

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGEM)

**ANÁLISE DE TUBOS DE AÇO INOXIDÁVEL FERRÍTICO ASTM A 268 GR 446  
SUBMETIDOS A TEMPERATURAS ELEVADAS E AMBIENTE COM GÁS  
SULFÍDRICO**

PAULO CESAR RIBEIRO PORTO

Dissertação para a obtenção do título de

Mestre em Engenharia

Porto Alegre (RS)

2007

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGEM)

**ANÁLISE DE TUBOS DE AÇO INOXIDÁVEL FERRÍTICO ASTM A 268 GR 446  
SUBMETIDOS A TEMPERATURAS ELEVADAS E AMBIENTE COM GÁS  
SULFÍDRICO**

Paulo César Ribeiro Porto

Engenheiro Mecânico

Trabalho realizado no Laboratório de Fundição, Departamento de Engenharia Metalúrgica da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGEM), como parte dos requisitos para exame de qualificação de mestrado em Engenharia.

Área de Concentração: Processos de Fabricação

Porto Alegre (RS)

2007

Esse trabalho foi julgado adequado como qualificação para dissertação de mestrado em Engenharia, área de concentração de Processos de Fabricação e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Jaime Alvares Spim Jr.

Co-orientador: Prof. Dr. Carlos Alexandre dos Santos

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Alexandre da Silva Rocha (PPGEM - UFRGS)

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Berenice Anina Dedavid (PUCRS)

Prof. Dr. Wilson Alexander Hormaza (Universidad de Los Andes)

Dr. Roberto Gliese (PETROBRAS)

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGEM

## AGRADECIMENTOS

Manifesto os sinceros agradecimentos as seguintes pessoas, instituições e empresas pela valiosa colaboração na execução deste trabalho:

Ao Professor Dr. Jaime Alvares Spim Jr., pela orientação e auxílio no desenvolvimento do tema.

A Petrobras, pelo apoio financeiro.

Ao Professor Dr. Carlos Alexandre dos Santos, pelas contribuições e auxílio no desenvolvimento do tema.

Aos colegas de Petrobras que contribuíram para o desenvolvimento deste estudo.

À minha esposa Zilá e meu filho Lucas, pelo apoio, companheirismo e compreensão.

À minha família, pelo apoio e incentivo.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>VIII</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>XII</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS.....</b>	<b>XIV</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>XVI</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>XVII</b>
<b>1. Introdução.....</b>	<b>1</b>
<b>2. Objetivo.....</b>	<b>3</b>
<b>3. Revisão Bibliográfica .....</b>	<b>4</b>
<b>3.1. Aços Inoxidáveis Ferríticos.....</b>	<b>4</b>
<b>3.2. Estrutura, Formação de Fases e Efeito do Carbono e Nitrogênio.....</b>	<b>7</b>
3.2.1. Estrutura Cristalina.....	7
3.2.2. Formação de Fases .....	7
3.2.3. Efeito do Carbono e do Nitrogênio.....	9
<b>3.3. Mecanismos de Endurecimento e Fragilização.....</b>	<b>11</b>
3.3.1. Endurecimento Devido a Tratamento Térmico .....	11
3.3.2. Fragilização a 475°C .....	13
3.3.3. Fase Sigma ( $\sigma$ ).....	14
3.3.4. Fragilização a Alta Temperatura e Perda da Resistência à Corrosão .....	17
3.3.5. Sensitização .....	19
3.3.6. Processo Corrosivo nos Aços Inoxidáveis Ferríticos .....	20

3.3.7. Fluência .....	22
3.3.8. Soldabilidade .....	23
<b>3.4. Histórico.....</b>	<b>24</b>
3.4.1. Histórico do Processo .....	24
3.4.2. Histórico dos Tubos.....	31
3.4.2.1. Primeira Campanha de Produção .....	31
3.4.2.1. Segunda Campanha de Produção .....	35
3.4.2.1. Terceira Campanha de Produção.....	42
3.5. Procedimento de Soldagem .....	43
<b>4. Materiais e Métodos .....</b>	<b>44</b>
4.1. Materiais Utilizados.....	44
4.2. Métodos .....	45
4.2.1. Retirada do Material para Realização de Ensaios .....	45
4.2.2. Análises Metalográficas .....	47
4.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria de Energia Dispersiva (EDS) .....	48
4.2.4. Ensaio de Dureza (Macro e Micro) .....	48
4.2.5. Ensaio de Tração (à Temperatura ambiente e a 770°C).....	49
4.2.6. Determinação da Vida Residual .....	52
4.2.7. Determinação da Espessura Mínima Resistente.....	53
<b>5. Resultados e Discussões .....</b>	<b>55</b>
5.1. Metalografias.....	55
5.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	69
5.3. Dureza e Microdureza .....	77
5.4. Ensaio de Tração a Temperatura Ambiente .....	81
5.5. Ensaio de Tração a Quente .....	84
5.6. Cálculos para Determinação da Vida Residual sob Fluência .....	85
5.7. Cálculos para Determinação da Seção Mínima Resistente .....	87
<b>6. Conclusões.....</b>	<b>91</b>
6.1. Conclusões.....	91

6.2. Proposta para Trabalhos Futuros .....	92
<b>7. Referências Bibliográficas .....</b>	<b>93</b>
<b>8. Anexos .....</b>	<b>99</b>
Anexo A – Resultado das Avaliações MEV/EDS.....	99
Anexo B – Curvas do Ensaio de Tração da Tabela 5.15.....	116

## LISTA DE FIGURAS

### Capítulo 3

Figura 3.1 - Diagrama de fase Fe-Cr [Adaptado de DEMO, 1977] .....	8
Figura 3.2 - Alterações nas reações $(\gamma+\alpha)/\alpha$ no sistema Fe-Cr através da adição de carbono e nitrogênio. Efeitos da adição do carbono (C) e efeitos da adição do nitrogênio (N) [Adaptado de DEMO, 1977] .....	10
Figura 3.3 - Influência da temperatura do tratamento térmico (têmpera) [Adaptado de DEMO, 1977] .....	12
Figura 3.4 - Formação da fase sigma [Adaptado de DEMO, 1977].....	15
Figura 3.5 - Tempos de formação de fase em função da % de Cr [Adaptado de DEMO, 1977] .....	16
Figura 3.6 - Vazios produzidos por fluência no material Inconel 625 [Adaptado de METALS HANDBOOK, 1987].....	23
Figura 3.7 - Fluxograma do processo [PETROBRAS, 2004] .....	25
Figura 3.8 - Vista interna do forno de radiação, apresentando nas laterais os tubos de troca térmica ASTM 268 Gr. 446 [PETROBRAS, 1994].....	26
Figura 3.9 - Taxas de corrosão para os diversos materiais testados na condição de processo, ou seja, H <sub>2</sub> S e temperaturas elevadas [FOFANO, 1996].....	28
Figura 3.10 - Vista da fixação superior dos tubos do forno onde aparecem os tirantes que são fixados ao suporte de mola na parte superior [PETROBRAS, 1994] .....	30
Figura 3.11 - Vista externa do forno sem o refratário e tampas, onde pode ser visualizada a fixação inferior dos tubos [PETROBRAS, 1994] .....	31
Figura 3.12 - Deformação nos tubos do forno [PETROBRAS, 1994].....	32
Figura 3.13 - Vista esquemática frontal e lateral do feixe [GUIMARÃES, 2002a].....	34
Figura 3.14 - Locais demonstrativos de tensões [GUIMARÃES, 2002a].....	35

Figura 3.15 - Tubos cortados sem hidrojateamento e com hidrojateamento respectivamente apresentado depósito escuro e aderente mesmo após hidrojateamento .....	38
Figura 3.16 - Seção longitudinal contendo trinca [SOUZA, 1998a] .....	40
Figura 3.17 - Foto da ponta da trinca [SOUZA, 1998a].....	40
Figura 3.18 - Trinca detectada na região da solda tubo com depósito externo .....	42
Figura 3.19 - Trinca detectada na região da solda.....	43

## Capítulo 4

Figura 4.1 - Esboço dos cortes efetuados para retirada de corpos de prova para a realização dos ensaios .....	46
Figura 4.2 - Esboço da região soldada do tubo .....	47
Figura 4.3 - Corpo de prova para o ensaio de tração à temperatura ambiente .....	50
Figura 4.4 - Corpo de prova para o ensaio de tração a quente (770°C) .....	51
Figura 4.5 - Detalhe da fixação do corpo de prova para realização do ensaio de tração a quente (770°C) .....	51
Figura 4.6 - Máquina MTS 810, utilizada na realização de ensaio de tração a quente (770°C) .....	52

## Capítulo 5

Figura 5.1 - Tubo novo material base, aumento 50 X. Ataque 45g KOH em 60 ml de água ..	56
Figura 5.2 - Tubo novo, aumento 200 X. Ataque 45g KOH em 60 ml de água.....	56
Figura 5.3 - Tubo usado cortado a 5 m de altura, região próxima à solda (10 mm a partir da extremidade do cordão de solda), aumento de 50 X. Ataque 45g KOH em 60 ml de água.....	57
Figura 5.4 - Tubo usado cortado a 10 m de altura, aumento de 50 X. Ataque 10g KOH em 100 ml de água .....	58

Figura 5.5 - Tubo usado cortado a 10 m de altura, aumento de 100 X. Ataque 10g KOH em 100 ml de água.....	59
Figura 5.6 - Tubo usado cortado a 10 m de altura, aumento 200 X. Ataque 10g KOH em 100 ml de água .....	59
Figura 5.7 - Tubo novo, região próxima à solda (6 mm a partir da extremidade do cordão de solda), aumento de 100 X. Ataque 45g KOH em 60 ml de água .....	60
Figura 5.8 - Região de interface solda vs metal tubo novo, aumento de 100 X. Ataque 45g KOH em 60 ml de água .....	61
Figura 5.9 - Tubo usado cortado a 5 m de altura, região próxima à solda (10 mm a partir da extremidade do cordão de solda), aumento 100 X. Ataque 45g KOH em 60 ml de água.....	62
Figura 5.10 - Tubo usado cortado a 5 m de altura, região próxima à solda (10 mm a partir da extremidade do cordão de solda), aumento 200 X. Ataque 45g KOH em 60 ml de água.....	63
Figura 5.11 - Região de interface solda / metal tubo usado, amostra retirada a 5 m de altura, aumento de 100 X. Ataque 45g KOH em 60 ml de água .....	64
Figura 5.12 - Região interna do tubo usado, amostra retirada na altura de 10 metros, visualização de aproximadamente 0,1 mm de parede do tubo, aumento de 200 X. Ataque 45g KOH em 60 ml de água .....	66
Figura 5.13 - Região interna do tubo usado, amostra retirada na altura de 10 metros, visualização de aproximadamente 0,5 mm de parede do tubo, aumento de 200 X. Ataque 45g KOH em 60 ml de água .....	67
Figura 5.14 - Região interna do tubo usado, amostra retirada na altura de 10 metros, visualização de aproximadamente 1,2 mm de parede do tubo, aumento de 200 X. Ataque 45g KOH em 60 ml de água .....	68
Figura 5.15 - Amostra retirada de um tubo usado, da face voltada para chama a 4 m de altura, aumento de 4.000 X. Ataque 45g KOH em 60 ml de água. BSE.....	70
Figura 5.16 - Amostra retirada de um tubo usado, da face voltada para chama a 10 m de altura, aumento de 4000 X. Ataque 45g KOH em 60 ml de água. BSE.....	71
Figura 5.17 - Amostra retirada de um tubo usado a 10 m de altura na face voltada para a chama, aumento de 16.000 X. Ataque 45g KOH em 60 ml de água. SE .....	72
Figura 5.18 - Amostra retirada de um tubo usado a 4 metros de altura na face voltada para a chama, aumento de 16.000 X. Ataque 45g KOH em 60 ml de água. SE .....	72
Figura 5.19 - Amostra retirada de um tubo usado a 10 m de altura na face voltada para chama, aumento de 16.000 X. Ataque 45g KOH em 60 ml de água. BSE.....	73
Figura 5.20 - Amostras retiradas de um tubo usado a 10 m, na face voltada para chama, aumento de 16.000 X. Ataque 45g KOH em 60 ml de água. SE .....	74

- Figura 5.21 - Amostras retiradas de um tubo usado a 4 m, na face voltada para chama, aumento 4.000 X. Ataque 45g KOH em 60 ml de água. BSE..... 75
- Figura 5.22 - Amostras retiradas de um tubo usado a 3 m, na face voltada para chama, aumento 4.000 X. Ataque 45g KOH em 60 ml de água. BSE..... 75

## LISTA DE TABELAS

### Capítulo 3

Tabela 3.1 - Composição química dos aços inoxidáveis ferríticos da 1ª geração [Adaptado de BEDDOES, 1999] .....	6
Tabela 3.2 - Composição química dos aços inoxidáveis ferríticos da 2ª geração [Adaptado de BEDDOES, 1999] .....	6
Tabela 3.3 - Composição química dos aços inoxidáveis ferríticos da 3ª geração [Adaptado de BEDDOES, 1999] .....	7
Tabela 3.4 - Composição química do gás do processo, % em volume [Adaptado de RAMOS, 1985] .....	29
Tabela 3.5 - Composição Química do gás da Tabela 3.4, % em volume [Adaptado de RAMOS, 1985].....	29
Tabela 3.6 - Composição química do primeiro conjunto de tubos (% em peso) [SANDVIK, 1984] .....	32
Tabela 3.7 - Composição química especificada para tubos 446 (% em peso) [GUIMARÃES, 2002a] .....	36
Tabela 3.8 - Análise dos resultados obtidos nos ensaios de fluência [SOUZA, 1998b].....	37
Tabela 3.9 - Temperaturas medidas no feixe tubular 04 do forno da Petrobrás [GUIMARÃES, 2002a] .....	39
Tabela 3.10 - Valores encontrados de microdureza na seção do tubo indicada na Figura 3.15 [SOUZA, 1998a] .....	41

## Capítulo 4

Tabela 4.1 - Composição química do material ASTM A 268 TP 446 (% em peso).....	45
Tabela 4.2 - Tabela de dimensionamento dos corpos de prova para o ensaio de tração à temperatura ambiente .....	50

## Capítulo 5

Tabela 5.1 - Composição química parcial dos pontos A, B, C, D, E, F, G, H, I, J e K, valores obtidos por EDS (% em peso) .....	76
Tabela 5.2 - Medições de dureza em tubos novos .....	78
Tabela 5.3 - Medições de dureza em tubos usados .....	78
Tabela 5.4 - Medições de microdureza em tubos usados.....	79
Tabela 5.5 - Medições de dureza metal base vs metal de adição (solda) tubos novos .....	80
Tabela 5.6 - Medições de dureza metal base vs metal de adição (solda) tubos usados .....	80
Tabela 5.7 - Resultado de ensaio de tração utilizando amostra de corpos de prova de tubos novos e usados, utilizando corpos de prova “Y” dimensionados conforme a Tabela 4.2.....	82
Tabela 5.8 - Ensaio de tração a temperatura ambiente utilizando corpos de prova com dimensões “X” de acordo com a Tabela 4.2.....	83
Tabela 5.9 - Resultado de ensaio de tração a quente em tubos usados .....	84

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Petrosix - Processo patenteado pela Petrobras, para extração e industrialização do xisto

A1 - Área da secção resistente do tubo novo

A2 - Área da secção resistente do tubo usado

AISI - American Iron and Steel Institute

AOD - Argon-Oxygen Decarburization

API - American Petroleum Institute

ASTM - American Society for Testing Materials

BSE - Backscattering Electrons

CCC - Rede Cúbica de Corpo Centrado

CFC - Rede Cúbica de Face Centrada

$\delta_{\sigma}$  - Espessura requerida

$\delta_{CA}$  - Sobre espessura de corrosão

$\delta_{min}$  - Espessura mínima requerida

de - Diâmetro externo do tubo

di - Diâmetro interno do tubo

$D_i^*$  - Diâmetro interno do tubo sem sobre espessura de corrosão

$D_o$  - Diâmetro externo do tubo

EDS - Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

F - Força

Fase  $\alpha$  - Ferrita

Fase  $\gamma$  - Austenita

Fase  $\sigma$  - Fase sigma

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

$P_{el}$  - Pressão máxima que os tubos podem atingir em curtos espaços de tempo

$P_r$  - Pressão máxima operação

R.L. - Vida residual do material exposto às condições de serviço

$\sigma_{el}$  - Tensão limite de elasticidade na temperatura de projeto

$\sigma_r$  - Tensão de ruptura na temperatura de projeto

$\Sigma$  - Tensão

SE - Secondary Electrons

$t_r$  - Tempo de ruptura da amostra retirada do material usado, valor obtido no ensaio de fluência (h)

$t_{r^*}$  - Tempo de ruptura da amostra retirada do material novo, valor obtido no ensaio de fluência (h)

$T_{rs}$  - Vida operacional da peça exposta ao serviço em horas (h)

$T_s$  - Atual vida em serviço em horas (h)

VOD - Vacuum-Oxygen Decarburization

ZTA - Zona Termicamente Afetada

## RESUMO

A Petrobras desenvolveu em São Mateus do Sul uma unidade para processamento do Xisto, a partir da qual são produzidos óleos, gases, nafta, etc. Esta planta possui uma série de equipamentos especialmente projetados para esta aplicação, sendo um dos mais críticos, do ponto de vista de confiabilidade, o forno de radiação, que utiliza tubos de troca térmica confeccionados em aço inoxidável ferrítico ASTM A 268 Gr. 446. Este estudo tem como objetivo avaliar o nível de degradação destes tubos, através da verificação das alterações ocorridas na matriz metálica e em algumas das propriedades mecânicas do material, devido à exposição a temperaturas próximas a 800°C e a um ambiente contendo gás sulfídrico (H<sub>2</sub>S). Objetiva-se também definir um possível limite de utilização dos tubos, evitando, desta forma, paradas de produção ocasionadas por ruptura dos tubos em operação.

Foram estudadas amostras tubos de novos e usados, com o auxílio de microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia por energia dispersiva de raios X, ensaios de dureza e microdureza, e ensaios de tração à temperatura ambiente e à temperatura de 770°C. Observou-se, que nos tubos novos a matriz apresentava-se totalmente ferrítica, já nos tubos usados, a matriz permanecia predominantemente ferrítica, porém, com precipitação de fases sigma e carbonetos de cromo nos contornos de grãos. Pôde-se observar também a corrosão interna no material, que se iniciava nas fases localizadas nos contornos de grãos e após passava a corroer o restante da matriz, reduzindo desta forma a seção metálica resistente. Verificou-se nos tubos usados, um aumento de dureza e redução da resistência à tração a temperatura ambiente, alterações estas, que são diretamente influenciadas pela precipitação de fases sigma e carbonetos. Em função dos resultados obtidos no ensaio de tração realizado a 770°C, foi possível definir-se um limite para utilização dos tubos do forno, atribuindo este limite a uma espessura mínima capaz de resistir aos esforços existentes.

Concluiu-se que somente a precipitação das fases sigma e carbonetos no material analisado não seriam suficientes para provocar a ruptura do material em operação. Atribuiu-se então, como principal causa de deterioração o processo corrosivo que o material está submetido, reduzindo de forma considerável sua secção resistente e promovendo a falha do componente.

## ABSTRACT

The Petrobras developed in São Mateus do Sul a manufacturing unit to process Shale where oil, gas, naphtha, etc., are produced. This plant has a large number of equipments specially designed to this application. The most critical equipment by the point of view of reliability is the radiation furnace, which uses exchange thermic tubes made by ferritic stainless steel ASTM A 268 Gr. 446. The first objective of this study is to evaluate the degradation in these tubes, verifying the modifications in the metallic matrix and in some mechanical properties due to the exposure at high temperatures close to 800°C and a hydrogen sulfide gas environment (H<sub>2</sub>S). A second objective is to correlate the results to establish a possible residual live to these tubes, avoiding failure and rupture in operation.

Samples of new and used tubes were studied, using optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), hardness and micro hardness test, tensile tests at the room temperature and at 770°C. It was observed, that in the new tubes the matrix was totally ferritic, and in the used tubes the matrix remain predominantly ferritic, but with sigma phase and chromium carbide around the grains. It was observed corrosion, which has begun in the area around the grains and after that passed to corrode the remaining matrix, reducing the metallic resistance section. It was verified in the used tubes higher hardness and lower strength at room temperature, changes that were influenced directly by sigma phase and chromium carbide precipitation. After analysis that were obtained from tensile tests carried out at 770°C, for used tubes, it was defined a minimum thickness resistant.

It was concluded that just the sigma phase and chromium carbide precipitation, were not sufficient to cause the rupture of the tubes during operation. The main reason to cause fails in these tubes is the corrosive process the tubes were submitted, reducing substantially the resistant section.

## 1 – Introdução

As empresas de energia buscam, de um modo geral, desenvolver fontes alternativas para geração de energia. A Petrobras desenvolveu em São Mateus do Sul uma unidade para processamento do xisto, onde são produzidos óleos, gases, nafta, enxofre e outros subprodutos.

Para que a unidade de processamento do xisto se tornasse economicamente viável, fez-se necessário aumentar a capacidade de processamento em relação à inicialmente projetada. Foi então necessário redimensionar a planta, otimizar o processo e projetar novos equipamentos. Durante o redimensionamento da planta, foi projetado um forno com objetivo de reaquecer uma parte do gás proveniente do processo, elevando-se sua temperatura de 320°C para aproximadamente 600°C, antes de introduzi-lo novamente no início do ciclo, melhorando, desta forma, seu rendimento. O gás de processo apresenta como constituintes o vapor d'água, gás sulfídrico (H<sub>2</sub>S), nitrogênio (N<sub>2</sub>), hidrogênio (H<sub>2</sub>), metano (CH<sub>4</sub>), oxigênio (O<sub>2</sub>) e monóxido de carbono (CO), sendo o componente mais crítico, do ponto de vista de corrosão, o gás sulfídrico.

O forno foi projetado e construído na forma de paralelepípedo, onde a câmara de radiação é composta por 12 (doze) queimadores verticais de teto, instalados em linha na parte central e oito feixes de trinta tubos, com quinze metros de comprimento cada, instalados nas laterais do forno e dispostos verticalmente. Antes da escolha definitiva do material para os tubos do forno trocador de calor, foram realizados estudos e testes pelo CENPES (Centro de Pesquisa da Petrobras). O CENPES projetou um forno piloto para a realização dos testes, onde foram simuladas as condições do processo, com temperaturas superiores a 800°C e um ambiente com gás sulfídrico. Foram testados materiais como os aços inoxidáveis austeníticos ASTM A 304 e 321, o aço inoxidável martensítico ASTM A 410, o aço inoxidável ferrítico ASTM A 268 GR 446, dentre outros, tendo sido escolhido o aço inoxidável ferrítico ASTM A 268 GR 446 em função do melhor desempenho obtido nos testes.

Durante a produção em escala industrial, contando com os equipamentos adequadamente dimensionados para tal, a planta parou diversas vezes por problemas relacionados a rompimento em alguns tubos no forno, que além de causar problemas operacionais e financeiros, também prejudicava a confiabilidade da planta, pois este rompimento acelera a deterioração de alguns equipamentos integrantes do processo produtivo. O rompimento dos tubos foi inicialmente associado ao processo de fluência do material, fluência esta que deveria ser minimizada em função do projeto do equipamento que apresentava um sistema de suportação por molas. Porém, o que se observou ao longo das campanhas foi a deformação seguida da ruptura dos tubos.

Muitas tentativas foram feitas para melhorar a confiabilidade do equipamento e prolongar a campanha do forno. Alguns procedimentos colocados em prática melhoraram de forma significativa o desempenho do componente, conferindo maior tempo de produção ao forno. Uma delas foi a alteração no método de soldagem dos tubos aos coletores, outra foi o controle do resfriamento do forno durante as paradas para manutenção.

Este trabalho visa avaliar o nível de degradação e o tempo de vida útil dos tubos do forno de radiação da unidade de processamento de xisto da Petrobras.

## 2 – Objetivos

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar o comportamento, do ponto de vista da degradação, dos tubos de aço inoxidável ferrítico ASTM A 268 Gr. 446, utilizados em um dos fornos da unidade de processamento do xisto, pertencente à Petrobras. Foram examinadas e testadas amostras de tubos novos e usados com o emprego de microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia por energia dispersiva, efetuadas medições de dureza e microdureza e realizado teste de tração à temperatura ambiente e à temperatura de 770°C. Para alcançar o objetivo geral, foi necessário, também, avaliar os seguintes aspectos:

- A influência do procedimento de soldagem aplicado na precipitação de fases;
- A influência da precipitação de fases nas propriedades mecânicas de tubos novos e usados;
- Alterações nas propriedades mecânicas do material quando comparado ao material novo;
- Mecanismos de degradação verificados;
- Limite de utilização ou vida útil, em função dos ensaios realizados e dados obtidos, para estabelecimento do tempo de vida útil dos tubos.

### **3 – Revisão Bibliográfica**

#### **3.1 - Aços Inoxidáveis Ferríticos**

Harry Brealy foi o primeiro a reconhecer a superior resistência à corrosão de uma liga de ferro contendo cromo. Utilizou esta propriedade na fabricação de facas com uma liga de ferro e 12,8 % de cromo. Bearly, em 1912, usou o tratamento térmico para endurecer a liga e esta técnica foi utilizada, inicialmente, com o objetivo de prevenir a erosão e eliminar o perigo de travamento dos tambores de rifles. Mais tarde, ele deu a essas ligas ferríticas o nome de aços inoxidáveis. O nome de aço inoxidável também foi dado às ligas austeníticas Fe-Cr-Ni, que foram desenvolvidas na Alemanha por Strauss. Os avanços nas técnicas de produção e fabricação propiciaram a fabricação, em larga escala, dos aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos, desenvolvidos especialmente para plantas de amônia e ácido nítrico na Inglaterra, Estados Unidos e Alemanha durante os anos de 1925 a 1935. [UHLIG, 1948].

Os aços inoxidáveis ferríticos são ligas formadas basicamente por ferro e cromo, utilizando-se, para estabilizar a ferrita, teores de cromo na faixa de 12 a 30 %. Estas ligas possuem, ainda, outros elementos como Mo, Si, Al, etc., apresentando estrutura cristalina cúbica de corpo centrada em todas as faixas de temperaturas, sendo então, estes aços, denominados de aços inoxidáveis ferríticos [KUZUCU, 1998][GUIMARÃES, 2004].

Embora 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, a baixa ductilidade quando comparados aos aços austeníticos, susceptibilidade à fragilização, sensibilidade ao entalhe e baixa soldabilidade. Contudo, os aços inoxidáveis ferríticos exibem alta resistência ao trincamento sob tensão e excelente resistência à corrosão e oxidação. Isto, aliado aos aumentos no preço do níquel, fez com que o interesse e o estudo dos aços inoxidáveis ferríticos crescesse a partir dos anos 60, resultando no desenvolvimento de ligas de boa soldabilidade e facilidade de fabricação [DEMO, 1977].

A resistência à corrosão geralmente é mais alta quando comparada à dos aços inoxidáveis martensíticos, porém mais baixa quando comparada aos aços inoxidáveis

austeníticos. Eles, teoricamente, não são endurecíveis por têmpera como os aços inoxidáveis martensíticos, não sendo usados frequentemente em condições que requeiram resistência ao desgaste, pois podem sofrer maior desgaste quando comparados aos outros aços inoxidáveis. De qualquer modo, um pequeno endurecimento é observado quando temperados e também uma melhora na resistência ao desgaste pode ser obtida reforçando o material com fases mais duras [KUZUCU, 1998].

O volume de produção dos aços inoxidáveis austeníticos era bem maior em relação aos ferríticos até a década de 70, mas com o desenvolvimento dos novos processos voltados ao aprimoramento nas técnicas de fusão e refino, com processos como VOD (Vacuum-Oxygen Decarburization) e AOD (Argon-Oxygen Decarburization), foi possível obter ligas com melhores propriedades mecânicas, melhorando propriedades como tenacidade e a ductilidade, através da redução e controle dos teores de carbono e nitrogênio contidos na liga [GUIMARÃES, 2002].

A indústria automobilística, no início, foi responsável por grande parte do consumo dos aços inoxidáveis ferríticos, utilizando este material na confecção dos sistemas de exaustão e escapamento dos automóveis. Assim, os aços inoxidáveis ferríticos são aplicados onde os aços inoxidáveis austeníticos são inviáveis economicamente, ou nos casos onde os altos teores de cromo são necessários do ponto de vista de resistência à corrosão. Os aços inoxidáveis ferríticos são classificados em três grupos, relativos a seu período de desenvolvimento.

A primeira geração apresenta os aços com teores de carbono relativamente altos, devido à dificuldade inicial de redução no teor deste elemento. A Tabela 3.1 mostra a composição química destes aços. Os aços deste grupo são, em sua maior parte, ferríticos, porém podem conter austenita em temperaturas elevadas, dependendo da presença de outros elementos, principalmente o carbono. Nestas condições, quando resfriados rapidamente, podem formar martensita, criando pontos duros, conferindo, desta forma, fragilidade ao material [BEDDOES, 1999].

Tabela 3.1 - Composição química dos aços inoxidáveis ferríticos da 1ª geração [Adaptado de BEDDOES, 1999].

UNS Nº.	Tipo AISI	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 máx.	0,06P;0,15 mín. S
S43023	430Fse	0,12	16-18	-	0,15 mín. Se
S43400	434	0,12	16-18	0,75-1,25	-
S43600	436	0,12	16-18	0,75-1,25	Nb+Ta=5x%C mín.
S44200	442	0,20	18-23	-	-
S44600	446	0,20	23-27	-	-

Obs. Valores indicados de forma simples, sem faixa, referem-se a valores típicos encontrados, devendo ser considerados como teores mínimos.

A composição da segunda geração de aços inoxidáveis ferríticos é mostrada na Tabela 3.2. Os baixos níveis de nitrogênio e carbono são obtidos pelo processo AOD (Argon Oxygen Decarbuzation), que permitiram reduzir o teor de cromo a níveis mais baixos, conferindo, ainda, resistência à corrosão [BEDDOES, 1999].

Tabela 3.2 - Composição química dos aços inoxidáveis ferríticos da 2ª geração [Adaptado de BEDDOES, 1999].

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

A terceira geração, também chamada de superferríticos, apresenta aços que são sempre ferríticos devido ao seu alto teor de cromo, conforme apresentado na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Composição química dos aços inoxidáveis ferríticos da 3ª geração [Adaptado de BEDDOES, 1999].

UNS N°.	Tipo AISI	Composição química (% em peso)				
		< C	< Cr	< Mo	< Ni	Outros (máx)
S44626	26-1 Ti	0,02	26	1,0	0,25	0,5 Ti
S44400	444	0,02	18	2,0	0,4	0,5 Ti
S44635	Nu Monit	0,02	25	4,0	4,0	0,5 Ti
S44660	Sea Cure	0,02	27,5	3,4	1,7	0,5 Ti
S44726	E-Brite 26-1	0,002	26	1,0	0,1	0,1 Nb
S44800	Al 29-4-2	0,005	29	4,0	2,0	-

### 3.2 – Estrutura, Formação de Fases e Efeito do Carbono e Nitrogênio

#### 3.2.1 – Estrutura Cristalina

Em teoria, os aços inoxidáveis ferríticos são estruturalmente simples, pois apresentam estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC) em todas as temperaturas, e na temperatura ambiente, consistem em uma solução sólida de ferro e cromo. A liga contém muito pouco carbono dissolvido, sendo que a maioria do carbono presente aparece na forma de precipitados finos de carbonetos de cromo. A liga é essencialmente ferrítica até o ponto de fusão [GUIMARÃES, 2004].

#### 3.2.2 – Formação de Fases

O cromo é um elemento estabilizador da ferrita, o que estende o campo da fase ferrita ( $\alpha$ ) e diminui ou até mesmo elimina o campo da fase austenita ( $\gamma$ ), o chamado *loop* austenítico, que vai da temperatura de 840 a 1400°C. Conforme mostrado na Figura 3.1, a transformação da fase  $\gamma$  para a fase  $\alpha$  ocorre em torno de 910°C para 0 % de cromo. À medida que o percentual de cromo aumenta para 8%, a temperatura da transição do *loop*

austenítico cai para aproximadamente 850°C e, após, com o aumento do percentual de cromo, esta temperatura aumenta rapidamente para 1000°C com 13% de Cr. Verifica-se, a partir da Figura 3.1, que nesta condição, para teores de cromo de até 13%, existe a transformação de fase  $\alpha$  para a fase  $\gamma$ , podendo, neste caso, dependendo da velocidade de resfriamento, a fase  $\gamma$  permanecer também na temperatura ambiente [DEMO, 1977].

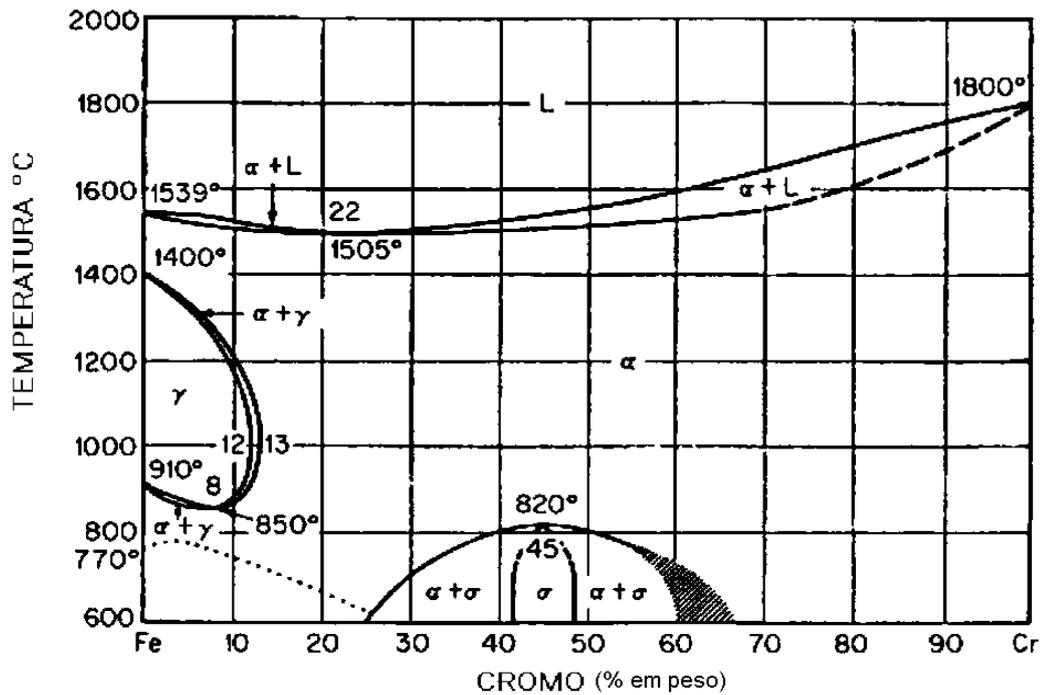


Figura 3.1 - Diagrama de fase Fe-Cr [Adaptado de DEMO, 1977].

A transformação de  $\gamma$  para  $\alpha$  ocorre a aproximadamente 1400°C para o ferro puro e cai com o aumento do Cr para aproximadamente 1000°C para 12 % de Cr. Neste ponto, as curvas de temperatura superior e inferior juntam-se e se fecham para formar o loop austenítico. Acima de 13% de Cr a transformação para a fase  $\gamma$  não é mais possível e a liga deve permanecer ferrítica ou CCC em todo o intervalo de temperatura desde o ponto de fusão da liga até a temperatura ambiente.

Entre o loop austenítico, campo da fase  $\gamma$ , e o campo da fase  $\alpha$  existe uma estreita região de transição, onde haverá a presença das duas fases, ferrita ( $\alpha$ ) + austenita ( $\gamma$ ) e, dependendo da velocidade de resfriamento, esta situação pode permanecer na temperatura ambiente, ou seja, para velocidades rápidas de resfriamento. Esta condição pode ser observada na Figura 3.1 entre 12 e 13 % de cromo (Cr), onde se verifica o campo bifásico  $\alpha + \gamma$  [DEMO, 1977].

### 3.2.3 – Efeito do Carbono e do Nitrogênio

A localização do loop austenítico ( $\gamma$ ) no diagrama de fase Fe-Cr foi cuidadosamente estudado por Baerckleem, Fischer e Lorenz para determinar o efeito do carbono e do nitrogênio na formação da austenita, sendo estes dois elementos austenitizantes. No estudo de Baerckleem, adicionando elementos austenitizantes, particularmente o carbono (C) e o nitrogênio (N), dois efeitos foram observados. Primeiro, foi observada uma expansão do campo das duas fases  $\alpha + \gamma$  para um nível mais alto de cromo (Cr); e, segundo, o deslocamento da extensão máxima do campo  $\alpha + \gamma$  para temperaturas mais elevadas, conforme pode ser observado nas Figuras 3.2a e 3.2b. Por exemplo, conforme pode ser visto na Figura 3.2a com 0,013% de carbono e 0,015% de nitrogênio altera-se o valor da extensão máxima do campo  $\alpha + \gamma$  de 11,5% para 17% de cromo, enquanto 0,04% de carbono e 0,03% de nitrogênio alteram a máxima extensão para 21% o teor de cromo. Continuando aumentando o teor de carbono, por exemplo, para 0,19 % de C pode ser observada uma expansão no loop para 26 % de cromo, deslocando também o ponto de maior temperatura relativo ao maior teor de cromo, passando de 1075°C para aproximadamente 1300°C [DEMO, 1977].

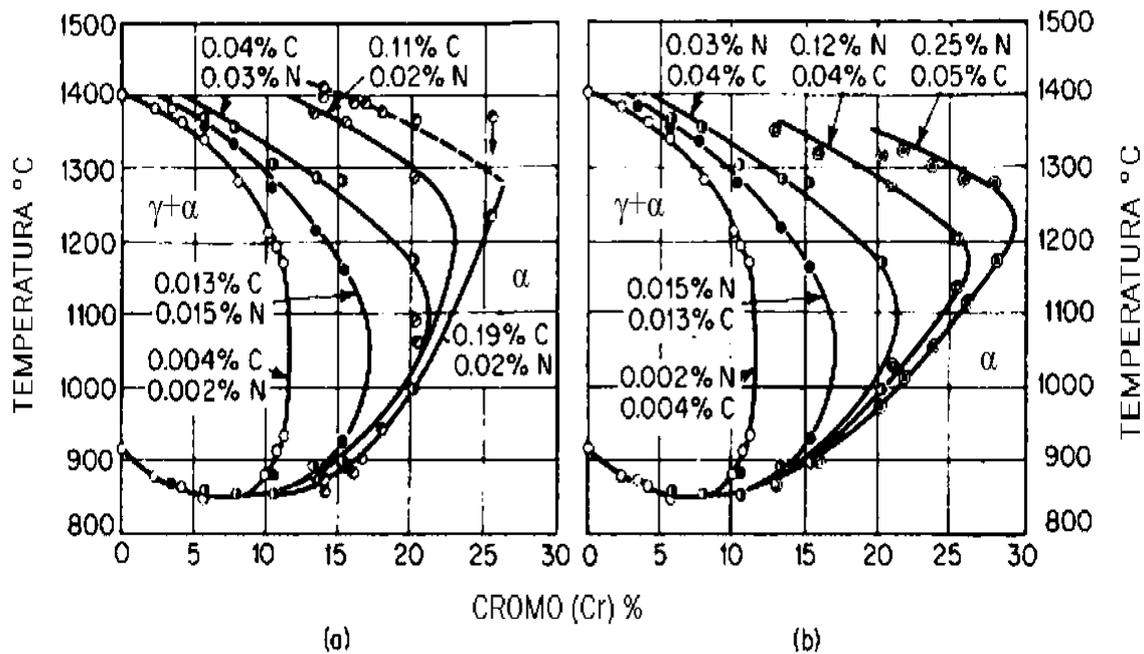


Figura 3.2 - Alterações nas reações  $(\gamma+\alpha)/\alpha$  no sistema Fe-Cr através da adição de carbono e nitrogênio, (a) efeitos da adição do carbono e (b) efeitos da adição do nitrogênio [Adaptado de DEMO, 1977].

A Figura 3.2b mostra que o nitrogênio tem um efeito similar ao carbono, expandindo também o campo das duas fases  $\alpha + \gamma$  para teores maiores de cromo. Por exemplo, pode ser observado na Figura 3.2b, onde numa liga contendo 0,25% de nitrogênio o campo bifásico  $\alpha + \gamma$  é alterado de 11,5% para 28% de cromo e a maior temperatura, em função do ponto de maior teor de cromo, que era de 1075°C, passou para aproximadamente 1250°C. Além do efeito de estender o campo das duas fases  $\alpha + \gamma$ , o carbono, devido à sua baixa solubilidade na matriz ferrítica, é rejeitado da solução sólida e acaba por formar carbonetos complexos, tais como  $(Cr, Fe)_7C_3$  e  $(Cr, Fe)_{23}C_6$ , os quais precipitam-se, predominantemente, nos contornos de grãos. Numa liga contendo um percentual de carbono superior a 0,01%, quando aquecida a temperaturas entre 1100 e 1200°C, o carbono não é mantido na solução mesmo com resfriamento rápido, formando carbonetos e afetando desta forma as propriedades mecânicas da liga [DEMO, 1977].

### 3.3 – Mecanismos de Endurecimento e Fragilização

Os aços inoxidáveis ferríticos, com teores de cromo acima de 13%, caracterizam-se pela ausência da transformação  $\alpha \rightarrow \gamma$ , mesmo em altas temperaturas, e conseqüentemente a ausência de endurecimento pela transformação  $\gamma \rightarrow$  martensita. Porém, para teores de cromo abaixo de 13 %, o material pode apresentar uma estrutura duplex, ou seja, além de estrutura ferrítica ( $\alpha$ ), apresentar também estrutura austenítica ( $\gamma$ ), podendo então neste caso, as ligas com teores de cromo abaixo de 13%, possibilitarem a transformação  $\gamma \rightarrow$  martensita, obtendo-se desta forma, o aumento de dureza e resistência à tração.

Em função do teor de carbono e do nitrogênio, as ligas de Fe-Cr também podem apresentar uma estrutura duplex (ferrita + austenita). Portanto, para os aços inoxidáveis ferríticos, o endurecimento será tanto maior quanto for o teor de elementos intersticiais (C e N), ou menor em função do aumento do teor de cromo, caracterizando, assim, a mudança de fase de  $\alpha \rightarrow \gamma$ , como pode ser observado nas Figuras 3.1 e 3.2 (a e b) [DEMO, 1977].

Para os aços inoxidáveis ferríticos, outra forma de se aumentar a dureza e a resistência à tração é através da adição de elementos de liga como o Níobio (Nb), Titânio (Ti) e Vanádio (V). A adição destes elementos visa reforçar as fases presentes, promovendo a formação de carbonetos e o endurecimento do material como um todo. Contudo, nos aços inoxidáveis ferríticos, com a precipitação de fases mais duras, também ocorre o aumento da fragilização do material a temperatura ambiente [KUZUKU; AKSOY, 1997].

#### 3.3.1 – Endurecimento Devido à Tratamento Térmico

Embora os aços inoxidáveis ferríticos não sejam usualmente tratados termicamente para que seja aumentada a sua dureza, as ligas de Fe-Cr, ao serem aquecidas a temperaturas superiores a 400°C, sofrem aumento de resistência à tração e endurecimento [USTINOVSHIKOV, 1997]. Em geral, os mecanismos de aumento de dureza e resistência que ocorrem não são desejados, pois promovem a fragilização das ligas e fazem com que haja perda de ductilidade e resistência à temperatura ambiente, devido à formação de fases mais

duras e mais frágeis, como por exemplo, a formação da fase sigma ou a fragilização a 475°C. A influência da temperatura do tratamento térmico (têmpera) pode ser visto na Figura 3.3, que apresenta o tratamento de dois aços ferríticos (tipos 446 e 430) e um aço inoxidável martensítico (tipo 410). A dureza, nos aços inoxidáveis ferríticos, varia muito pouco em função da temperatura de tratamento térmico. O fato de haver um pequeno aumento de dureza é em função dos teores de cromo (Cr), carbono (C) e do nitrogênio (N) contidos na liga, sendo que o C e o N aumentam o campo da fase austenítica ( $\gamma$ ), possibilitando a transformação da fase  $\gamma$  para martensita, responsável pelo endurecimento e o aumento de resistência à tração e o cromo irá formar pequenos carbonetos de cromo, também aumentando a dureza e a resistência à tração do material [DEMO, 1977].

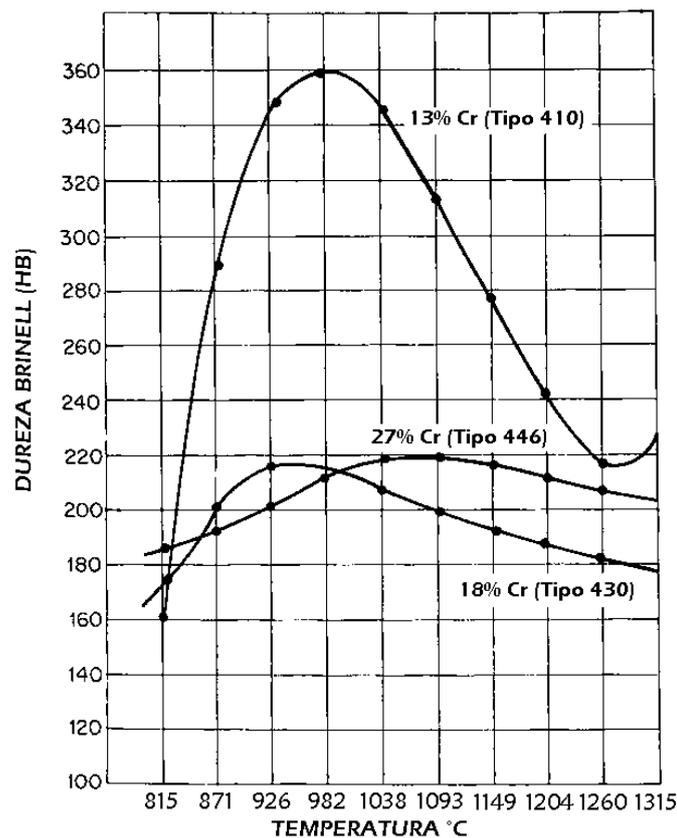


Figura 3.3 - Influência da temperatura do tratamento térmico (têmpera) [Adaptado de DEMO, 1977].

### 3.3.2 – Fragilização a 475°C

Ligas Fe-Cr contendo de 13 a 70% de cromo, mantidas por tempo prolongado a uma faixa de temperatura entre 400 e 540°C, são susceptíveis à perda de ductilidade e aumento de dureza, deixando o material mais frágil. A este fenômeno que ocorre com o material, mais rapidamente à temperatura próxima de 475°C, dá-se o nome de fragilização a 475°C [DEMO, 1977] [CORTIE, 1995].

Foi proposto por Cahn e assumido por Ustinovshikov em seu estudo, onde avaliou a morfologia das ligas de Fe-Cr, que a fragilização a 475 °C é causada por uma decomposição do material, resultando em uma ultrafina camada interconectada, formando uma rede com uma fase  $\alpha$ , rica em Fe, e uma fase  $\alpha'$ , enriquecida de cromo. Esta separação de fase se dá em temperatura baixa e é usualmente explicada por desvios positivos na solução sólida. Desvios positivos significam que átomos de Fe e Cr repelem-se um ao outro [USTINOVSHIKOV, 1997]. Os trabalhos de Demo, Leitch e Golovin segundo Cortie, mostram que o fenômeno da fragilização é mais complexo do que possa ser sugerido, em particular o envelhecimento a 475°C, que também é acompanhado de precipitação de pequenos carbonetos de cromo e estes também causam endurecimento. Isto acontece porque praticamente todos os aços inoxidáveis ferríticos contêm carbono (C) e nitrogênio (N) em excesso no limite de solubilidade a 475°C. O nitrogênio (N) em particular se precipitará durante o aquecimento, a não ser que seja removido por tratamento prévio, estabilizando a liga e reduzindo a extensão do fenômeno [CORTIE, 1995].

Cortie, que em seu estudo avalia a fragilização dos aços inoxidáveis ferríticos quando expostos a 475°C, salienta que a extensão da fragilização dependerá da quantidade de cromo contida na fase ferrítica. Constatou em seu estudo, que um aço inoxidável ferrítico, contendo 18% de cromo, sofrerá uma severa redução na resistência ao impacto após 100 horas de exposição à temperatura de 475°C. Porém, um aço inoxidável ferrítico contendo 14% de cromo, apresentará pequena alteração na resistência ao impacto mesmo quando exposto à temperatura de 475°C em um tempo de até 1.000 horas. Acredita-se que o nível de fragilização aumenta em função da adição dos elementos molibdênio (Mo), nióbio (Nb), e titânio (Ti). Tanto a adição de vanádio (V), quanto o molibdênio (Mo) aumentam o percentual de fragilização do material em função do percentual utilizado [CORTIE, 1995].

De acordo com o estudo de Cortie, o aumento da dureza dependerá muito da quantidade de cromo contida na liga e também da quantidade de elementos intersticiais. Quando estudou uma liga com 38% de Cr, observou que a dureza Vickers aumentou em 150 pontos, porém verificou que a resistência à corrosão é prejudicada pela redução de cromo que ocorre na matriz. Observou que a resistência à tração também é afetada bem menos rapidamente que a resistência ao impacto, também sendo observada uma severa redução na ductilidade do material [CORTIE, 1995].

### 3.3.3 – Fase Sigma ( $\sigma$ )

A existência de um componente no sistema Fe-Cr, com aproximadamente 50% de Cr, foi sugerido em 1927 e definitivamente identificado em 1936, como componente intermetálico apresentando uma estrutura tetragonal, contendo átomos de ferro e cromo, componente duro e não magnético [DEMO, 1977], e quando presente tem efeitos geralmente indesejáveis no material, tanto no que se refere às propriedades mecânicas como, por exemplo, ductilidade e dureza, como também na resistência à corrosão. Bain e Griffith foram os primeiros a detectar esta fase, em 1927, quando estudavam uma liga de ferro (Fe) cromo (Cr) e níquel (Ni), observando a presença de um componente duro e frágil que fraturava durante seus testes de avaliação de resistência mecânica da liga [KOBAYASHI, 1999].

A fase sigma ( $\sigma$ ) se forma lentamente entre as temperaturas de 540 e 820°C, desenvolvendo-se nos contornos dos grãos e, quando formada, provoca aumento de dureza e uma severa redução da ductilidade e tenacidade especialmente quando estas propriedades são avaliadas em temperatura ambiente [DEMO, 1977]. A Figura 3.4 mostra a região onde apresenta as temperaturas e composições acima das quais existe um equilíbrio das fases no sistema binário ferro-cromo. O diagrama mostra que não se deveria ter nenhum desenvolvimento desta fase entre 14 e 15% de cromo, de qualquer modo a fragilização devido à fase sigma pode ocorrer em níveis baixos de cromo se a composição incluir Mo, Ti, etc. [ASM, 1986].

A Figura 3.4 apresenta um gráfico na qual detalha a formação da fase sigma, onde entre 42 e 50% de cromo tem-se a formação da fase sigma ( $\sigma$ ) pura, e apresenta também a formação de uma estrutura duplex formada por duas fases, sigma ( $\sigma$ ) e alfa ( $\alpha$ ), com

proporções de cromo variando de pouco mais de 20 a 70% de cromo quando estas ligas são expostas a temperaturas entre 500 e 800°C [DEMO, 1977].

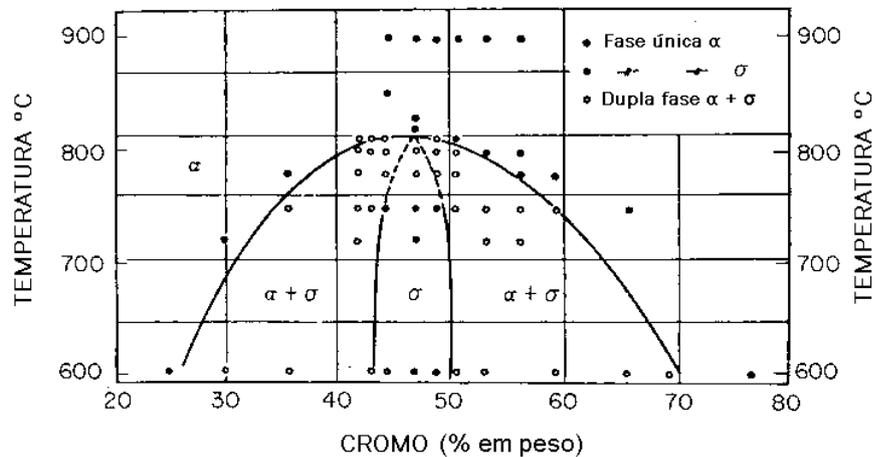


Figura 3.4 - Formação da fase sigma [Adaptado de DEMO, 1977].

A fase sigma ( $\sigma$ ) pode formar-se em outras ligas inoxidáveis quando dois metais, um com estrutura CCC e outro com estrutura CFC, são ligados e têm uma diferença no raio atômico não maior que 8%. A fase sigma ( $\sigma$ ) se forma mais rapidamente em ligas contendo de 25 a 30% de cromo quando aquecidas a 600°C, mas somente em tempos longos de exposição. Em ligas contendo menos de 20% de cromo, dificilmente ocorre a formação da fase sigma, sendo importante considerar que, para que haja a formação da fase sigma na maioria das ligas ferro e cromo são necessárias centenas de horas de exposição a temperaturas superiores a 500°C. Na Figura 3.5 pode-se verificar os tempos de formação da fase sigma em função do percentual de cromo na faixa de temperatura de 595 a 650°C. Com base neste gráfico, pode-se dizer que, para depósitos de solda e suas zonas fundidas, normalmente não há tempo para a formação da fase sigma, especialmente em ligas contendo de 15 a 33% de cromo [DEMO, 1977].

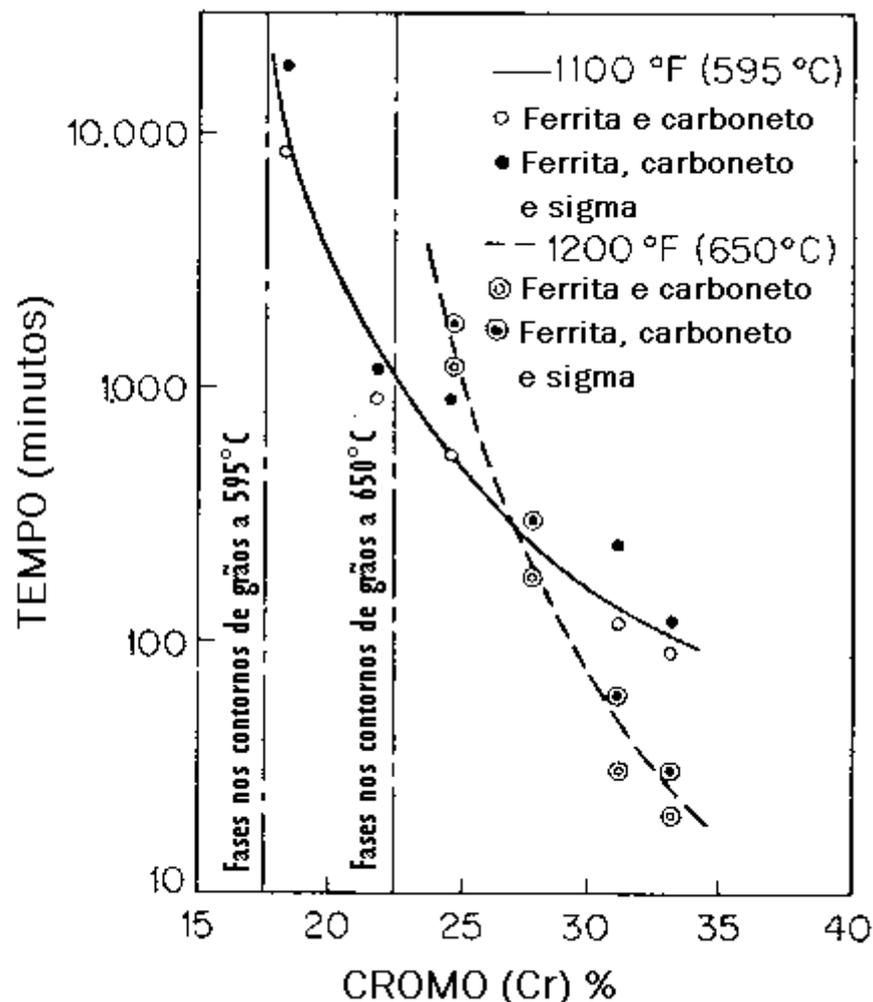


Figura 3.5 - Tempos de formação de fases em função da % de Cr [Adaptado de DEMO, 1977].

Na maioria dos aços inoxidáveis duplex, a fase sigma contém Fe, Cr e Mo e se forma entre 600 e 950°C, mas forma-se mais rapidamente entre 700 e 900°C. A fragilização de algumas ligas, devido à precipitação da fase sigma ( $\sigma$ ), pode ocorrer em curto espaço de tempo, em até aproximadamente 3 minutos, sendo esta precipitação dependente da quantidade de cromo contida na liga. O efeito nocivo produzido pela fase sigma é de redução da resistência à corrosão e redução da ductilidade, em função da redução do cromo na matriz. A presença da fase sigma é extremamente prejudicial nos aços inoxidáveis, no que diz respeito à resistência à corrosão. Foi notado nos aços inoxidáveis duplex, por exemplo, que a corrosão ocorre preferencialmente na interface austenita com a fase sigma [KOBAYASHI, 1999].

### 3.3.4 – Fragilização à Alta Temperatura e Perda da Resistência à Corrosão

Quando um aço inoxidável com alto teor de cromo e alto teor de elementos intersticiais é aquecido acima da temperatura de 950°C e resfriado à temperatura ambiente, ele pode apresentar severa fragilização e perda da resistência à corrosão. Este efeito pode ocorrer durante processos de soldagem, tratamentos térmicos acima de 950°C e processos de fundição.

Duas teorias foram propostas para explicar o fenômeno da severa fragilização:

- A segregação, ou teoria do estado coerente, postulava que a fragilização era resultado da segregação dos átomos de carbono na matriz ferrítica. Durante o resfriamento rápido, a maioria do carbono dissolvido em solução sólida não se precipitava 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 que acontece com 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 [DEMO, 1977].
- Regiões da liga com teor de carbono relativamente mais alto poderiam se transformar em austenita a altas temperaturas e, durante o resfriamento, estas regiões se transformariam em martensita, a qual representa um componente frágil. Recozendo-se a liga em temperaturas entre 700 e 800°C a fragilização é removida pela transformação da martensita em ferrita e carbonetos de cromo [DEMO, 1977].

Nota-se que nenhuma das teorias sugere que a perda de resistência à corrosão possa acontecer em função da redução de cromo na matriz, próximo aos carbonetos de cromo, mecanismo este proposto por Bain em 1933, que tem sido aceito até os dias de hoje como sendo a causa do ataque intergranular nos aços inoxidáveis austeníticos. A aplicação deste fenômeno, para explicar a corrosão intergranular nos aços inoxidáveis ferríticos, era difícil devido ao fato dos tratamentos térmicos 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 térmico acima de 950°C para dissolver os carbonetos, os aços inoxidáveis ferríticos sofrem sensitização quando aquecidos acima de 950°C e são

restaurados por recozimento em temperaturas na faixa de 700 a 850°C, que corresponde a uma faixa onde os aços inoxidáveis austeníticos sofrem sensitização, não parecendo aceitável a teoria para os aços inoxidáveis ferríticos [DEMO, 1977].

Abaixo, algumas teorias propostas, segundo Demo, para explicar o severo ataque intergranular de ligas ferríticas com alto cromo, as quais foram expostas a altas temperaturas:

- Houdremont e Tofaute postularam que uma austenita rica em carbono forma-se na temperatura de sensitização. Durante resfriamento, facilmente dissolve-se em carbonetos de ferro nas bordas dos grãos entre as fases austenita e ferrita. Por aquecimento a aproximadamente 750°C, os carbonetos de ferro convertem-se em carbonetos de cromo, os quais resistem à dissociação química e por essa razão torna-se resistente ao ataque intergranular [DEMO, 1977].

- Hochmann propôs que, pela necessidade da temperatura de formação da austenita, a corrosão intergranular ocorre nas bordas dos grãos da austenita, isto devido ao baixo nível de cromo e ao alto nível de carbono contido na região [DEMO, 1977].

- Lula, Lena e Kiefer propuseram que a tensão contida nas bordas dos grãos, devido à formação de carbonetos e nitretos durante o resfriamento de uma liga ferrítica exposta a altas temperaturas, é a causa da rápida corrosão na matriz adjacente aos precipitados e que, se aquecendo o material entre 650 a 815°C, seria removida a tensão causada pela formação dos precipitados, restaurando assim a resistência à corrosão [DEMO, 1977].

Bond, em 1968, estudou os efeitos do carbono e nitrogênio sobre o nível de sensitização e concluiu que a corrosão intergranular nos aços inoxidáveis ferríticos é causada pela redução do cromo em áreas adjacentes à formação de carbonetos de cromo e nitretos. Ao variar os teores de carbono e nitrogênio em ligas com 17% de cromo, ele concluiu que ligas com 0,0021% de carbono (C) e 0,0095% de nitrogênio (N) eram resistentes à corrosão intergranular, mesmo quando aquecidas à faixa de 950 a 1150°C, faixa esta de sensitização [DEMO, 1977].

Em 1971, Demo mostrou que uma liga com 26% de cromo contendo 0,014% de carbono e 0,004% de nitrogênio, quando aquecida a 1000°C, apresentava excelente resistência à corrosão, se temperada, e baixa resistência à corrosão, se resfriada ao ar ou resfriada lentamente em forno. Com estes resultados, Bond e Demo mostraram que os aços inoxidáveis ferríticos podem ser submetidos a altas temperaturas sem a perda da resistência à corrosão, desde que os elementos intersticiais sejam mantidos baixos [DEMO, 1977].

Para um aço inoxidável ferrítico tipo 446, Demo mostrou que não há correlação direta entre a queda de resistência à corrosão e a presença de precipitados contínuos em contornos de grãos, em contraste com o que acontece nos aços inoxidáveis austeníticos e nos aços inoxidáveis ferríticos com baixo teor de carbono e nitrogênio. Uma amostra temperada após aquecimento a 1100°C, reaquecida a 850°C e novamente temperada, apresentou precipitados nos contornos de grão e, ainda assim, mostrou uma excelente resistência a 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 e, neste caso, o mecanismo fica dependente da difusão destes elementos para os contornos de grão [DEMO, 1977].

### 3.3.5 – Sensitização

Fenômeno catastrófico usualmente associado aos aços inoxidáveis austeníticos, que também acontece nos aços inoxidáveis ferríticos. Os processos de soldagem, em função do aporte térmico fornecido, são situações que apresentam as maiores preocupações com relação à sensitização, onde ocorre a corrosão intergranular ocasionada pela diminuição da quantidade de cromo nas bordas dos grãos, devido à precipitação de carbonetos de cromo e nitretos [BEDDOES,1999].

Sensitização é um problema que pode ocorrer com os aços inoxidáveis ferríticos quando aquecidos acima da temperatura de sensitização, usualmente acima de 900°C, como em situações que ocorrem durante processos de soldagem e tratamentos termoquímicos. Em função da redução de cromo nos contornos de grãos, devido à formação de carbonetos e nitretos, o material sofre ataque intergranular quando o aço é submetido a algum ambiente corrosivo. As bordas dos grãos nos aços ferríticos são locais preferidos para a formação de precipitados de carbonetos e nitretos, porque o carbono e o nitrogênio têm uma baixa solubilidade na fase ferrítica [OGWU,1997].

Recentes tentativas para estabilizar a fase ferrítica e prevenir a sensitização têm sido feitas utilizando a adição de elementos de liga. Gordon e Van Bennekom, em 1996, após seu estudo, concluíram que os mais efetivos elementos utilizados para estabilizar a ferrita e prevenir contra a sensitização foram titânio (Ti), nióbio (Nb) e zircônio (Zr). Observaram que o vanádio (V) foi ineficaz contra a sensitização e o tântalo (Ta), apesar de se mostrar

efetivo, foi considerado como sendo economicamente não competitivo. A lógica de se utilizar elementos de liga, mencionados anteriormente, no processo de resistência à sensitização, é que, através destas adições, conseguem-se formar carbonetos e nitretos mais estáveis em relação aos formados com o cromo [OGWU,1997].

### 3.3.6 – Processo Corrosivo nos Aços Inoxidáveis Ferríticos

A resistência à corrosão dos aços inoxidáveis é atribuída à formação de um filme de óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Nos aços comerciais, muitas vezes, misturam-se formas óxidas de cromo e ferro. A capacidade dos óxidos de promover a resistência a ataques corrosivos melhora com o aumento percentual de cromo adicionado ao ferro [WILLIANS, 1987].

Em função dos gases presentes no processo Petrosix, optou-se em focar apenas o gás sulfídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ), visto que uma abordagem que abrangesse todas as espécies e compostos químicos envolvidos seria bastante complexa.

Quando se compara o nível de corrosão por oxidação com a corrosão proveniente da sulfetação em um material, verifica-se que o nível de corrosão por sulfetação, tanto do metal puro quanto de suas ligas, é muito mais intenso e mais rápido do que o ocorrido por oxidação. Como consequência, camadas grossas são formadas em um espaço curto de tempo e em temperaturas não tão altas. Camadas de sulfeto são geralmente menos frágeis do que de óxidos e exercem ação de proteção ao material inferior à conferida pelos óxidos [MROWEC, 1980].

Willians [WILLIANS, 1987] realizou estudo com os materiais AISI 446 (aço inoxidável ferrítico), 310 (aço inoxidável austenítico) e 310 + nióbio (Nb) (aço inoxidável austenítico), com o objetivo de verificar os seus níveis de corrosão quando expostos a uma mistura de gases contendo gás sulfídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ) em temperaturas de 550, 650 e 700°C, onde fez as seguintes verificações:

- A 550°C verificou que, em todas as ligas testadas, ocorreu a formação de uma camada sulfetada aderida à superfície dos corpos de prova, e que todos os corpos de prova base haviam sofrido uma corrosão superficial na mesma intensidade. Observou, também, que nos cantos dos corpos de prova, o material depositado na superfície havia se soltado devido à

dilatação do material e se formou uma nova camada sulfetada no local. Verificou, ainda, que nos cantos a corrosão foi mais intensa em relação a outras partes do corpo de prova.

- Na temperatura de 650 °C observou que o material depositado na superfície dos corpos de prova estava na forma de camadas, ou seja, o material depositado dissociava-se do material base e formava nova frente de sulfetação, atacando continuamente o material base, e que os corpos de prova das três ligas haviam sofrido, além de corrosão superficial, também severo ataque interno. Verificou que no aço inoxidável ferrítico tipo 446 houve precipitação de sulfetos nos contornos dos grãos, e que o processo corrosivo atuou com maior intensidade quando comparado com o aço inoxidável austenítico tipo 310.

No aço inoxidável austenítico tipo 310, além da precipitação de sulfetos nos contornos dos grãos e do ataque contínuo do material, também houve a precipitação de sulfetos por toda a matriz metálica. Já no aço inoxidável austenítico tipo 310 + nióbio (Nb), Willians observou que não houve ataque interno do material mesmo com exposição de 500 horas. Em função do nível de degradação na temperatura de 650°C, efetuou análise por pontos e verificou que havia uma migração do cromo contido na matriz para os contornos de grãos, onde havia a precipitação de sulfetos.

- A 700°C, os materiais comportaram-se da mesma forma como na temperatura de 650°C, porém no material AISI 310 + Nb, também ocorreu precipitação de sulfetos nos contornos de grãos, similar ao que aconteceu com o AISI 446, porém com menor intensidade.

Willians, através do seu estudo, concluiu que materiais com Nb tendem a formar carbonetos mais estáveis, quando comparados, por exemplo, com carbonetos de cromo, sendo menos susceptíveis aos ataques produzidos pelo enxofre no material, reduzindo, desta forma, o nível de ataque corrosivo, através da dissociação do cromo contido no material [WILLIANS,1987].

No estudo onde Narita [NARITA, 1983] avalia os mecanismos de sulfetação em um aço inoxidável com 26,6% de Cr, em temperaturas de 700, 800 e 900°C, foi estabelecido que o desenvolvimento morfológico das camadas de sulfetação poderiam ser classificados em três diferentes maneiras. A primeira com camadas triplas compostas por um monoclinico  $(CrFe)_3S_4$  disposta como sanduíche entre uma camada interna de  $(CrFe)S_x$  e externamente por  $(FeCr)S_x$ . O crescimento das camadas é relativamente rápido, mas decresce com o aumento de pressão. A segunda, em pressões intermediárias, que forma uma fase com uma simples camada de  $(FeCr)S_x$  ou uma fase dupla com camadas  $(CrFe)S_x|(FeCr)S_x$ , e a terceira forma com uma camada simples de  $(CrFe)S_x$  ocorrendo em baixas pressões. Narita observou

também que a precipitação de sulfetos ficou confinada à borda dos grãos da liga, ou seja, intergranular, quando a temperatura se manteve na faixa de 700 a 800°C e a precipitação passou a ser transgranular quando a temperatura passou para 900°C [NARITA, 1984].

Haycock verificou que no aço inoxidável ferrítico, quando exposto a meios contendo gás sulfídrico (H<sub>2</sub>S), tem-se a formação de camadas múltiplas de produtos de corrosão, onde componentes do material atacado combinam-se com o enxofre, formando sulfetos estáveis e que ficam concentrados nas camadas mais internas, próximas à superfície metálica. Verificou que, em um filme, produto de corrosão, constituído por duas camadas, que a camada interna é mais aderente e compacta, enquanto que a camada mais externa é formada por cristais grandes e colunares que promovem características de porosidade e fragilidade [GUIMARÃES, 2002].

### **3.3.7 – Fluência**

O comportamento de um metal quando submetido a tensões em elevadas temperaturas é completamente diferente quando este mesmo material é submetido a esta mesma condição de tensão em temperaturas ambiente. Nestas condições, tendo como componentes tensões, temperaturas elevadas e longos tempos de exposição, podem ocorrer uma contínua e lenta deformação chamada de fluência [DEMO, 1977], onde se favorece a mudança do comportamento dos materiais em função do processo de difusão dos átomos, movimento de discordâncias, escorregamento de contornos de grãos e recristalização [GARCIA, 2000].

O percentual de deformação por fluência em cada material deve-se a tensão, temperatura e tempo a que está submetido o material a estas condições. No estágio inicial, pode-se identificar em um material submetido a um regime de fluência, que já está em processo de degradação, efetuando-se análises metalográficas e observando-se a presença de voids (vazios) de fluência localizados nas bordas dos grãos, e em estágios mais avançados pode-se verificar através de fissuras e até rompimentos de componentes [API, 2003].

Na Figura 3.6 pode-se observar o deslocamento ocorrido nos contornos dos grãos (vazios), ocasionados pelo processo de fluência a que estava submetido o material Inconel 625.

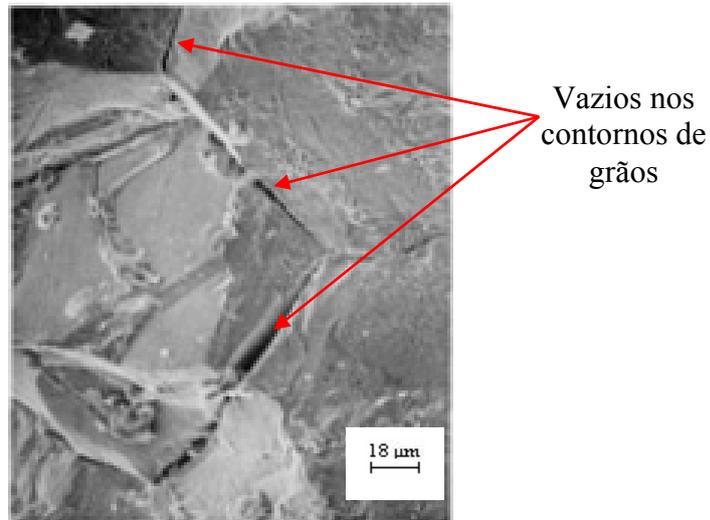


Figura 3.6 - Vazios induzidos por fluência no material Inconel 625 [Adaptado de METALS HANDBOOK, 1987].

### 3.3.8 – Soldabilidade

Aços inoxidáveis com alto teor de cromo apresentam baixa soldabilidade e uma tendência a crescimento irreversível de grãos, que induz um aumento na sensibilidade a entalhes, acompanhada de grande fragilidade. Além desse fato, aquecimentos acima de 1000°C provocam a suscetibilidade à corrosão intergranular. Para a soldagem de grandes espessuras, é recomendável a execução de tratamentos térmicos pós soldagem a cerca de 750 a 850°C, seguido de rápido resfriamento, de forma a evitar o processo de fragilização do material [DEMO, 1977].

Silva estudou os efeitos do aporte térmico fornecido pelo procedimento de soldagem seguido de tempera no aço inoxidável ferrítico AISI 444, avaliando a seguir a resistência à corrosão nas zonas termicamente afetadas ao expor o material ao gás sulfídrico. Através dos seus experimentos observou o crescimento dos grãos e a precipitação de fases, carbonetos de cromo, dispersas na matriz e também nos contornos de grãos, verificou que as zonas termicamente afetadas apresentava ataque corrosivo mais severo em relação ao restante do material [SILVA, 2007].

### **3.4 – Histórico**

#### **3.4.1 – Histórico do Processo**

A Petrobrás possui em São Mateus do Sul a Unidade de Industrialização do Xisto, onde, a partir do Xisto, são produzidos óleos, gases, nafta, enxofre e outros subprodutos.

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

A Petrobras desenvolveu o processo de aproveitamento do xisto através de tecnologia própria. Patentado 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, e a Figura 3.7 mostra o fluxograma geral do processo. Atualmente, são processadas diariamente 7800 toneladas de xisto que geram 480 toneladas de óleo combustível, 90 toneladas de nafta industrial, 120 toneladas de gás combustível, 45 toneladas de gás liquefeito, 45 toneladas de enxofre e várias toneladas de outros subprodutos [PETROBRAS, 1997].

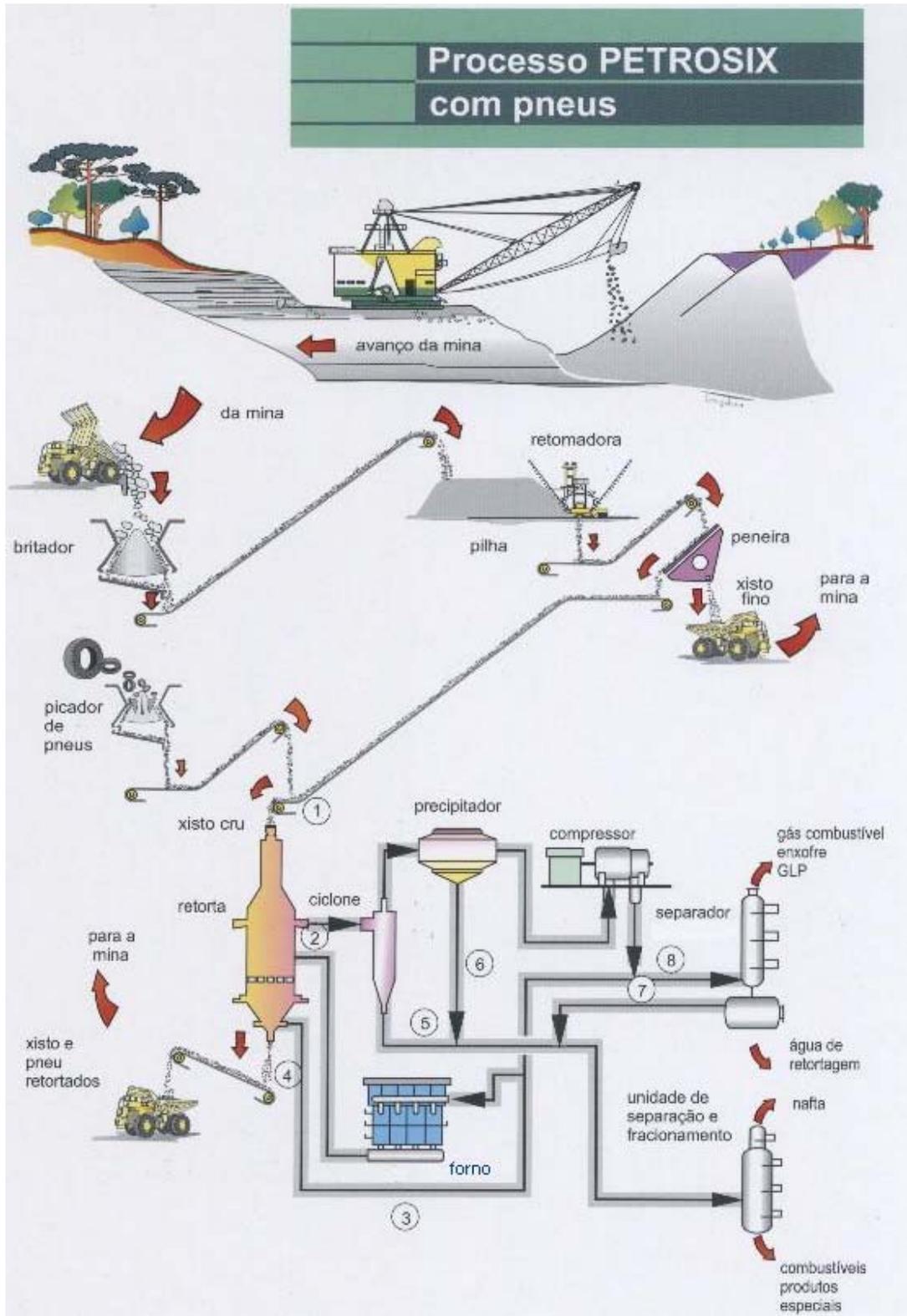


Figura 3.7 - Fluxograma do processo Petrosix [PETROBRAS, 2004].

Para atender o nível de produção, 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 15 m de comprimento cada um, sendo 12 m 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 4,1 m de largura, 12,9 m de altura e 25,6 m de comprimento. A Figura 3.8 mostra uma foto interna do forno, onde se podem observar os tubos montados verticalmente nas laterais do forno [GUIMARÃES, 2002].



Figura 3.8 - Vista interna do forno de radiação, apresentando nas laterais os tubos de troca térmica ASTM 268 Gr. 446 [PETROBRAS, 1994].

Para implementação do projeto do forno de radiação, houve a necessidade de se testar materiais em condições até então desconhecidas, como por exemplo, temperaturas de trabalho próximas a 900°C e em um ambiente com gás sulfídrico (H<sub>2</sub>S). Para a realização dos testes,

nas condições de operação previstas, de temperatura elevada e ambiente corrosivo, foram projetados fornos em escala piloto, com aquecimento por resistências elétricas [RAMOS, 1981]. Experiências anteriores mostraram que aços inoxidáveis austeníticos apresentam sérios problemas quando submetidos a altas temperaturas na presença de gás sulfídrico ( $H_2S$ ), problemas estes associados à corrosão por pite em tempo relativamente curto de exposição, devido à ação do gás sulfídrico ( $H_2S$ ) contido no gás de processo [GUIMARÃES, 2002].

Após vários estudos realizados pela Petrobrás, foi escolhido, como material para os tubos trocadores de calor, o aço ASTM 268 GR 446, já que o aço 410, que seria mais econômico, tem sua temperatura de trabalho limitada a  $650^{\circ}C$  [RAMOS, 1981].

Em 1996, após a primeira campanha dos tubos do forno, a Petrobras efetuou um novo estudo, testando outros materiais simulando as condições de processo, onde foi constatado que, por exemplo, ligas à base de níquel apresentavam baixo desempenho quando submetidas a temperaturas próximas a  $900^{\circ}C$  em atmosferas sulfurosas. Neste estudo, concluiu-se que este fato ocorreu devido ao ataque preferencial do níquel pelo enxofre, sendo que o ataque do enxofre em atmosferas redutoras varia em função de sua concentração, temperatura e tempo, devendo-se levar em consideração também a forma como este elemento está presente. Foi também salientado, no estudo desenvolvido, que para o gás sulfídrico ( $H_2S$ ), outros fatores também devem ser levados em consideração, tais como, pressão e permeabilidade da camada de sulfeto. Com o aumento da pressão do sistema, a pressão parcial do  $H_2S$  também aumenta, tornando-o mais reativo, acelerando o processo corrosivo e quanto mais permeável a camada, maior o nível de ataque corrosivo [FOFANO, 1996].

A Figura 3.9 mostra um gráfico com os resultados obtidos nos ensaios conduzidos para análise de resistência à corrosão de alguns materiais, onde podem ser observadas as taxas da corrosão encontradas (milímetros/ano), em função da exposição do material a temperaturas elevadas em um ambiente contendo gás sulfídrico ( $H_2S$ ). Pode ser verificado também o excelente comportamento do aço inoxidável ferrítico 446, em relação aos demais materiais testados na temperatura de operação do forno, de aproximadamente  $800^{\circ}C$ , pois apresentou taxa de corrosão menor que 0,5 milímetros por ano [FOFANO, 1996].

Pode ser observado, também, no gráfico da Figura 3.9 o comportamento de outros materiais submetidos ao teste e que apresentaram diferentes níveis de corrosão. Por exemplo, o aço inoxidável austenítico, AISI 304, que apresentou uma taxa de corrosão de 1,5 milímetros por ano a  $800^{\circ}C$ , ou ainda o aço inoxidável austenítico, AISI 347, que a aproximadamente  $900^{\circ}C$ , apresenta uma taxa de corrosão de 3,0 milímetros por ano.

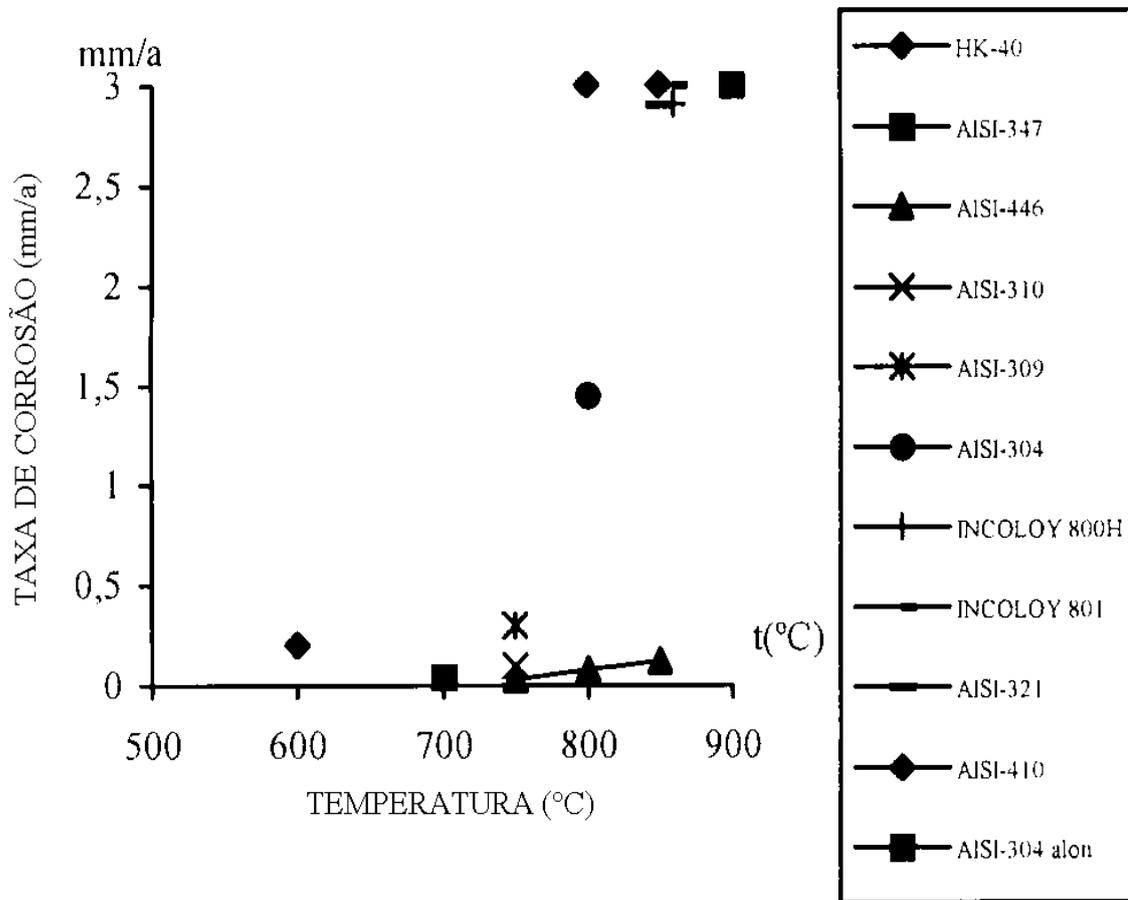


Figura 3.9 - Taxas de corrosão para os diversos materiais testados na condição de processo, ou seja, H<sub>2</sub>S e temperaturas elevadas [FOFANO, 1996].

Podem-se observar, nas Tabelas 3.4 e 3.5, os componentes que constituem o gás de processo, onde pode ser verificada a presença do gás sulfídrico (H<sub>2</sub>S), que é tido como o principal elemento causador de efeitos deletérios, ou seja, propiciador de ambiente corrosivo no processo.

Tabela 3.4 - Composição do gás do processo, % em volume [Adaptado de RAMOS, 1985].

<b>Componente</b>	<b>Percentual (%)</b>
Vapor d'água	78,0
Óleo leve	3,0
Gás	19,0

Tabela 3.5 - Composição química do gás da Tabela 3.4, % em volume [Adaptado de RAMOS, 1985].

<b>Componente</b>	<b>Percentual (%)</b>
H <sub>2</sub> S	23,0
Nitrogênio	18,0
Oxigênio	0,3
Monóxido de carbono	1,3
Hidrogênio	18,0
Metano	21,0
Hidrocarbonetos diversos	18,4

Como se pode observar na Figura 3.7, o gás entra nos tubos pela parte superior do forno, a uma temperatura de aproximadamente 320°C e sai para a retorta a uma temperatura de aproximadamente 590°C. Para que este aquecimento seja possível, a temperatura na parede externa do tubo pode chegar a 800°C em alguns pontos. O feixe de tubos é fixado na parte superior por dois suportes de mola, de carga constante, ajustados para 3400 kgf cada um e a parte inferior é apoiada em um berço fixo, de forma a distribuir a carga e garantir que a porção superior fique em estado de tração, como pode ser visto nas Figuras 3.10 e 3.11.

Tirantes de fixação dos suportes de mola na parte superior do forno.

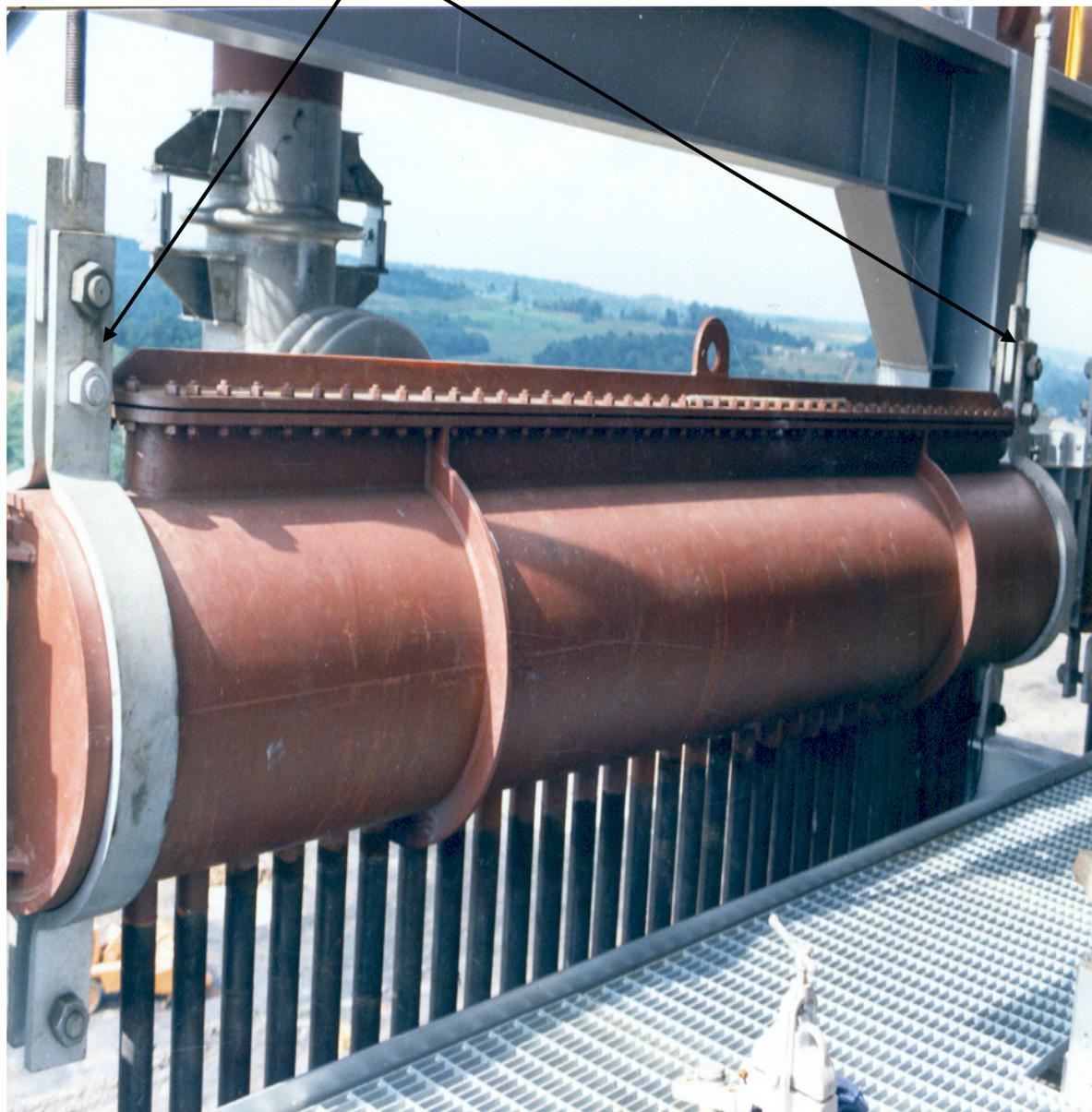
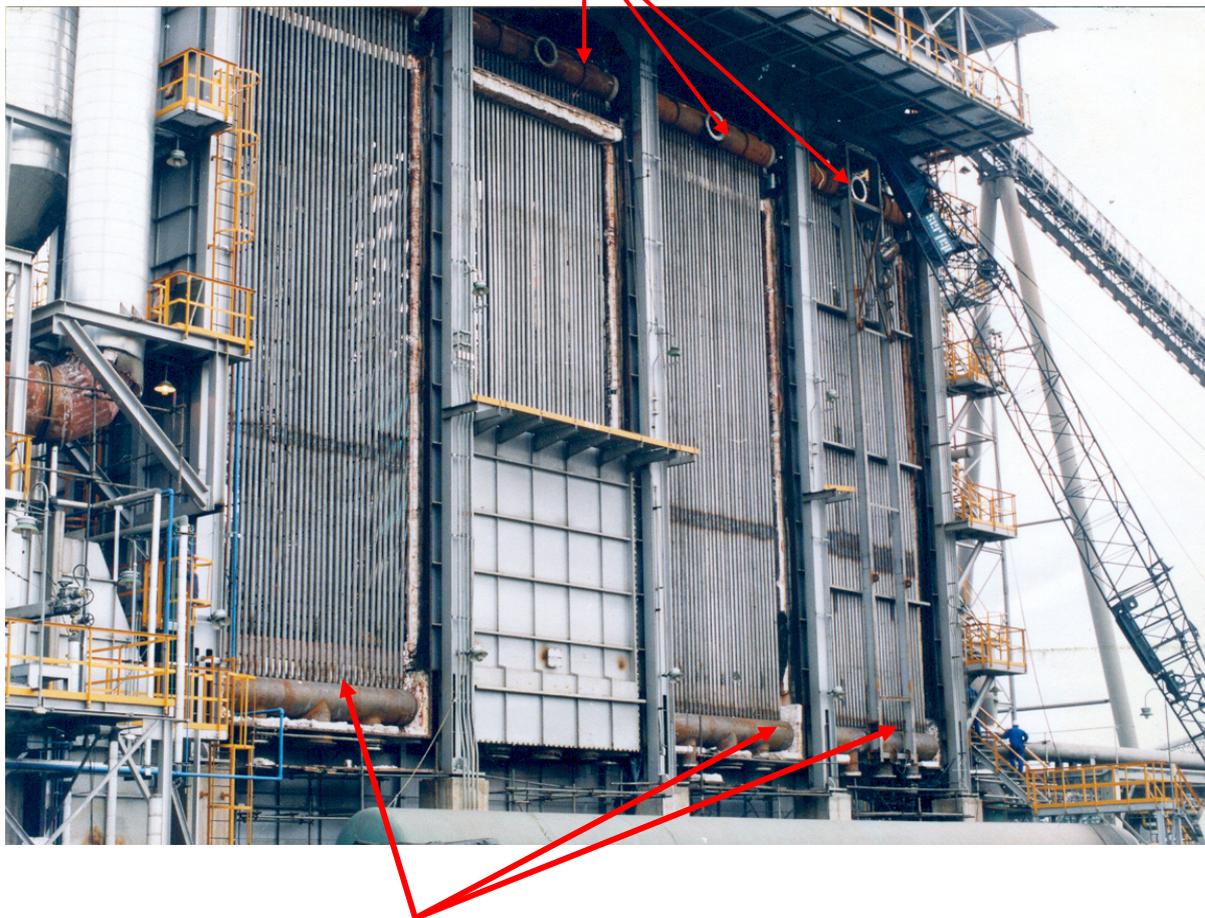


Figura 3.10 - Vista da fixação superior dos tubos do forno onde aparecem os tirantes que são fixados ao suporte de mola na parte superior [PETROBRAS, 1994].

Fixação dos tubos nos coletores superiores



Fixação dos tubos nos coletores inferiores.

Figura 3.11 - Vista externa do forno sem o refratário e tampas, onde pode ser visualizada a fixação inferior dos tubos [PETROBRAS, 1994].

### 3.4.2 – Histórico dos Tubos

#### 3.4.2.1 – Primeira Campanha de Produção

Os primeiro conjunto de tubos foi construído utilizando tubos fornecidos pela Sandvik com o aço inoxidável ferrítico AISI 446, com a composição química conforme Tabela 3.6.

Tabela 3.6 - Composição química do primeiro conjunto de tubos (% 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

Na primeira campanha de produção, o forno entrou em operação em novembro de 1991, e na parada de manutenção seguinte, em maio de 1994, com 19.000 horas, os tubos foram totalmente substituídos em função de trincamento nas soldas de ligação com o coletor superior. Nesta época já se verificavam deformações nos tubos, nas regiões de mais alta temperatura, conforme Figura 3.12. Ao longo de 1997, a deformação dos tubos em direção à chama dos queimadores provocou diversos rompimentos de tubos e a unidade teve que interromper a produção diversas vezes para manutenção. Esta observação indicava a falha que estaria ocorrendo por um mecanismo de fluência [SOUZA, 1998a].

Deformação nos tubos em direção a chama localizada na região central do forno.

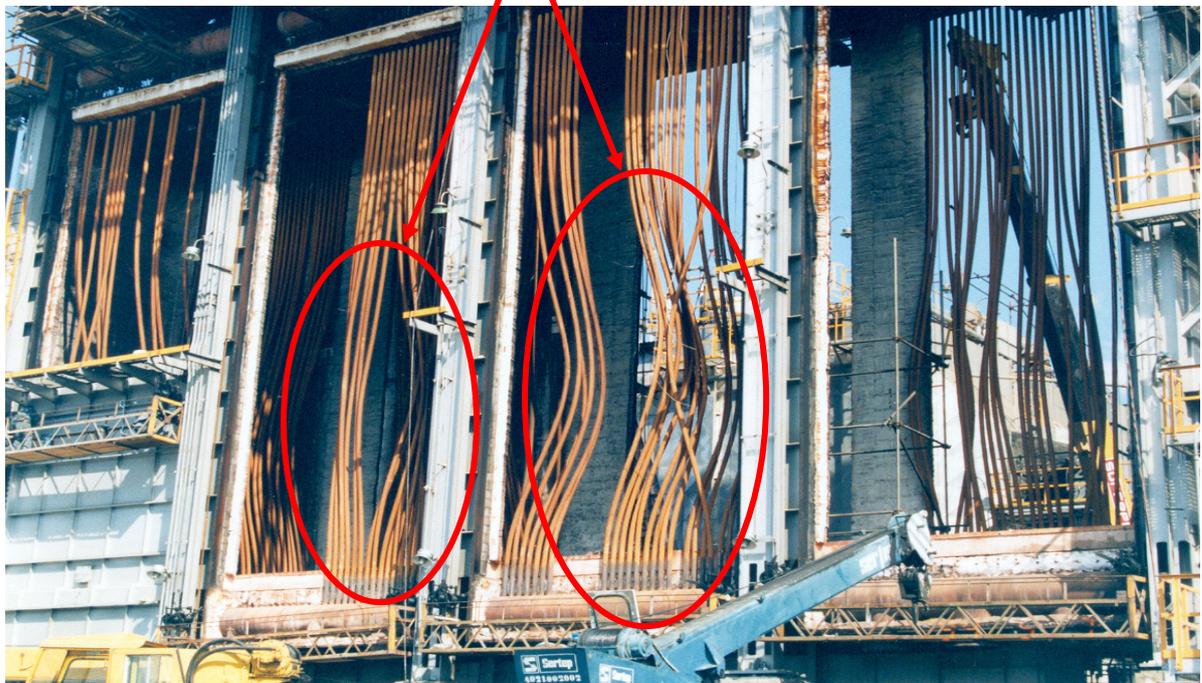


Figura 3.12 - Deformação nos tubos do forno [PETROBRAS, 1994].

No estudo de Nogueira, de 1994, foi concluído que flexões de origem térmica poderiam gerar escoamentos localizados, predominantemente na metade inferior, levando à deformações plásticas que causariam o embarrigamento dos tubos. O que ocorreu, na prática, segundo o estudo, 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 o encruamento do feixe tubular e, durante o resfriamento, o comprimento final a frio era muito menor que o original, exigindo que o coletor se encostasse ao batente após ter vencido todo o curso dos suportes de mola que sustentam o coletor superior [GUIMARÃES, 2002].

Após bater no batente, a contração térmica foi interrompida gerando tensões de tração elevadas. Estas tensões levaram ao colapso quase a metade dos tubos. As características das fraturas revelaram dois fatos importantes:

- Os tubos estavam fragilizados.
- Durante a redução da temperatura dos tubos e com sua conseqüente contração térmica, houve a geração de tensões elevadas quando o curso dos suportes terminou.

A Figura 3.13 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 no coletor superior e, por isso, os tubos centrais eram submetidos a um acréscimo de tensões. 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 aproximaria bem da linha neutra calculada, como mostrada na Figura 3.14 [GUIMARÃES, 2002].

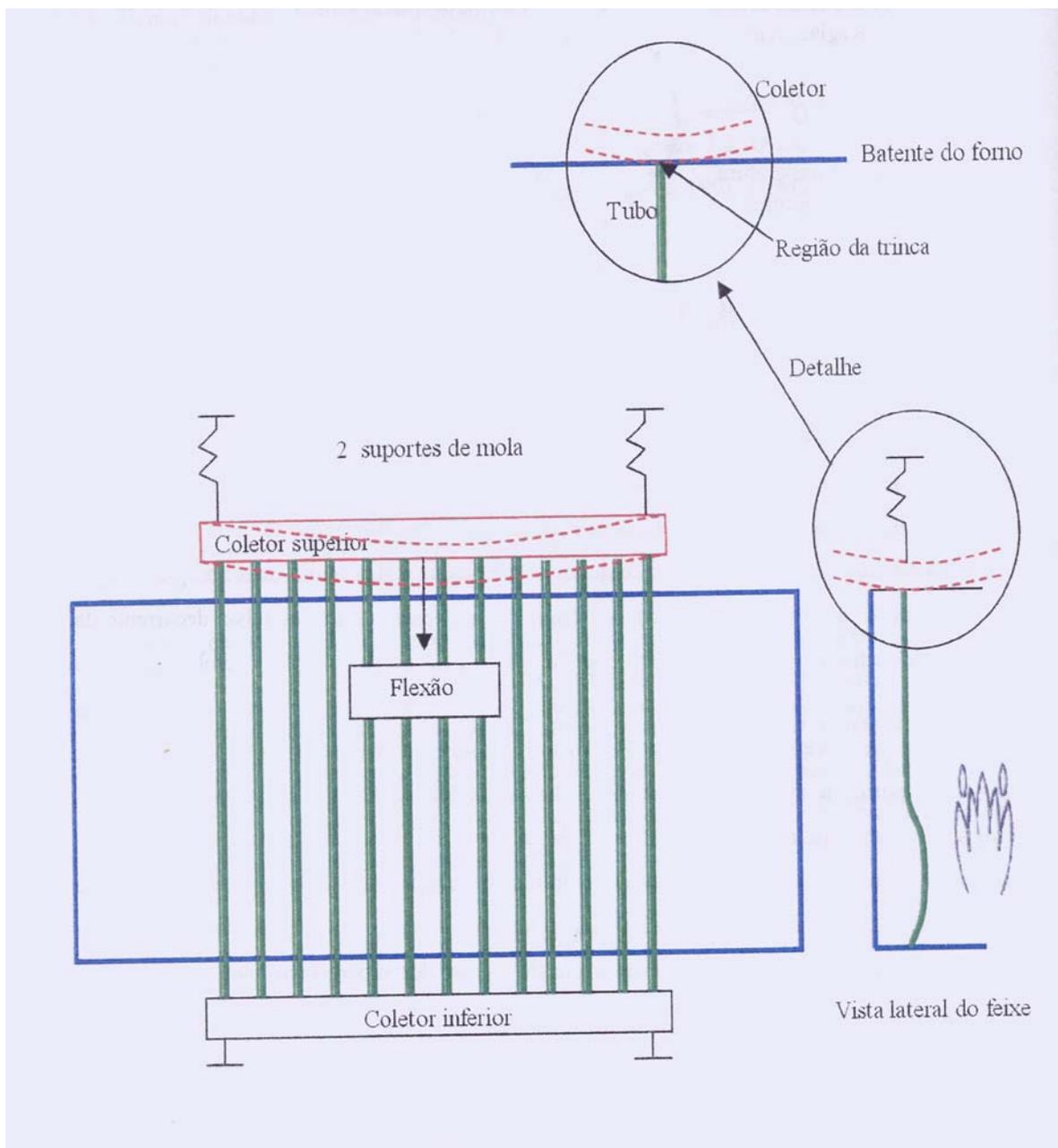


Figura 3.13 - Vistas esquemáticas, frontal e lateral, do feixe de tubos [GUIMARÃES, 2002].

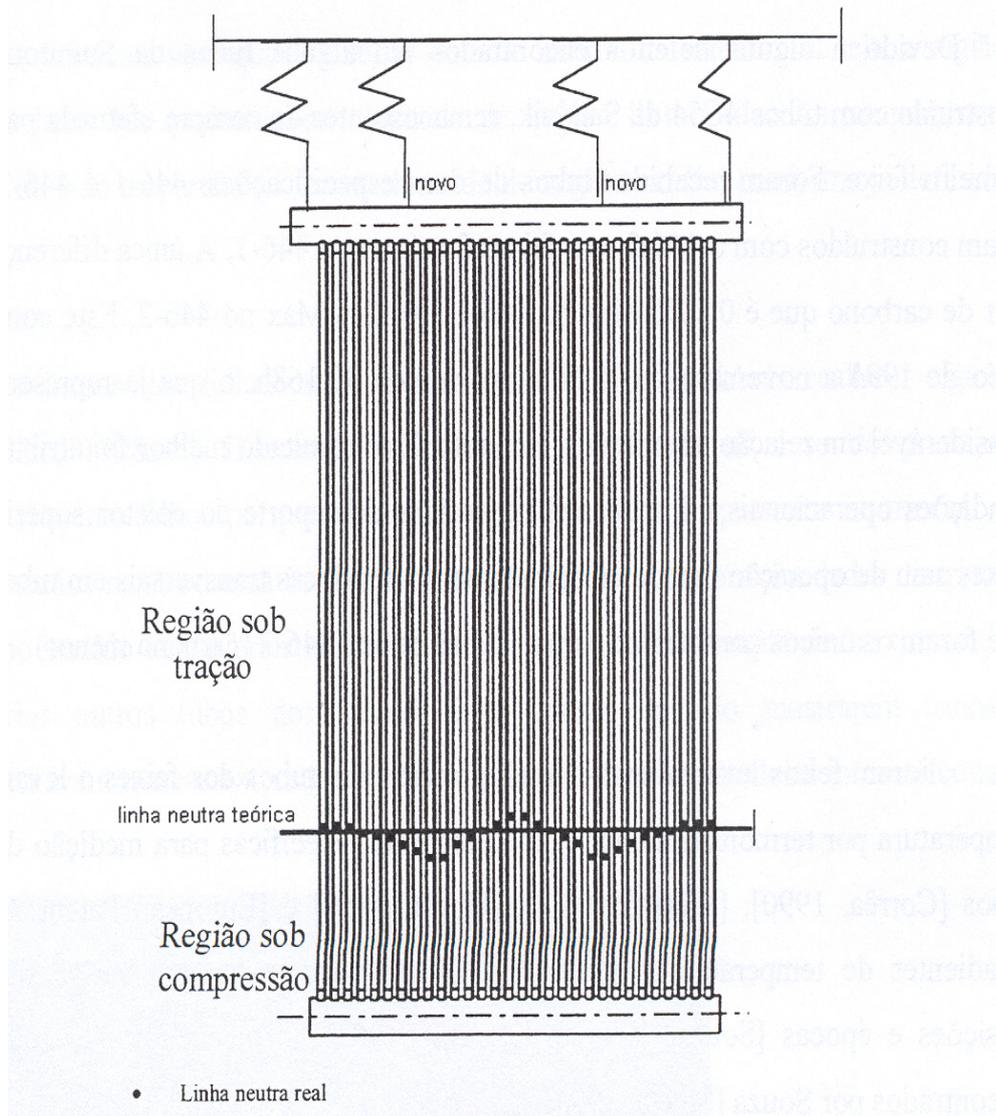


Figura 3.14 - Locais demonstrativos de tensões [GUIMARÃES, 2002].

### 3.4.2.2 – Segunda Campanha de Produção

Em 1994, os tubos do forno foram substituídos por tubos fornecidos com duas composições químicas diferentes, conforme especificado na Tabela 3.7. Foram recebidos tubos das 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 lotes é o teor de carbono. Este conjunto trabalhou de maio de 1994 a novembro de 1997, com a vida útil de 30.168 horas, o que já representou uma melhoria considerável em relação ao primeiro conjunto. Este resultado

melhor foi atribuído à melhoria nas condições operacionais, ou seja, melhor controle de temperaturas no interior do forno, redução da ciclagem térmica, etc. 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) [GUIMARÃES, 2002]. Outro fato que contribuiu significativamente para o melhor desempenho dos tubos do forno foi a alteração no processo de soldagem dos tubos com os coletores superiores e inferiores, que antes era tubo (aço inoxidável ferrítico 446) – niple (aço inoxidável ferrítico 446) - coletor (aço carbono) e passou a ser tubo (aço inoxidável ferrítico 446) – niple (aço inoxidável ferrítico 410 S) – coletor (aço carbono).

Tabela 3.7 - Composição química especificada para tubos 446 (% em peso) [GUIMARÃES, 2002].

ASTM A 268	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	N
TP 446-1	< 0,20	<0,75	<1,5	<0,04	<0,03	23/30	<0,50	0,10/0,25
TP 446-2	<0,12	<0,75	<1,5	<0,04	<0,03	23/30	<0,50	0,10/0,25

Em 1998, fez-se um estudo para avaliar o comportamento em fluência dos tubos do forno, estudo este coordenado pelo CENPES (Centro de Pesquisa da Petrobras). Os ensaios foram realizados em corpos de prova cilíndricos, tirados no sentido longitudinal do tubo e enviados para análise em máquina de fluência com carga constante. Neste estudo, foi avaliada pelo CENPES a tensão a que estavam submetidos os tubos, sendo constatado que os tubos estavam submetidos a 0,6 MPa de pressão interna e a 27,3 MPa, devido ao peso próprio, medido na ligação de um tubo com o coletor superior. Foi ainda calculado o valor máximo de tensão no material exposto à chama e se chegou ao valor de 32,5 MPa. A tensão de 0,6 MPa foi considerada muito baixa para a realização dos ensaios. O material, inicialmente, foi testado com 27,3 MPa de tensão, a uma temperatura de 820°C, sendo que, nesta condição, o material rompeu em poucos minutos. Com isto se optou em efetuar os testes utilizando-se uma tensão de 10 MPa. O método utilizado na extrapolação dos resultados foi o de Larson-Miller, que se baseia na relação entre temperatura e tempo de ruptura.

$$T ( C + \log t_r ) = P \quad (3.1)$$

Onde C é uma constante característica do material e P é o parâmetro de Larson e Miller, que é uma constante dependente da tensão aplicada. O valor de C é obtido com alguns ensaios a uma mesma tensão e em temperaturas diferentes. Os resultados foram plotados em um gráfico do inverso da temperatura absoluta de ensaio, contra o logaritmo do tempo de ruptura em horas, traçando-se, a partir daí, uma reta que intercepta o eixo Y com o valor de C [SOUZA, 1998].

Os resultados apresentados na Tabela 3.8 demonstraram uma profunda perda de resistência à deformação, em alta temperatura, do material do tubo rompido, concluindo-se que o material dos tubos apresenta baixo desempenho sob condições de fluência, sendo então as condições operacionais extremamente críticas a esta classe de materiais.

Tabela 3.8 - Análise dos resultados obtidos nos ensaios de fluência [SOUZA, 1998b].

Identificação dos tubos	Tensão [MPa]	Temperatura de ensaio (°C)	Tempo de ruptura (h)	Alongamento em 18 mm [%]	Constante C	Valor de P na temp. de ensaio	Tempo de ruptura na temp. de operação (h)
Tubo rompido em operação, trecho superior próx. à trinca	10	820	251,15	68,5	*	*	*
Tubo rompido em operação, trecho superior interface solda/metal	10	820	280,3	25,1	*	*	*
Tubo rompido trecho inferior longe da trinca	10	860	150,1	68,0	1,521	4189,15	241,61
Tubo rompido trecho inferior longe da trinca	10	820	204,95	57,7	1,521	4189,10	241,59
Tubo novo Sandvik	10	860	199,8	58,2	15,67	20356,15	2019,53
Tubo novo Sandvik	10	900	48,75	65,2	15,67	20356,21	2019,53
Tubo novo Sumitomo	10	860	37,3	38,2	26,17	31.431,92	1327,38
Tubo novo Sumitomo	10	820	386,0	90,2	26,17	31.431,55	1326,34

Obs. Informações com (\*) referem-se a valores não fornecidos.

Segundo o estudo de Souza, desde 1994 até a nova substituição total dos tubos, em novembro de 1997, foram registrados 45 ciclos de abaixamento de temperatura para valores inferiores a 450°C, que não são necessariamente paradas de forno. Tal fato sugeria mecanismos de fadiga térmica como causadora das falhas. Na análise das falhas dos tubos, efetuada por Souza, foi observada uma intensa deformação plástica nas proximidades da trinca, que sempre crescia no sentido circunferencial, mas somente na superfície interna do

tubo e que ainda não havia atingido a superfície externa do tubo, mas conseguia criar marcas que podiam ser vistas em inspeção visual externa, sendo marcas múltiplas e periodicamente espaçadas. Internamente, os tubos apresentavam um depósito de cor escura extremamente aderente, com um ressalto exatamente onde existiam as trincas, conforme pode ser observado na Figura 3.15.

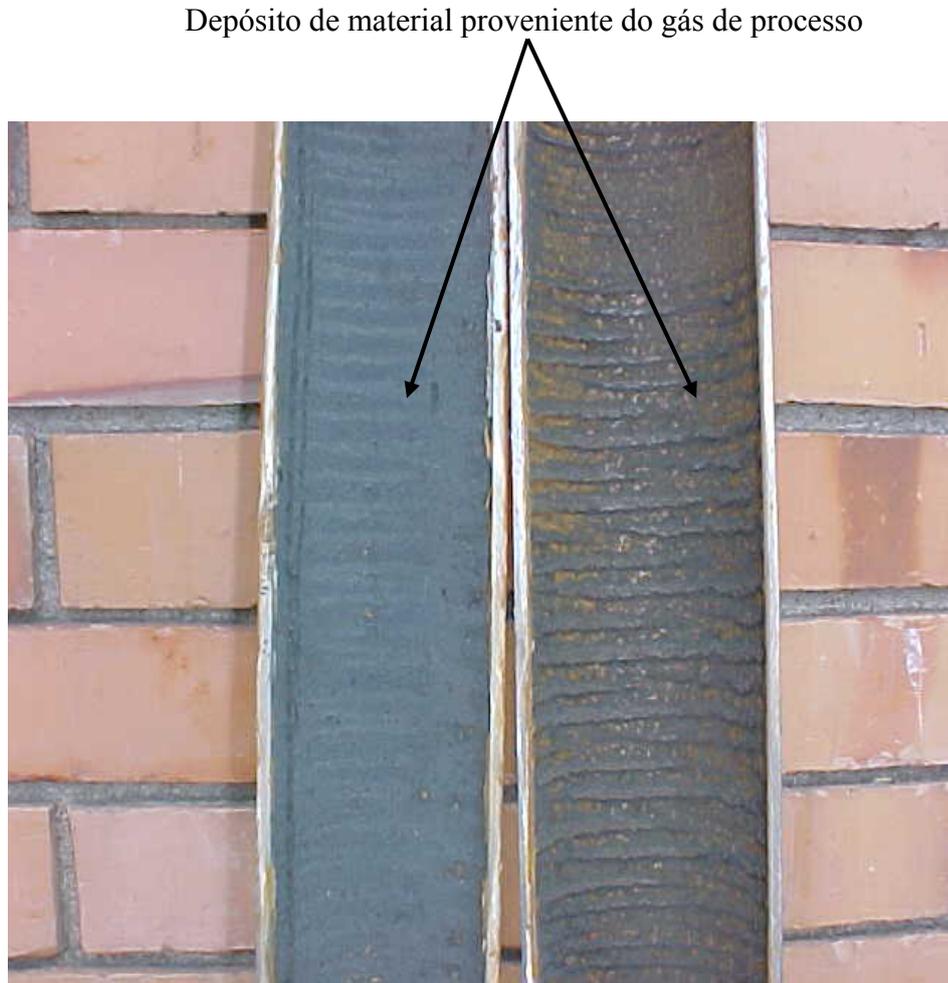


Figura 3.15 - Tubos cortados sem hidrojateamento e com hidrojateamento, respectivamente, apresentando depósito escuro e aderente mesmo após hidrojateamento.

As temperaturas máximas são aquelas obtidas do lado interno da câmara, ou seja, a região do tubo que fica voltada aos queimadores localizados na região central do forno, conforme se pode verificar na Tabela 3.9.

Tabela 3.9 - Temperaturas medidas no feixe tubular 04 do forno da Petrobrás [GUIMARÃES, 2002].

Altura em relação ao piso (m)	Temp. máxima de projeto (°C)	Temp. máxima medida (°C)	Temp. mínima de projeto (°C)	Temp. mínima 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

Durante a análise do processo corrosivo, os pesquisadores do CENPES evidenciaram que o enxofre estava sempre envolvido. A seção longitudinal, contendo a trinca de um tubo rompido, pode ser observada na metalografia, sem ataque, conforme mostrado na Figura 3.16, onde se podem distinguir quatro camadas no material não atacado:

- A primeira camada com material base;
- A segunda camada onde se pode observar corrosão intergranular;
- A terceira camada apresenta um resíduo proveniente da corrosão;
- A quarta camada mais escura, é um depósito de produtos basicamente oriundos do gás de processo (sulfetação).

Na Figura 3.17, se pode observar, com maiores detalhes, o avanço da trinca onde foi verificado, através do estudo de Souza, que em função de ciclagem térmica, quebrava-se a camada sulfetada aderida ao material no interior da trinca, proporcionando novo ataque corrosivo ao material no interior da trinca. Devido a esta ação do gás de processo, que iniciava novamente a sulfetação (corrosão), tendo novamente contato com o material base, fragilizava o material e facilitava o avanço da trinca [SOUZA, 1998a].

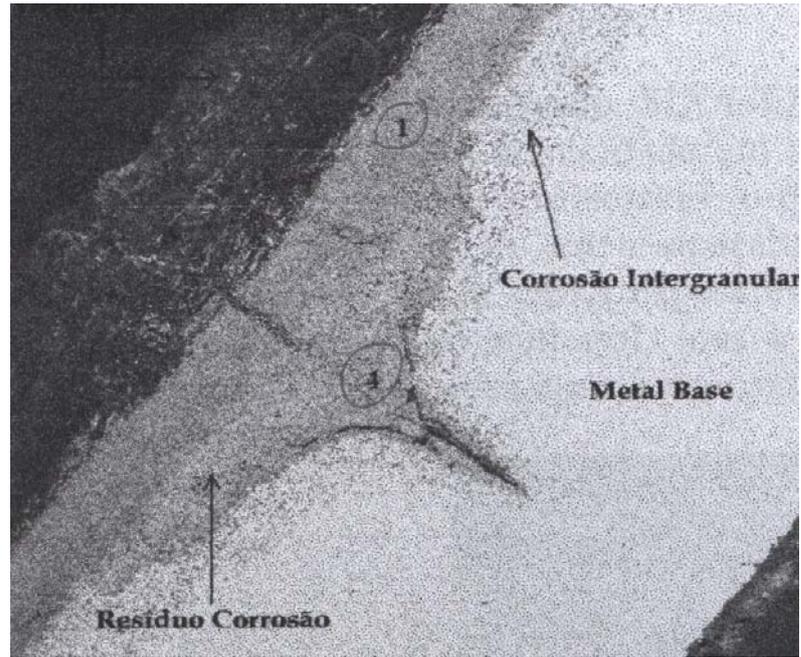


Figura 3.16 - Seção longitudinal contendo trinca [SOUZA, 1998a].

Avanço da trinca já com resíduo do gás de processo e sulfetação

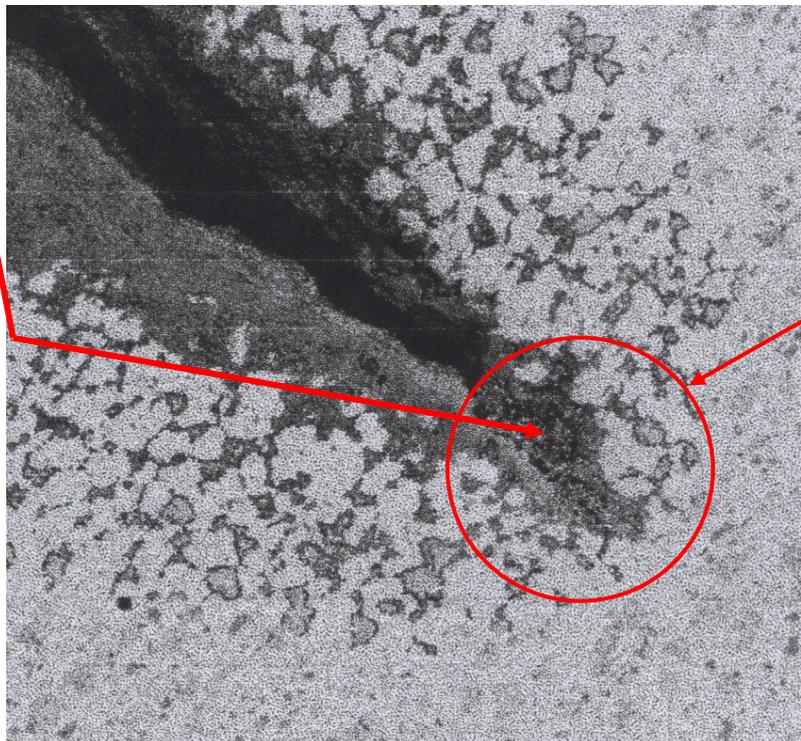


Figura 3.17 - Foto da ponta da trinca [SOUZA, 1998a].

Souza verificou, em seu estudo, que a camada com resíduo de corrosão possui uma dureza muito elevada, conforme apresentado na Tabela 3.10, que mostra os valores médios de micro dureza, encontrada nas diversas camadas identificadas na Figura 3.16 e também a avaliação de um tubo novo.

Tabela 3.10 - Valores encontrados de microdureza na seção do tubo indicada na Figura 3.15 [SOUZA, 1998a].

<b>Localização</b>	<b>Dureza HV</b>
Depósito pelo gás de processo	Não medido
Resíduo de corrosão	1390
Corrosão intergranular	120
Metal base	206
Tubo novo	171

Nesse estudo, foi observado que as trincas progrediram de dentro para fora em apenas um lado do tubo, na região mais quente. Admitiu-se que a quebra no filme formado no depósito de produtos oriundos do gás de processo, conforme identificado nas Figuras 3.16 e 3.17, se deu devido à flexão dos tubos. Devido a esta quebra, pôde então ocorrer o acesso do gás às camadas mais internas, ultrapassando o filme formado e atingindo o metal base, facilitando, desta forma, e intensificando o ataque corrosivo ocasionado pelo enxofre nestes locais. Com a continuidade deste processo de flexão, unido aos ciclos de variação de temperatura e paradas para manutenção, tem-se a progressão desse processo através do metal base até que a seção leve ao rompimento do tubo. Este seria um processo de corrosão sob tensão. Na Figura 3.17, a frente de propagação da corrosão se estende por uma área maior que no caso anterior, mas o processo corrosivo continua sendo governado pela difusão do enxofre.

Desse estudo foi concluído que a causa básica das falhas foi um processo misto de sulfetação em alta temperatura e crescimento de trinca por corrosão preferencial de fase sigma, processo este, agravado pela concentração de tensões devido à deformação dos tubos em direção à chama e também agravada pela ciclagem térmica. O mecanismo é iniciado pela sulfetação homogênea na superfície interna dos tubos, gerando um produto de corrosão composto basicamente de sulfeto de ferro e de cromo, com a possibilidade de existência de sulfato de ferro [SOUZA, 1998a].

### 3.4.2.3 – Terceira Campanha de Produção

Em 1997, os feixes de tubos foram totalmente substituídos e, nesta terceira campanha que iniciou em 1997 se estendeu até 2002, de cinco anos, foi apenas observado um caso de trinca nos tubos, sendo apenas uma trinca na região da solda, como pode ser observada nas Figuras 3.18 e 3.19. Salienta-se que atualmente operam duas unidades produção dentro desta planta industrial da Petrobras, a unidade protótipo que ainda permanece operando, que é responsável por vinte por cento da produção, e o módulo industrial, onde é utilizado o forno de radiação, e é responsável por oitenta por cento da produção e da receita.

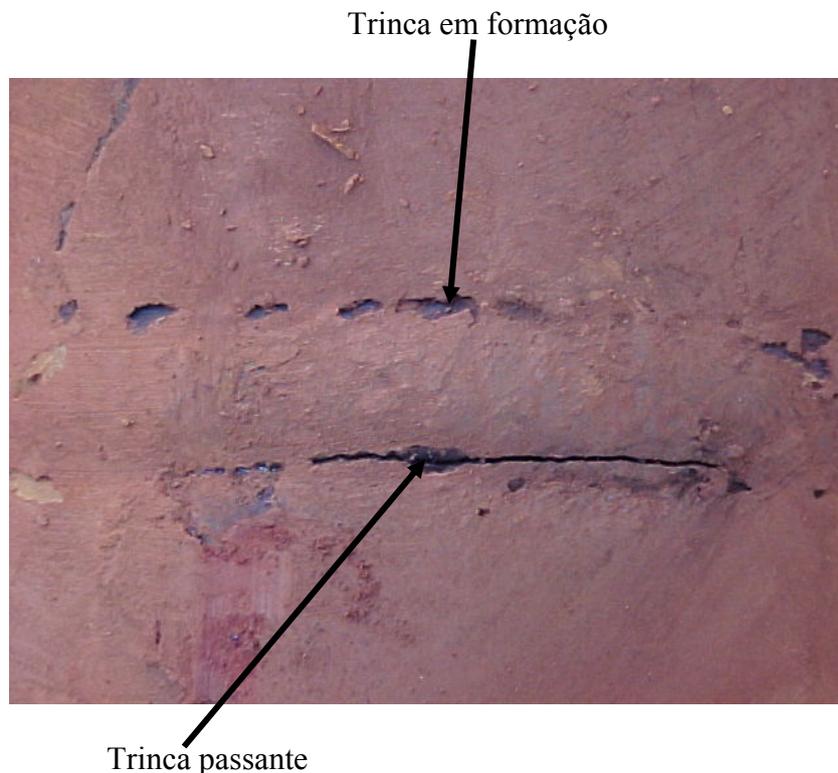


Figura 3.18 - Trinca detectada na região da solda, tubo com depósito externo.

Trinca na região da solda

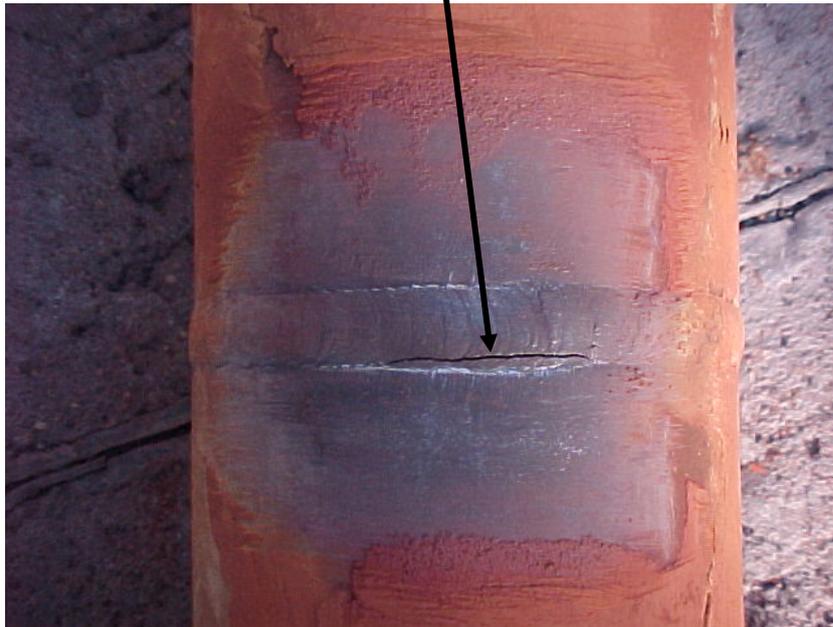


Figura 3.19 - Trinca detectada na região da solda.

### 3.5 – Procedimento de Soldagem

O procedimento de soldagem foi utilizado para unir os tubos e deixá-los nas dimensões adequadas ao forno, tendo em vista que os tubos fornecidos apresentavam comprimento de 10 m e de 5 m, sendo então necessário adequá-los às dimensões do forno que apresenta uma altura de 15 m. O processo de soldagem utilizado foi o TIG (Tungsten Inert Gás), precedido de pré-aquecimento de 250° C. O material adicionando foi o DIN 12CrNi25 4, desde a raiz até o acabamento, não tendo tratamento térmico após a soldagem, apenas controle de resfriamento a partir de um patamar de 850°C, 40°C por hora até 650°C, depois o resfriamento passa a ser ao ar até à temperatura ambiente.

## **4 – Materiais e Métodos**

Neste capítulo são apresentados os materiais, métodos, procedimentos e normas utilizadas para o desenvolvimento deste trabalho.

### **4.1 – Materiais Utilizados**

Foram analisados tubos comerciais novos e usados de aço inoxidável ASTM A 268 Gr 446, utilizados pela Petrobras e fornecidos pela Sandvik, que foram comprados para uso no forno de radiação da Unidade de Industrialização do Xisto, sendo utilizados, para análise, seções de tubos novos e seções de tubos usados.

As amostras dos tubos novos analisados apresentavam diâmetro interno de 76,2 mm (3”) e espessura variando de 4,0 a 4,8 mm. As amostras dos tubos usados analisados apresentavam diâmetro interno variando de 72,7 mm a 74,2 mm e espessura nos pontos medidos variando de 6,1 a 8,0 mm, isso considerando também o material depositado internamente no tubo, e que pode ser observado na Figura 3.14. Retirando-se o material aderido internamente ao tubo, chegou-se a espessuras que variavam de 3,8 a 4,2 mm.

A composição química do material, conforme fornecido, foi informada pelo fornecedor através de relatório enviado à Petrobras. A composição química do material fornecido foi também verificada no laboratório da Villares Metals S. A. em função de uma solicitação da Petrobras, para verificação de material. Tendo sido empregada a técnica de espectrometria de emissão ótica por centelha para avaliação dos tubos novos que foram utilizados na campanha de produção ocorrida entre 1997 e 2002.

A Tabela 4.1 apresenta a composição química dos tubos do aço inoxidável ferrítico ASTM A 268 Gr 446, utilizado nos tubos do forno de radiação da Petrobras no processo Petrosix.

Tabela 4.1 - Composição química do material ASTM A 268 Gr 446 (% em peso).

<b>Elemento</b>	<b>C</b>	<b>Si</b>	<b>Mn</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>N</b>
<b>% Especificado (ASTM)</b>	<0,20	<0,75	<1,5	<0,40	<0,03	23-30	<0,50	0,1-0,25
<b>% Fornecido (Sandvik)</b>	0,16	0,46	0,68	0,19	0,004	26,68	0,29	0,19
<b>% Encontrado (Laboratório)</b>	0,089	0,49	0,93	0,027	0,002	24,30	0,29	0,24

## 4.2 – Métodos

### 4.2.1 – Retirada do Material para Realização de Ensaios

Foram separados três tubos usados de um feixe de trinta tubos, retirados na parada de manutenção do forno de radiação da unidade de processamento do xisto da Petrobras, ocorrida em 2002, já com aproximadamente 50.000 horas de utilização. Os tubos separados para estudo foram os com maior deformação visual, sendo cortados a cada metro, conforme Figura 4.1, iniciando-se os cortes para retirada de corpos de prova a partir do nível do piso até 10 m de altura. O objetivo de se efetuar estes cortes, especificamente nesta região, sempre na face voltada para a chama, era de estudar a região de maior perfil térmico, regiões onde se tem histórico de trincas e de maior deformação dos tubos e, a partir daí, verificar as alterações ocorridas em sua estrutura e em algumas propriedades mecânicas, tais como resistência à tração e dureza.

Conforme se pode observar na Figura 4.2, foram efetuados cortes também nas regiões de união dos tubos novos e usados através do processo de soldagem, para que através de ensaio metalográfico se conseguisse comparar o nível de precipitação da fase sigma e outras fases prejudiciais em relação a outras partes dos tubos não submetidas ao acréscimo de temperatura proveniente do processo de soldagem.

Tubo de aço inoxidável ferrítico ASTM A 268 GR 446

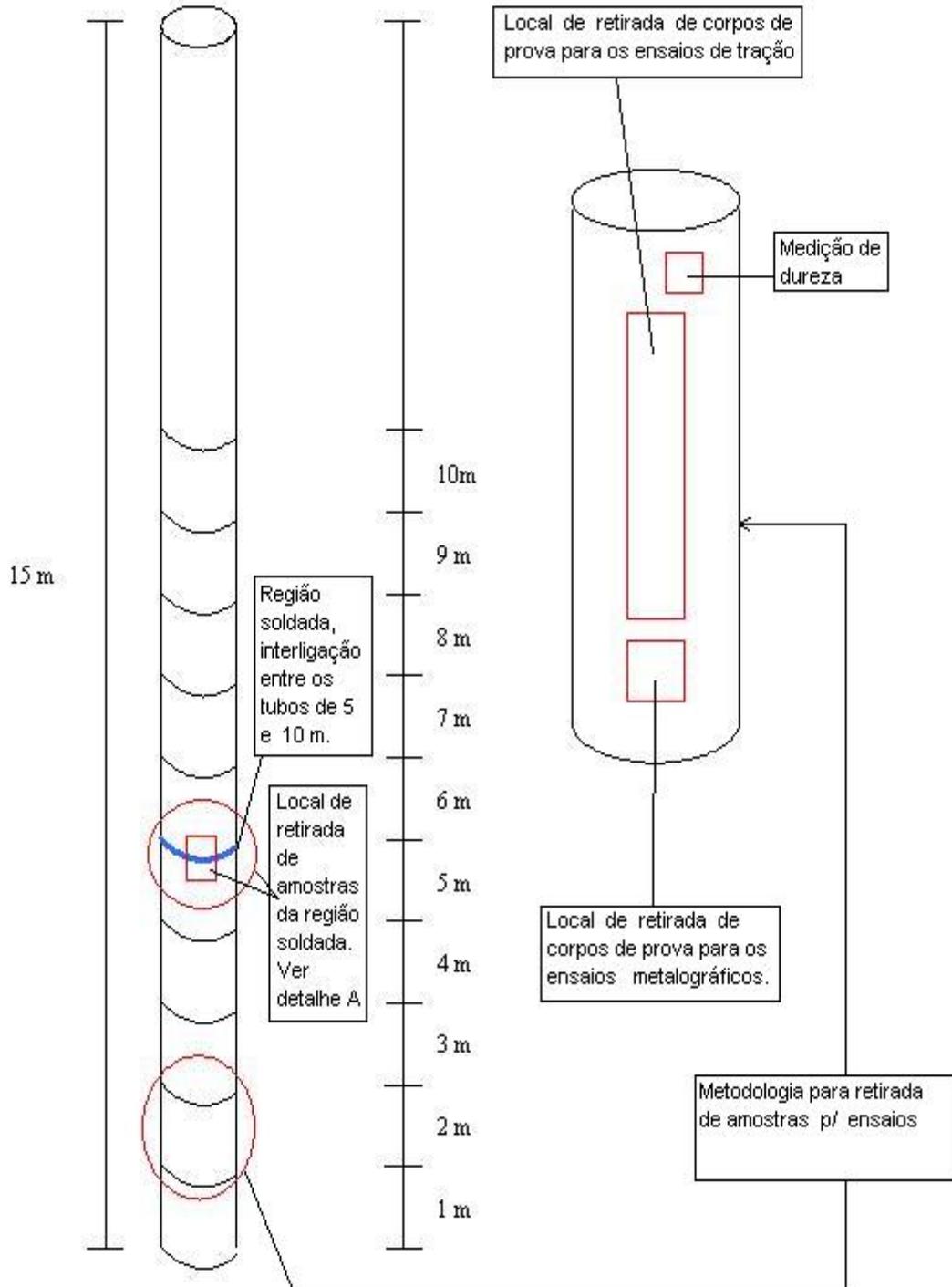


Figura 4.1 - Esboço dos cortes efetuados, para retirada de corpos de prova para a realização dos ensaios, sempre da face voltada para a chama.

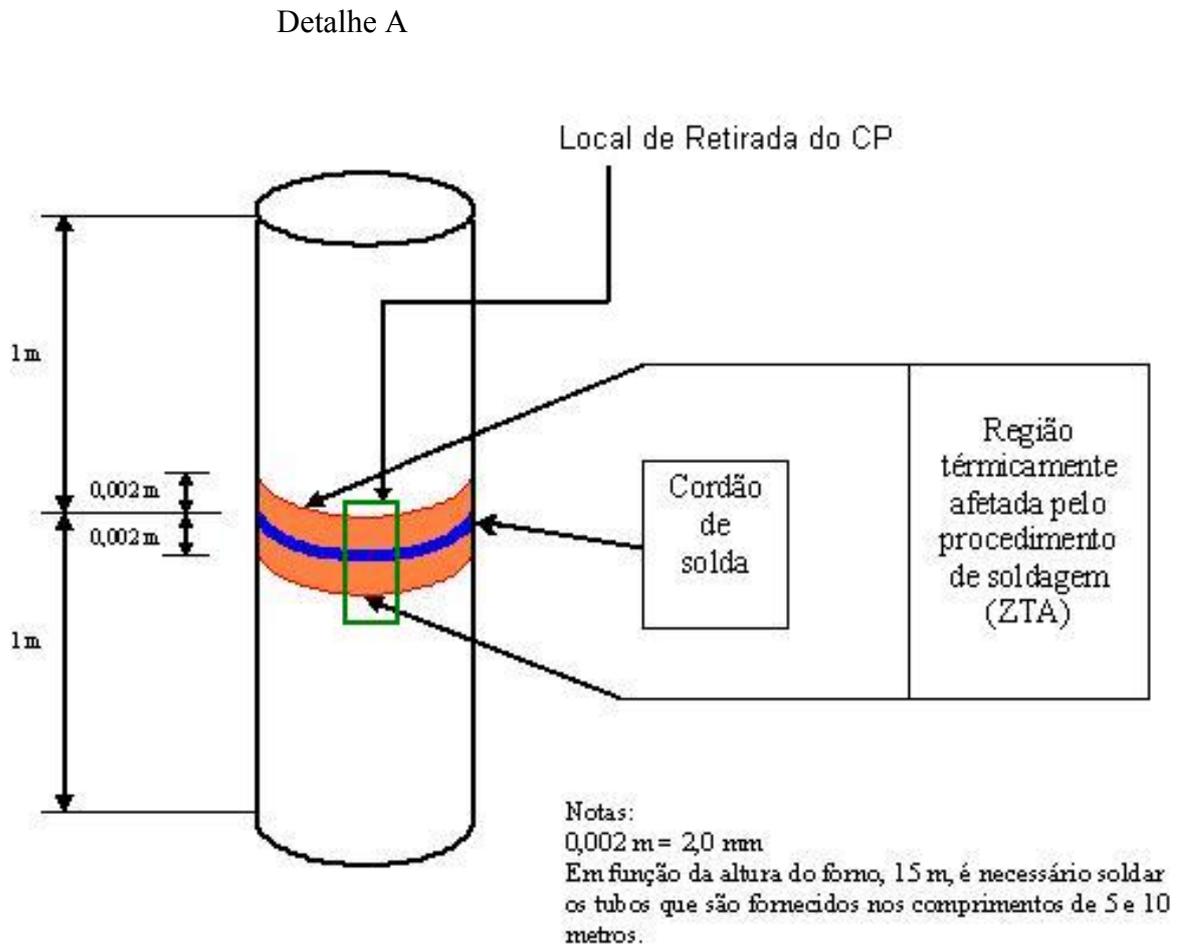


Figura 4.2 - Esboço da região soldada do tubo.

#### 4.2.2 – Análises Metalográficas

Fizeram-se análises metalográficas de tubos novos e usados utilizando-se inicialmente o reagente KOH, na concentração 10g KOH, em 100 ml de água, mantendo-se a amostra imersa por tempos de aproximadamente 25 segundos, a uma tensão de 4 V, porém devido ao baixo nível de destaque das fases sigma, passou-se a utilizar o reagente na concentração de 45g KOH, em 60 ml de água, mantendo-se as amostras imersas por aproximadamente 3 segundos, a uma tensão de 2,5 V. A definição do reagente foi conforme especificado pela norma ASTM E 407 Standard Practice for Microetching Metal and Alloys de 1999.

### **4.2.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria de Energia Dispersiva (EDS)**

Após a observação com o auxílio de microscópio óptico, e com a finalidade de se ter melhor visualização das fases presentes, fizeram-se análises utilizando-se o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), da marca Philips modelo XL30, equipamento este que possui acoplado três detectores (SE – elétrons secundários, BSE – elétrons retroespalhados e EDS – espectrômetro de raio X por energia dispersiva), de propriedade da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul - PUCRS.

Para que as fases presentes fossem caracterizadas, e também avaliadas as alterações de composição química ao longo da matriz metálica, em função da precipitação de fases, utilizou-se a Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS – MEV).

### **4.2.4 – Ensaios de Dureza e Microdureza**

Com o objetivo de se avaliar um possível endurecimento do material, devido à precipitação de fases duras e frágeis, em função da exposição do material às condições do processo, foram efetuadas medições de dureza Vickers em pontos dos tubos onde houve exposição a regiões de maior perfil térmico dentro do forno. A escolha deste método foi em função do ensaio ser aplicável a todos os materiais metálicos com quaisquer durezas, especialmente materiais duros, ou ainda corpos de prova de pequenas dimensões ou irregulares.

Como referência, também foram medidos pontos em tubos novos para se verificar as alterações ocorridas. As medições de dureza foram realizadas utilizando-se cargas de 40 kgf, sendo avaliadas pelo menos 3 amostras. Ensaio realizado segundo a norma E 92 – Standard Test Methods for Vickers Hardness of Metallic Materials.

Foram avaliadas algumas das fases presentes para que fossem caracterizadas também pela dureza. Efetuaram-se, então, medições de microdureza Vickers utilizando-se carga de

25gf. Ensaio realizado segundo a norma E 384 – Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials.

#### 4.2.5 – Ensaio de Tração (à Temperatura Ambiente e a 770°C)

Foram realizados ensaios de tração à temperatura ambiente e a quente, ou seja, a 20°C e a 770°C. Para o ensaio de tração realizado à temperatura ambiente utilizaram-se as máquinas Shimadzu, com carga de 30.000 kgf e Emic DI Trd 24, com carga de 800 kgf, seguindo os critérios estabelecidos na norma ASTM E 8M - Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials, de 2004. A utilização das duas máquinas para a realização dos ensaios foi em função da pouca disponibilidade de material novo, não sendo possível, então, dimensionar corpos de prova do material novo, conforme a Tabela 4.2 e na Figura 4.3, com as dimensões X, apenas com dimensões Y. Os CP's com dimensões X destinavam-se à máquina Shimadzu e os Y a Emic. Na realização deste ensaio foram utilizados onze corpos de prova, sendo três retirados de três tubos novos e preparados na configuração Y e oito retirados de tubos usados, três na configuração Y e cinco na configuração X, retirados sempre na região de maior perfil térmico do forno e de maior deformação dos tubos.

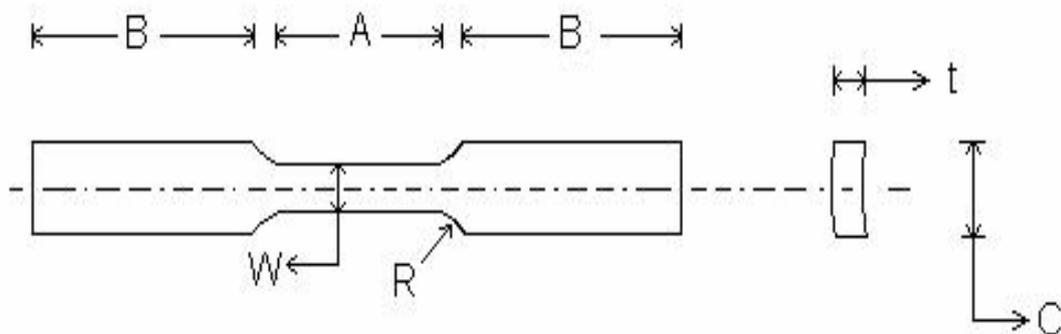


Figura 4.3 - Corpo de prova para o ensaio de tração à temperatura ambiente.

Tabela 4.2 - Tabela de dimensionamento dos corpos de prova para o ensaio de tração à temperatura ambiente.

Corpo de prova Dimensão	X	Y
A	60,0	26,0
B	75,0	38,4
C	20,0	10,2
R	12,5	6,4
T	5,0	1,2
W	12,5	6,4

Para a realização do ensaio de tração a quente, foram separados nove corpos de prova retirados de três tubos na região de maior perfil térmico do forno, sendo agrupados em três grupos de três corpos de prova, para que fossem testados em três velocidades diferentes de ensaio. O ensaio de tração a quente foi conduzido em uma máquina de tração servo hidráulica MTS 810, com forno elétrico acoplado a uma temperatura de 770°C, conforme pode ser visto nas Figuras 4.5 e 4.6.

A realização deste teste foi segundo a norma ASTM E 21 - Standard Test Methods for Elevated Temperature Tension Test of Metallic Materials, de 1998, utilizando-se corpos de prova de acordo com a Figura 4.4.

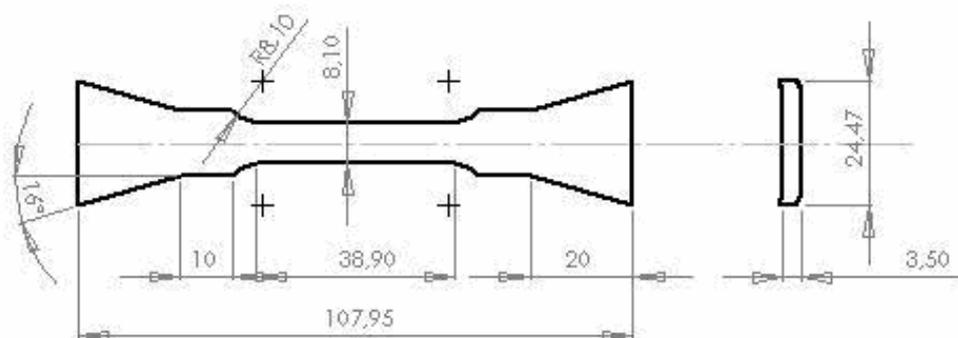


Figura 4.4 - Corpo de prova para o ensaio de tração a quente (770°C).

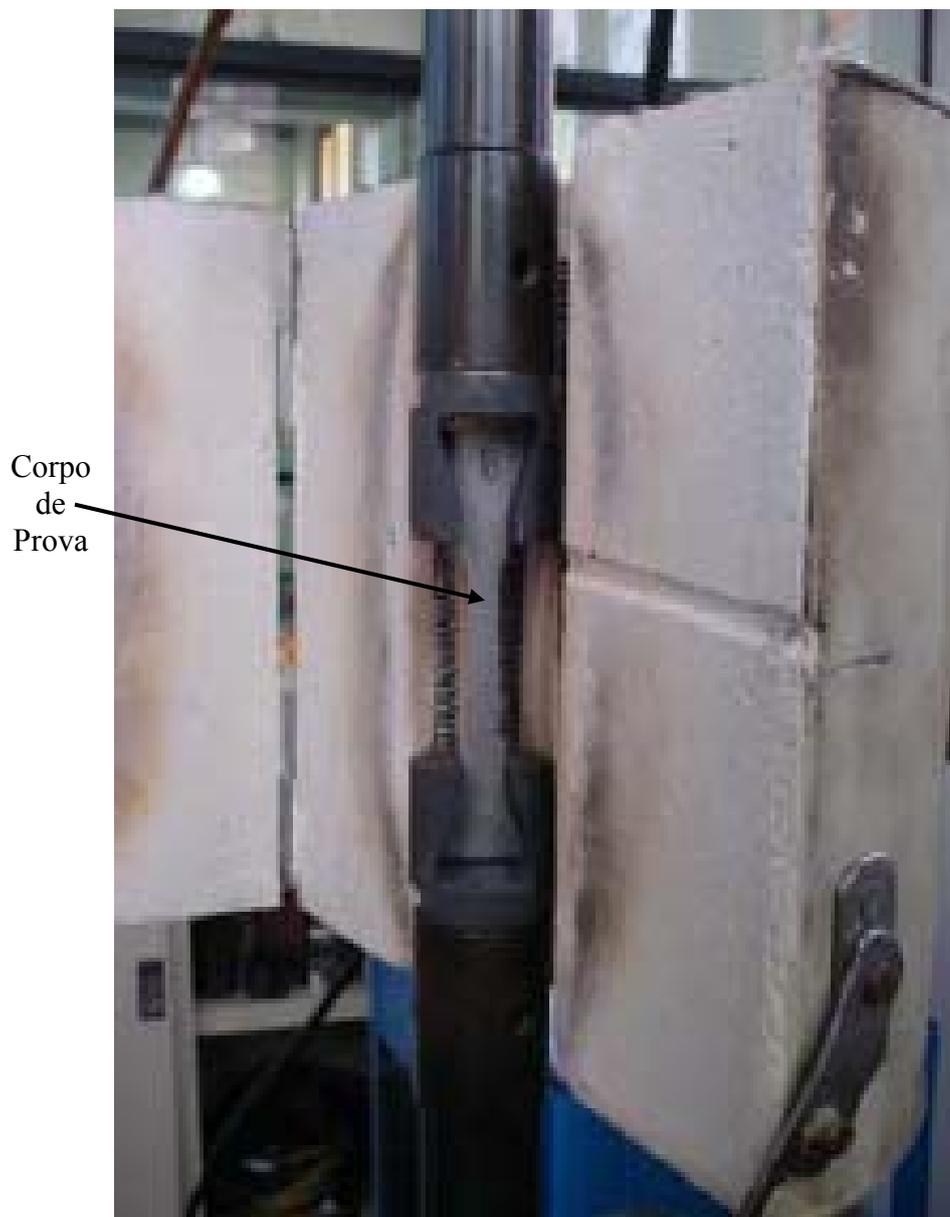


Figura 4.5 - Detalhe da fixação do corpo de prova para realização do ensaio de tração a quente (770°C).

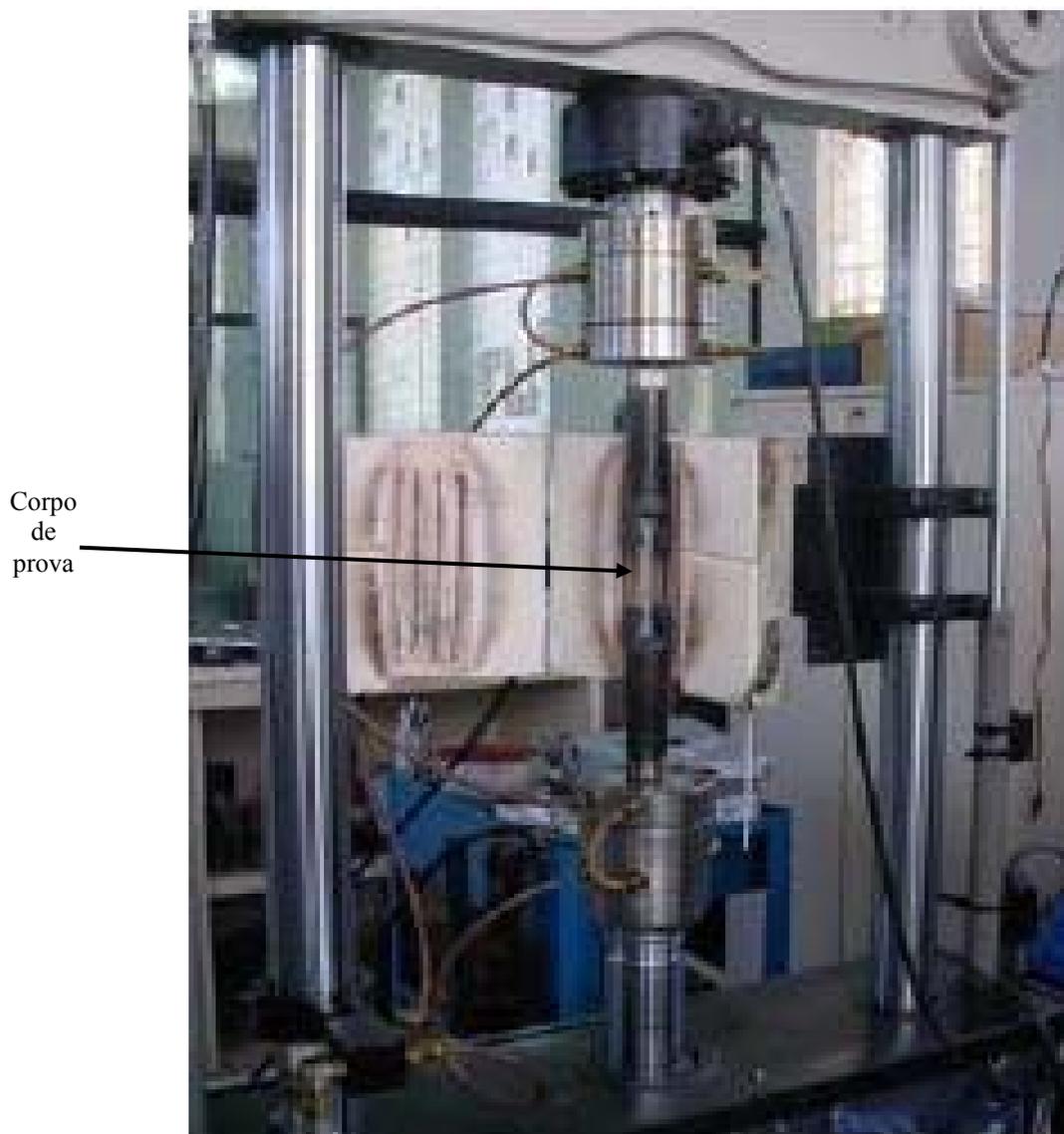


Figura 4.6 - Máquina MTS 810, utilizada na realização de ensaio de tração a quente (770°C).

#### 4.2.6 – Determinação da Vida Residual

Na determinação da vida residual, foi utilizado o método proposto por Marahleh, para determinar a vida residual de peças constituintes de turbinas que trabalham em um regime submetido à fluência e expostas a temperaturas de 850°C [MARAHLEH, 2006]. Foram utilizadas as relações (4.1) e (4.2) para o cálculo da vida remanescente, e os dados para

preenchimento destas relações foram obtidos no ensaio de fluência realizado pela Petrobras e disponibilizados conforme a Tabela 3.8.

Relações:

$$\frac{T_s}{T_{rs}} + \frac{t_r}{t_r^*} = 1 \quad (4.1) \quad R.L. = T_{rs} - T_s$$

(4.2)

Onde:

- $T_s$  = atual vida em serviço em horas (h);
- $T_{rs}$  = vida operacional da peça exposta ao serviço em horas (h);
- $t_r$  = tempo de ruptura da peça usada submetida a um ensaio em condições aceleradas (h);
- $t_r^*$  = tempo de ruptura de um material novo submetido a um mesmo ensaio a condições aceleradas (h);
- R.L. = vida residual do material exposto às condições de serviço (h).

#### 4.2.7 – Determinação da Espessura Mínima Resistente

Para avaliação e determinação da espessura mínima resistente foram utilizadas as fórmulas abaixo, levando-se em consideração a tensão obtida no cálculo efetuado pela Petrobras na junção do tubo com o coletor superior.

$$A = \frac{\pi}{4} \times (d_e^2 - d_i^2) \quad (4.3)$$

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (4.4)$$

Onde:

**A1** = área do tubo novo (cm<sup>2</sup>)

**A2** = área resistente do tubo usado (cm<sup>2</sup>).

**de** = diâmetro externo do tubo (cm)

**σ** = tensão (kgf/cm<sup>2</sup>)

**di** = diâmetro interno do tubo (cm)

**F** = força (kgf)

A espessura mínima necessária em função da pressão interna também foi calculada utilizando-se as fórmulas abaixo obtidas no API 530, norma utilizada para cálculos de espessura de tubos de fornos em refinaria de petróleo, sendo que as relações 4.5 e 4.6 são definidas como para avaliação do ponto de vista elástico, e as relações 4.7 e 4.8 para avaliação do ponto de vista de ruptura do material:

$$\delta_{\sigma} = \frac{p_{el} D_i^*}{2\sigma_{el} - p_{el}} \quad (4.5)$$

$$\delta_{\sigma} = \frac{p_{el} D_o}{2\sigma_{el} + p_{el}} \quad (4.6)$$

$$\delta_{\sigma} = \frac{p_r D_i^*}{2\sigma_r - p_r} \quad (4.7)$$

$$\delta_{\sigma} = \frac{p_r D_o}{2\sigma_r + p_r} \quad (4.8)$$

$$\delta_{min} = \delta_{\sigma} + \delta_{CA} \quad (4.9)$$

Onde:

$\delta_{\sigma}$  = espessura requerida

$\delta_{min}$  = espessura mínima requerida

$\delta_{CA}$  = sobre espessura de corrosão = corrosão admissível

$p_r$  = máxima pressão de operação

$p_{el}$  = máxima pressão que os tubos podem atingir em curtos espaços de tempo

$\sigma_r$  = tensão de ruptura na temperatura de projeto

$\sigma_{el}$  = tensão limite de elasticidade na temperatura de projeto

$D_o$  = diâmetro externo

$D_i^*$  = diâmetro interno retirando-se a sobre espessura de corrosão

## **5 – Resultados e Discussões**

Neste capítulo são apresentados os resultados e discussões relativos as análises metalográficas, MEV, ensaios de dureza e tração além dos cálculos de vida residual e determinação da seção mínima resistente.

### **5.1 – Metalografias**

A seguir, são apresentados os principais resultados obtidos em relação à microestrutura observada nos tubos novos e em tubos usados, em microscopia óptica.

A matriz dos tubos novos, como pode ser visto nas Figuras 5.1 e 5.2, é ferrítica e apresenta a presença de pequenos precipitados arredondados distribuídos na matriz verifica-se ainda a presença de vazios, possivelmente provenientes do descolamento de fases durante a preparação e ataque das amostras. Em função dos teores de carbono (0,89% em peso) e cromo (24,3% em peso) contidos na matriz, conforme Tabela 4.1, estas fases descoladas foram definidas como sendo possivelmente carbonetos de cromo.

Observa-se também na matriz metálica conforme Figuras 5.1 e 5.2 duas tonalidades diferentes de cinza, que segundo a norma, para o reagente escolhido a ferrita pode apresentar coloração de cinza a cinza azulada.

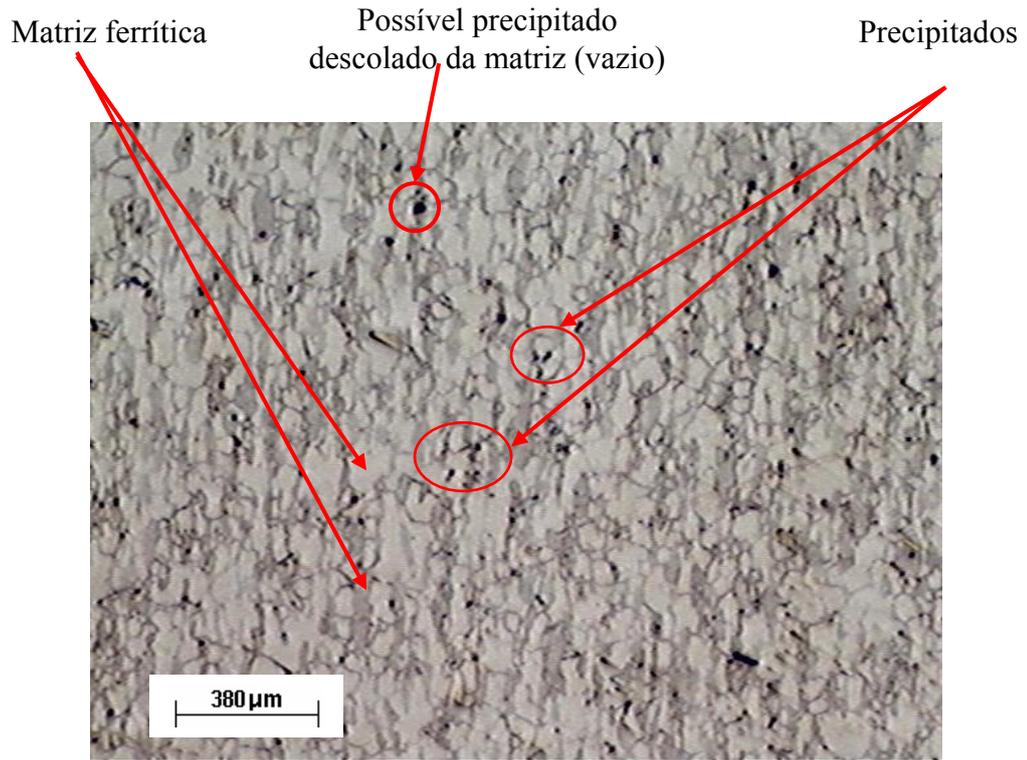


Figura 5.1 - Tubo novo material base, aumento 50 X. Ataque 45g KOH em 60 ml de água.

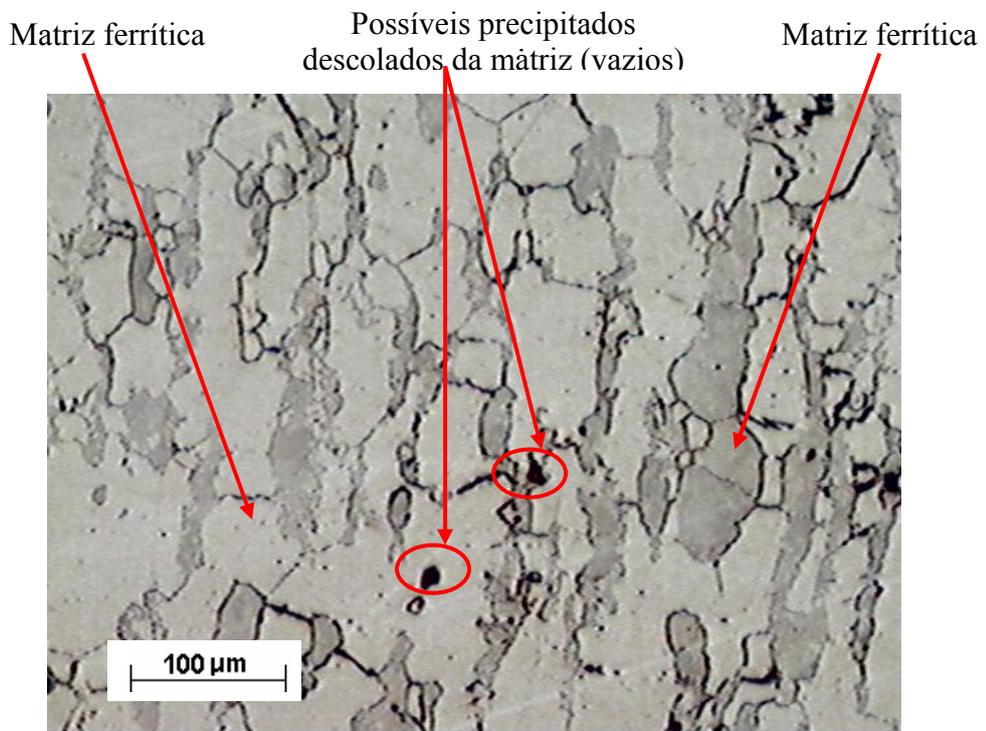
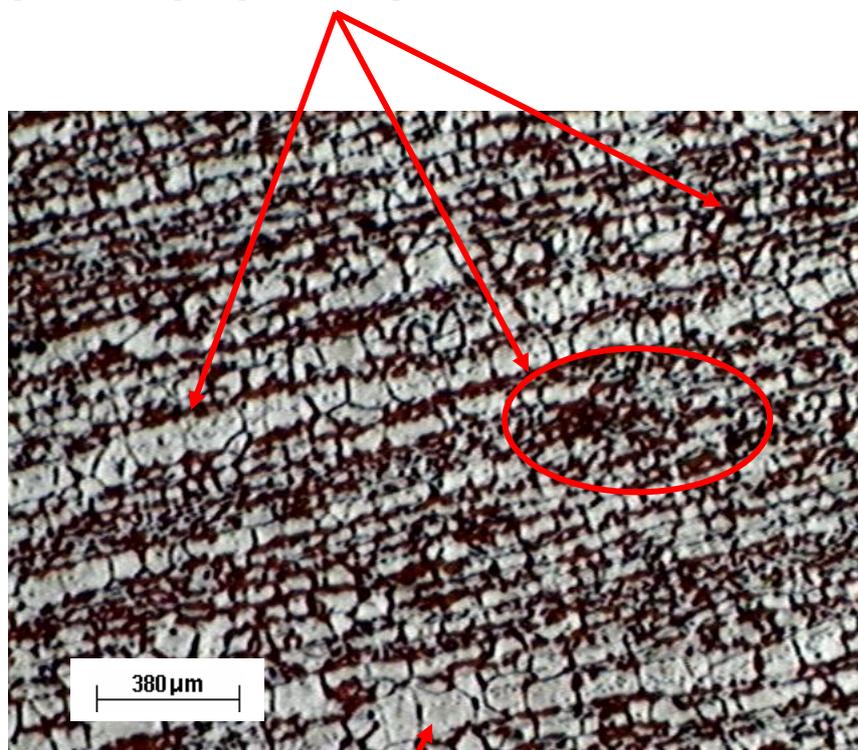


Figura 5.2 - Tubo novo, aumento 200 X. Ataque 45g KOH em 60 ml de água.

Nas Figuras 5.3 e 5.4, são apresentadas as microestruturas de amostras retiradas de um tubo usado a cinco e a dez metros de altura, as quais podem ser comparadas com a Figura 5.1 e, visualmente, podem-se verificar as alterações ocorridas na matriz em função da precipitação de fases, inicialmente não presentes na matriz. Pode-se também observar a diferença do nível de precipitação entre as duas amostras retiradas do tubo usado, em função da temperatura de exposição dentro do forno (10 m) e, principalmente, da proximidade da região soldada (5 m).

Exemplo de fases precipitadas não presentes no material novo (fases escuras)



Matriz ferrítica

Figura 5.3 - Tubo usado cortado a 5 m de altura, região próxima à solda (10 mm a partir da extremidade do cordão de solda), aumento de 50 X. Ataque 45g KOH em 60 ml de água.

Exemplo de fases precipitadas não presentes no material novo (fases escuras)

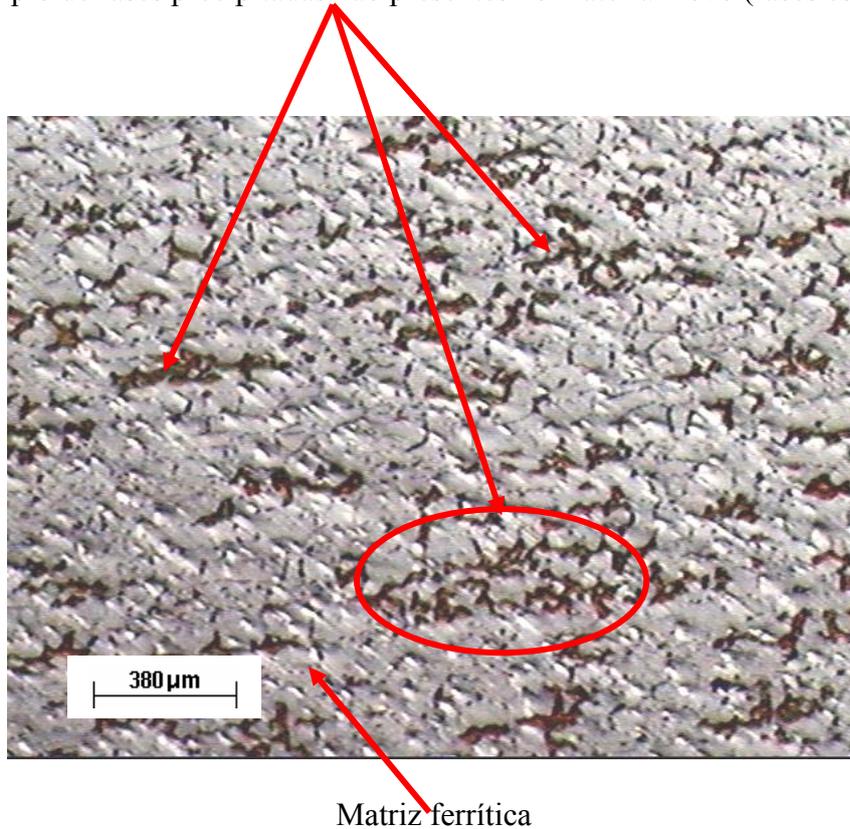


Figura 5.4 - Tubo usado cortado a 10 m de altura, aumento de 50 X. Ataque 10g KOH em 100 ml de água.

Verifica-se que a amostra da Figura 5.3, segundo a Tabela 3.9, foi exposta a uma temperatura de 771°C, ou seja, apenas 62°C acima quando se compara a temperatura de exposição da amostra apresentada na Figura 5.4. Observa-se que o fato da amostra ter sido retirada a aproximadamente dez milímetros a partir do cordão de solda, não sendo teoricamente mais ZTA, ainda assim, o calor fornecido influenciou favorecendo a precipitação de fases no material.

Nas Figuras 5.5 e 5.6, amostras de um tubo usado retiradas a 10 m de altura, onde pode-se observar, com maiores detalhes, que as precipitações ocorreram sempre nos contornos de grãos, sendo estas fases definidas em função do histórico e da aplicação do reagente escolhido, como sendo fases sigma. Verifica-se, também, que existem pontos corroídos na matriz metálica, conforme indicado na Figura 5.6. É possível ainda observar nesta figura que existe uma corrosão preferencial nos contornos dos grãos.

Fase sigma disposta nos contornos de grãos

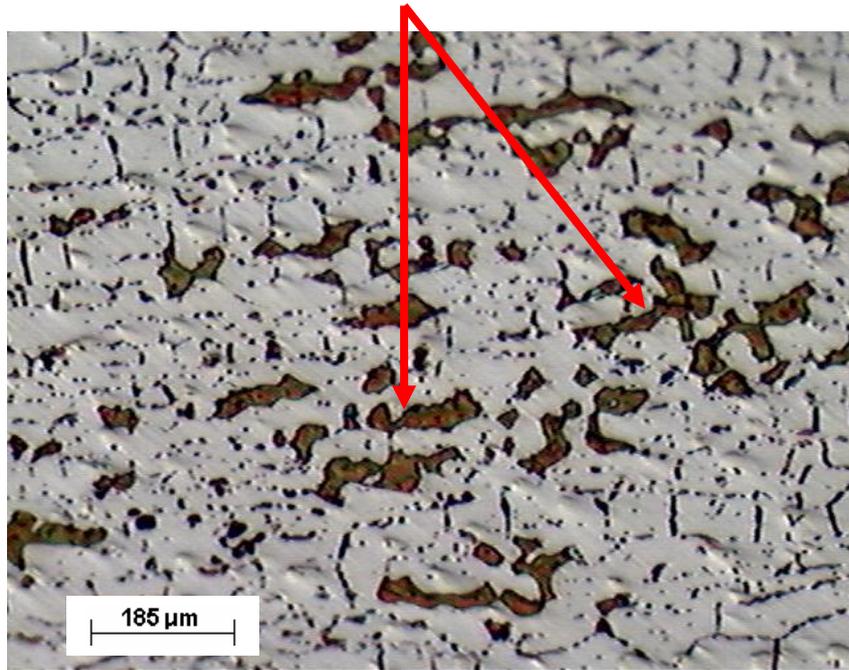


Figura 5.5 - Tubo usado cortado a 10 m de altura, aumento de 100 X. Ataque 10g KOH em 100 ml de água.

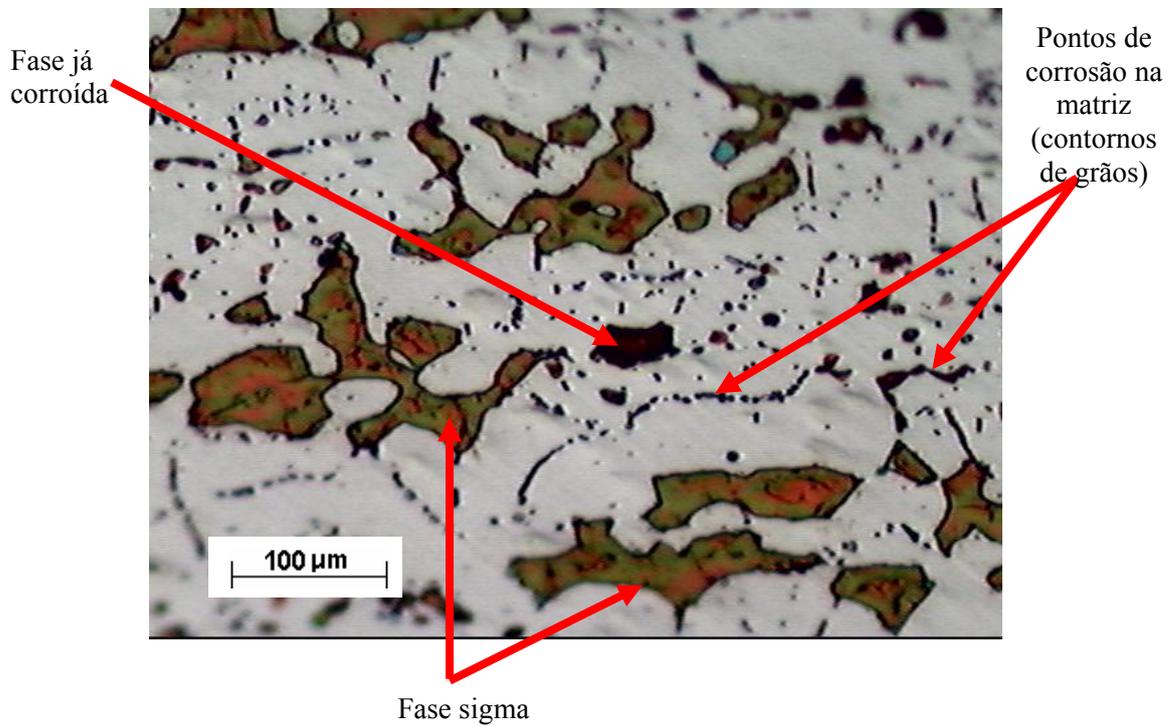


Figura 5.6 - Tubo usado cortado a 10 m de altura, aumento de 200 X. Ataque 10g KOH em 100 ml de água.

Para que se obtivesse uma melhor avaliação das condições iniciais dos tubos novos nas regiões superaquecidas devido ao processo de soldagem, também se verificou metalograficamente a região afastada seis milímetros a partir da extremidade do cordão de solda e a zona termicamente afetada (ZTA) pelo processo de soldagem (TIG), conforme mostrado nas Figuras 5.7 e 5.8, comparando-as às Figuras 5.1 e 5.2. Pode-se observar que não houve precipitação de fase sigma ou de carbonetos devido ao processo de soldagem aplicado.

Durante as medições de dureza na zona termicamente afetada dos tubos novos, foi verificado que a dureza não sofreu variações significativas, permanecendo praticamente inalterada quando comparada ao restante do material base que não sofreu aquecimento proveniente do processo de soldagem. Conforme indicado nas Tabelas 5.8 e 5.9, podem ser verificadas as médias das durezas medidas no material base, que eram inicialmente de 207 HV, e, após o processo de soldagem, a média das durezas medidas nas zonas termicamente afetadas passou a ser de 210 HV. Observou-se, entretanto, o crescimento dos grãos localizados próximos ao cordão de solda, apesar do procedimento adotado não prever tratamento térmico após a soldagem, apenas controle de resfriamento a partir de um patamar de 850°C, 40°C por hora até 650°C, depois o resfriamento passando a ser ao ar até à temperatura ambiente.

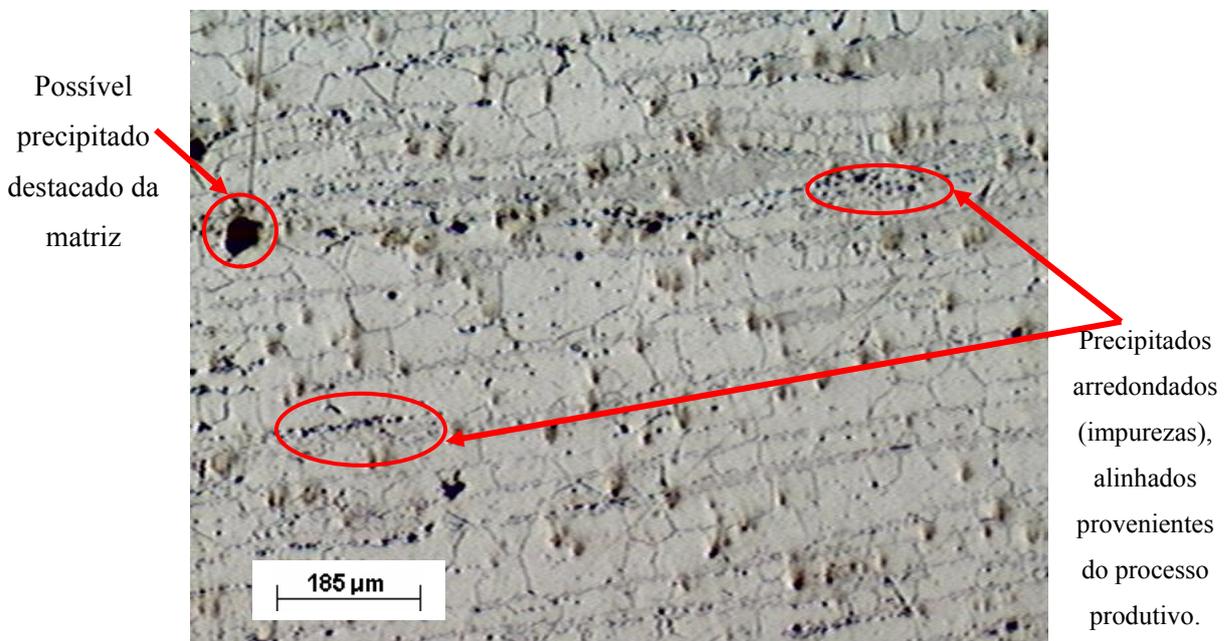


Figura 5.7 - Tubo novo, região próxima à solda (6 mm a partir da extremidade do cordão de solda), aumento de 100 X. Ataque 45g KOH em 60 ml de água.

Pode-se verificar na Figura 5.8, o crescimento de grãos na região de interface do metal de adição versus metal do tubo, crescimento ocasionado pelo aporte térmico fornecido pelo procedimento de soldagem e que, do ponto de vista de fluência, tenderia a aumentar a resistência do tubo.

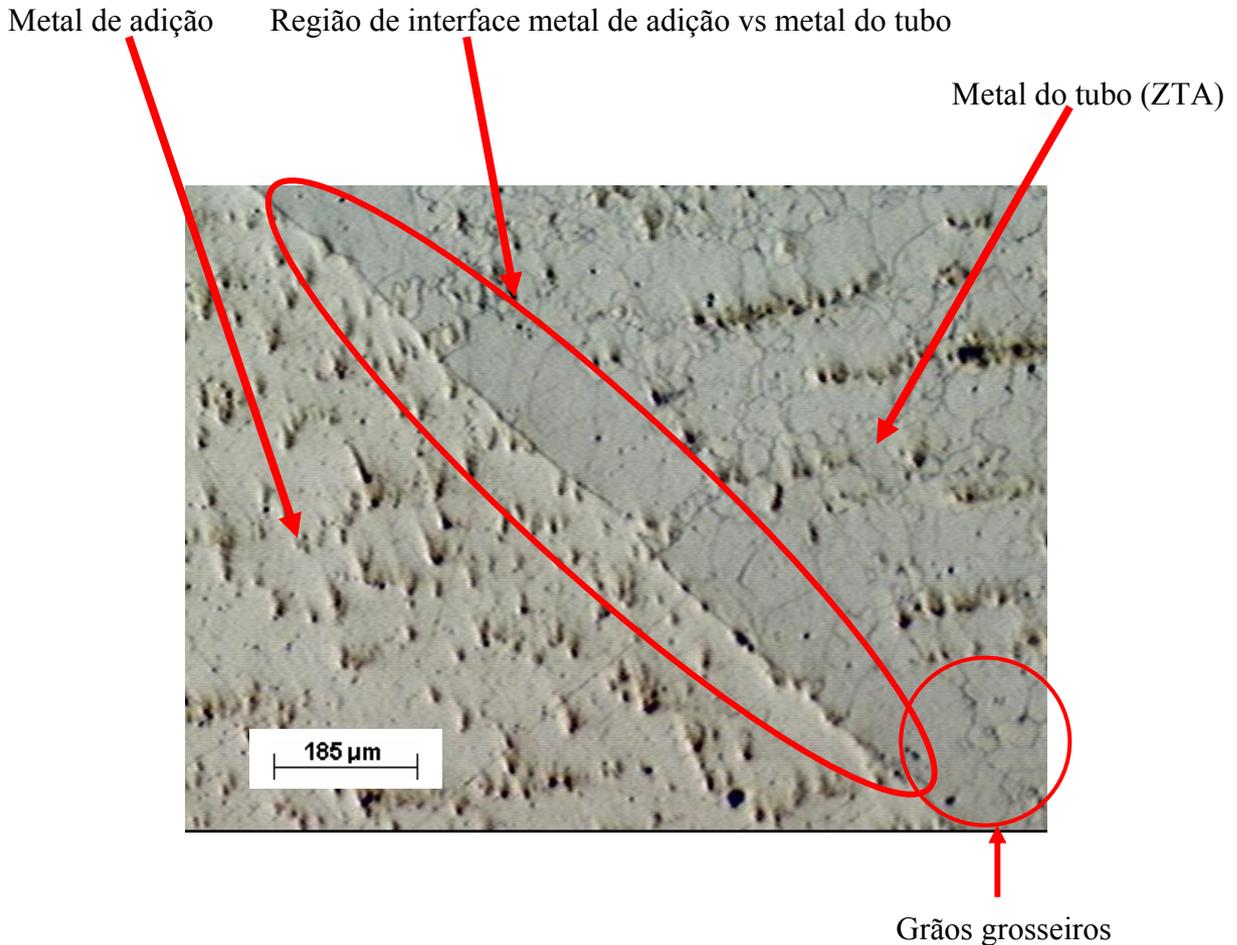


Figura 5.8 - Região de interface solda vs metal tubo novo, aumento de 100 X. Ataque 45g KOH em 60 ml de água.

Foram feitas análises metalográficas verificando as regiões soldadas dos tubos usados, para que se pudessem verificar as alterações ocorridas na matriz, após a utilização dos tubos nas condições de processo. Também se comparou com regiões similares de tubos novos, regiões próximas e afetadas termicamente pelo processo de soldagem, das Figuras 5.7 e 5.8, com regiões de tubos novos e usados não afetadas por soldagens, das Figuras 5.2 e 5.5. Conforme se pode observar nas Figuras 5.9, 5.10 e 5.11, verifica-se, tanto nas amostras retiradas da região próxima ao cordão de solda quanto na zona termicamente afetada deste mesmo tubo usado a 5 m de altura, a grande quantidade de fases precipitadas nos contornos de

grãos, da mesma forma como é observado nos tubos usados em regiões afastadas de solda, da Figura 5.5. Porém, observa-se nas regiões que não sofreram aquecimento devido ao processo de soldagem, um menor nível de precipitações quando se compara com regiões próximas a soldas e zonas termicamente afetadas (ZTA), onde praticamente todo contorno de grão apresenta precipitação de fase sigma, ou, até mesmo, apresenta-se já corroída conforme pode ser observado na Figura 5.10.

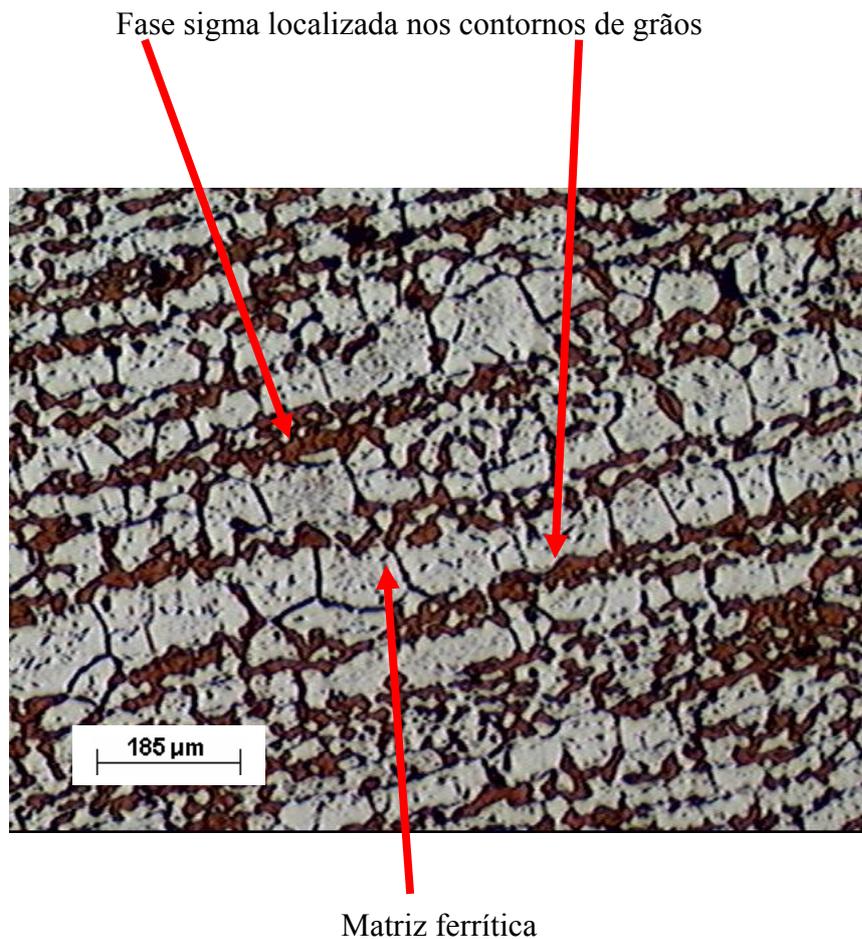


Figura 5.9 - Tubo usado cortado a 5 m de altura, região próxima à solda (10 mm a partir da extremidade do cordão de solda), aumento 100 X. Ataque 45g KOH em 60 ml de água.

Corrosão nos contornos de grãos

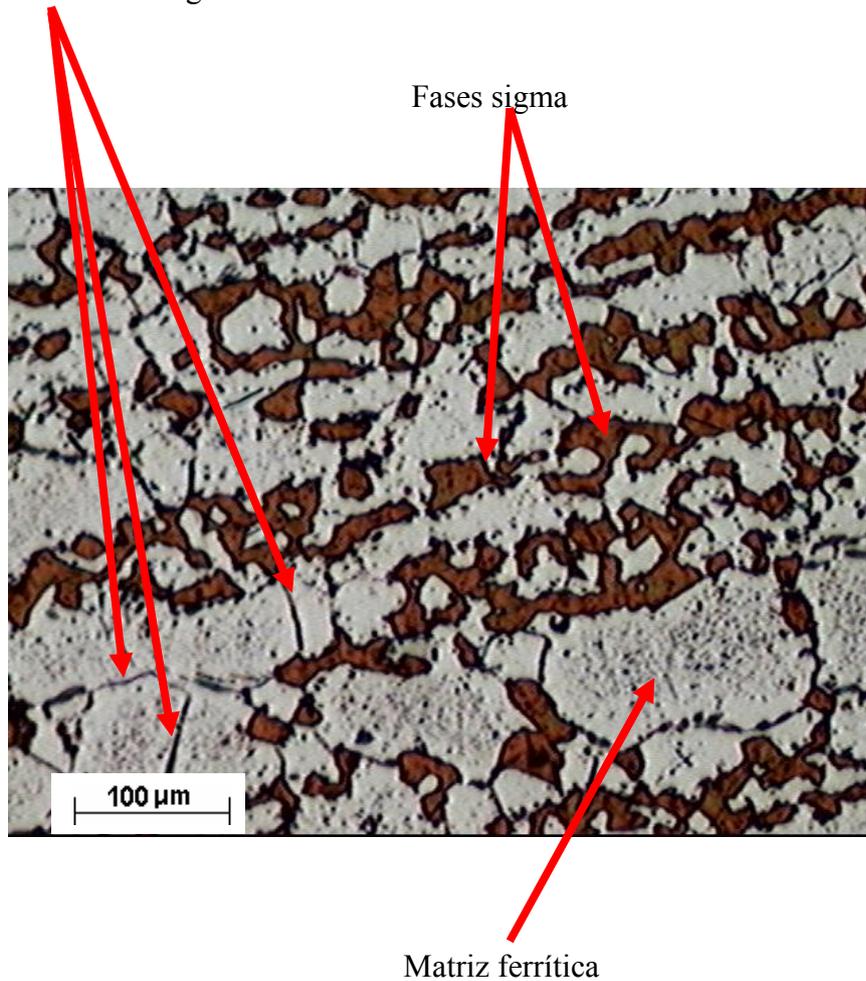


Figura 5.10 - Tubo usado cortado a 5 m de altura, região próxima à solda (10 mm a partir da extremidade do cordão de solda), aumento de 200 X. Ataque 45g KOH em 60 ml de água.

Na região da interface solda (ZF) e zona afetada pelo calor de um tubo usado, conforme mostrado na Figura 5.11, observa-se uma estrutura mais refinada na zona fundida do metal de adição e uma de grande quantidade de fase sigma precipitada nos contornos de grãos, além de uma grande quantidade também na ZTA, principalmente quando se compara com a Figura 5.8.

Metal de adição (Zona fundida)

Região de interface zona fundida/ZTA

Metal base (ZTA)

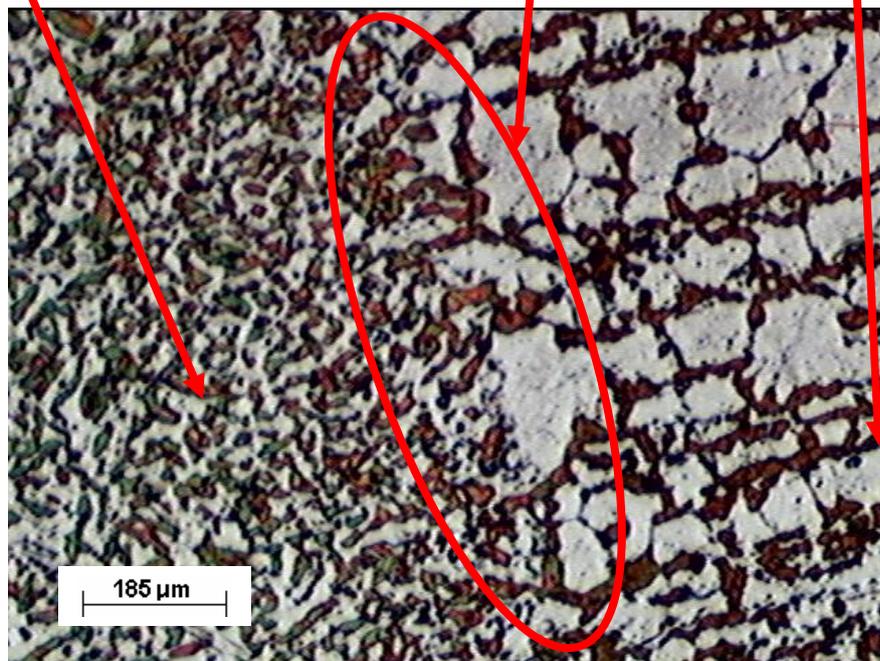


Figura 5.11 - Região de interface solda / metal tubo usado, amostra retirada a 5 m de altura, aumento de 100 X. Ataque 45g KOH em 60 ml de água.

Nota-se, através das análises metalográficas, que o material novo não apresentou indícios de formação de fases sigma ou carbonetos no processo de fabricação, apenas vazios que poderiam ser carbonetos destacados da matriz devido a preparação e ataque da amostra. Mesmo após o procedimento de soldagem dos tubos novos, nas regiões termicamente afetadas (ZTA's), não foram observadas precipitações de fases diferentes em relação à matriz original. Observou-se apenas uma matriz ferrítica com a presença de pequenos precipitados arredondados, semelhante ao verificado no material base. Salienta-se desta forma, que durante o processo de soldagem escolhido pela Petrobras, não houve a precipitação de fases frágeis, tais como a fase sigma ou carbonetos, antes do material ser submetido às condições do processo, notando-se, entretanto, o crescimento dos grãos na região que recebeu o aporte térmico do processo de soldagem.

A partir das análises metalográficas efetuadas em tubos usados, podem-se verificar também, a grande quantidade de fases formadas nos contornos grãos, fases estas definidas como fases sigma, em função do reagente escolhido para realizar o ataque. Pôde-se observar que esta formação era mais intensa nas regiões onde o material havia sofrido aquecimento devido ao processo de soldagem, onde praticamente todo o contorno de grão apresenta a formação da fase sigma. Acredita-se que nestas regiões, devido ao aquecimento promovido e à solubilização ocasionada pelo processo de soldagem, já ter se iniciado uma migração do cromo em direção aos contornos dos grãos, facilitando, desta forma, a formação de fases sigma e carbonetos. Com o novo aquecimento promovido pelo processo, a formação de fases sigma aconteceu de forma rápida e intensa, em relação à formação de fases em outras regiões que não passaram pelo aquecimento e solubilização promovida pelo processo de soldagem.

Nota-se, também, através das metalografias, que o material dos tubos usados sofreu um severo ataque corrosivo, corrosão não somente na região de interface metal X gás, como também processo corrosivo interno do material, instalado inicialmente nos contornos de grãos. Pode-se observar o ataque preferencial dos componentes com maior teor de cromo e, após, se estendendo para o restante do material, sendo este, então, o principal mecanismo de dano observado no material, não sendo observado nas metalografias qualquer outro mecanismo de deterioração que pudesse ser identificado como fonte para ruptura do material neste nível de utilização.

Também foram verificadas as regiões dos tubos que estiveram em contato direto com o gás de processo, ou seja, o interior do tubo por onde circula o gás de processo, que tem como constituinte mais agressivo, do ponto de vista de corrosão, o gás sulfídrico ( $H_2S$ ). Conforme pode ser observado nas Figuras 5.12 a 5.14, em amostras retiradas a 10 m de altura, o gás de processo formou um depósito de material no interior dos tubos que, ao se tentar efetuar a limpeza nestas regiões, o depósito mostrou-se duro e extremamente aderente.

Observa-se que, a partir deste depósito, iniciou-se um severo ataque corrosivo ao material base, conforme apresentado na Figura 5.12, e que o processo corrosivo inicia-se nos contornos de grãos, somente após passando a corroer o interior do grão. Pode-se verificar, nas Figuras 5.12 e 5.13, que o contorno de grão é corroído preferencialmente em relação ao restante da matriz metálica. Neste caso se diz que o material estava sujeito a uma corrosão intergranular, verificando-se também, conforme a Figura 5.12, que nos pontos onde anteriormente se tinha material base, totalmente ligado, hoje se tem resíduo de corrosão e, em alguns pontos, o elemento de ligação entre um grão e outro é o resíduo de corrosão.

Pode ser verificado, também, que os contornos de grãos ainda não corroídos apresentam outras fases, como mostrado nas Figuras 5.13 e 5.14, onde aparecem pelo menos duas fases com colorações diferentes em relação à matriz ferrítica. Em função dos reagentes utilizados, as fases escuras foram identificadas como sendo fases Sigma e as fases mais claras como carboneto de cromo. Apesar da utilização dos reagentes para destacar a fase sigma e carbonetos, para auxiliar e confirmar a identificação das fases presentes foram também realizados outros ensaios, o MEV, o EDS e o ensaio de microdureza, conforme Tabela 5.6 e itens 5.1.2.

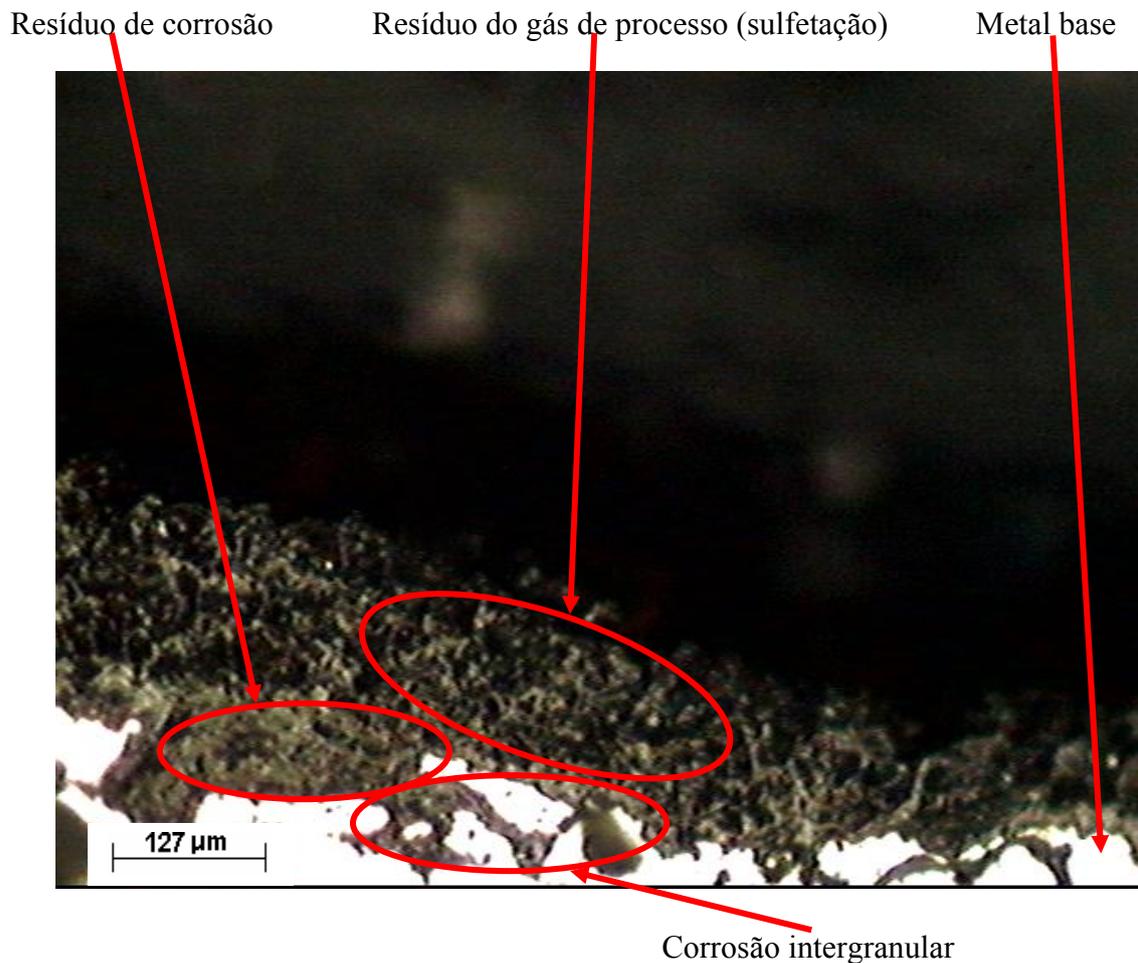


Figura 5.12 - Região interna do tubo usado, amostra retirada na altura de 10 metros, visualização de aproximadamente 0,1 mm de parede do tubo, aumento de 200 X. Ataque 45g KOH em 60 ml de água.



Figura 5.13 - Região interna do tubo usado, amostra retirada na altura de 10 metros, visualização de aproximadamente 0,5 mm de parede do tubo, aumento de 200 X. Ataque 45g KOH em 60 ml de água.

Pode-se verificar pela Figura 5.14, que parte do material do tubo apresenta-se já corroído, e uma parte com corrosão intergranular, reduzindo, de certa forma, a espessura resistente do tubo.

Ocorre corrosão preferencial das fases localizadas nos contornos de grãos com alto teor de cromo e menor teor de ferro, ao invés da corrosão da matriz metálica que apresenta maior teor de ferro e menor teor de cromo, em função do cromo ser mais reativo em relação ao ferro. A reatividade de um elemento químico está associada à sua maior ou menor facilidade em ganhar ou perder elétrons, assim, os elementos mais reativos serão tantos os metais que perdem elétrons com maior facilidade, quanto os ametais que ganham elétrons com maior facilidade, como é o caso do enxofre.

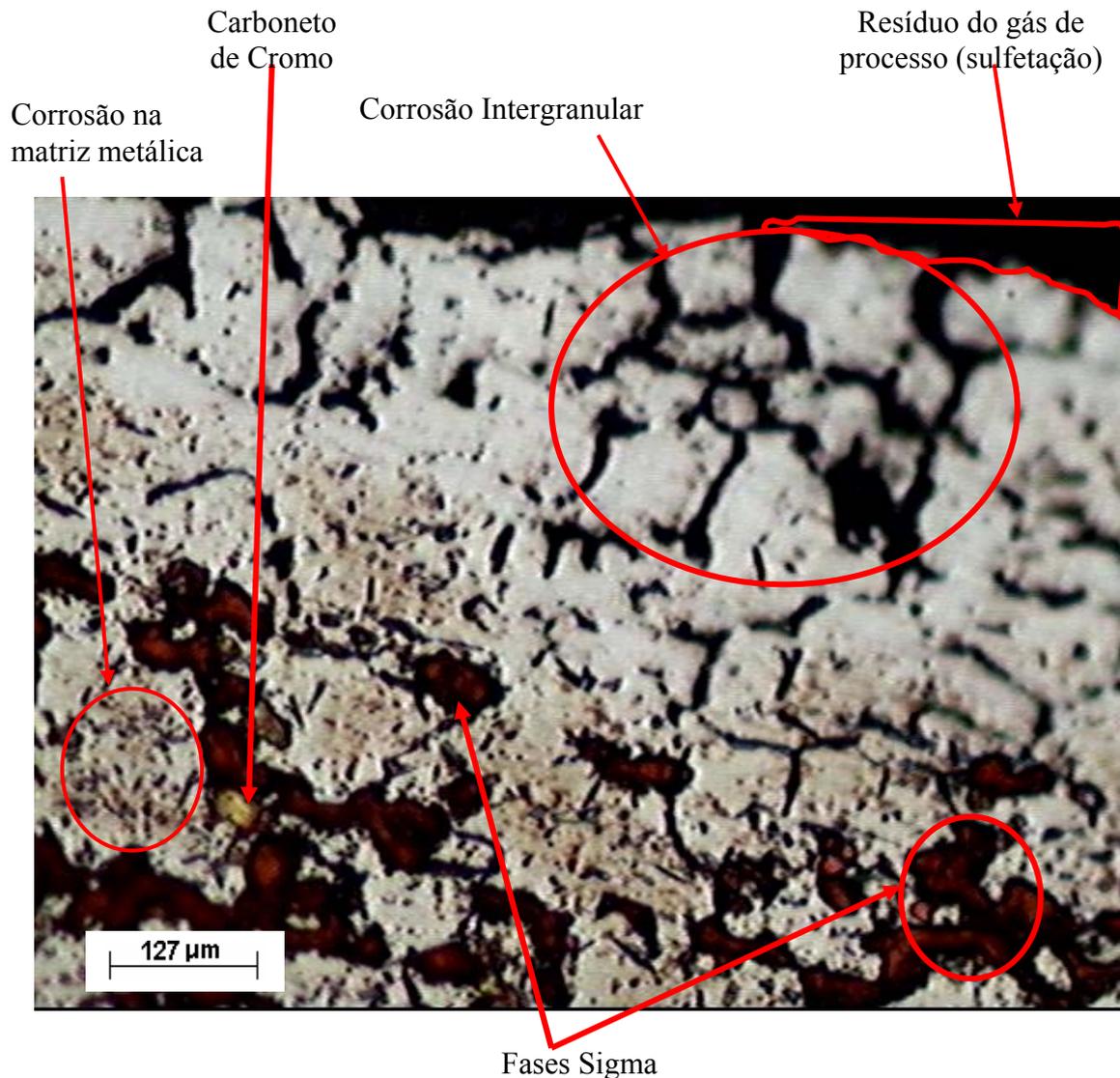


Figura 5.14 - Região interna do tubo usado, amostra retirada na altura de 10 metros, visualização de aproximadamente 1,0 mm de parede do tubo, aumento de 200 X. Ataque 45g KOH em 60 ml de água.

Observa-se que da mesma forma como acontece na corrosão por oxidação, onde existe formação de um filme de óxido de cromo, e a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis é atribuída a este filme. Nos meios contendo enxofre também existe uma formação, não de um filme, mas de uma camada de sulfetos, onde verifica-se formação de uma camada grossa, conforme detalhe na Figura 5.12, e também verificada no estudo efetuado pela Petrobras relatado nas páginas de 38 a 41 e visualizado nas Figuras 3.15 e 3.16. Verifica-se ainda que a

camada sulfetada não promoveu a resistência a corrosão no material, pelo contrário o processo corrosivo mostrou-se bem mais intenso.

Saliente-se que principalmente a corrosão nos contornos de grãos, mas pode-se verificar, também, no restante da matriz metálica que já existem pontos de corrosão, caracterizando desta forma, o ataque do cromo contido também na matriz e que na seqüência, passa a corroer o restante da matriz metálica, conforme visualizado na Figura 5.14.

Salienta-se ainda, que nas amostras avaliadas não se observou a presença de trincas ou ainda vazios característicos do mecanismo de fluência apesar da deformação inicialmente verificada nos tubos analisados devido à exposição às condições de operação do forno. Condição esta que mantém os tubos constantemente tensionados e expostos a temperaturas próximas a 800°C por longos períodos de tempo. Avaliou-se neste caso que o material mesmo submetido a estas condições, que são normais de operação, e durante aproximadamente 50.000 horas, não apresentou indícios nesta avaliação, que o mecanismo de fluência fosse ser a principal causa de ruptura dos tubos de aço inoxidável ferrítico ASTM A 268 Gr 446, utilizados no forno de radiação da unidade de industrialização do xisto, pertencente à Petrobras avaliados neste estudo.

## **5.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)**

As amostras também foram analisadas por MEV, nos modos SE e BSE, e as fases observadas foram analisadas quanto à composição química pontual por EDS. Salienta-se que as informações contidas na Tabela 5.1 são transcrições de parte das informações obtidas durante os ensaios e constante nos anexos de forma mais completa juntamente com os gráficos gerados, servindo estas informações contidas no corpo do trabalho apenas como referência, tendo em vista o EDS ser ensaio semi-quantitativo.

A Figura 5.15 apresenta em destaque dois pontos que foram analisados com o auxílio do EDS, conforme apresentado na Tabela 5.1, onde se pode observar a diferença encontrada entre os percentuais de cromo no ponto A (23,6% Cr), localizado na matriz metálica, e no ponto B (58,5% Cr), localizado em uma fase formada no contorno de grão. Nota-se, ainda, uma pequena diferença nos teores de cromo na matriz ferrítica, quando comparada com a

Tabela 4.1 (composição nominal fornecida pelo fabricante do tubo), que apresenta um valor de 26,68 % de cromo.

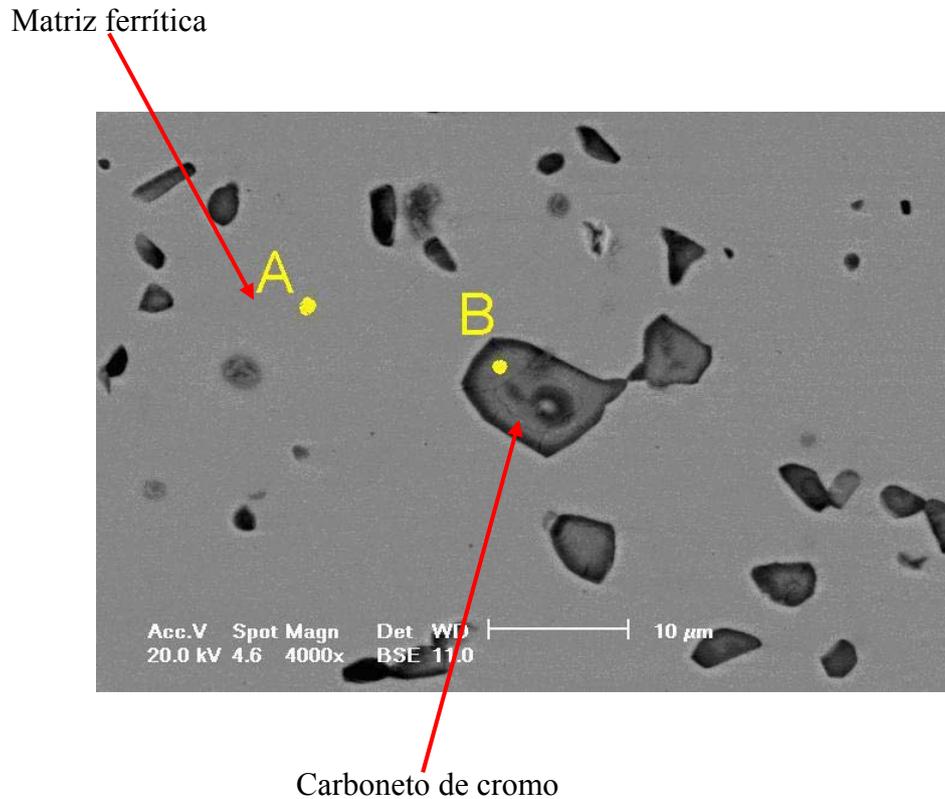


Figura 5.15 - Amostra retirada de um tubo usado, da face voltada para chama a 4 m de altura, aumento de 4.000 X. Ataque 45g KOH em 60 ml de água. BSE.

Semelhante ao verificado na Figura 5.15, a Figura 5.16 apresenta dois pontos, D e E, também analisados com o auxílio do EDS, conforme Tabela 5.1, que apresentam 20,0 % e 27,6 % de cromo respectivamente, sendo possível observar que, novamente, se encontrou diferença entre os percentuais de cromo nos dois pontos. Comparando-se ainda com o percentual de cromo constante na Tabela 4.1, na análise do material base, verifica-se uma redução no teor de cromo nos pontos A e D, e aumento nos pontos B e E.

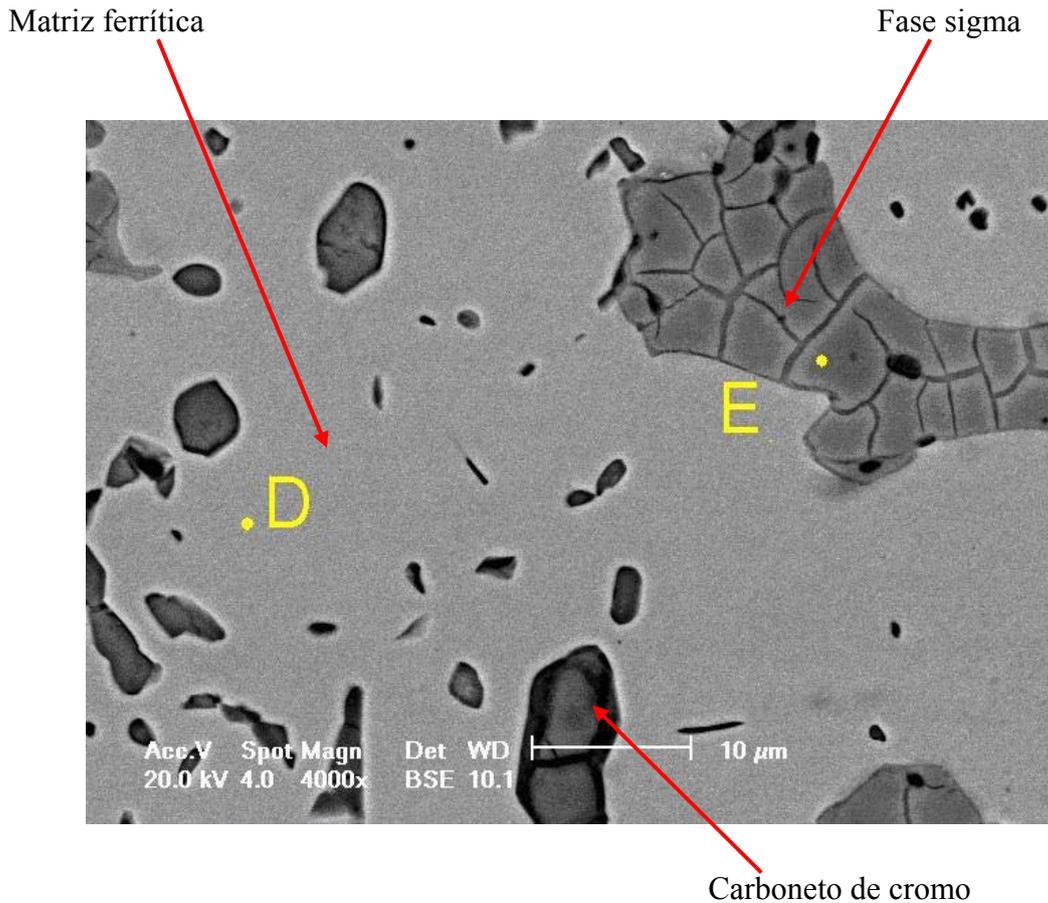


Figura 5.16 - Amostra retirada de um tubo usado, da face voltada para chama e próximo a ZTA a 10 m de altura, aumento de 4000 X. Ataque 45g KOH em 60 ml de água. Ataque 45g KOH em 60 ml de água. BSE.

Devido os teores de cromo verificados no ensaio, e da pré-identificação promovida pelo reagente escolhido durante a realização da metalografia óptica, as fases localizadas nos pontos B e E foram inicialmente identificadas como sendo fase sigma, pois o teor de cromo da fase sigma, segundo o diagrama Ferro-Cromo da Figura 3.4, varia de 26 a 70% em cromo, porém em função da análise efetuada no ponto B apresentar teor de carbono de 10,5% este ponto foi então definido como sendo carboneto de cromo.

Durante a análise metalográfica, verificou-se a presença de fases com uma coloração amarelada, diferente das outras fases encontradas com coloração mais escura (quase marrom). Com o auxílio do EDS, como se pode observar nas Figuras 5.17 e 5.18, nos pontos C e F verifica-se a ocorrência de uma fase com 66,7 % de Cr e outra com 59,9 % de Cr, conforme Tabela 5.1, fases estas identificadas em função das suas composições químicas e das microdurezas encontradas de 1682 HV e 1383 HV e registradas na Tabela 5.4, como sendo carboneto de cromo.

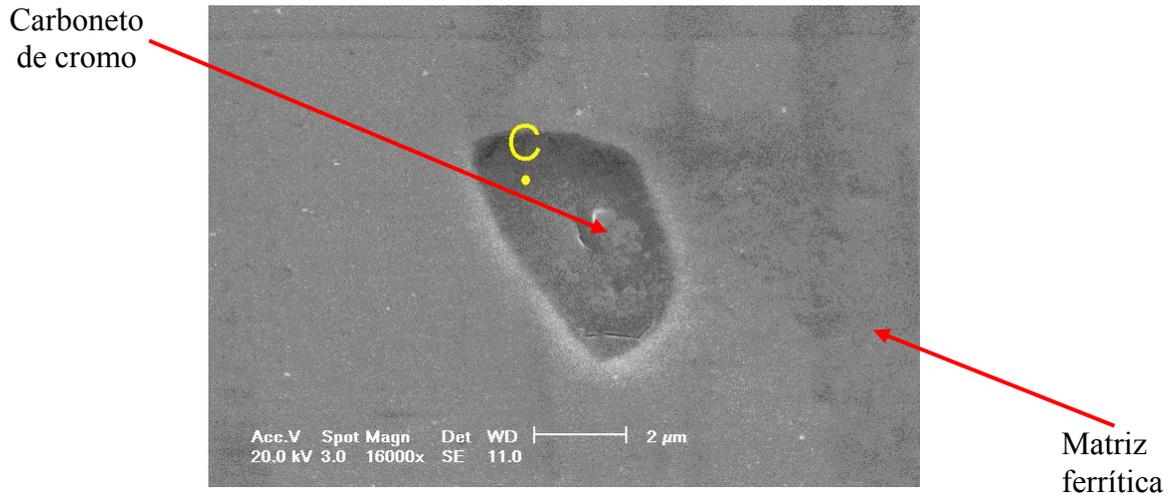


Figura 5.17 - Amostra retirada de um tubo usado a 10 m de altura na face voltada para a chama, aumento de 16.000 X. Ataque 45g KOH em 60 ml de água. SE.

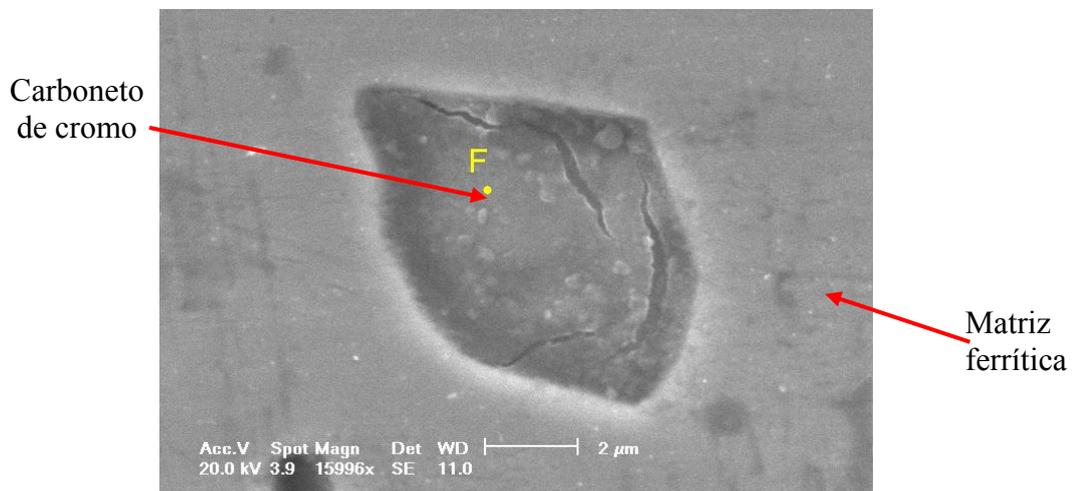


Figura 5.18 - Amostra retirada de um tubo usado a 4 metros de altura na face voltada para a chama, aumento de 16.000 X. Ataque 45g KOH em 60 ml de água. SE.

Observou-se que as precipitações de fases com elevado teor de cromo, em relação à matriz metálica, sempre ficaram dispostas nos contornos de grãos. Observa-se também, que nestas fases de elevados teores de cromo, existe uma corrosão preferencial em relação ao restante da matriz metálica que apresenta teor de cromo original do material. Esta corrosão é decorrente da ação do gás de processo, onde seu elemento mais corrosivo é o gás sulfídrico

(H<sub>2</sub>S), e acelerada pela temperatura elevada, condições estas, provenientes do processo Petrosix. Tal situação pode ser visualizada nas Figuras 5.19 e 5.20, notando-se o elevado nível de corrosão no ponto G e a composição química na Tabela 5.1.

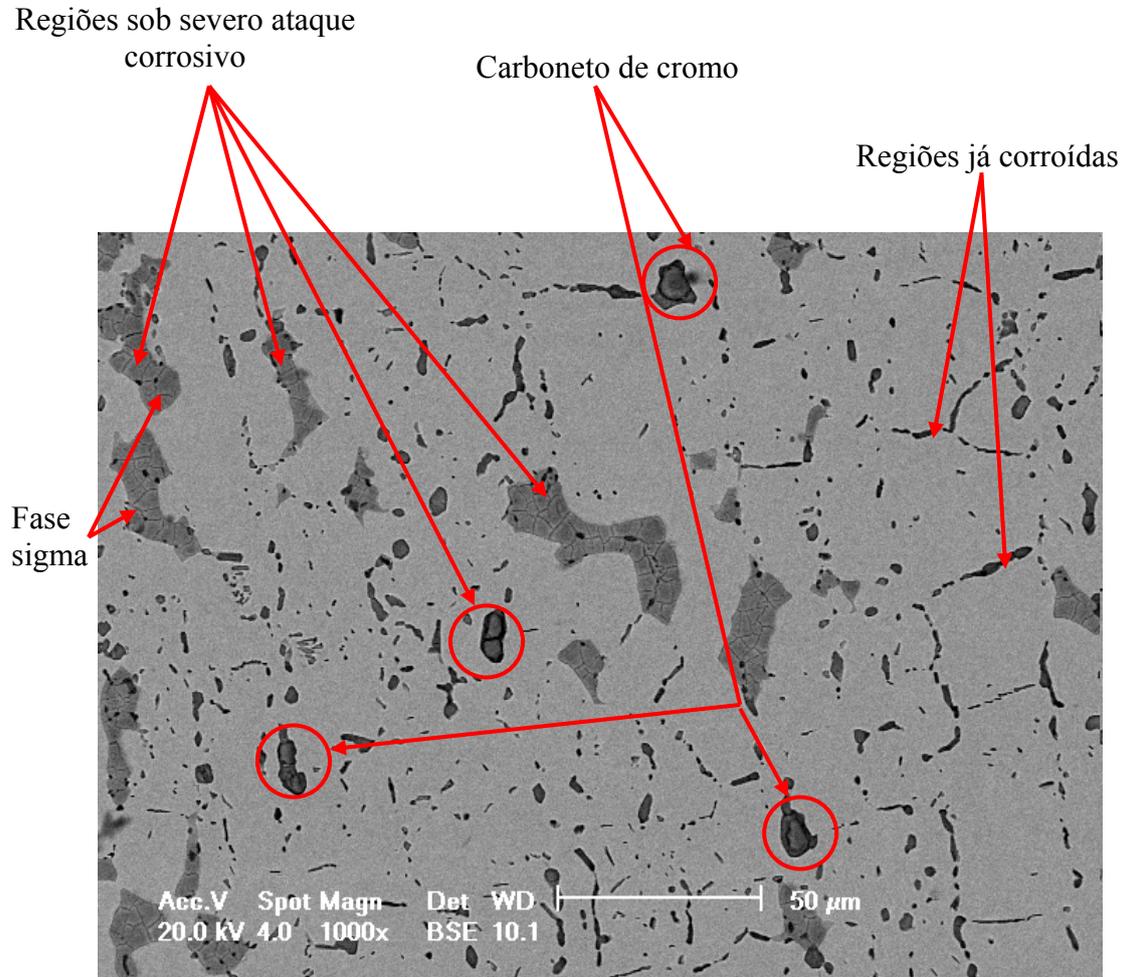
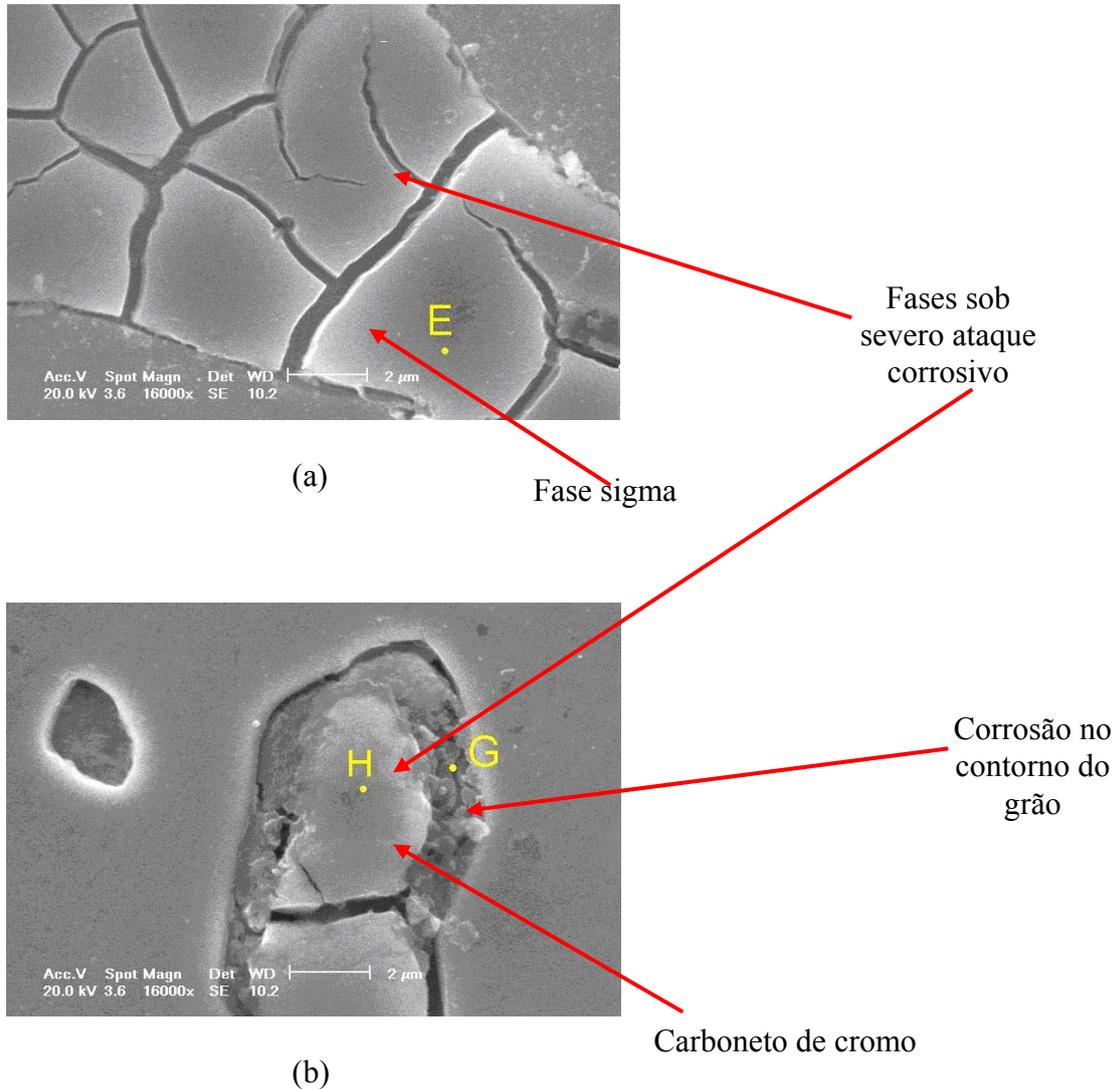
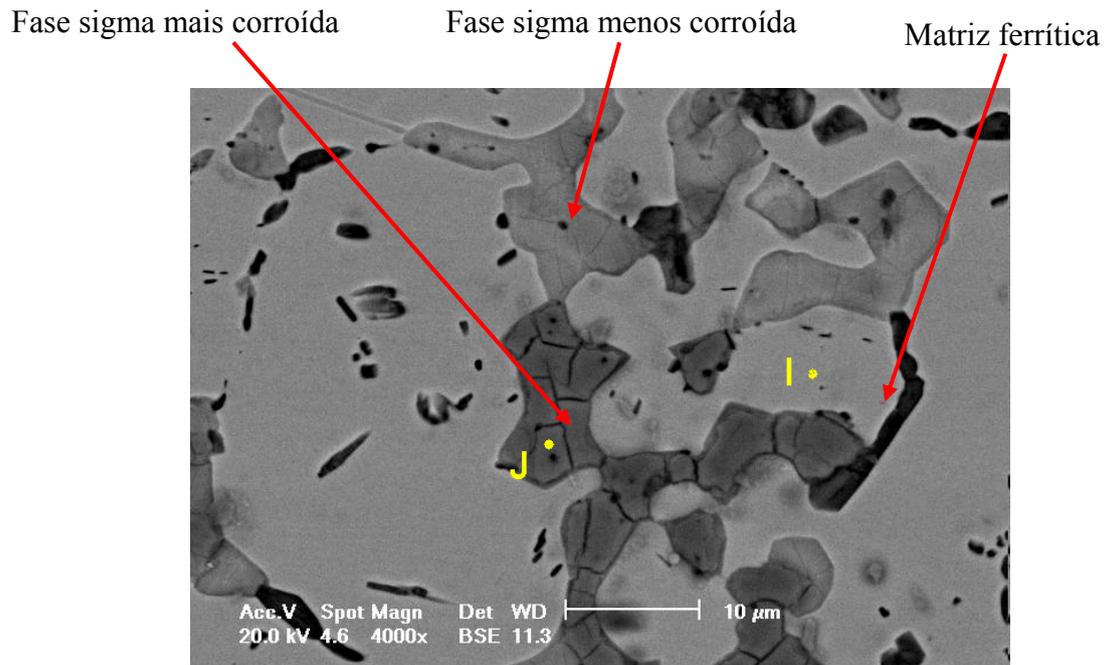


Figura 5.19 - Amostra retirada de um tubo usado a 10 m de altura na face voltada para chama, aumento de 1.000 X. Ataque 45g KOH em 60 ml de água. BSE.

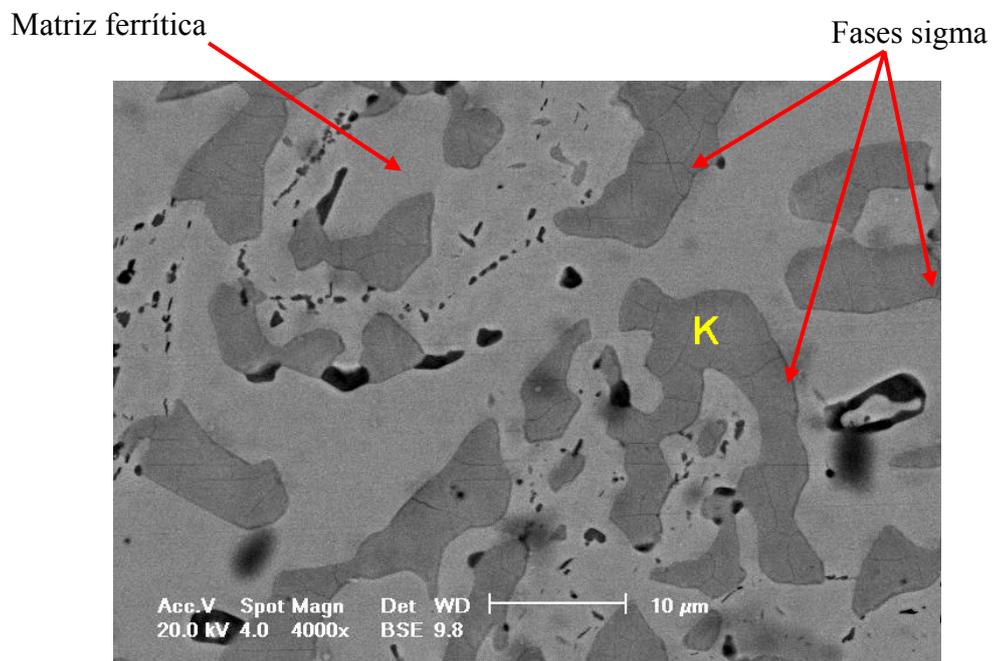


Figuras 5.20 - Amostras retiradas de um tubo usado a 10 m, na face voltada para chama, aumento de 16.000 X. Ataque 45g KOH em 60 ml de água. SE.

Verificaram-se ainda as composições de algumas das fases presentes nas Figuras 5.21 e 5.22. Na Figura 5.21 se pode observar também a presença de fases sigma localizadas nos contornos de grãos, com diferentes níveis de corrosão, onde se notam fases sigma mais escuras com a presença de fendas maiores quando comparadas às fases sigma mais claras, fendas estas relacionadas ao início do processo corrosivo na fase. As composições químicas parciais dos pontos I, J e K são apresentadas na Tabela 5.1 e de forma integral como obtido no ensaio com auxílio do EDS nos anexos.



Figuras 5.21 - Amostras retiradas de um tubo usado a 4 m, na face voltada para chama, aumento de 4.000 X. Ataque 45g KOH em 60 ml de água. BSE.



Figuras 5.22 - Amostras retiradas de um tubo usado a 3 m, na face voltada para chama, aumento de 4.000 X. Ataque 45g KOH em 60 ml de água. BSE.

Tabela 5.1 - Composição química parcial nos pontos A, B, C, D, E, F, G, H, I, J e K, valores obtidos por EDS (% em peso).

<b>Elemento</b> <b>Ponto</b>	<b>Ferro</b> <b>(Fe)</b> <b>%</b>	<b>Cromo</b> <b>(Cr)</b> <b>%</b>
<b>A</b>	74,3	23,6
<b>B</b>	16,6	58,5
<b>C</b>	20,1	66,7
<b>D</b>	78,2	20,0
<b>E</b>	50,9	27,6
<b>F</b>	17,3	59,9
<b>G</b>	46,6	11,7
<b>H</b>	30,0	34,4
<b>I</b>	81,6	16,8
<b>J</b>	71,6	27,1
<b>K</b>	53,0	30,4

Obs. Os demais elementos componentes da composição química, dos pontos referenciados acima, podem ser verificados nas informações constantes nos anexos.

Pode-se observar, através dos resultados obtidos com o auxílio do EDS, que a fase sigma apresentou teores de cromo na faixa de 27,1 a 30,4 % em peso, e na matriz metálica próxima às fases sigma, teores de 16,8 a 23,6 %, tendo sido encontradas, ainda, fases com 34,4 a 66,7 % de cromo, sendo definidas em função da composição química e da dureza como carbonetos de cromo. Em função dos valores verificados, nota-se que houve a formação de fases sigma e carbonetos no material, durante a exposição às condições do processo.

Nota-se que da mesma forma como foi verificado nas Figuras 5.15 e 5.16, nos pontos A e D, o ponto I, da Figura 5.21, apresentou redução no teor de cromo tanto quando se compara com a Tabela 4.1 quanto ao comparar-se com a fase formada nas proximidades do ponto analisado. Tal situação leva a crer que, durante a formação das fases nos pontos B, E e J das Figuras 5.15, 5.16 e 5.21, localizadas nos contornos de grãos e com teor de cromo acima do especificado na Tabela 4.1, houve um aumento no teor de cromo nestes pontos e uma redução do teor de cromo na sua vizinhança, ou seja, houve migração do cromo contido na matriz metálica para os contornos de grãos, formando desta forma novas fases.

Verifica-se ainda, semelhantemente ao observado nos ensaios metalográficos realizados e discutidos no item 5.1.1, mesmo com os aumentos utilizados no MEV, até 16.000 X, não foram observados vazios provenientes do mecanismo de fluência nas amostras analisadas. Salienta-se então, que com o atual nível de utilização, não se pôde caracterizar o mecanismo de fluência como sendo a principal causa de degradação dos tubos analisados e sim o processo corrosivo que está submetido o material.

Sendo importante ainda mencionar, que em função das análises efetuadas optou-se pela não realização de um novo ensaio de fluência, sabe-se, entretanto que o material, devido às condições de operação do forno, está submetido a um regime de fluência, devendo-se verificar em tubos com utilização superior a 50.000 horas, nas mesmas condições, além do nível de degradação por corrosão a degradação por fluência.

### **5.3 – Dureza e Microdureza**

Fizeram-se medições de dureza, macro e micro, em corpos de prova retirados de tubos novos e usados, sendo que, nos tubos usados, foram avaliadas as regiões de maior perfil térmico, onde historicamente os tubos apresentavam trincas, obtendo-se os resultados conforme as Tabelas 5.2, 5.3 e 5.4.

Tabela 5.2 - Medições de dureza em tubos novos.

<b>Identificação do tubo</b>	<b>Dureza encontrada (HV)</b>
Tubo novo	215
Tubo novo	208
Tubo novo	207
Tubo novo	204
Tubo novo	212
Tubo novo	208
Tubo novo	207
Tubo novo	204
Tubo novo	200
<b>Média tubo novo</b>	<b>207</b>
<b>Desvio Padrão tubo novo</b>	<b>4</b>

Tabela 5.3 - Medições de dureza em tubos usados.

<b>Identificação do tubo</b>	<b>Dureza encontrada (HV)</b>
Usado	270
Usado	266
Usado	303
Usado	327
Usado	311
Usado	280
Usado	302
Usado	310
Usado	302
<b>Média tubo usado</b>	<b>297</b>
<b>Desvio Padrão tubo usado</b>	<b>20</b>

Pôde-se notar, comparando-se as Tabelas 5.2 e 5.3, nas medições de dureza efetuadas nas amostras retiradas dos tubos novos e usados, que houve um significativo aumento de dureza nos tubos usados quando comparados com material novo, sendo que a dureza média medida nos tubos usados foi de 297 HV e nos tubos novos de 207 HV. Este aumento de dureza deu-se em função de precipitação de fases mais duras em relação ao material base como a fase sigma e os carbonetos de cromo.

Tabela 5.4 - Medições de microdureza em tubos usados.

<b>Fase</b>	<b>Microdureza (HV)</b>
Sigma	490
Sigma	497
Sigma	657
<b>Média Fase Sigma</b>	<b>548</b>
<b>Desvio Padrão Fase Sigma</b>	<b>94</b>
Carboneto de Cromo (Cr)	1682
Carboneto de Cromo (Cr)	1393
Carboneto de Cromo (Cr)	1232
<b>Média Carboneto de Cr</b>	<b>1436</b>
<b>Desvio Padrão Carboneto Cr</b>	<b>228</b>
Matriz	177
Matriz	243
Matriz	199
<b>Média Matriz</b>	<b>206</b>
<b>Desvio Padrão Matriz</b>	<b>34</b>

Avaliaram-se também as variações ocorridas na dureza do material, promovidas pelo procedimento de soldagem tanto em tubos novos quanto em tubos usados, conforme Tabelas 5.5 e 5.6.

Tabela 5.5 - Medições de dureza metal base vs metal de adição (solda) tubos novos.

Material (Amostra)	Local da Medição	Dureza Vickers (HV)
Tubo novo (1)	Metal base (ZTA)	207
Tubo novo (1)	Metal de adição (solda)	150
Tubo novo (2)	Metal base (ZTA)	212
Tubo novo (2)	Metal de adição (solda)	148
Tubo novo (3)	Metal base (ZTA)	210
Tubo novo (3)	Metal de adição (solda)	150
<b>Média tubo novo</b>	<b>Metal base (ZTA)</b>	<b>210</b>
<b>Desvio Padrão tubo novo</b>	<b>Metal base (ZTA)</b>	<b>6</b>
<b>Média tubo novo</b>	<b>Metal de adição (solda)</b>	<b>149</b>
<b>Desvio Padrão tubo novo</b>	<b>Metal de adição (solda)</b>	<b>1</b>

Tabela 5.6 - Medições de dureza metal base vs metal de adição (solda) tubos usados.

Material (Amostra)	Local da Medição	Dureza Vickers (HV)
Tubo usado (1)	Metal base (ZTA)	310
Tubo usado (1)	Metal de adição (solda)	340
Tubo usado (2)	Metal base (ZTA)	303
Tubo usado (2)	Metal de adição (solda)	362
Tubo usado (3)	Metal base (ZTA)	270
Tubo usado (3)	Metal de adição (solda)	380
<b>Média tubo usado</b>	<b>Metal base (ZTA)</b>	<b>294</b>
<b>Desvio Padrão tb. Usado</b>	<b>Metal base (ZTA)</b>	<b>21</b>
<b>Média tubo usado</b>	<b>Metal de adição (solda)</b>	<b>360</b>
<b>Desvio Padrão tb. Usado</b>	<b>Metal de adição (solda)</b>	<b>20</b>

Pode-se avaliar através da Tabela 5.5, que, no tubo novo, o procedimento de soldagem empregado pela Petrobras não proporcionou variações significativas na dureza no material base, fazendo com que esta propriedade permanecesse praticamente inalterada, já que a dureza média medida no material novo distante do cordão de solda foi de 207 HV e em uma região próxima ao cordão de solda, na zona termicamente afetada (ZTA), passou a ser de 210 HV. Porém, no material usado, conforme a Tabela 5.6, a média das durezas medidas nas regiões próximas aos cordões de solda manteve-se próxima em relação ao restante do material nos tubos usados, onde a média das durezas medidas na zona termicamente afetada foi de 294 HV e no restante dos tubos usados a média das durezas medidas foi de 296 HV, isto apesar de se verificar que, na região próxima ao cordão de solda, o nível de precipitação de fases foi maior em relação a regiões mais afastadas.

Observa-se que as maiores variações de dureza ocorreram nos cordões de solda, onde a dureza média medida em cordões de solda (ZF) de tubos novos sem utilização foi de 149 HV e nos tubos usados, em regiões similares, verificou-se uma dureza média de 361 HV, caracterizando-se, desta forma, um ponto de extrema fragilidade, podendo ocasionar ruptura nos tubos, tal qual se pôde observar nas Figuras 3.18 e 3.19, principalmente durante o resfriamento do forno em paradas de manutenção.

#### **5.4 – Ensaio de Tração a Temperatura Ambiente**

Retiraram-se amostras de tubos novos e usados, sendo submetidas a ensaios de tração à temperatura ambiente de acordo com os métodos descritos no item 4.2.5. Conforme podem ser verificadas na Tabela 5.7, as amostras retiradas dos tubos usados apresentaram uma significativa redução de resistência do material quando comparadas às amostras retiradas do material novo. Porém, surpreendentemente, apresentaram maior deformação quando comparadas ao material novo. Segundo a norma ASTM A 268, que define as especificações para os tubos de aço inoxidável ferrítico, o valor da deformação deveria ser no mínimo de 10%, mas como pode ser observado na Tabela 5.7, nos corpos de prova 1, 2 e 3 do material novo, a deformação média apresentada pelo material foi de 9,2%.

Tabela 5.7 - Resultados de ensaios de tração à temperatura ambiente utilizando amostra de corpos de prova de tubos novos e usados, utilizando corpos de prova Y dimensionados conforme a Tabela 4.2.

Item	Tubo	Limite de escoamento (MPa)	Limite de Ruptura (MPa)	Deformação (%)	Coefficiente de Estricção $\phi$ (%)
1	Novo	290,0	588,0	7,7	7,3
2	Novo	356,0	619,0	8,0	7,3
3	Novo	333,0	507,0	11,5	10,3
<b>Média</b>	<b>Novo</b>	<b>326,3</b>	<b>571,3</b>	<b>9,1</b>	<b>8,3</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>Novo</b>	<b>33,5</b>	<b>57,8</b>	<b>2,1</b>	<b>1,7</b>
4	Usado	258,0	340,0	7,7	7,2
5	Usado	253,0	471,0	12,0	10,8
6	Usado	242,0	427,0	12,5	11,1
<b>Média</b>	<b>Usado</b>	<b>251,0</b>	<b>412,7</b>	<b>10,7</b>	<b>9,7</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>Usado</b>	<b>8,2</b>	<b>66,7</b>	<b>2,6</b>	<b>2,2</b>

Pôde-se avaliar, através dos resultados dos ensaios de tração realizados, que houve uma redução na tensão limite de ruptura do material usado, quando comparado ao material novo, onde a média dos ensaios realizados em materiais novos apresentou tensão de ruptura de 571 MPa, já para o material usado foi de aproximadamente 413 MPa.

Notou-se ainda, uma redução também na tensão limite de escoamento, quando se compara o resultado do ensaio realizado com corpos de prova com as mesmas dimensões, porém observa-se, que o material usado apresentou um nível de deformação muito próximo ao material novo quando se avalia a média e o desvio padrão. De certa forma, contrariando uma idéia inicial de redução na capacidade de deformação em função da precipitação de fase sigma, o que se observa realmente é a redução na tenacidade do material usado quando

comparado ao material novo. A tenacidade cujo conceito corresponde à capacidade que um material tem de absorver energia até a fratura do material.

Efetuarão-se, também, ensaios de tração à temperatura ambiente, retirando corpos de prova dos tubos usados, cujos resultados são apresentados na Tabela 5.8, utilizando praticamente toda a espessura do material, inclusive com parte do depósito do gás de processo para confrontar com os valores obtidos na Tabela 5.7.

Tabela 5.8 - Ensaio de tração à temperatura ambiente utilizando corpos de prova com dimensões X de acordo com a Tabela 4.2.

<b>Item</b>	<b>Tubo</b>	<b>Limite de escoamento MPa</b>	<b>Limite de Ruptura MPa</b>	<b>Deformação (%)</b>	<b>Coefficiente de Estricção <math>\phi</math> (%)</b>
<b>1</b>	<b>Usado</b>	341,7	422,8	17,7	15,0
<b>2</b>	<b>Usado</b>	332,3	433,6	20,2	16,4
<b>3</b>	<b>Usado</b>	325,3	370,6	10,6	9,6
<b>4</b>	<b>Usado</b>	344,5	464,6	20,2	16,8
<b>5</b>	<b>Usado</b>	314,6	408,9	19,5	16,2
<b>Média</b>	<b>Usado</b>	<b>331,7</b>	<b>420,1</b>	<b>17,6</b>	<b>14,8</b>
<b>Desvio padrão</b>	<b>Usado</b>	<b>12,2</b>	<b>34,4</b>	<b>4,1</b>	<b>3,0</b>

O resultado obtido mostra que o limite de ruptura, apesar da diferença de dimensões, apresentou-se próximo ao obtido na Tabela 5.7 de 412,7 MPa onde se utilizou CP's com 1,2 mm de espessura contra 420,1 MPa da Tabela 5.8, onde se utilizou CP's de 5,0 mm de espessura.

Verifica-se ainda que estes corpos de prova com 5,0 mm de espessura apresentaram maior deformação quando comparados aos corpos de prova com 1,2 mm de espessura, tendo deformações de 17,6 e 10,7 % respectivamente. Esta diferença acredita-se ser em função da preparação do corpo de prova de menor espessura, devido à inserção de algum nível de encruamento ao material.

### 5.5 – Ensaio de Tração a Quente

Foram preparados nove corpos de prova, retirados da região de maior perfil térmico de tubos usados, e agrupados em três grupos de três corpos de prova, com a finalidade de se ensaiar aplicando velocidades ou taxas de deformações diferenciadas, conforme os resultados na Tabela 5.9. O ensaio de tração a quente foi conduzido em uma máquina de tração servo hidráulica MTS 810, com forno elétrico acoplado, conforme a norma ASTM E 21, sendo a temperatura de ensaio de  $770^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ .

Tabela 5.9 - Resultados de ensaios de tração a quente em tubos usados.

Corpo de Prova	Velocidade de ensaio mm/min	Limite de Escoamento MPa	Limite de Ruptura MPa	Deformação %	Coefficiente de Estricção $\phi$ (%)
A1	0,2	30,7	35,7	67,4	40,1
A2	0,2	30,7	33,3	67,7	40,1
A3	0,2	33,6	38,4	53,4	34,9
<b>Média</b>	<b>0,2</b>	<b>31,7</b>	<b>35,8</b>	<b>62,8</b>	<b>38,3</b>
<b>Desvio Padrão</b>	---	<b>1,7</b>	<b>2,6</b>	<b>8,2</b>	<b>3,0</b>
B1	0,4	46,2	49,9	44,8	31,0
B2	0,4	69,1	73,6	29,6	22,9
B3	0,4	34,3	36,6	64,8	39,4
<b>Média</b>	<b>0,4</b>	<b>49,9</b>	<b>53,4</b>	<b>46,4</b>	<b>31,1</b>
<b>Desvio Padrão</b>	---	<b>17,7</b>	<b>18,7</b>	<b>17,7</b>	<b>8,2</b>
C1	0,6	40,0	40,2	72,4	41,9
C2	0,6	39,5	41,7	42,2	29,6
C3	0,6	39,3	41,9	73	42,3
<b>Média</b>	<b>0,6</b>	<b>39,6</b>	<b>41,3</b>	<b>62,5</b>	<b>37,9</b>
<b>Desvio Padrão</b>	---	<b>0,4</b>	<b>0,9</b>	<b>17,6</b>	<b>7,2</b>

Através dos ensaios de tração realizados a quente, verificou-se a perda de resistência que sofre o material durante a exposição às condições do processo Petrosix, sendo possível observar a grande perda de resistência do material na temperatura de 770 °C, quando comparado ao material usado e testado na temperatura ambiente, apresentando um limite de 43,5 MPa. Porém, levando-se em consideração que o material está submetido a um regime de fluência, que apresenta deformação extremamente lenta, avaliou-se a menor velocidade de deformação aplicada no ensaio, sendo possível observar que material resistiu a uma tensão de apenas 35,8 MPa.

Considerando que só o peso próprio de um tubo, calculado pelo centro de pesquisas da Petrobras, foi de 27,3 MPa, a pressão interna de 0,6 MPa e a tensão das fibras expostas a chama poderia chegar a 32,5 MPa [SOUZA, 1998b], verifica-se que o limite de resistência obtido no ensaio é muito próximo ao nível de tensões a que é submetido o material. Porém, na região de maior tensão, que é na ligação com o coletor superior, o material apresenta-se a uma temperatura bem inferior à temperatura da câmara de radiação, em função do revestimento isolante térmico do teto do forno e nas regiões próximas ao teto no interior da câmara de radiação, onde as temperaturas são inferiores a 650°C. Ou seja, menos críticas em relação a regiões de maior perfil térmico onde as temperaturas são próximas a 770°C, até mesmo do ponto de vista de formação de fase sigma.

Verifica-se, através das metalografias, que à medida que se tem um avanço do processo corrosivo, tem-se uma redução da área resistente, ocasionando menor tempo de vida, promovendo a ruptura do material. O mesmo pode ocorrer durante o processo de fluência do material que, em função desta redução de área, também sofrerá alterações em seu limite de resistência. Devido a esta situação, além de avaliar a vida útil dos tubos do ponto de vista de fluência, torna-se necessário, também, avaliar uma espessura mínima resistente do ponto de vista do peso próprio de cada tubo, conforme avaliações nos itens 5.1.6 e 5.1.7.

## **5.6 – Cálculos para Determinação da Vida Residual sob Fluência**

Em função de o material apresentar uma vida útil bem maior que a sugerida em estudos anteriores, fez-se nova avaliação, utilizando-se os resultados obtidos no ensaio realizado pela Petrobras. A nova análise dos dados teve como objetivo prever a vida remanescente do material e compará-la com a vida remanescente calculada pelo ensaio

realizado pelo centro de pesquisas da Petrobras, em 1998, conforme mencionado no item 3.4.1. Pode-se dizer que o material retirado e testado em 1998, pela Petrobras, já havia superado às 2.020 horas de vida útil sugerida no próprio ensaio de fluência, tendo em vista o material coletado ter trabalhado por aproximadamente 42.000 horas.

Como informado no item 4.2.6, para determinação da vida residual foi utilizado o método proposto por Robinson Hart. Com o objetivo de se definir com maior exatidão a vida remanescente, foram utilizadas algumas informações obtidas a partir da avaliação efetuada pelo centro de pesquisas da Petrobras disponíveis no item 3.4.2 deste trabalho.

Relações:

$$\frac{T_s}{T_{rs}} + \frac{t_r}{t_r^*} = 1 \quad (4.1)$$

$$R.L. = T_{rs} - T_s \quad (4.2)$$

Onde:

$T_s$  = atual vida em serviço em horas (h) = 50.000 h

$T_{rs}$  = vida operacional da peça exposta ao serviço em horas (h) = ?

$t_r$  = tempo de ruptura da amostra retirada do material usado, valor obtido no ensaio de fluência (h) = 150,1 h \*

$t_{r^*}$  = tempo de ruptura da amostra retirada do material novo, valor obtido no ensaio de fluência (h) = 199,8 h \*

R.L. = vida residual do material exposto às condições de serviço (h) = ?

(\*) valores obtidos no ensaio de fluência realizado pela Petrobras em tubos usados e novos, sendo que os valores utilizados foram aqueles obtidos nos ensaios realizados na temperatura de 860 °C (1133 °K).

Entrando com os valores na relação (a) retira-se  $T_{rs} = 201.006$  horas, inserindo o valor obtido na relação (b) retira-se o valor de R.L. = 151.006 horas, ou seja, uma vida remanescente de aproximadamente 151.000 horas.

Neste novo cálculo efetuado, chegou-se a uma vida útil, para o material novo, de 201.000 horas e a uma vida remanescente de 151.000 horas. Isto não levando em consideração a corrosão sofrida pelo material em função do ácido sulfídrico contido no gás de processo, considerando somente o processo de fluência a que está submetido o material. Saliente-se que o ensaio realizado pela Petrobras apontou para uma vida remanescente de 241 horas para o material usado, após a utilização de 42.000 horas utilizando o parâmetro de Larson e Miller. Em função do novo cálculo efetuado, pode-se dizer que do ponto de vista de ruptura, o mecanismo mais crítico para o material não é a fluência a que estão submetidos os tubos. Contrariando de certa forma o resultado obtido com a utilização do parâmetro de Larson e Miller, porém devido ao valor encontrado no cálculo efetuado ser relativamente alto, acredita-se que a vida estimada por fluência esteja entre os dois valores calculados, nem tão baixa quanto a obtida nos ensaios conduzidos pela Petrobras nem tão alta quanto o cálculo efetuado através do método utilizado por Marahleh em 2006, devendo-se, então, buscar outra metodologia que mais se aproxime da vida útil real do material nas condições de processo, já levando em consideração o avanço do processo corrosivo.

### **5.7 – Cálculos para Determinação da Seção Mínima Resistente**

Em função do resultado do cálculo efetuado, referente à vida residual do ponto de vista de fluência, das avaliações metalográficas e dos demais ensaios realizados, verificou-se que o principal mecanismo de dano é a corrosão promovida pelo gás de processo, aliada à ciclagem térmica que quebra a camada de corrosão formada e expõe novamente o metal ao gás de processo, promovendo novamente a corrosão e reduzindo, de forma intensa, a seção resistente do tubo. A partir desta constatação, optou-se por calcular a seção mínima resistente do material exposto às condições de processo.

Levando em consideração a informação da Petrobras, que calculou a tensão, em função do peso do próprio tubo na junção do tubo com o coletor superior a 15 metros de altura, chegando ao valor de 27,3 MPa (278,4 kgf/cm<sup>2</sup>), calculou-se, então, a menor espessura resistente do tubo a 10 metros de altura. Saliente-se que a definição desta altura, para cálculo da espessura mínima resistente, foi em função de que nesta região se verifica o início da deformação nos tubos, e é o local que apresenta temperaturas próximas a 710°C.

**Cálculos a partir da proposição:**

$$A = \frac{\pi}{4} \times (d_e^2 - d_i^2) \quad (4.3)$$

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (4.4)$$

Onde:

**A1** = área do tubo novo = 5,29 cm<sup>2</sup>

**de** = diâmetro externo do tubo = 8,05 cm

**di** = diâmetro interno do tubo = 7,62 cm

**F** = força (kgf)

**σ** = tensão (kgf/cm<sup>2</sup>)

**A2** = área resistente do tubo usado (cm<sup>2</sup>).

Entrando com a tensão calculada pela Petrobras na relação 5.4, retira-se F1 (1472,7 kgf) na altura de 15 metros e, calculando-se para altura de 10 metros, chega-se a F2 (981,8 kgf). A partir daí foi calculada a área mínima em função da força F2 na tensão máxima suportada pelo material no ensaio de tração a quente na temperatura de 770°C, chegando-se a uma área mínima de 2,70 cm<sup>2</sup>. Partindo-se da área mínima calculada, introduzindo o valor na relação 5.2, chega-se à espessura mínima de 0,217 cm (aproximadamente 2,2 mm), sendo então aproximadamente 2,2 mm a menor espessura resistente no tubo, no início da região de maior perfil térmico, a dez metros de altura, capaz de suportar, ainda, o processo corrosivo sem que haja a ruptura do tubo.

Efetuar-se os cálculos também para as alturas de quinze e onze metros, avaliando-se a espessura mínima resistente, obtendo-se os valores de 3,5 e 2,5 mm respectivamente. Sugere-se então, a partir dos cálculos efetuados, que nenhuma região abaixo de onze metros de altura tenha espessura inferior a 2,5 mm como medida de segurança, sendo que estas medições devem ser efetuadas onde se tem depósitos de materiais provenientes do gás de processo, como mostrado na Figura 3.15 após o hidrojateamento.

Salienta-se que para os cálculos abaixo foram utilizados os valores das tensões limite de escoamento e de ruptura obtidas no ensaio de tração a quente, cujos resultados foram apresentados na Tabela 5.9. Tendo em vista que a condição de deformação dos tubos ser um processo lento utilizou-se como referência os valores obtidos com a menor velocidade de ensaio, 0,2 mm/min. Salienta-se ainda que atribuiu-se 0,6 MPa como valor para as pressões  $P_e$  e  $P_{e1}$ , em função deste valor ter sido fornecido pela Petrobras, em seu estudo, como máxima pressão interna a que os tubos estão submetidos.

$$\delta_{\sigma} = \frac{p_{el} D_i^*}{2\sigma_{el} - p_{el}} \quad (4.5)$$

$$\delta_{\sigma} = \frac{p_{el} D_o}{2\sigma_{el} + p_{el}} \quad (4.6)$$

$$\delta_{\sigma} = \frac{p_r D_i^*}{2\sigma_r - p_r} \quad (4.7)$$

$$\delta_{\sigma} = \frac{p_r D_o}{2\sigma_r + p_r} \quad (4.8)$$

$$\delta_{\min} = \delta_{\sigma} + \delta_{CA} \quad (4.9)$$

Onde:

$\delta_{\sigma}$  = espessura requerida = ?

$\delta_{\min}$  = espessura mínima requerida = ?

$\delta_{CA}$  = 1,0 mm

$p_r$  = 0,6 MPa

$p_{el}$  = 0,6 MPa

$\sigma_r$  = 35,8 MPa

$\sigma_{el}$  = 31,7 MPa

$D_o$  = 84,7 mm

$D_i^*$  = 76,2 mm

Calculando-se os valores em cada uma das relações se obteriam os seguintes valores de espessura requerida:

- Na relação 4.5  $\delta_{\sigma} = 0,73$  mm.
- Na relação 4.6  $\delta_{\sigma} = 0,80$  mm.
- Na relação 4.7  $\delta_{\sigma} = 0,65$  mm.
- Na relação 4.8  $\delta_{\sigma} = 0,71$  mm.

Informa-se que para realização destes cálculos foi atribuída uma sobre espessura de corrosão de 1,0 mm aos tubos, este valor foi atribuído em função do cálculo efetuado da espessura mínima resistente devido ao peso próprio na junção do tubo com o coletor superior onde se obteve uma espessura mínima de 3,5 mm. De posse deste valor de sobre espessura, conforme a relação 4.9, acrescentar-se-ia aos valores obtidos a partir das relações 4.5, 4.6, 4.7 e 4.8, obtendo-se na situação mais restritiva 1,8 mm conforme abaixo:

- Em função da relação 4.5,  $\delta_{\min} = 1,73$  mm
- Em função da relação 4.6,  $\delta_{\min} = 1,80$  mm
- Em função da relação 4.7,  $\delta_{\min} = 1,65$  mm
- Em função da relação 4.8,  $\delta_{\min} = 1,71$  mm

Em função dos resultados obtidos nas avaliações realizadas, verifica-se que a pressão interna a que estão submetidos os tubos não é o fator crítico do ponto de vista de ruptura e sim o dimensionamento relativo à sustentação dos próprios tubos, peso próprio. Sugere-se então em função dos resultados obtidos que os tubos não operem com espessura inferior a 2,5 mm nas regiões localizadas abaixo de onze metros de altura a partir do piso. Salienta-se que a verificação deve avaliar o nível de corrosão intergranular do material e a partir desta avaliação, efetuar a avaliação de espessura mínima resistente. Informa-se ainda que em função da não observância de trincas no material também não se fez qualquer avaliação neste sentido.

## 6 – Conclusões

### 6.1 - Conclusões

A partir dos resultados obtidos nas análises e ensaios realizados para avaliação do nível de degradação e utilização dos tubos do forno de radiação da Unidade de Industrialização do Xisto da Petrobras, foi possível concluir que:

- O procedimento de soldagem adotado pela Petrobras para os tubos novos inicialmente não promoveu a formação da fase sigma. Porém, observando estas regiões em tubos com 50.000 horas de uso, submetidos a temperaturas próximas a 800°C, foi verificado um nível de precipitação bem mais intenso em relação ao restante do material, ou seja, o tempo de aquecimento promovido pelo processo de soldagem não foi suficiente para a formação de fase sigma, mas, devido à nova exposição a altas temperaturas, houve uma predisposição do material na precipitação da fase sigma. O procedimento de soldagem utilizado pela Petrobras não alterou a matriz metálica, e mesmo com o aporte térmico fornecido, seguido de resfriamento controlado, não proporcionou nem um aumento significativo de dureza no material.

- A exposição do material às condições do processo promoveu a formação de fases sigma e carbonetos de cromo. Porém, mesmo sendo componentes de maior dureza em relação à matriz ferrítica, as fases precipitadas não propiciaram redução na deformação do material

- A partir desta formação de fases, o material teve sua dureza aumentada significativamente, reduzindo a tenacidade e conferindo uma característica frágil ao material, tornando-o susceptível à quebra durante manuseio na temperatura ambiente. O material usado apresentou uma perda significativa na resistência à tração, uma redução de aproximadamente 28%, quando comparado com o material novo.

- O principal mecanismo de dano observado foi o ataque corrosivo preferencial das fases com maior teor de cromo em relação à matriz metálica, ataque este promovido pela ação do ácido sulfídrico (H<sub>2</sub>S) contido no gás de processo, que após a corrosão das fases nos contornos de grãos, passa a corroer a matriz metálica, reduzindo de forma significativa a

espessura resistente da parede dos tubos, não sendo observado outro mecanismo de dano nos tubos analisados.

- O mecanismo de fluência não pôde ser caracterizado nos tubos de aço inoxidável ferrítico ASTM A 268 Gr 446, utilizados por aproximadamente 50.000 horas no forno de radiação da unidade de processamento do xisto, como sendo o principal mecanismo de dano.

- A vida útil do material, do ponto de vista de fluência, conforme calculado, apresenta ainda uma boa vida remanescente, desprezando-se, neste caso, os efeitos da corrosão proveniente da exposição do material ao ácido sulfídrico (H<sub>2</sub>S) contido no gás de processo. Contudo, verificou-se que o limite de utilização dos tubos deve ser avaliado pelo nível de corrosão que reduz a seção resistente do material, estando o material avaliado ainda apto à utilização.

Conclui-se, então, que o principal mecanismo de dano é a corrosão proveniente da ação do ácido sulfídrico (H<sub>2</sub>S) contido no gás de processo, que reduz a área útil do material devido à corrosão, primeiramente das fases ricas em cromo e posteriormente da fase ferrítica. Quando as fases ricas em cromo, localizadas nos contornos de grãos, são corroídas, os grãos contendo a fase ferrítica, proveniente do material base e empobrecida em cromo, ficam unidos uns aos outros por um resíduo de corrosão, isto é, o resíduo de corrosão passa a ocupar o espaço da fase rica em cromo e, após, passa a corroer o restante do material, reduzindo assim a seção resistente do tubo.

## **6.2 – Propostas para Trabalhos Futuros**

Sugere-se, para trabalhos futuros, pesquisar uma relação que consiga predizer, com maior exatidão, a velocidade de avanço da corrosão interna nos tubos, calculando, desta forma, a vida útil do material quando submetido às condições do processo Petrosix . Sugere-se, ainda, avaliar sob o ponto de vista de fluência, uma relação que consiga levar em consideração, também, o processo corrosivo interno a que estão submetidos os tubos, devido à ação do gás de processo e à ciclagem térmica.

## Referências Bibliográficas

AKITA, M.; NAKAJIMA, M.; TOKAJI, K.; SHIMIZU, T. Fatigue Crack Propagation of 444 Stainless Steel Welded Joints in Air and in 3% NaCl Aqueous Solution. **Materials and Design**, V. 27, pp. 92-99. (2006).

AKSOY, M.; KUZUCU, V.; KORKUT, M. H. The Influence of Strong Carbide Forming Elements and Homogenization on the Wear Resistance of Ferritic Stainless Steel. **Wear**, V. 211, pp. 265-270. (1997).

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. Calculation of Heater-Tube Thickness in Refineries – API STANDARD 530. Fifth Edition. United States, January 2003.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. Damage Mechanisms Affecting Fixed Equipment in the Refining Industry – Recommended Practice 571. First Edition. United States, December 2003.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM 8 M**: Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials. United States, 2004.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E 21**: Standard Test Methods for Elevated Temperature Tension Test of Metallic Materials. United States, 2005.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E 92**: Standard Test Method for Vickers Hardness of Metallic Materials. United States, 2003.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E 139**: Standard Test Methods for Conducting Creep, Creep-rupture, and Stress-rupture Test of Metallic Materials. United States, 2006.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM A 268**: Standard Specification for Seamless Welded Ferritic and Martensitic Stainless Steel Tubing for General Service. United States, 2005.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM A 370**: Standard Test Methods and Definitions for Mechanical Testing of Steel Products. United States, 2007.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E 384**: Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials. United States, 2006.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E 407**: Standard Practice for Microetching Metal and Alloys. United States, 1999.

ASM. Stainless Steel. **American Society for Metal International**, IO. United States, 1986.

ASM. Metals Handbook - Fractography. **American Society for Metal**. United States, 1987.

ASM. Metals Handbook – Properties and Selection – Irons, Steels and High Performance Alloys. **American Society for Metal**. United States, 1993.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14724**: Informação e documentação - Trabalhos acadêmicos - Apresentação. Rio de Janeiro, 2005.

BEDDOES, J.; PARR, J. G. Introduction to Stainless Steels. **ASM International**, pp. 102-113. (1999).

BELYAKOV A.; KAIBYSHEV, B. Structural Changes of Ferritic Stainless Steel During Severe Plastic Deformation. **NanoStructured Materials**, V. 6, pp. 893-896. (1995).

BROWN, E. L.; BURNETT, M. E.; Purtscher, P. T.; Krauss, G. Intermetallic Phase Formation in 25Cr-3Mo-4Ni Ferritic Stainless Steel. **Metallurgical Transactions A**, V. 14 A, pp. 791-800. (1983).

CORTIE, M. B.; POLLAK, H. Embrittlement and Aging at 475°C in an Experimental Ferritic Stainless Steel Containing 38 wt% Chromium. **Materials Science and Engineering**, V. A 199, pp. 153-163. (1995).

DEMO, J. J. Handbook of Stainless Steels. **McGraw-Hill Book Company**, Chap. 5, pp. 1-37. (1977).

FOFANO, S. Sobre a Soldabilidade de Aços Inoxidáveis Ferríticos e seu Comportamento em Fornos de Aquecimento de Gases em Atmosferas Sulfurosas. **Petrobras**, São Mateus do Sul - PR, 1996.

FUJITA, N.; OHMURA, K.; KILUCHI, M.; SUZUKI, T.; FUNAKI, HIROSHIGE, S. Effect of Nb on High-Temperature Properties for Ferritic Stainless Steel.. **Scripta Materialia**, V. 35, pp.705-710. (1996).

FUJITA, N.; OHMURA, K.; YAMAMOTO, A. Changes of Microstructures and High Temperature Properties During High Temperature Service of Niobium Added Ferritic Stainless Steels. **Materials Science and Engineering**, V. A 351, pp. 272-281. (2003).

GARCIA, A.; SPIM, J. A.; SANTOS, C. A. Ensaio dos Materiais. **Livros Técnicos e Científicos Editora**, Rio de Janeiro (2000).

GUIMARÃES, A. A. Estudo da Precipitação de Carbonetos e da Fase Sigma no Aço Inoxidável Tipo AISI 446 sob Condições de Trabalho em Forno de Radiação. **Tese de Doutorado**, Unicamp, Campinas-SP, (2002).

GUIMARÃES, A. A.; MEI, P. R. Precipitation of carbides and sigma phase in AISI type 446 stainless steel under working conditions. **Journal of Materials Processing Technology**, V. 155-156, pp. 1681-1689. (2004).

IACOVIELLO, F.; CASARI, F.; GIALANELLA, S. Effect of 475 embrittlement on duplex stainless steels localized corrosion resistance. **Corrosion Science**, V. 47, pp. 909-922. (2004).

JOSEPH, A.; RAI, S. K.; JAYAKUMAR, T. AND MURUGAN; N. Evaluation of Residual Stresses in Dissimilar Weld Joints. **International Journal of Pressure Vessels and Piping**. V. 82, pp.700-705. (2005).

KOBAYASHI, DARLENE YUKO; WOLYNEC, STEPHAN. Evaluation of the low corrosion resistant phase formed during the sigma phase precipitation in duplex stainless steels. **Materials Research**, V. 2, N° 4, pp. 239-247. (1999).

KUZUCU, V.; AKSOY, M.; 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).

KUZUCU, V.; AKSOY, M.; KORKUT, M. H.; YILDIRIM, M.M. The effect of niobium on the microstructure of ferritic stainless steel. **Materials Science and Engineering**, V. A 230, pp.75-80 (1997).

LARSON, R. R.; MILLER, J. A. Time-Temperature Relationship for Rupture and Creep Stress. **American Society of Mechanical Engineers - ASME**, Vol 74, pp. 765 a 775, (1952).

MARAHLEH, G.; KHEDER, A. R. I.; HAMAD, H. F. Creep Life Prediction of Service-exposed Turbine Blades. **Materials Science and Engineering**, V. A 433, pp. 305-309. (2006).

MAXIMOTVITCH, S.; BARRAL, G.; LE CRAS, F.; CLAUDET, F. The Electrochemical Incorporation of Mo in the Passive Layer of a 17% Cr Ferritic Stainless Steel. Its Influence on Film Stability in Sulphuric Acid and on Pitting Corrosion in Chloride Media. **Corrosion Science**. V. 37, pp. 271-295. (1995).

MOUSTAFA, I. M.; MOUSTAFA, M. A.; NOFAL, A. A. Carbide Formation Mechanism during Solidification and Annealing of 17% Cr-Ferritic Steel. **Materials Letters**, V. 42, pp. 371-379. (2000).

MROWEC, S. Mechanism of High Temperature Sulphide Corrosion of Metals and Alloys. **Werkstoffe und Korrosion**, V. 31, pp. 371-386. (1980).

MÜHLE, U.; MARTIN, U.; OETTEL, H.; VÖHRINGER, O. Microstructure and Modelling of the Deformation Behaviour of CoCrNi22W14 in Hot-Tensile and Creep Tests. **Materials Science and Engineering**, V. A230, pp. 81-87. (1997).

NARITA, T.; SMELTZER, W. W. Sulphidation Mechanism of an Fe-26.6 at. % Cr Alloy at Temperatures 973-1173 K in H<sub>2</sub>S-H<sub>2</sub> Atmospheres at Sulfur Pressures 10E4-10E-6 Pa. **Oxidation of Metals**, V. 21, N°s 1/2, pp. 57-69. (1984).

NARITA, T.; NISHIDA, K. On the High Temperature Corrosion of Fe-Cr Alloys in Sulfur Vapor. **Oxidation of Metals**, V. 6, N° 3, pp. 157-180. (1973).

NARITA, T.; SMELTZER; W. W. Sulfidation Properties of an Fe-26.6 at.% Cr Alloy at Temperatures of 973-1173K in H<sub>2</sub>S-H<sub>2</sub> Atmospheres at Sulfur Pressures 10E4-10E6 Pa. **Oxidation of Metals**, V. 21, N°s 1/2, pp.39-55. (1983).

NICHOL, T. J.; DATTA, A.;AGGEN, G. Embrittlement of Ferritic Stainless Steel, **Metallurgical Transactions A**, V. 11, pp. 573-585. (1980).

OGWU, A. A.; DAVIES, T. J. Improving the Sensitisation Resistance of Ferritic Stainless Steels. **Scripta Materialia**, V. 37, N° 3, pp. 259-263. (1997).

OH, H. K. Characterization of High-Temperature Fatigue by the Uniaxial Tensile Test. **Journal of Materials Processing Technology**, V. 62, pp. 42-45. (1996).

OH, H. K. Determination of Rupture Time and Strain Rate in Creep by Means of the Uniaxial Tensile Test. **Journal of Materials Processing Technology**, V. 59, pp. 294-296. (1996).

PETROBRAS. Acervo técnico (Fotos), São Mateus do Sul, dezembro 1994.

PETROBRAS. Acervo técnico (Fluxograma), São Mateus do Sul, janeiro 2004.

PETROBRAS. Industrialização do Xisto em São Mateus do Sul, Publicação da Petrobras, julho de 1997.

PRYDS, N. H.; HUANG, X. Planar Colony of Needle Precipitates Formed During Solidification of a Ferritic Stainless Steel. **Scripta Materialia**, V. 36, pp 1219-1226. (1997).

RAMOS M. A.; RODRIGUES, V. L. K. Estudo de Materiais para Utilização nos Fornos de Aquecimento de Gases do Petrosix. **Petrobras**, Rio de Janeiro - RJ, 1981.

RAMOS M. A.; RODRIGUES, V. L. K.; Cobucci, J. C. S.; Silva, L. A. Estudo de Materiais para Utilização nos Fornos de Aquecimento de Gás de Processo da Unidade Industrial da SIX. **Petrobras**, Rio de Janeiro - RJ, 1985.

RAS, M. H.; PISTORIUS, P. C. Possible Mechanisms for the Improvement by Vanadium of the Pitting Corrosion Resistance of 18% Chromium Ferritic Stainless Steel. **Corrosion Science**, V. 44, pp. 2479-2490. (2002).

READ, H. G.; MURAKAMI, H. ; HONO, K. Al Partitioning in MA 956 and Ods Ferritic Stainless Steel. **Scripta Materialia**, V. 36, N° 3, pp. 355-361. (1996).

SCHIRRA, M. Creep Rupture Strength and Creep Tests on The EFR Structural Material 316L (N), DIN 1.4909. **Nuclear Engineering and Design**. V. 147, pp. 63-78. (1993).

SILVA, C. C.; MACHADO, J. P. S. E.; SANTIAGO, A. V. C. S.; SANT'ANA, H. B.; FARIAS, J. P. High-temperature Hydrogen Sulfide Corrosion on the Heat-affected Zone of the AISI 444 Stainless Steel Caused by Venezuelan Heavy Petroleum. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, V. 01562, pp. 1-7. (2007).

SOURMAIL, T.; TOO, C. H.; BHADSHIA, H. K. D. H. Sensitisation and Evolution of Chromium-depleted Zones in Fe-Cr-Ni-C Systems. **ISIJ International**, V. 43, N° 11, pp. 1814-1820. (2003)

SOUZA, C. A. C.; KURI S. E. Relationship Between Nb Content and Pitting Corrosion Resistance in Ferritic Stainless Steels. **Materials Letters**, V.25, pp. 57-60. (1995).

SOUZA FILHO, B. G.; PAIVA, G. J. M.; GOULART, R. A. Avaliação de Falhas dos Tubos do Forno F-23001 da UN SIX. **Petrobras**. Rio de Janeiro - RJ, 1998a.

SOUZA FILHO, B. G.; PAIVA, G. J. M.; GOULART, R. A. Comportamento em Fluência do Aço Inoxidável Ferrítico AISI 446 Usado nos Tubos do Forno F-23001 da UN SIX, **Petrobras**. Rio de Janeiro - RJ, 1998b.

THINNES, G. L.; KORTH, G. E.; CHAVES, S. A.; WALKER, T. J. High-Temperature Creep and Tensile Data for Pressure Vessel Steel SA533B1 and SA508-CL2. **Nuclear Engineering and Design**. V. 148, pp. 343-350. (1994).

TU, S. T.; ZHANG, H.; ZHOU, W. W. Corrosion of High Temperature Heat Pipes. **Engineering Failures Analysis**, V. 6, pp. 363-370. (1998).

UHLIG H. H. Corrosion Handbook. **Ed. J. Wiley**, Nova York. (1948).

USTINOVSHIKOV, Y.; PUSHKAREV, B. Morphology of Fe-Cr Alloys. **Materials Science and Engineering**, V. A 241, pp. 159-168. (1998).

VAN ZWIETEN, A. C. T. M.; BULLOCH, J. H. The Influence of Interstitial Solute Level on the Charpy Toughness Properties of a 40% Cr-Fe Stainless Steel. **International Journal of Pressure Vessels and Piping**. V. 56, pp. 69-91. (1993).

VILLAFUERTE, J. C.; KERR, H. W.; DAVID, S. A. Mechanisms of Equiaxed Grain Formation in Ferritic Stainless Steel Gas Tungsten Arc Welds. **Materials Science and Engineering**. V. A194, pp. 187-191. (1995).

WARMELO, M. V.; NOLAN, D.; NORRISH, J. Mitigation of Sensitisation Effects in Unstabilised 12 % Cr Ferritic Stainless Steel Welds. **Materials Science and Engineering**, V. A 464, pp. 157-169. (2007).

WILLIAMS, P. I.; FAULKNER, R. G.; PINDER, L. W.; LEES, D. J. The influence of Alloy Diffusion Processes on the Corrosion of Ferritic and Austenitic Stainless Steel. **Corrosion Science**, V. 27, N° 6, pp. 595-613. (1987).

WILLIAMS, J. A.; PARKER, J. D. Strains Generated at Austenitic: Ferritic Dissimilar Welds During Elastic Pressure Changes at High Temperature. **Materials Science and Engineering**. V. A 201, pp. 242-250. (1995).

WITTRIDGE, N. J.; KNUTSEN, R. D. Recovery and Recrystallization Characterization in Ferritic Stainless Steel by Using Electron Channeling Contrast. **Materials Characterization**, V. 37, pp. 31-37. (1996).

WOLF, I. M.; PREMACHANDRA, K.; CORTIE, M. B. Second Phase Particles in Ferritic Stainless Steels Containing 40% Chromium. **Materials Characterization**. V. 28, pp. 139-148. (1992).

ZELANKO, P. D.; SIMKOVICH, G. High Temperature Sulfidation Behavior of Iron Based Alloys in Hydrogen Sulfide Hydrogen Gas Mixtures. **Oxidation of Metals**, V. 8, N° 5, pp. 343-360. (1974).

## 8 - Anexos

### Anexo A – Resultados das avaliações do MEV/EDS

#### Ponto A

EDAX ZAF Quantification (Standardless)

Element Normalized

SEC Table : Default

Coating Correction Used : Element : C , Factor : 14.00

Elem	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
SiK	1.04	2.00	0.0052	1.1154	0.4474	1.0015
CrK	23.59	24.65	0.2691	0.9971	0.9912	1.1543
MnK	1.11	1.10	0.0108	0.9799	0.9973	1.0000
FeK	74.26	72.25	0.7132	0.9992	0.9612	1.0000
Total	100.00	100.00				

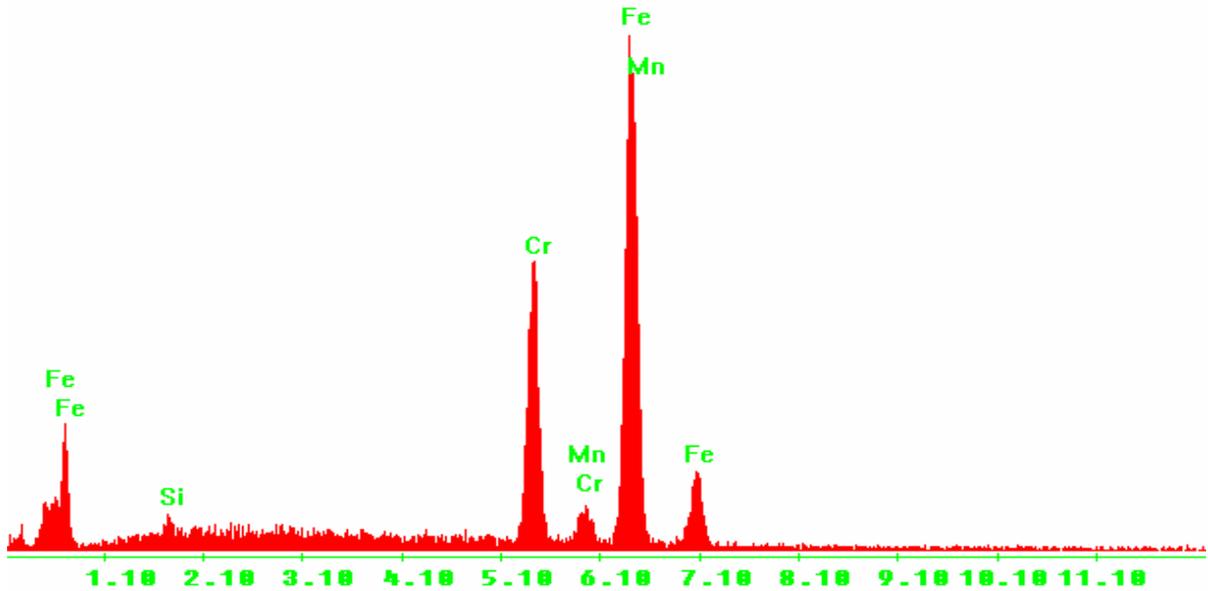
Element Net Inte. Backgrd Inte. Error P/B

FeL	31.04	0.92	3.10	33.56
SiK	6.53	5.46	9.01	1.20
CrK	132.60	3.64	1.50	36.41
MnK	4.62	3.24	10.31	1.43
FeK	260.92	3.09	1.06	84.37

kV: 20.00 Tilt: 0.00 Take-off: 35.57 Tc: 40

Det Type:SUTW, Sapphire Res: 134.73 Lsec: 34

**Label A:**



**Ponto B**

EDAX ZAF Quantification (Standardless)

Element Normalized

SEC Table : Default

Coating Correction Used : Element : C , Factor : 14.00

Elem	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	10.50	27.55	0.0286	1.1359	0.2397	1.0006
O K	13.56	26.71	0.0618	1.1166	0.4068	1.0032
AlK	0.78	0.91	0.0034	1.0387	0.4150	1.0010
CrK	58.51	35.45	0.5731	0.9508	1.0049	1.0252
FeK	16.65	9.39	0.1446	0.9516	0.9128	1.0000
Total	100.00	100.00				

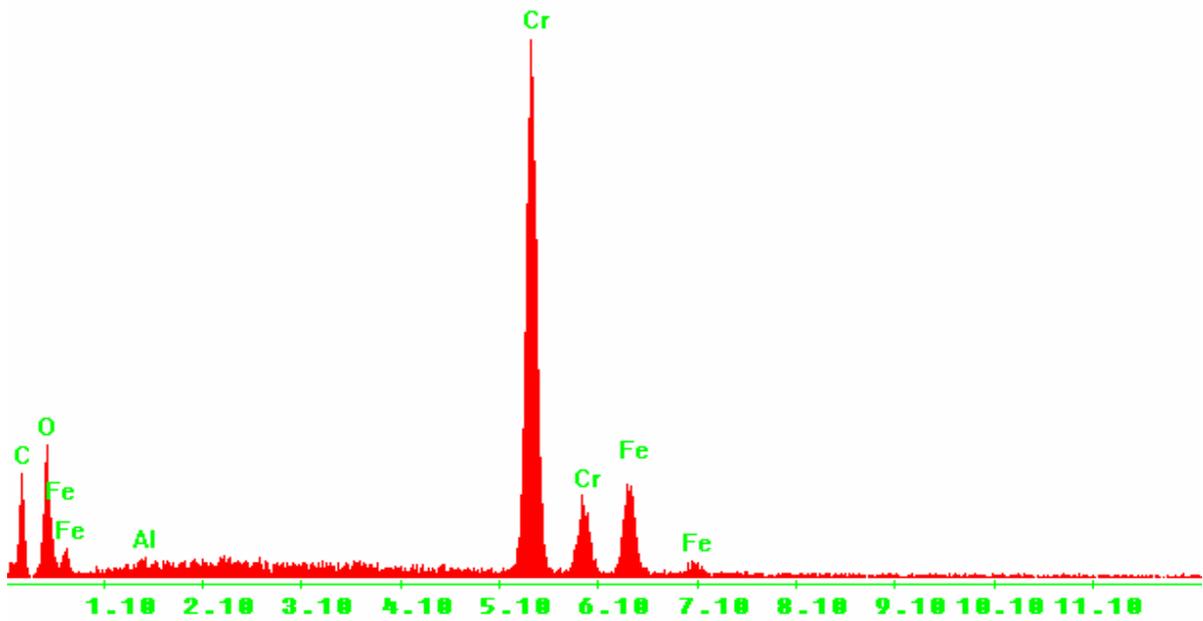
Element Net Inte. Backgrd Inte. Error P/B

C K	24.73	0.64	3.65	38.45
O K	41.49	1.51	2.83	27.45
FeL	8.01	1.99	7.08	4.02
AlK	4.95	3.95	10.81	1.25
CrK	310.74	4.05	1.02	76.70
FeK	58.23	2.89	2.41	20.12

kV: 20.00 Tilt: 0.00 Take-off: 35.57 Tc: 40

Det Type:SUTW, Sapphire Res: 134.73 Lsec: 31

**Label A:**



## Ponto C

EDAX ZAF Quantification (Standardless)

Element Normalized

SEC Table : Default

Coating Correction Used : Element : C , Factor : 14.00

Elem	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
O K	13.37	33.76	0.0788	1.1414	0.5139	1.0042
CrK	66.56	51.72	0.6663	0.9734	1.0010	1.0274
FeK	20.06	14.52	0.1756	0.9747	0.8979	1.0000
Total	100.00	100.00				

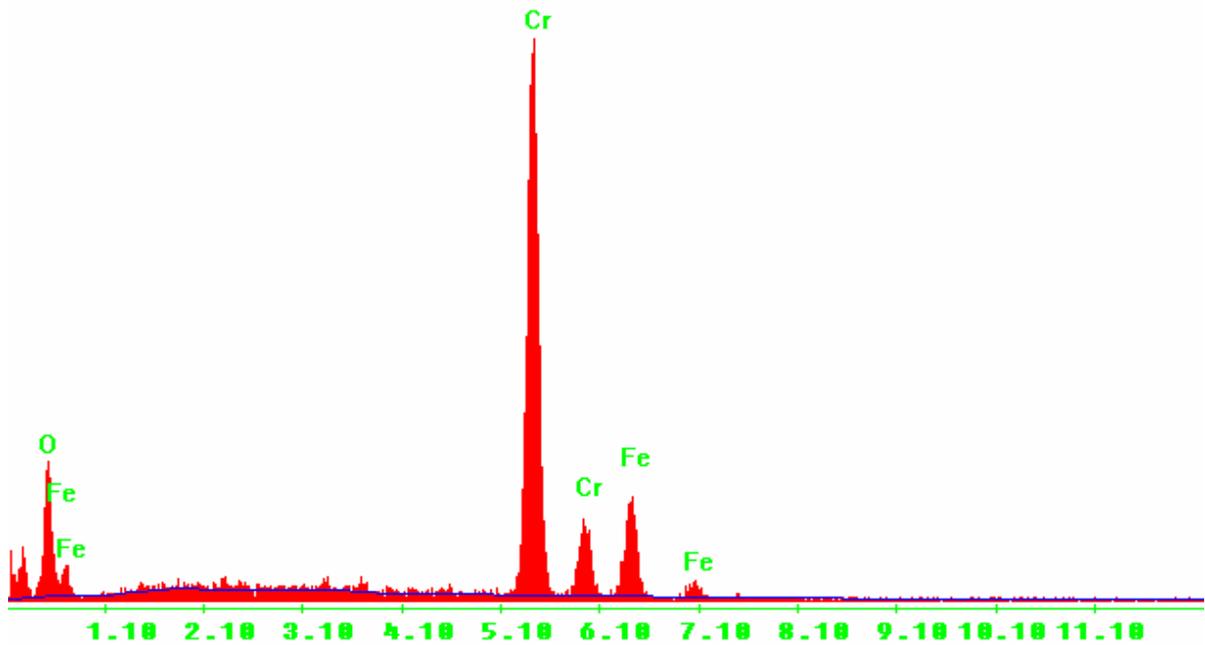
Element Net Inte. Backgrd Inte. Error P/B

O K	45.15	1.40	2.56	32.16
FeL	10.09	1.83	5.79	5.50
CrK	308.54	3.98	0.97	77.47
FeK	60.37	2.58	2.22	23.41

kV: 20.00 Tilt: 0.00 Take-off: 35.57 Tc: 40

Det Type:SUTW, Sapphire Res: 134.73 Lsec: 34

**Label A:**



**Ponto D**

EDAX ZAF Quantification (Standardless)

Element Normalized

SEC Table : Default

Coating Correction Used : Element : C , Factor : 14.00

Elem	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
SiK	0.70	1.36	0.0035	1.1156	0.4430	1.0015
CrK	19.95	19.81	0.2191	0.9975	0.9908	1.1772
MnK	1.12	1.11	0.0109	0.9803	0.9970	1.0000
FeK	78.23	77.72	0.7686	0.9996	0.9689	1.0000
Total	100.00	100.00				

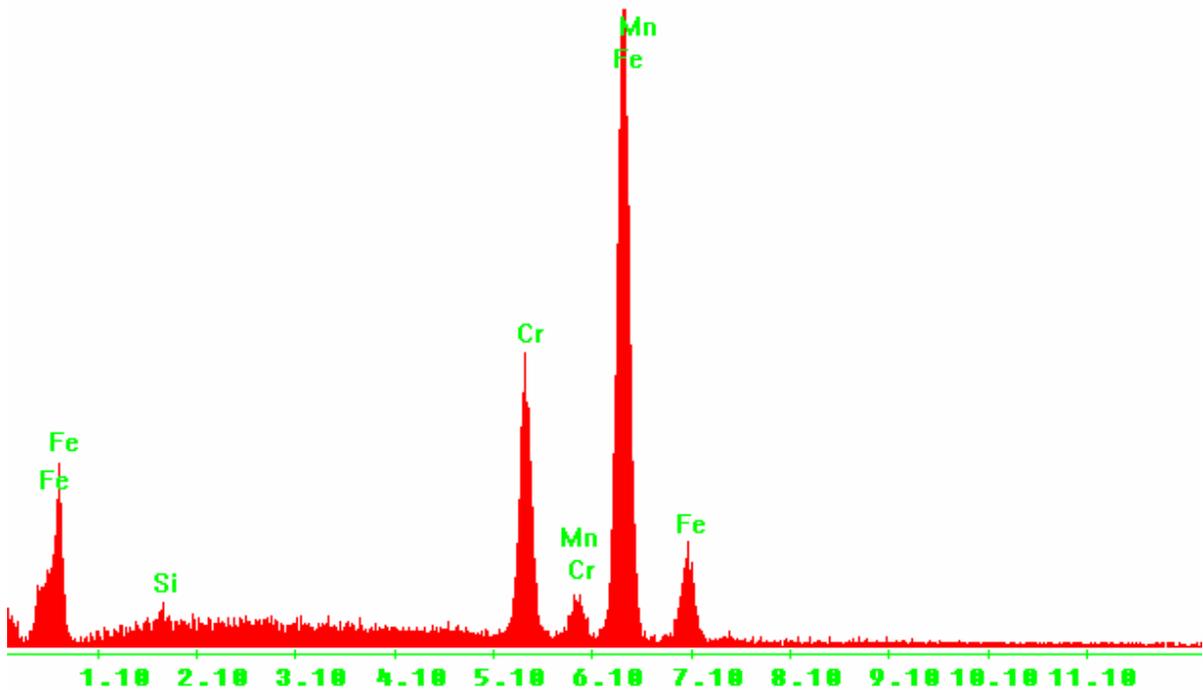
Element Net Inte. Backgrd Inte. Error P/B

Element	Net	Inte.	Backgrd	Inte.	Error	P/B
FeL	26.86	5.31	2.77	5.06		
SiK	3.64	5.50	10.91	0.66		
CrK	90.10	4.19	1.42	21.51		
MnK	3.88	3.67	9.30	1.06		
FeK	234.71	3.45	0.86	68.07		

kV: 20.00 Tilt: 0.00 Take-off: 35.57 Tc: 40

Det Type:SUTW, Sapphire Res: 134.73 Lsec: 58

Label A:



## Ponto E

EDAX ZAF Quantification (Standardless)

Element Normalized

SEC Table : Default

Coating Correction Used : Element : C , Factor : 14.00

Elem	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
O K	16.73	40.28	0.0904	1.1310	0.4767	1.0027
SiK	1.35	1.85	0.0071	1.0821	0.4870	1.0015
CrK	27.61	20.46	0.2940	0.9646	0.9971	1.1072
MnK	1.43	1.00	0.0136	0.9476	1.0020	1.0021
FeK	50.97	35.16	0.4729	0.9659	0.9581	1.0025
NiK	1.92	1.26	0.0173	0.9819	0.9130	1.0000
Total	100.00	100.00				

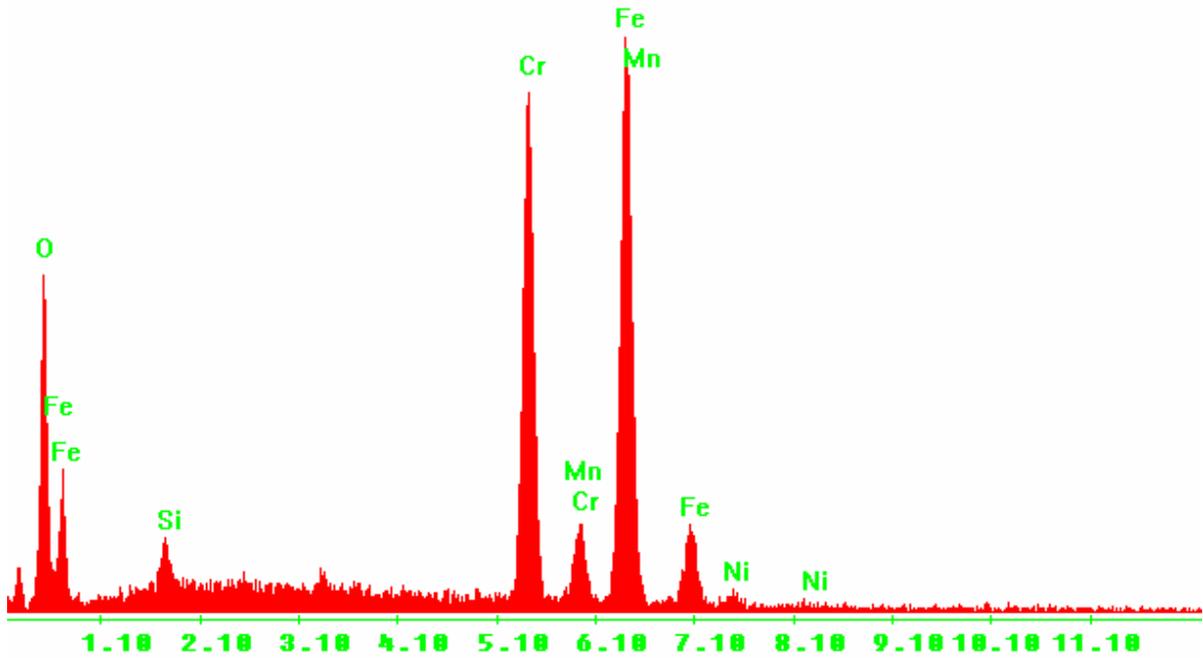
Element Net Inte. Backgrd Inte. Error P/B

O K	69.67	1.40	1.93	49.91
FeL	25.63	1.62	3.24	15.78
SiK	11.32	7.13	6.05	1.59
CrK	182.97	4.90	1.19	37.35
MnK	7.31	4.26	7.41	1.71
FeK	218.50	4.19	1.09	52.18
NiK	5.69	3.25	8.38	1.75

kV: 20.00 Tilt: 0.00 Take-off: 35.57 Tc: 40

Det Type:SUTW, Sapphire Res: 134.73 Lsec: 39

**Label A:**



**Ponto F**

EDAX ZAF Quantification (Standardless)

Element Normalized

SEC Table : Default

Coating Correction Used : Element : C , Factor : 14.00

Elem	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	9.60	26.10	0.0263	1.1402	0.2401	1.0006
O K	12.57	25.64	0.0571	1.1207	0.4040	1.0033
K K	0.65	0.55	0.0065	1.0241	0.9335	1.0430
CrK	59.86	37.59	0.5881	0.9546	1.0035	1.0256
FeK	17.31	10.12	0.1505	0.9555	0.9099	1.0000
Total	100.00	100.00				

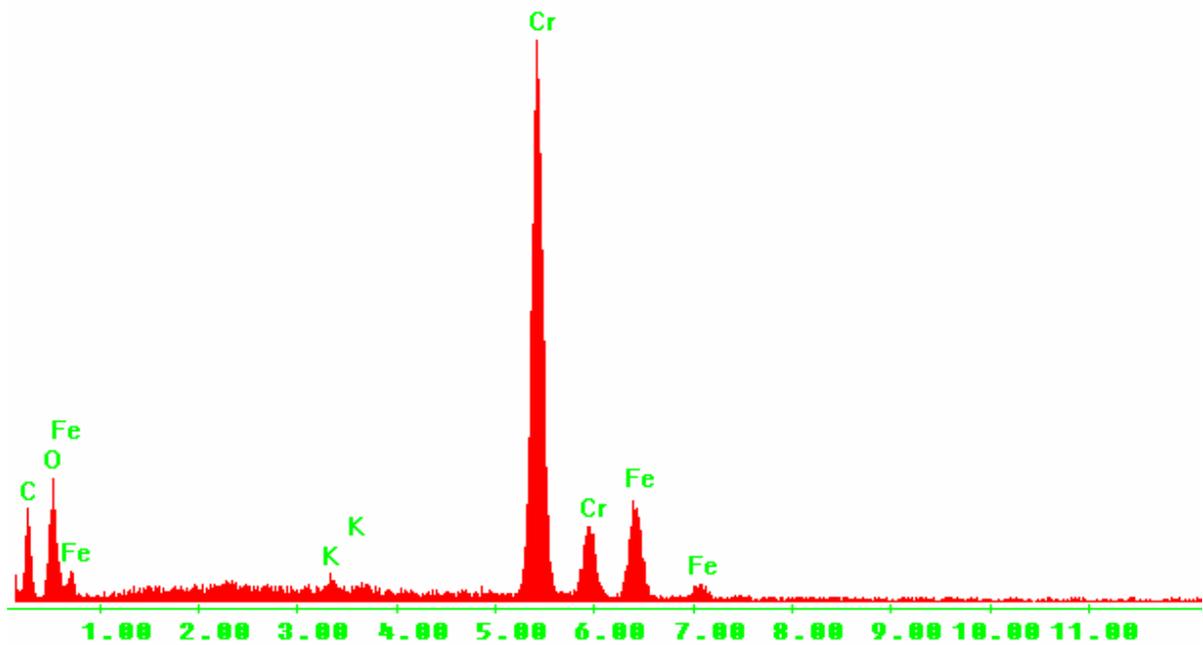
Element Net Inte. Backgrd Inte. Error P/B

Element	Net	Inte.	Backgrd	Inte.	Error	P/B
C K	25.60	0.72	3.48	35.42		
O K	43.16	1.93	2.70	22.39		
FeL	9.64	2.65	6.31	3.64		
K K	7.11	8.31	9.59	0.86		
CrK	359.10	3.80	0.92	94.62		
FeK	68.25	3.16	2.15	21.58		

kV: 20.00 Tilt: 0.00 Take-off: 35.57 Tc: 40

Det Type:SUTW, Sapphire Res: 134.73 Lsec: 33

Label A:



## Ponto G

EDAX ZAF Quantification (Standardless)

Element Normalized

SEC Table : Default

Coating Correction Used : Element : C , Factor : 14.00

Elem	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
O K	38.06	67.36	0.1957	1.0901	0.4710	1.0016
K K	3.68	2.66	0.0348	0.9949	0.9317	1.0210
CrK	11.69	6.36	0.1223	0.9271	0.9981	1.1311
FeK	46.57	23.61	0.4258	0.9276	0.9855	1.0000
Total	100.00	100.00				

Element	Net Inte.	Backgrd	Inte.	Error	P/B
---------	-----------	---------	-------	-------	-----

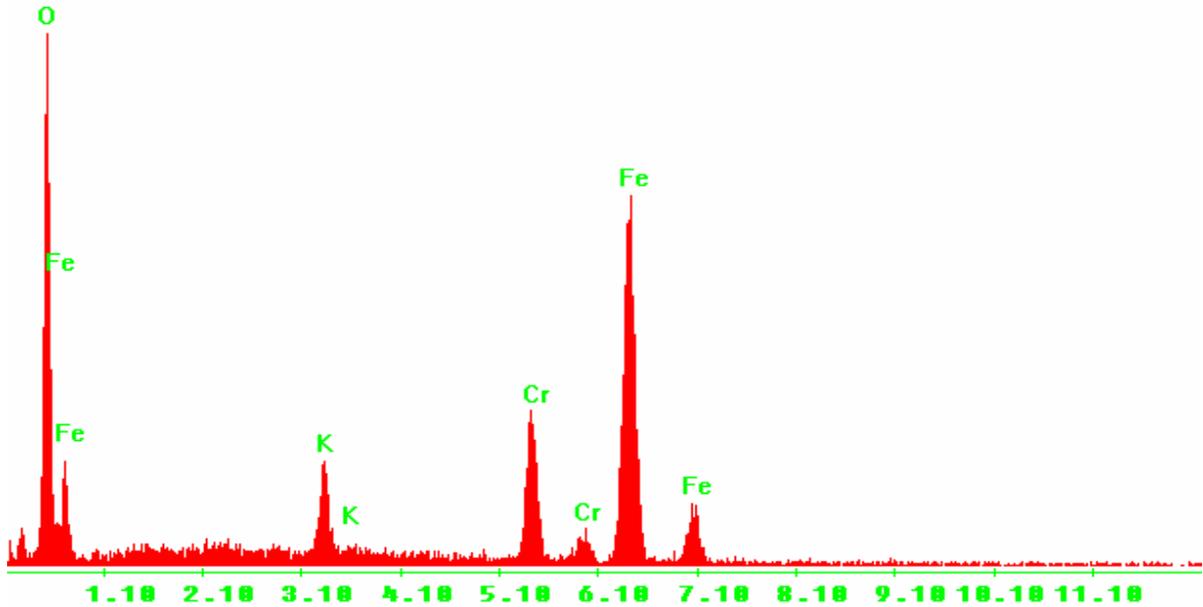
---

O K	116.88	1.07	1.70	109.57	
FeL	22.90	1.33	3.92	17.17	
K K	29.93	6.00	3.66	4.99	
CrK	59.00	3.07	2.44	19.24	
FeK	152.50	1.50	1.49	101.67	

kV: 20.00 Tilt: 0.00 Take-off: 35.57 Tc: 40

Det Type:SUTW, Sapphire Res: 134.73 Lsec: 30

**Label A:**



**Ponto H**

EDAX ZAF Quantification (Standardless)

Element Normalized

SEC Table : Default

Coating Correction Used : Element : C , Factor : 14.00

Elem	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	9.58	22.95	0.0249	1.1197	0.2323	1.0005
O K	21.51	38.69	0.0937	1.1007	0.3948	1.0021
AlK	1.85	1.97	0.0080	1.0240	0.4198	1.0010
SiK	0.47	0.49	0.0027	1.0537	0.5393	1.0017
K K	1.23	0.90	0.0118	1.0049	0.9321	1.0297
CrK	34.40	19.03	0.3421	0.9365	1.0023	1.0595
MnK	0.92	0.48	0.0085	0.9196	1.0060	1.0000
FeK	30.04	15.48	0.2674	0.9371	0.9500	1.0000
Total	100.00	100.00				

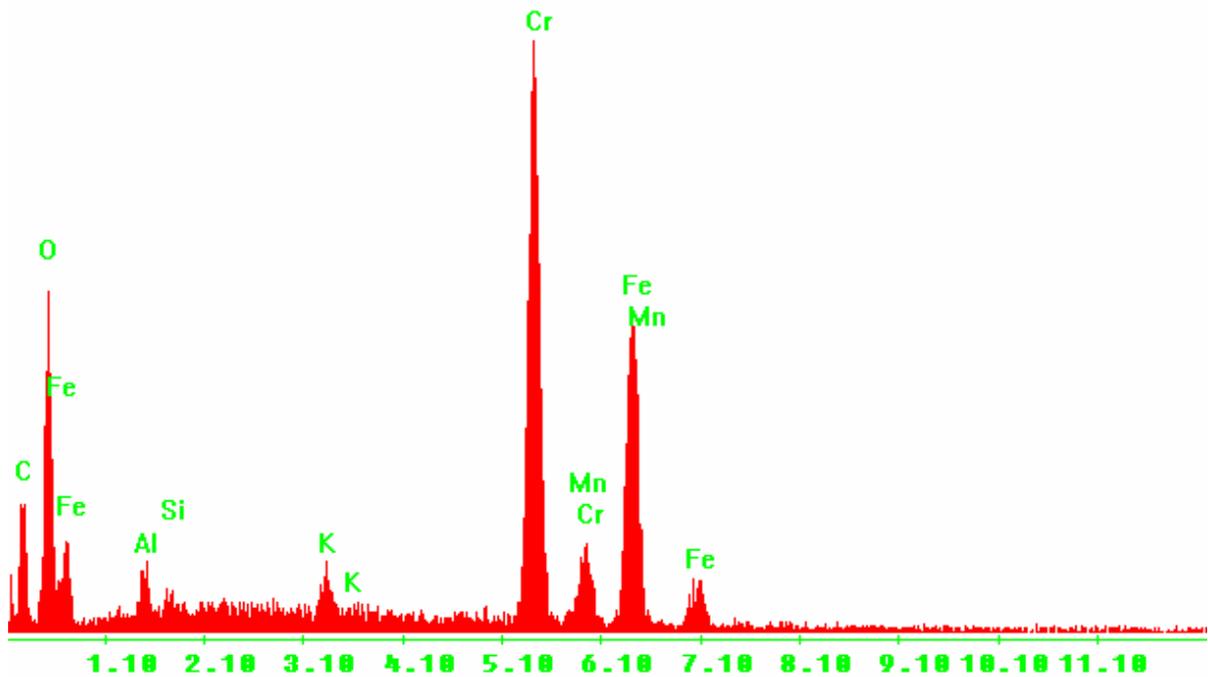
Element Net Inte. Backgrd Inte. Error P/B

Element	Net	Inte.	Backgrd	Inte.	Error	P/B
C K	20.83	0.45	3.95	46.71		
O K	60.79	1.15	2.31	53.02		
FeL	15.57	1.53	4.74	10.19		
AlK	11.37	4.55	6.26	2.50		
SiK	3.63	4.87	14.33	0.75		
K K	11.05	5.96	6.66	1.86		
CrK	179.27	3.57	1.35	50.26		
MnK	3.85	3.12	12.23	1.23		
FeK	104.08	2.87	1.77	36.31		

kV: 20.00 Tilt: 0.00 Take-off: 35.57 Tc: 40

Det Type:SUTW, Sapphire Res: 134.73 Lsec: 31

Label A:



## Ponto I

EDAX ZAF Quantification (Standardless)

Element Normalized

SEC Table : Default

Coating Correction Used : Element : C , Factor : 14.00

Elem	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
SiK	0.68	1.33	0.0034	1.1155	0.4415	1.0015
CrK	16.75	17.65	0.1967	0.9974	0.9906	1.1884
MnK	0.91	0.91	0.0089	0.9802	0.9968	1.0000
FeK	81.65	80.11	0.7935	0.9995	0.9723	1.0000
Total	100.00	100.00				

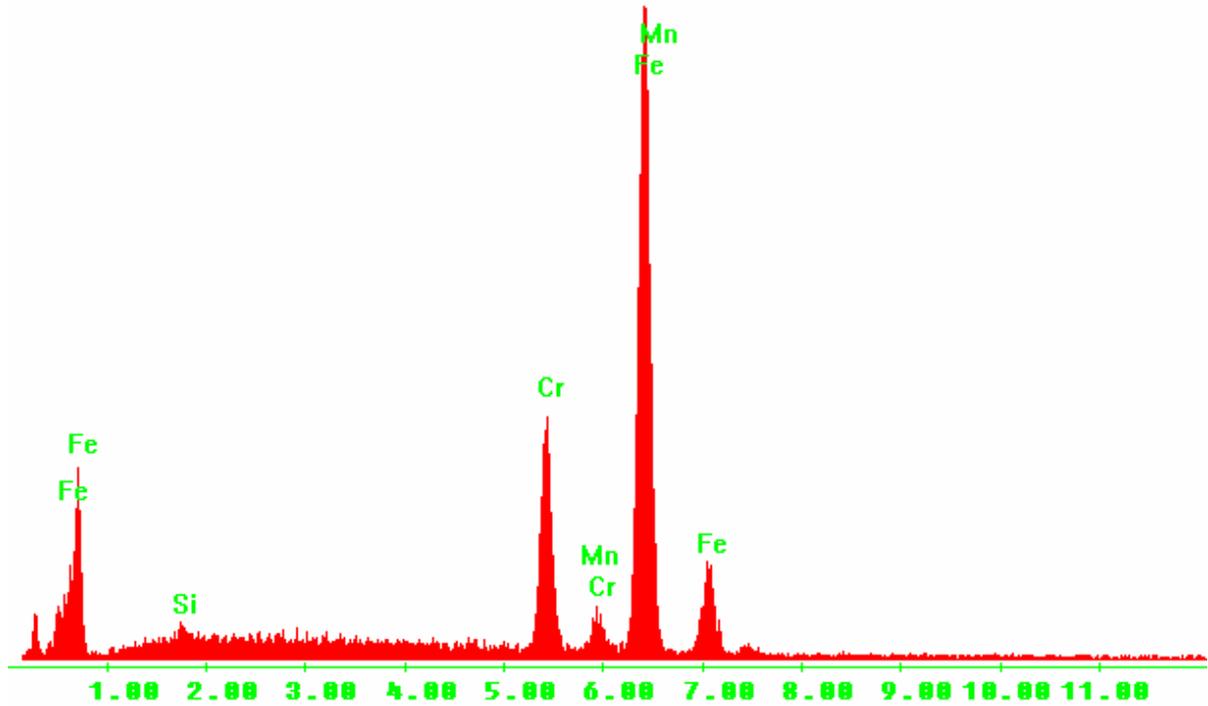
Element Net Inte. Backgrd Inte. Error P/B

FeL	23.45	0.96	2.30	24.54
SiK	2.43	3.60	11.06	0.67
CrK	55.27	3.01	1.51	18.36
MnK	2.16	2.68	11.12	0.81
FeK	165.56	2.51	0.86	65.99

kV: 20.00 Tilt: 0.00 Take-off: 35.57 Tc: 40

Det Type:SUTW, Sapphire Res: 134.73 Lsec: 83

**Label A:**



**Ponto J**

EDAX ZAF Quantification (Standardless)

Element Normalized

SEC Table : Default

Coating Correction Used : Element : C , Factor : 14.00

Elem	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
CrK	27.13	28.56	0.3070	0.9986	0.9920	1.1422
MnK	1.28	1.27	0.0125	0.9814	0.9979	1.0000
FeK	71.59	70.17	0.6847	1.0007	0.9557	1.0000
Total	100.00	100.00				

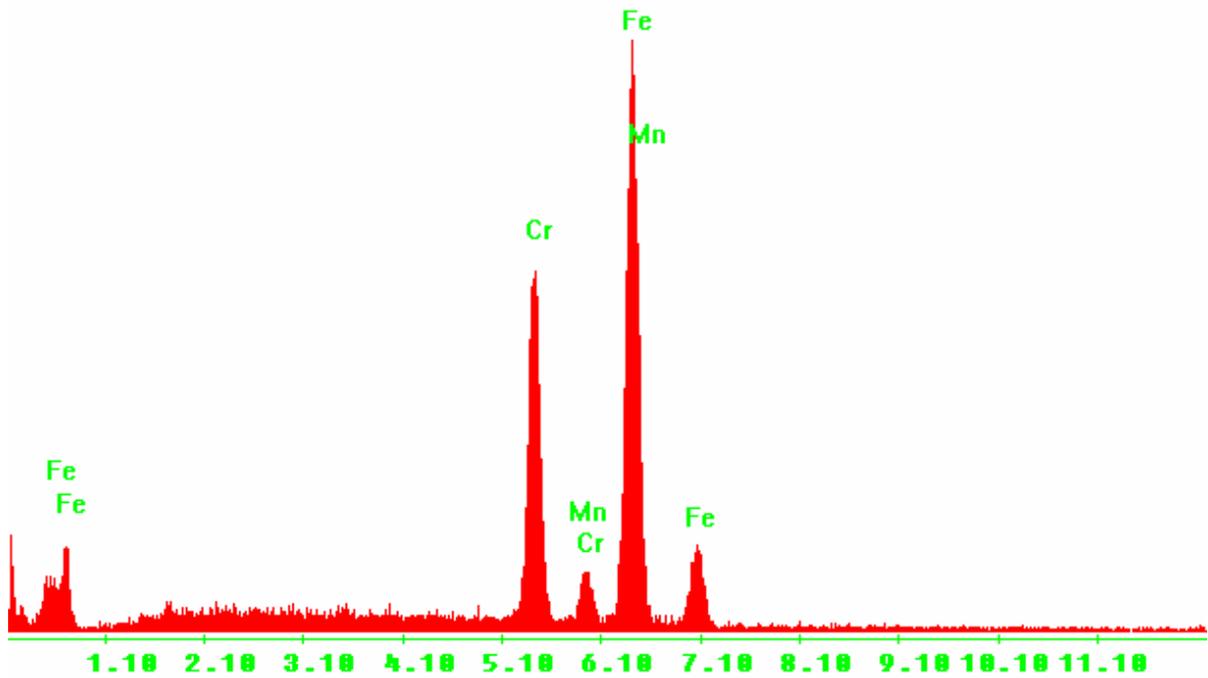
Element Net Inte. Backgrd Inte. Error P/B

Element	Net	Inte.	Backgrd	Inte.	Error	P/B
FeL	16.45	6.59	4.33	2.50		
CrK	157.27	4.32	1.20	36.43		
MnK	5.55	3.55	8.06	1.57		
FeK	260.46	2.97	0.92	87.59		

kV: 20.00 Tilt: 0.00 Take-off: 35.57 Tc: 40

Det Type:SUTW, Sapphire Res: 134.73 Lsec: 45

**Label A:**



## Ponto K

EDAX ZAF Quantification (Standardless)

Element Normalized

SEC Table : Default

Coating Correction Used : Element : C , Factor : 14.00

Elem	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
O K	14.10	35.47	0.0759	1.1367	0.4721	1.0029
SiK	1.41	2.02	0.0074	1.0874	0.4850	1.0015
CrK	30.36	23.50	0.3244	0.9696	0.9967	1.1054
MnK	1.07	0.78	0.0102	0.9526	1.0016	1.0000
FeK	53.06	38.23	0.4912	0.9710	0.9533	1.0000
Total	100.00	100.00				

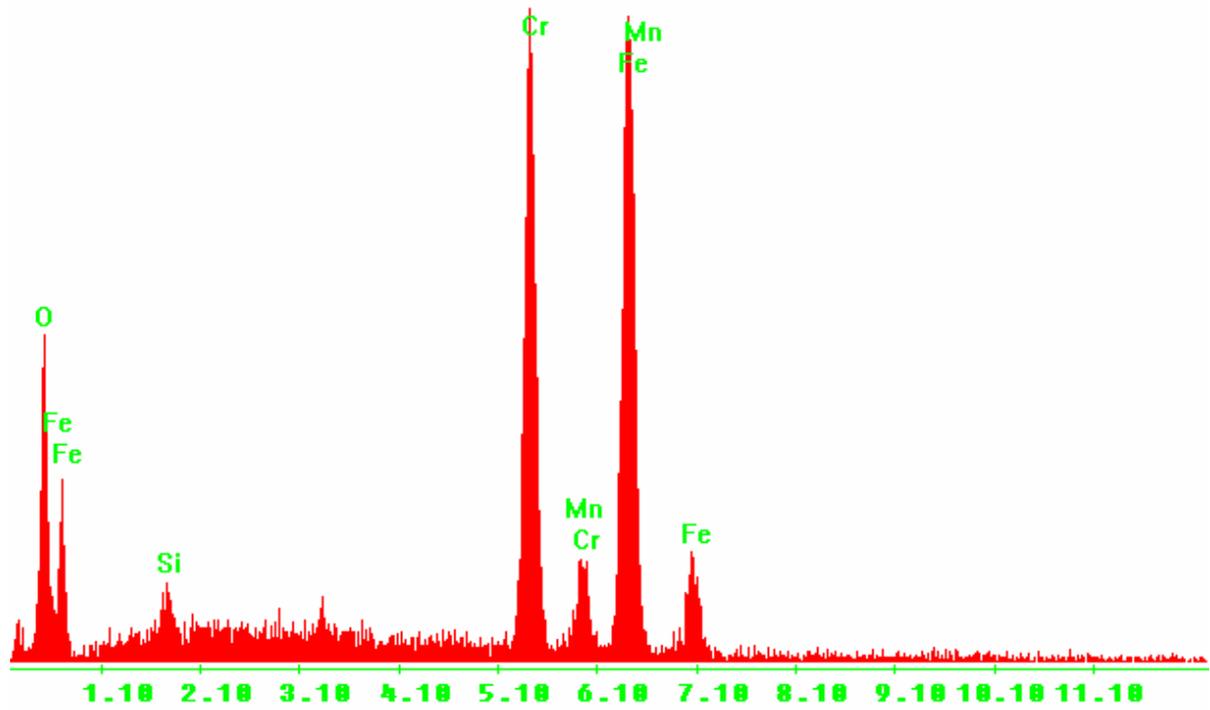
Element Net Inte. Backgrd Inte. Error P/B

O K	10.57	0.19	2.80	54.24
FeL	5.06	0.24	4.10	21.48
SiK	2.14	1.12	7.59	1.91
CrK	36.51	0.80	1.51	45.86
MnK	0.99	0.68	11.76	1.45
FeK	41.05	0.73	1.42	56.14

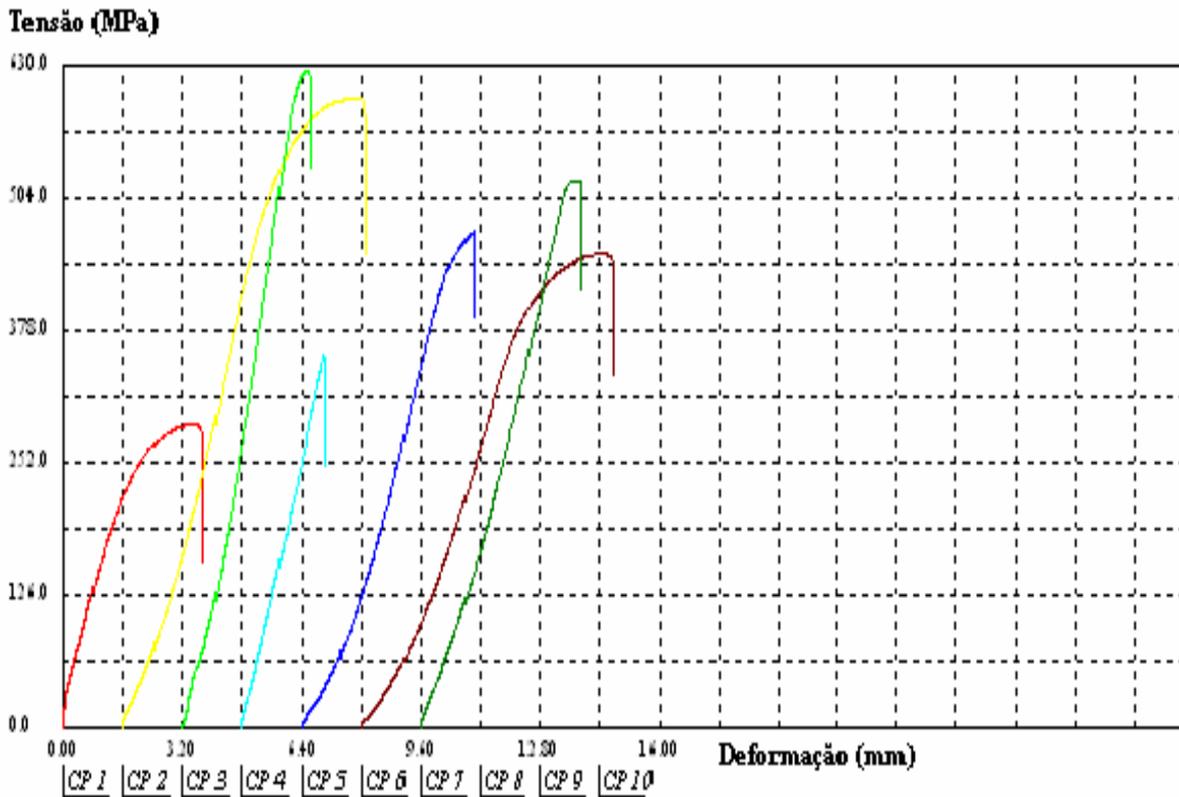
kV: 20.00 Tilt: 0.00 Take-off: 35.57 Tc: 40

Det Type:SUTW, Sapphire Res: 134.73 Lsec: 123

**Label A:**



## Anexo B – Curvas do Ensaio de Tração da Tabela 5.5.



Legenda:

- CP1 – corpo de prova de um tubo usado utilizado para teste e acerto da máquina.
- CP2 – corpo de prova retirado de um tubo novo, item 1 da tabela 5.5.
- CP3 – corpo de prova retirado de um tubo novo, item 2 da tabela 5.5.
- CP4 – corpo de prova retirado de um tubo usado, item 4 da tabela 5.6.
- CP5 – corpo de prova retirado de um tubo usado, item 5 da tabela 5.6.
- CP6 – corpo de prova retirado de um tubo usado, item 6 da tabela 5.6.
- CP7 – corpo de prova retirado de um tubo novo item 3 da tabela 5.5.