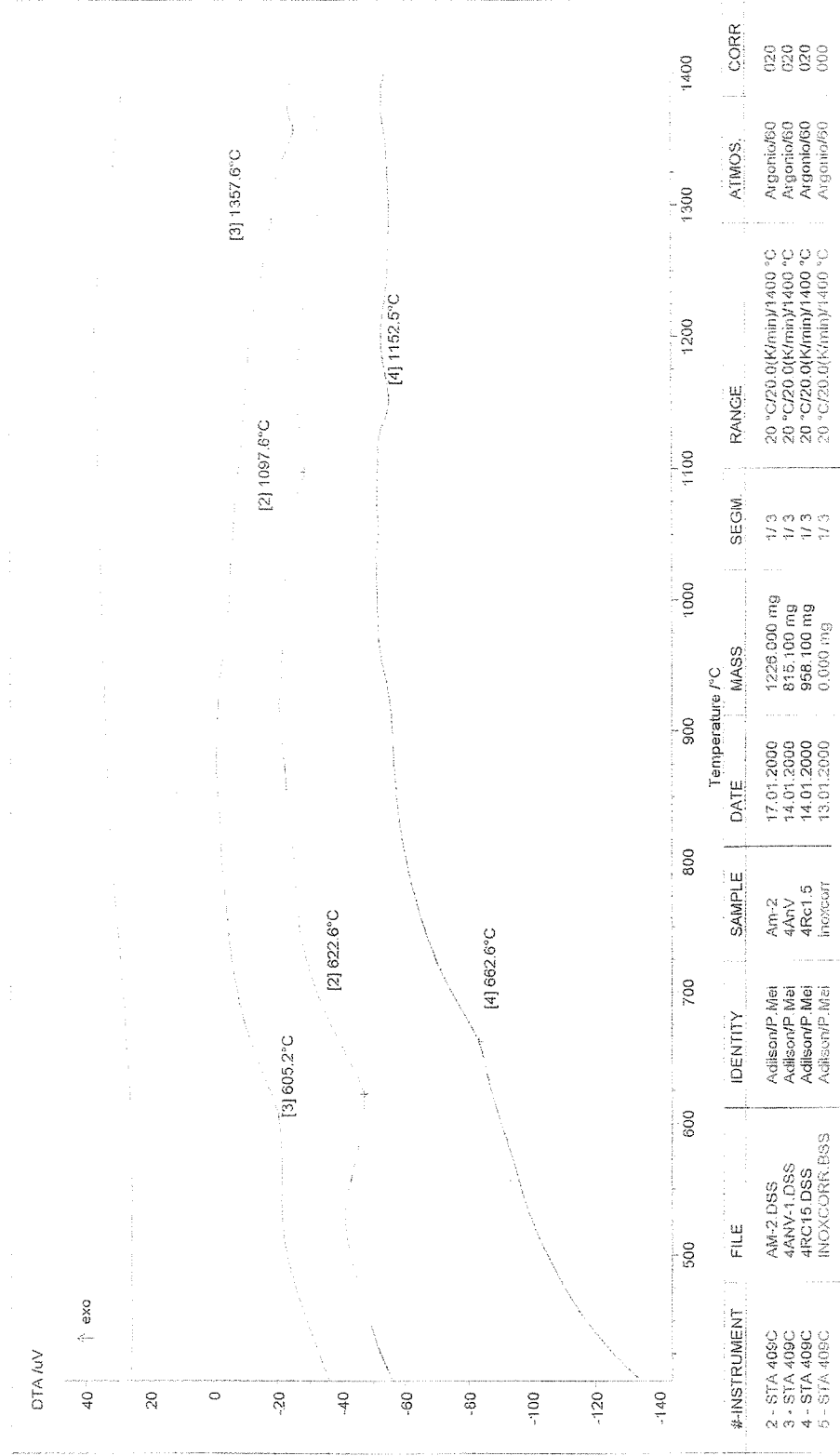
C sobra	Cr sobra	Cr sobra
		0,24173
0,00478	0,26725	0,24892
0,03105	0,25139	0,13237
0,00439	0,28167	0,26484
0,00304	0,27995	0,26828
0,00377	0,27054	0,25607

3 - Calcular o Nv

N2	Nv =Soma de mi(Nv)i	Nv
U2		2,8218
U2-I		2,8099
U2-T		2,2345
U2-O		2,8634
U2-T		2,8867
		2,8497

ANEXO 1 – CURVAS DTA das amostras da tabela 5.13

NETZSCH-Gerätebau GmbH Thermal Analysis



NETZSCH-Gerätebau GmbH Thermal Analysis

