

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

**ESTUDO DA CARBURIZAÇÃO DE TUBOS DE LIGAS DE Fe-Cr-Ni APLICADAS
EM FORNOS DE PIRÓLISE**

LUCIANO VOLCANOGLO BIEHL

TESE PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO
DE DOUTOR EM ENGENHARIA

Porto Alegre,

2002

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

**ESTUDO DA CARBURIZAÇÃO DE TUBOS DE LIGAS DE Fe-Cr-Ni APLICADAS
EM FORNOS DE PIRÓLISE**

LUCIANO VOLCANOGLO BIEHL
Engenheiro Metalúrgico

Trabalho realizado no Departamento de Metalurgia 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 a obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração: Metalurgia Física

Porto Alegre

2002

Esta tese foi julgada aprovada para obtenção do título de Doutor em Engenharia, área de concentração e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr Telmo Roberto Strohaecker

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Afonso Reguly

Prof. Dr. Carlos Perez Bergmann

Prof. Dr. Luiz Carlos Pereira

Prof. Dr. Pedro Amedeo Nannetti Bernardini

Prof. Dr. Jair Carlos Koppe
Coordenador do PPGEM

“SE TE PESAM POR DEMAIS AS AFLIÇÕES DA VIDA...”.

SE QUANDO MOÇO JÁ ÉS UM VELHO...

ANIMA-TE...

COMO AS ÁRVORES QUE SE ENVERGAM AOS VENDAVAIS E...

AO SE REERGUEREM...

HERECTAS E SOLENES SÃO BEIJADAS PELO CÉU”

DEDICO ESTA TESE A MINHA ESPOSA, JOSELICE, MINHA MÃE, BERENICE,
MINHA AVÓ, ALZIRA, MEU IRMÃO, DILERMANO E A MINHA IRMÃ, JULIANA.

AGRADECIMENTOS

A todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, o meu reconhecimento.

Ao professor Telmo Roberto Strohaecker pelo estímulo, dedicação e esforço pessoal proporcionado.

Ao professor Afonso Reguly pelas valiosas contribuições.

Ao pessoal do Laboratório de Microscopia de Ultra Resolução, COPPE/UFRJ pela colaboração para a realização dos ensaios de Microscopia de Força Atômica;

Aos colegas Cezar, Gabriel, Frederico, Neverton, Genaro, Carlos, Cláudio, Tiago, entre outros, pelas sugestões e observações valiosas.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	X
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	XX
RESUMO	XXIII
ABSTRACT	XXIV
1- INTRODUÇÃO	1
2 - REVISÃO DE LITERATURA	4
2.1 - Mecanismo de Deteriorização por Metal Dusting	5
2.2 - Mecanismo de Deteriorização por Carburização	7
2.2.1 - Fatores que Afetam a Carburização	8
2.3 - Efeito dos Elementos de Liga	11
2.3.1 - Cromo	11
2.3.2 - Níquel	14
2.3.3 - Enxofre	15
2.3.4 - Silício	16
2.3.5 - Nióbio	17
2.3.6 - Titânio e Zircônio	17
2.4 - Efeitos da Adição de H₂S	17
2.5 - Efeito da Morfologia do Grão	18
2.6 - Efeito do Acabamento Superficial.	18
2.7 - Magnetismo e as ligas Fe-Cr-Ni	19
2.8 - Formação de Coque	20
2.9 - Fluência e Carburização	21
2.10 - Aços Inoxidáveis e Aços Resistentes ao Calor	22
2.11 - Oxidação em Ambiente Carburizante	24
2.12 - Intermetálicos e a Carburização	25
2.13 - Efeito da Temperatura na Carburização	26
2.14 - Efeito da Carburização da Matriz de uma Liga Fe-Cr-Ni Austenítica	27
2.15 - Atividade do Carbono e a Pressão Parcial de Oxigênio	27
2.16 - Espessura Média Carburizada	28
2.17 - Ferromagnetismo e Espessura Média Carburizada	28
2.18 - A Carburização e os Tempos de Campanha no Processo de Pirólise	29
3 - PROBLEMAS	31
4 - HIPÓTESES	31
5 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	33
5.1 - Material	33
5.2 - Organograma Metodológico	35
5.3 - Ensaios de Carburização	36

5.4 - Identificação da Camada Carburizada	37
5.4.1 - <i>Macrografia</i>	37
5.4.2 - <i>Avaliação Magnética</i>	38
5.4.3 - <i>Comparação entre a Delimitação Química e Magnética</i>	38
5.4.4 - <i>Determinação do Ferromagnetismo na Superfície Interna</i>	38
5.4.5 - <i>Determinação da Espessura Média Carburizada</i>	39
5.4.6 - <i>Curva Espessura Média Carburizada versus Ferromagnetismo</i>	40
5.5 - Caracterização Metalúrgica	40
5.5.1 - <i>Análise Microestrutural</i>	41
5.5.1.1 - <i>Óptica</i>	41
5.5.1.2 - <i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	41
5.5.1.3 - <i>Microscopia de Força Atômica</i>	41
5.5.1.4 - <i>Microscopia de Força Magnética</i>	42
5.5.2 - <i>Análise via EDS</i>	42
5.5.3 - <i>Análise de Mapeamento de Elementos</i>	42
5.6 - Análise da Tensão de Ruptura	43
5.6.1 - <i>Análise da Tensão de Ruptura por Elementos Finitos</i>	45
5.7 - Estimativa do Tempo entre as Paradas de <i>Decoking</i>	45
5.8 - Dilatometria	46
5.9 - Modelamento das Tensões Térmicas Geradas nas Paradas de <i>Decoking</i>	46
6 - RESULTADOS	47
6.1 - Caracterização do Tubo HP40 sem Uso	47
6.1.1 - <i>Caracterização em Microscopia Ótica</i>	47
6.1.2 - <i>Caracterização em Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	48
6.1.2.1 - <i>Geral</i>	48
6.1.2.2 - <i>Precipitados</i>	48
6.1.3 - <i>Caracterização Química via Microsonda</i>	49
6.1.4 - <i>Mapeamento de Elementos</i>	50
6.2 - Caracterização do Tubo HP40 com 20.000 Horas de Operação	51
6.2.1 - <i>Região Interna do Tubo</i>	51
6.2.1.1 - <i>Caracterização em Microscopia Ótica</i>	51
6.2.1.2 - <i>Caracterização em Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	52
6.2.1.3 - <i>Caracterização Química via Microsonda</i>	53
6.2.1.4 - <i>Mapeamento de Elementos</i>	54
6.2.2 - <i>Região a Meia Espessura do Tubo</i>	55
6.2.2.1 - <i>Caracterização em Microscopia Ótica</i>	55
6.2.2.2 - <i>Caracterização em Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	56
6.2.2.3 - <i>Caracterização Química via Microsonda</i>	57
6.2.2.4 - <i>Mapeamento de Elementos</i>	58
6.2.3 - <i>Região Externa do Tubo</i>	59
6.2.3.1 - <i>Caracterização em Microscopia Ótica</i>	59
6.2.3.2 - <i>Caracterização em Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	60
6.2.3.3 - <i>Caracterização Química via Microsonda</i>	61
6.2.3.4 - <i>Mapeamento de Elementos</i>	62
6.3 - Caracterização do Tubo HP40 com 37.000 Horas de Operação	63
6.3.1 - <i>Região Interna do Tubo</i>	63
6.3.1.1 - <i>Caracterização em Microscopia Ótica</i>	63
6.3.1.2 - <i>Caracterização em Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	64

6.3.1.3 - Caracterização Química via Microsonda	65
6.3.1.4 - Mapeamento de Elementos	66
6.3.2 - <i>Região a Meia Espessura do Tubo</i>	67
6.3.2.1 - Caracterização em Microscopia Ótica	67
6.3.2.2 - Caracterização em Microscopia Eletrônica de Varredura	68
6.2.3.3 - Caracterização Química via Microsonda	69
6.3.2.4 - Mapeamento de Elementos	70
6.3.3 - <i>Região Externa do Tubo</i>	71
6.3.3.1 - Caracterização em Microscopia Ótica	71
6.3.3.2 - Caracterização em Microscopia Eletrônica de Varredura	72
6.3.3.3 - Caracterização Química via Microsonda	73
6.3.3.4 - Mapeamento de Elementos	74
6.4 - Caracterização do Tubo HPX sem Uso	75
6.4.1 - <i>Caracterização em Microscopia Ótica</i>	75
6.4.2 - <i>Caracterização em Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	75
6.4.2.1 - Geral	75
6.4.2.2 - Precipitados	76
6.4.3 - <i>Caracterização Química via Microsonda</i>	76
6.4.4 - <i>Mapeamento de Elementos</i>	77
6.5 - Caracterização do Tubo HP40 Ensaiado	78
6.5.1 - <i>Região Interna do Tubo</i>	78
6.5.1.1 - Caracterização em Microscopia Ótica	78
6.5.1.2 - Caracterização em Microscopia Eletrônica de Varredura	78
6.5.1.3 - Caracterização Química via Microsonda	79
6.5.1.4 - Mapeamento de Elementos	80
6.5.2 - <i>Região a Meia Espessura do Tubo</i>	81
6.5.2.1 - Caracterização em Microscopia Ótica	81
6.5.2.2 - Caracterização em Microscopia Eletrônica de Varredura	81
6.5.2.3 - Caracterização Química via Microsonda	82
6.5.2.4 - Mapeamento de Elementos	83
6.5.3 - <i>Região Externa do Tubo</i>	84
6.5.3.1 - Caracterização em Microscopia Ótica	84
6.5.3.2 - Caracterização em Microscopia Eletrônica de Varredura	84
6.5.3.3 - Caracterização Química via Microsonda	85
6.5.3.4 - Mapeamento de Elementos	86
6.6 - Caracterização do Tubo HPX Ensaiado	87
6.6.1 - <i>Região Interna do Tubo</i>	87
6.6.1.1 - Caracterização em Microscopia Ótica	87
6.6.1.2 - Caracterização em Microscopia Eletrônica de Varredura	87
6.6.1.3 - Caracterização Química via Microsonda	88
6.6.1.4 - Mapeamento de Elementos	89
6.6.2 - <i>Região a Meia Espessura do Tubo</i>	90
6.6.2.1 - Caracterização em Microscopia Ótica	90
6.6.2.2 - Caracterização em Microscopia Eletrônica de Varredura	90
6.6.3.3 - Caracterização Química via Microsonda	91
6.6.2.4 - Mapeamento de Elementos	92
6.6.3 - <i>Região Externa do Tubo</i>	93
6.6.3.1 - Caracterização em Microscopia Ótica	93
6.6.3.2 - Caracterização em Microscopia Eletrônica de Varredura	93
6.6.3.3 - Caracterização Química via Microsonda	94
6.6.3.4 - Mapeamento de Elementos	95

6.7 - Microscopia de Força Atômica e de Força Magnética	96
6.8 - Microscopia de Transmissão	101
6.9 - Identificação da Camada Carburizada	103
6.9.1 - Identificação via Ataque Químico	103
6.9.2 - Identificação via Indução Magnética	105
6.10 - Espessura Média Carburizada	107
6.11 - Ferromagnetismo na Superfície Interna	108
6.12 - Análise da Tensão de Ruptura	110
6.12.1 - Análise da Tensão de Ruptura por Elementos Finitos	116
6.13 - Estimativa do Tempo entre as Paradas de Decoking	117
6.14 - Ensaio de Dilatometria	131
6.15 - Ensaio de Tração em Alta Temperatura	133
6.16 - Modelamento das Tensões Térmicas Geradas nas Paradas de Decoking	137
7 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	142
7.1 - Caracterização do Tubo HP40 sem Uso	142
7.2 - Caracterização do Tubo HP40 com 20.000 Horas de Operação	142
7.3 - Caracterização do Tubo HP40 com 37.000 Horas de Operação	143
7.4 - Caracterização do Tubo HPX sem Uso	143
7.5 - Caracterização do Tubo HP40 Ensaiado	144
7.6 - Caracterização do Tubo HPX Ensaiado	144
7.7 - Microscopia de Força Atômica e de Força Magnética	145
7.8 - Microscopia de Transmissão	146
7.9 - Identificação da Camada Carburizada	146
7.10 - Espessura Média Carburizada	146
7.11 - Ferromagnetismo na Superfície Interna	147
7.12 - Análise da Carga Máxima de Ruptura	147
7.13 - Estimativa do Tempo entre as Paradas de Decoking	148
7.14 - Dilatometria	150
7.15 - Tração em Alta Temperatura	151
7.16 - Modelamento das Tensões Térmicas Geradas nas Paradas de Decoking	151
8 - CONCLUSÕES	152
8.1 - Sugestões para Trabalhos Futuros	155
9 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	156

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- - Esboço dos fornos de pirólise

Figura 2- Desenho esquemático para o mecanismo de Metal Dusting em aços de alta liga. Etapas: (a) Ocorrência de defeito na camada de óxido, (b) Formação de carbonetos internos estáveis, (c) formação de carbonetos metaestáveis intermediários, (d) decomposição dos carbonetos em carbono e partículas metálicas, (e) crescimento do coque pela deposição de grafite nas partículas metálicas.

Figura 3- Aço H20 com diferentes formas de grão para avaliação da influência deste parâmetro sobre a carburização.

Figura 4-Microestrutura após atacada com reativo de Murakami: Em (a) H34CT como recebido, em (b) H34CT após 1200 horas em ar a 1050°C, em (c) H34CT após 1200 horas em teste de carburização a 1050°C e em (d) H20 após 1200 horas em teste de carburização a 1050°C.

Figura 5 – Perfil de carbono das ligas comerciais após 1200 horas de teste de carburização a 1050°C.

Figura 6- Diagrama de equilíbrio termodinâmico para Cr_2O_3/Cr_3C_2 em função da pressão parcial de oxigênio e temperatura de processo.

Figura 7- Efeito da conversão da camada de óxido de cromo superficial para carbonetos na cinética de carburização.

Figura 8- Diagrama ternário do Fe-Cr-Ni, onde observa-se a característica gamagênica do Ni.

Figura 9- Perfis de carbono dos aços DR39W comercial e de elevada pureza, após teste de Carburização a 1050°C por 840 horas.

Figura 10- Perfis de elementos obtido em espectroscopia Auger da superfície interna da liga CR39W comercial e de elevada pureza.

Figura 11- Perfis de carbono da liga H20 com diferente morfologia de grãos.

Figura 12- Perfis de carbono medidos com diferentes graus de acabamento nas ligas H39W e CR39W.

Figura 13- Amostras de coque formado nas paredes internas do tubo analisadas em Microscópio Eletrônico de Varredura 100X e 3200 X.

Figura 14- Mecanismos de formação do coque: (a) Coque catalítico (filamentos); (b) Início da retenção das partículas amorfas de coque; (c) Placas amorfas de coque.

Figura 15- Relação entre a porcentagem de cromo nos aços e a resistência à corrosão

Figura 16- Modelo da evolução microestutural durante a oxidação-carburização.

Figura 17- Comparação entre a eficiência da pirólise e a resistências carburização.

Figura 18- Modelo esquemático do tubo com a fonte externa de calor, temperatura interna e gases envolvidos.

Figura 19- Relação entre o campo magnético induzido e a espessura média carburizada.

Figura 20- Detalhe da serpentina do forno de pirólise de etileno de onde as amostras foram retiradas.

Figura 21- Corte transversal do tubo indicando a zona carburizada e a localização das amostras.

Figura 22- Diagrama explicativo descrevendo a metodologia empregada neste trabalho.

Figura 23- Corpo de prova sendo preparado para os testes de carburização

Figura 24- Camada carburizada após ataque químico com reagente Murakami.

Figura 25- Transdutor de indução magnética.

Figura 26- Esboço do grau de desuniformidade da camada carburizada.

Figura 27 Geometria do corpo de prova para a determinação da carga de ruptura

Figura 28 - Localização dos corpos de prova utilizados no ensaio de dilatométrica.

Figura 29 – Caracterização do tubo como recebido em microscopia ótica.

Figura 30 – Caracterização do tubo como recebido em microscopia eletrônica de varredura.

Figura 31 – Caracterização dos precipitados interdendríticos. Presença de precipitados de tonalidade escura caracterizada como carbonetos ricos em Cr e precipitados claros predominantemente de Nb.

Figura 32 – Caracterização qualitativa dos elementos presentes nas diferentes regiões do tubo.

Figura 33 – Mapeamento de concentração de Ni, Cr, Nb e Si.

Figura 34 – Caracterização do tubo com 20.000 horas de trabalho na região interna em microscopia ótica.

Figura 35– Caracterização do tubo com 20.000 horas de trabalho na região interna do tubo em microscopia eletrônica de varredura.

Figura 36 – Caracterização qualitativa dos elementos presentes nas diferentes regiões do tubo.

Figura 37 – Mapeamento dos elementos na superfície interna do tubo. Níquel aparece disperso na matriz, enquanto o Cr e o Nb aparecem nas regiões interdendríticas formando carbonetos. O Si aparece disperso.

Figura 38 – Caracterização do tubo com 20000 horas de trabalho na região de meia espessura em microscopia ótica.

Figura 39 – Caracterização do tubo com 20000 horas em meia espessura em microscopia eletrônica de varredura.

Figura 40 – Caracterização qualitativa dos elementos presentes nas diferentes regiões do tubo.

Figura 41 – Mapeamento dos elementos a meia espessura do tubo. Níquel aparece disperso na matriz, enquanto o Cr e o Nb aparecem nas regiões interdendríticas formando carbonetos. O Si aparece disperso.

Figura 42 – Caracterização do tubo com 20000 horas de trabalho na região externa em microscopia ótica.

Figura 43 – Caracterização do tubo com 20000 horas na região externa em microscopia eletrônica de varredura.

Figura 44 – Caracterização qualitativa dos elementos presentes nas diferentes regiões do tubo.

Figura 45 – Mapeamento dos elementos na região externa do tubo. O Níquel aparece disperso na matriz, enquanto o Cr e o Nb aparecem nas regiões interdendríticas formando carbonetos. O Si aparece disperso.

Figura 46 – Caracterização do tubo com 37.000 horas de trabalho em microscopia ótica.

Figura 47 – Caracterização do tubo com 37.000 horas de trabalho em microscopia eletrônica de varredura.

Figura 48 – Caracterização qualitativa dos elementos presentes nas diferentes regiões do tubo com 37000 horas de operação.

Figura 49 – Mapeamento dos elementos na região interna do tubo com 37000 horas de operação. O Níquel aparece disperso na matriz, enquanto o Cr e o Nb aparecem nas regiões interdendríticas formando carbonetos. O Si aparece disperso.

Figura 50 – Caracterização do tubo com 37.000 horas de trabalho em meia espessura em microscopia ótica.

Figura 51 – Caracterização do tubo com 37000 horas em meia espessura em microscopia eletrônica de varredura.

Figura 52 – Caracterização qualitativa dos elementos presentes nas diferentes regiões do tubo.

Figura 53 – Mapeamento dos elementos na região em meia espessura do tubo com 37000 horas de operação. O Níquel aparece disperso na matriz, enquanto o Cr e o Nb aparecem nas regiões interdendríticas formando carbonetos. O Si aparece disperso.

Figura 54 – Caracterização do tubo com 37.000 horas de trabalho na região externa em microscopia ótica.

Figura 55 – Caracterização do tubo com 37.000 horas de trabalho na região externa em microscopia eletrônica de varredura.

Figura 56 – Caracterização qualitativa dos elementos presentes nas diferentes regiões do tubo.

Figura 57 – Mapeamento dos elementos na região externa do tubo com 37000 horas de operação. O Níquel aparece disperso na matriz, enquanto o Cr e o Nb aparecem nas regiões interdendríticas formando carbonetos. O Si aparece disperso.

Figura 58 – Caracterização do tubo HPX como recebido em microscopia ótica.

Figura 59 – Caracterização do tuboHPX como recebido em microscopia eletrônica de varredura.

Figura 60 – Caracterização dos precipitados interdendríticos.

Figura 61 – Caracterização qualitativa dos elementos presentes nas diferentes regiões do tubo.

Figura 62 – Mapeamento de concentração de Ni, Cr, Nb e Si.

Figura 63 – Caracterização do tubo HP40 ensaiado na região interna em microscopia ótica.

Figura 64- Caracterização do tubo HP40 ensaiado na região interna do tubo em microscopia eletrônica de varredura.

Figura 65- Caracterização qualitativa dos elementos presentes nas diferentes regiões do tubo.

Figura 66 – Mapeamento de concentração de Ni, Cr, Nb e Si.

Figura 67- Caracterização do tubo HP40 ensaiado na região de meia espessura em microscopia ótica.

Figura 68 - Caracterização do tubo HP40 ensaiado na região do meio do tubo em microscopia eletrônica de varredura.

Figura 69 – Caracterização qualitativa dos elementos presentes nas diferentes regiões do tubo.

Figura 70 – Mapeamento dos elementos a meia espessura do tubo. Níquel aparece disperso na matriz, enquanto o Cr e o Nb aparecem nas regiões interdentríticas formando carbonetos. O Si aparece disperso.

Figura 71 – Caracterização do tubo HP40 ensaiado na região externa em microscopia ótica.

Figura 72 – Caracterização do tubo HP40 ensaiado na região externa em microscopia eletrônica de varredura.

Figura 73 – Caracterização qualitativa dos elementos presentes nas diferentes regiões do tubo.

Figura 74 – Mapeamento de concentração de Ni, Cr, Nb e Si.

Figura 75 - Caracterização do tubo HPX na região interna em microscopia ótica.

Figura76 - Caracterização do tubo HPX na região interna em microscopia eletrônica de varredura.

Figura 77 – Caracterização qualitativa dos elementos presentes nas diferentes regiões do tubo.

Figura 78 – Mapeamento de concentração de Ni, Cr, Nb e Si.

Figura 79 - Caracterização do tubo HPX na região em meia espessura em microscopia óptica.

Figura 80 - Caracterização do tubo HPX na região em meia espessura em microscopia eletrônica de varredura.

Figura 81 – Caracterização qualitativa dos elementos presentes nas diferentes regiões do tubo.

Figura 82 – Mapeamento de concentração de Ni, Cr, Nb e Si.

Figura 83 – Caracterização do tubo HPX ensaiado na região externa em microscopia ótica.

Figura 84 – Caracterização do tubo HPX ensaiado na região externa em microscopia eletrônica de varredura.

Figura 85 – Caracterização qualitativa dos elementos presentes nas diferentes regiões do tubo.

Figura 86 – Mapeamento de concentração de Ni, Cr, Nb e Si.

Figura 87 - Topografia e análise magnética da matriz e dos precipitados da amostra da liga HP40 usada 20.000 horas.

Figura 88 – Imagem tridimensional da liga HP40 com 20.000 de uso através de microscopia de força atômica.

Figura 89- Topografia e análise magnética da matriz e dos precipitados da amostra da liga HP40 usada 37.000 horas.

Figura 90 - Topografia e análise magnética da matriz e dos precipitados da amostra da liga HP40 ensaiada.

Figura 91 - Topografia e análise magnética da matriz e dos precipitados da amostra da liga HPX ensaiada.

Figura 92- Precipitado coerente, oriundo do processo de fabricação da liga

Figura 93- Precipitado incoerente, oriundo do processo de carburização

Figura 94- Precipitados originários da carburização e do processo de fabricação

Figura 95- Padrão de difração da matriz e do precipitado oriundo do processo de fabricação

Figura 96 - Área carburada da amostra HP40 20.000 horas identificada após ataque químico.

Figura 97 - Área carburada da amostra HP40 37.000 horas identificada após ataque químico.

Figura 98 - Área carburada da amostra HP40 ensaiada horas identificada após ataque químico.

Figura 99 - Área carburada da amostra HPX ensaiada horas identificada após ataque químico.

Figura 100 - Delineação da área carburizada da amostra HP40 usada 20.000 horas após a indução de um campo magnético.

Figura 101 - Delineação da área carburizada da amostra HP40 usada 37.000 horas após a indução de um campo magnético.

Figura 102 - Delineação da área carburizada da amostra HP40 ensaiada após a indução de um campo magnético.

Figura 103 - Delineação da área carburizada da amostra HP40X ensaiada após a indução de um campo magnético.

Figura 104 - Relação existente entre o ferromagnetismo, medido através da ddp, e a espessura média carburizada.

Figura 105 - Relação entre a carga e o deslocamento da linha de carga da liga HP40 sem uso para a obtenção da carga crítica.

Figura 106- Modelo das distribuições de tensões referente ao ensaio de dobramento da liga HP40

Figura 107- Modelo das distribuições de tensões referente ao ensaio de dobramento da liga HPX

Figura 108- Gráfico da dilatação térmica linear para corpo de prova retirado da camada carburizada

Figura 109- Gráfico da dilatação da liga HP40

Figura 110- Ensaio de tração da Liga HP40 à 600 °C

Figura 111- Ensaio de tração da Liga HP40 à 800 °C

Figura 112- Ensaio de tração da Liga HPX à 600 °C

Figura 113- Ensaio de tração da Liga HPX à 800 °C

Figura 114- Modelo da tensão térmica gerada na parada de decoking da liga HP40, na temperatura de 600 oC e 1mm de camada carburizada, obtida por elementos finitos

Figura 115- Modelo da tensão térmica gerada na parada de decoking da liga HPX, na temperatura de 600 oC e 1mm de camada carburizada, obtida por elementos finitos

Figura 116- Modelo da tensão térmica gerada na parada de decoking da liga HP40, na temperatura de 800 oC e 1mm de camada carburizada, obtida por elementos finitos

Figura 117- Modelo da tensão térmica gerada na parada de decoking da liga HPX, na temperatura de 800 oC e 1mm de camada carburizada, obtida por elementos finitos

Figura 118- Gráfico das tensões térmicas geradas nas paradas de decoking, obtidas por elementos finitos, com espessuras de 1 à 4 mm e temperaturas de decoking de 600 e 800 oC das ligas HP40 e HPX

Figura 119 - Estimativa do tempo residual para o decoking, para tubos que operam até 10.000 horas, a temperatura de operação de 1050 °C.

Figura 120 - Estimativa do tempo residual para o decoking, para tubos que operam entre 10.000 e 20.000 horas, a temperatura de operação de 1050 °C.

Figura 121 - Estimativa do tempo residual para o decoking, para tubos que operam acima de 20.000 horas, a temperatura de operação de 1050 °C.

Figura 122 - Estimativa do tempo residual para o decoking, para tubos que operam até 10.000 horas, entre 10.000 e 20.000 horas e acima de 20.000 horas a temperatura de operação de 1050 °C.

Figura 123 - Estimativa do tempo residual para o decoking, para tubos que operam até 10.000 horas, a temperatura de operação de 1100 °C.

Figura 124 - Estimativa do tempo residual para o decoking, para tubos que operam entre 10.000 e 20.000 horas, a temperatura de operação de 1100 °C.

Figura 125 - Estimativa do tempo residual para o decoking, para tubos que operam acima de 20.000 horas, a temperatura de operação de 1100 °C.

Figura 126 - Estimativa do tempo residual para o decoking, para tubos que operam até 10.000 horas, entre 10.000 e 20.000 horas e acima de 20.000 horas a temperatura de operação de 1100 °C.

Figura 127 - Modelo esquemático do avanço da difusão do carbono nos tubos HP40

Figura 128 - Modelo esquemático do avanço da difusão do carbono nos tubos HPX

Figura 129 - Esboço de um corte transversal dos tubos, evidenciando a camada magnética formada, através da carburização.

Figura 130 - Esboço do ciclo térmico do decoking e a natureza das tensões térmicas geradas.

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

HP40- Designação da liga Fe-Cr-Ni, com 25% Cr e 35% Ni;

HPX-Designação da liga Fe-Cr-Ni, com 35% Cr e 45% Ni;

a_C - Atividade do carbono;

X-Profundidade de oxidação formada em um tempo t ;

t - Tempo (horas);

K_p -Constante relacionada com a difusão e solubilidade de carbono na matriz metálica;

D_C -Coeficiente de difusão do carbono na liga Fe-Cr-Ni (m^2/h);

N_C -Solubilidade do carbono na matriz na liga Fe-Cr-Ni.;

v - Razão estequiométrica para o carboneto;

x_m - Espessura média carburizada;

A_{carb} -Área carburizada;

R-Diâmetro interno do tubo carburizado;

Q-Energia de ativação da difusão do carbono (KJ/mol);

T-Temperatura (K)

K_m -Constante relacionada com o grau de degradação microestrutural;

r - Constante universal dos gases;

t_{dc} - Tempo estimado para a retirada do coque retido na superfície interna dos tubos (horas);

V-Potencial oriundo do campo magnético produzido pelo ferromagnetismo existente na superfície interna dos tubos carburizados (mV);

V_o - Potencial oriundo do campo magnético induzido obtido na parada anterior (mV);

ΔV - Diferença de potencial medido pelo transdutor de indução magnética (mV);

AFM- Microscopia de Força Atômica;

MFM- Microscopia de Força Magnética;

HP40 20.000- Liga de 25% Cr, 35% Ni, usada durante 20.000 horas;

HP40 37.000- Liga de 25% Cr, 35% Ni, usada durante 37.000 horas;

HP40 ensaiada-Liga de 25% Cr, 35% Ni, ensaiada durante 30 horas;

HPX ensaiada-Liga de 35% Cr, 45% Ni, ensaiada durante 30 horas;

Pa = Carga crítica suportada pelo corpo de prova na forma de arco do ensaio de flexão em três pontos;

r= espessura do corpo de prova do ensaio de flexão em três pontos;

R = Raio interno do tubo;

R₁ = Raio externo do tubo;

p= Pressão interna do tubo;

e= Espessura do tubo;

D= Diâmetro do tubo;

σ_t = Tensão tangencial.

L= Comprimento do arco do corpo de prova utilizado no ensaio para a determinação da tensão tangencial

RESUMO

Durante sua utilização, tubos que operam na pirólise de substâncias orgânicas sofrem degradação estrutural resultante dos mecanismos de carburização que, em geral, levam à falha dos tubos.

A carburização decorre da quantidade de carbono disponível na pirólise, que chega a formar uma camada intensa de coque no interior dos tubos. Para a retirada do coque, é introduzido vapor no intuito de queimá-lo que, adicionalmente, deixa carbono na superfície para a carburização.

Este trabalho analisa os aspectos metalúrgicos envolvidos no ataque das liga Fe-Cr-Ni através da carburização, onde falhas catastróficas podem ocorrer devido às tensões térmicas geradas nas paradas de retirada do coque formado. Os tubos usados são fabricados com as ligas HP40 e HPX. Ligas ricas em cromo e níquel são utilizadas; no caso do níquel a estabilização da estrutura austenítica e do cromo pela formação de uma camada protetora de óxido. No entanto, tempos prolongados de emprego da liga pode gerar quebra da barreira protetora e, então, proporcionar a difusão do carbono para o material, causando mudanças microestruturais que irão afetar as propriedades metalúrgicas.

Neste trabalho foram analisadas microestruturas de ligas com 25% Cr e 35% Ni que operaram por 20.000 e 37.000 horas, bem como a realização de uma série de tratamentos térmicos com ligas 25% Cr 35% Ni e 35% Cr 45% Ni sem uso, a fim de se estabelecer a relação existente entre a difusão do carbono e a microestrutura resultante. De posse destes dados, foram realizadas análises em microscopia, ensaios mecânicos, dilatométrica e modelamento das tensões térmicas geradas nas paradas de decoking. Foi, também, desenvolvido uma metodologia capaz de relacionar a espessura da camada difundida de carbono com o magnetismo existente na superfície interna causada pela formação de precipitados magnéticos.

ABSTRACT

During its use, tubes that operate in the organic substance pyrolysis suffer resultant structural degradation from the mechanisms from carburization that, in general, lead to the failure of the tubes.

The carburization elapses of the amount of available carbon in the pyrolysis, that arrives to form an intense coke layer in the inward of the tubes. For the withdrawal of the coke, vapor is introduced to burn it that, additionally, leaves carbon in the surface for the carburization.

This work analyzes the involved metallurgic aspects in the attack of the Fe-Cr-Ni league through the carburization, where catastrophic failures can occur due to the generated thermal stresses in the breaks of withdrawal of the formed coke. The used tubes are manufactured with leagues HP40 and HPX. Leagues rich in chromium and nickel are used; in the case of nickel the stabilization of the austenitic structure and chromium for the formation of a protective oxide layer. However long times of operation, the protective barrier can break and to provide to the broadcasting of carbon for the material, causing microestructural changes that will go to affect the metallurgic properties. In this work microstructures of leagues with 25% Cr had been analyzed and 35% Ni that had operated for 20,000 and 37,000 hours, as well as the accomplishment of a series of thermal handlings with leagues 25% Cr 35% Ni and 35% Cr 45% Ni without use, in order to establish itself to the existing relation enter the broadcasting of carbon and the resultant microstructure. Of ownership of these data, analyses in microscopy, resistance of the materials, dilatometry and modeling of the generated thermal stresses in the breaks of decoking had been carried through. Also a methodology capable was developed to relate the thickness of the spread out carbon layer with the existing magnetism in the internal surface, caused for the formation of precipitated magnetic.

1- INTRODUÇÃO

A pirólise de substâncias orgânicas submete os equipamentos a condições severas de operação; altas temperaturas e atmosferas propícias à carburização. Portanto, compreender os fenômenos de carburização e a aplicação de variáveis metalúrgicas no controle de processo torna-se vital para a diminuição de custos de manutenção para o aumento da rentabilidade e confiabilidade.

As ligas ricas em cromo e níquel da série HP40 e HPX são caracterizadas por apresentarem elevada resistência em altas temperaturas, mantendo suas propriedades mecânicas em temperaturas na ordem de 1000 °C, e com boa resistência a carburização à que estes aços estão sujeitos.

Estes materiais são largamente utilizados em fornos de pirólise de substâncias orgânicas, onde ocorrem altas temperatura e carbono disponível, ficando estes materiais susceptíveis ao ataque do carbono. O elevado valor agregado de uma liga Fe-Cr-Ni sugere, cada vez mais, o estudo dos aspectos metalúrgicos associados aos fenômenos de degradação. Uma liga Fe-Cr-Ni tem, em média, um tempo de vida de 4 anos, sendo que ocorrem paradas de 25 à 35 dias para a retirada do coque formado na superfície interna desses tubos.

A tabela I apresenta a composição típica destes aços, onde os elementos majoritários são o Cr e o Ni, com adições Nb da ordem de 1%.

Tabela I – Composição química típica dos aços da classe HP.

	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Nb	Co	Cu	P	S	Fe
HP40	0,43	1,9	0,95	35	25	0,1	1,0	0,63	0,26	0,019	0,011	34,7
HPX	0,43	2,1	1,8	45	35	0,50	0,90	0,63	0,26	0,019	0,011	13,35

Pela ação do carbono, existem dois mecanismos concorrentes que culminam na deterioração do material em regime de trabalho, dependendo da atividade do carbono nesta liga; os mecanismos de carburização e de erosão metálica (*metal dusting*).

No processo de carburização, em um primeiro momento, ocorre a ruptura da camada passiva de óxido devido ao gradiente do coeficiente de dilatação pelo aumento do teor de carbono. Desta forma, com o resfriamento, para a retirada do coque formado, ocorre a ruptura desta camada, favorecendo não só a penetração de carbono por difusão

como, também, a transformação do óxido de cromo passivo em carbonetos de cromo nas regiões intergranulares (transformação esta favorecida quando a retirada do coque é realizada acima de 1050 °C).

A deterioração do material por erosão metálica pode ser compreendida da seguinte forma: primeiramente ocorre a falha da camada de óxido passivadora e, então, dar-se-á a formação interna de carbonetos do tipo M_7C_3 e $M_{23}C_6$ (mecanismo de carburização) e, com o passar do tempo, ocorre supersaturação da matriz metálica por carbono e precipitação de Fe_3C na superfície e nos contornos de grão. Seguindo este mecanismo, ocorre a deposição de grafite a partir do gás na atmosfera do reator sobre a austenita que se encontra na superfície, e posterior decomposição da cementita formando grafita e partículas metálicas. No final, ocorre um aumento da deposição de grafite catalisado pela presença de partículas metálicas.

O elevado teor de Ni destes materiais atua como estabilizador da austenita, inibindo a transformação de fase no aquecimento e resfriamento. O Cr atua como forte formador da camada da camada passiva superficial, além de contribuir para evitar a carburização. O nióbio busca deixar o cromo livre para a formação da camada passiva, sendo mais forte formador de carbonetos que o cromo, além de aumentar a resistência à fluência.

Este trabalho teve por objetivo avaliar a evolução microestrutural de uma liga de Fe-Cr-Ni sujeita a carburização em fornos de pirólise, desenvolver uma metodologia capaz de relacionar a espessura da camada difundida de carbono com o magnetismo existente na superfície interna do tubo, devido aos carbonetos formados na carburização e, por final, compreender os aspectos metalúrgicos relacionados com a carburização, visando o aumento de tempo entre as paradas. Foram realizadas análises de microscopia óptica, eletrônica de varredura, transmissão, força atômica, força magnética, ensaios de resistência, EDS, dilatométrica e modelamento das tensões térmicas geradas nas paradas de decoking. Além das ligas HP40 (25% Cr 35% Ni) usadas por 20.000 e 37.000 horas, foram realizados ensaios de carburização nas ligas HP40 e HPX (35%Cr e 45% Ni), com o objetivo de analisar a microestrutura formada e relacionar sua morfologia com a microestrutura formada em operação de pirólise.

Os resultados indicaram que os carbonetos M_7C_3 e $M_{26}C_3$ formados são magnéticos, com composição básica de cromo, ferro e carbono, sendo que a profundidade carburizada coincide com a camada magnetizada. A matriz austenítica não apresenta mudanças ao longo do processo de craqueamento do etileno, ou seja, a matriz continuou com características não magnéticas. A microestrutura da liga 25% Cr 35% Ni carburizada

em laboratório apresentou morfologia e composição semelhante à da liga usada durante 20.000 e 37.000 horas. Os precipitados originários do processo de fabricação (precipitados não magnéticos) apresentaram coerência com a matriz, não sendo notado nos carbonetos oriundos da carburização. A liga com maior porcentagem de cromo e níquel, ensaiada em laboratório, apresentou melhor resistência à carburização em comparação à liga de menor quantidade de cromo e níquel. Esta constatação deve-se ao menor nível de magnetismo, e conseqüentemente menor espessura da camada difundida de carbono. A partir desses resultados pode-se prever que a liga 35% Cr 45% Ni apresentará uma melhor performance quando utilizada em campo, comparado com a liga de menor quantidade de cromo e níquel. No que diz respeito aos ensaios de resistência dos materiais, a liga HPX apresentou melhor resistência em comparação a liga HP40, com uma diminuição de 6% para a liga HPX e 11% para a liga HP40 na tensão tangencial e pressão admissível, após os ensaios de carburização. As ligas usadas apresentaram uma diminuição de 26% para a liga usada 20.000 horas e 46% para a liga usada 37.000 horas na tensão tangencial e admissível.

A utilização de estimativa do intervalo de tempo no cálculo entre as paradas de decoking, baseado em parâmetros metalúrgicos, apresenta-se como um novo critério para determinar, juntamente com o controle do intervalo através do processo, o novo intervalo de tempo entre as paradas. Esta estimativa pretende abrir um novo caminho para controlar o processo de carburização e posterior estudo para a determinação da vida útil do tubo.

2-REVISÃO DE LITERATURA

Os fornos de pirólise de substâncias orgânicas representam, na indústria petroquímica, uma importante engrenagem no processo de produção de etileno. O diâmetro dos tubos dos fornos pode variar de 50 à 150 milímetros. Os tubos da fornalha do etileno alcançam temperatura entre 850 °C e 1100 °C. O calor aplicado à parede exterior do tubo da fornalha faz com que uma série de reações ocorra no seu interior. O etano é convertido no etileno, propileno e butadieno, água e coque. Com o aumento da temperatura, o etano é convertido mais rapidamente no etileno e seus subprodutos⁽¹⁾.

Por outro lado, a camada de coque formada nas paredes interna dos tubos, devido a grande quantidade de carbono no processo, age como um isolante além de estrangular os tubos, retardando a conversão do etano em etileno. Para manter a taxa de conversão constante, a temperatura deve ser aumentada na fornalha, tendo por resultado um aumento no custo energético e aumento da temperatura da parede do tubo. Portanto, o acúmulo de coque torna-se um grande problema, sendo necessários de dois a três dias de parada para a retirada do mesmo. Este procedimento de retirada de coque, denominado *decoking*, ocorre na média a cada 25 a 35 dias, contribuindo para o aumento nos custos de manutenção⁽²⁾. A

figura 1 apresenta um esboço dos fornos de pirólise em operação.

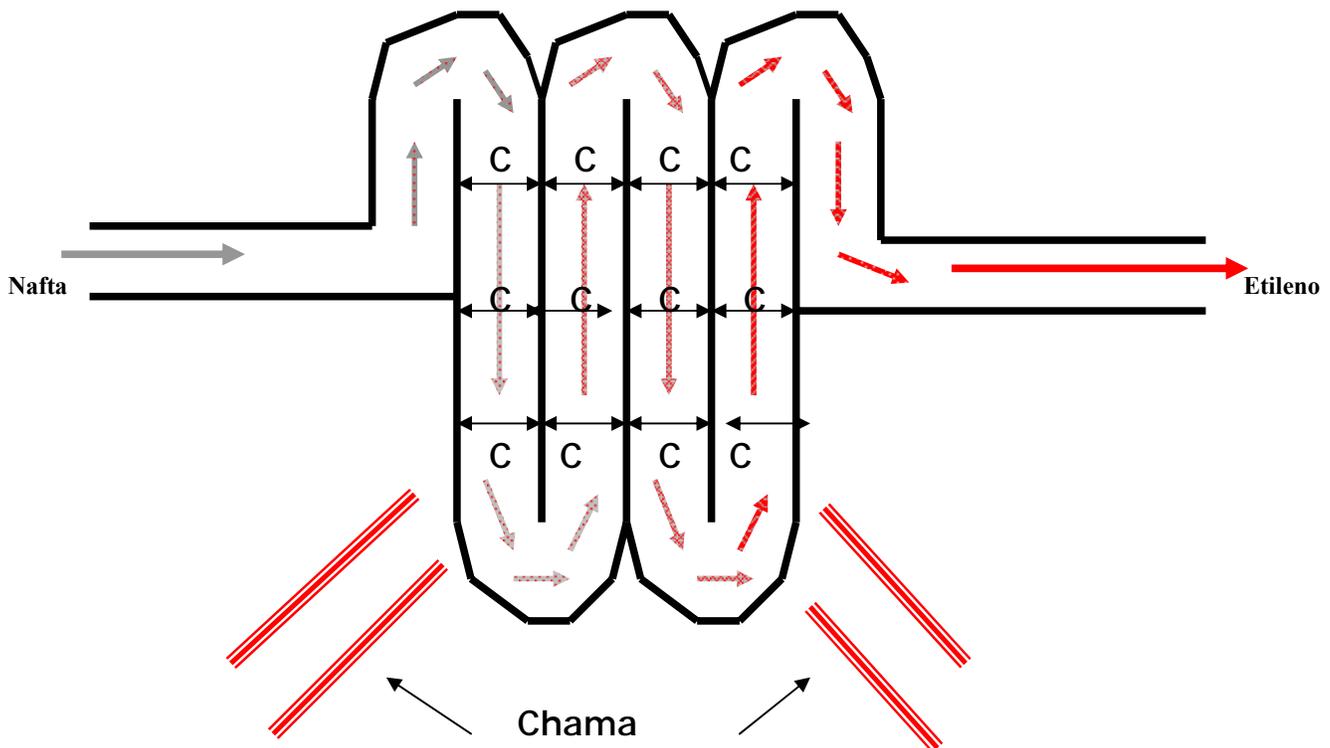


Figura 1- Esboço dos fornos de pirólise

O acúmulo de coque tem um outro efeito indesejável: a difusão do carbono no metal faz com que os tubos e encaixes da fornalha fiquem frágeis e susceptíveis à fratura. Por causa da carburização, os tubos devem ser substituídos entre 2 a 7 anos.

Segundo Rahmel, Grabke e Steinkusch⁽³⁾, existem dois mecanismos principais de ataque em temperaturas elevadas por transferência de carbono: A carburização e a erosão metálica (*metal dusting*).

A carburização pode ser entendida como uma etapa inicial da erosão metálica, onde ocorre a formação de carbonetos internamente, comparável a oxidação ou sulfatação interna a qual ocorre, principalmente, a temperatura acima de 900°C. Na carburização, o coeficiente de atividade do carbono no metal é menor que 1.

Já no mecanismo que envolve erosão metálica, o coeficiente de atividade de carbono passa a ser maior que 1, existindo forte tendência a formação de grafita (coeficiente de atividade igual a 1, ocorre o equilíbrio com grafita), resultando na desintegração do metal também com a formação intermediária de carbonetos instáveis no caso do ferro e baixas ligas, ou por precipitação direta de grafita como no caso de ligas a base de Ni ou Co⁽⁴⁾.

2.1 - Mecanismo de Deteriorização por Erosão Metálica

A erosão metálica caracteriza-se pela desintegração de metais e ligas causadas pela carburização em atmosferas ricas em carbono. Neste mecanismo uma fina poeira de partículas metálicas e carbono é formada e arrastada pelo fluxo de gás resultando na formação de “*pits*” ou um ataque generalizado⁽⁵⁾. A formação de óxido de cromo na superfície do metal atua como uma proteção contra este fenômeno. Entretanto, com a ocorrência de quebras nesta barreira protetora o metal exposto se torna suscetível ao ataque.

As reações básicas do processo de degradação são:

Reação 1 - $\text{Fe}_3\text{C} \rightarrow 3\text{Fe} + \text{C}$ – Decomposição do carboneto;

Reação 2 - $\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{C}$ – Ocorrem no interior dos tubos com a nafta.

Na reação 2 o carbono é transferido rapidamente para o ferro.

Em aços de alta liga este ataque é localizado exatamente onde a camada de óxido falhou. A erosão metálica inicia-se com o crescimento de coque a partir de *pits* que aumentam com o tempo passando a formar concavidades.

O mecanismo de erosão metálica pode ser descrito através dos seguintes passos:

1. Ocorrência de defeito na camada de óxido;
2. Formação de interna de carbonetos estáveis (M_7C_3 e $M_{23}C_6$);
3. Supersaturação da matriz metálica pela carburização;
4. Precipitação de Fe_3C na superfície e nos contornos de grão;
5. Deposição de grafite a partir do gás da atmosfera do reator sobre a Fe_3C que se encontra na superfície
6. Início da decomposição da Fe_3C formando grafite e partículas metálicas;
7. Aumento na deposição de grafite catalisado pela presença das partículas metálicas.

A figura 2 apresenta um desenho esquemático da seqüência de carburização e erosão metálica, onde inicialmente ocorre o fenômeno de carburização, seguido então da erosão metálica.

Uma vez que a camada de óxido formada desempenha um papel fundamental neste fenômeno, o acabamento superficial também é importante. Deformação superficial por polimento, lixamento, jateamento de areia, entre outros, favorece a formação do filme de cromo protetor em aços de alta liga, enquanto que, polimento eletrolítico e limpezas ácidas dificultam sua formação. Este fenômeno pode ser explicado pela remoção das discordâncias que atuam como caminhos de difusão rápida do cromo para superfície⁽⁶⁾.

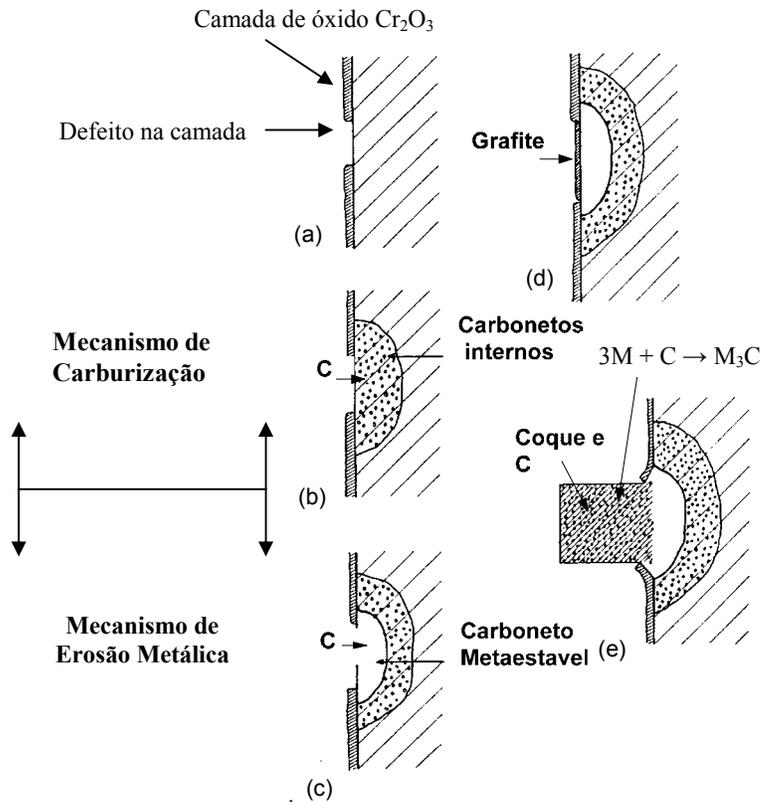


Figura 2- Desenho esquemático para o mecanismo de carburização e erosão metálica. Etapas: (a) Ocorrência de defeito na camada de óxido, (b) Formação de carbonetos internos estáveis, (c) formação de carbonetos metaestáveis intermediários, (d) decomposição dos carbonetos em carbono e partículas metálicas, (e) crescimento do coque pela deposição de grafite nas partículas metálicas⁽⁶⁾.

2.2 - Mecanismo de Deteriorização por Carburização

A profundidade de carburização pode ser obtida por equações similares a utilizadas na determinação da oxidação interna. A equação 1 é um exemplo deste tipo de formulação que permite a avaliação da profundidade da camada carburizada em função do tempo de operação⁽⁷⁾.

$$X + X' = (2k_p t)^{1/2} \quad [1]$$

Onde X é a profundidade de oxidação formada em um tempo t , X' e k_p são constantes. A equação apresenta uma forma parabólica, pois a taxa da reação de oxidação é controlada pela difusão⁽⁷⁾. No caso da carburização, a taxa com que a região de precipitados se formam é controlada pela capacidade dos elementos formadores de carbonetos atingirem a frente de reação. Como o cromo, níquel e ferro encontram-se sob a forma substitucional a taxa de

avanço da frente de reação é controlada pela difusão de carbono na matriz. Sob estas condições o valor de k_p pode ser obtido através da equação 2.

$$k_p = \frac{\varepsilon D_c N_c}{\nu N_m} \quad [2]$$

onde D_c e N_c são o coeficiente de difusão e a solubilidade de carbono na matriz, N_m é a concentração dos elementos de liga formadores de carbonetos, ν é a razão estequiométrica para o carboneto, e ε é o fator para corrigir o efeito causado pelos novos precipitados junto aos caminhos de difusão facilitada (contornos de grãos, discordâncias)⁽⁸⁾.

2.2.1 - Fatores que Afetam a Carburização

No trabalho de Hall, Hossain e Jones⁽⁸⁾ foram avaliados três graus de acabamento superficial. Também neste trabalho foram avaliadas duas situações de morfologia dos grãos de um aço AISI H20, sendo uma com grão colunares e outra com grãos equiaxiais. A figura 3 mostra a forma dos grãos do aço AISI H20. A tabela II apresenta os aços utilizados na avaliação da carburização⁽⁸⁾.

Tabela II - Aços utilizados no trabalho para avaliação da carburização⁽⁹⁾.

<i>Liga APV</i>	H20	H20	CR39W	CR39W	H39W	H34CT	H34CT
<i>Tipo ASTM</i>	HK	HK	HP	HP	HP	HP	HP
<i>Descrição</i>	Colunar	Equiaxial	Comercial	Alta pureza em Enxofre	Comercial	100% ACD	Comercial
C	0,40	0,40	0,11.	0,12	0,43	0,41	0,43
S	1,42	1,34	1,36	1,14	1,39	1,70	1,79
Mn	1,11	0,55	1,17	1,06	0,65	0,64	0,60
Ni	19,0	19,5	34,8	33,6	33,6	33,8	32,9
Cr	24,6	24,8	24,2	24,8	24,5	24,5	25
Nb	0,80	0,75	0,83	0,72	0,85	0,81	0,83
S	0,023	0,024	0,023	0,009	0,019	0,010	0,024
P	0,022	0,023.	0,023.	0,037	0,011	0,012	0,010
Fe	Balanço	Balanço	Balanço	Balanço	Balanço	Balanço	Balanço

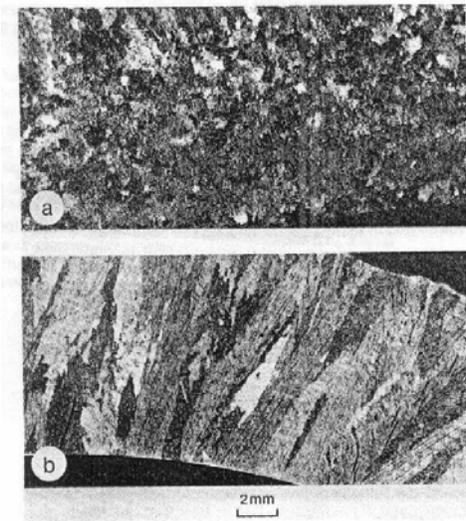


Figura 3- Aço H20 com diferentes grãos equiaxiais e colunares para avaliação da influência deste parâmetro sobre a carburização⁽⁸⁾.

Os resultados do trabalho de Hall, Hossain e Jones⁽⁸⁾ mostram que na condição de recebimento estavam presentes carbonetos do tipo M_7C_3 , do tipo MC, ou uma mistura de ambos, dependendo da liga analisada. O aço da classe CR39W continha NbC com partículas isoladas de M_7C_3 , enquanto os aços da classe H39W e H34CT continham ambos tipos de carbonetos e o aço H20 somente M_7C_3 .

A figura 4a mostra os aços H34CT no estado de recebimento, enquanto a figura 4b mostra o mesmo material após 1200 horas em ar a 1050°C . Observa-se uma dissolução do carboneto M_7C_3 e a precipitação do intragranular de $M_{23}C_6$. A figura 4c caracteriza a microestrutura após carburização por 1200 horas, com grande número e tamanho de carbonetos $M_{23}C_6$ que crescem por difusão de carbono. O aço de menor resistência, onde houve transformação dos carbonetos $M_{23}C_6$ em M_7C_3 , crescendo e globulizando, foi o aço H20, como mostrado na figura 3d após carburização em 1200 horas.

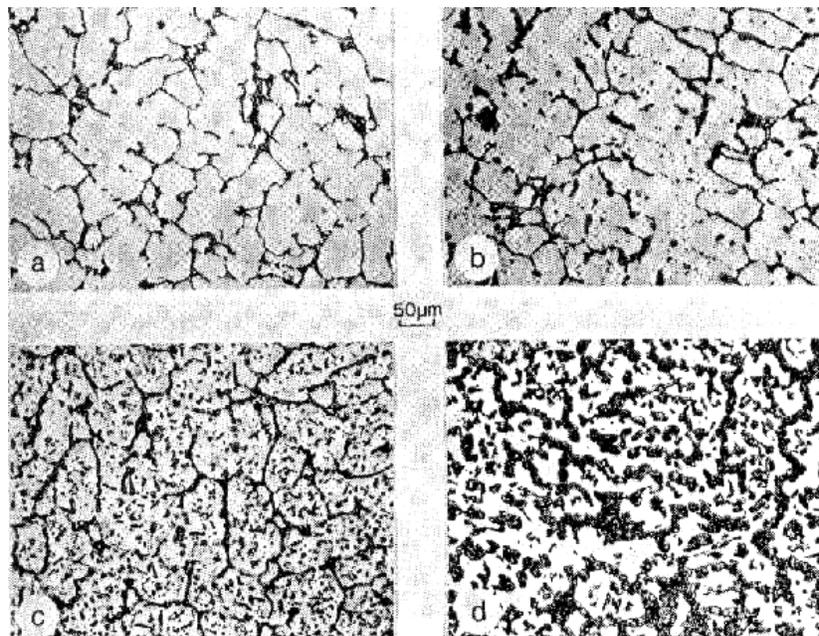


Figura 4—Microestrutura após ataque com reativo de Murakami: Em (a) H34CT como recebido, em (b) H34CT após 1200 horas em ar a 1050°C, em (c) H34CT após 1200 horas em teste de carburização a 1050°C e em (d) H20 após 1200 horas em teste de carburização a 1050°C⁽⁸⁾.

As observações macroscópicas mostram que o aço H34CT teve a melhor resistência a carburização devido a não formação de M_7C_3 na superfície interna.

A figura 5 mostra o perfil de carbono destas amostras. Em cada caso o teor de carbono foi aumentado substancialmente se comparado com o original como resultado da penetração de carbono na superfície⁽⁸⁾.

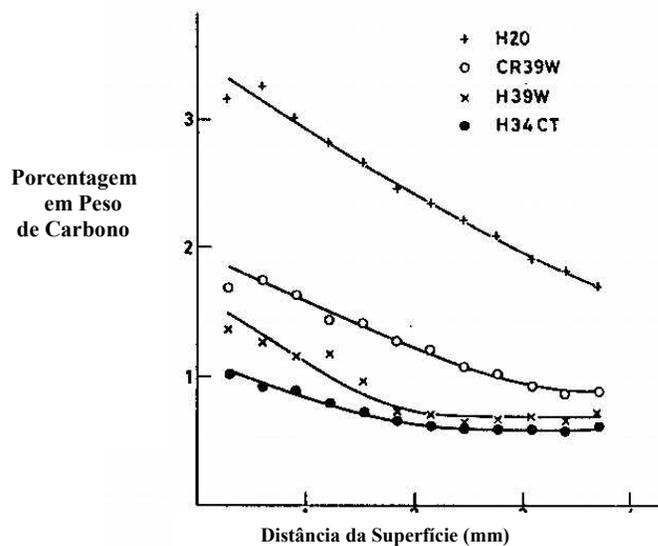


Figura 5 – Perfil de carbono das ligas comerciais após 1200 horas de teste de carburização a 1050°C⁽⁸⁾.

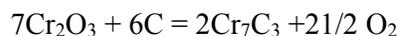
2.3 - Efeito dos Elementos de Liga

Os elementos de liga podem modificar a taxa de carburização através de duas maneiras. Formando barreiras que impedem a dissolução ou a difusão de carbono para dentro do material, ou permanecendo em solução, dificultando o ingresso de carbono e precipitação de compostos⁽⁹⁾.

2.3.1 – Cromo

As ligas ricas em cromo quando expostas em temperaturas até 1050 °C, e em atmosferas levemente oxidantes, formam uma camada de (Fe, Mn)Cr₂O₄ externa e, logo abaixo desta, uma camada de Cr₂O₃⁽¹⁰⁾. A solubilidade do carbono nestes óxidos é praticamente nula, ocorrendo a passagem de carbono somente através de poros e/ou falhas na camada de óxidos⁽¹¹⁾. Para a faixa de temperaturas de 800-1000 °C quando presente uma camada de óxidos aderente e não porosa, a carburização é desprezível⁽¹²⁾. Problemas com a carburização passam a ser encontrados quando temos descascamento ou decomposição desta camada de óxidos protetora⁽¹³⁾.

O trincamento da camada de óxidos de cromo é observado, principalmente, em função do resfriamento efetuado durante paradas de manutenção ou durante o decoking. A decomposição usualmente é observada através da transformação dos óxidos de cromo em carbonetos de cromo que não oferecem proteção contra a carburização. Esta conversão se dá quando a parede interna do tubo recoberta por depósitos de carbono é aquecida a temperaturas acima de 1050 °C. Nestas condições a interface óxido / depósito de carbono apresenta uma atividade do carbono $a_c=1$ e uma atividade do oxigênio que diminui com o aumento na temperatura. Acima de 1050 °C a atividade de oxigênio é tão baixa que o equilíbrio entre Cr₂O₃ e Cr₇C₃ ou Cr₃C₂ passa a favorecer a formação de carbonetos (Figura 6) e, com isso, tem-se início a conversão através de reações do tipo:



A taxa de conversão é lenta em atmosferas consistindo de CO-CO₂ mas rápida em presença de depósitos de carbono e quando H₂-H₂O estão presentes⁽¹⁴⁾. Tubos de pirólise estão especialmente sujeitos a carburização durante o decoking realizado pela queima exotérmica de camada de carbono com misturas de vapor d'água. O controle da temperatura

durante o craqueamento ou decoking para valores abaixo de 1050 °C é a maneira mais eficaz de se evitar a falha da camada protetora de cromo⁽¹⁵⁾.

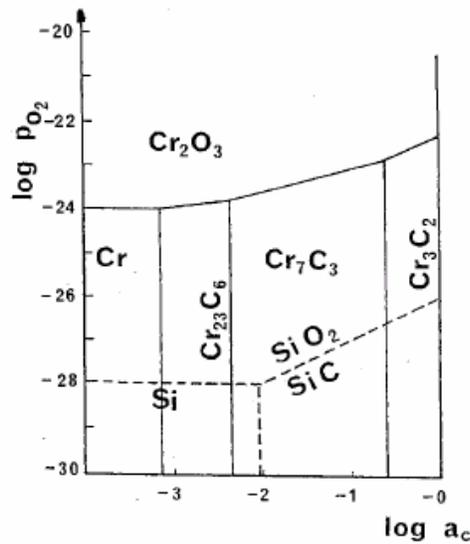


Figura 6- Diagrama de equilíbrio termodinâmico para Cr_2O_3/Cr_3C_2 em função da pressão parcial de oxigênio na temperatura de 1050 °C⁽¹⁵⁾.

A influência desta conversão de óxido para carboneto de cromo foi bem apresentada por Ramanarayanan⁽¹⁶⁾ através de experimentos termogravimétricos. A figura 7 apresenta os resultados destes ensaios para uma liga Ni-30Cr foi submetida a uma atmosfera de CO/CO₂ a 1000 °C. O eixo y no gráfico indica o ganho de massa por unidade de área de amostra, enquanto que no eixo x temos o tempo de ensaio em horas. Inicialmente o material foi submetido a uma atmosfera oxidante resultando na formação de uma camada de Cr_2O_3 . Ao atingir 40 horas de ensaio a atmosfera foi modificada para uma mistura gasosa contendo CH₄/H₂ com um coeficiente de atividade de carbono de 0,9. Isto resultou na conversão do óxido para carboneto de cromo como pode ser observado pela perda de massa observada na amostra (a troca do oxigênio pelo carbono que é um elemento mais leve). O mínimo observado a 45 hs indica o final da conversão do óxido para carboneto. A partir daí, então, a se observar um rápido ganho de massa resultante do processo de carburização. A nova mudança da taxa de aumento de massa se deve a introdução de H₂S na mistura gasosa⁽¹⁷⁾.

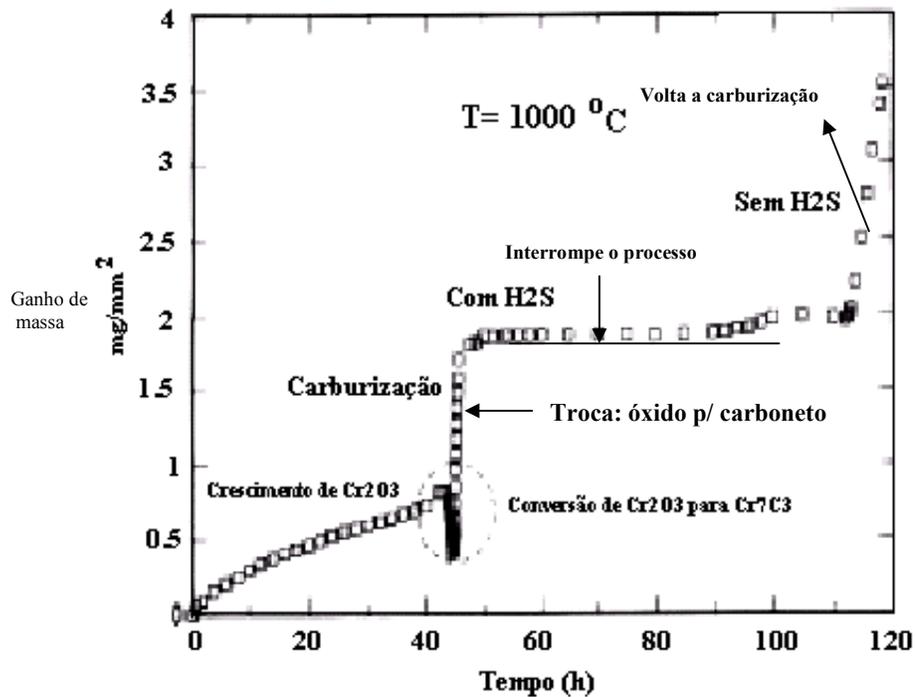


Figura 7- Efeito da conversão da camada de óxido de cromo superficial para carbonetos na cinética de carburização⁽¹⁷⁾.

2.3.2- Níquel

A principal função do níquel em ligas Fe-Cr-Ni, com altas concentrações de Ni é a de tornar a estrutura austenítica, aumentando também a resistência à fluência. O níquel apresenta características magnéticas, mas, quando está na forma de solução sólida em ligas de Fe-Cr-Ni, não apresenta características magnéticas. A sua influência sobre a austenita é a de aumentar ligeiramente a dureza, mas tende a reter mais carbono na mesma. O níquel não tem tendência formadora de carbonetos, mas sim tendência à grafítização⁽¹⁸⁾.

Os aços Cr-Ni, com cerca de 20% de níquel e 25% Cr resistem melhor à corrosão do que os que contêm 30% Cr⁽¹⁹⁾. Os aços Cr-Ni do tipo austenítico, onde o níquel predomina com mais de 25% de níquel e mais de 10% de cromo, apresentam ótimas características para suportar tanto atmosferas oxidantes como redutoras⁽²⁰⁾. A figura 8 apresenta o diagrama ternário Fe-Cr-Ni, onde se observa a característica de estabilização da austenita pelo níquel⁽²¹⁾.

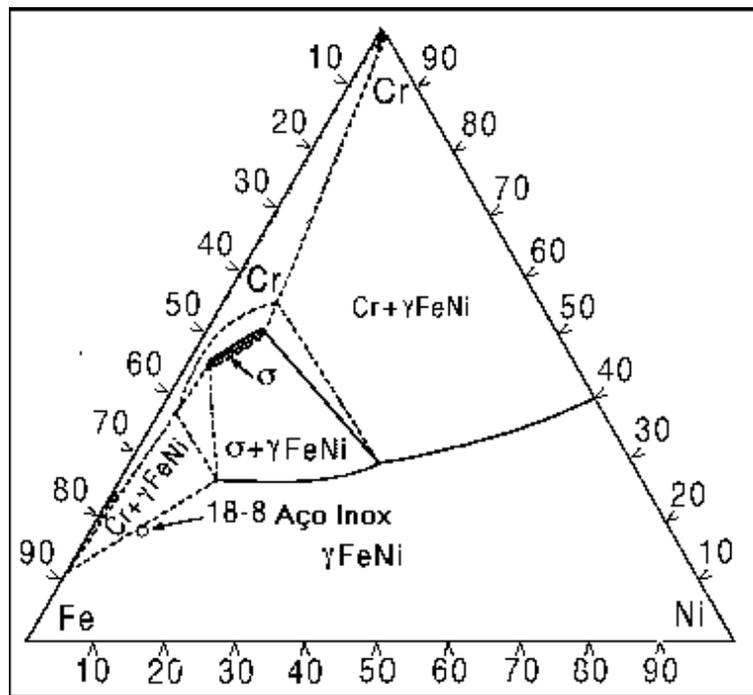


Figura 8- Diagrama ternário do Fe-Cr-Ni, onde observa-se a característica gamagênica do Ni⁽²¹⁾

2.3.3 – Enxofre

No trabalho de Hall, Hossain e Jones⁽⁹⁾, dois aços da classe CR39W, sendo um comercial e outro de alta pureza, foram testados por 860 horas com um ciclo térmico até a temperatura ambiente depois de 360 horas. Os resultados apresentados na Tabela III mostram os carbonetos do tipo M_7C_3 a uma profundidade de 1,95 mm na superfície interna do aço de elevada pureza, o qual não foram formados no aço comercial.

Tabela III - Comparação da resistência a carburização de dois aços CR39W, sendo um comercial e outro de elevada pureza.

Tipo de material	Porcentagem em Peso de Carbono (%)	Profundidade de M_7C_3 à superfície (mm)
Alta pureza	2,25	1,95
Comercial	1,13	0

A figura 9 mostra que o material de elevada pureza sofreu maior carburização em relação ao material comercial.

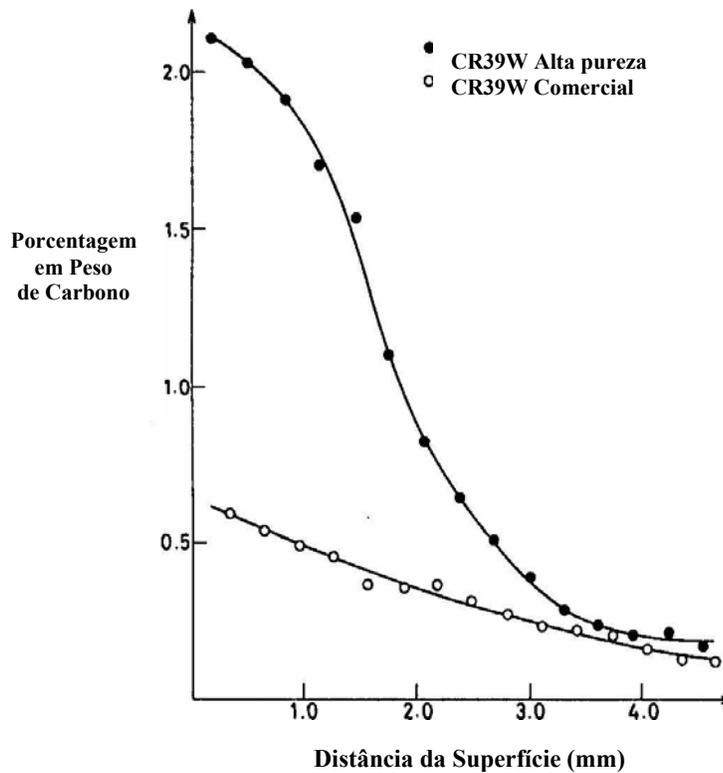


Figura 9– Perfis de carbono dos aços DR39W comercial e de elevada pureza, após teste de Carburização a 1050°C por 840 horas⁽⁹⁾.

Como pode ser observado na tabela II, há entre os materiais pequenas diferenças nos teores de Si, Ni, Mo e Nb, mas estas variações não são responsáveis pela maior carburização ocorrida no material de maior pureza. No entanto, os teores de enxofre e fósforo são, nos aços de elevada pureza, aproximadamente um terço dos teores do material comercial e esta diferença sim é que pode ser significativa para o comportamento observado⁽²²⁾. A espectroscopia Auger, como ilustra a figura 10, mostra que o S segregou para a superfície interna do tubo, sendo que nesta região o material comercial apresentou, aproximadamente, 7 vezes mais S que o material de elevada pureza. Já está bem estabelecida que a presença de S, por exemplo, com a adição de H₂S no gás, reduz o ataque por carburização, presumivelmente por afetar a eficiência catalítica da superfície favorecendo a decomposição do CH₄ e do CO⁽²³⁾.

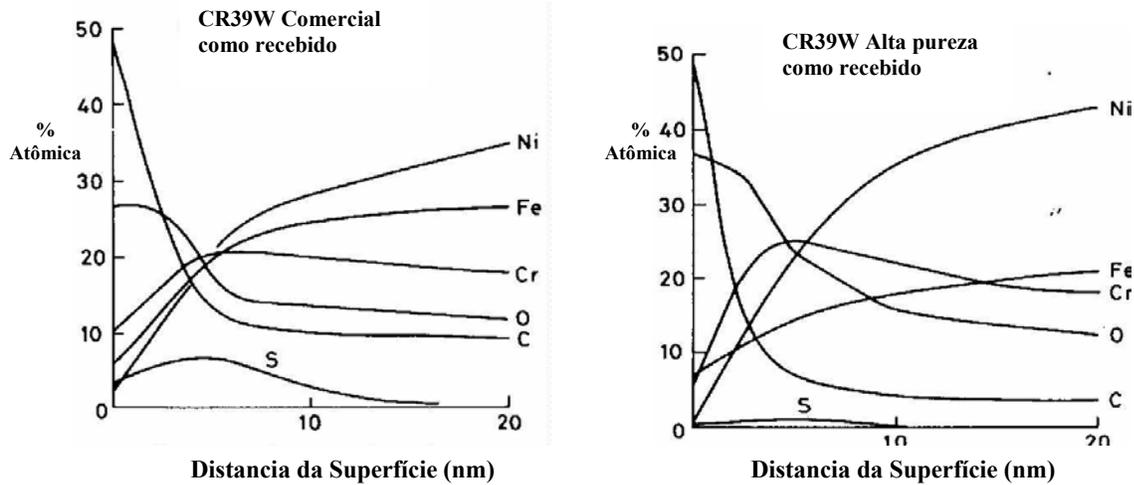


Figura 10- Perfis de elementos obtido em espectroscopia Auger da superfície interna da liga CR39W comercial e de elevada pureza⁽²³⁾.

A carburização pode ser retardada na ausência da camada protetora de óxido pela adsorção de enxofre que pode ser provido pela adição de baixas concentrações de H₂S ou outras atmosferas contendo enxofre, conforme discutido mais adiante⁽²⁴⁾.

2.3.4 – Silício

O silício em condições oxidantes, e quando presente em teores acima de 1,7 %Si na liga, pode reagir com o oxigênio formando uma camada de SiO₂ o que fisicamente dificulta a penetração de carbono na matriz. Esta camada por se formar abaixo da camada de óxido de cromo oferece uma boa proteção para o caso de descolamento ou conversão da última. Sob condições redutoras esta camada não chega a se formar e o efeito benéfico do silício no controle da carburização se dá através da interação termodinâmica com o carbono. Esta interação resulta na modificação da solubilidade/difusividade do carbono na matriz dificultando a carburização⁽²⁵⁾.

2.3.5 – Nióbio

Um dos efeitos da adição de nióbio está relacionada ao fato de que este elemento promove o encoramento de discordâncias, por ser forte formador de carbonetos, o que resulta em ganhos de resistência à fluência, fenômeno que também pode atuar nessa aplicação⁽²⁶⁾.

2.4 - Efeitos da Adição de H₂S

Diversos estudos indicaram que a adição de moléculas portadoras de S, tais como H₂S, pode diminuir a cinética de carburização.

O enxofre adsorvido bloquearia a transferência de carbono para a superfície de metal. Este efeito aparenta ser uma função da temperatura. Quanto menor a temperatura menor a quantidade de H₂S necessária para a saturação e bloqueio da superfície. A figura 7 exemplifica o efeito benéfico da adição de H₂S no controle da carburização. Ao se introduzir H₂S na mistura observa-se menor ganho de massa da amostra por todo o período em que se manteve a adição de S na mistura⁽²⁸⁾.

2.5 - Efeito da Morfologia de Grão

Os testes realizados com a liga H20 sugerem que há uma pequena influência deste fator sobre a carburização. As análises metalográficas mostram que ambas amostras sofreram extensa carburização com formação de M₇C₃. A figura 11 mostra a quantificação de carbono a partir da superfície, mostrando que, em média, a morfologia equiaxial aparentemente levou a uma maior carburização que a colunar⁽⁸⁾.

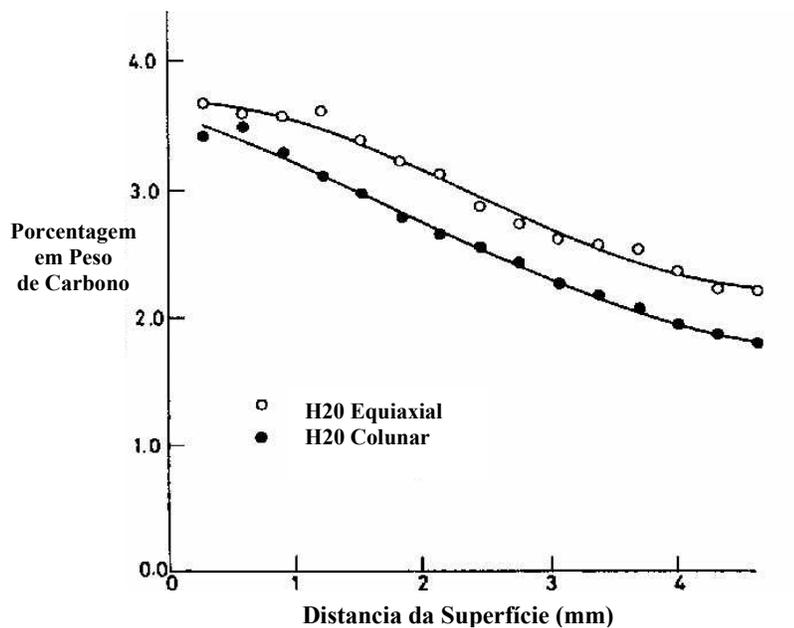


Figura 11- Perfis de carbono da liga H20 com diferente morfologia de grãos⁽⁸⁾.

2.6 - Efeito do Acabamento Superficial.

Aparentemente o acabamento com elevada rugosidade apresenta pior comportamento para a liga CR39W. No entanto os resultados parecem incongruentes e necessitam de maiores estudos. Também, aparentemente, o acabamento de retífica, que é caro, não apresenta benefícios significativos. A figura 12 mostra os resultados de perfis de carbono obtidos nos aços em que estes diferentes níveis de acabamento foram testados⁽²⁹⁾.

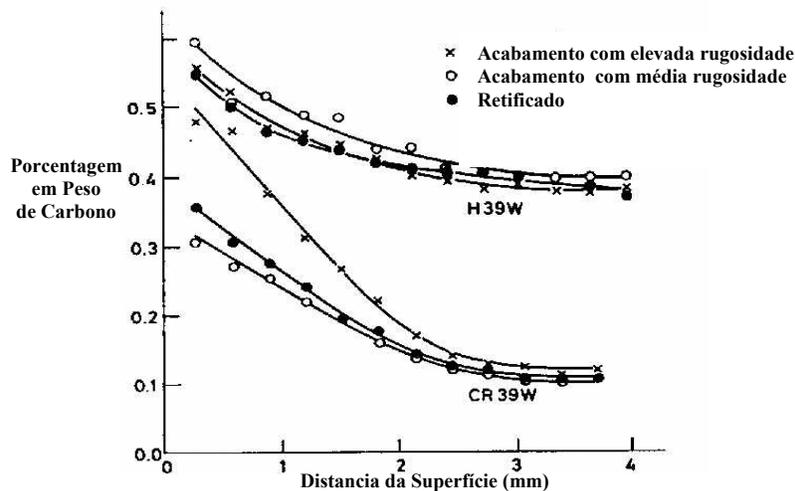


Figura 12-Perfis de carbono medidos com diferentes graus de acabamento ⁽²⁹⁾.

A usinagem ou qualquer outra operação que promova uma deformação da superfície, favorece a formação da camada protetora rica em Cr, que é importante especialmente em temperaturas abaixo de 800°C. Estes tratamentos facilitarão a difusão de Cr pelos contornos de grão ou discordâncias, favorecendo a formação da camada protetora de óxidos ricos em Cr⁽³⁰⁾.

2.7 – Magnetismo e as ligas Fe-Cr-Ni

As ligas Fe-Cr-Ni utilizadas em fornos de pirólise apresentam estrutura cristalina cúbica de face centrada, o que resulta em uma estrutura que não apresenta domínios magnéticos. À medida que o carbono difunde devido a carburização, este se combina com o cromo e o ferro, formando carbonetos que, então, apresentam domínios magnéticos⁽³¹⁾.

Isto significa que a camada difundida de carbono pode ser identificada através da indução magnética na liga. No momento que um campo magnético é induzido na liga, a camada difundida de carbono irá se comportar como se fosse um ímã. A espessura carburizada relaciona-se diretamente com o ferromagnetismo induzido. Salienta-se que esta

característica ferromagnética se mantém até a temperatura de Curie, que para as ligas de cromo e níquel fica em torno de 745°C ⁽³²⁾.

2.8- Formação de Coque

Um indesejável efeito do processo de pirólise é a produção de carbono nas paredes internas dos tubos, que por sua vez levaram um aumento da temperatura para que ocorra a reação de pirólise gerando, então, aumento de custos e degradação dos tubos⁽³³⁾. A figura 13 apresenta amostras de coque analisadas em microscópio eletrônico de varredura.

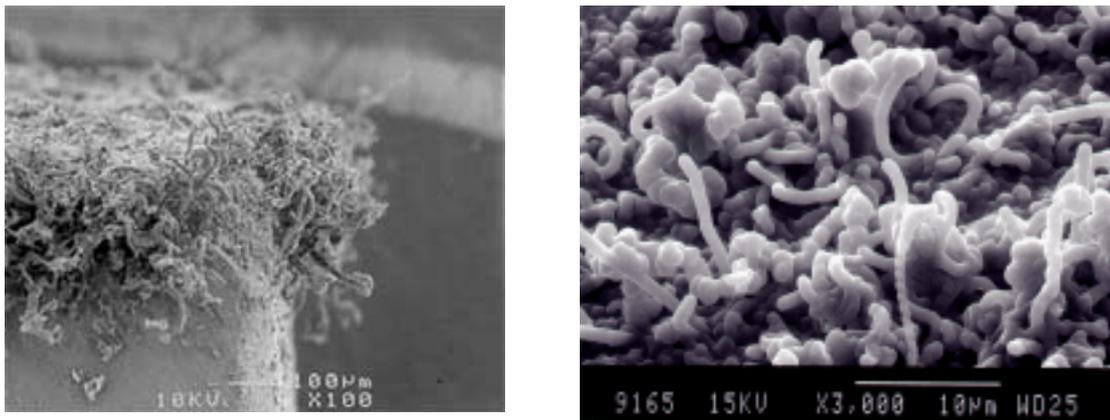


Figura 13- Amostras de coque formado nas paredes internas do tubo analisadas em Microscópio Eletrônico de Varredura 100X e 3000 X⁽³³⁾.

Existem dois tipos principais de formação de coque: 1- Coque catalítico (filamentos); cresce em linhas longas, quando promovido por catalisadores, tais como níquel e ferro presentes nas ligas do tubo. 2- Placas amorfas de coque; as redes fibrosas do coque prendem as partículas amorfas do coque que são formadas durante o craqueamento do hidrocarboneto, conforme a figura 14⁽³⁴⁾.

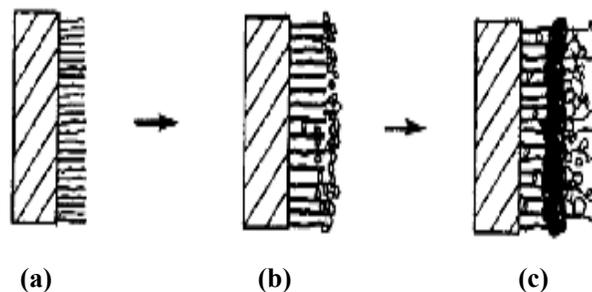


Figura 14- Mecanismos de formação do coque: (a) Coque catalítico (filamentos); (b) Início da retenção das partículas amorfas de coque; (c) Placas amorfas de coque⁽³⁴⁾.

A formação de coque na parede do tubo é um efeito indesejável porque exige as etapas de retirada de coque, denominado *decoking*, que são caras, reduzindo a eficiência do craqueamento, facilitando a carburização e a erosão do metal⁽³⁵⁾.

2.9- Fluência e Carburização

Denomina-se fluência um fenômeno de deformação permanente, lento e progressivo, que se observa nos metais, ligas metálicas e até cerâmicos no decorrer do tempo, quando submetidos a um esforço contínuo em temperatura elevada⁽³⁶⁾. A faixa de temperatura acima do qual começa a ocorrer o fenômeno de fluência chama-se faixa de fluência. Em outras palavras, quando uma peça é submetida a um esforço em temperatura superior a faixa de fluência, observa-se que as deformações decorrentes vão aumentando com o tempo, ainda que seja constante esse esforço e qualquer que seja seu valor⁽³⁷⁾.

Os tubos que operam no processo de pirólise, e que conseqüentemente sofrem carburização, também são susceptíveis ao fenômeno de fluência devido a alta temperatura de operação, que é suficiente para que ocorra a fluência. A deterioração pelo fenômeno de carburização, no entanto, normalmente é preponderante em relação à fluência⁽³⁸⁾.

2.10- Aços Inoxidáveis e Aços Resistentes ao Calor

A relação existente entre os aços inoxidáveis e os aços resistentes ao calor diz respeito às quantidades de cromo e níquel existentes nos mesmos. Porcentagens mais baixas de cromo e níquel caracterizam um aço inoxidável, com cromo superior a 12%. Quando a porcentagem de níquel e cromo aumentam, os aços tornam-se mais resistentes ao calor. Podemos até chamar de liga Fe-Cr-Ni em vez de aços Cr-Ni, em virtude do elevado percentual de cromo e níquel, quando comparado com o teor de ferro⁽³⁹⁾.

Um grande número de aços resistentes ao calor são obtidos por fundição, através de processos de centrifugação. Estes aços apresentam três tipos de grupos.

- Aços ao cromo, com cromo variando de 10% a 30%, com pequena porcentagem de níquel, utilizados para resistirem à oxidação, com baixa resistência em temperaturas elevadas.

- Aços cromo-níquel, do tipo austenítico, contendo 18% ou mais de cromo e 5% ou mais de níquel, com predominância de cromo, usados em condições oxidantes e redutoras, apresentam maior resistência e ductilidade que os aços ao cromo.
- Aços cromo-níquel, também do tipo austenítico, mas onde o níquel predomina sobre o cromo, com mais de 25% de níquel e mais de 10% de cromo, com ótimas características para suportar tanto atmosferas oxidantes como redutoras.

A figura 15 apresenta a dependência do cromo com a resistência à oxidação e ao calor. Quanto maior a quantidade de cromo, maior será a resistência da liga à oxidação. A partir de 20% de cromo, um aço deixa de ser simplesmente inoxidável para ser um aço resistente ao calor⁽⁴⁰⁾.

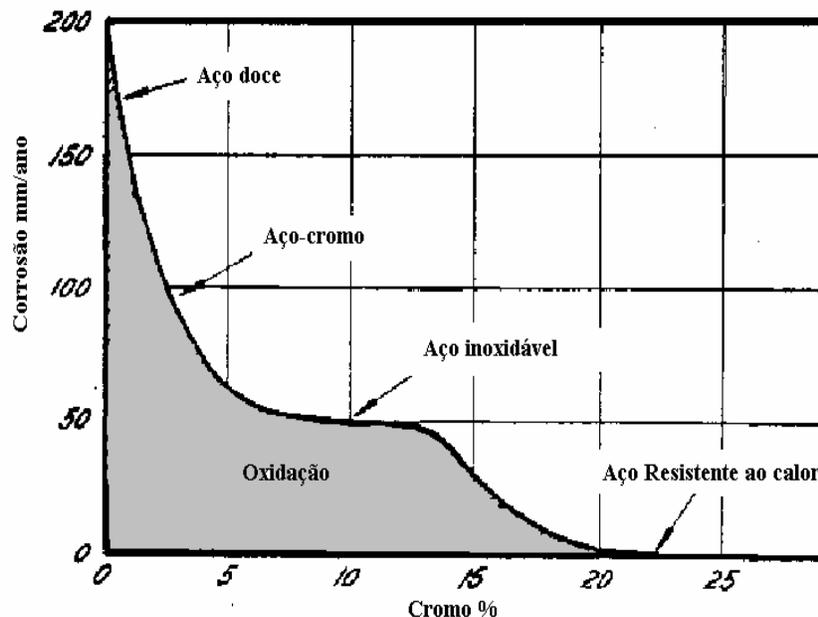


Figura 15- Relação entre a porcentagem de cromo nos aços e a resistência à corrosão, para a atmosfera de ar e meio oxidante⁽⁴⁰⁾.

2.11- Oxidação em Ambiente Carburizante

Durante os estágios iniciais de aquecimento do reator, no processo de pirólise, a liga é exposta à condições oxidantes⁽⁴¹⁾. Na pirólise a faixa de temperatura em que o fenômeno de oxidação é preponderante varia de 550 até 950 oC. Além disso, a pressão parcial de oxigênio é alta o suficiente para formar óxidos de ferro, cromo e níquel. No estado

estacionário a estrutura de óxidos na superfície é composta de um espinélio de ferro, cromo e uma mistura de óxidos(42).

A introdução do ambiente carburizante é acompanhado concomitantemente com a deposição de coque na superfície da liga e a atividade do carbono torna-se igual a 1. O potencial de oxigênio envolvido na pirólise é suficiente para promover a formação de uma película superficial de óxido de cromo nas ligas austeníticas de alto cromo e níquel. Em temperaturas entre 850-1000 °C, ocorre o crescimento do filme de óxido de cromo. Nesta faixa de temperatura, o carbono não penetra a compacta camada de óxido de cromo, não ocorrendo carburização durante este estágio, ou seja, a liga mantém-se protegida, contando que não haja presença de trincas no filme de óxidos. Para temperaturas acima de 1000 °C, a camada de óxido de cromo torna-se instável termodinamicamente, favorecendo, então, a difusão do carbono e, portanto, a carburização⁽⁴³⁾.

A figura 16 apresenta um modelo esquemático, onde quatro estágios são identificados:

- Oxidação inicial;
- Oxidação em ambiente carburizante;
- Carburização direta;
- Oxidação interna.

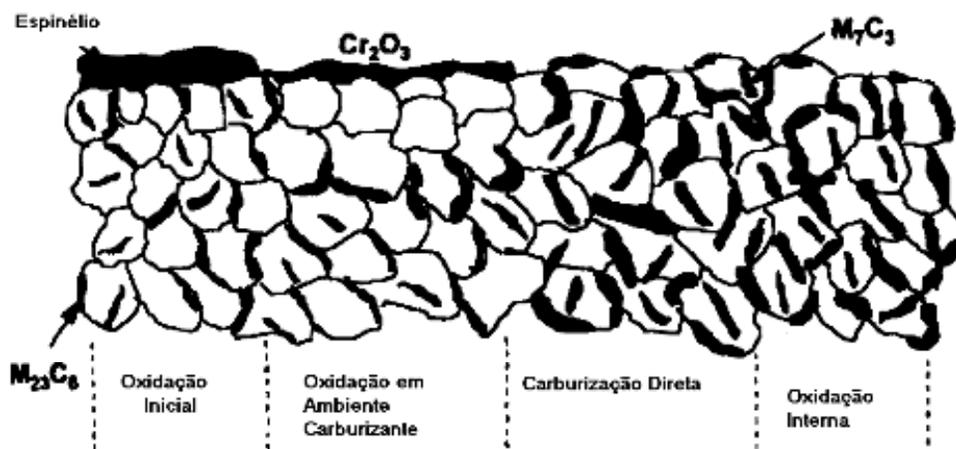


Figura 16- Modelo da evolução microestrutural durante a oxidação-carburização⁽⁴²⁾

2.12- Intermetálicos e a Carburização

O carbono, após vencer a barreira de óxido de cromo, difunde para o interior da parede do tubo, precipitando na forma de carbeto do tipo $M_{23}C_6$ e M_7C_3 , podendo o componente Me ser cromo, níquel ou ferro. A precipitação de carbeto afeta sensivelmente as propriedades do material⁽⁴⁴⁾ e a expansão da zona carburizada aumenta a tensão interna do material. A condutividade térmica é reduzida, resultando em um aumento do gradiente térmico. A resistência da liga aumenta mas, em contrapartida, a ductilidade diminui. A extensão dessas mudanças depende do tamanho e distribuição dos carbeto

A composição depende da temperatura de carburização. A tabela IV apresenta a variação estequiométrica dos carbeto em relação a temperatura de carburização⁽⁴⁵⁾.

Tabela IV - Variação estequiométrica dos carbeto em função da temperatura⁽⁴⁵⁾

Temperatura (K)	Tipo de carbeto	Variação estequiométrica
1073	M_7C_3	$Cr_{3,4}Fe_{3,6}C_3$
	$M_{23}C_6$	$Cr_{10,2}Fe_{12,3}C_3$ - $Cr_{16,6}Fe_{5,8}Ni_{0,6}C_6$
1123	M_7C_3	$Cr_{3,8}Fe_{3,2}C_3$ - $Cr_{3,9}Fe_{3,1}C_3$
	$M_{23}C_6$	$Cr_{7,9}Fe_{14,7}Ni_{0,4}C_6$ - $Cr_{16,5}Fe_{5,9}Ni_{0,6}C_6$
1223	M_7C_3	$Cr_{3,1}Fe_{14,5}C_3$ - $Cr_{4,2}Fe_{2,8}C_3$
	$M_{23}C_6$	$Cr_{7,7}Fe_{14,5}Ni_{0,8}C_6$ $Cr_{14,1}Fe_{8,3}Ni_{0,6}C_6$

2.13- Efeito da Temperatura na Carburização

A carburização apresenta uma dependência direta com a temperatura. Temperaturas altas favorecem a carburização. Isto se deve ao fato de que a corrosão e a difusão de carbono são processos termicamente ativados. Portanto, temperaturas mais baixas seriam as mais indicadas para a diminuição do ataque aos tubos pela carburização⁽⁴⁶⁾. Por outro lado, o processo de pirólise é favorecido com o aumento da temperatura. A faixa de temperatura considerada ideal vai de 1000 °C a 1100 °C. A figura 17 mostra um gráfico comparativo existente entre a pirólise e a carburização⁽⁴⁷⁾.

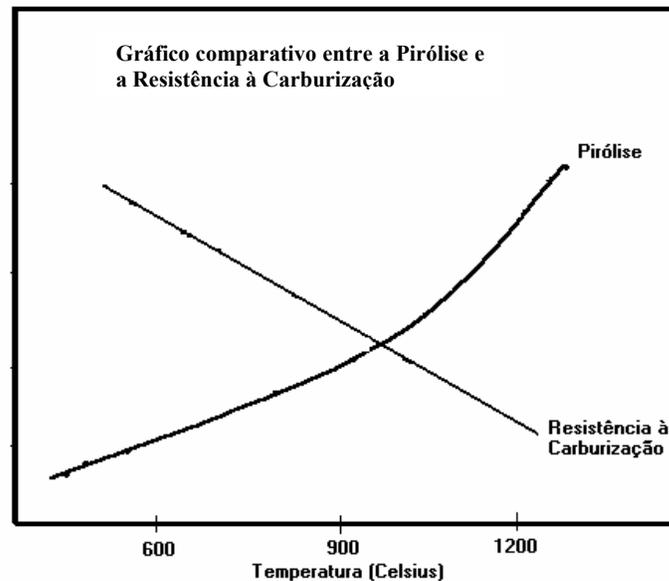


Figura 17- Comparação entre a pirólise e a resistência à carburização⁽⁴⁷⁾.

2.14- Efeito da Carburização da Matriz de uma Liga Fe-Cr-Ni Austenítica

A matriz das ligas de Fe-Cr-Ni, após a carburização, não altera suas características. Testes de oxidação e carburização indicam que a taxa de oxidação é aumentada com a diminuição da magnitude da camada de óxido de cromo na zona carburizada. A camada de óxidos apresenta um comportamento ferromagnético na zona carburizada de tubos austeníticos⁽⁴⁸⁾.

2.15- A atividade do Carbono e a Pressão Parcial de Oxigênio

A carburização está diretamente relacionada com a atividade do carbono e a pressão parcial de oxigênio. Dependendo da pressão parcial de oxigênio e da atividade do carbono no gás, três casos são considerados.

CASO 1- O coeficiente de atividade do carbono é menor do que 1 e a pressão parcial de oxigênio é relativamente alta:

Se a pressão parcial de oxigênio é alta o suficiente, então ocorre o equilíbrio da pressão parcial para a formação do óxido de cromo (10^{-20} bar), que serve como uma barreira protetora. Entretanto a carburização pode ocorrer se o carbono penetrar ao longo dos vazios e trincas da camada de óxido ou se a camada romper devido a esforço mecânico.

CASO 2- O coeficiente de atividade do carbono é menor do que 1 e a pressão parcial de oxigênio é relativamente baixa.

Se a atividade do carbono for menor que 1, mas a pressão parcial de oxigênio do gás for baixa, então o equilíbrio da pressão parcial para a formação do óxido de cromo não ocorre e, portanto, não se forma a camada de óxido de cromo e o carbono pode penetrar no material sem nenhuma barreira. A taxa de carburização depende da difusão e solubilidade do carbono no material.

CASO 3- O coeficiente de atividade do carbono é maior de 1

Se a atividade do carbono exceder a 1, o então chamado *metal dusting* é freqüentemente observado. O *metal dusting*, por outro lado, é caracterizado pela completa degradação do metal. De um ponto de vista prático, o principal problema resultante da carburização a mudança das propriedades. Estas incluem:

- Mudança nas propriedades de fluência;
- Diminuição da ductilidade;
- Redução da secção transversal interna dos tubos;
- Formação de fases com baixo ponto de fusão;

O tubo é aquecido com uma fonte externa de calor, e o calor é transmitido, através de condução, até o interior do tubo, para a realização da pirólise. Com o aumento da camada interna do coque, resultante de um subproduto do craqueamento do etileno, necessita-se o aumento da fonte de calor externa, pois o coque comporta-se como um isolante térmico. A pressão de trabalho de tubos que operam em pirólise é bem baixa, em torno de 0,5 Kg/cm². O carbono do coque é oriundo dos gases CO₂ e CO, presentes na pirólise. A figura 18 apresenta um modelo esquemático da fonte de calor destes tubos e a difusão do carbono na superfície interna.

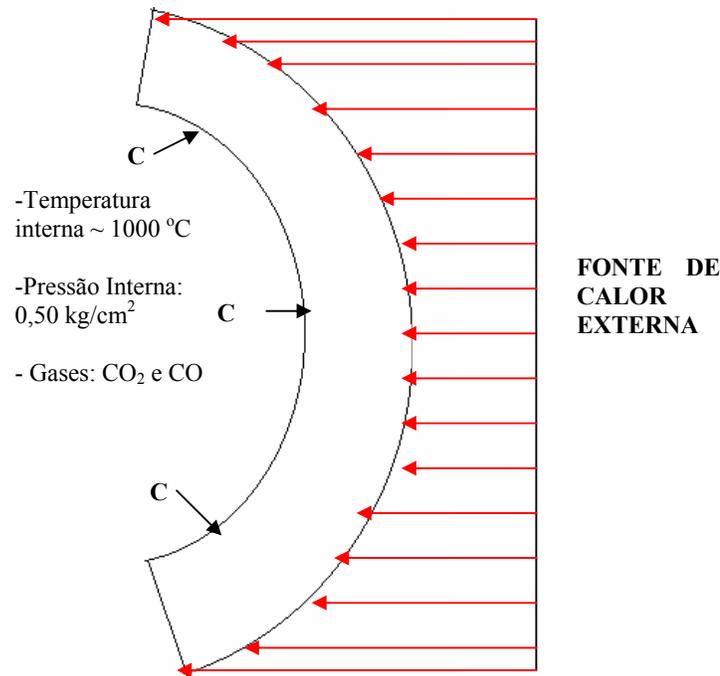


Figura 18- Modelo esquemático do tubo com a fonte externa de calor, temperatura interna e gases envolvidos

A formação interna de carbetos pode afetar tanto a resistência a fluência como também pode acelerar o surgimento de trincas que podem vir a propagar pelos tubos, causando o rompimento do mesmo⁽⁴⁹⁾.

2.16- Espessura Média Carburizada

O processo de carburização depende diretamente da difusão do carbono no metal e o rompimento da camada passiva existente na superfície interna dos tubos. Esta camada, ao romper, propicia a difusão do carbono para o material. Este rompimento dar-se-á de maneira descontínua, causando, então, regiões não uniformes de carburização. Alguns pontos apresentam maior carburização em relação a outros⁽⁵⁰⁾.

2.17- Ferromagnetismo e Espessura Média Carburizada

O ferromagnetismo existente na superfície interna nas ligas Fe-Cr-Ni apresenta uma relação direta com a espessura média carburizada. Quanto maior o campo magnético induzido, maior será o valor da espessura média. A figura 20 apresenta o gráfico campo magnético induzido versus espessura carburizada para o aço inox SAE 304⁽⁵¹⁾.

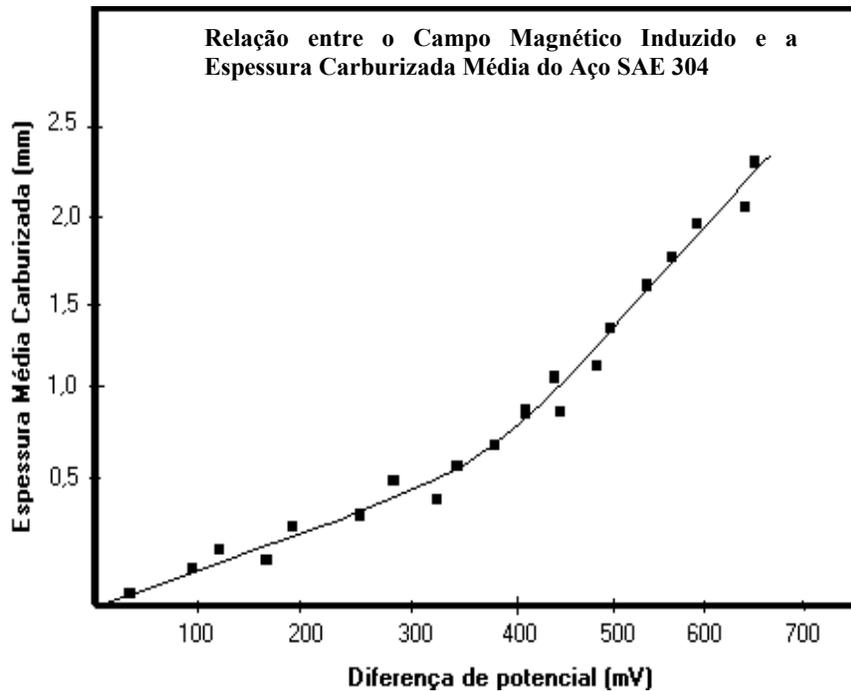


Figura 19- Relação entre o campo magnético induzido e a espessura média carburizada⁽⁵¹⁾

A temperatura de medição do campo magnético induzido deve ser realizada abaixo da temperatura de Curie⁽⁵²⁾.

2.18- A Carburização e os Intervalos de Tempos de Campanha no Processo de Pirólise

O tempo de vida de tubos que operam no processo de pirólise varia desde 10.000 horas até 40.000 horas, dependendo do grau de carburização sofrido durante o craqueamento dos hidrocarbonetos. Quanto maior o grau de carburização, menor a vida dos tubos⁽⁵³⁾.

Um subproduto do craqueamento de hidrocarbonetos é o acúmulo contínuo de coque nas paredes internas dos tubos. Esse coque depositado vai aumentando e, conseqüentemente, diminuindo o diâmetro interno do tubo. Essa diminuição de diâmetro causa uma perda no rendimento da pirólise. Outro problema causado pelo acúmulo de coque é o aumento na temperatura acarretada pela chama ao tubo. Esse aumento está relacionado com as diferenças existentes entre as condutividades térmicas do coque e da liga Fe-Cr-Ni.⁽⁵⁴⁾

Os fatores que atuam no intervalo de tempo entre as paradas relacionam-se com a difusão do carbono na liga; quanto menor a difusão, maior o tempo de paradas. Na prática o intervalo de tempo de parada é determinado pela diminuição do rendimento da pirólise. Para a retirada do coque a temperatura do sistema diminui para a faixa de 650 °C a 700 °C e, após a diminuição da temperatura, é introduzida no tubo no lugar do hidrocarboneto, uma atmosfera rica em oxigênio, que retira todo o coque aderido, mas, o carbono que é difundido

para a liga não, é retirado. O tempo do processo de retirada dura de 24 à 36 horas, causando um prejuízo médio de \$ 240.000,00 dólares⁽⁵⁵⁾.

O controle do intervalo de tempo entre as paradas atualmente é realizado de maneira empírica. O operador de processo analisa periodicamente o rendimento do craqueamento do hidrocarboneto. Uma diminuição no rendimento significa que o coque depositado na superfície interna está diminuindo o diâmetro interno, além de afetar a temperatura interna, devido ao coque agir como um isolante térmico. O operador de processo, para garantir o rendimento da pirólise, solicita ao operador do forno um aumento de temperatura. O aumento de temperatura garante o retorno da eficiência da pirólise, mas aumenta a difusão do carbono no tubo, propiciando então um maior efeito da carburização diminuindo, conseqüentemente, o tempo de vida útil do tubo⁽⁵⁶⁾. É importante, então, encontrar um intervalo de tempo ideal para que não prejudique a vida útil dos tubos e nem o rendimento da pirólise. Esse intervalo de tempo sempre será menor que o tempo dito pelo operador, que se preocupa somente com o rendimento da pirólise (uma temperatura muito alta de operação poderá diminuir sensivelmente a vida útil do tubo)⁽⁵⁷⁾. Portanto, faz-se importante a estimativa dos tempos entre as paradas de decoking, relacionando este tempo com a difusão, o ferromagnetismo e a microestrutura⁽⁵⁸⁾.

As ligas que apresentam maior teor de cromo e níquel resistem mais à difusão do carbono. Isto se deve a maior quantidade de cromo disponível para a formação da camada protetora de níquel para garantir a estrutura austenítica da liga⁽⁵⁹⁾.

O intervalo de tempo entre as paradas para a retirada do coque depositado possui uma relação inversa com a difusão do carbono, ou seja, quanto maior a difusão, menor será o tempo entre as paradas⁽⁶⁰⁾. Este tempo também é inversamente proporcional ao ferromagnetismo existente na camada carburizada que é, na verdade, uma medida indireta da espessura carburizada⁽⁶¹⁾.

3- PROBLEMAS

A utilização de ligas de ferro ricas em cromo e níquel apresentam excelente resistência à temperaturas elevadas mas, dependendo dos componentes químicos em contato com a liga, a temperatura de operação e a pressão parcial de oxigênio, o fenômeno de carburização pode ter um efeito deletério nas propriedades da mesma. Estas proposições levam aos seguintes questionamentos:

- Quais as transformações que se processam na microestrutura de uma liga 25% Cr / 35% Ni sujeita à carburização em fornos de pirólise durante 20.000 horas e 37.000 horas?
- A utilização de uma liga mais rica em cromo e níquel aumentaria a resistência à carburização?
- Como evolui a tensão tangencial de tubos de ligas Fe-Cr-Ni em função da carburização?
- Qual a relação existente entre a camada carburizada e o grau de magnetismo na superfície interna dos tubos que operam na pirólise de hidrocarbonetos?
- Como pode ser estimado o tempo de paradas em função da análise microestrutural, da difusão do carbono e o ferromagnetismo existente na superfície interna dos tubos?
- Qual a relação da profundidade carburizada com a tensão térmica gerada nas paradas de decoking?

4- HIPÓTESES

A microestrutura de ligas Fe-Cr-Ni está diretamente ligada com o tempo de carburização. Os estágios que envolvem a carburização são:

Formação de um depósito de coque na superfície interna, que depende do coeficiente de atividade do carbono através da camada externa. Quanto ao mecanismo de ataque por carburização, enfatiza-se a difusividade do carbono, da concentração de elementos formadores de carbonetos e das condições de difusão através da microestrutura que controlam o processo de penetração de carbono. A formação de óxidos estáveis como

Cr_2O_3 e SiO_2 promovem filmes superficiais que protegem a superfície da penetração de carbono.

As ligas de Fe-Cr-Ni com 20.000 horas e 37.000 horas apresentam matriz austenítica estabilizada pela presença de Ni em teores elevados, com textura dendrítica, devido ao processo de fabricação destas ligas e precipitados complexos nas regiões interdendríticas. Apesar de 17.000 horas de diferença, os precipitados não apresentam diferenças relevantes.

A camada carburizada está relacionada com o ferromagnetismo existente na superfície interna dos tubos. A microestrutura da matriz das ligas, por não perder o níquel dissolvido, continua a ter características não magnéticas. Os carbetos formados tem características magnéticas, e estes acompanham a difusão do carbono.

A tensão tangencial diminui, em função da carburização, sendo estas perdas relativas maiores no início da carburização.

Uma estimativa para o intervalo de tempo de parada poderá ser obtido a partir de relações entre a difusão de carbono, o campo magnético induzido, a temperatura de trabalho e o tempo de uso dos tubos.

A tensão térmica aumenta na proporção do aumento da profundidade carburizada, em função do maior coeficiente de dilatação da liga em relação à camada carburizada.

5- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.1 - Material

As ligas utilizadas neste trabalho foram as da série HP, com 25%Cr e 35% Ni (HP40) e 35%Cr e 45% Ni (HPX), largamente empregadas em componentes petroquímicos que operam em tempos longos e temperaturas elevadas, principalmente na operação de pirólise de hidrocarbonetos. Foi utilizada para análise a liga HP40 (25%Cr e 35%Ni) usada por tempos de 20.000 horas e 37.000 horas operando na faixa de temperatura de 1050 °C a 1100 °C e pressão de 0,5kg/cm², com diâmetro de 115,2 mm e espessura de 12,7 mm. O tempo entre a retirada do coque formado na superfície interno do tubo varia de 25 a 35 dias.

Foram, também, utilizadas ligas HP40 com 25%Cr e 35% Ni e HPX, com 35%Cr e 45% Ni, sem o uso industrial, com o objetivo de simular em laboratório o início da carburização ocorrida industrialmente. As dimensões dos tubos fabricados com maior teor de cromo e níquel foram de 66 mm de diâmetro e 8,0 mm de espessura. A figura 20 apresenta a serpentina do forno de pirólise de onde foram retiradas as amostras da liga com 25%Cr e 35% Ni.



Figura 20- Detalhe da serpentina do forno de pirólise de etileno de onde foram retiradas as amostras.

Os corpos de prova para todas as análises foram retirados da superfície interna dos tubos, onde ocorreu o fenômeno de carburização. A figura 21 apresenta um esboço de um corte longitudinal do tubo e a região de onde foram retiradas as amostras.

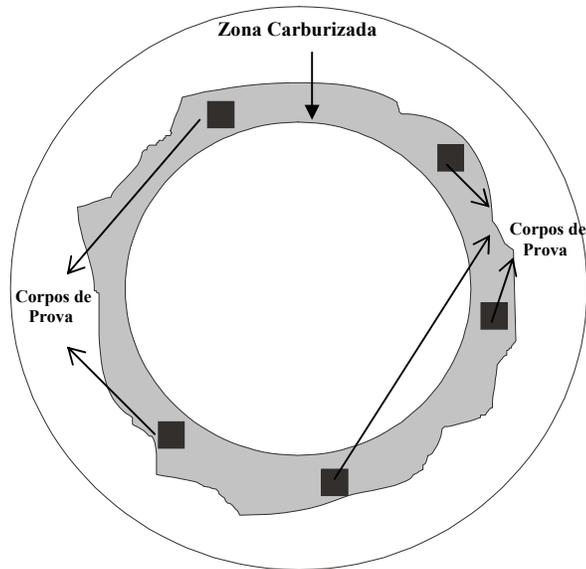


Figura 21- Corte transversal do tubo indicando a zona carburizada e a localização das amostras.

As amostras dos tubos novos que não sofreram carburização, também foram retiradas na mesma localização, com o intuito de comparar com as microestruturas carburizadas.

A composição dos tubos utilizados em fornos de pirólise segue a norma ASTM 608, onde o cromo e o níquel e o ferro são os elementos principais. As composições químicas nominais dos tubos são apresentadas na tabela V.

Tabela V- Composição química da liga HP segundo a ASTM 608.

	Cr	Ni	Mn	Si	Mo	Fe
HP40	26	35	2.0	2.0	0.50	res
HPX	35	45	1.8	2.1	0.5	res

5.2 – Organograma Metodológico

A figura 22 apresenta as etapas e procedimentos de análise da ligas HP40 usada por 20.000 e 37.000 horas e as ligas HP40 e HPX carburizadas em laboratório.

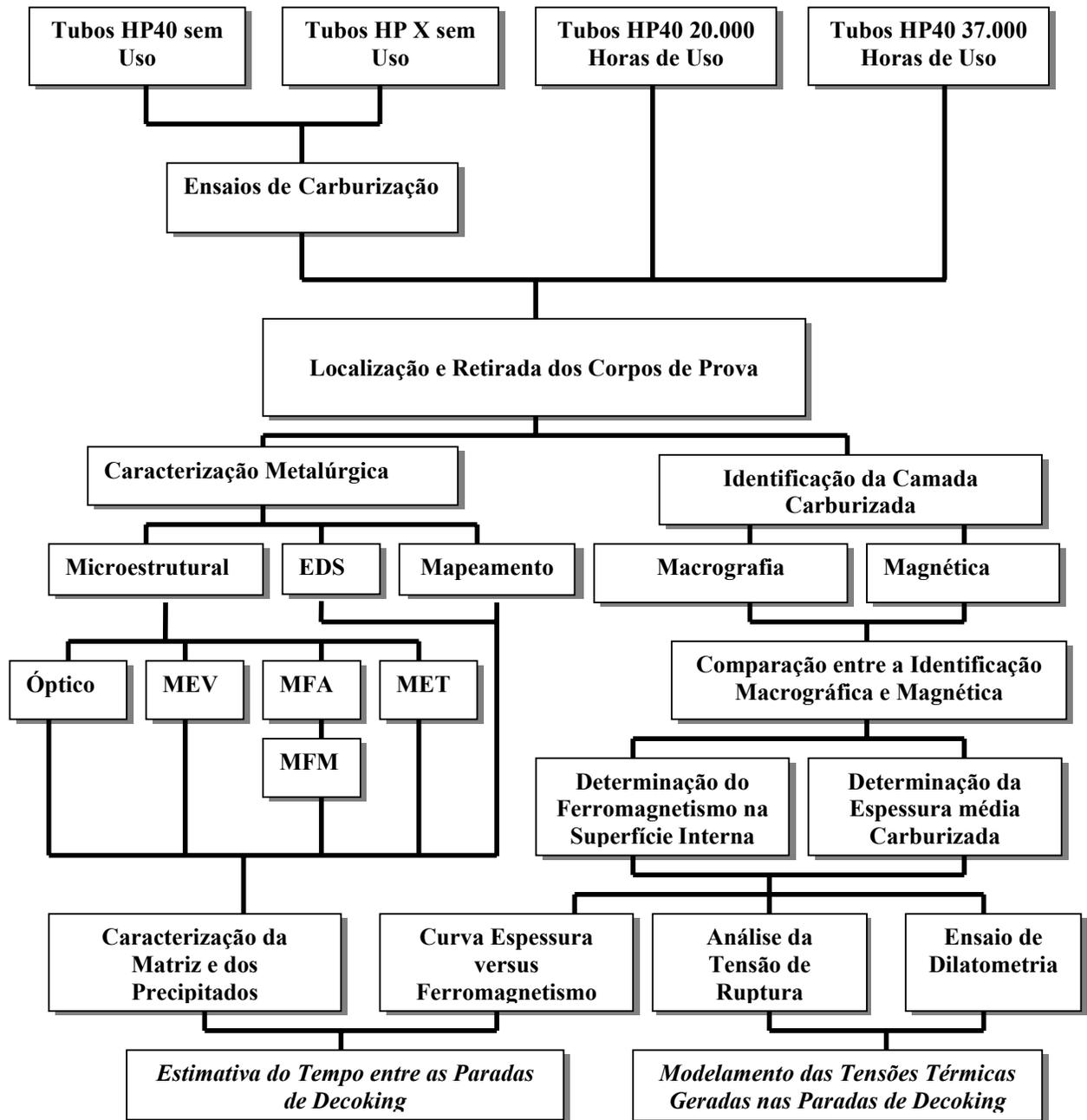


Figura 22- Diagrama explicativo descrevendo a metodologia empregada neste trabalho.

5.3 – Ensaios de Carburização

Com o objetivo de simular a etapa inicial do fenômeno de carburização ocorrido na pirólise de hidrocarbonetos, foram realizados ensaios de carburização em um forno, com temperatura constante de 1100 °C durante 30 horas, sendo empregado carvão com carbonato de bário para aumentar a atividade do carbono.

Os corpos de prova utilizados nos testes de carburização foram obtidos através de cortes transversais dos tubos novos HP40 e HPX. Os corpos de prova foram seccionados desta forma para garantir a difusão homogênea do carbono. Estes corpos de prova, após os cortes, foram colocados numa base de tijolo refratário, revestido com cimento refratário, para garantir o completo isolamento do tubo com o ambiente. Internamente ao tubo seccionado, foi colocada uma mistura de carvão e carbonato de bário, componentes estes responsáveis pela carburização induzida em laboratório. O tubo foi vedado com outro tijolo e cimento refratário⁽⁶²⁾. A figura 23 apresenta o corpo de prova instante antes de ser carburizado.



Figura 23- Corpo de prova sendo preparado para os testes de carburização.

Após os ensaios de carburização, as amostras foram analisadas quanto ao ferromagnetismo que surge na superfície interna dos tubos.

5.4 – Identificação da Camada Carburizada

As camadas carburizadas dos tubos ensaiados em laboratório e dos tubos utilizados industrialmente foram identificadas em função do ferromagnetismo existente na superfície interna, quando induzidas por um campo magnético, e de uma macrografia, onde a região que ocorreu difusão apresentou coloração escura. Após, os resultados foram confrontados, com o objetivo de confirmar a relação existente entre a área carburizada e o ferromagnetismo.

5.4.1- Macrografia

As amostras foram polidas até a lixa 1000 para a realização da identificação da camada carburizada através de ataque químico. As amostras, após serem lixadas até a lixa 1000, foram atacadas com o reagente Murakami, que ataca preferencialmente a camada carburizada em relação a matriz. A figura 24 mostra um corpo de prova após o ataque.



Figura 24- Camada carburizada após ataque químico

5.4.2- Avaliação Magnética

As amostras para as análises magnéticas foram submetidas ao lixamento e polimento da seção transversal. Após o polimento, foi induzido um campo magnético nas amostras e colocada limalha de ferro sobre a superfície polida. A região induzida pelo campo magnético comportou-se como um ímã, atraindo as partículas de ferro e delineando a camada carburizada.

A indução magnética foi realizada com um superímã apoiado na parte inferior do tubo seccionado. Este ímã percorreu toda a extensão da amostra, identificando assim toda a superfície carburada. Este procedimento foi utilizado nas amostras usadas industrialmente e nas amostras ensaiadas laboratorialmente.

5.4.3- Comparação entre a Delimitação Química e Magnética

Foi efetuada uma comparação entre a superfície carburizada identificada por ataque metalográfico e pelo método magnético. A comparação foi realizada através das imagens digitalizadas da região identificada quimicamente e região identificada magneticamente. Após as imagens foram comparadas. Este procedimento foi realizado com as amostras usadas industrialmente e as amostras ensaiadas em laboratório.

5.4.4- Determinação do Ferromagnetismo na Superfície Interna

Os tubos ensaiados e usados industrialmente foram analisados conforme ferromagnetismo encontrado na superfície interna dos mesmos, devido à carburização. Estes tubos induzidos magneticamente emitem um campo magnético proporcional ao ferromagnetismo existente na camada carburizada, quando induzidos por um campo magnético externo. O campo magnético das amostras foi medido com um transdutor do tipo transformador, conforme a figura 25⁽⁶³⁾.

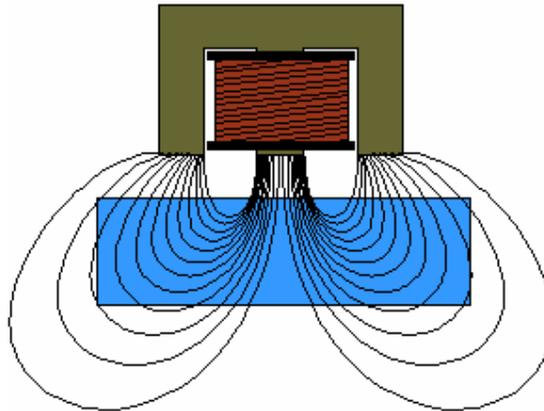


Figura 25- Transdutor de indução magnética

5.4.5- Determinação da Espessura Média Carburizada

A região carburizada não apresenta uma espessura contínua, conforme se pode observar no esboço da figura 26. A espessura carburizada é inversamente proporcional a resistência da camada de Cr_2O_3 existente na superfície interna do tubo. Quanto maior a resistência mecânica desta camada aos ataques realizados durante o processo de pirólise, menor será a espessura carburizada. Para encontrar a espessura média carburizada, efetuou-se o seguinte procedimento: foram cortadas três amostras transversais do tubo, ou seja, seis superfícies carburizadas. Para cada superfície, foi encontrada a área carburizada

correspondente, através da análise de imagens e, após, utilizou-se a equação [3] para encontrar a espessura média de cada área analisada. Ao final, a espessura média carburizada foi obtida através das medias das espessuras de cada área analisada.

$$X_m = \sqrt{\frac{A_{carb} + \pi \cdot R^2}{\pi}} - R \quad [3]$$

Onde:

X_m : espessura média carburizada;

A_{carb} : Área carburizada (medida através de análise de imagens);

R: Raio interno do tubo.

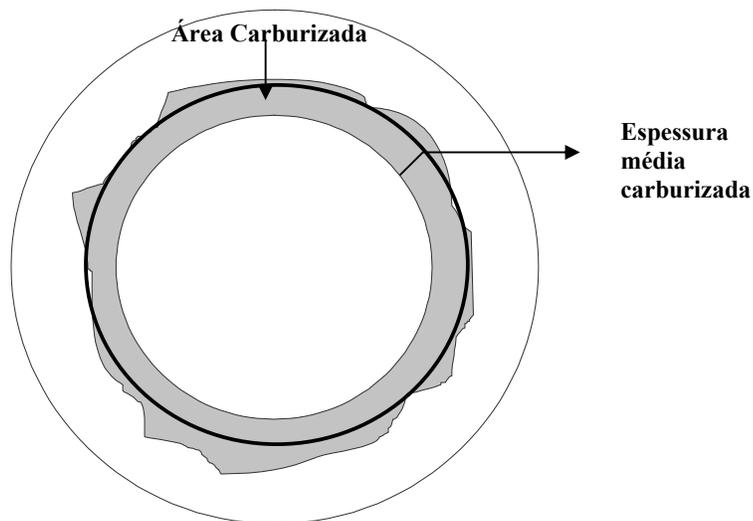


Figura 26- Esboço do grau de desuniformidade da camada carburizada⁽⁵⁰⁾.

5.4.6- Curva Espessura Média Carburizada versus Ferromagnetismo

Depois de determinado o nível de ferromagnetismo encontrado em cada amostra, relacionou-se o ferromagnetismo com a espessura média carburizada, obtendo-se uma relação da espessura carburizada em função do ferromagnetismo existente na superfície interna dos tubos podendo-se, então, determinar a espessura média carburizada, através da medição do ferromagnetismo nos tubos.

5.5 – Caracterização Metalúrgica

Os corpos de prova, após serem retirados dos tubos ensaiados e usados industrialmente, foram analisados microestruturalmente através de microscopia óptica, eletrônica de varredura e de transmissão, microscopia de força atômica e magnética. As amostras também foram analisadas através de uma microsonda e mapeamento de elementos. Todas as análises foram realizadas com o intuito de caracterizar a matriz e os precipitados.

5.5.1- Análise Microestrutural

As amostras foram analisadas microestruturalmente através de microscopia óptica, MEV, microscopia de transmissão, microscopia de força atômica e de força magnética.

5.5.1.1- Óptica

Utilizou-se a microscopia óptica para avaliar a morfologia dos precipitados e a matriz austenítica. Para isto as amostras foram lixadas até a lixa 1000 com posterior polimento com pasta de diamante de 1 μm . Para o ataque químico foi utilizada uma solução denominada Murakami, que consiste em 10 g de ferrocianeto de potássio, 10 g de hidróxido de sódio em 100 ml de água. Após um minuto de imersão, as amostras foram limpas e levadas ao microscópio óptico Union, modelo Versamet 3, para avaliação microestrutural.

5.5.1.2- MEV

As amostras após terem sido analisadas em microscopia óptica, foram analisadas em MEV Philips, modelo XL-20, com o intuito de melhor caracterizar as diferenças existentes entre a matriz e os carbeto formados durante a carburização. Analisou-se a morfologia dos carbeto formados na carburização em comparação aos intermetálicos existentes devido ao processo de fabricação desses tubos.

5.5.1.3- Microscopia de Força Atômica

As amostras usadas industrialmente e as carburizadas em laboratório foram analisadas em microscopia de força atômica com o objetivo de caracterizar os carbeto

formados juntamente com a matriz. Esta técnica é necessária para a posterior avaliação magnética dos carbeto e da matriz.

5.5.1.4- Microscopia de Força Magnética

Os corpos de prova, após a carburização, apresentam características magnéticas. A técnica de microscopia de força magnética identifica as fases magnéticas das não magnéticas. Primeiramente analisou-se a microestrutura com a técnica de força atômica, com o objetivo de montar a imagem. Após a imagem gerada, varreu-se a mesma região, com a técnica de microscopia de força atômica, comparando assim as fases magnéticas das não magnéticas.

5.5.2- Análise via EDS

Foram analisadas as amostras carburizadas em laboratório e usadas industrialmente com o intuito de avaliar a composição química relativa da matriz e dos precipitados, antes e depois do fenômeno de carburização. Depois de realizadas as análises, as amostras foram comparadas entre si, com o objetivo de determinar mudanças dos elementos na matriz e nos precipitados já existentes em relação aos formados na carburização.

5.5.3- Análise de Mapeamento de Elementos

As amostras foram analisadas com mapeamento de elementos constituintes da matriz e aos precipitados. Estas informações foram confrontadas com os resultados da microsonda, com o objetivo de localizar e quantificar os elementos químicos após a carburização.

A caracterização da matriz e dos precipitados foi realizada com base nas análises micrográficas, microsonda e mapeamento de elementos. Nesta caracterização determinou-se o grau de degradação microestrutural, indicado pelo símbolo *Km*: (Constante microestrutural), que indica a relação existente entre o grau de degradação microestrutural com o magnetismo obtido na microscopia de força magnética. Esta caracterização serviu como base para a estimativa do tempo entre as paradas de *decoking*.

5.5.4- Microscopia Eletrônica de Transmissão

As amostras HP40 usadas industrialmente e ensaiadas em laboratório foram analisadas com o intuito de caracterizar a morfologia dos carbeto após a carburização. Após as análises, foram comparadas as morfologias dos tubos usados e ensaiados com o objetivo de comparar os aspectos morfológicos dos carbeto após a carburização.

5.6 –Ensaio de Dobramento

As amostras novas, carburizadas em laboratório e usadas foram analisadas em função da carga máxima necessária para romper o corpo de prova em ensaio de flexão em três pontos. Foi empregado um corpo de prova na forma de arco, com o intuito de determinar a tensão tangencial admissível que os tubos poderão resistir, sem que ocorra o colapso dos mesmos. A diminuição das propriedades de resistência dos materiais está relacionada com o maior ou menor efeito da carburização. A figura 27 apresenta o modelo do corpo de prova utilizado no ensaio do cálculo da carga máxima de ruptura e da tensão tangencial. Foi utilizado este modelo de corpo em virtude deste ser a mais compatível com a geometria do tubo e permite um carregamento simulando as tensões tangenciais que agem na pior direção em relação aos grãos colunares do material centrifugado. Os ensaios foram realizados em uma máquina servohidráulica MTS 810 Material Test System, operado com o controlador Test StarIIs.

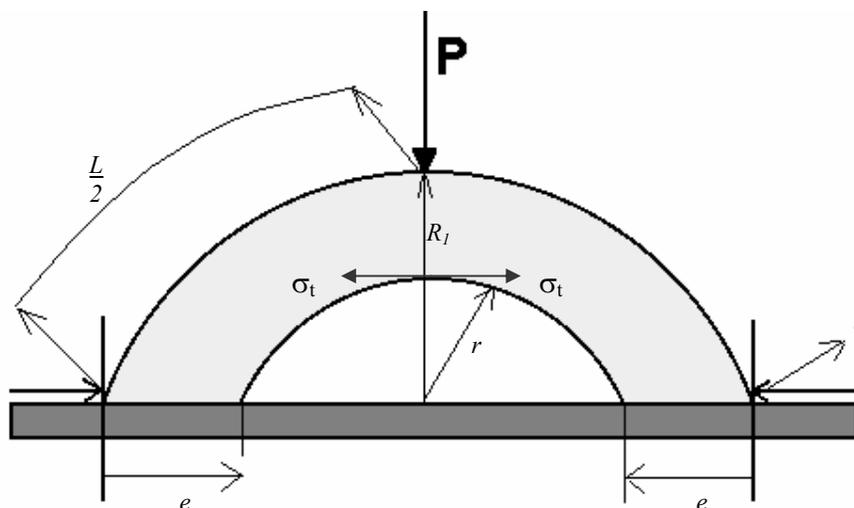


Figura 27- Geometria do corpo de prova para a determinação da carga de ruptura

A tensão tangencial está relacionada com a carga aplicada, o momento de inércia da secção transversal e do momento de inércia equivalente a curvatura do corpo de prova.

A tensão tangencial $\sigma_t^{(62)}$, obtida no ensaio de três pontos é dada por:

$$\sigma_t = \frac{3.P.L}{2.e.r^2} \quad [4]$$

Onde:

P = carga crítica suportada pelo corpo de prova

L = comprimento do arco do corpo de prova;

r = altura do corpo de prova;

e = espessura do corpo de prova

Tabela VI - Dimensões dos corpos de prova

Material	R₁ (mm)	L (mm)	e (mm)	r (mm)
HP 40 novo	57,6	90,4	12,7	25,4
HPX novo	33,0	51,8	8,0	16,0
HP40 20.000	57,6	90,4	12,7	25,4
HP40 37.000	57,6	90,4	12,7	25,4
HP40 ensaiado	57,6	90,4	12,7	25,4
HPX ensaiado	33,0	51,8	8,0	16,0

5.6.1- Análise da Tensão de Ruptura por Elementos Finitos

Juntamente com os ensaio de dobramento, foram realizadas análises de elementos finitos, com o intuito de comparar os valores obtidos no ensaio de dobramento com os gerados através do programa *Abacus 6.2.1*.

5.7 –Dilatometria

As ligas HP40 e HPX, sem uso, e amostras retiradas da camada carburizada foram submetidas ao ensaio de dilatometria com o intuito de determinar a variação do coeficiente de dilatação em função da temperatura. A dilatômetro utilizado foi o do tipo Orton Dilatometry, modelo TD-720 Para a realização deste ensaio, foram retiradas amostras na

forma cilíndrica de 4 mm de raio e 60 mm de comprimento, conforme a figura 28. Os corpos de prova foram ensaiados até a temperatura de 1100 °C. O processo de obtenção dos corpos de prova foi por eletroerosão (sendo empregado um tubo de cobre como eletrodo) face a grande fragilidade e dureza do material na região carburizada, que impediram processos convencionais de usinagem.

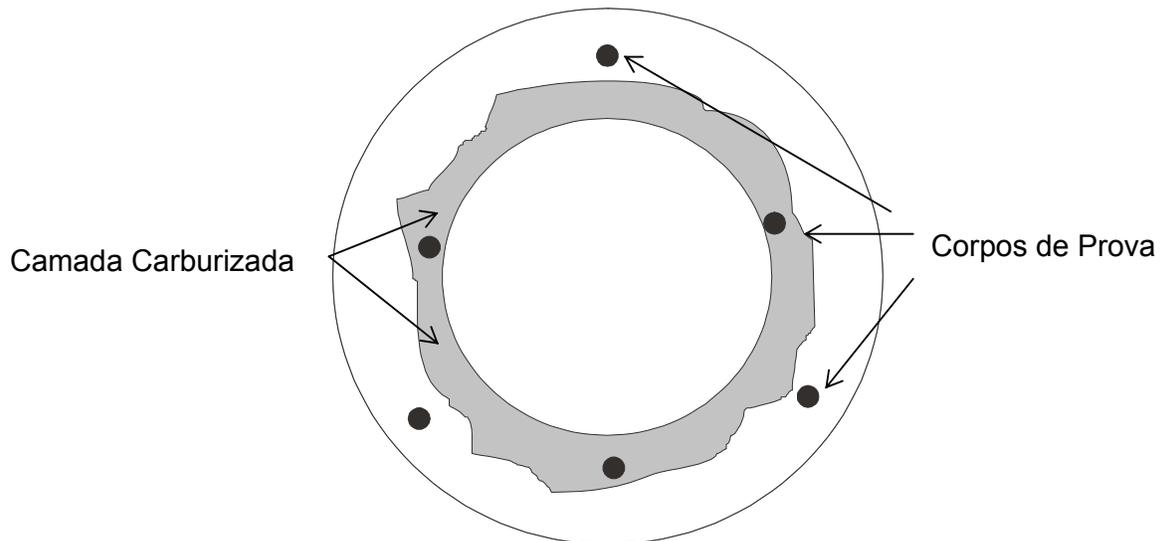


Figura 28- Localização dos corpos de prova utilizados no ensaio de dilatométrica.

5.8 – Modelamento das Tensões Térmicas Geradas nas Paradas de Decoking

Após a obtenção dos coeficientes de dilatação do material da região da camada carburizada e da liga HP40 e HPX, obtidos na dilatométrica, foi realizado um modelamento, através de elementos finitos, das tensões térmicas geradas nas paradas de decoking. Através dessas tensões é possível determinar se irá ou não ocorrer a ruptura do material, com a devida tensão gerada na parada. Este modelamento foi realizado com espessuras de camada carburizada de correspondente a 1 mm, 2 mm, 3 mm e 4 mm e temperaturas de variando de 1050 até 600 °C e 1050 a 800 °C.

5.9 – Estimativa do Intervalo de Tempo entre as Paradas de Decoking

A estimativa do tempo entre as paradas de decoking foi determinada para as ligas HP40 e HPX, relacionando a temperatura de trabalho, o ferromagnetismo existente na superfície interna dos tubos e o fator microestrutural. A função obtida é apenas uma estimativa de tempos, e não valores absolutos. Os valores obtidos determinam situações com menores intervalos de parada, mas garante uma maior vida útil dos tubos.

Estima-se o tempo entre as paradas relacionando-se a difusão, o campo magnético induzido e uma constante microestrutural, que é obtida através de análises micrográficas⁽⁶¹⁾.

A primeira premissa relaciona o intervalo de tempo e a espessura carburizada, que possui uma relação inversa à espessura carburizada, e esta é dependente da difusão do carbono na liga, seguindo a segunda Lei de Fick.

O intervalo é dado por :

$$t_{dc} \sim \frac{1}{\sqrt{x}}$$

Onde x é a espessura média carburizada e esta é função da diferença potencial.

Da mesma maneira, o intervalo do tempo entre as paradas é inversamente proporcional a difusão, dada por

$$t_{dc} \sim \frac{1}{D}$$

Onde D é relação do coeficiente de difusão e a temperatura, dada por: $D = D_0 \cdot e^{-Q/RT}$

O tempo de uso do tubo também diminui o intervalo de tempo entre as paradas, definido então como K_m , dada por:

$$t_{dc} \sim \frac{1}{K_m}$$

Agrupando os três termos obtêm-se:

$$t_{dc} \sim \frac{1}{K_m} \cdot \frac{1}{D} \cdot \frac{1}{\sqrt{x}}$$

Como x é uma função de $V - V_0$ e $D = D_0 \cdot e^{-Q/RT}$, temos:

$$t_{dc} = \frac{1}{K_m} \frac{e^{\left(\frac{Q}{R.T}\right)}}{D_0 \cdot \sqrt{(V - V_0)}} \quad [5]$$

Onde:

t_{dc} = Intervalo de tempo entre as paradas de decoking;

D_0 : é o coeficiente de difusão, que para o fenômeno de difusão do carbono na liga Fe-Cr-Ni vale $1.10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$;

Q : energia de ativação;

V : Potencial oriundo do campo magnético produzido pelo ferromagnetismo existente na superfície interna;

V_o : Potencial oriundo do campo magnético obtido na parada anterior (caso seja a primeira parada, o valor de $V_o = 0$)

K_m : Constante microestrutural.

Os valores da constante microestrutural relacionam-se com o tempo de uso da liga e a temperatura de uso da mesma. Quanto maior for o tempo e a temperatura, maior será o valor de K_m . Este valor de K_m indica o grau de degradação microestrutural que a liga sofre com a carburização.

6-RESULTADOS

6.1 – Caracterização do Tubo HP40 sem Uso

6.1.1 – Caracterização em Microscopia Óptica do Tubo HP40 Sem Uso

O material consiste de matriz austenítica estabilizada pela presença de Ni em teores elevados, com textura dendrítica e precipitados de carbonetos complexos nas regiões interdendríticas. As regiões interdendríticas são caracterizadas por aspecto de eutético com os carbonetos formados descontinuamente com fase metálica associada.

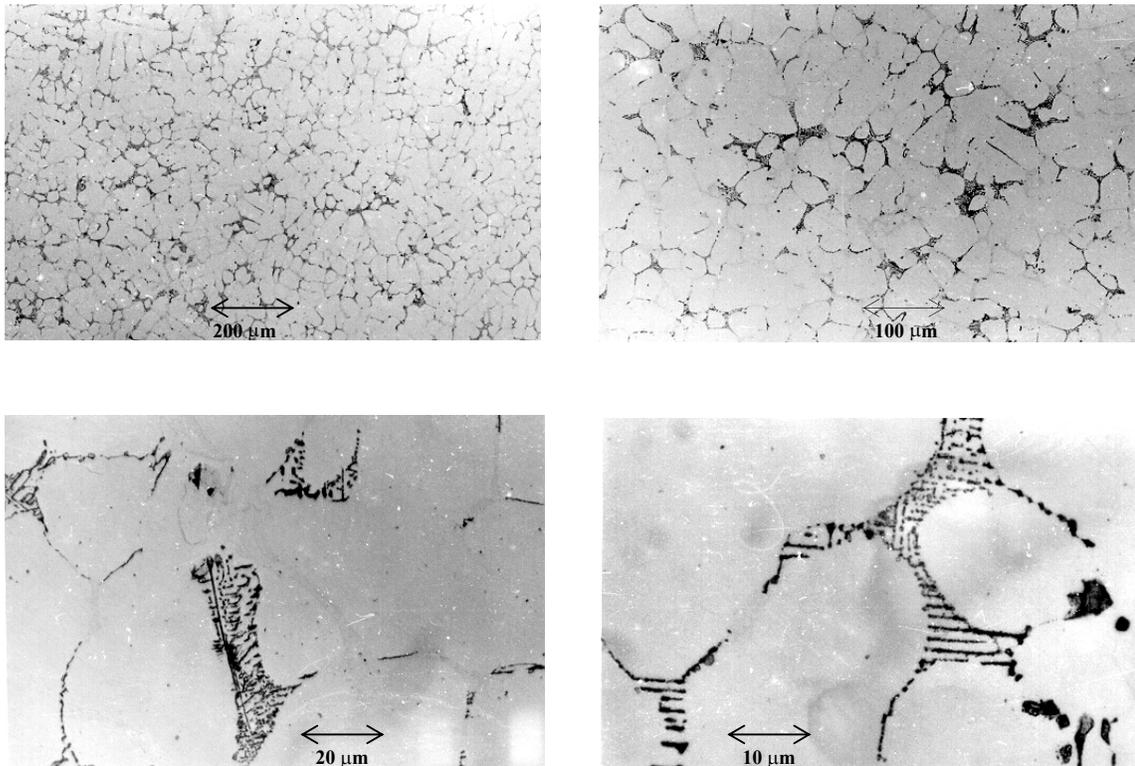


Figura 29 – Caracterização do tubo HP40 sem uso em microscopia óptica.

6.1.2 – Caracterização em Microscopia Eletrônica de Varredura do Tubo HP40 Sem Uso

6.1.2.1 – Geral

A matriz apresenta uma estrutura de precipitados interdendríticos.

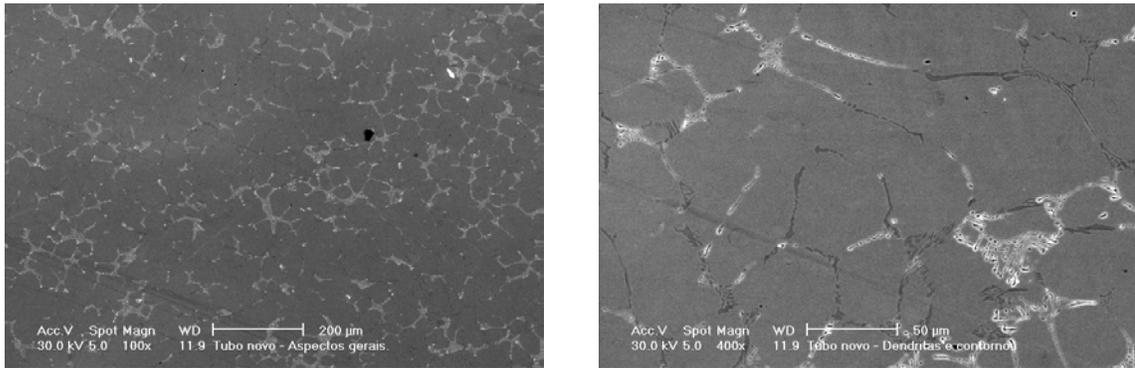


Figura 30 – Caracterização do tubo como recebido em microscopia eletrônica de varredura.

6.1.2.2 – Precipitados

Caracterização dos precipitados interdendríticos. Presença de precipitados de tonalidade escura caracterizada como carbonetos ricos em Cr e precipitados claros predominantemente de Nb.

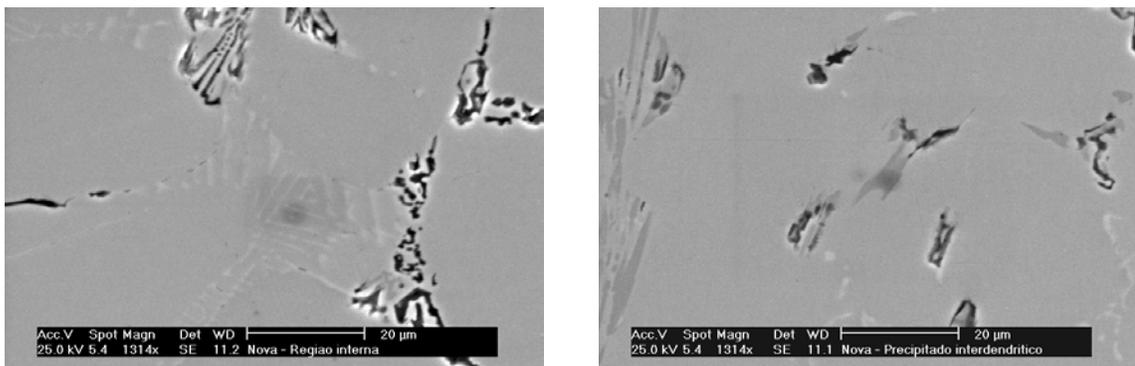


Figura 31 – Caracterização dos precipitados interdendríticos da liga HP40 sem uso

6.1.3 –Caracterização Química via Microsonda do Tubo HP40 Sem Uso

A matriz apresenta elementos ricos em cromo e níquel, sendo que os precipitados interdendríticos são, em sua maioria, ricos em cromo.

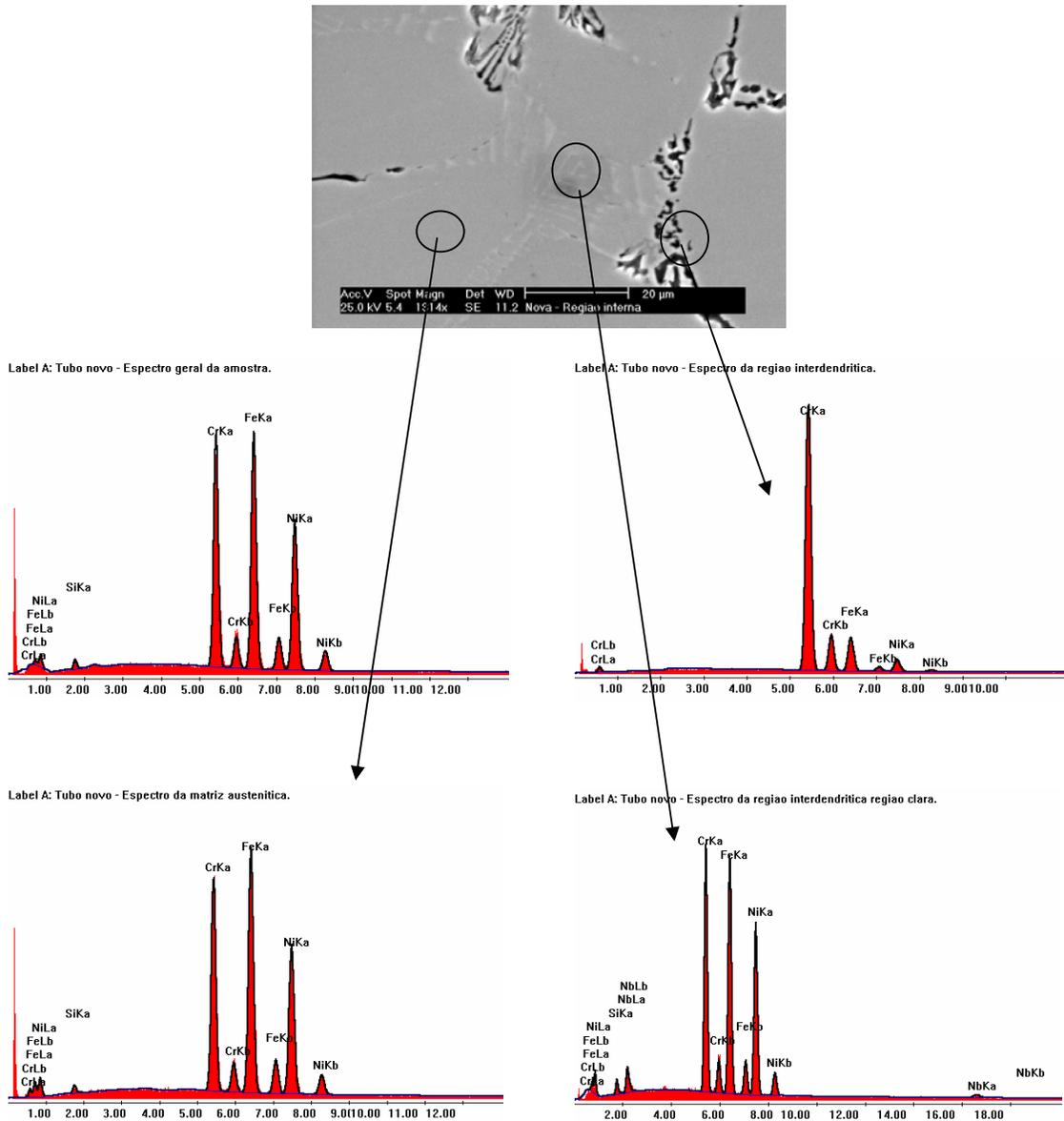
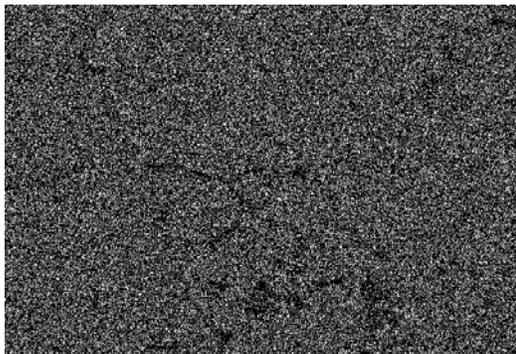
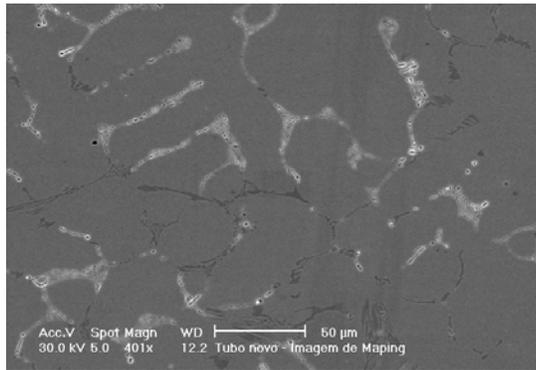


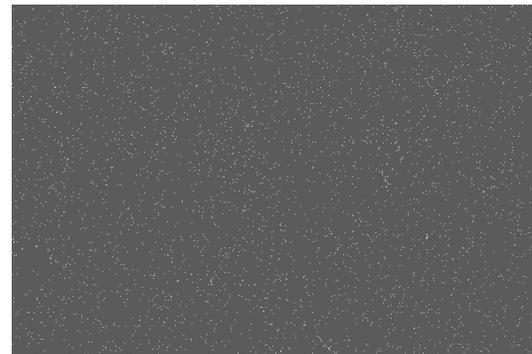
Figura 32 – Caracterização qualitativa dos elementos presentes nas diferentes regiões do tubo.

6.1.4- Mapeamento de Elementos do Tubo HP40 Sem Uso

O níquel apresentou-se disperso na matriz, enquanto o cromo apresentou-se disperso tanto na matriz quanto nos precipitados. O nióbio e o níquel apresentam-se dispersos na matriz.



Ni



Nb



Cr



Si

Figura 33 – Mapeamento de concentração de Ni, Cr, Nb e Si.

6.2- Caracterização do Tubo HP40 com 20.000 Horas de Operação

6.2.1 – Região Interna do Tubo HP40 com 20.000 Horas de Operação

O material consiste de matriz austenítica estabilizada pela presença de Ni em teores elevados. Nas regiões interdendríticas observa-se a formação de carbonetos de Cr e segregações ricas em Nb. Próxima a superfície interna observa-se uma região praticamente livre de carbonetos, sendo que o Cr desta região é difundido para a superfície para a formação de camada passiva densa.

6.2.1.1 – Caracterização em Microscopia Óptica na Região Interna do Tubo com 20.000 horas de Operação

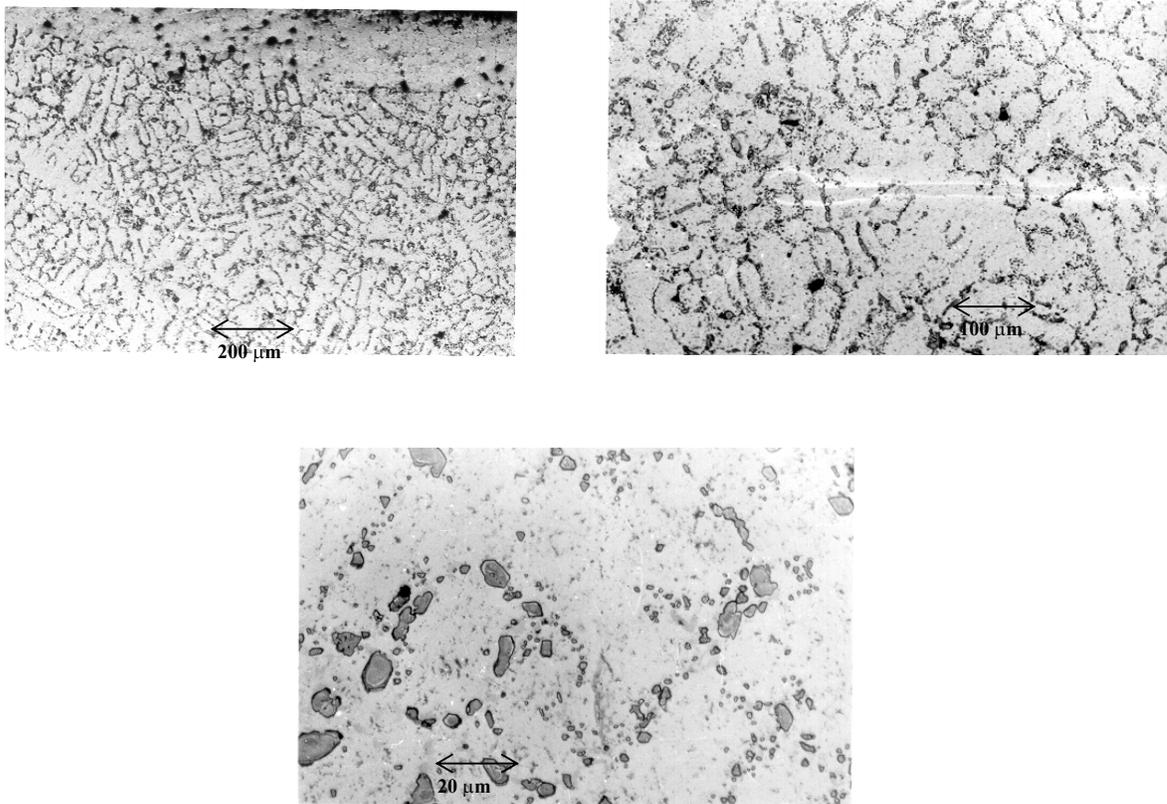


Figura 34 – Caracterização do tubo com 20.000 horas de trabalho na região interna em microscopia óptica

6.2.1.2 – Caracterização em Microscopia Eletrônica de Varredura na Região Interna do Tubo com 20.000 horas de Operação

Os precipitados na superfície interna surgiram após uma zona de transição, devido a inexistência de cromo nesta região.

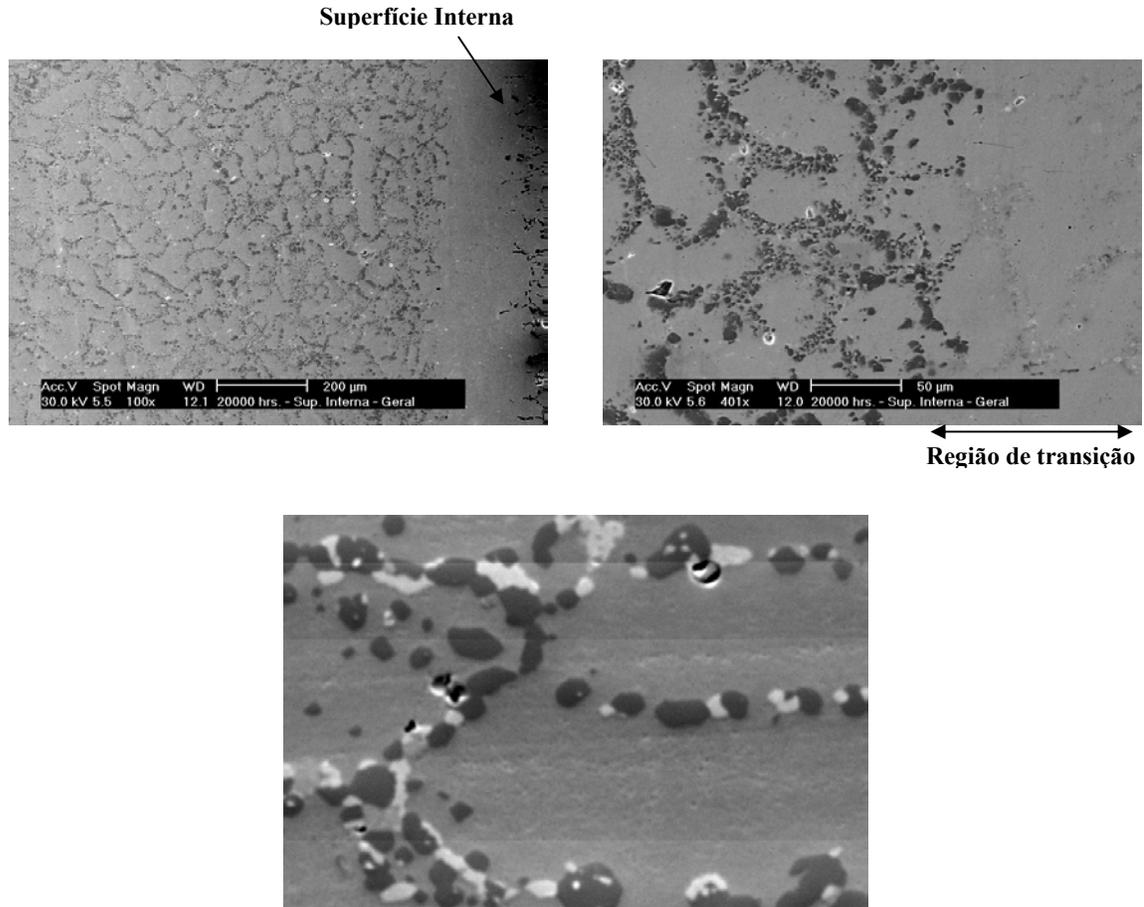


Figura 35– Caracterização do tubo com 20.000 horas de trabalho na região interna do tubo em microscopia eletrônica de varredura

6.2.1.3 – Caracterização Química via Microsonda na Região Interna do Tubo com 20.000 horas de Operação

A composição química na região de transição apresentou uma menor quantidade de cromo, em virtude da difusão do cromo para a superfície, para a formação da camada de oxido de cromo,

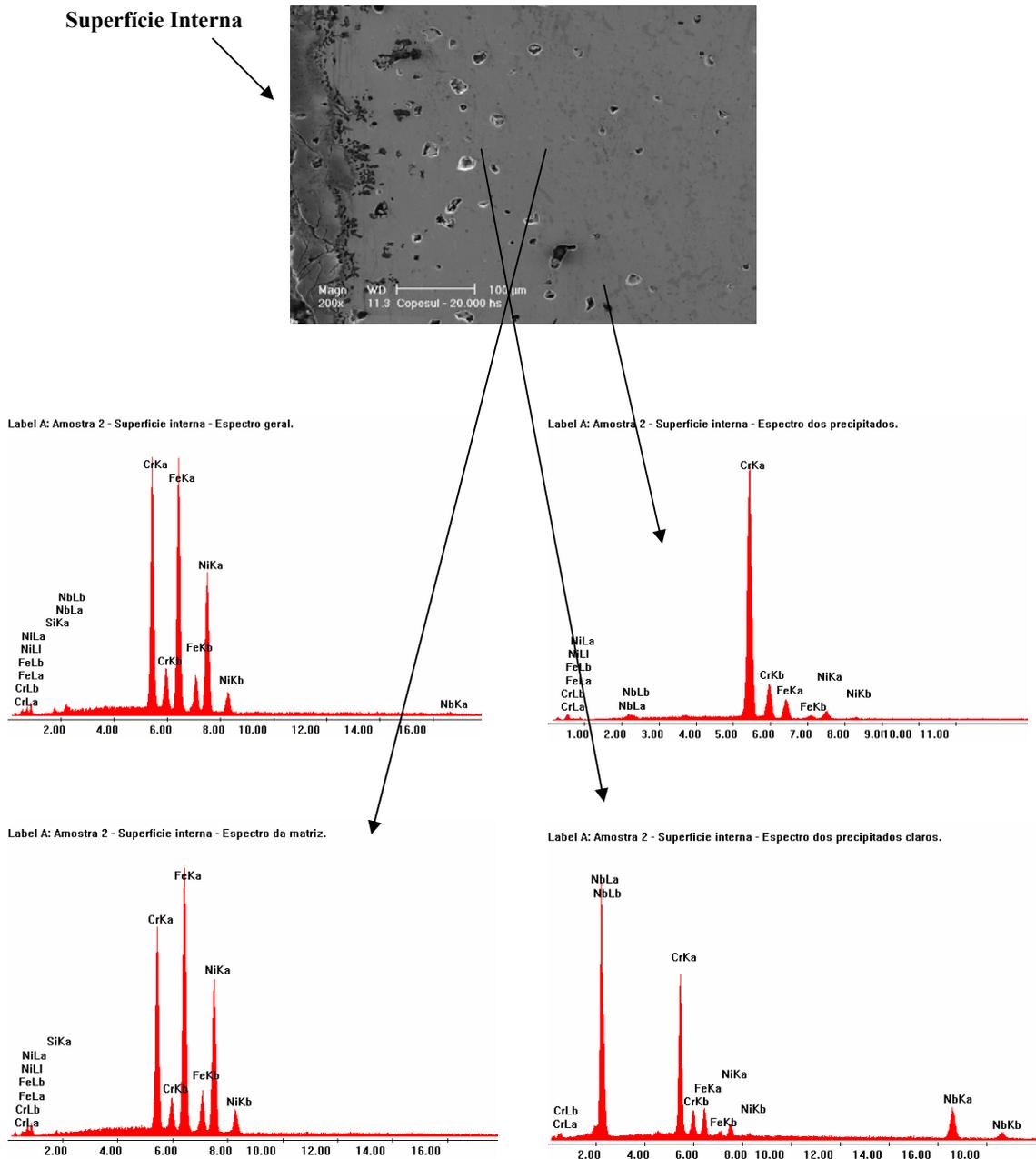


Figura 36 – Caracterização qualitativa dos elementos presentes nas diferentes regiões do tubo.

6.2.1.4 –Mapeamento de Elementos do Tubo na Região Interna com 20.000 horas de Operação

Os precipitados formados devido a carburização são, na sua maioria de cromo, como pode ser notado no mapeamento do cromo. O níquel continua disperso na matriz, juntamente com o silício. O nióbio também se apresentou junto aos precipitados, e não mais disperso na matriz, em relação à liga não ensaiada.

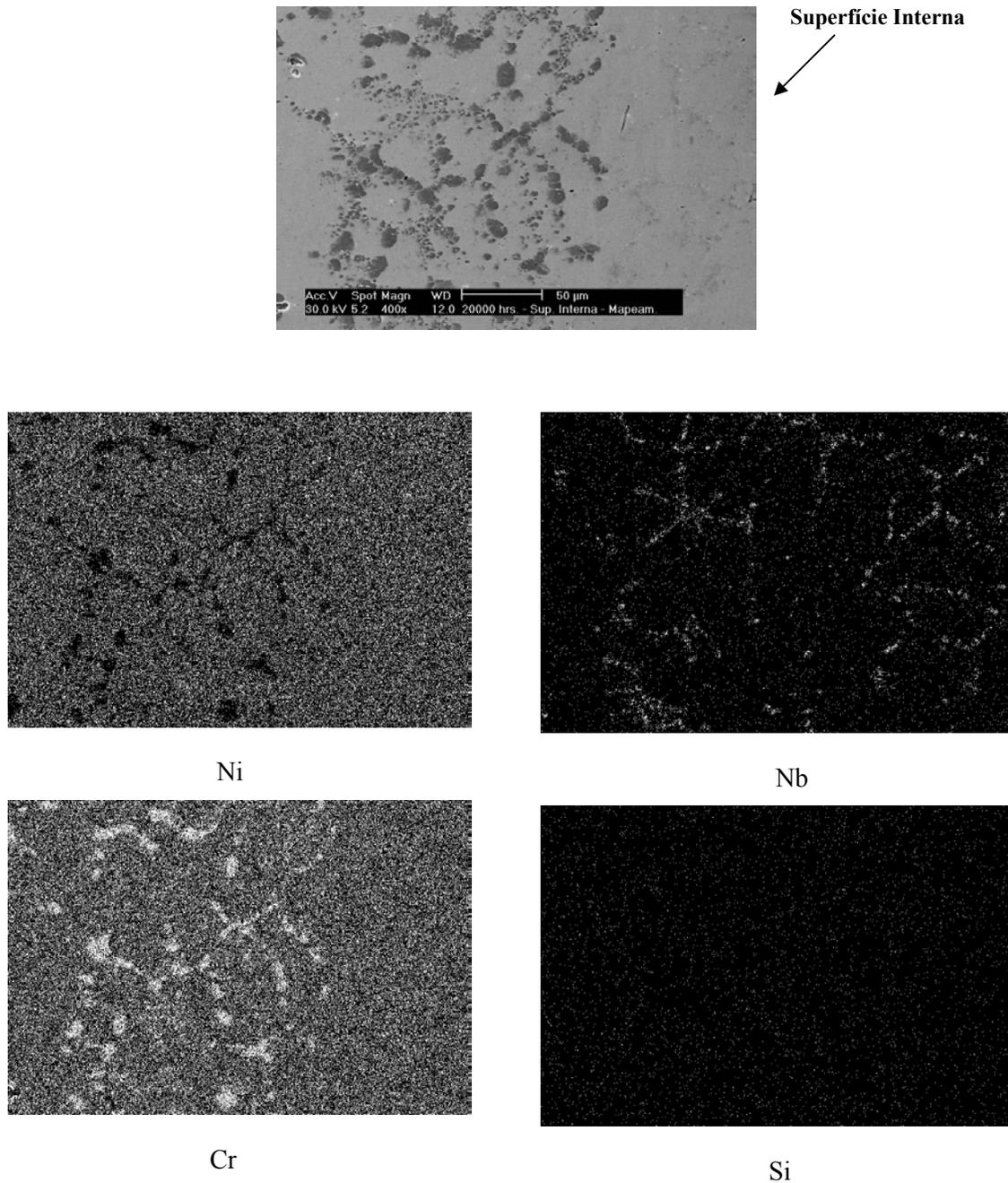


Figura 37 – Mapeamento dos elementos na superfície interna do tubo

6.2.2 – Região a Meia Espessura do Tubo do Tubo com 20.000 horas de Operação

6.2.2.1 – Caracterização em Microscopia Óptica na Região de Meia Espessura do Tubo com 20.000 horas de Operação

O material consiste de matriz austenítica estabilizada pela presença de Ni em teores elevados. Forte formação de carbonetos interdendríticos caracterizados pela presença de Cr e Nb

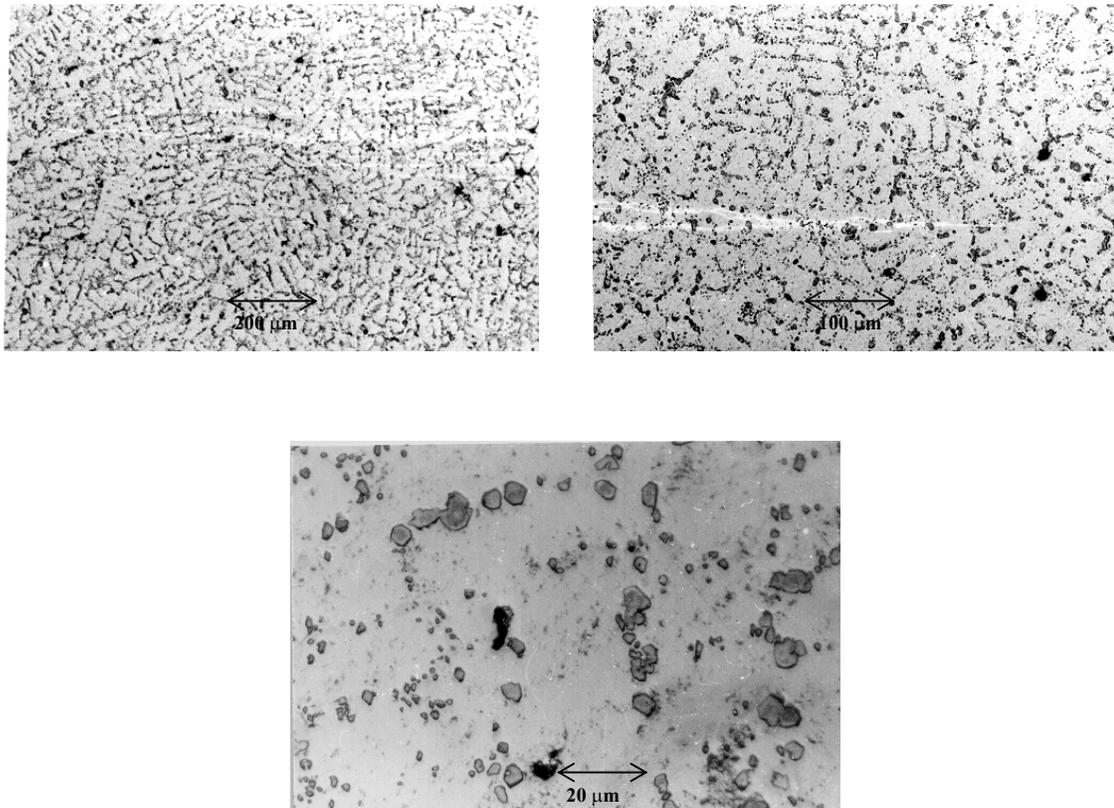


Figura 38 – Caracterização do tubo com 20000 horas de trabalho na região de meia espessura em microscopia óptica.

6.2.2.2 – Caracterização em Microscopia Eletrônica de Varredura na Região de Meia Espessura do Tubo com 20.000 horas de Uso

Caracterização do tubo com 20000 horas em meia espessura. Nesta região, os precipitados apresentam-se distribuídos uniformemente, sem uma região de transição.

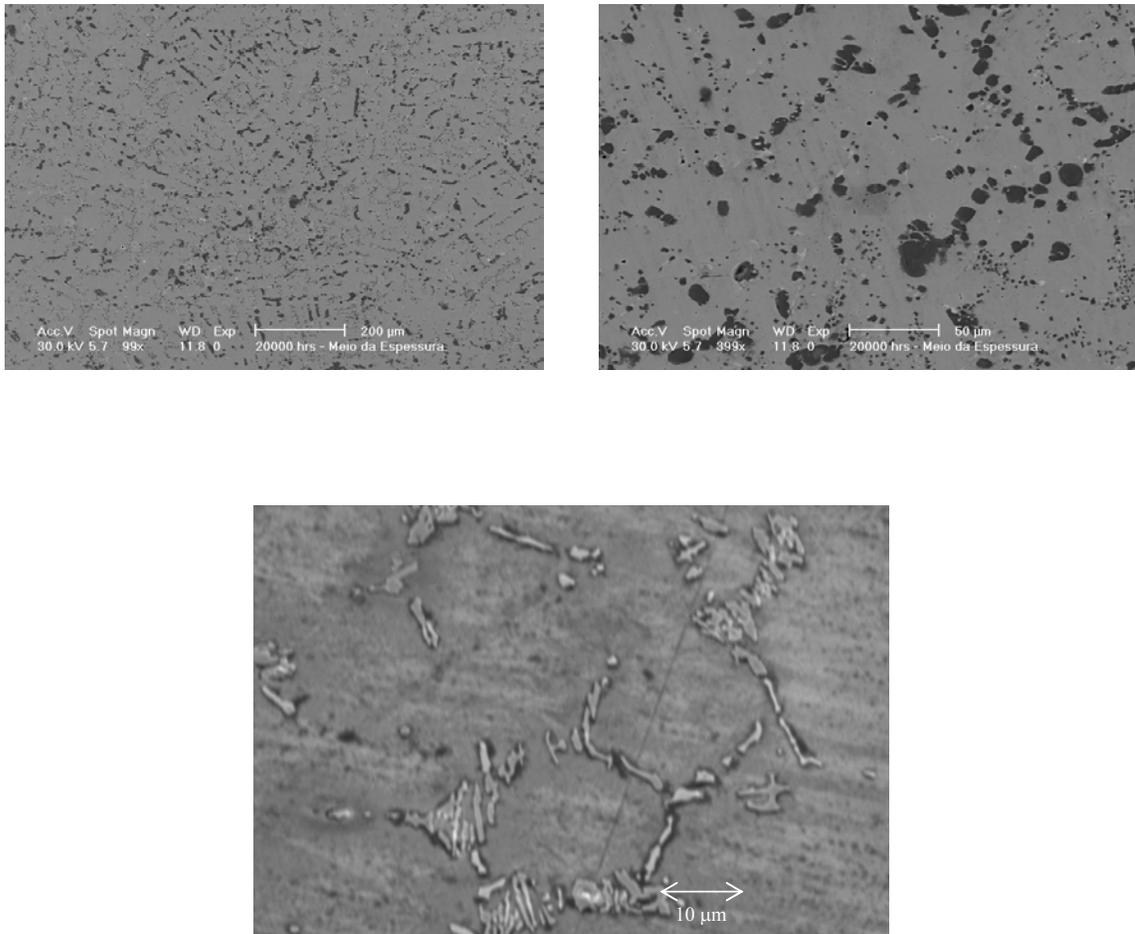


Figura 39 – Caracterização do tubo com 20000 horas em meia espessura em microscopia eletrônica de varredura.

6.2.2.3 – Caracterização Química via Microsonda na Região de Meia Espessura do Tubo com 20.000 horas de Uso

Na região de meia espessura do tubo, os precipitados apresentaram, em sua maioria, ricos em cromo. Nesta região também foram encontrados precipitados ricos em nióbio.

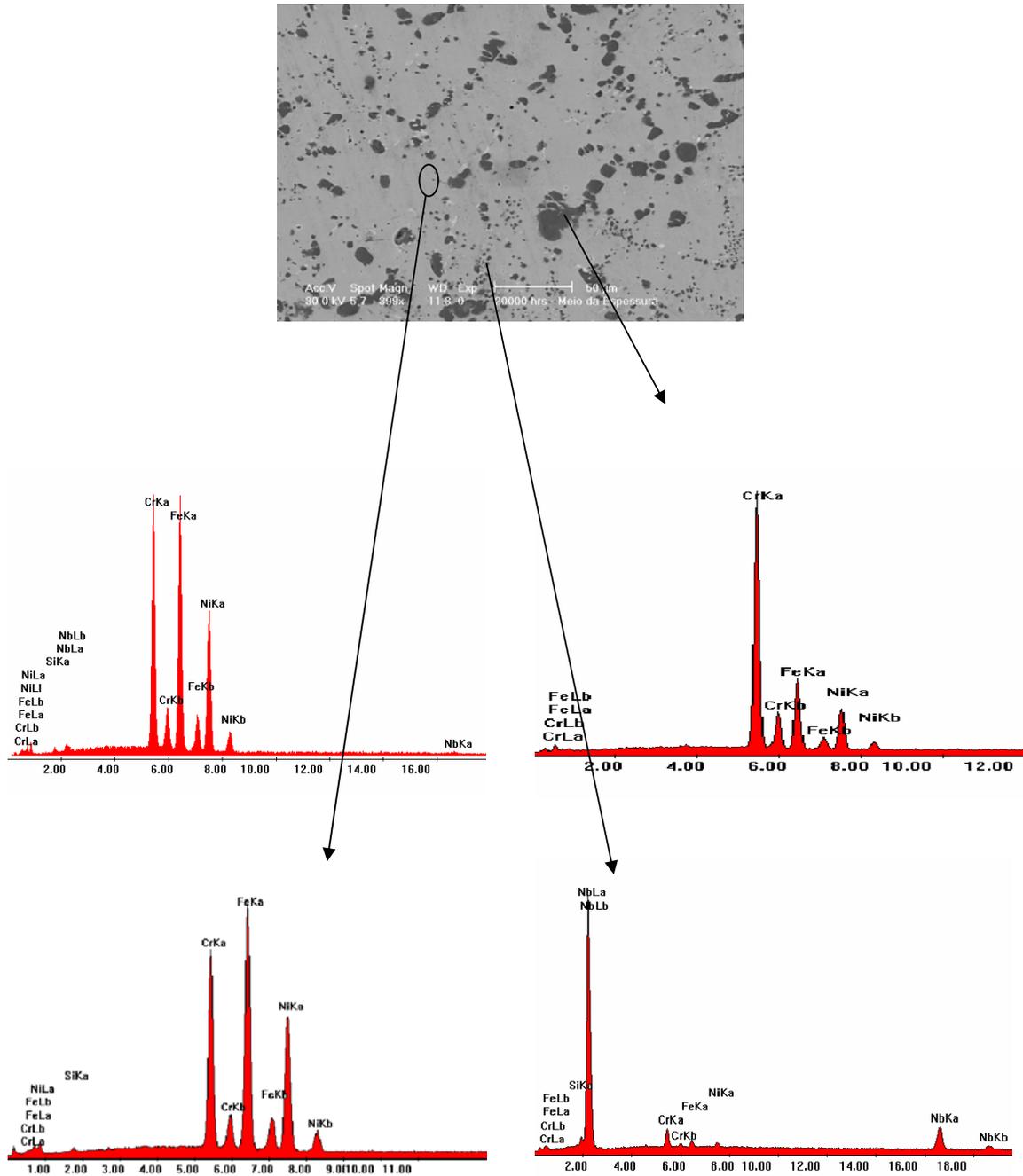
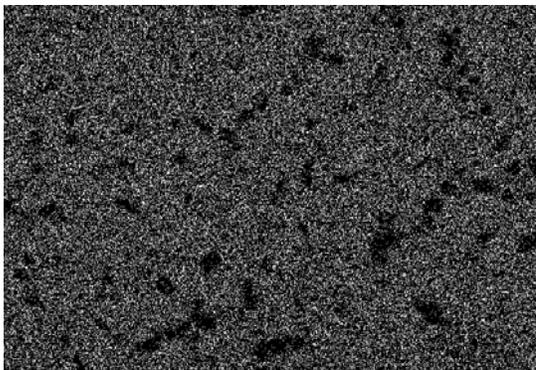
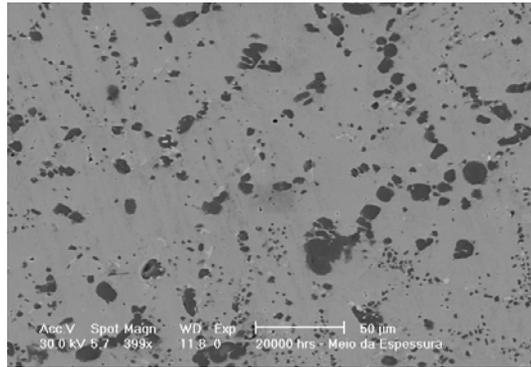


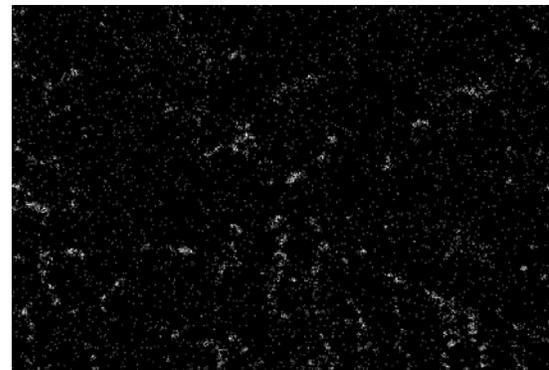
Figura 40 – Caracterização qualitativa dos elementos presentes nas diferentes regiões do tubo

6.2.2.4 –Mapeamento de Elementos do Tubo com 20.000 horas de Uso na Região de Meia Espessura

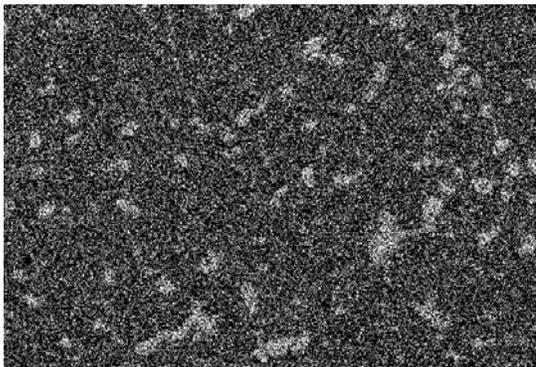
O cromo concentrou-se nesta região tanto na matriz quanto nos precipitados. Já o nióbio, concentrou-se apenas nos precipitados. O silício e o níquel apresentaram-se dispersos na matriz.



Ni



Nb



Cr



Si

Figura 41 – Mapeamento dos elementos a meia espessura do tubo.

6.2.3 – Região Externa do Tubo Usado 20.000 horas

6.2.3.1 – Caracterização em Microscopia Óptica na Região Externa do Tubo Usado 20.000 horas

O material consiste de matriz austenítica estabilizada pela presença de Ni em teores elevados. Presença de carbonetos interdendríticos de Cr e Nb e região degradada na superfície externa.

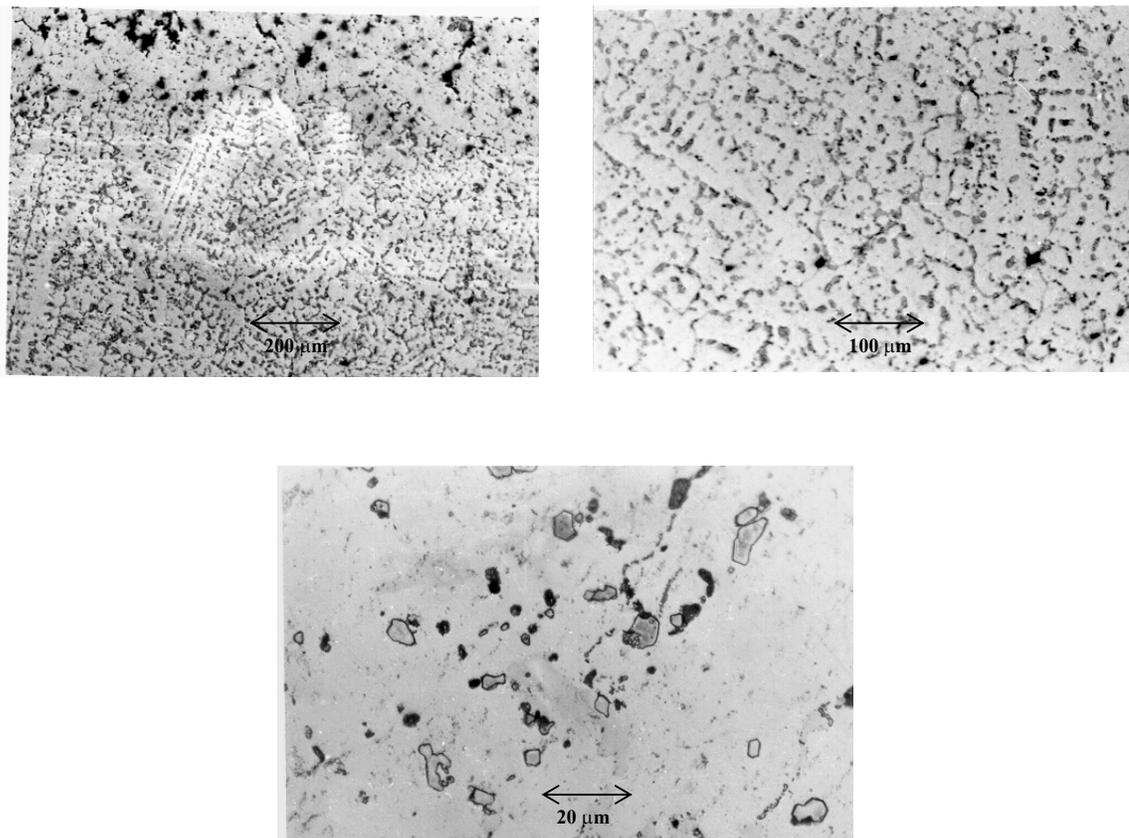


Figura 42 – Caracterização do tubo com 20000 horas de trabalho na região externa em microscopia óptica

6.2.3.2 – Caracterização em Microscopia Eletrônica de Varredura na Região Externa do Tubo com 20.000 horas de Uso

Na região externa do tubo com 20000 horas, os precipitados apresentam-se menos dispersos quando comparados com a região à meia espessura do tubo.

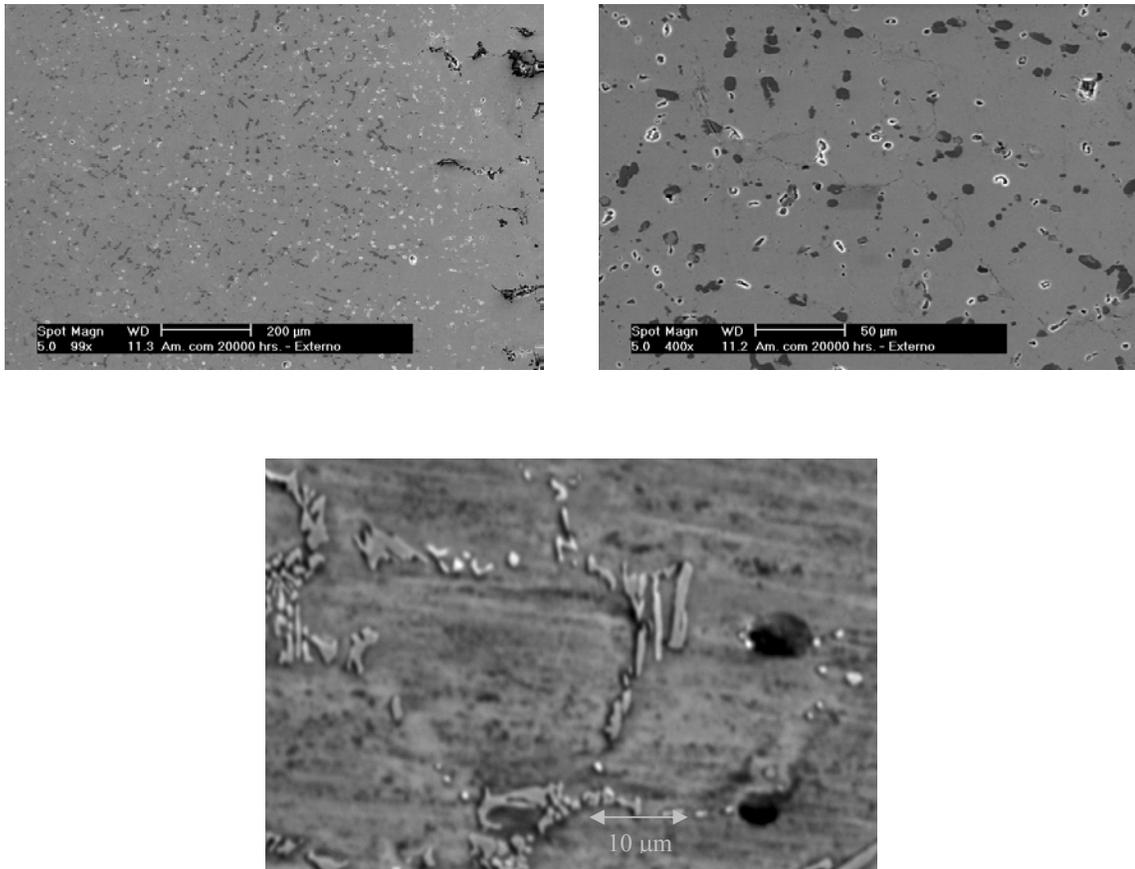


Figura 43 – Caracterização do tubo com 20000 horas na região externa em microscopia eletrônica de varredura

6.2.3.3 – Caracterização Química via Microsonda na Região Externa do Tubo com 20.000 horas de Uso

Nesta região encontrou-se precipitados oriundos do processo de fabricação, com teores de cromo e níquel, e precipitados oriundos da carburização, ricos em cromo.

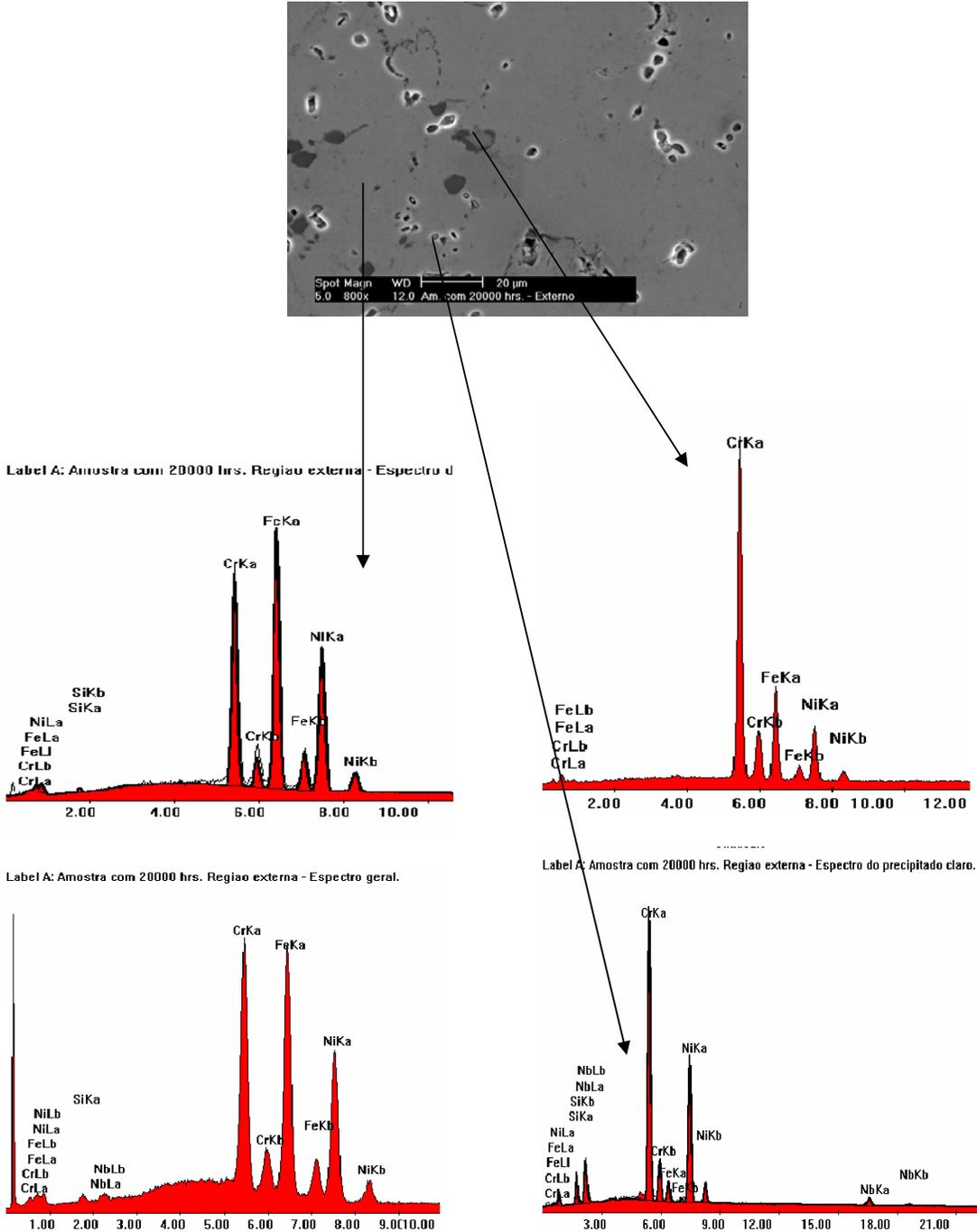
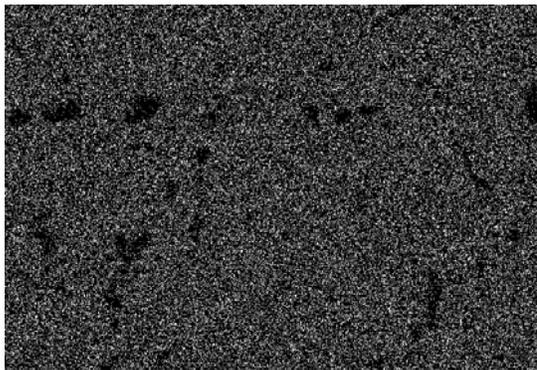
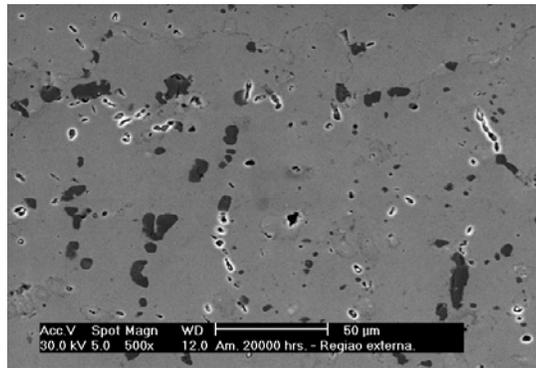


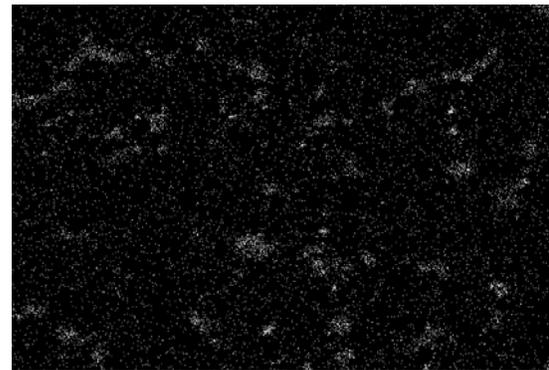
Figura 44 – Caracterização qualitativa dos elementos presentes nas diferentes regiões do tubo

6.2.3.4 –Mapeamento de Elementos Microsonda na Região Externa do Tubo com 20.000 horas de Uso

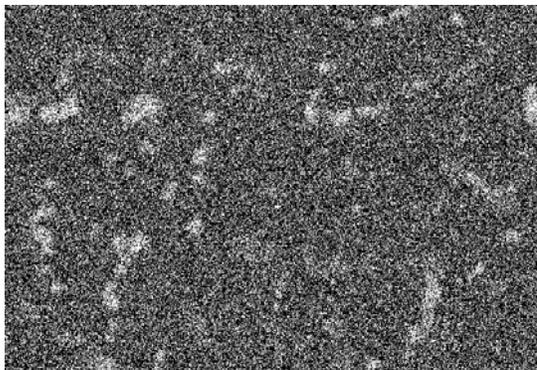
Na região externa, o níquel aparece disperso na matriz, enquanto o cromo e o nióbio aparecem nas regiões interdendríticas formando carbonetos. O silício, como o níquel, aparece disperso



Ni



Nb



Cr



Si

Figura 45 – Mapeamento dos elementos na região externa do tubo.

6.3- Caracterização do Tubo HP40 com 37.000 Horas de Operação

6.3.1 – Região Interna do Tubo com 37.000 horas de Uso

6.3.1.1 – Caracterização em Microscopia Óptica na Região Interna do Tubo com 37.000 horas de Uso

O material consiste de matriz austenítica estabilizada pela presença de Ni em teores elevados. As regiões interdendríticas são caracterizadas pela presença de carbonetos precipitados de forma mais contínua em relação a amostra que operou 20000 horas. Observa-se avançado grau de degradação da superfície interna do tubo associada a uma região de menor incidência de carbonetos.

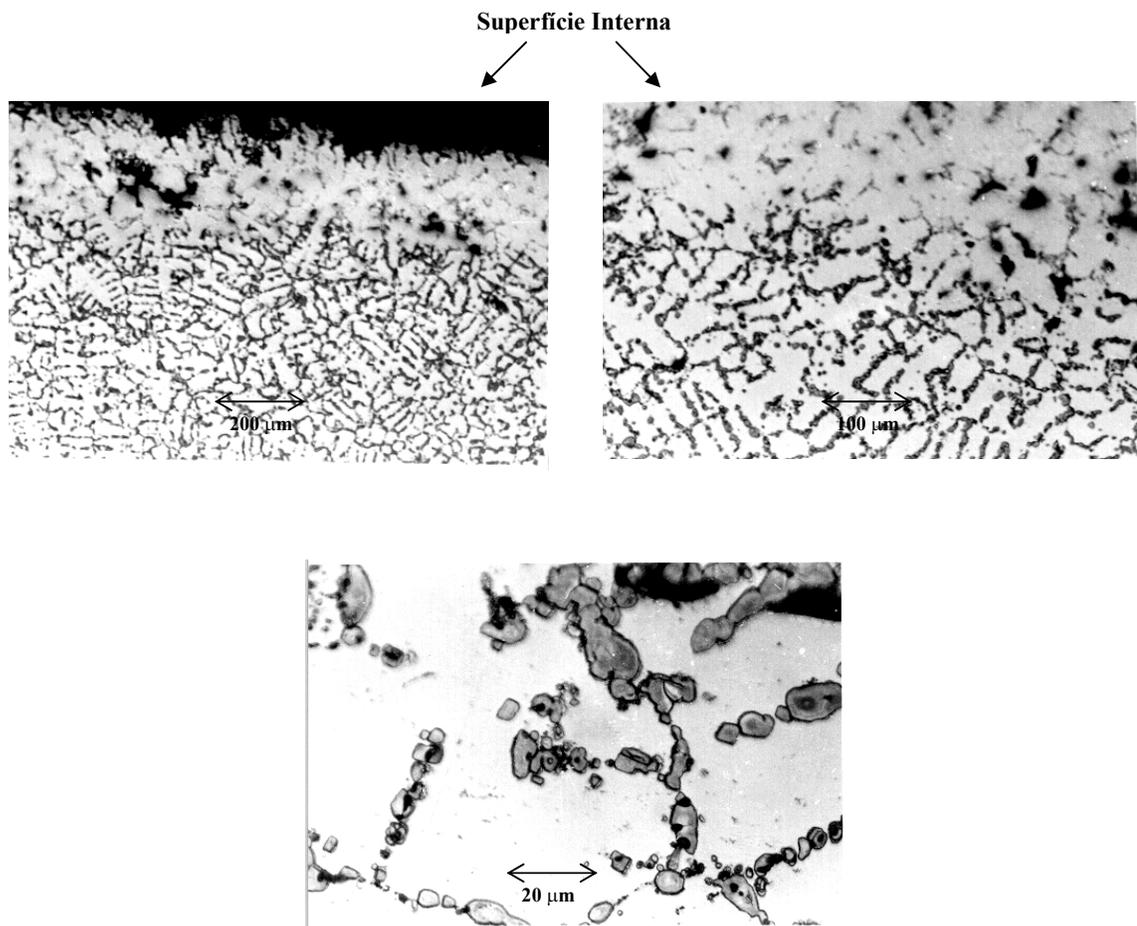


Figura 46 – Caracterização do tubo com 37.000 horas de trabalho em microscopia óptica

6.3.1.2 – Caracterização em Microscopia Eletrônica de Varredura na Região Interna do Tubo com 37.000 horas de Uso

Na região da superfície interna do tubo com 37.000 horas de trabalho, a região de transição não apresentou precipitados ricos em cromo, devido a difusão do mesmo para a superfície, para a formação da camada de óxido protetora.

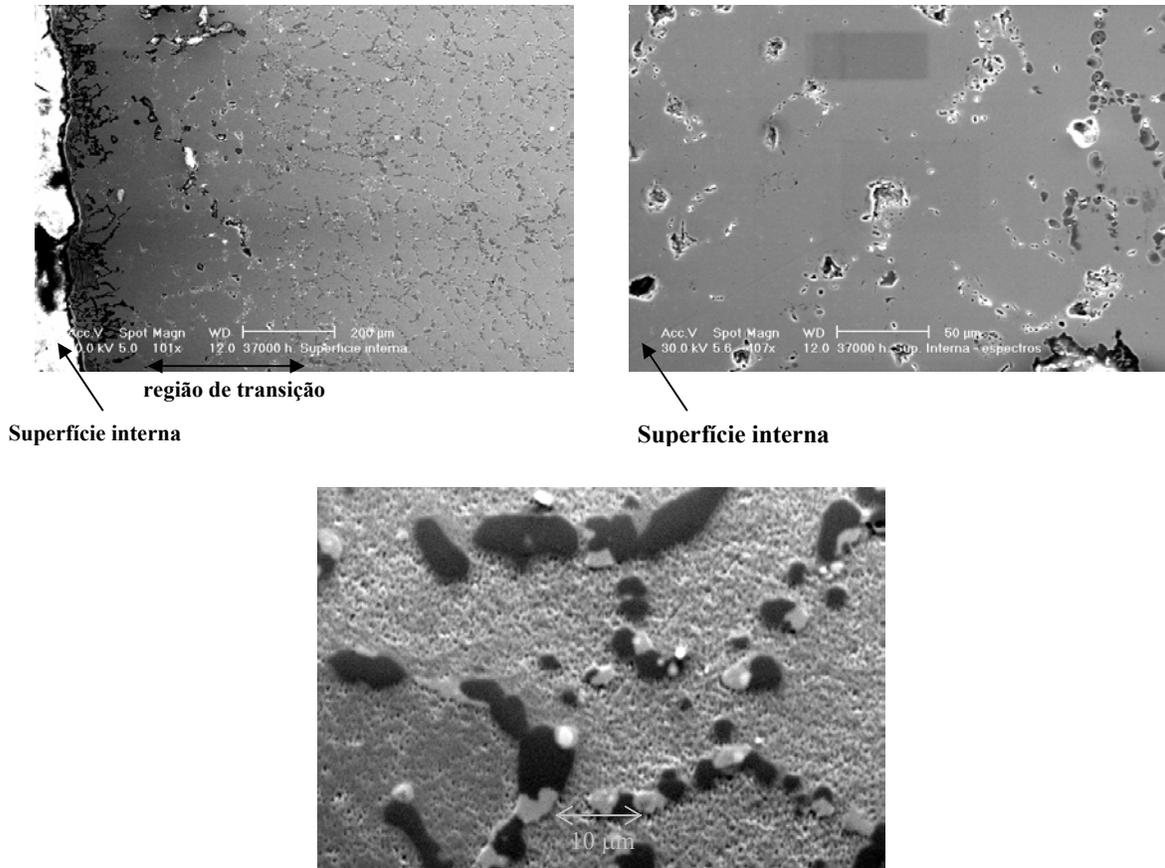


Figura 47 – Caracterização do tubo com 37.000 horas de trabalho em microscopia eletrônica de varredura

6.3.1.3 – Caracterização Química via Microsonda na Região Interna do Tubo com 37.000 horas de Uso

Os precipitados encontrados nesta região, em sua maioria, são oriundos do processo de fabricação, e não da carburização.

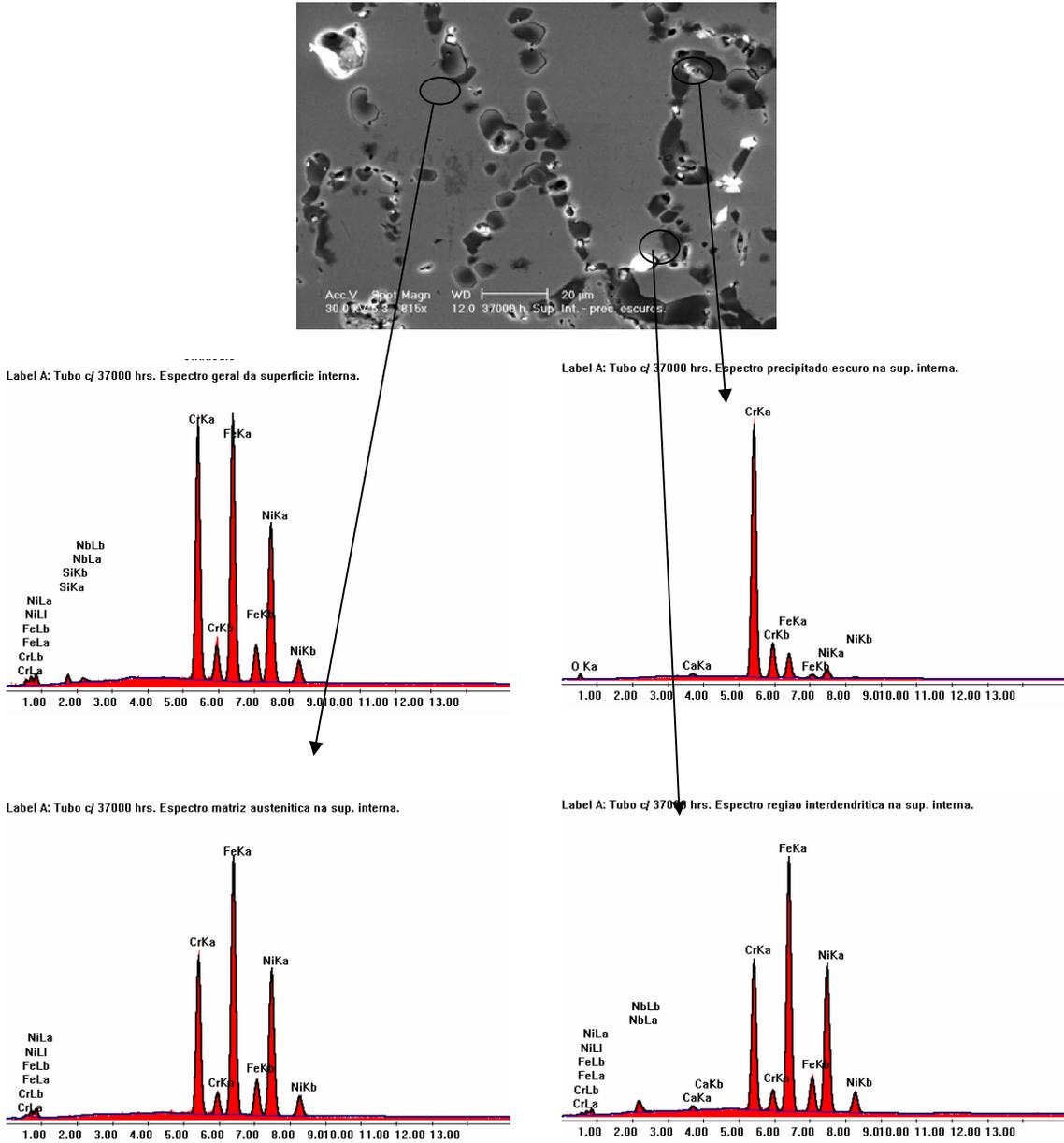
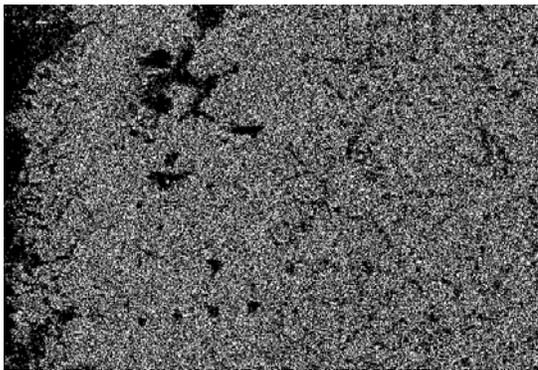
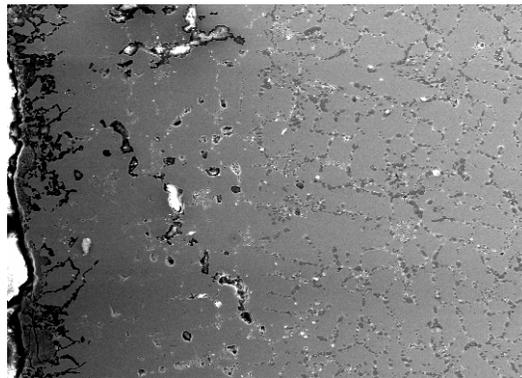


Figura 48 – Caracterização qualitativa dos elementos presentes nas diferentes regiões do tubo com 37000 horas de operação

6.3.1.4 –Mapeamento de Elementos na Região Interna do Tubo com 37.000 horas de Uso

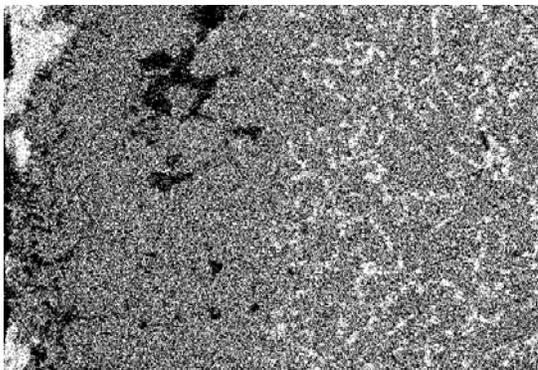
O mapeamento mostra bem a região de transição, região esta onde o cromo aparece na composição dos precipitados. O níquel e o nióbio aparecem dispersos e o silício, nesta amostra, cumpriu o seu papel, que é o de substituir o cromo na formação da película de oxido protetora.



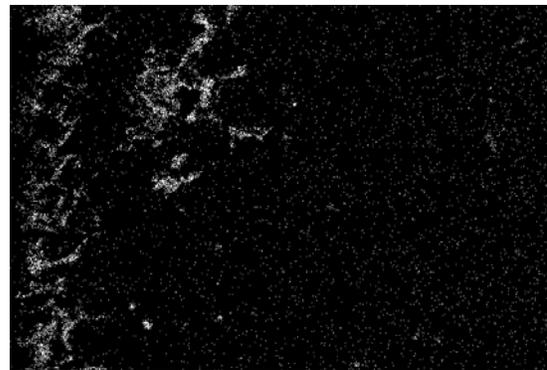
Ni



Nb



Cr



Si

Figura 49 – Mapeamento dos elementos na região interna do tubo com 37000 horas de operação.

6.3.2 – Região a Meia Espessura do Tubo Usado 37.000 horas de Uso

6.3.2.1 – Caracterização em Microscopia Óptica na Região a Meia Espessura do Tubo com 37.000 horas de Uso

O material consiste de matriz austenítica estabilizada pela presença de Ni em teores elevados. Carbonetos espessos nas regiões interdendríticas e com maior continuidade que os carbonetos observados na amostra de 20.000 horas.

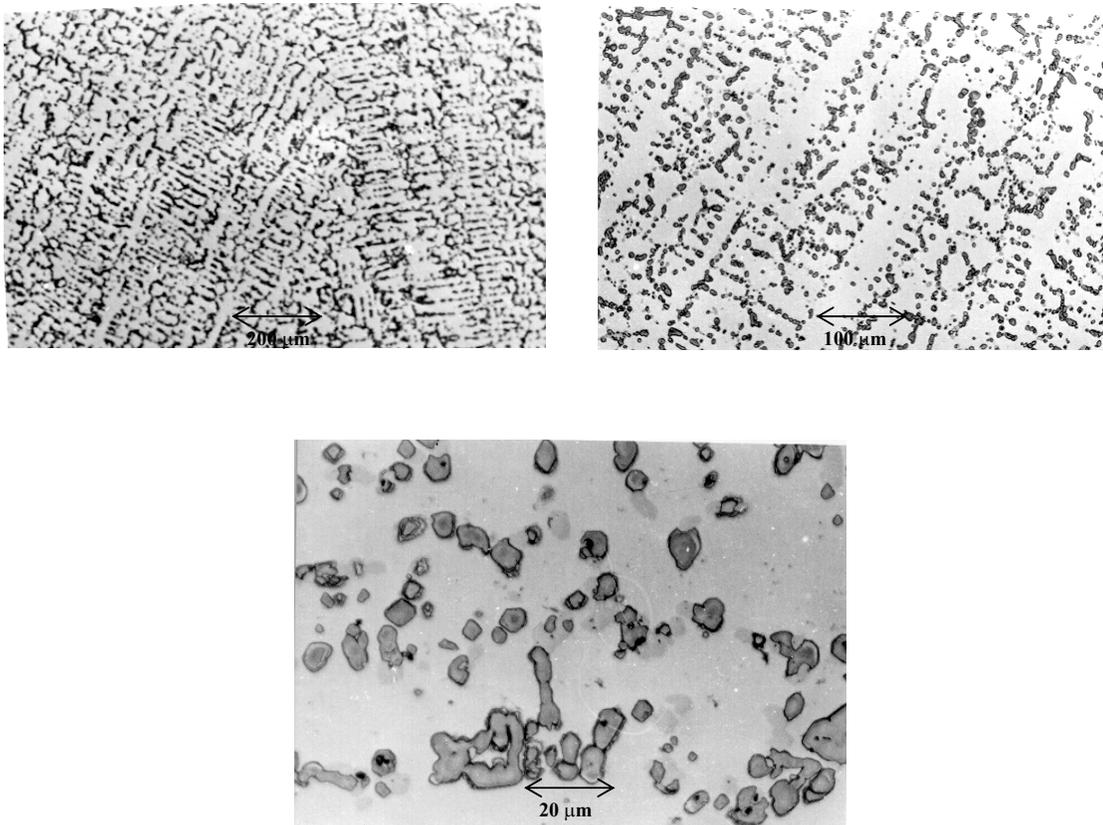


Figura 50 – Caracterização do tubo com 37.000 horas de trabalho em meia espessura em microscopia óptica.

6.3.2.2 – Caracterização em Microscopia Eletrônica de Varredura na Região a Meia Espessura do Tubo com 37.000 horas de Uso

Os precipitados identificados na região à meia espessura do tubo apresentaram-se uniformemente dispersos, tanto os oriundos da carburização (precipitados de cor escura) como os do processo de fabricação(precipitados de contornos claros).

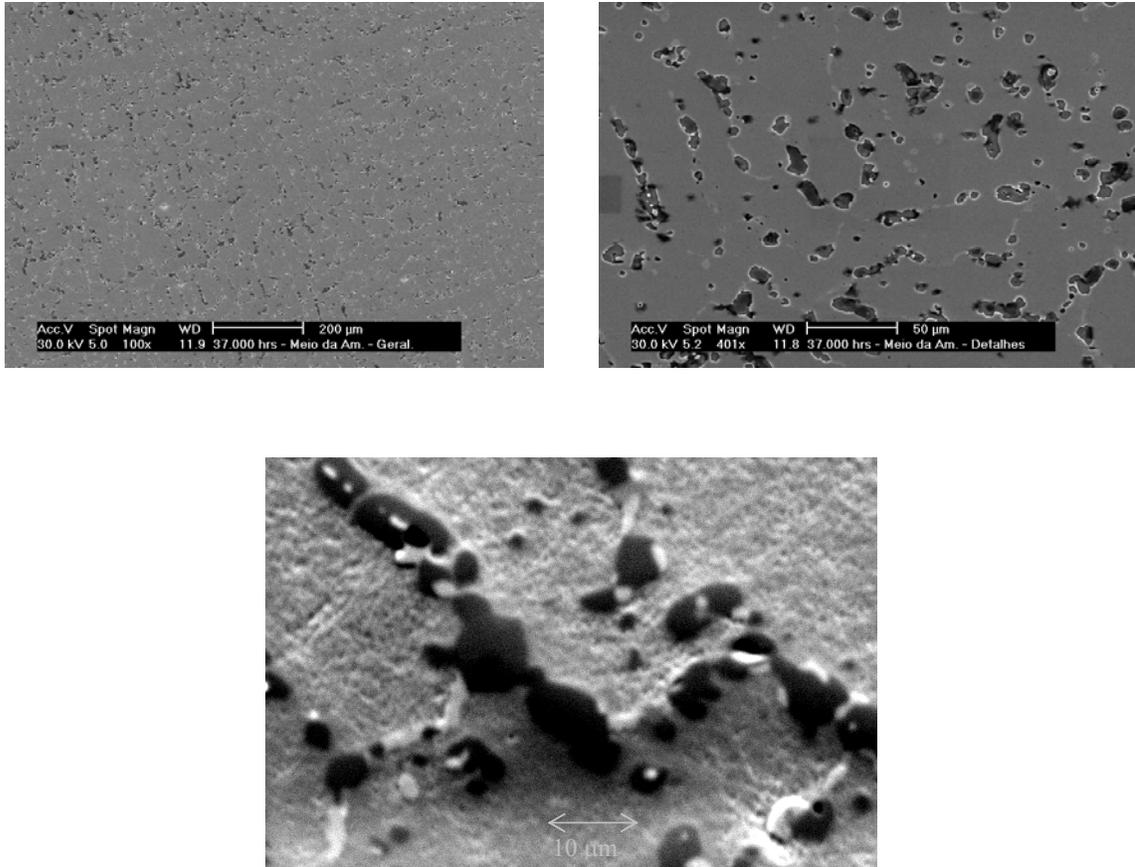


Figura 51 – Caracterização do tubo com 37000 horas em meia espessura em microscopia eletrônica de varredura.

6.2.3.3 – Caracterização Química via Microsonda na Região a Meia Espessura do Tubo com 37.000 horas de Uso

Os precipitados com segregações claras, são os oriundos do processo de fabricação, enquanto os de coloração escura, são oriundos da carburização.

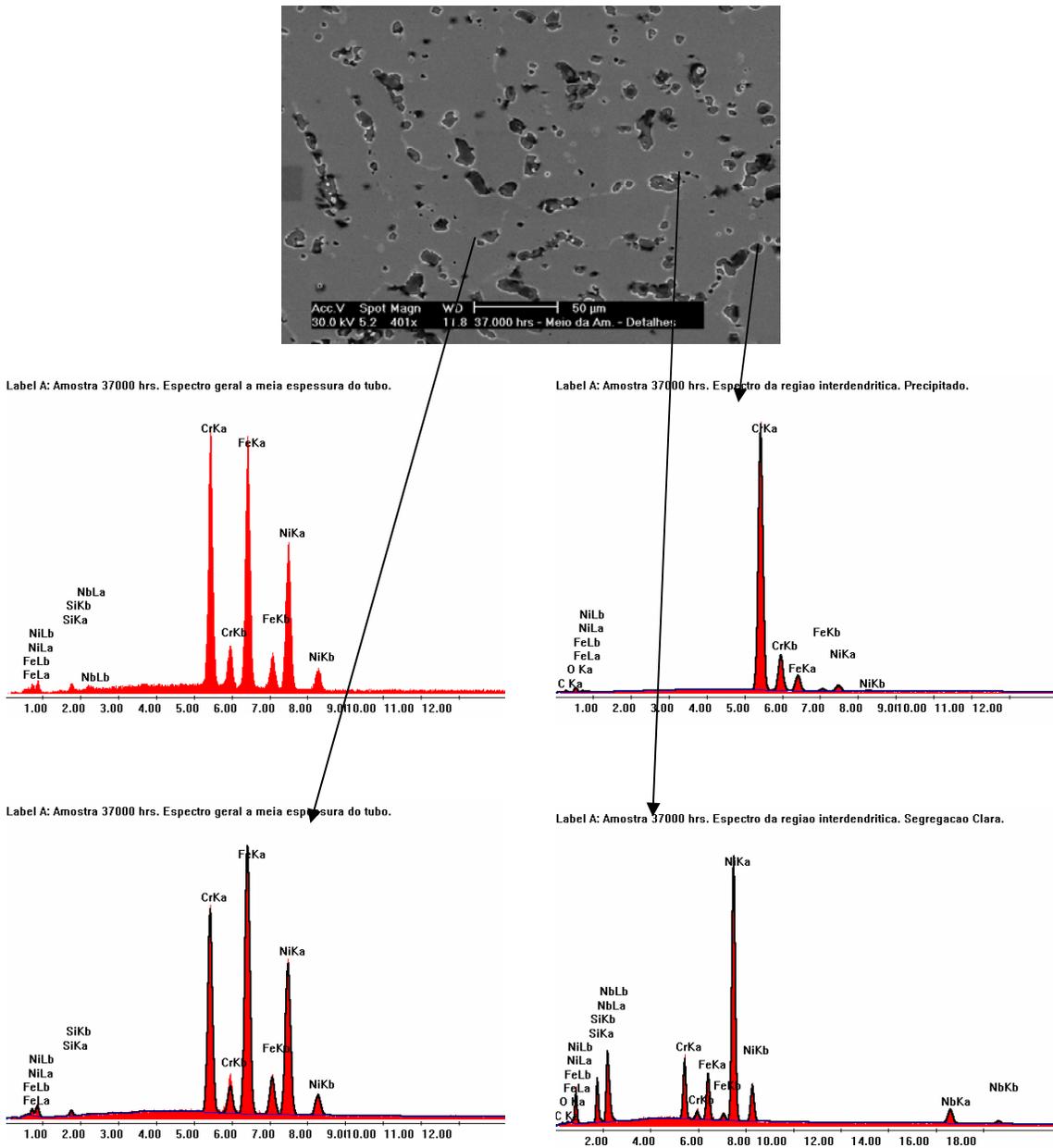
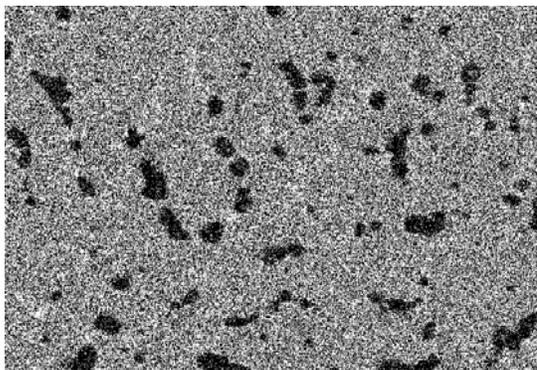
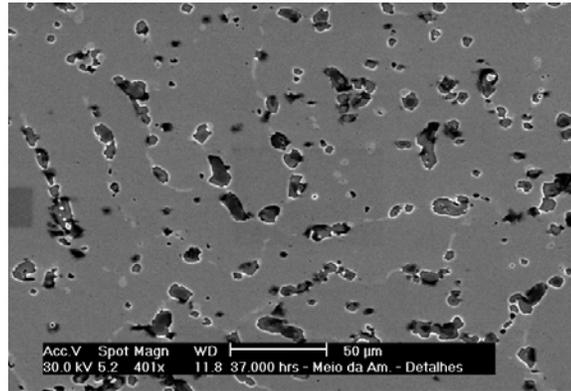


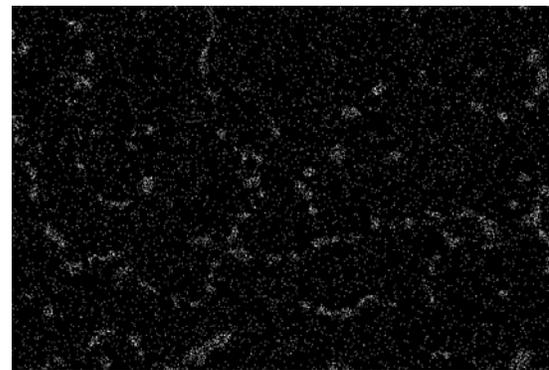
Figura 52 – Caracterização qualitativa dos elementos presentes nas diferentes regiões do tubo.

6.3.2.4 –Mapeamento de Elementos na Região a Meia Espessura do Tubo com 37.000 horas de Uso

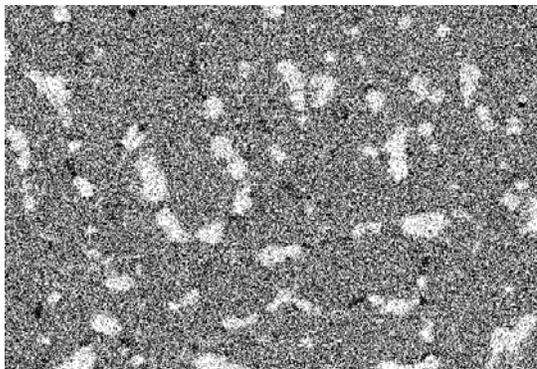
O Níquel aparece disperso na matriz, enquanto o Cr e o Nb aparecem nas regiões interdendríticas formando carbonetos. O Si aparece disperso



Ni



Nb



Cr



Si

Figura 53 – Mapeamento dos elementos na região em meia espessura do tubo com 37000 horas de operação.

6.3.3 – Região Externa do Tubo com 37.000 horas de Uso

6.3.3.1 – Caracterização em Microscopia Óptica na Região Externa do Tubo com 37.000 horas de Uso

O material consiste de matriz austenítica estabilizada pela presença de Ni em teores elevados. Carbonetos espessos nas regiões interdendríticas e com maior continuidade que os carbonetos observados na amostra de 20000 horas.

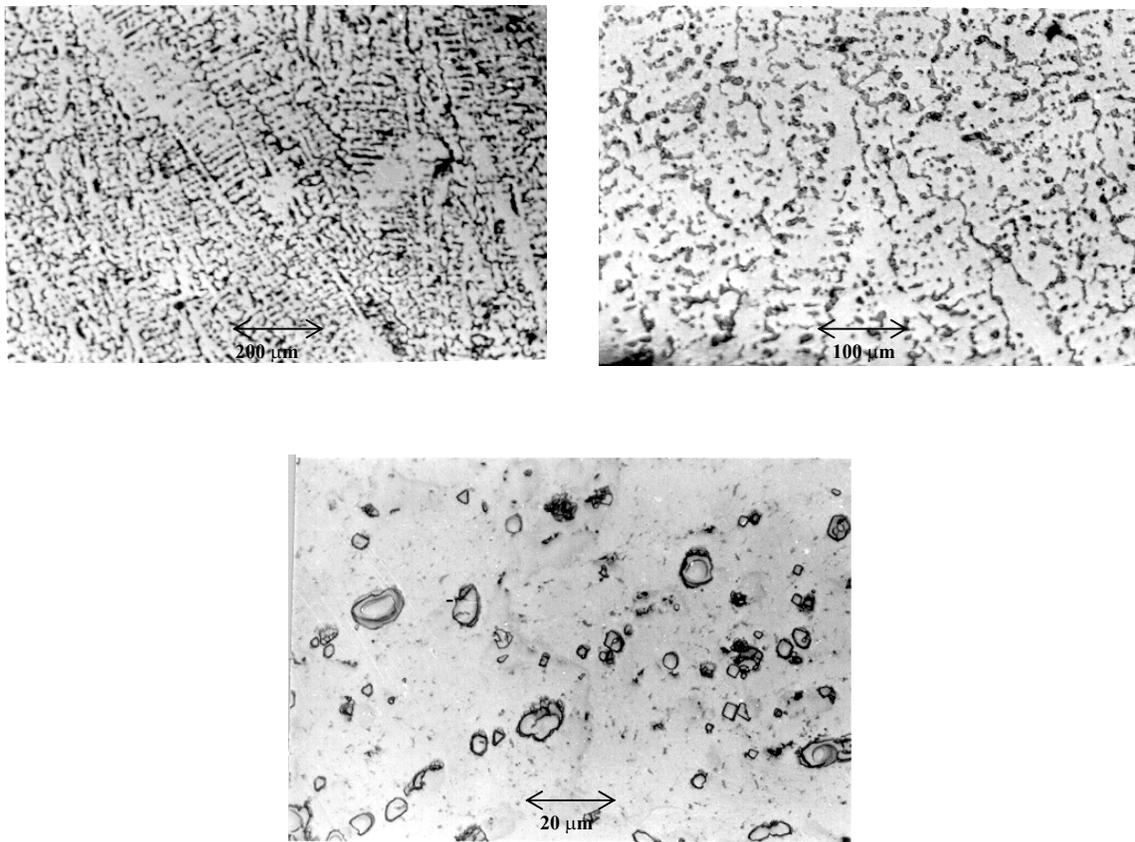


Figura 54 – Caracterização do tubo com 37.000 horas de trabalho na região externa em microscopia óptica.

6.3.3.2 – Caracterização em Microscopia Eletrônica de Varredura na Região Externa do Tubo com 37.000 horas de Uso

Os precipitados, na região externa do tubo, apresentam características de intermetálicos oriundos do processo de fabricação e também da carburização, mas em menor quantidade quando comparada com a região à meia espessura do tubo.

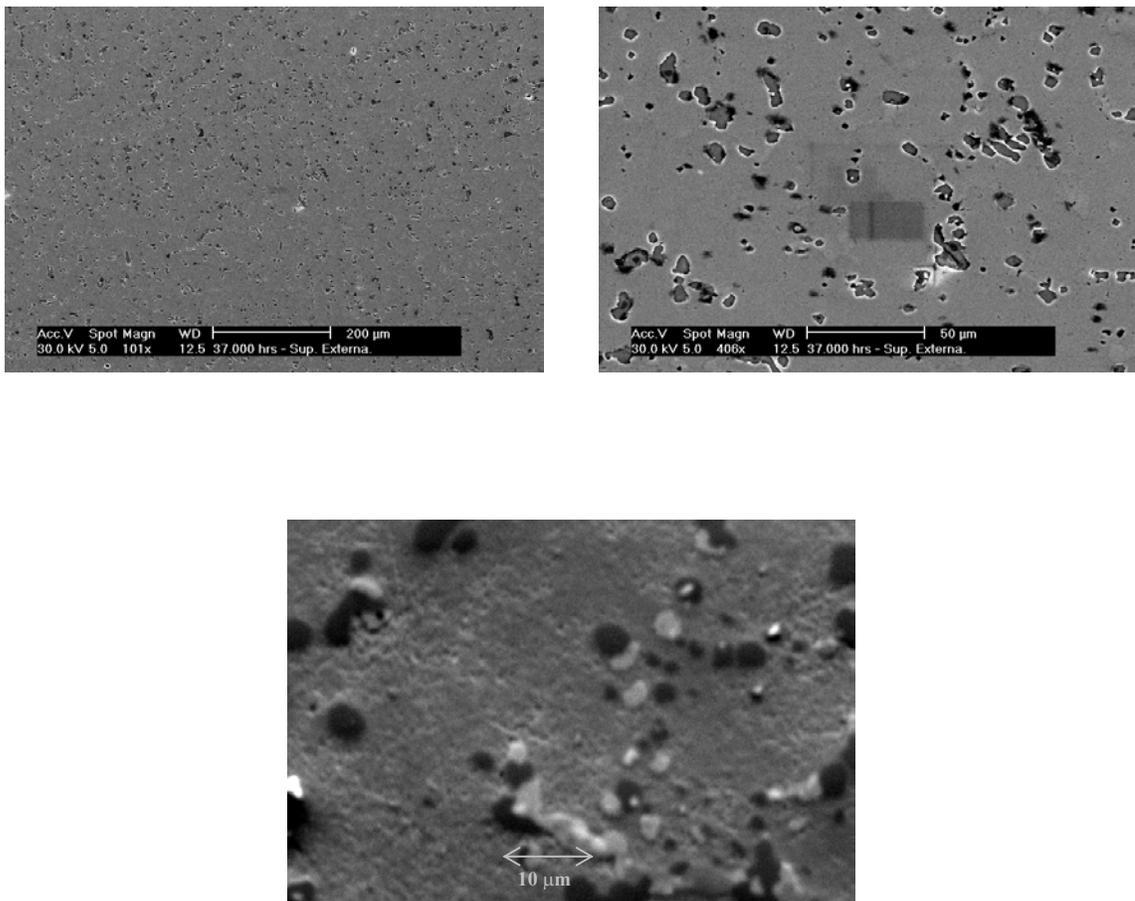


Figura 55 – Caracterização do tubo com 37.000 horas de trabalho na região externa em microscopia eletrônica de varredura

6.3.3.3 – Caracterização Química via Microsonda na Região Externa do Tubo com 37.000 horas de Uso

Os precipitados oriundos da carburização encontraram-se presentes na região externa do tubo, como pode ser identificado nos precipitados de cor escura.

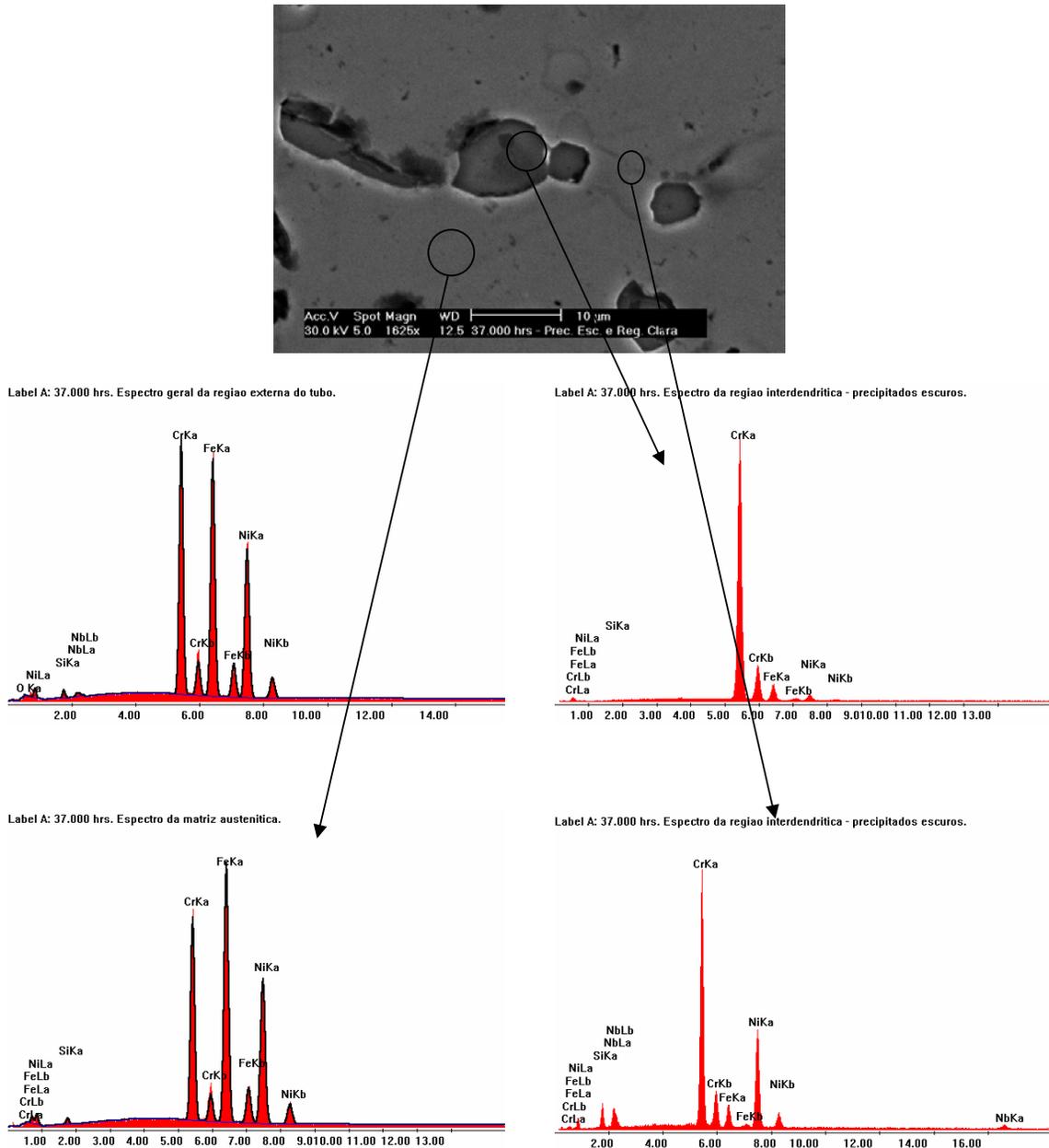
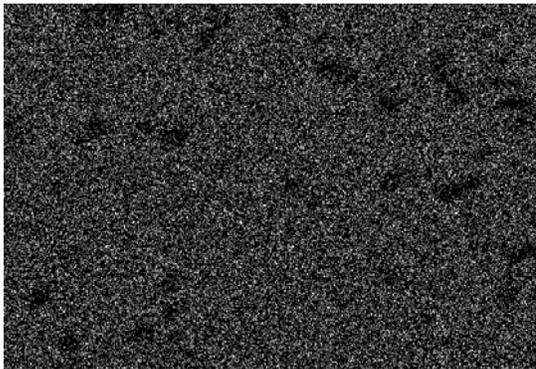
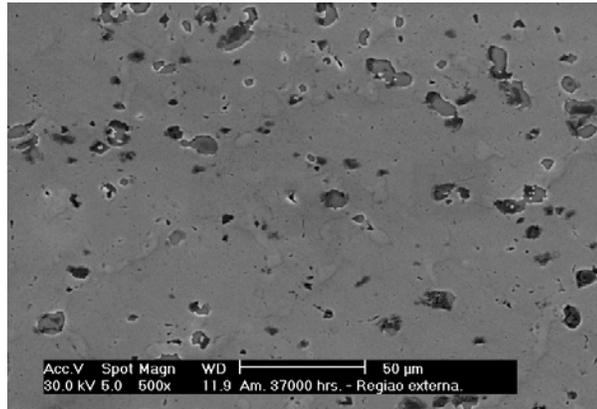


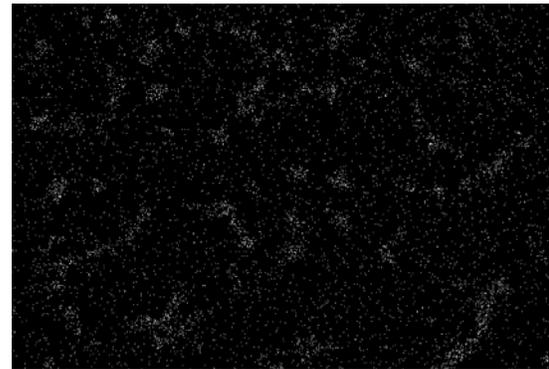
Figura 56 – Caracterização qualitativa dos elementos presentes nas diferentes regiões do tubo.

6.3.3.4 –Mapeamento de Elementos na Região Externa do Tubo com 37.000 horas de Uso

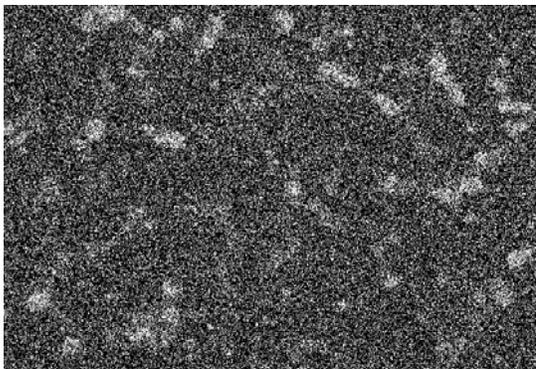
O Níquel aparece disperso na matriz, enquanto o Cr e o Nb aparecem nas regiões interdendríticas formando carbonetos. O Si aparece disperso



Ni



Nb



Cr



Si

Figura 57 – Mapeamento dos elementos na região externa do tubo com 37000 horas de operação.

6.4 – Caracterização do Tubo HPX sem Uso

O material consiste de matriz austenítica estabilizada pela presença de Ni em teores elevados, com textura dendrítica e precipitados de carbonetos complexos nas regiões interdendríticas.

6.4.1 – Caracterização em Microscopia Óptica do Tubo HPX sem Uso

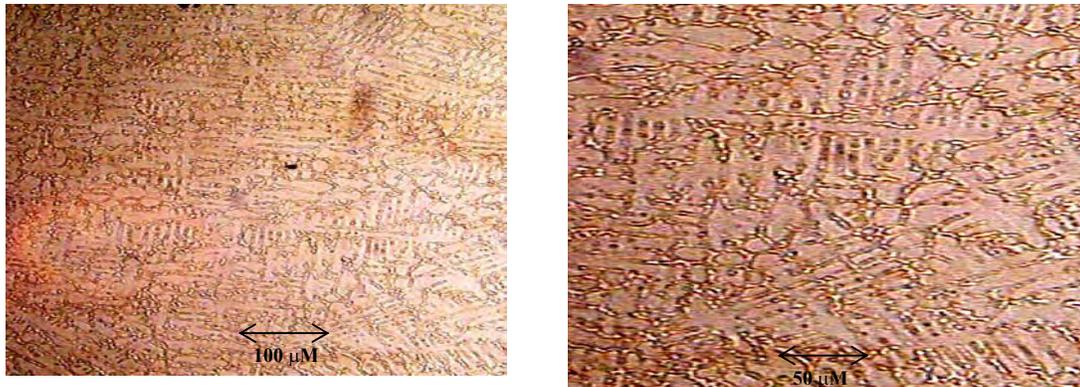


Figura 58 – Caracterização do tubo HPX como recebido em microscopia óptica

6.4.2 – Caracterização em Microscopia Eletrônica de Varredura do Tubo HPX sem Uso

6.4.2.1 – Geral

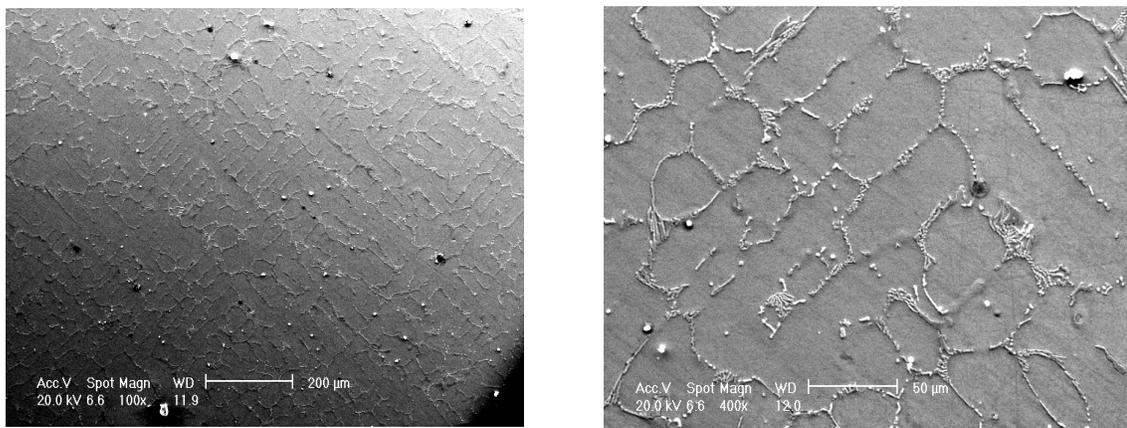


Figura 59 – Caracterização do tuboHPX como recebido em microscopia eletrônica de varredura

6.4.2.2 – Precipitados

Os precipitados oriundos do processo de fabricação apresentaram-se distribuídos unicamente nos contornos de grão.

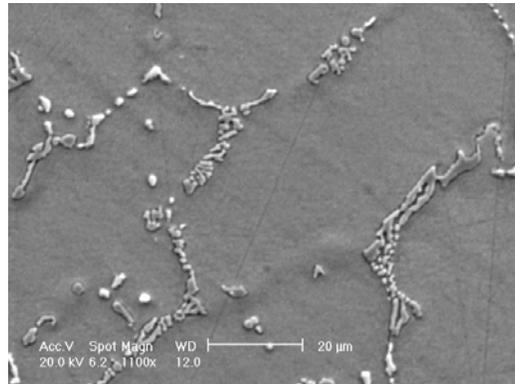


Figura 60 – Caracterização dos precipitados interdendríticos.

6.4.3 – Caracterização Química via Microsonda do Tubo HPX sem Uso

Os intermetálicos possuem como elemento principal o cromo, mesmo acontecendo com a liga com menos cromo e níquel.

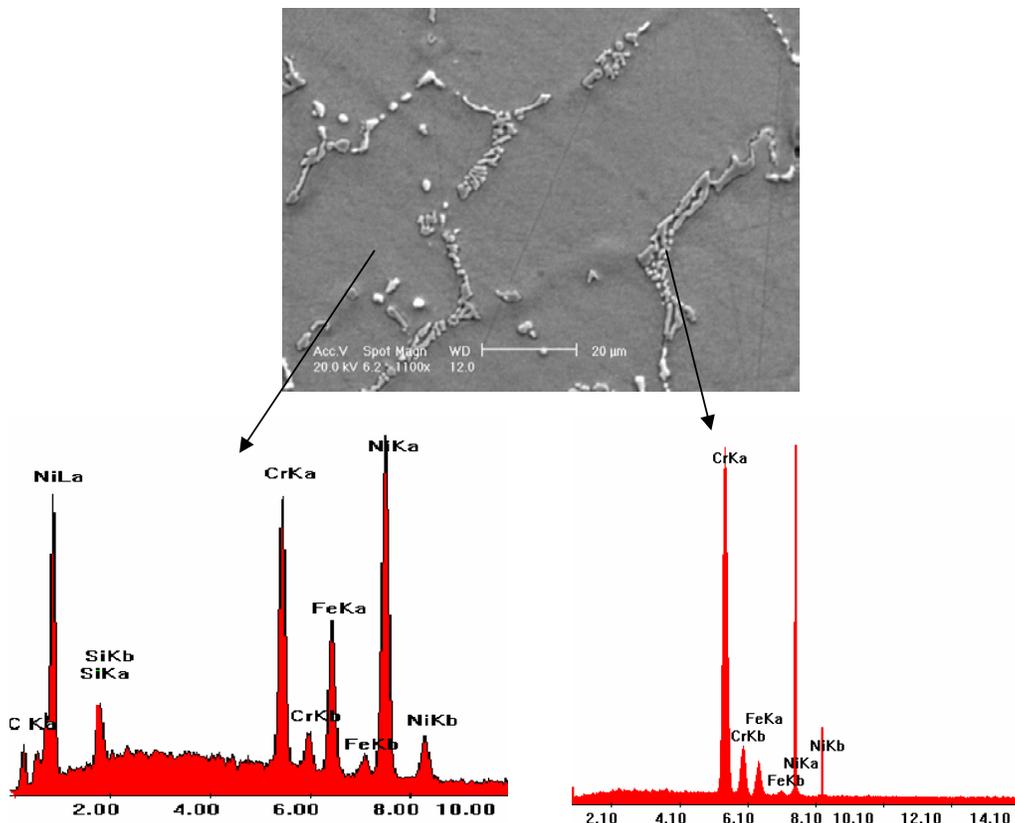
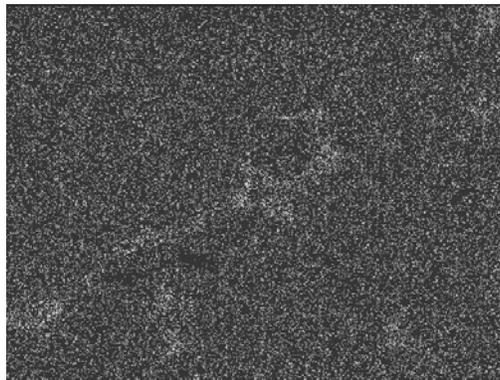
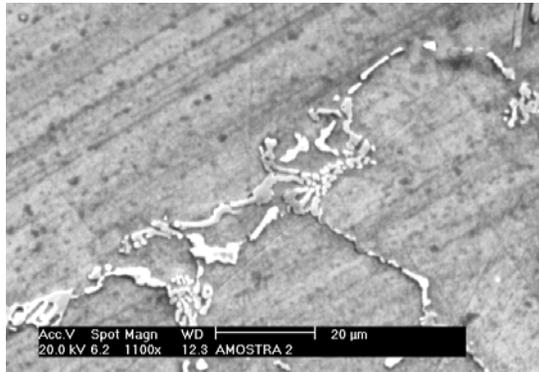


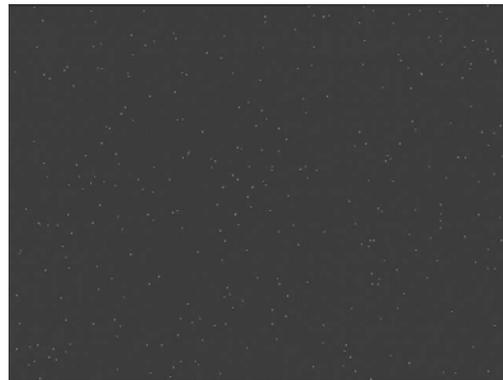
Figura 61 – Caracterização qualitativa dos elementos presentes nas diferentes regiões do tubo

6.4.4- Mapeamento de Elementos do Tubo HPX sem Uso

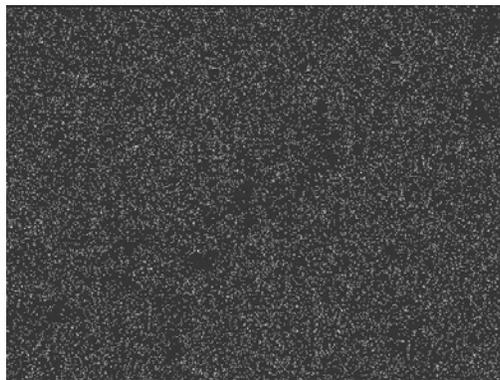
O cromo apresentou-se disperso na matriz e nos precipitados. O níquel, nióbio e silício apresentaram-se dispersos apenas na matriz.



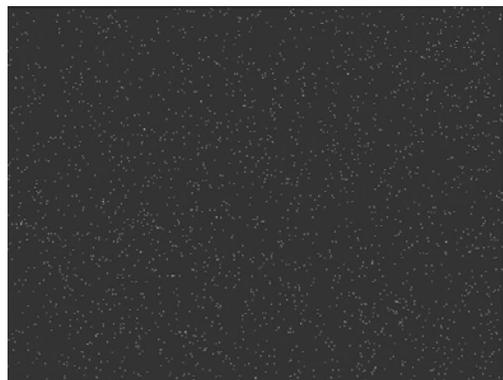
Cr



Nb



Ni



Si

Figura 62 – Mapeamento de concentração de Ni, Cr, Nb e Si.

6.5- Caracterização do Tubo HP40 Carburizado em Laboratório

6.5.1 – Região Interna do Tubo HP40 Carburizado em Laboratório

O material consiste de matriz austenítica estabilizada pela presença de Ni em teores elevados. Nas regiões interdendríticas observa-se a formação clara de carbonetos de Cr e segregações ricas em Nb. Nesta situação, não foi constatada a região de transição.

6.5.1.1 – Caracterização em Microscopia Óptica da Região Interna do Tubo HP40 Carburizado em Laboratório

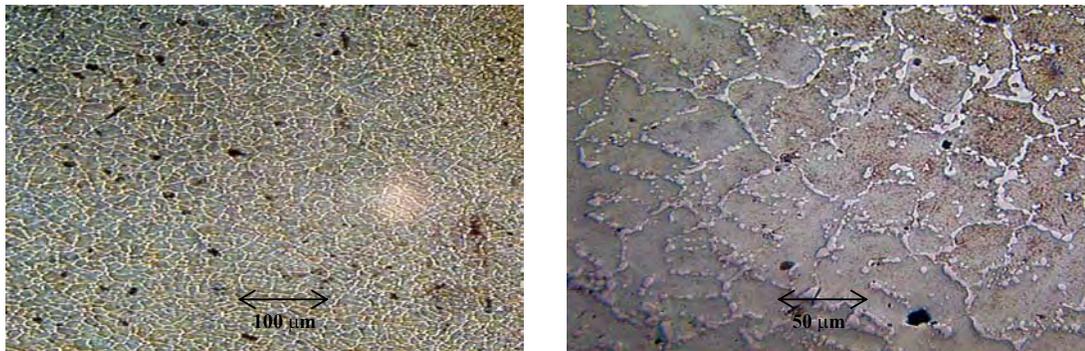


Figura 63 – Caracterização do tubo HP40 ensaiado na região interna em microscopia óptica

6.5.1.2 – Caracterização em Microscopia Eletrônica de Varredura da Região Interna do Tubo HP40 Carburizado em Laboratório

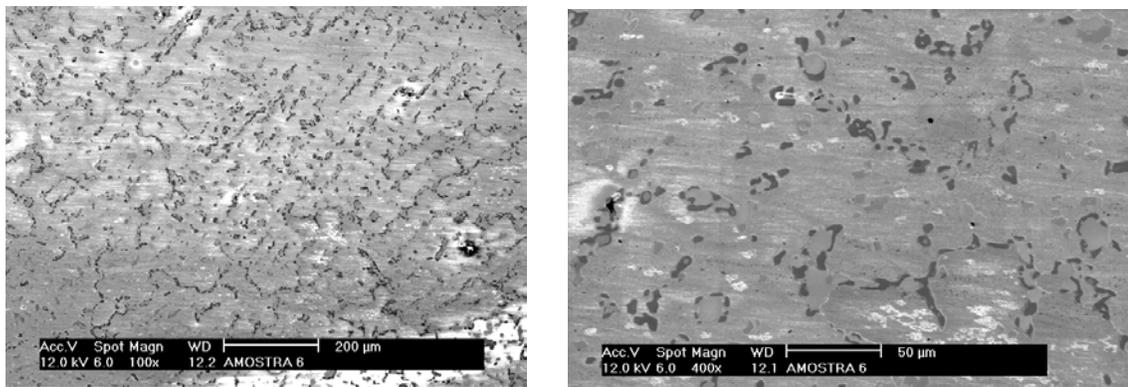


Figura 64- Caracterização do tubo HP40 ensaiado na região interna do tubo em microscopia eletrônica de varredura

6.5.1.3 – Caracterização Química via Microsonda da Região Interna do Tubo HP40
Carburizado em Laboratório

Na região interna da liga HP40 ensaiada, o precipitado rico em cromo oriundo da carburização foi constatado, juntamente com o precipitado de rico em silício.

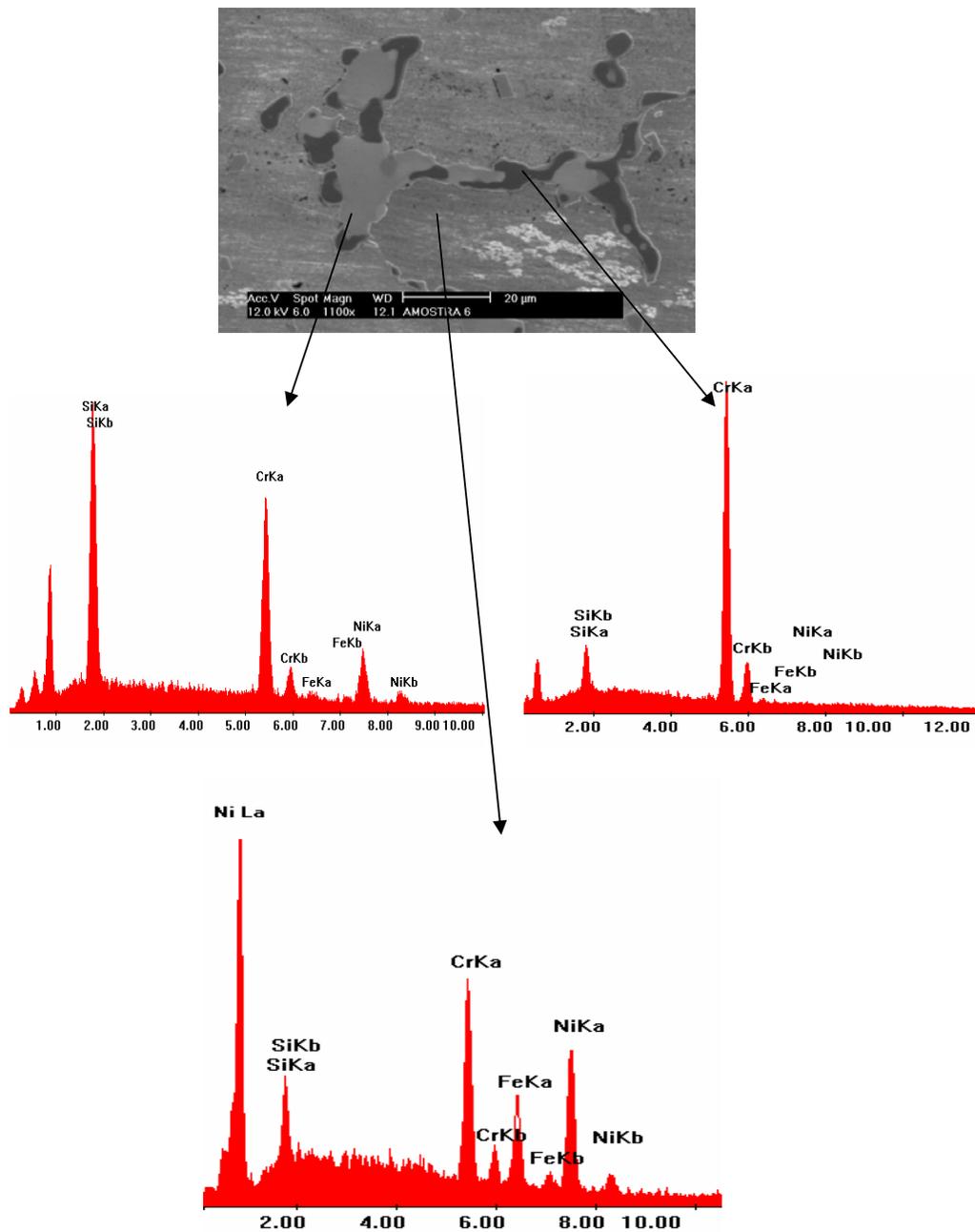


Figura 65– Caracterização qualitativa dos elementos presentes nas diferentes regiões do tubo.

6.5.1.4 –Mapeamento de Elementos da Região Interna do Tubo HP40 Carburizado em Laboratório

O cromo apresenta-se disperso na matriz e nos precipitados. O níquel, nióbio e silício, apresentam-se dispersos apenas na matriz

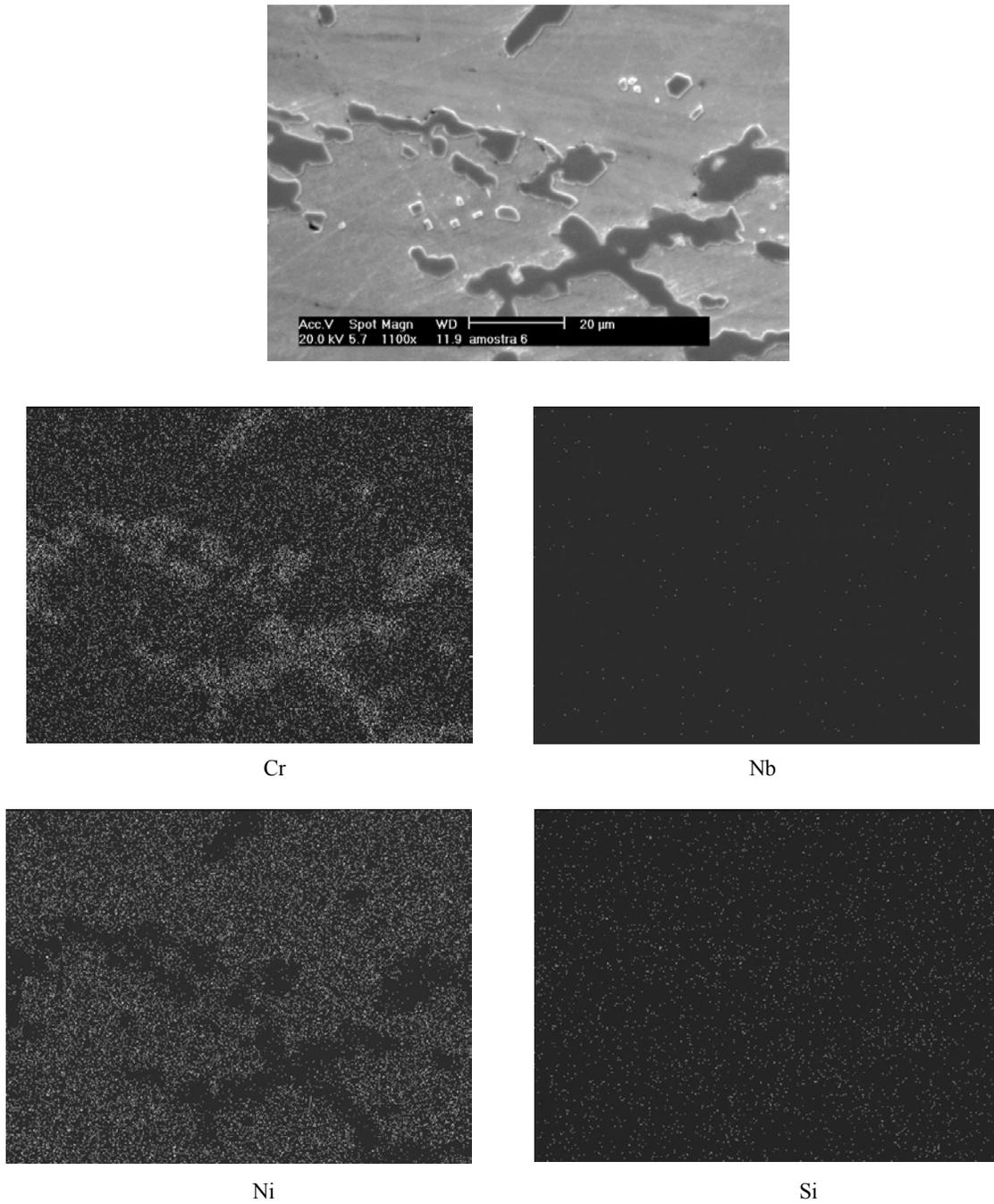


Figura 66 – Mapeamento de concentração de Ni, Cr, Nb e Si

6.5.2 – Região a Meia Espessura do Tubo HP40 Carburizado em Laboratório

O material consiste de matriz austenítica estabilizada pela presença de Ni em teores elevados. Forte formação de carbonetos interdendríticos caracterizados pela presença de Cr.

6.5.2.1 – Caracterização em Microscopia Óptica na Região a Meia Espessura do Tubo HP40 Carburizado em Laboratório

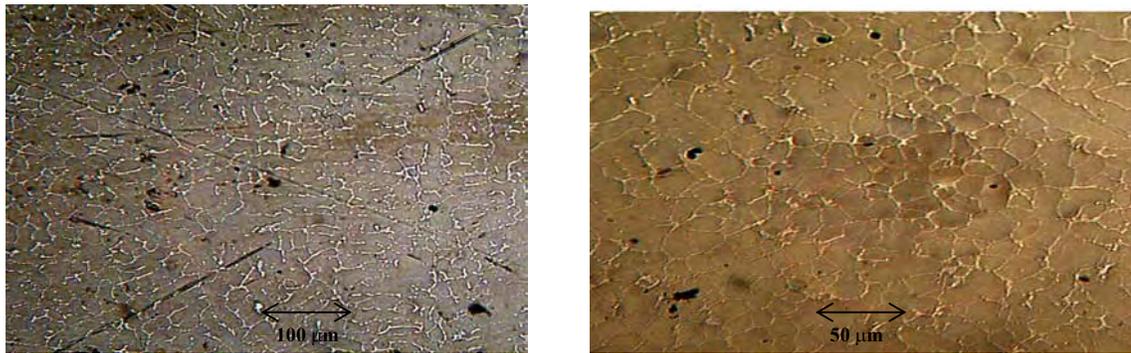


Figura 67- Caracterização do tubo HP40 ensaiado na região de meia espessura em microscopia óptica.

6.5.2.2 – Caracterização em Microscopia Eletrônica de Varredura a Meia Espessura do Tubo HP40 Carburizado em Laboratório

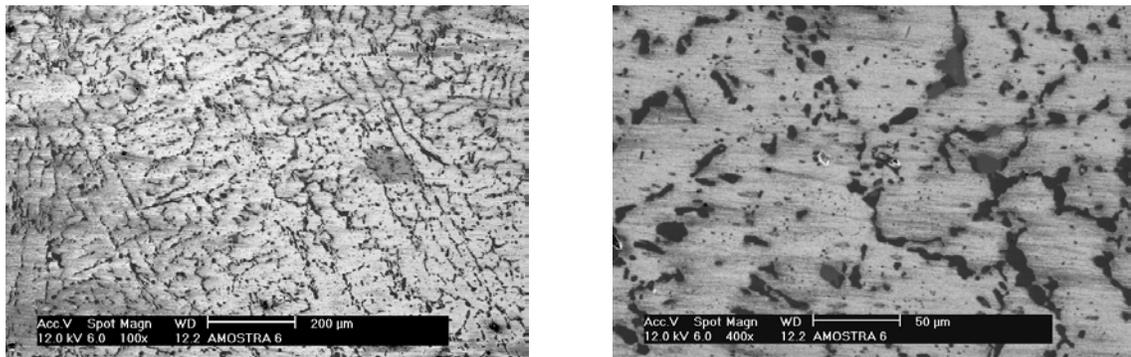


Figura 68 - Caracterização do tubo HP40 ensaiado na região do meio do tubo em microscopia eletrônica de varredura

6.5.2.3 – Caracterização Química via Microsonda a Meia Espessura do Tubo HP40 Carburizado em Laboratório

Na região de meia espessura do tubo HP40 ensaiado, os precipitados ricos em cromo oriundos da carburização mas em menor quantidade quando comparada a região interna do tubo.

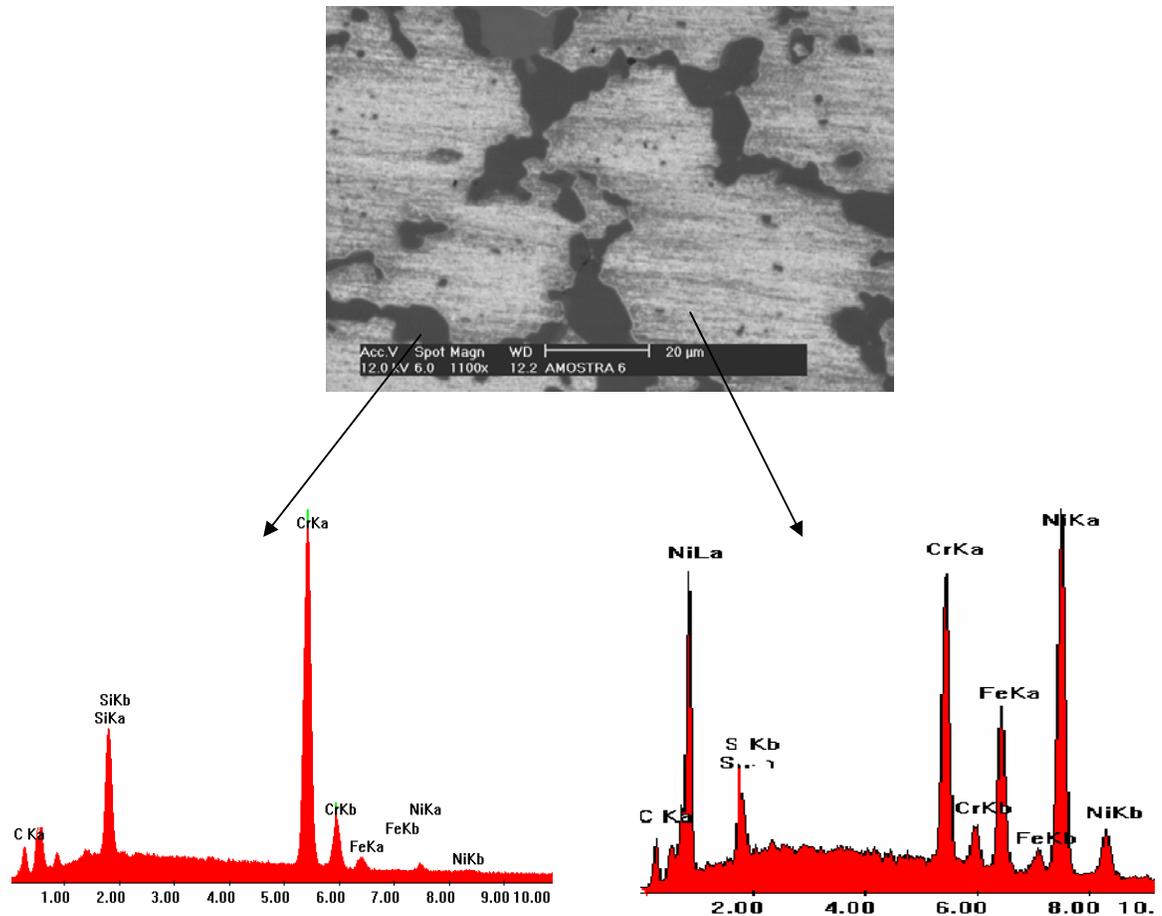
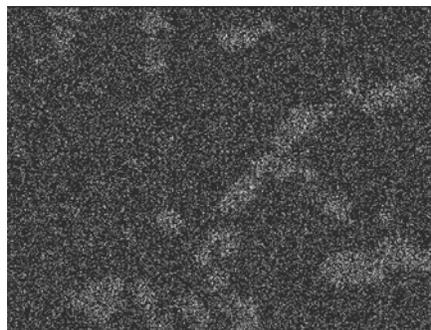
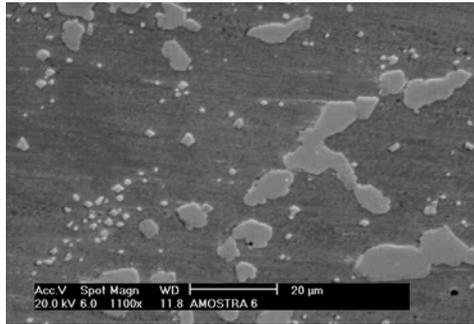


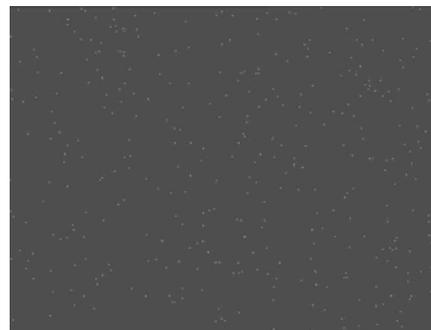
Figura 69 – Caracterização qualitativa dos elementos presentes nas diferentes regiões do tubo

6.5.2.4 –Mapeamento de Elementos a Meia Espessura do Tubo HP40 Carburizado em Laboratório

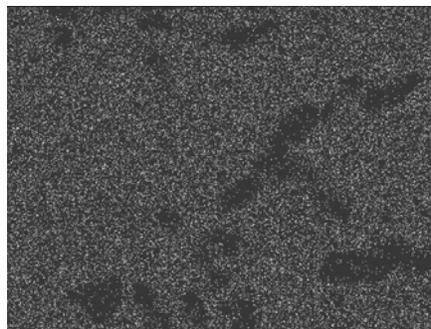
O níquel aparece disperso na matriz, enquanto o Cr e o Nb aparecem nas regiões interdendríticas formando carbonetos. O Si aparece disperso.



Cr



Nb



Ni



Si

Figura 70 – Mapeamento dos elementos a meia espessura do tubo.

6.5.3 – Região Externa do Tubo HP40 Carburizado em Laboratório

O material consiste de matriz austenítica estabilizada pela presença de Ni em teores elevados.

6.5.3.1 – Caracterização em Microscopia Óptica na Região Externa do Tubo HP40 Carburizado em Laboratório

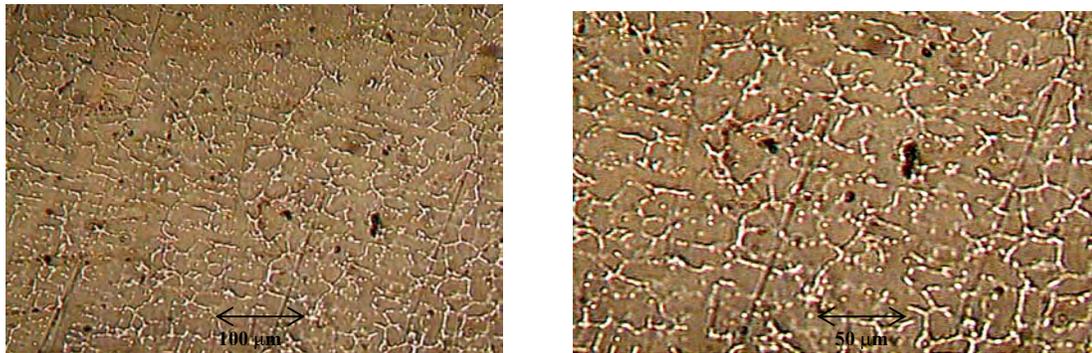


Figura 71 – Caracterização do tubo HP40 ensaiado na região externa em microscopia óptica

6.5.3.2 – Caracterização em Microscopia Eletrônica de Varredura na Região Externa do Tubo HP40 Carburizado em Laboratório

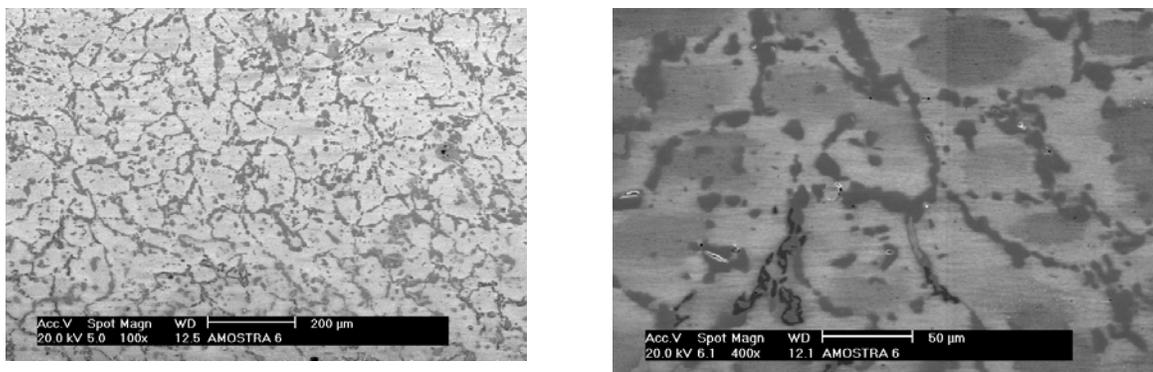


Figura 72 – Caracterização do tubo HP40 ensaiado na região externa em microscopia eletrônica de varredura

6.5.3.3 – Caracterização Química via Microsonda na Região Externa do Tubo HP40
Carburizado em Laboratório

Nesta região foi encontrado traço de precipitados oriundo da carburização, juntamente com os intermetálicos originários do processo de fabricação.

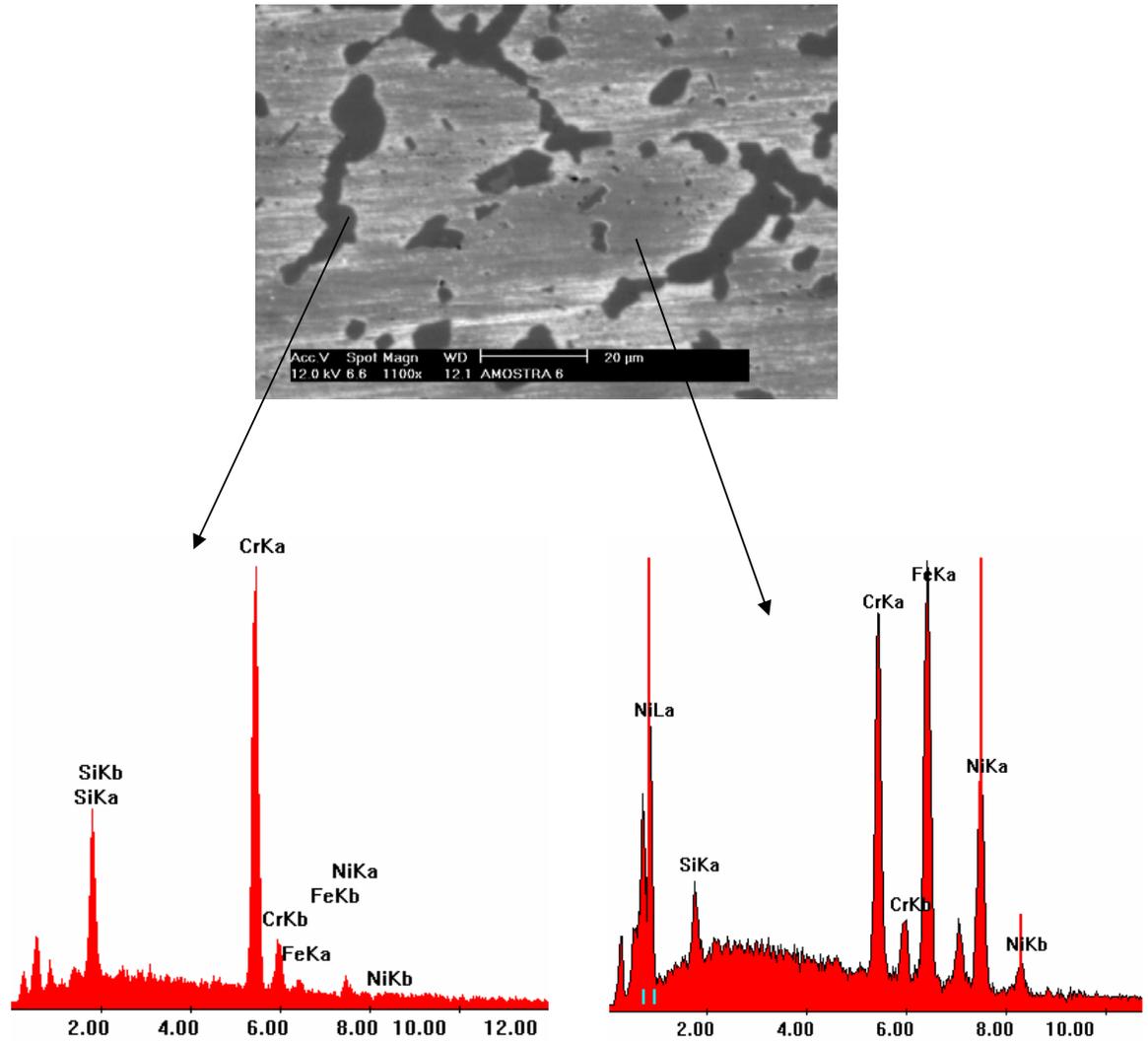
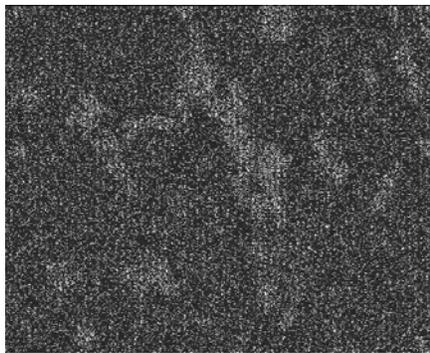
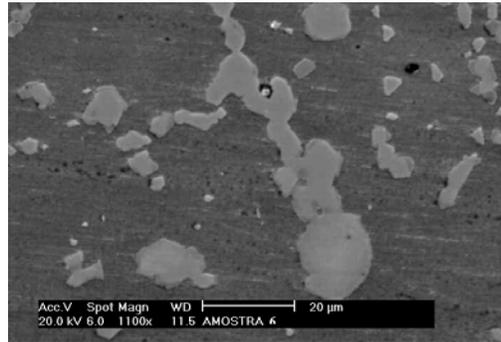


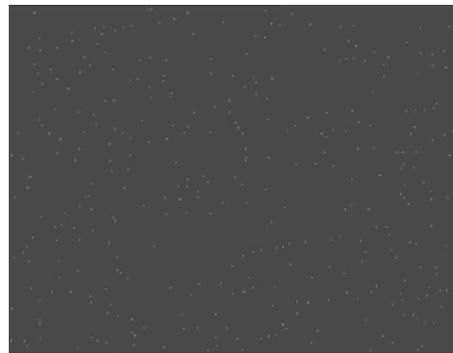
Figura 73 – Caracterização qualitativa dos elementos presentes nas diferentes regiões do tubo

6.5.3.4 –Mapeamento de Elementos na Região Externa do Tubo HP40 Carburizado em Laboratório

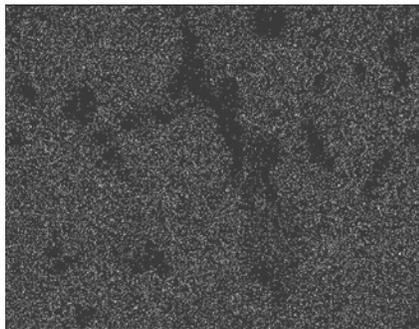
Na maioria dos precipitados encontrados na região externa do tubo ensaiado foi de origem do processo de fabricação, e não da carburização.



Cr



Nb



Ni



Si

Figura 74 – Mapeamento de concentração de Ni, Cr, Nb e Si

6.6- Caracterização do Tubo HPX Carburizado em Laboratório

6.6.1 – Região Interna do Tubo HPX Carburizado em Laboratório

6.6.1.1 – Caracterização em Microscopia Óptica na Região Interna do Tubo HPX Carburizado em Laboratório

A liga ensaiada HPX, como a liga HP40, não apresentou uma zona de transição.

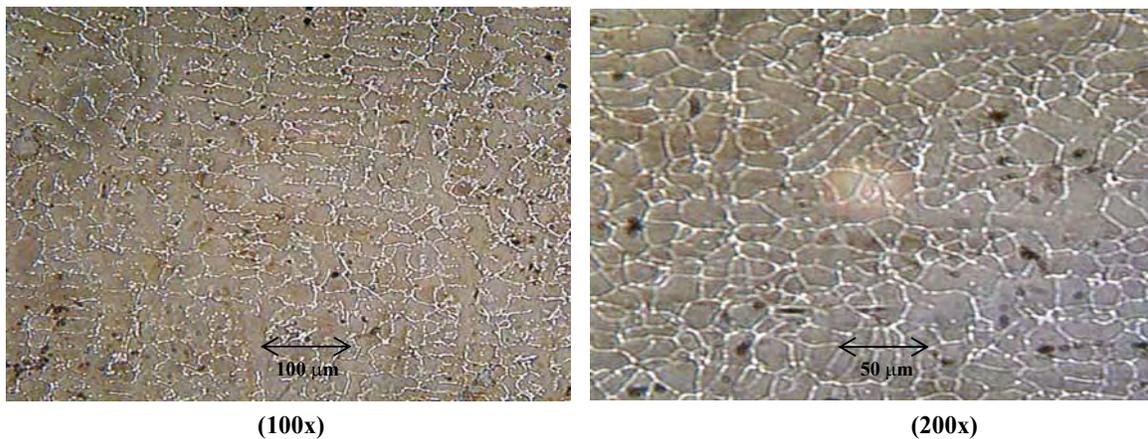


Figura 75-Caracterização do tubo HPX na região interna em microscopia óptica

6.6.1.2 – Caracterização em Microscopia Eletrônica de Varredura na Região Interna do Tubo HPX Carburizado em Laboratório

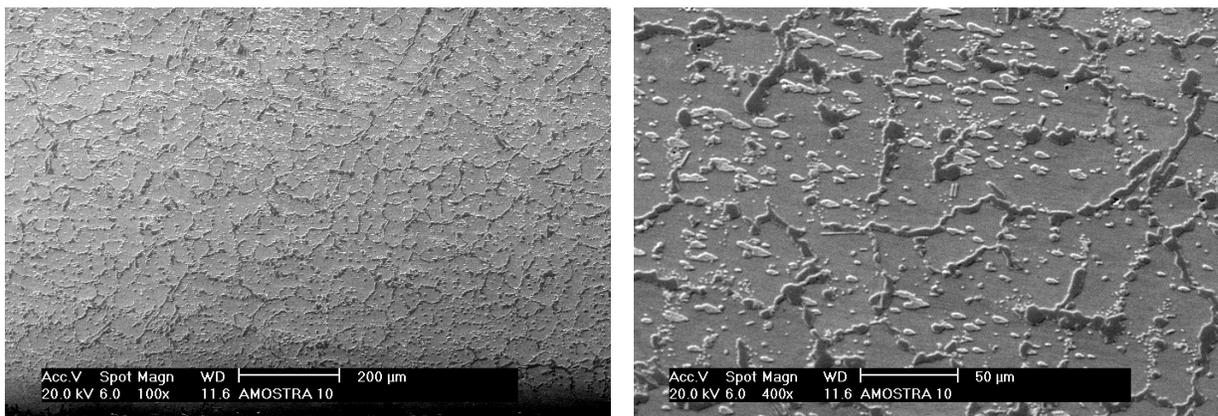


Figura 76- Caracterização do tubo HPX na região interna em microscopia eletrônica de varredura

6.6.1.3 – Caracterização Química via Microsonda na Região Interna do Tubo HPX
Carburizado em Laboratório

Os precipitados escuros são oriundos da carburização e os mais claros do processo de fabricação.

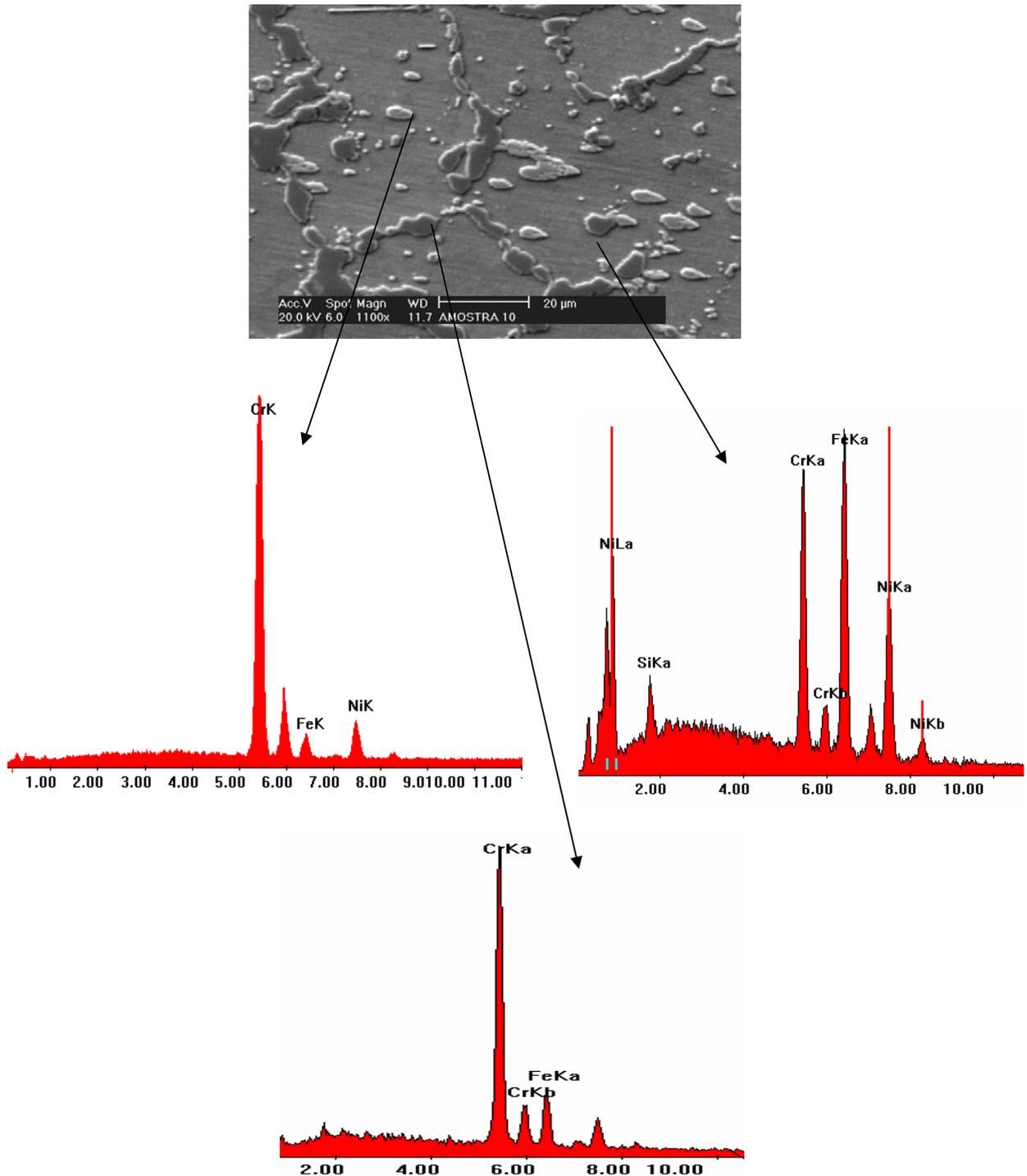
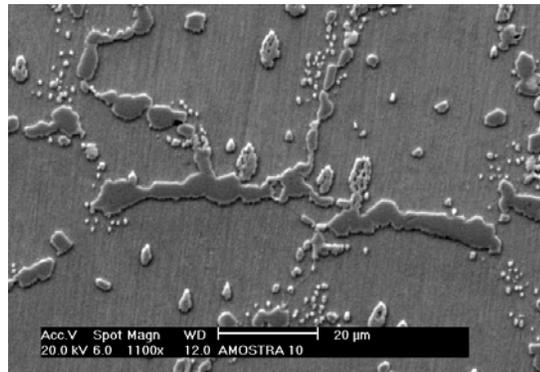


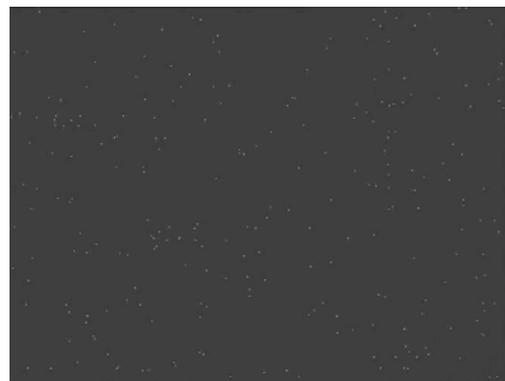
Figura 77 – Caracterização qualitativa dos elementos presentes nas diferentes regiões do tubo

6.6.1.4 –Mapeamento de Elementos na Região Interna do Tubo HPX Carburizado em Laboratório

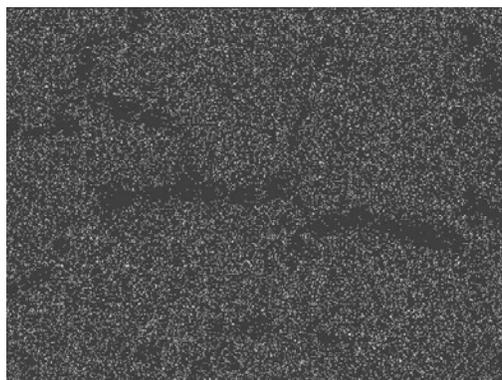
O cromo apresenta-se tanto nos precipitados claros como os escuros (oriundos da carburização), sendo que em menor quantidade nos precipitados claros (oriundos do processo de fabricação).



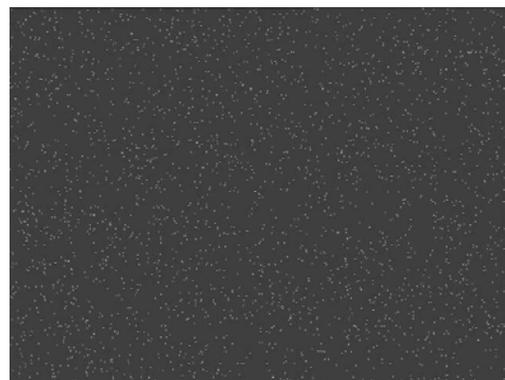
Cr



Nb



Ni



Si

Figura 78 – Mapeamento de concentração de Ni, Cr, Nb e Si

6.6.2 – Região a Meia Espessura do Tubo HPX Carburizado em Laboratório

O material consiste de matriz austenítica estabilizada pela presença de Ni em teores elevados.

6.6.2.1 – Caracterização em Microscopia Óptica na Região a Meia Espessura do Tubo HPX Carburizado em Laboratório

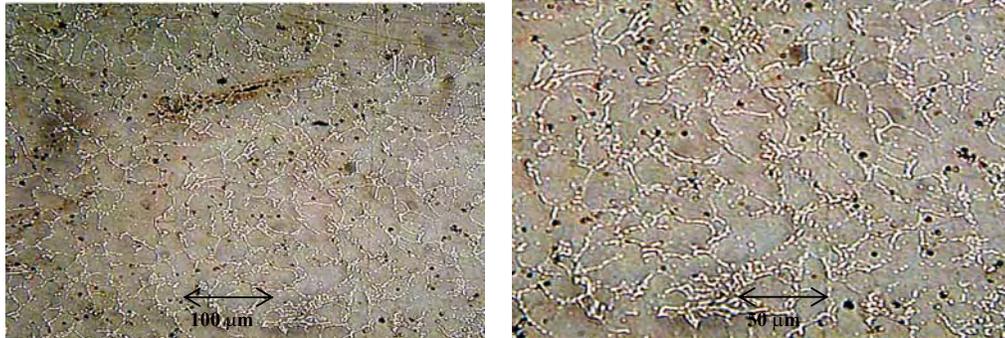


Figura 79-**Caracterização do tubo HPX na região em meia espessura em microscopia óptica**

6.6.2.2 – Caracterização em Microscopia Eletrônica de Varredura na Região a Meia Espessura do Tubo HPX Carburizado em Laboratório

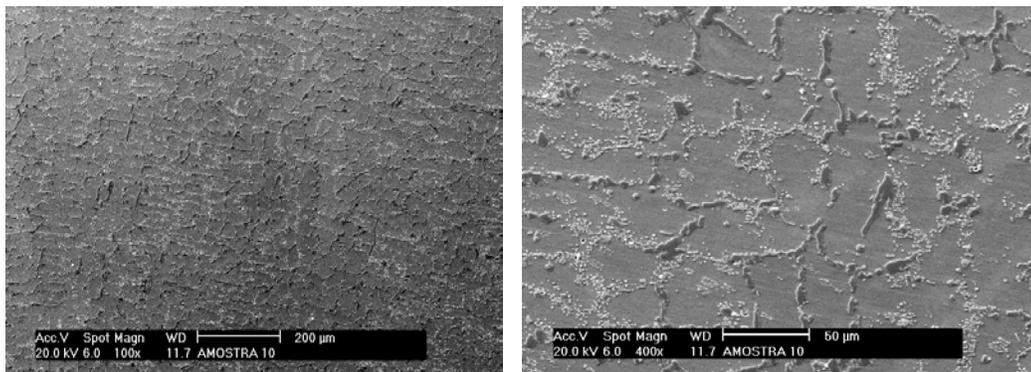


Figura 80-**Caracterização do tubo HPX na região em meia espessura em microscopia eletrônica de varredura**

6.6.3.3 – Caracterização Química via Microsonda na Região a Meia Espessura do Tubo HPX Carburizado em Laboratório

Nesta região, encontrou-se precipitado oriundo da carburização, mas em menor quantidade quando comparado com a região interna do tubo.

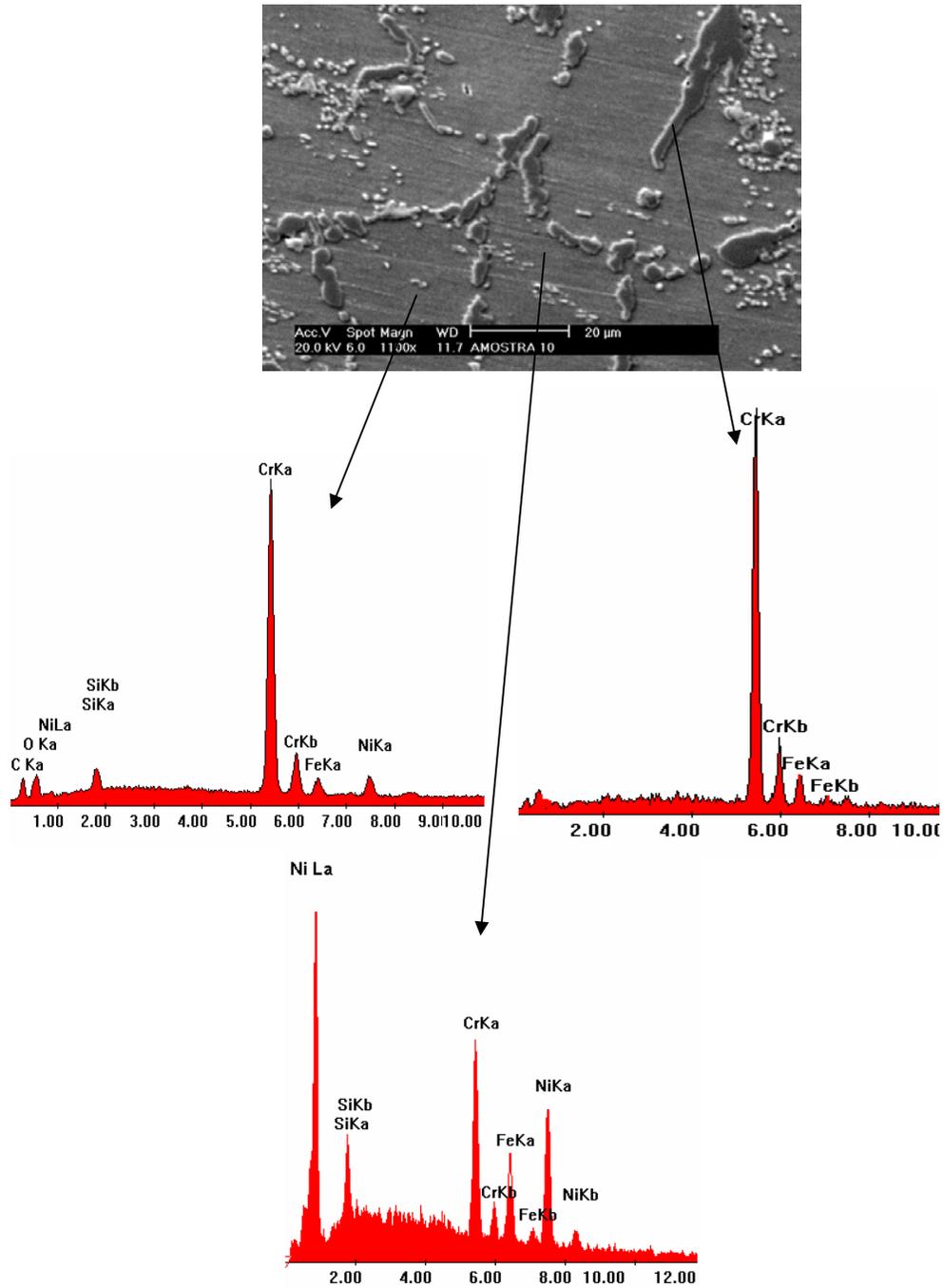
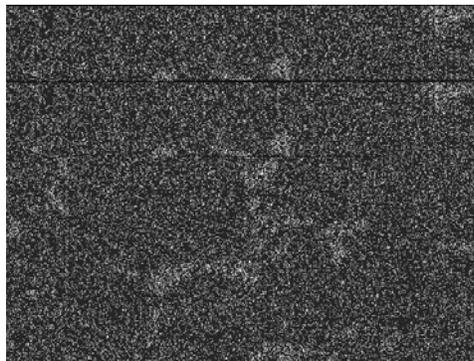
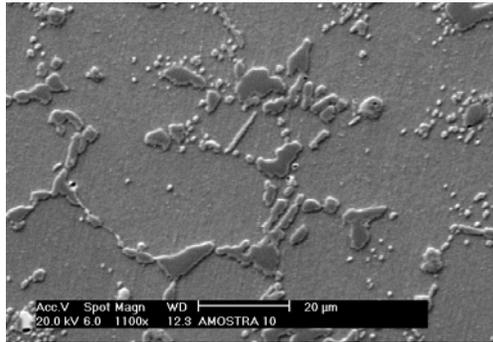


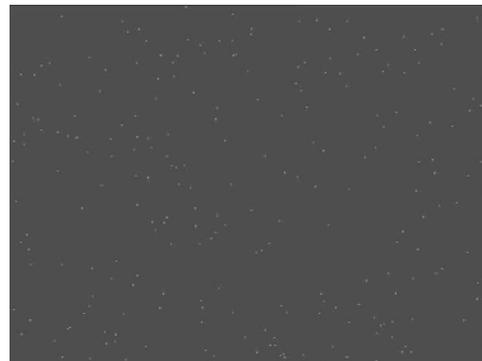
Figura 81 – Caracterização qualitativa dos elementos presentes nas diferentes regiões do tubo

6.6.2.4 –Mapeamento de Elementos na Região a Meia Espessura do Tubo HPX
Carburizado em Laboratório

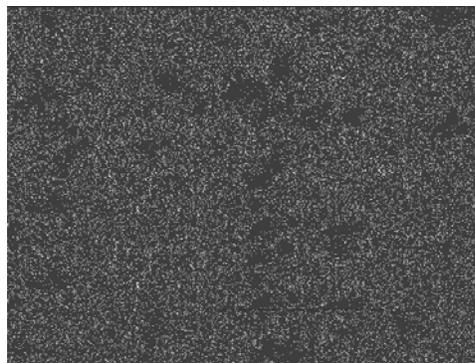
O cromo e o níquel apresentaram-se dispersos na matriz, mas somente o cromo foi identificado nos precipitados, tanto os claros como os escuros. O nióbio e o silício apresentaram-se dispersos somente na matriz.



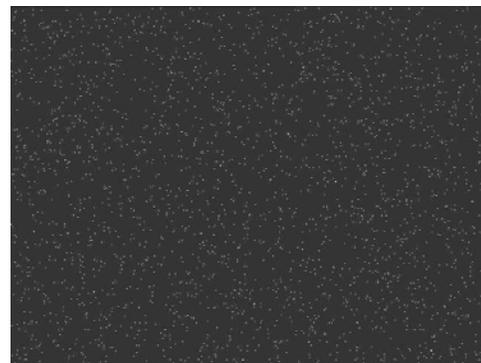
Cr



Nb



Ni



Si

Figura 82 – Mapeamento de concentração de Ni, Cr, Nb e Si

6.6.3 – Região Externa do Tubo HPX Carburizado em Laboratório

6.6.3.1 – Caracterização em Microscopia Óptica na Região Externa do Tubo HPX Carburizado em Laboratório

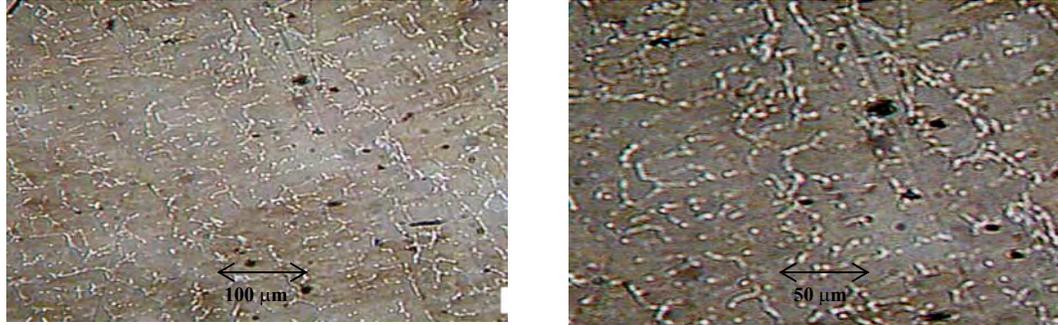


Figura 83 – Caracterização do tubo HPX ensaiado na região externa em microscopia óptica

6.6.3.2 – Caracterização em Microscopia Eletrônica de Varredura na Região Externa do Tubo HPX Carburizado em Laboratório

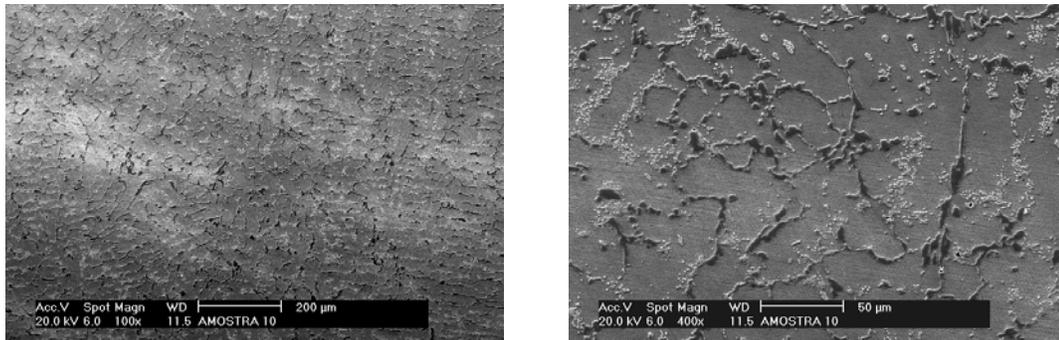


Figura 84 – Caracterização do tubo HPX ensaiado na região externa em microscopia eletrônica de varredura

6.6.3.3 – Caracterização Química via Microsonda na Região Externa do Tubo HPX Carburizado em Laboratório

Nesta região foi encontrado traços de precipitados originários da carburização (escuros), juntamente com os precipitados mais claros, oriundos do processo de fabricação.

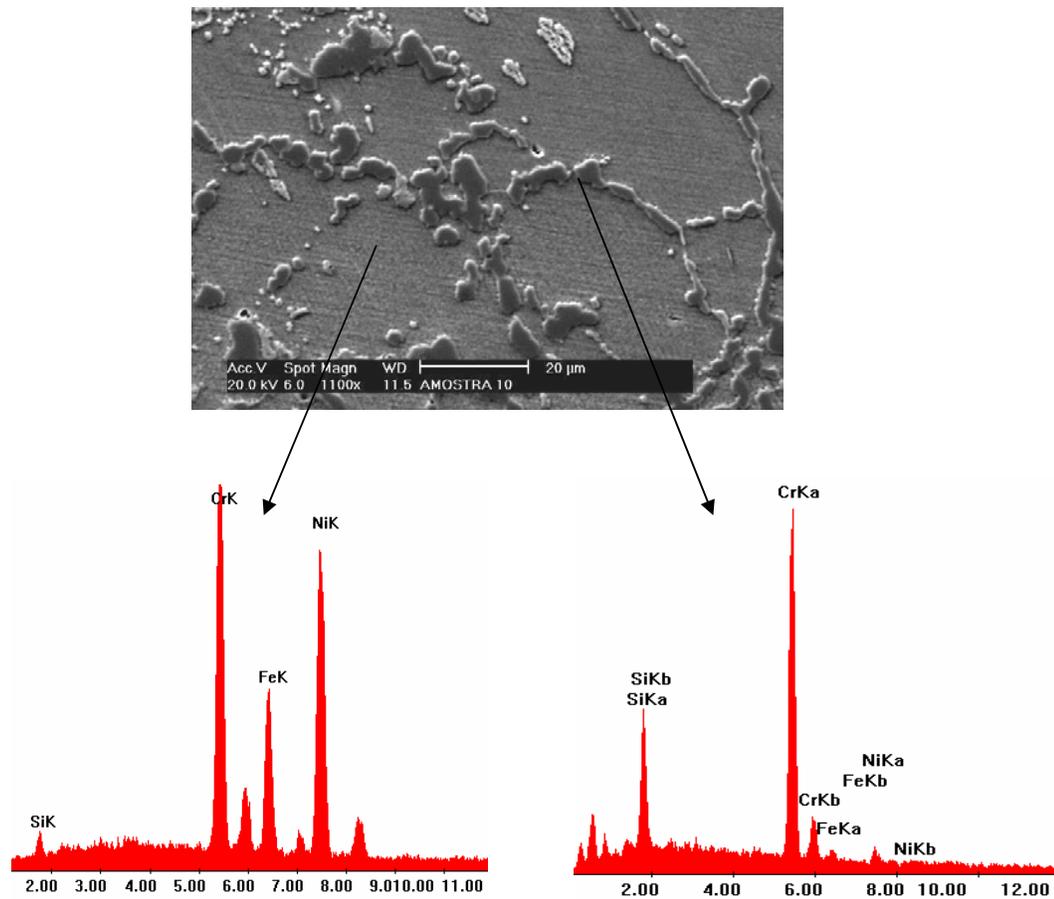
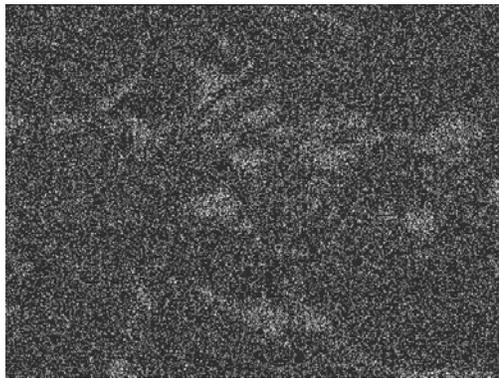
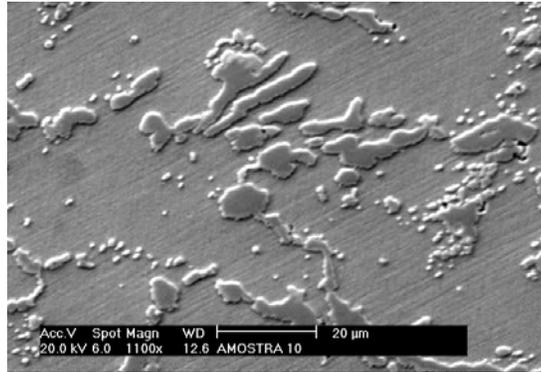


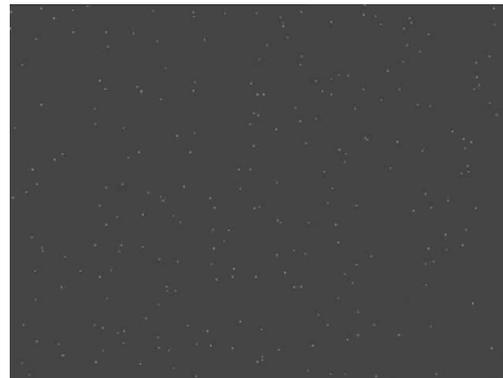
Figura 85 – Caracterização qualitativa dos elementos presentes nas diferentes regiões do tubo

6.6.3.4 –Mapeamento de Elementos na Região Externa do Tubo HPX Carburizado em Laboratório

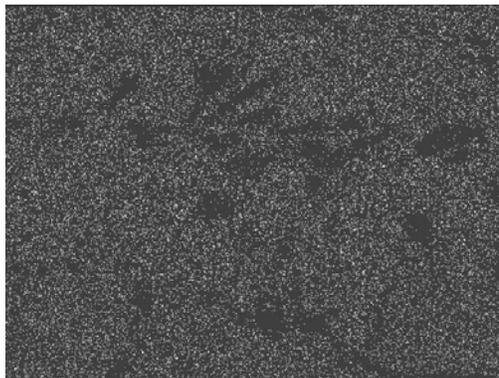
O cromo apresentou-se disperso na matriz e nos precipitados. Os outros elementos apresentaram-se apenas dispersos na matriz.



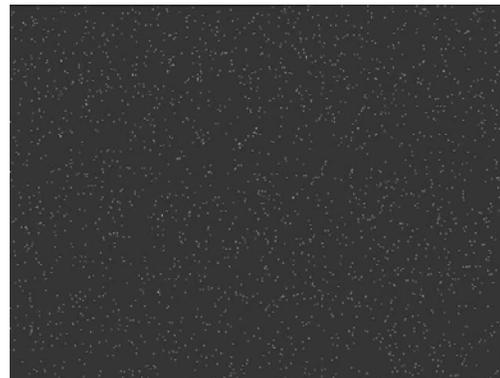
Cr



Nb



Ni



Si

Figura 86 – Mapeamento de concentração de Ni, Cr, Nb e Si

6.7 – Microscopia de Força Atômica e de Força Magnética

As amostras usadas e carburizadas em laboratório primeiramente foram analisadas via microscopia de força atômica (AFM), com o intuito de gerar a topografia das amostras. Após foram analisadas com a microscopia de força magnética (MFM), identificando então as regiões magnéticas e não magnéticas. Na topografia da micrografia obtida pelo microscópio de força atômica, as partes claras significam os precipitados e as escuras a matriz. Na micrografia obtida pelo MFM, a região escura representa os precipitados magnéticos, e a clara representa a matriz, conforme a figura 87.

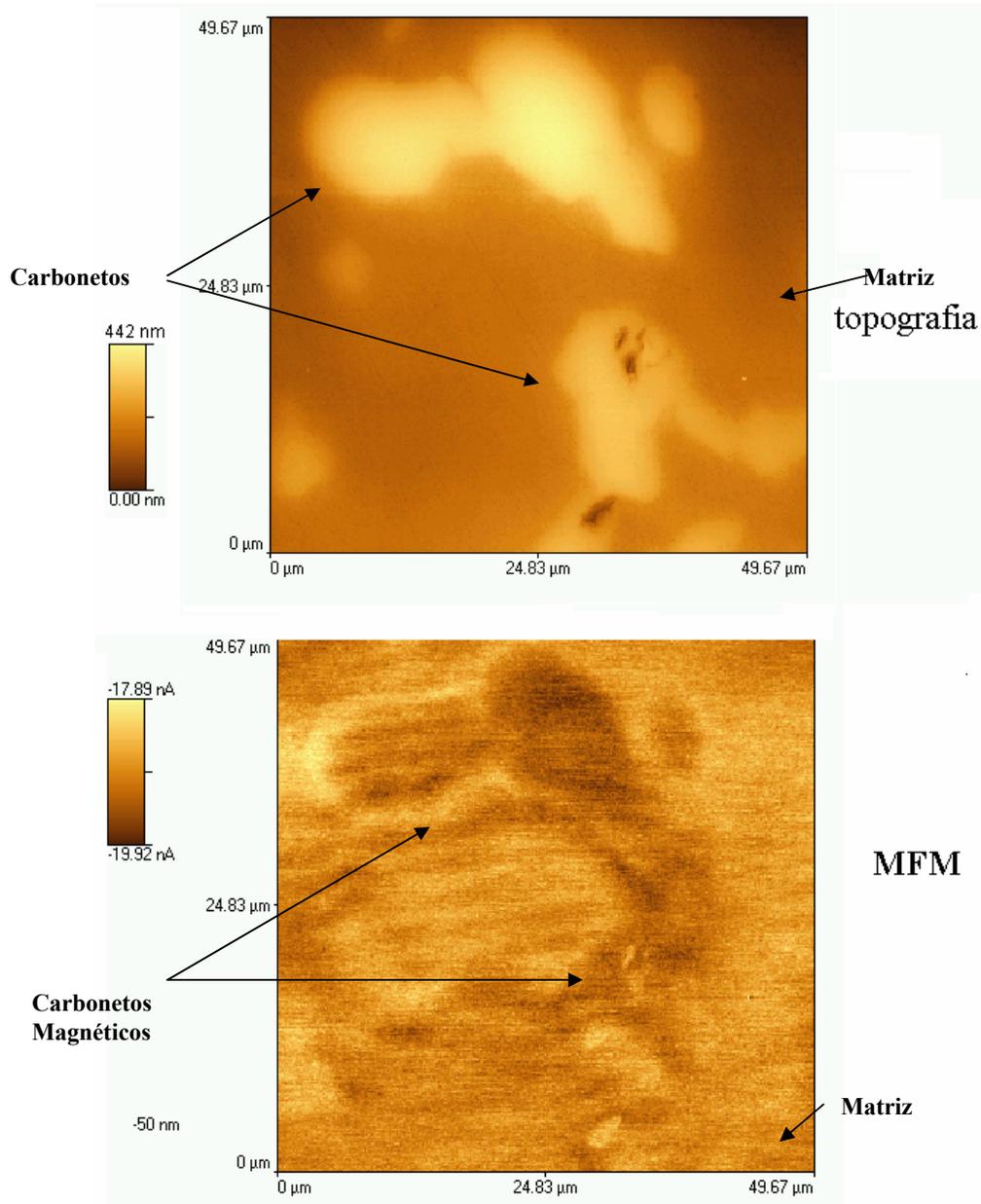


Figura 87- Topografia e análise magnética da matriz e dos precipitados da amostra da liga HP40 usada 20.000 horas

A figura 88 apresenta a imagem tridimensional da liga HP40 com 20.000 horas de uso. Os precipitados analisados nesta imagem possuem uma altura máxima de 442 nm.

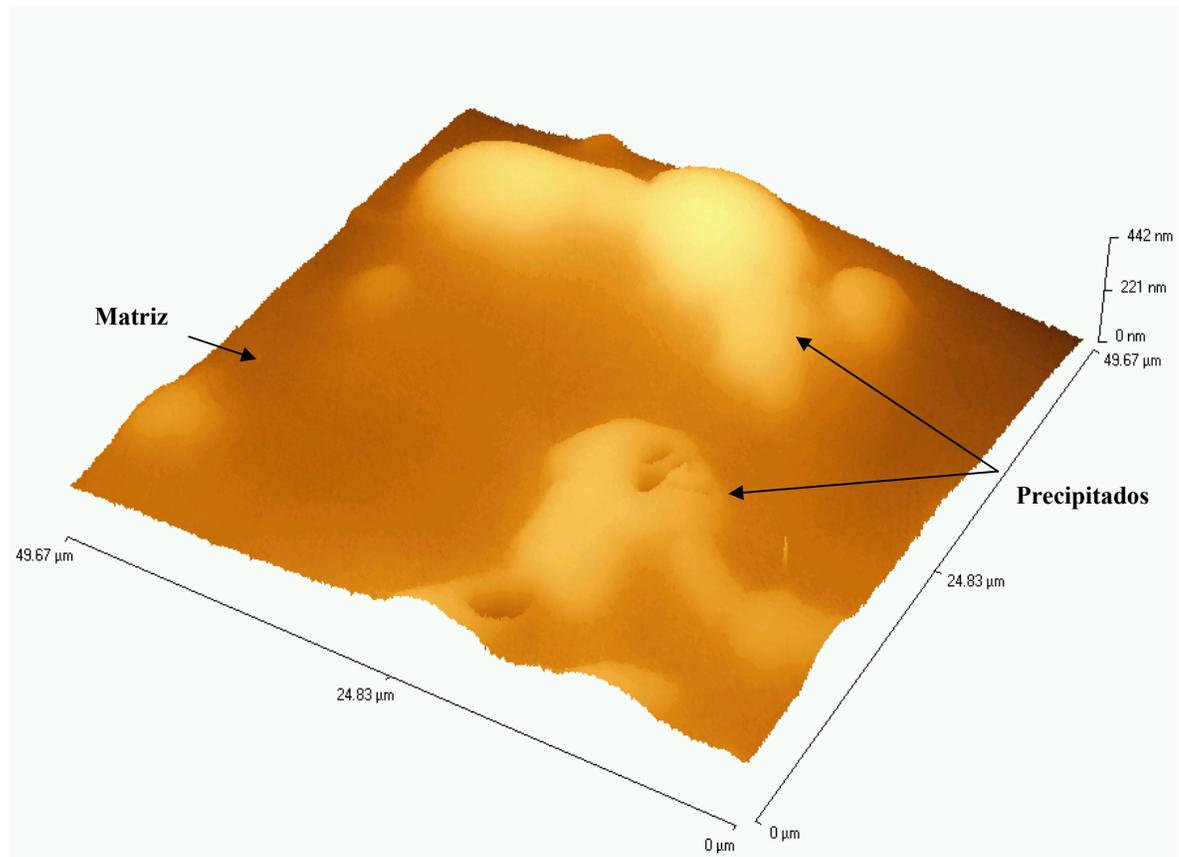


Figura 88- Imagem tridimensional da liga HP40 com 20.000 horas de uso obtida através de microscopia de força atômica

A figura 89 apresenta as imagens topográficas e magnéticas da liga HP40 com 37.000 horas de uso. Na imagem topográfica, a região clara representa os precipitados e a região escura a matriz. Na análise magnética, os carbonetos apresentam cor escura e a matriz cor clara. Os precipitados analisados nesta imagem possuem uma altura máxima de 598 nm.

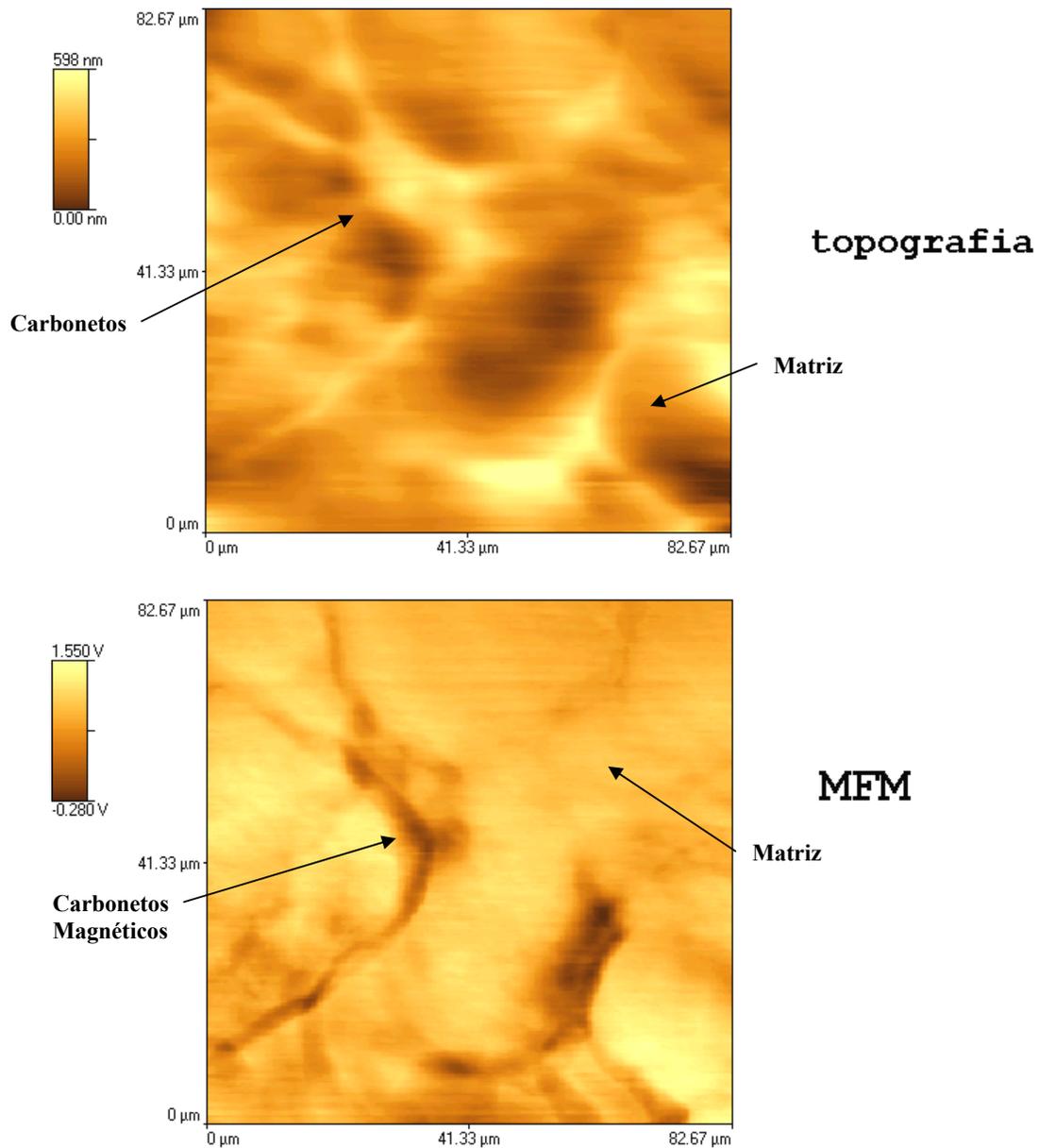


Figura 89- Topografia e análise magnética da matriz e dos precipitados da amostra da liga HP40 usada 37.000 horas

Comparando a imagem topográfica do AFM e a imagem formada pelo MFM, percebe-se que os carbonetos apresentam características magnéticas e que a matriz permanece não magnética. Os carbonetos das amostras usadas por 37.000 são maiores quando comparados com os carbonetos da liga usada por 20.000 horas. A altura máxima dos carbonetos identificados pelo AFM da liga usada por 37.000 horas foi de 598 nm, e a liga usada por 20.000 horas foi de 442 nm.

A figura 90 apresenta as imagens topográficas e magnéticas da liga HP40 carburizada em laboratório. Na imagem topográfica, a região clara representa os precipitados e a região escura a matriz. Na análise magnética, precipitados magnéticos apresentam cor escura e a matriz cor clara. Os precipitados analisados nesta imagem possuem uma altura máxima de 243 nm.

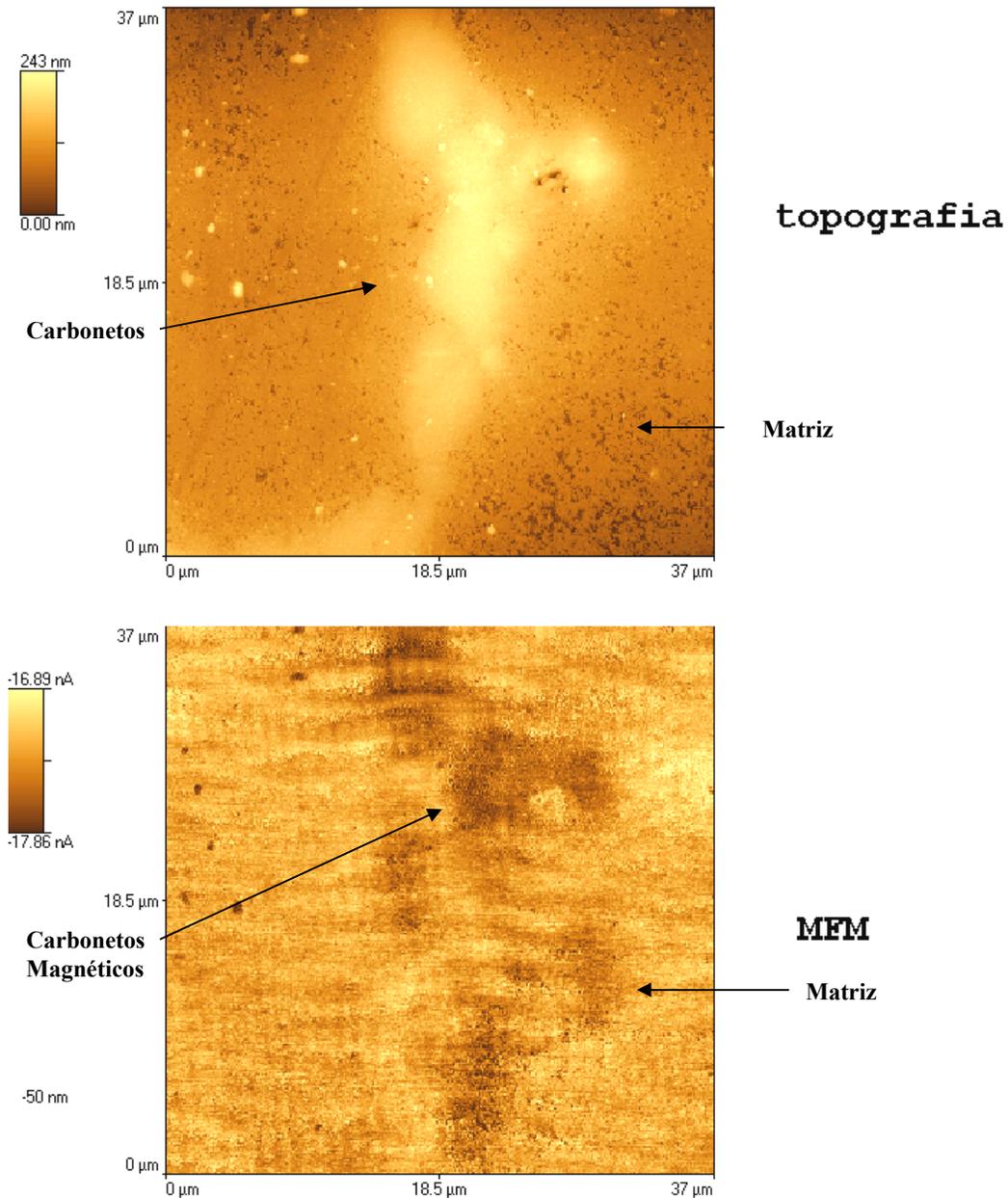


Figura 90- Topografia e análise magnética da matriz e dos precipitados da amostra da liga HP40 carburizada em laboratório

Na liga HP40 carburizada em laboratório também se observou carbonetos magnéticos. Os carbonetos identificados apresentam, em média, um terço da altura dos carbonetos identificados nas ligas usadas.

A figura 91 apresenta as imagens topográficas e magnéticas da liga HPX carburizada em laboratório. Na imagem topográfica, a região clara representa os precipitados e a região escura a matriz. Na análise magnética, os carbonetos apresentam cor escura e a matriz cor clara. Os precipitados analisados nesta imagem possuem uma altura máxima de 202 nm.

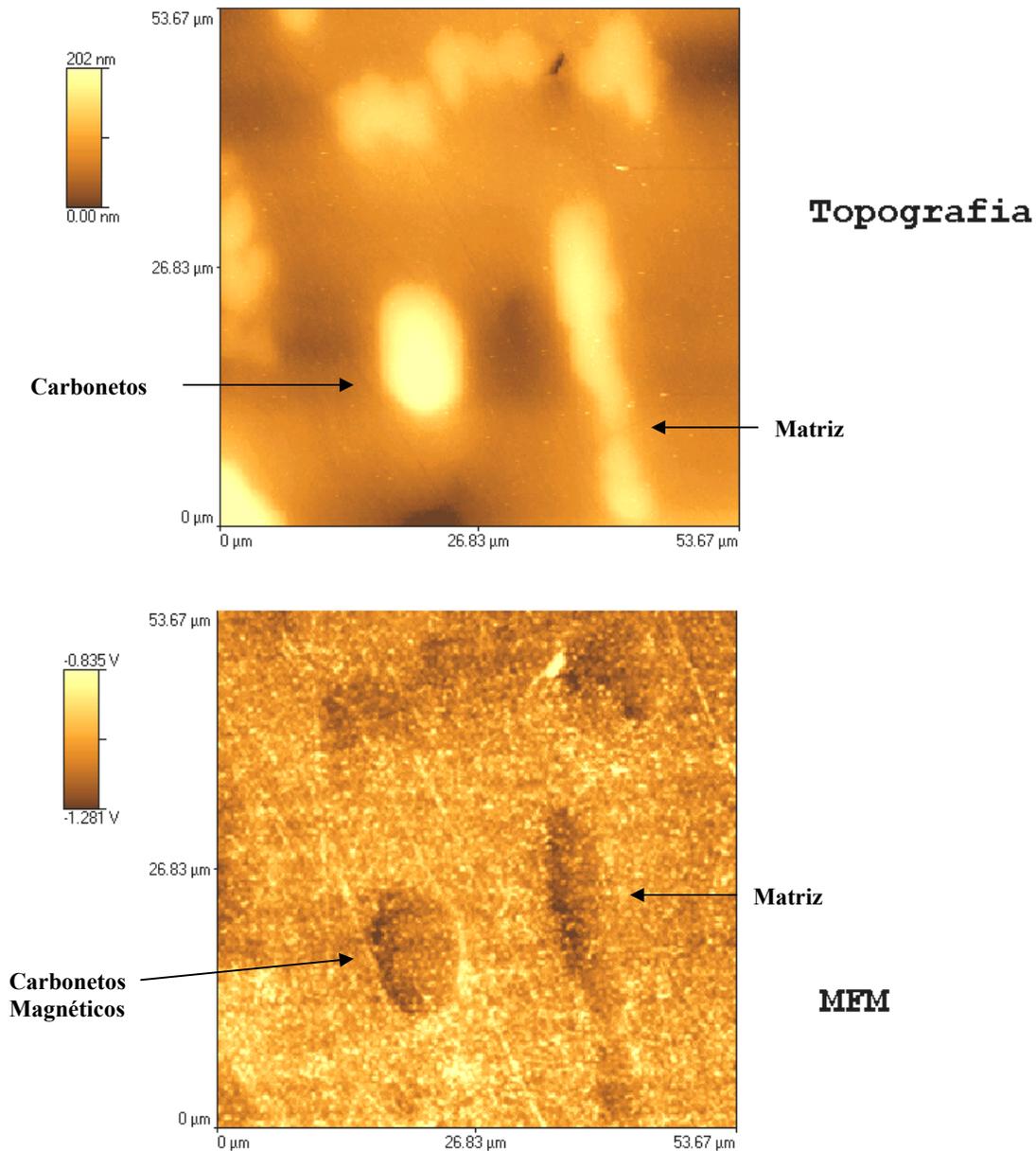


Figura 91- Topografia e análise magnética da matriz e dos precipitados da amostra da liga HPX carburizada em laboratório

A liga HPX, carburizada em laboratório, com mais cromo e níquel também apresentou precipitados magnéticos.

6.8 – Microscopia de Transmissão

As amostras da liga HP40 e HPX, analisadas em microscopia eletrônica de transmissão apresentaram intermetálicos oriundos do processo de fabricação, com características de precipitado coerente, conforme a figura 92.



Figura 92- Precipitado coerente, oriundo do processo de fabricação da liga

Os precipitados originários da carburização apresentaram forma maciça. A figura 93 apresenta este tipo de precipitado.

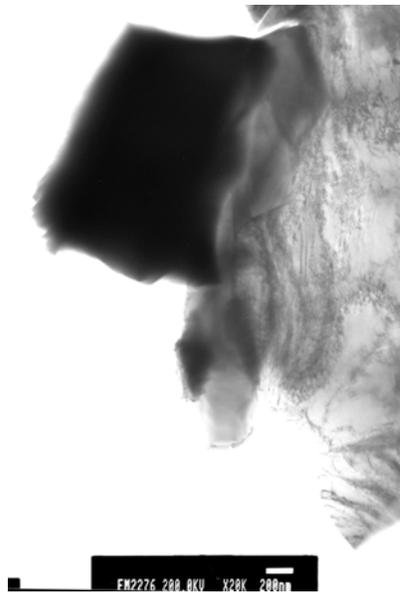


Figura 93- Precipitado oriundo do processo de carburização

Os carbonetos originários da carburização surgem nas regiões próximas aos intermetálicos já existentes na liga, conforme se observa na figura 94.

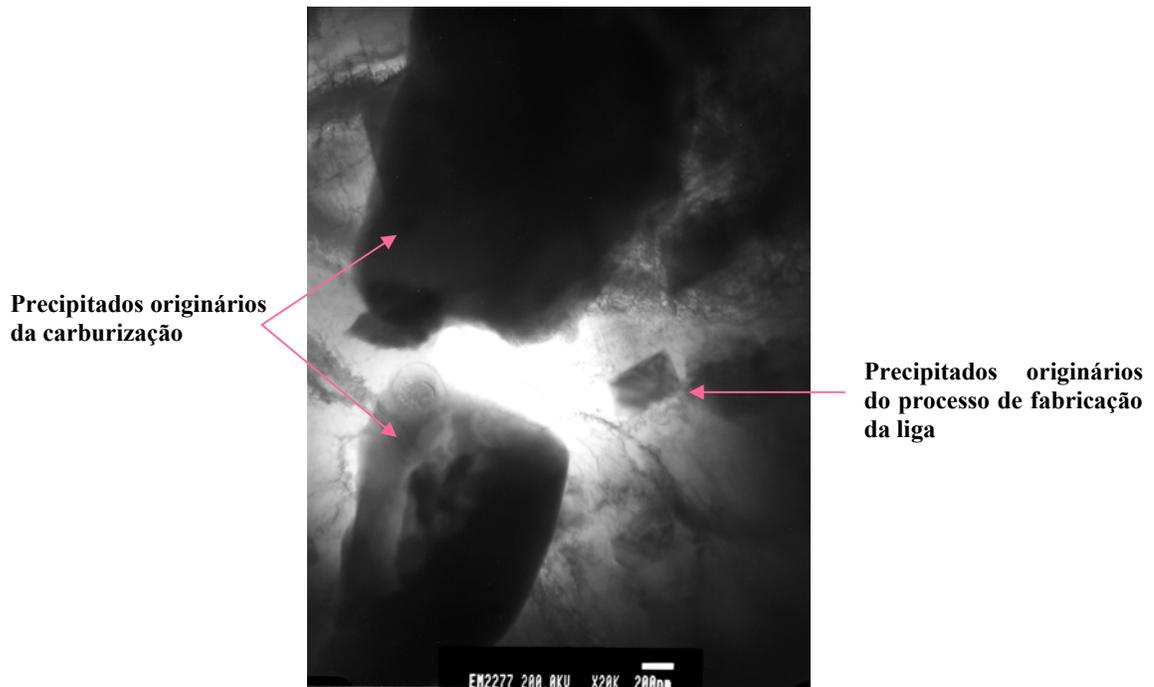


Figura 94- Precipitados originários da carburização e do processo de fabricação

No precipitado de origem na carburização, em função da sua característica maciça, não foi possível levantar o padrão de difração, apenas os precipitados oriundos do processo de fabricação da liga puderam ser analisados. A figura abaixo apresenta o padrão de difração deste tipo de precipitado.

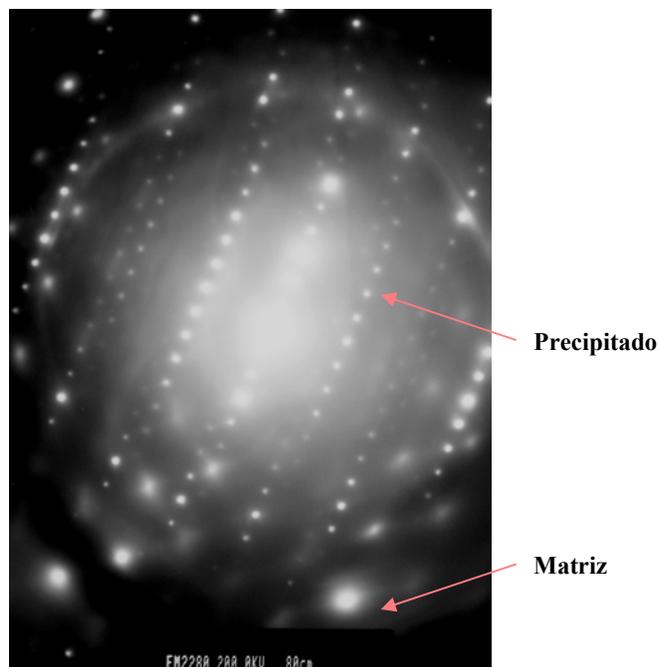


Figura 95- Padrão de difração da matriz e do precipitado oriundo do processo de fabricação

6.9 – Identificação da Camada Carburizada

As camadas foram identificadas através de ataque químico, bem como via magnética. As amostras usadas apresentaram maior região carburizada em comparação as amostras carburizadas em laboratório, sendo que a liga com maior teor de cromo e níquel apresentou maior resistência à carburização.

6.9.1 – Identificação via Ataque Químico

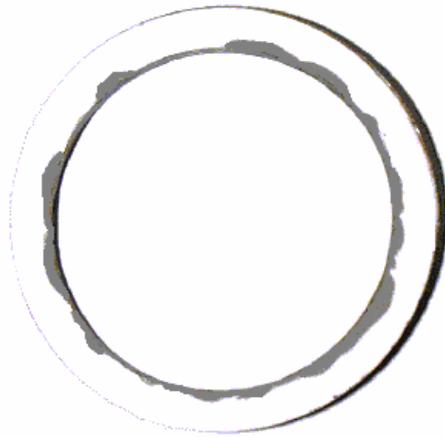


Figura 96- Área carburizada da amostra HP40 20.000 horas identificada após ataque químico

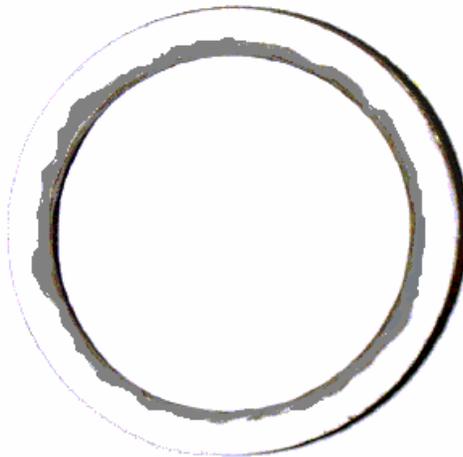


Figura 97- Área carburizada da amostra HP40 37.000 horas identificada após ataque químico

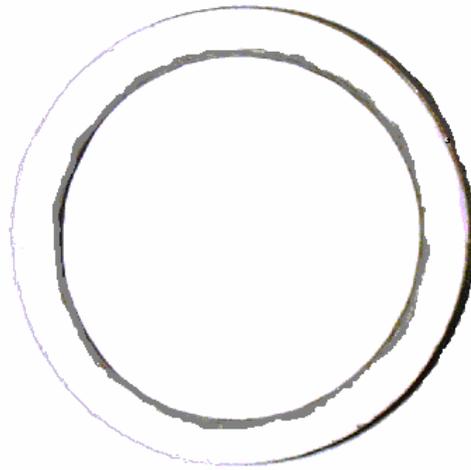


Figura 98- Área carburizada da amostra HP40 ensaiada 30 horas, na temperatura de 1100°C identificada após ataque químico

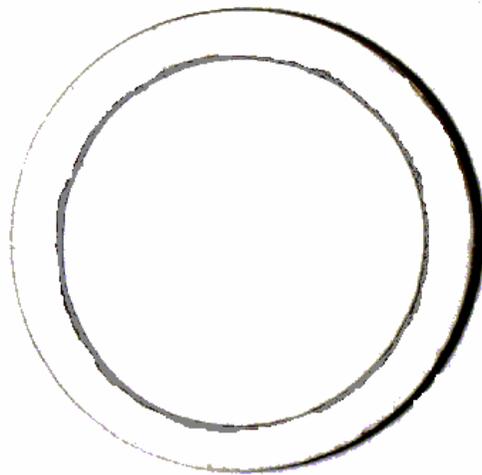


Figura 99- Área carburizada da amostra HPX ensaiada 30 horas, na temperatura de 1100°C identificada após ataque químico

6.9.2 – Identificação via Indução Magnética

Para a avaliação da camada magnética, foi induzido um campo magnético e colocada limalha de ferro na parte superior, com o intuito da delimitação da camada carburizada. A figura 100 apresenta a região delineada da camada magnética da liga HP40 usada 20.000.



Figura 100- Delineação da área carburizada da amostra HP40 usada 20.000 horas após a indução de um campo magnético

A liga com 37.000 horas de uso, com a aplicação de um mesmo campo magnético, apresentou uma maior área de delimitação magnética, conforme se observa na figura 101.



Figura 101- Delineação da área carburizada da amostra HP40 usada 37.000 horas após a indução de um campo magnético

As ligas carburizadas em laboratório também apresentaram atração à limalha de ferro quando sob ação de um campo magnético, mas com uma menor intensidade, conforme observado na figura 102.



Figura 102- Delineação da área carburizada da amostra HP40 ensaiada após a indução de um campo magnético

A liga HPX foi o material que menos atraiu a limalha de ferro quando sob a ação de um campo magnético, caracterizando sua maior resistência à carburização.



Figura 103- Delineação da área carburizada da amostra HP40X ensaiada após a indução de um campo magnético

6.10 – Espessura Média Carburizada

As tabelas VII apresentam os valores das áreas carburizadas e respectivos valores de espessura média carburizada, obtida em função da equação [3].

Tabela VII- Valores correspondentes às áreas carburizadas e espessura média

Amostras	Área Carburizada (mm²)	Espessura média (x_m) (mm)
01-HPX ensaiado	3	0,01
02-HPX ensaiado	3	0,01
03-HPX ensaiado	6	0,02
04-HPX ensaiado	9	0,03
05-HPX ensaiado	11	0,04
06-HPX ensaiado	17	0,06
07-HPX ensaiado	23	0,08
08-HPX ensaiado	31	0,11
09-HPX ensaiado	37	0,13
10-HPX ensaiado	45	0,16
11-HP40 ensaiado	54	0,19
12-HP40 ensaiado	62	0,22
13-HP40 ensaiado	74	0,26
14-HP40 ensaiado	91	0,32
15-HP40 ensaiado	102	0,36
16-HP40 ensaiado	114	0,4
17-HP40 ensaiado	128	0,45
18-HP40 ensaiado	145	0,51
19-HP40 ensaiado	159	0,56
20-HP40 ensaiado	162	0,57
21-HP40 20.000	171	0,57
22-HP40 20.000	176	0,63
23-HP40 20.000	179	0,70
24-HP40 20.000	194	0,78
25-HP40 20.000	271	0,86
26-HP40 20.000	300	0,95
27-HP40 20.000	309	1,05
28-HP40 20.000	329	1,08
29-HP40 20.000	344	1,15
30-HP40 20.000	355	1,20
31-HP40 37.000	651	1,24
32-HP40 37.000	843	2,25
33-HP40 37.000	879	2,89
34-HP40 37.000	949	3,01
35-HP40 37.000	1034	3,24
36-HP40 37.000	1183	3,52
37-HP40 37.000	1360	4,01
38-HP40 37.000	1656	4,58
39-HP40 37.000	1815	5,52
40-HP40 37.000	1986	6,02

6.11 – Ferromagnetismo na Superfície Interna

A tabela VIII apresenta os valores referentes à camada magnética (mV), em função da espessura média carburizada.

Tabela VIII- Valores correspondentes ao magnetismo da superfície e espessura média

Amostras	Espessura média (x_m) (mm)	Ferromagnetismo (mV)
01-HPX ensaiado	0,01	50
02-HPX ensaiado	0,01	53
03-HPX ensaiado	0,02	57
04-HPX ensaiado	0,03	62
05-HPX ensaiado	0,04	68
06-HPX ensaiado	0,06	75
07-HPX ensaiado	0,08	83
08-HPX ensaiado	0,11	92
09-HPX ensaiado	0,13	102
10-HPX ensaiado	0,16	113
11-HP40 ensaiado	0,19	125
12-HP40 ensaiado	0,22	138
13-HP40 ensaiado	0,26	152
14-HP40 ensaiado	0,32	177
15-HP40 ensaiado	0,36	193
16-HP40 ensaiado	0,4	210
17-HP40 ensaiado	0,45	228
18-HP40 ensaiado	0,51	247
19-HP40 ensaiado	0,56	267
20-HP40 ensaiado	0,62	280
21-HP40 20.000	0,57	284
22-HP40 20.000	0,63	286
23-HP40 20.000	0,70	287
24-HP40 20.000	0,78	288
25-HP40 20.000	0,86	292
26-HP40 20.000	0,95	310
27-HP40 20.000	1,05	320
28-HP40 20.000	1,08	327
29-HP40 20.000	1,15	330
30-HP40 20.000	1,20	337
31-HP40 37.000	1,24	348
32-HP40 37.000	2,25	420
33-HP40 37.000	2,89	470
34-HP40 37.000	3,01	493
35-HP40 37.000	3,24	503
36-HP40 37.000	3,52	540
37-HP40 37.000	4,01	570
38-HP40 37.000	4,58	620
39-HP40 37.000	5,52	708
40-HP40 37.000	6,02	778

A figura 104 relaciona os valores de potencial obtidos em virtude do ferromagnetismo existente na superfície interna em relação à espessura média carburizada.

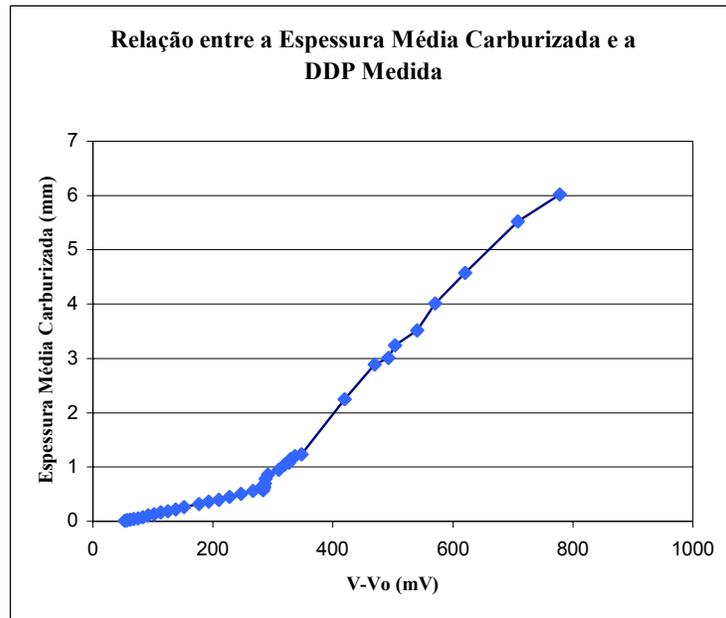


Figura 104- Relação existente entre o ferromagnetismo, medido através da ddp, e a espessura média carburizada

A relação entre a espessura média carburizada e o valor da ddp medida no transdutor, entre 50 e 300 mV, é de $4 \cdot 10^{-3}$ mm/mV.

A mudança na inclinação deve-se às diferenças de tempo de ensaio existentes entre as amostras ensaiadas e as amostras industriais.

6.12- Ensaio de Dobramento

As ligas HP40 usadas por 20.000 e 37.000 horas, juntamente com as ligas HP40 e HPX carburizadas em laboratório e sem uso, foram submetidas ao ensaio flexão em três pontos, para a obtenção da carga máxima de ruptura e posterior cálculo da tensão tangencial, analisando-se o efeito da carburização sobre estas propriedades. A figura 105 apresenta um modelo da curva carga (N) por deslocamento (mm) da liga HP40 sem uso

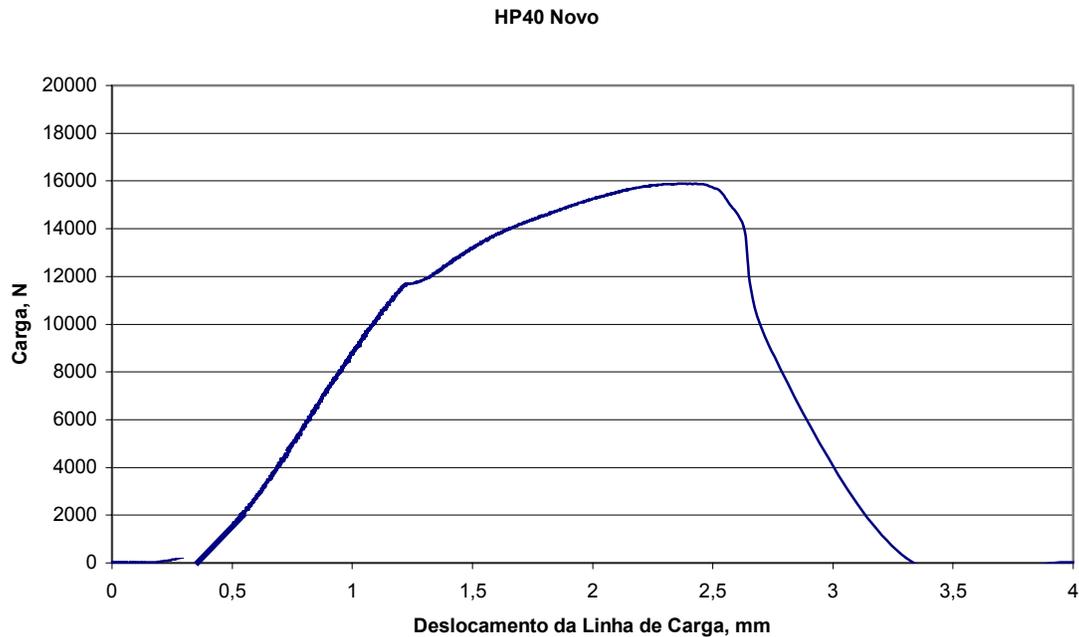


Figura 105- Relação entre a carga e o deslocamento da linha de carga da liga HP40 sem uso para a obtenção da carga crítica

A tabela IX apresenta os valores de carga de ruptura e tensão tangencial para a liga HP40 nova, ensaiada e usada industrialmente, e também para a liga HPX nova e ensaiada.

Tabela IX- Valores de carga de ruptura, flecha e tensão tangencial obtidas no ensaio de dobramento

	P Máximo (N)	Flecha (mm)	σ_t (MPa)
HP40 novo	15900	2,0	526
HPX novo	18200	2,2	690
HP40 20.000 horas	12600	2,3	417
HP40 37.000 horas	10900	2,1	361
HP40 ensaiado	14200	2,1	470
HPX ensaiado	17300	2,4	652

6.12.1- Análise da Tensão de Ruptura por Elementos Finitos

A figura 106 apresenta o modelamento do ensaio de dobramento da liga HP40 sem uso. O valor obtido neste modelamento para a tensão de ruptura foi de 508 MPa.

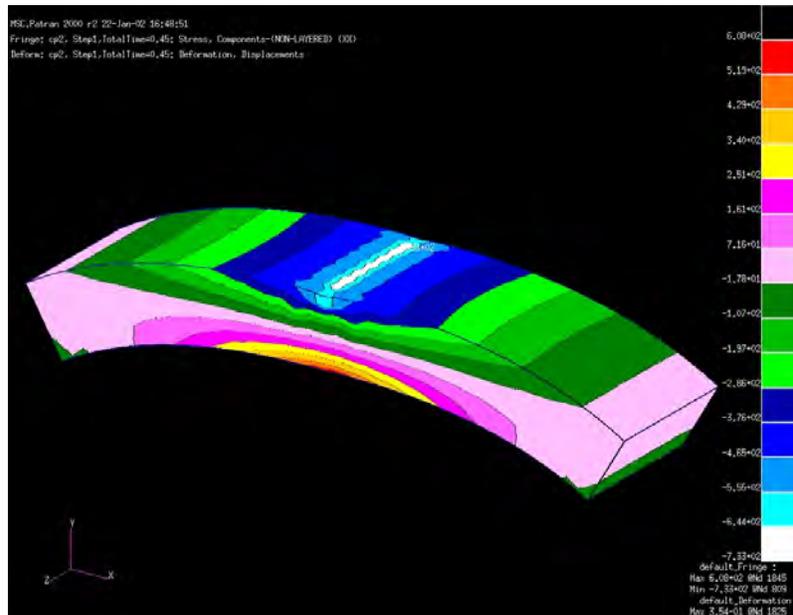


Figura 106- Modelo das distribuições de tensões referente ao ensaio de dobramento da liga HP40

A figura 107 apresenta o modelamento do ensaio de dobramento da liga HPX sem uso. O valor obtido neste modelamento para a tensão de ruptura foi de 650 MPa.

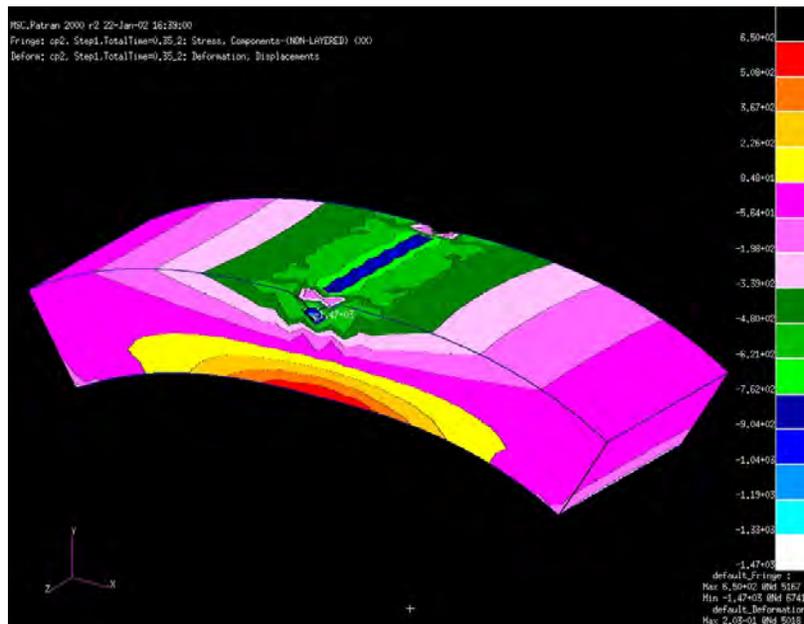


Figura 107- Modelo das distribuições de tensões referente ao ensaio de dobramento da liga HPX

6.13 – Ensaio de Dilatometria

A figura 108 apresenta o comportamento, em termos de dilatação, do material da camada carburizada quando aquecida até a temperatura de 1100 °C. Nota-se que o coeficiente de dilatação linear permanece praticamente constante, com um grau de correlação linear de 99%. O valor do coeficiente linear, analisado através da equação $y = 1,8 \cdot 10^{-5}x - 0,0015$, obtém-se o valor de $1,8 \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

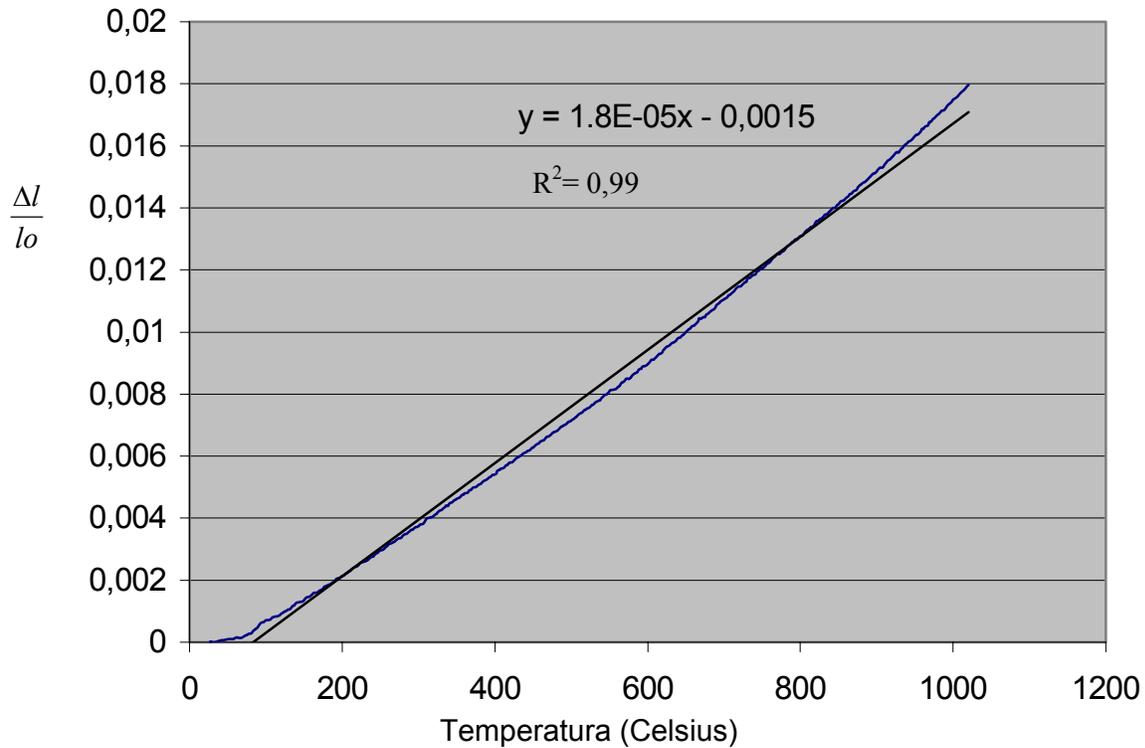


Figura 108- Gráfico da dilatação térmica linear para corpo de prova retirado da camada carburizada

A figura 109 apresenta o comportamento, em termos de dilatação, da liga HP40 quando aquecida até a temperatura de 1100 °C. Nota-se que o coeficiente de dilatação linear permanece praticamente constante, com um grau de correlação linear de 99,8%. O valor do coeficiente linear, analisado através da equação $y = 2,310^{-5}x - 6E-05$, obtém-se o valor de $2,3 \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

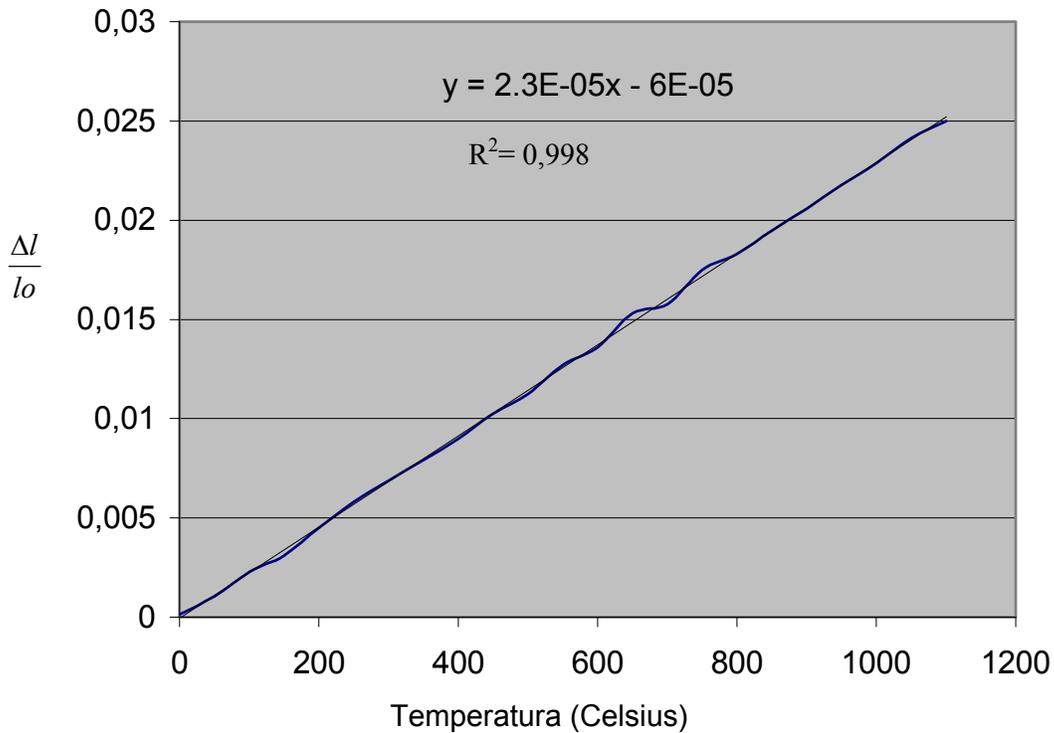


Figura 109- Gráfico da dilatação da liga HP40

O comportamento da liga HPX, em termos de dilatação, até a temperatura de 1100 °C permaneceu o mesmo da liga HP40, com um coeficiente de dilatação linear igual a $2,3 \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

6.14 – Ensaio de Tração em Alta Temperatura

A figura 110 apresenta o ensaio de tração realizado na liga HP40 à 600 °C. O valor da tensão de escoamento obtido é de 52 MPa e a tensão de ruptura igual a 97 MPa.

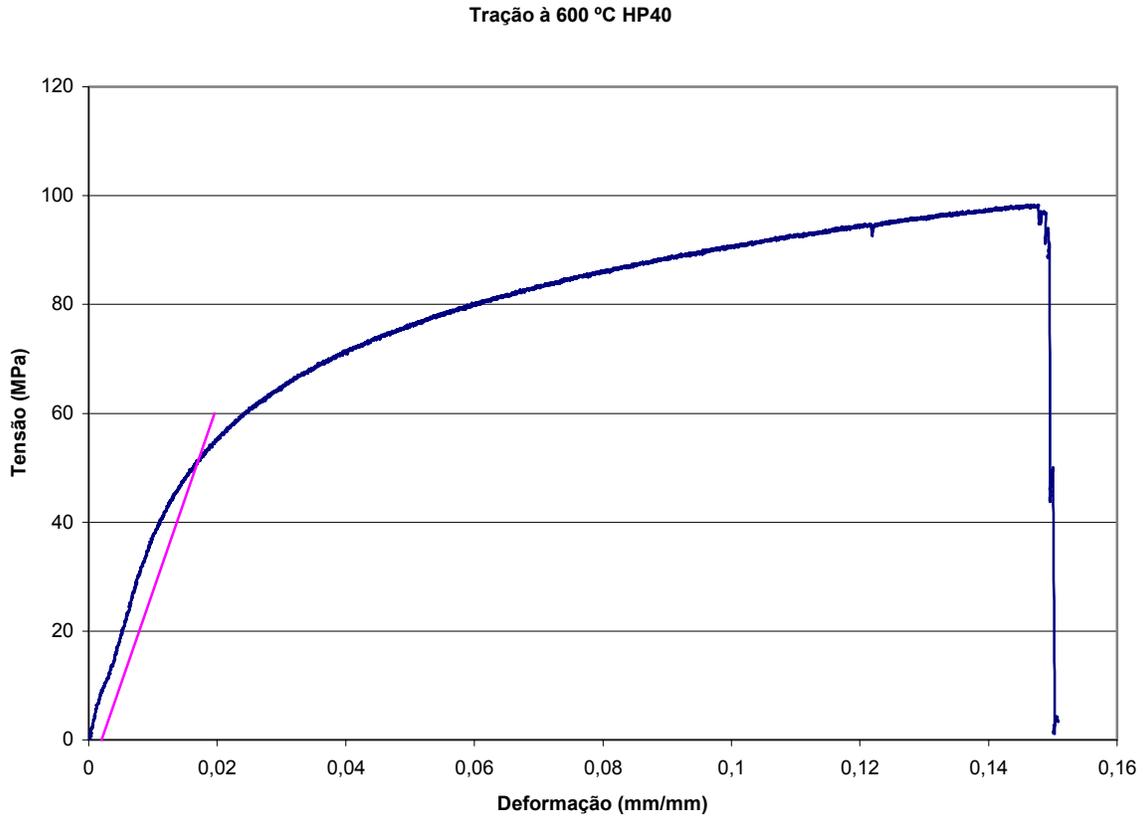


Figura 110- Ensaio de tração da Liga HP40 à 600 °C

A figura 111 apresenta o ensaio de tração realizado na liga HP40 à 800 °C. O valor da tensão de escoamento obtido é de 45 MPa e a tensão de ruptura igual a 53 MPa.

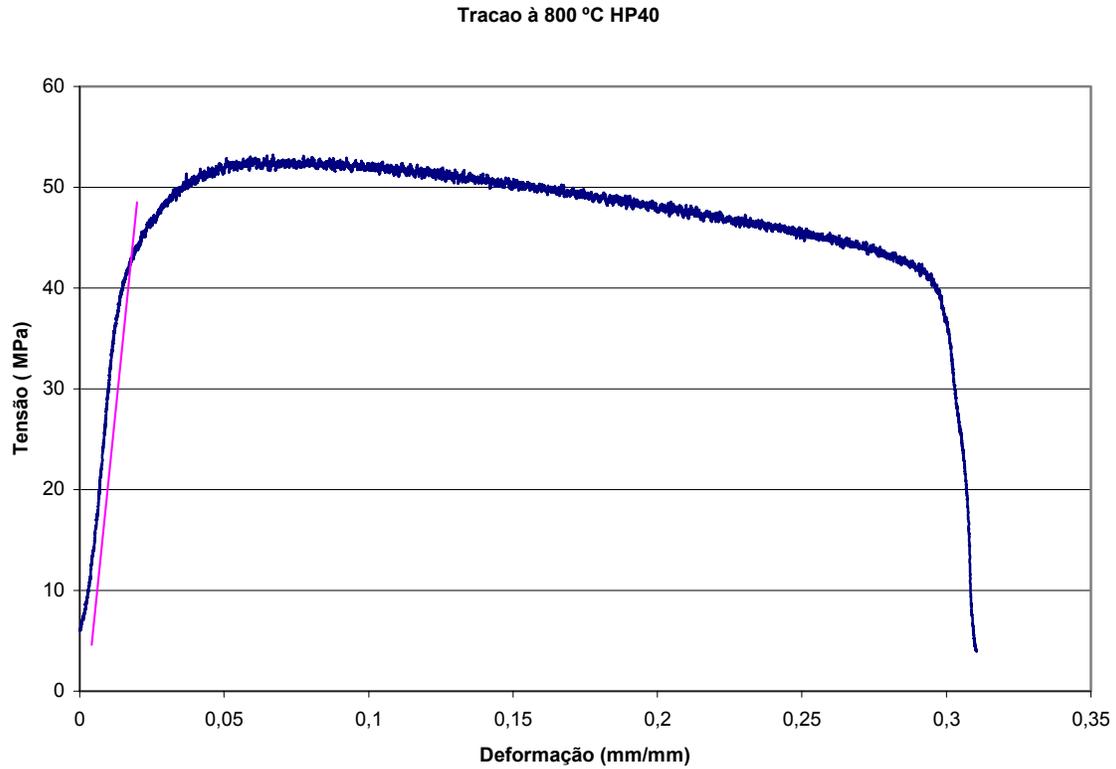


Figura 111- Ensaio de tração da Liga HP40 à 800 °C

Comparando-se os valores de tensão de escoamento e tensão de ruptura, observou-se que ocorreu uma perda de 15% na tensão de escoamento e 45% na tensão de ruptura.

A figura 112 apresenta o ensaio de tração realizado na liga HPX à 600 °C. O valor da tensão de escoamento obtido é de 64 MPa e a tensão de ruptura igual a 107 MPa.

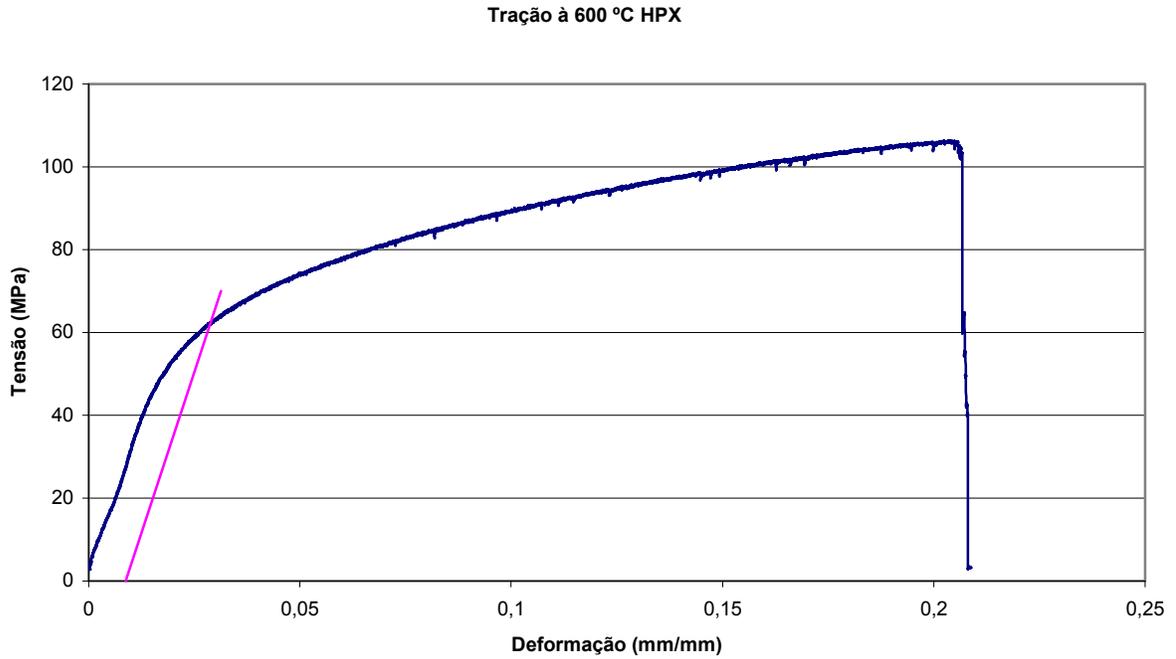


Figura 112- Ensaio de tração da Liga HPX à 600 °C

A figura 113 apresenta o ensaio de tração realizado na liga HPX à 800 °C. O valor da tensão de escoamento obtido é de 47 MPa e a tensão de ruptura igual a 57 MPa.

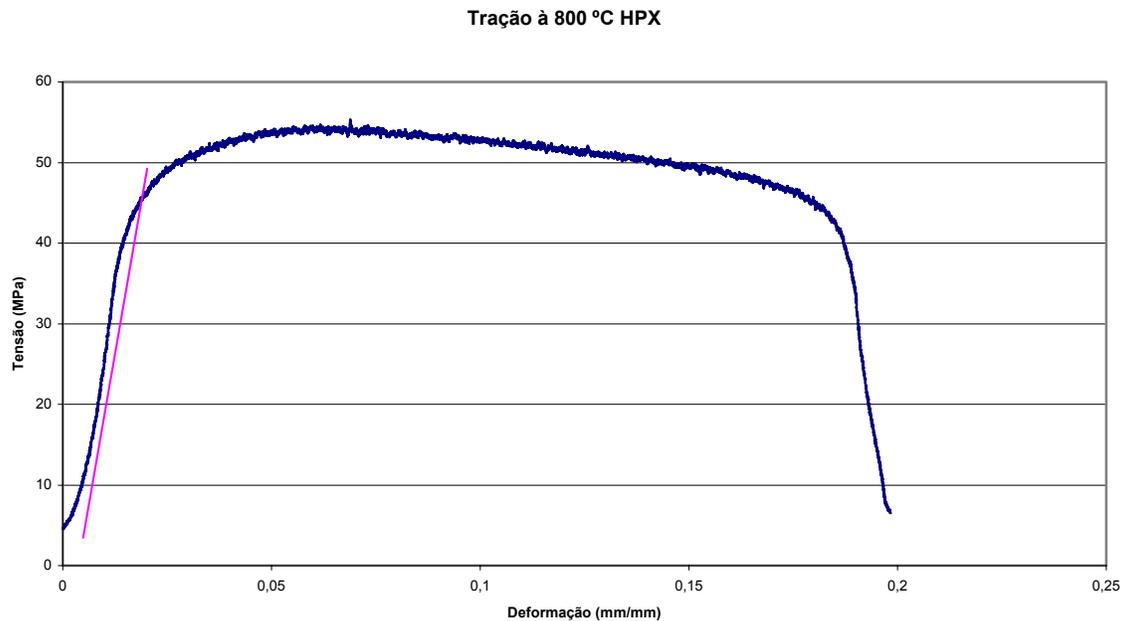


Figura 113- Ensaio de tração da Liga HPX à 800 °C

Comparando-se os valores de tensão de escoamento e tensão de ruptura, observou-se que ocorreu uma perda de 15% na tensão de escoamento e 45% na tensão de ruptura. Estas características foram idênticas para a liga HP40

6.15 – Modelamento das Tensões Térmicas Geradas nas Paradas de Decoking

A figura 114 apresenta o modelamento das tensões geradas nas paradas de decoking da liga HP40, realizada na temperatura de 600 °C, com uma espessura de carburização de 1mm. O gradiente térmico ocorrido no processo, para a realização da limpeza do coque formado, gera uma tensão máxima de 6,69 MPa.

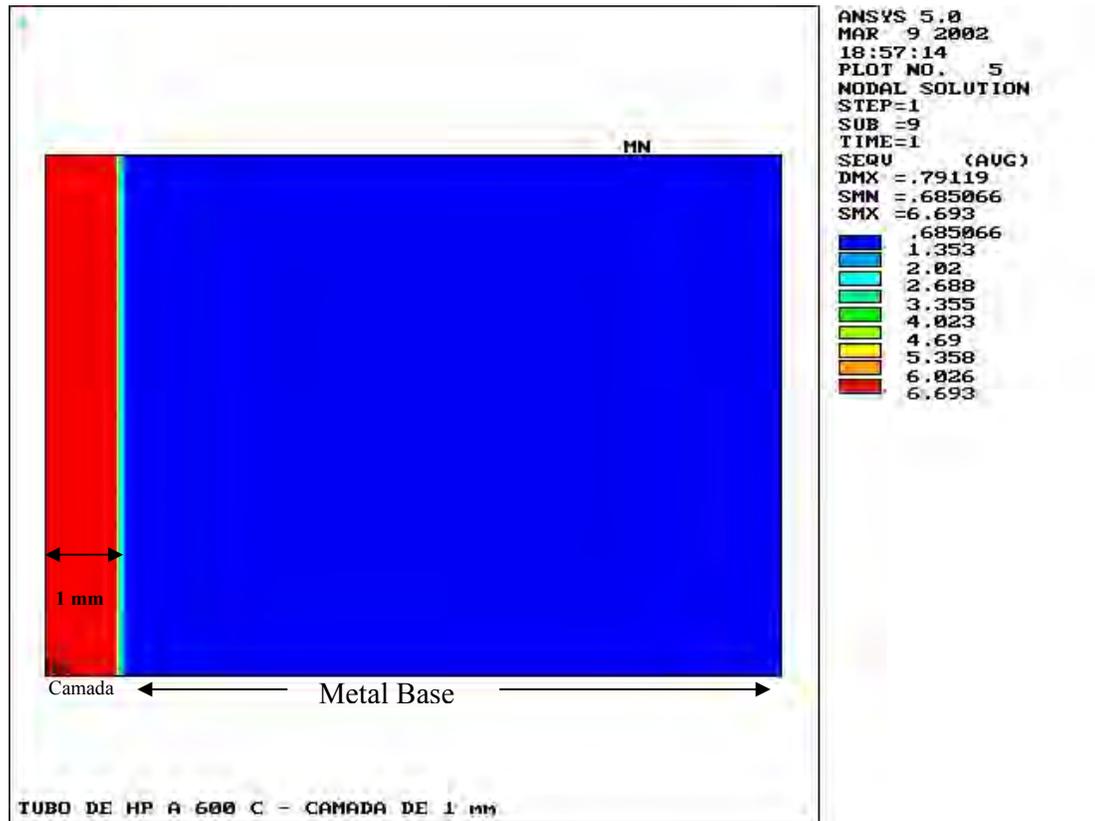


Figura 114- Modelo da tensão térmica gerada na parada de decoking da liga HP40, na temperatura de 600 °C e 1mm de camada carburizada, obtida por elementos finitos

Este valor de tensão corresponde a 13 % do valor da tensão de escoamento deste material. Além da tensão gerada pelo gradiente térmico, existe a tensão gerada pelo peso próprio do tubo, que neste caso vale 1 MPa. Somando o valor da tensão térmica, mais o valor da tensão devido ao peso próprio, correspondem à 15% da tensão de escoamento.

A figura 115 apresenta o modelamento das tensões geradas nas paradas de decoking da liga HPX, realizada na temperatura de 600 °C, com uma espessura de carburização de 1mm. O gradiente térmico ocorrido no processo, para a realização da limpeza do coque formado, gera uma tensão máxima de 8,01 MPa.

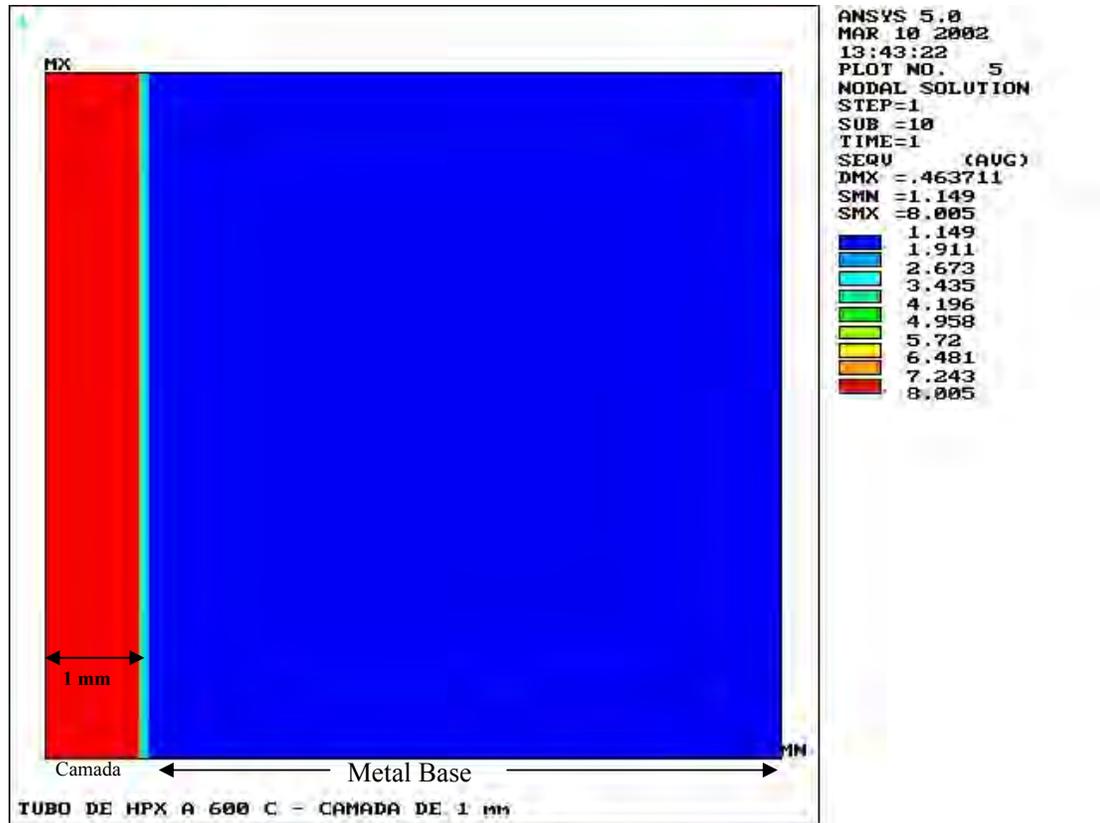


Figura 115- Modelo da tensão térmica gerada na parada de decoking da liga HPX, na temperatura de 600 °C e 1mm de camada carburizada, obtida por elementos finitos

Este valor de tensão corresponde a 12,5 % do valor da tensão de escoamento deste material. Além da tensão gerada pelo gradiente térmico, existe a tensão gerada pelo peso próprio do tubo, que neste caso vale 1 MPa. Somando o valor da tensão térmica, mais o valor da tensão devido ao peso próprio, correspondem à 14% da tensão de escoamento.

A figura 116 apresenta o modelamento das tensões geradas nas paradas de decoking da liga HP40, realizada na temperatura de 800 °C, com uma espessura de carburização de 1mm. O gradiente térmico ocorrido no processo, para a realização da limpeza do coque formado, gera uma tensão máxima de 4,81 MPa.

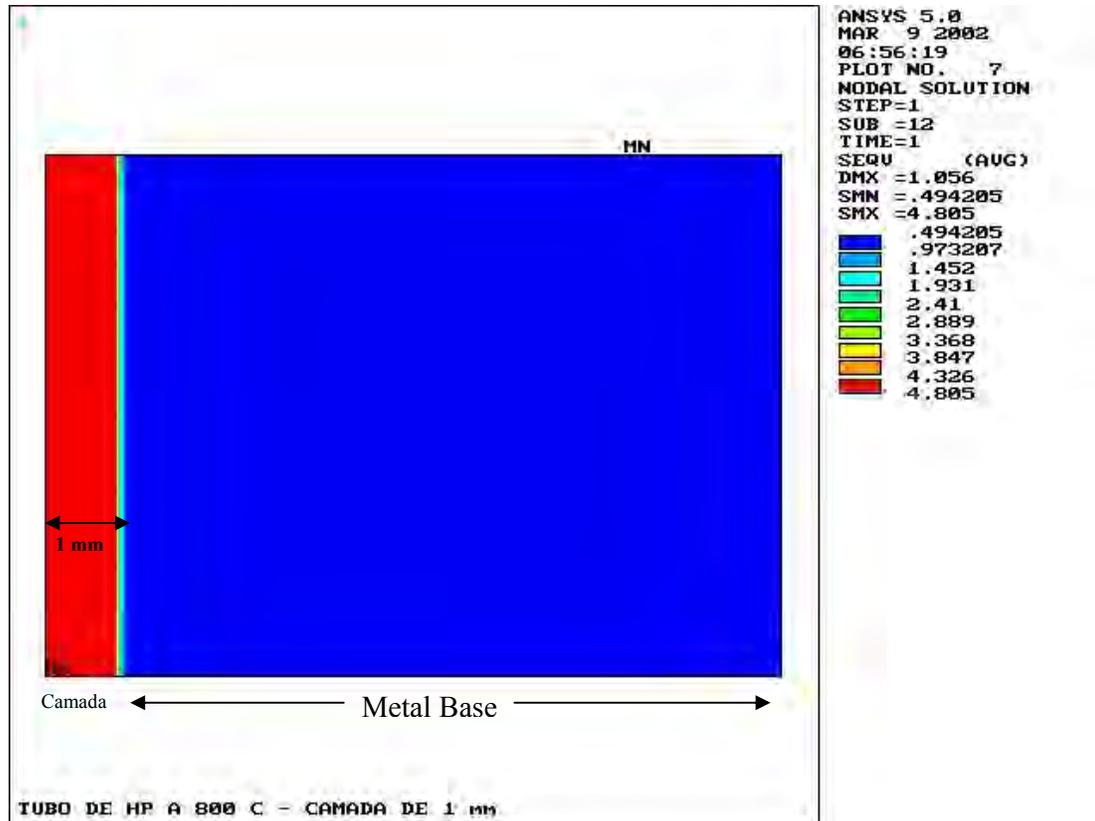


Figura 116- Modelo da tensão térmica gerada na parada de decoking da liga HP40, na temperatura de 800 °C e 1mm de camada carburizada, obtida por elementos finitos

Este valor de tensão corresponde a 10,7% do valor da tensão de escoamento deste material. Além da tensão gerada pelo gradiente térmico, existe a tensão gerada pelo peso próprio do tubo, que neste caso vale 1 MPa. Somando o valor da tensão térmica, mais o valor da tensão devido ao peso próprio, correspondem à 12,9 % da tensão de escoamento.

A figura 117 apresenta o modelamento das tensões geradas nas paradas de decoking da liga HPX, realizada na temperatura de 800 °C, com uma espessura de carburização de 1mm. O gradiente térmico ocorrido no processo, para a realização da limpeza do coque formado, gera uma tensão máxima de 5,09 MPa.

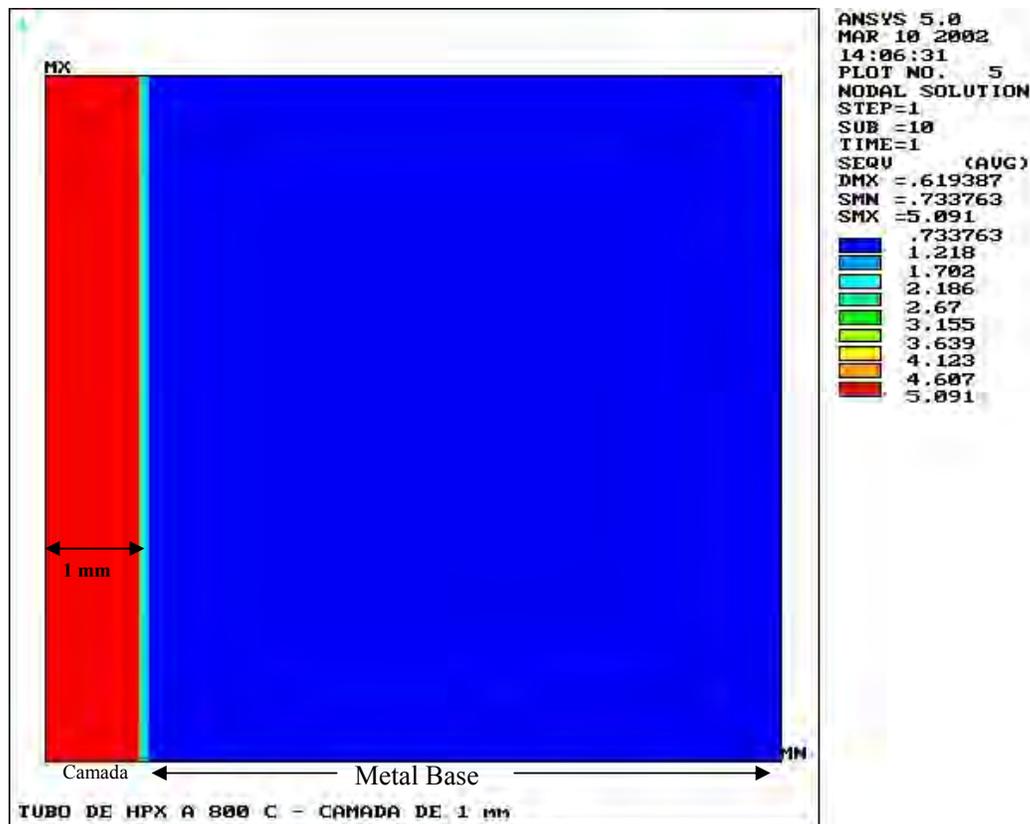


Figura 117- Modelo da tensão térmica gerada na parada de decoking da liga HPX, na temperatura de 800 °C e 1mm de camada carburizada, obtida por elementos finitos

Este valor de tensão corresponde a 10,8% do valor da tensão de escoamento deste material. Além da tensão gerada pelo gradiente térmico, existe a tensão gerada pelo peso próprio do tubo, que neste caso vale 1 MPa. Somando o valor da tensão térmica, mais o valor da tensão devido ao peso próprio, correspondem à 13 % da tensão de escoamento.

A figura 118 apresenta os valores do modelamento das tensões térmicas geradas na retirada do coque, em função da espessura de carburização e as temperaturas de ocorrência do decoking. O modelamento utilizou espessuras de 1, 2, 3 e 4 mm, e temperaturas de decoking de 600 e 800 °C.

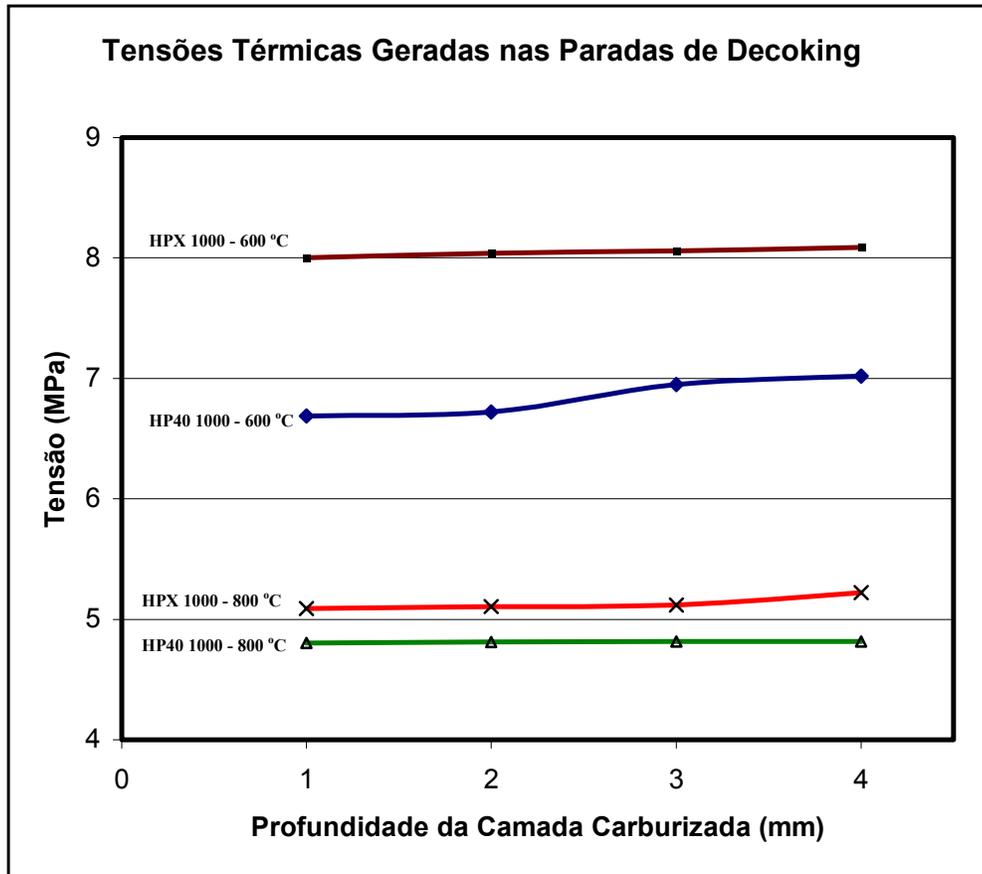


Figura 118- Gráfico das tensões térmicas geradas nas paradas de decoking, obtidas por elementos finitos, com espessuras de 1 à 4 mm e temperaturas de decoking de 600 e 800 °C das ligas HP40 e HPX

A liga HP40 apresentou valores na ordem de 7 MPa, na temperatura de 600 °C e 8 MPa para a liga HPX. Na temperatura de 800 °C de decoking, a liga HP40 apresentou valores na ordem de 4,8 MPa e 5,4 MPa para a liga HPX. A espessura carburizada onde inicia o aumento da tensão devido à limpeza está no intervalo de 2 à 3 mm.

6.16-Estimativa do intervalo de Tempo entre as Paradas de Decoking

Para obter as curvas de estimativa de tempo entre as paradas, necessita-se de condições de contorno para se obter o fator que leva em conta o tempo de uso dos tubos, denominado constante microestrutural. Em relação ao tubo, com uso até 10.000 horas, as condições de contorno são:

$$D_o = 0,036 \text{ m}^2/\text{h}$$

$$Q = 136 \text{ KJ/mol}$$

$$V_o = 50 \text{ mV (início da carburização)}$$

$$T = 1050 \text{ }^\circ\text{C (1323 K)}$$

$t_{co} = 35$ dias Com base nestes dados, e utilizando a fórmula [5], obtém-se o valor de K_m , igual a **1103** $\text{m}^{-2}.\text{mV}^{-1}$.

Para tubos com uso entre 10.000 e 20.000 horas de uso, as condições de contorno para a obtenção do fator K_m são de:

$$D_o = 0,036 \text{ m}^2/\text{h}$$

$$Q = 136 \text{ KJ/mol}$$

$$V_o = 50 \text{ mV (início da carburização)}$$

$$T = 1050 \text{ }^\circ\text{C (1323 K)}$$

$$t_{co} = 30 \text{ dias}$$

Com base nestes dados, e utilizando a fórmula [5], obtém-se o valor de K_m , igual a **1301** $\text{m}^{-2}.\text{mV}^{-1}$.

Para tubos com uso acima de 20.000 horas, as condições de contorno são:

$$D_o = 0,036 \text{ m}^2/\text{h}$$

$$Q = 136 \text{ KJ/mol}$$

$$V_o = 50 \text{ mV (início da carburização)}$$

$$T = 1050 \text{ }^\circ\text{C (1323 K)}$$

$$t_{co} = 25 \text{ dias}$$

Com base nestes dados, e utilizando a fórmula [5], obtém-se o valor de K_m , igual a **1626** $\text{m}^{-2}.\text{mV}^{-1}$.

A partir dos valores de K_m definidos, pode-se gerar as curvas de estimativa de intervalo de tempo entre as paradas, a partir dos valores de $V-V_o$ obtidos através do ensaio de determinação da espessura média da camada carburizada.

A figura 119 apresenta a curva de estimativa de intervalo de tempo para um tubo que operou até 10.000 horas, na temperatura de 1050 °C.

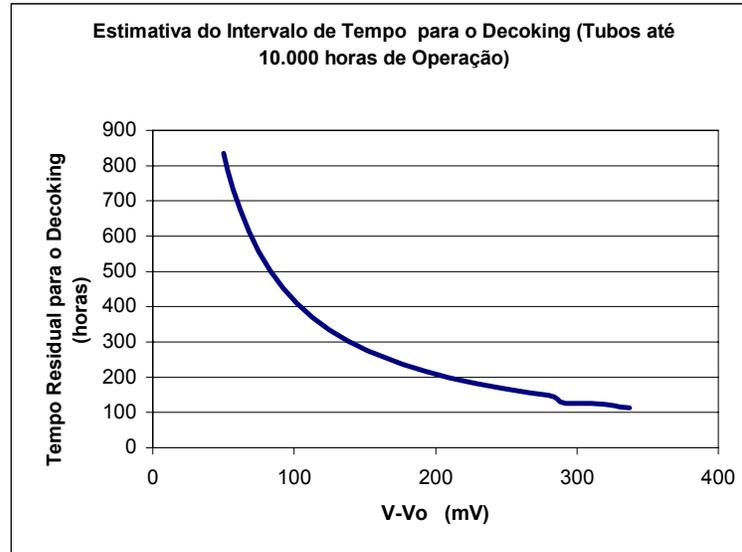


Figura 119- Estimativa do tempo residual para o decoking, para tubos que operam até 10.000 horas, a temperatura de operação de 1050 °C

Na hora de inspeção dos tubos, os mesmo deverão estar abaixo da temperatura de Curie, onde o fenômeno magnético torna-se efetivo.

Como critério de decisão para a parada, utiliza-se a espessura média carburizada de 0,1 mm, o que representa um tempo de 435 horas de uso.

A figura 120 apresenta o gráfico da estimativa do tempo residual para o decoking para tubos que operam entre 10.000 e 20.000 horas, em função da diferença de potencial obtida pelo transdutor. Quanto maior a ddp, maior a camada carburizada. Como o material já possui um histórico de degradação, o tempo inicial não é mais de 834 horas entre as paradas de decoquificação, mas sim 710 horas.. Neste caso, existe um valor inicial de magnetismo na camada interna, e este valor é subtraído do valor encontrado na hora da inspeção.

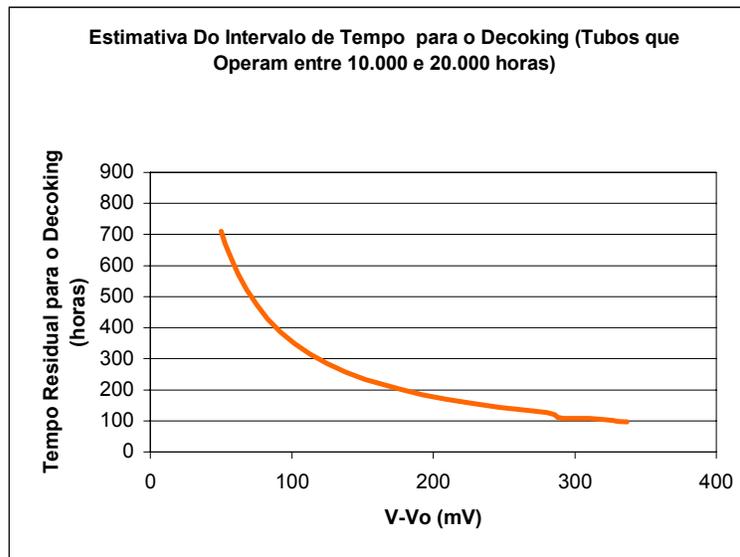


Figura 120- Estimativa do tempo residual para o decoking, para tubos que operam entre 10.000 e 20.000 horas, a temperatura de operação de 1050 °C

Neste caso, o tempo até atingir a espessura de 0,1 mm vale 370 horas.

O tubo, acima de 20.000, apresenta uma degradação maior da microestrutura, o que leva então há um tempo inicial estimado de 568 horas. A figura 110 apresenta o gráfico da estimativa do tempo residual para o decoking, em função da diferença de potencial obtida pelo transdutor.

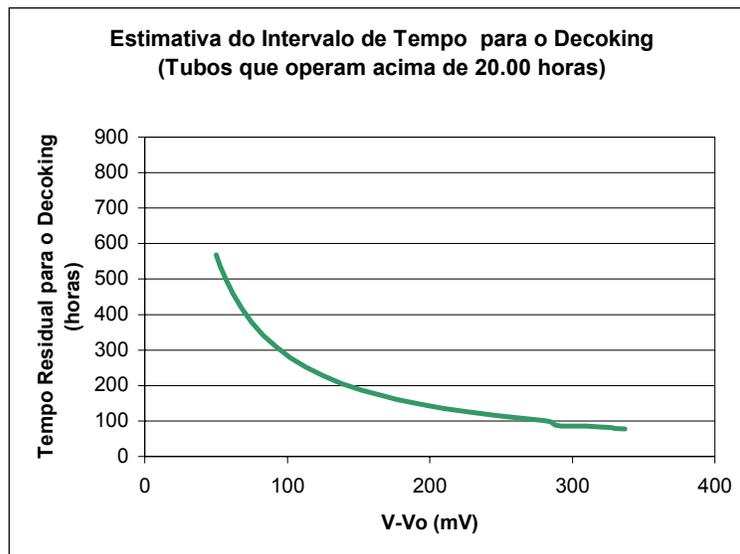


Figura 121- Estimativa do tempo residual para o decoking, para tubos que operam acima de 20.000 horas, a temperatura de operação de 1050 °C

Neste caso, o tempo até atingir a espessura de 0,1 mm vale 280 horas.

A curva da estimativa do intervalo de tempo residual, na prática, é utilizada através da medição da camada carburizada através de um transdutor que mede o ferromagnetismo da camada interna. Após a medição, analisa-se o gráfico correspondente ao tempo de uso do tubo, determinando-se o tempo residual para a etapa de decoking. Por exemplo: depois da parada, encontrou-se um ferromagnetismo equivalente a 100 mV (aquivalente a condição de 0,1 mm). Se o tubo operou até 10.000 horas, o tempo residual de decoking é de 435 horas; se o tubo operou entre 10.000 e 20.000 horas, o tempo residual é de 370 horas e quando o tubo operou mais de 20.000 horas, o tempo residual para a etapa de decoking é de 280 horas. Estes dados valem para uma temperatura de 1050 °C de operação, conforme figura 122.

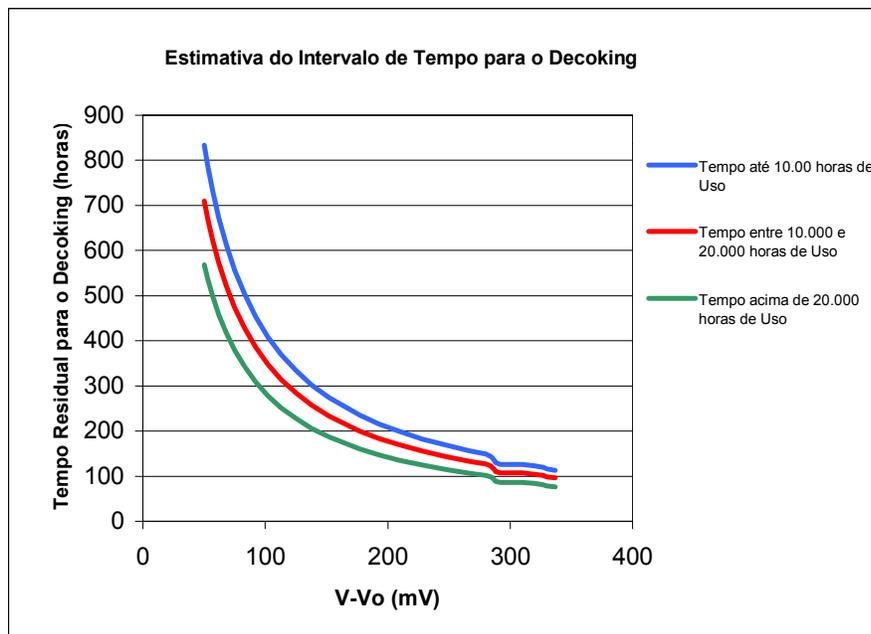


Figura 122- Estimativa do tempo residual para o decoking, para tubos que operam até 10.000 horas, entre 10.000 e 20.000 horas e acima de 20.000 horas a temperatura de operação de 1050 °C

A figura 123 apresenta o gráfico da estimativa do intervalo de tempo para o decoking, para tubos que operaram até 10.000 horas, a uma temperatura de 1100 °C.

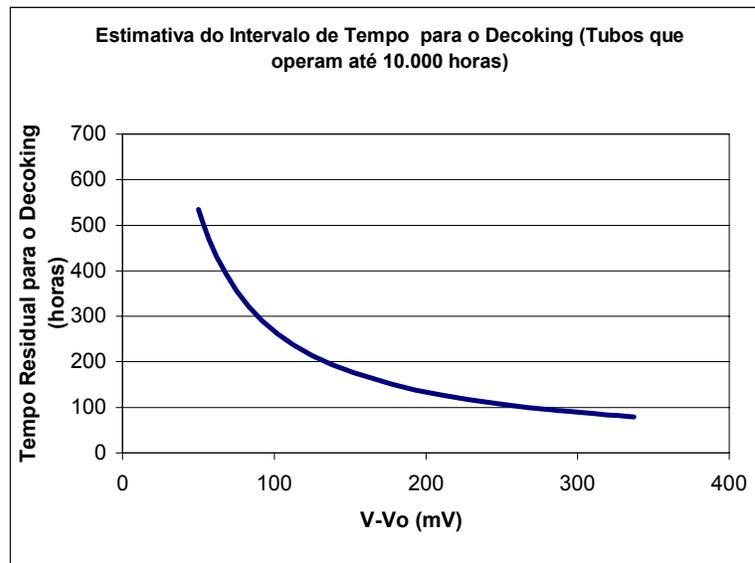


Figura 123- Estimativa do tempo residual para o decoking, para tubos que operam até 10.000 horas, a temperatura de operação de 1100 °C

À medida que a temperatura de operação aumenta, o tempo residual de decoking cai exponencialmente. O tempo residual para um valor de 50 mV é de aproximadamente 535 horas.

O tempo médio, até atingir a condição pré-estabelecida de 0,1 mm, para tubos com uso até 10.000 horas e temperatura de 1100 °C é de 274 horas.

A figura 124 apresenta o gráfico da estimativa do tempo residual para o decoking, para tubos que operaram entre 10.000 e 20.000 horas, a uma temperatura de 1100 °C.

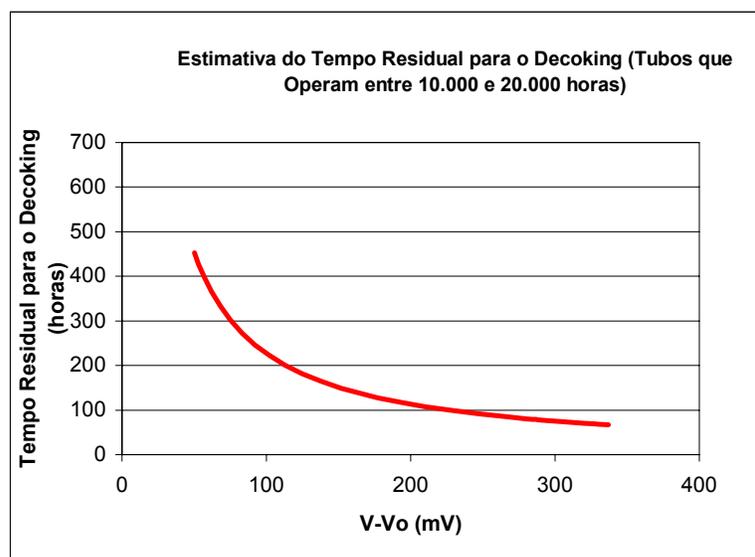


Figura 124- Estimativa do tempo residual para o decoking, para tubos que operam entre 10.000 e 20.000 horas, a temperatura de operação de 1100 °C

O tempo médio, até atingir a condição pré-estabelecida de 0,1 mm, para tubos com uso entre 10.000 e 20.000 horas e temperatura de 1100 °C é de 231 horas.

A figura 125 apresenta a curva da estimativa do tempo para tubos que operam acima de 20.000 horas, a uma temperatura de operação de 1100 °C.

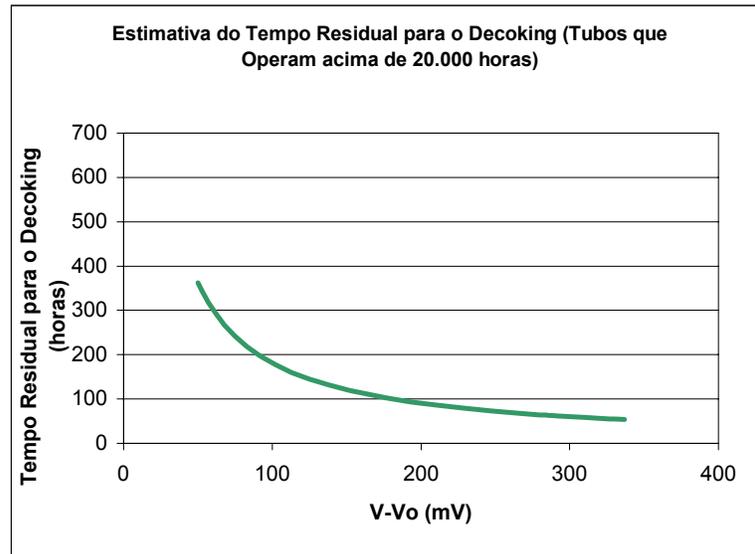


Figura 125- Estimativa do tempo residual para o decoking, para tubos que operam acima de 20.000 horas, a temperatura de operação de 1100 °C

O tempo residual para um valor de 50 mV é de aproximadamente 362 horas. A diferença entre tubos que operaram entre 10.000 e 20.000 horas e acima de 20.000 horas é de aproximadamente 90 horas. Acima de 300 mV, o tempo estimado para o decoking cai a zero.

O tempo médio, até atingir a condição pré-estabelecida de 0,1 mm, para tubos acima de 20.000 horas e temperatura de 1100 °C é de 204 horas.

A figura 126 apresenta a estimativa de tempo de retirada do coque formado para tubos que operam até 10.000 horas, entre 10.000 e 20.000 horas e acima de 20.000 horas.

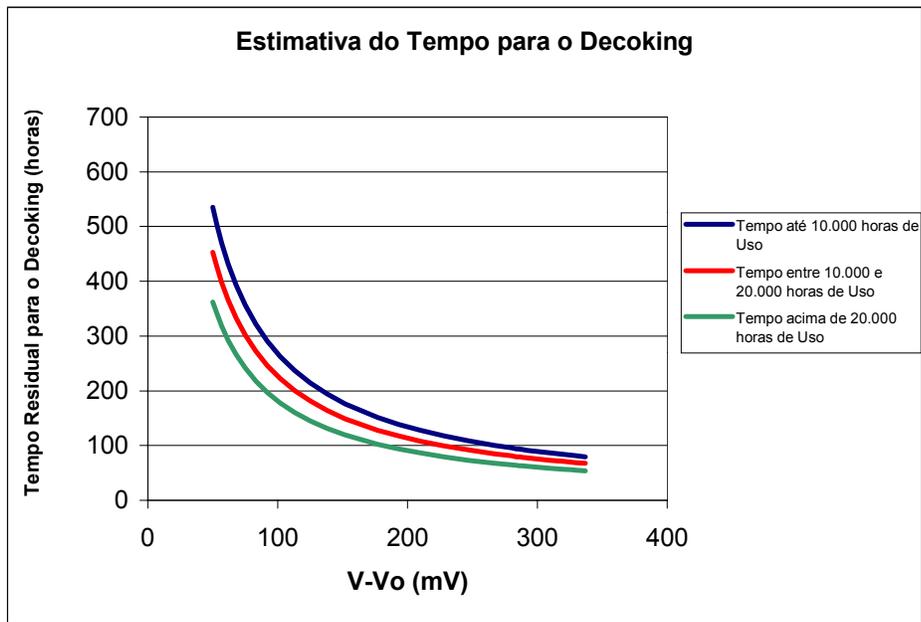


Figura 126- Estimativa do tempo residual para o decoking, para tubos que operam até 10.000 horas, entre 10.000 e 20.000 horas e acima de 20.000 horas a uma temperatura de operação de 1100 °C

Nota-se que, para esta temperatura, o intervalo de tempo entre as paradas é bem pequeno, quando comparado com a temperatura de 1050 °C, o que inviabiliza o processo, devido ao elevado número de paradas para a realização do decoking.

7- DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

7.1 – Caracterização dos Tubos HP40

Os tubos sem uso da liga HP40 apresentaram matriz austenítica, está estabilizada pelos elevados teores de níquel (acima de 35%), com textura dendrítica. A textura dendrítica indica que a liga foi obtida por fundição. A centrifugação é indicada pela presença de grãos colunares. Ocorreram formações de precipitados interdendríticos

Através da caracterização via microsonda, notou-se que os precipitados formados apresentaram grande porcentagem de cromo, o que causa uma diminuição do mesmo na matriz. Notou-se que o níquel, através do mapeamento de elementos, permanece na matriz, enquanto o cromo apresentou-se tanto na matriz como nos precipitados.

O tubo HP40 com 20.000 horas de operação foi analisado em três regiões diferentes. A primeira foi a região interna ao tubo, região esta onde ocorreu o contato direto da liga com o coque depositado, oriundo do craqueamento do hidrocarboneto. A segunda foi a região a meia espessura, onde analisou-se a evolução da difusão do carbono, como consequência formação de carbonetos e, a terceira, a região externa do tubo.

O tubo HP40 com 37.000 horas de operação, da mesma maneira que o tubo com 20.000 horas de operação, foi analisado em três regiões diferentes; região interna, região a meia espessura e região externa do tubo.

Na região interna o material também apresentou matriz austenítica estabilizada pela presença de níquel com teores acima de 35%. As regiões interdendríticas caracterizaram-se pela presença de carbonetos precipitados de forma mais contínua em relação à amostra que operou 20.000 horas. Observou-se elevado grau de degradação na superfície interna do tubo associada a uma região de menor incidência de carbonetos. Isto se deve ao elevado número de etapas de retirada de coque sofrida pelo tubo. Os precipitados, da mesma maneira que os encontrados nas amostras de 20.000 horas de uso, apresentaram-se na mesma região que os carbonetos oriundos do processo de fabricação. Os precipitados formados também são ricos em cromo, com o níquel disperso na matriz

A região a meia espessura do tubo apresentou matriz austenítica, estabilizada pelo níquel. Os carbonetos encontrados nas regiões interdendríticas apresentaram-se mais espessos e com maior continuidade que os carbonetos observados nas amostras de 20.000 horas de uso. Os carbonetos apresentaram maior tendência de precipitação nas regiões onde já se encontravam precipitados oriundos do processo de fabricação.

A região externa, também austenítica estabilizada pelo níquel, apresentou carbonetos mais espessos e com maior continuidade, quando comparados com a mesma região do tubo de 20.000 horas de uso. Os carbonetos formados também apresentaram teores de cromo, com o níquel disperso na matriz. A figura 127 apresenta um esboço do ataque do carbono nos tubos da liga HP40.

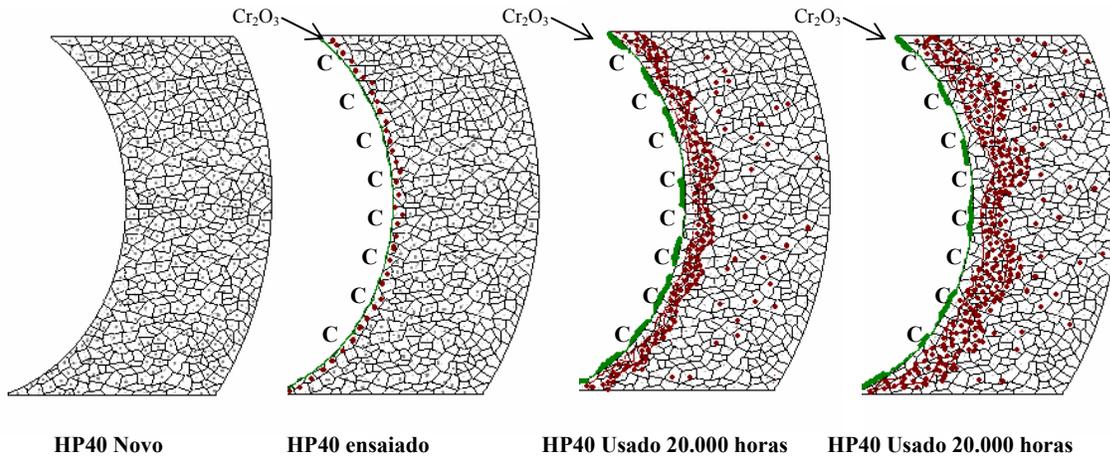


Figura 127- Modelo esquemático do avanço da difusão do carbono nos tubos HP40

O tubo HP40, ensaiado por 30 horas, apresentou característica semelhante aos tubos usados, do ponto de vista dos precipitados magnéticos (cor marrom), provando-se então que o processo de difusão ocorre com maior força no início da carburização. O tubo ensaiado, da mesma maneira que o tubo usado, foi caracterizado em três regiões diferentes: a região interna ao tubo, a meia espessura do tubo e a região externa do tubo.

Na região interna, a matriz apresentou-se austenítica estabilizada pela presença de níquel. Nas regiões interdendríticas, observou-se a formação de carbonetos de cromo. Na região próxima à superfície, não houve a diminuição de cromo, devido ao fato de que não foi realizada uma pré-oxidação, como ocorre no início da campanha do forno, tendo como consequência uma carburização mais rápida, em comparação aos materiais usados.

Na região a meia espessura do tubo, o material apresentou também matriz austenítica estabilizada pela presença de níquel, com menor formação de carbonetos oriundos da carburização. Isto se deve pelo pequeno tempo de difusão ocorrido no ensaio.

Na região externa do tubo, a matriz também se apresentou austenítica, com pequenos traços de carbonetos de cromo, o que confirma a presença de carbono nesta região.

7.2 – Caracterização dos Tubos HPX

O tubo HPX sem uso apresentou teores de cromo e níquel maiores que os encontrados na liga HP40. Isto possibilitou uma maior proteção contra a carburização, pois o cromo em maior quantidade, disponibiliza maior probabilidade de formação da camada passivadora de óxido de cromo. A matriz do tubo também se apresentou austenítica, estabilizada pela presença elevada de teores de níquel, neste caso, superior a 45%. Como o processo de fabricação deste tubo ocorreu da mesma forma que o tubo HP40, ou seja, por centrifugação, a textura formada foi dendrítica e precipitados complexos surgiram nas regiões interdendríticas. Os precipitados, da mesma forma que os do tubo HP40, apresentaram-se ricos em cromo.

O tubo HPX ensaiado apresentou melhor resistência à carburização, em comparação ao tubo HP40. Isto deve-se a maior quantidade de cromo e níquel presentes nesta liga e foi constatado em função da menor quantidade de carbonetos formados. Este tubo foi analisado em três regiões diferentes: região interna do tubo, região a meia espessura do tubo e região externa do tubo.

Na região interna do tubo, a matriz apresentou-se austenítica, sendo esta também estabelecida pelo níquel. Nas regiões interdendríticas, surgiram pequenos traços de carbonetos de cromo, juntamente com a maciça quantidade de carbonetos oriundos do processo de fabricação do tubo. O cromo, na região próxima à superfície também migrou para a formação da camada passivadora.

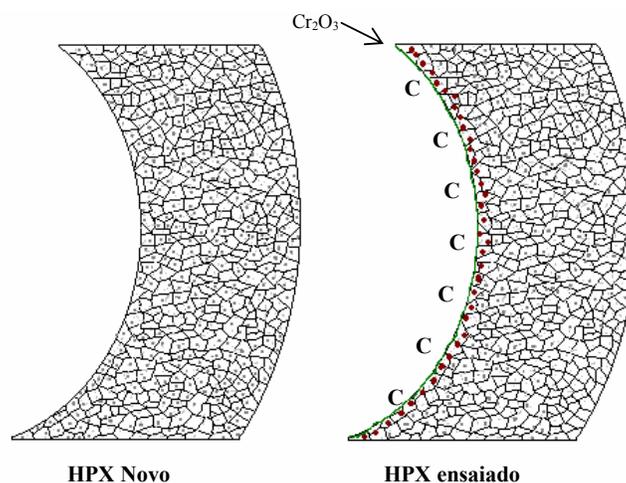


Figura 128- Modelo esquemático do avanço da difusão do carbono nos tubos HPX

Nota-se, que a liga HPX oferece maior resistência à passagem do carbono, devido a maior quantidade de cromo presente na liga, quando comparado com a liga HPX.

7.3 – Microscopia de Força Atômica e de Força Magnética

As ligas HP40 usadas e carburizada em laboratório e HPX carburizada em laboratório apresentaram características magnéticas na superfície de contato com a carburização, mesmo com a característica austenítica da matriz. A matriz austenítica e os carbonetos existentes na liga, não apresentam características magnéticas.

As ligas, depois de carburizadas em laboratório ou usadas, apresentaram características ferromagnéticas, o que não eram identificadas antes do seu uso. As ligas de 37.000 horas de uso apresentaram maior característica magnética em comparação às ligas que tiveram 20.000 horas de uso. E estas, por sua vez, apresentaram maior característica magnética quando comparadas com as amostras ensaiadas.

A microscopia de força atômica possibilitou a identificação da topografia das amostras, a nível microscópico. Trocando-se o transdutor responsável pela topografia e colocando um transdutor magnético, montou-se na mesma região onde foi realizada a topografia, a imagem apenas das substâncias magnéticas. Sendo assim teve-se a possibilidade de identificação das regiões magnéticas.

A figura 88 apresenta a topografia da liga HP40 usada 20.000 horas. Notou-se o contraste entre a matriz e os carbonetos. Quando a mesma região foi analisada magneticamente, apenas observou-se o contraste escuro nas regiões magnéticas, regiões estas que coincidiram com os carbonetos identificados na topografia. Notou-se que a amostra usada 37.000 horas, também apresentou os carbonetos identificados pela microscopia de força atômica tinham características magnéticas.

As ligas ensaiadas apresentaram menor quantidade de carbonetos magnéticos, em comparação às usadas, e a liga HPX menor quantidade em relação à liga HP40 ensaiada.

A figura 129 apresenta a ordem dos tubos que apresentaram magnetismo na superfície interna após o fenômeno da carburização.

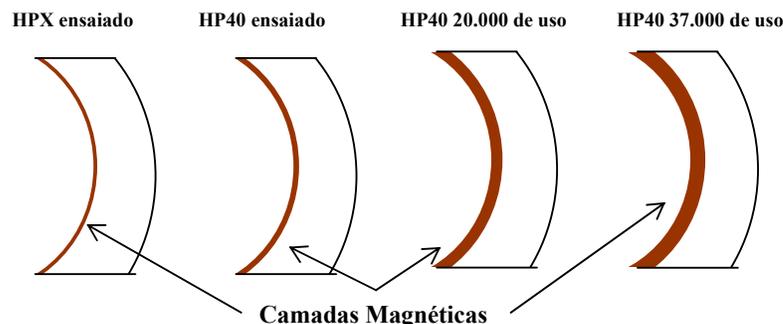


Figura 129- Esboço de um corte transversal dos tubos, evidenciando a camada magnética formada, através da carburização

7.4 – Microscopia de Transmissão

Os carbonetos oriundos do processo de fabricação apresentaram-se de forma coerente com a estrutura da matriz. Já os carbonetos originários da carburização não possibilitaram a análise de coerência, pois não apresentaram padrão de difração. Isto se deve ao tamanho do precipitado, que por ser espesso, não possibilitou a transmissão dos elétrons.

7.5 – Identificação da Camada Carburizada

A camada carburizada foi determinada via ataque químico e via magnética. Constatou-se que a amostra HP40 usada 37.000 horas apresentou maior área carburizada, figura 93, em comparação à amostra HP40 usada 20.000 horas, figura 92.

A amostra HP40 ensaiada, figura 94, quando comparada com a amostra usada 20.000 apresentou menor área carburizada, e maior em comparação a liga HPX ensaiada. Apesar da identificação de precipitados magnéticos na região externa dos tubos, esses não foram suficientes para formar uma região maciça capaz de ser identificada após o ataque químico ou pela identificação magnética.

Todas as amostras identificadas quimicamente também foram analisadas via magnética. Constatou-se que a mesma região atacada quimicamente atraiu limalha de ferro quando submetidos a um campo magnético externo.

7.6 – Espessura Média Carburizada

As camadas carburizadas após identificadas quimicamente, foram submetidas à avaliação das áreas carburizadas, com o intuito de determinar as espessuras médias carburizadas.

A difusão do carbono ocorreu preferencialmente nas regiões onde a camada passivadora sofreu rompimento. Isto foi constatado na identificação da camada carburizada, que não apresentou uma continuidade. O carbono praticamente não se difundiu na camada de Cr_2O_3 , portanto, no momento que ocorreu a ruptura da mesma, esta atuou como foco da carburização. Fez-se necessário a determinação de uma espessura média de carburização, obtida através da equação [3]. As espessuras médias foram determinadas tanto para amostras usadas quanto para amostras ensaiadas, sendo que amostras usadas apresentaram maior espessura média em relação às ensaiadas, devido as espessuras médias serem proporcionais às áreas carburizadas. A espessura média de carburização de 0,1 mm foi considerada uma medida padrão para a realização do decoking

em relação à metodologia de estimativa de intervalo de tempo entre as paradas de limpeza de coque, ou seja, todo tubo que apresentar 0,1 mm de espessura média carburizada é recomendável à limpeza e retirada do coque aderido na superfície interna do tubo.

7.7 – Ferromagnetismo na Superfície Interna

Através de um transdutor de indução magnética, conforme figura 28, mediu-se o ferromagnetismo existente nas amostras ensaiadas e usadas. Este ferromagnetismo está relacionado com a quantidade de carbonetos magnéticos, e indiretamente, com a espessura média carburizada, e não com o tipo de material, isto devido a semelhança microestrutural existente entre as ligas HP40 e HPX. Relacionaram-se os valores, em mV, do ferromagnetismo com a espessura média carburizada, obtendo-se assim uma curva espessura média carburizada versus ddp, conforme figura 100.

7.8- Ensaio de Dobramento

As ligas HP40 usadas 20.000 e 37.000 horas, juntamente com as ligas HP40 e HPX carburizadas em laboratório e sem uso, foram submetidas ao ensaio flexão em três pontos, com geometria do corpo de prova na forma de arco, para a obtenção da carga máxima de ruptura e posterior cálculo da tensão tangencial e pressão máxima admissível. A liga HP40 sem uso suportou uma tensão tangencial de 526 MPa. A liga HPX suportou uma tensão tangencial de 690 MPa. Conclui-se que o material com mais cromo e níquel apresentou melhor uma camada com maior capacidade de suportar esforços, quando comparado com a liga HP40. As duas ligas, após ensaio de carburização foram submetidas ao mesmo ensaio no intuito de avaliar a perda de propriedades. A liga HP40 carburizada em laboratório, suportou uma tensão tangencial de 470 MPa. Já a liga HPX carburizada em laboratório suportou uma tensão tangencial de 652 MPa. Comparando-se as propriedades das duas ligas carburizadas em laboratório com as propriedades após o ensaio, notou-se que a liga HP40 diminuiu 11 % de suas propriedades. Já a liga HPX diminuiu 6% de suas propriedades. A liga usada 20.000 resistiu uma tensão tangencial de 199 MPa e a liga usada 37.000 horas resistiu uma tensão tangencial de 172 MPa. Comparando-se com os valores da liga HP40 sem uso, a liga usada 20.000 horas, diminuiu em 26 % de suas propriedades enquanto a liga usada 37.000 horas diminuiu em 46 % suas propriedades de tensão tangencial. Nota-se que não existe uma relação linear das perdas das propriedades com a carburização. À medida que o tempo passa, a taxa de perda das propriedades vai diminuindo com o tempo. Isto se deve a estabilização microestrutural

resultante com elevados tempos de operação. O modelamento realizado via elementos finitos apresentou uma tensão de ruptura de 650 MPa equivalente ao ensaio de dobramento da liga HPX, e 508 MPa da liga HP40. Estes valores, quando comparados com os ensaiados, apresentam uma pequena dispersão, equivalente à 5% para a liga HPX e 3% para a liga HP40. O ensaio de dobramento é uma ferramenta tornou-se uma ferramenta útil, em termos qualitativos, para avaliar as diferenças de resistências das camadas carburizadas.

7.9 – Dilatometria

Os valores de dilatação linear, obtidos no ensaio de dilatometria, apresentaram valores constantes até a temperatura de 1100 °C, tanto para o metal base como para a camada carburizada, de ambas as ligas. A liga HPX e a liga HP40 apresentaram o mesmo valor de coeficiente de dilatação linear, equivalente a $2,3 \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, e a camada apresentou menor dilatação, com um coeficiente igual a $1,8 \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Esta diminuição do coeficiente deve-se aos carbonetos oriundos da carburização, que apresentam menor dilatação quando comparado com a liga. A consequência imediata das diferenças de coeficiente linear é o surgimento de tensões térmicas devido à limpeza dos tubos.

7.10 – Tração em Alta Temperatura

Os valores de tensão de escoamento e de ruptura da liga HP40, obtidas no ensaio de tração, na temperatura de 600 °C, foram de 52 e 97 MPa. A liga HPX apresentou melhor performance, com valores de tensão de escoamento e ruptura iguais 67 e 107 MPa. Na temperatura de 800 °C, a liga HPX continuou com melhor performance, com valores de tensão de escoamento e de ruptura iguais a 47 e 57 MPa, em comparação à liga HP40 que apresentou 45 e 53 MPa. Em ambas as ligas, ocorreram reduções de 15% na tensão de escoamento e 45% na tensão de ruptura, quando a temperatura passou de 600 °C à 800 °C. Estes valores de tensão de escoamento e ruptura são essenciais para o modelamento das tensões térmicas geradas nas paradas de decoking.

7.11 – Modelamento das Tensões Térmicas Geradas nas Paradas de Decoking

As ligas HP40 e HPX obtiveram valores de tensões geradas nas paradas de decoking, devido à diferença de dilatação existente entre a camada carburizada e o metal base. O modelamento da liga HP40, na temperatura de 600 °C, apresentou uma tensão de

origem térmica equivalente à 13 % da tensão de escoamento do material nesta temperatura. Este mesmo modelamento realizado na temperatura de limpeza de 800 °C, apresentou uma porcentagem de 10,7 %. Isto se deve ao menor gradiente térmico, fazendo então que surjam tensões menores, quando comparadas à limpeza realizada a 600 °C. A limpeza realizada à 800 °C é realizada para queimar o coque no interior do tubo. Já na limpeza realizada à 600 °C, é injetada uma solução ácida para retirar por completo o coque aderido. Para a liga HPX, os valores de tensão ficaram na ordem de 12,5% para a temperatura de 600 °C e 10,7% para a temperatura de 800 °C. Nas duas temperaturas, a liga HPX apresentou maiores valores absolutos de tensão, mas na mesma ordem percentual, pois os valores de tensão de escoamento da liga HPX são maiores que os da liga HP40. Na temperatura de serviço, a camada carburizada e o metal base apresentam-se em equilíbrio. No momento em que a temperatura diminui, para a realização da limpeza do tubo, ocorre maior dilatação no metal base do que na camada, gerando então neste momento uma tensão compressiva na camada, não sendo prejudicial do ponto de vista de propagação de trinca, mas poderia ocorrer o descolamento da camada, por tensões de cisalhamento. No reaquecimento até a temperatura de serviço, ocorre a inversão do fenômeno, ou seja, o metal dilata mais do que a camada, gerando então tensões trativas na camada, o que é indesejável. A figura 130 apresenta um esboço deste fenômeno.

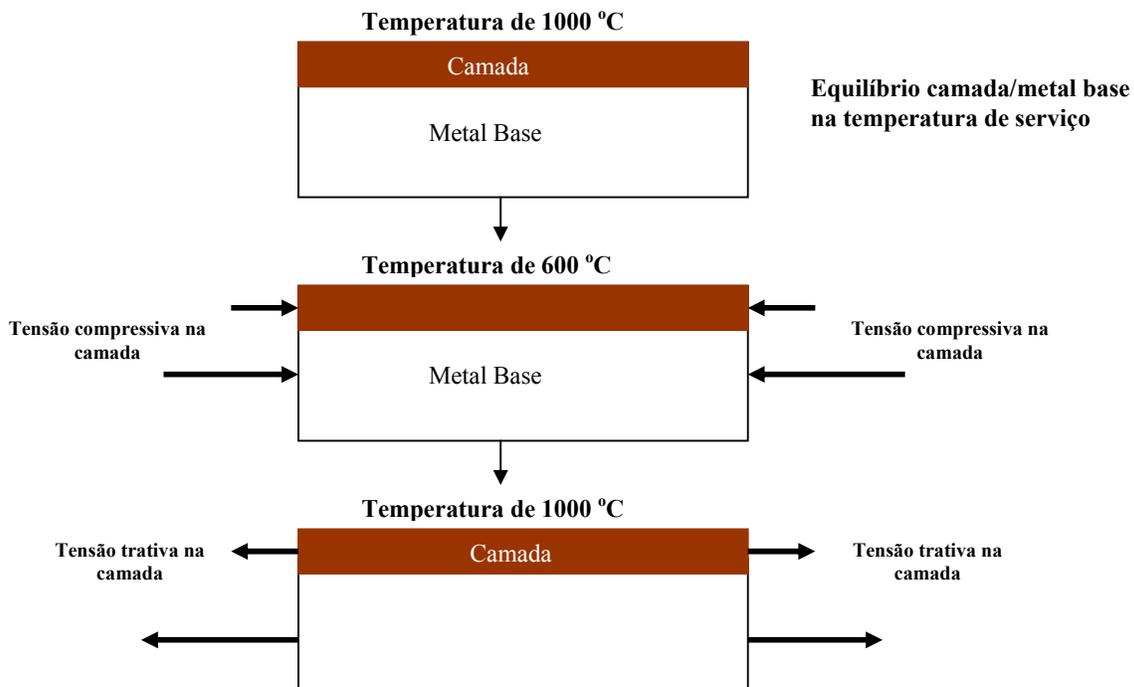


Figura 130- Esboço do ciclo térmico do decoking e a natureza das tensões térmicas geradas

7.12 – Estimativa do Intervalo de Tempo entre as Paradas de Decoking

O intervalo de tempo entre as paradas para a retirada do coque atualmente é realizado de maneira empírica, e é definido em função da diminuição do rendimento do craqueamento, acúmulo de coque e pelo aumento da temperatura do processo necessário para manter o rendimento da pirólise, visto que o coque e a liga não apresentam a mesma condutividade térmica. Neste caso não é levado em conta a difusão do carbono e a degradação do tubo. Este procedimento garante o maior tempo possível entre as paradas de limpeza, mas causa uma diminuição na vida útil do tubo, pois a exposição das ligas HP em temperaturas superiores a 1100 °C poderá causar perdas significativas nas propriedades dos tubos.

Um tubo sendo utilizado nas condições críticas, ou seja, quando suas paradas de limpeza de coque são efetuadas apenas pelo controle do operador, o intervalo de tempo de operação do tubo varia de 25 a 35 dias, com um intervalo médio de 30 horas destinados à retirada do coque depositado na superfície interna. Nestas condições, um tubo poderá durar de 20.000 horas até 40.000 horas. Mas utilizando a condição de risco, supõe-se que ele venha a durar 20.000 horas, com um intervalo de tempo de 35 dias para a retirada do coque (840 horas), ou seja, em 20.000 de uso, este forno faria 24 paradas, com 720 horas de limpeza. Supondo que a vazão de um forno é de 27 toneladas/hora de etileno, e que uma tonelada de etileno vale aproximadamente \$ 300,00 dólares, tem-se despesa nas retiradas do coque que chegam a \$ 6.000.000,00 dólares.

Uma possível maneira de diminuir as despesas geradas nas paradas é aumentar a vida útil do tubo, utilizando variáveis de processo que envolva não somente a temperatura e o rendimento do craqueamento, como também variáveis metalúrgicas relacionadas com as transformações ocorridas no material. O intervalo de tempo estimado para a retirada de coque foi obtido relacionando-se a temperatura de processo, o valor relativo ao ferromagnetismo existente na superfície interna e a microestrutura, que depende do tempo de uso do material. Definiu-se a espessura carburizada de 0,1 mm como sendo a espessura limite para a limpeza dos tubos carburizados.

Para tubos que operam numa temperatura de 1050 °C, e tempo de operação até 10.000 horas, obteve-se um tempo médio entre paradas de 435 horas, ou seja, 23 paradas até 10.000 horas. Para tubos que operam de 10.000 até 20.000 horas, a temperatura de 1050 °C, o tempo médio foi de 370 horas, ou seja, 27 paradas para a limpeza de tubos e tubos que operam acima de 20.000 horas até 30.000 horas, o tempo médio entre paradas foi de 288 horas, equivalendo então à 35 paradas. Portanto um tubo que, utilizando o procedimento de estimar o tempo entre as paradas, à temperatura de 1050 °C, garantiria

uma vida útil de no mínimo 30.000 horas, com 85 paradas, equivalendo 2.550 horas destinadas à limpeza dos tubos. O tempo de uso sem a utilização deste procedimento seria de 20.000 horas menos às 720 horas de limpeza, num total de 19.280 horas de uso. Utilizando o procedimento das estimativas de tempo, o tempo de uso seria de 30.000 horas menos 2.550 horas de limpeza, num total de 27.450 horas de uso.

Para tubos que operam numa temperatura de 1100 °C, e tempo de operação até 10.000 horas, o tempo médio foi de aproximadamente 274 horas, ou seja, 37 paradas para a limpeza. Para tubos que operam de 10.000 horas até 20.000 horas e temperatura de 1100 °C, o tempo médio vale 231 horas, ou seja, 43 paradas de limpeza do coque e tubos que operam de 20.000 horas até 30.000 horas, a uma temperatura de 1100 °C, com um tempo médio de aproximadamente 204 horas, ou seja 49 paradas de limpeza dos tubos. Portanto, em tubos que utilizam o procedimento de estimar o tempo entre as paradas de decoking, à de temperatura de 1100 °C, garantiria uma vida útil de no mínimo 30.000 horas de uso, com 129 paradas, equivalendo à 3.870 horas de limpeza.

O tempo de uso de um tubo que utiliza o procedimento que leva em conta apenas a diminuição do diâmetro interno do tubo causado pela carburização e a diminuição do rendimento do craqueamento é de 20.000 horas menos 720 horas de limpeza, num total de 19.280 horas. Utilizando o procedimento de estimativas de tempo entre as paradas de decoking, o tempo de uso seria de 30.000 horas menos às 3.870 horas de limpeza, num total de 26.130 horas de uso contínuo. O tempo de 30.000 horas, no mínimo, para as ligas que utilizam a estimativa de tempo entre as paradas, é mantido igual para as duas temperaturas. Isto se deve ao maior número de paradas de retirada de coque das ligas que operam em maior temperatura.

Nas temperaturas de 1050 °C e 1100 °C, a utilização da estimativa do intervalo de tempo seria inadequada, pois aumentaria o número de paradas, o que torna o processo economicamente inviável, pois aumentaria muito o custo de limpeza, comparando com o preço do tubo. É mais vantajoso trocar o tubo mais vezes e fazer um menor número de paradas do que permanecer com um mesmo tubo um tempo maior, mas aumentando o número de paradas.

Utilizando a estimativa de intervalo de tempo, para temperaturas até 970 °C, o processo não aumenta o número de paradas, mas garantiria uma vida superior a 20.000 horas. A estimativa do intervalo de tempo deve ser utilizada como uma ferramenta complementar ao controle do operador, e não como a única medida de processo. Isto se deve a duas situações:

Primeira situação: Acúmulo de coque e elevada resistência da camada protetora de óxido de cromo. Nesta situação, o coque vai acumulando-se na superfície interna do tubo, até estrangular o diâmetro interno não ocorrendo a formação da camada magnética, pois o carbono não ultrapassou a barreira da camada de óxido de cromo, portanto, através da estimativa do intervalo de tempo entre as paradas, o tubo teria um intervalo definido de uso, o que para o operador, isto não seria verdade, pois o rendimento do etileno caiu e necessita-se efetuar uma parada para a retirada do coque.

Segunda situação: Ocorre acúmulo de coque, mas a camada, por algum motivo tornou-se menos resistente, proporcionando a difusão do carbono para o tubo. Nesta situação, pose-se ter uma elevada camada carburizada, com um pequeno estrangulamento do diâmetro interno. Para o operador, o forno poderá trabalhar mais, mas se a camada carburizada chegar a um limite, necessita-se efetuar a parada, mesmo que o coque não tenha estrangulado o tubo por completo.

Portanto, é necessário um controle conjunto do operador, através das variáveis de processo e também através do monitoramento da camada carburizada.

Este estudo abre campo para a determinação do tempo de vida do tubo, pois é através do tamanho da camada carburizada e do seu comprometimento com as propriedades da liga que pode-se determinar, então o tempo de vida de um tubo que opera em pirólise.

8- CONCLUSÕES

- O tubo HP40 carburizado em laboratório apresentou características semelhantes aos tubos usados, nas três regiões analisadas: região interna do tubo, região a meia espessura do tubo e região externa do tubo.
- As ligas HP40 usadas e HP40 e HPX carburizada em laboratórios apresentaram características magnéticas na superfície de contato com a carburização, mesmo com a característica austenítica da matriz. A matriz austenítica e os intermetálicos existentes na liga antes da carburização, não apresentam características magnéticas.
- Os precipitados oriundos da carburização não puderam ser analisados em termos de coerência com a matriz, pois os mesmos apresentaram-se maciços, sendo que os intermetálicos oriundos do processo de fabricação apresentaram coerência, quando analisados em microscopia de transmissão.
- O ensaio de dobramento apresentou-se como uma ferramenta de controle da resistência mecânica das camadas carburizadas. A liga HPX apresentou melhor resistência em comparação a liga HP40, com uma diminuição de 6% para a liga HPX e 11% para a liga HP40 na tensão tangencial, após os ensaios de carburização. As ligas usadas apresentaram uma diminuição de 26% para a liga usada 20.000 horas e 46% para a liga usada 37.000 horas na tensão tangencial.
- A camada carburizada apresentou um coeficiente de dilatação menor que o metal base gerando, então, tensões térmicas nas paradas de decoking. As tensões térmicas são proporcionais ao tamanho da camada carburizada, e apresentam-se compressivas no resfriamento e trativas no reaquecimento.
- A estimativa do intervalo de tempo entre paradas para a realização do decoking aumenta o tempo de vida útil dos tubos em carburização, sendo esta uma ferramenta auxiliar no controle das paradas de decoking, juntamente com o controle do operador. O estudo da camada carburizada em tubos de pirólise abre caminho para a obtenção da vida útil dos tubos.

8.1 - Sugestões para Trabalhos Futuros

Como sugestões para futuros trabalhos a serem realizados são apresentados os seguintes pontos:

- ✓ Realizar ensaios com ligas HPX com mais de 20.000 horas de uso;
- ✓ Desenvolver técnicas que diminuam o ataque do carbono nas ligas Fe-Cr-Ni;
- ✓ Analisar o efeito de revestimentos refratários capazes de barrar a difusão do carbono;
- ✓ Avaliar a relação existente as ligas HP40 e HPX usadas durante 20.000 horas e 37.000 horas.
- ✓ Relacionar a camada carburizada com a vida útil dos tubos.

9 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Lopezlopez D.; Wongnorenno A.; Martinez I.; “Unusual Superheater Tube Wastage Associated with Carburization”; *Materials Performance*; No.33; p.45-48; 1994.
2. Prasannan P. C.; “Carburization of Steels – An Overview”; *Indian Journal of Engineering and Materials Sciences*; No. 1; p.221-228; 1994.
3. Rahmel, H.J. Grabke, W. Steinkursh; “Carburisation- Introductory-Survey” *Materials and Corrosion*; No.49, p221-225; 1998.
4. Ramanayanan T.A.; Mumford J.D.; Chun C.M.; “Relationship Between Coking and Metal Dusting”; *Materials Corrosion*; No. 50; p.634-639; 1999.
5. Forseth S.; Kofstad P.; “Metal Dusting Phenomenon During Carburization of Fe-Ni-Cr Alloys at 850-1000 oC”; *Materials and Corrosion*; No. 46; p.201-206; 1995.
6. Grabke, H.J -; “Metal Dusting of Low and High Alloy Steels”; *Corrosion Science*; Vol51 No 9, p.711-720, 1985.
7. Maier M.; Norton J.F; “Studies Concerned with the Metal Dusting of Fe-Cr-Ni Materials”; *Materials Corrosion*; No. 50; p.640-649; 1999.
8. Hall D.J.; Hossain M.K; Jones J.J; “Factors Affeting Carburization Behavior of Cast Austenitic Steels” *Materials Performace- High Temperature-* p.25-31’1985.
9. Yang Z.X.; Tan P.; Song S.H.; “Effect of Rare Earths on the Carburization of Steels”; *Materials Science and Engineering A- Structural Materials Properties and Microstructure and Processing*; No. 267; p.162-166; 1999.
10. Loubiere S.; Laurent C.; Bonnie J.P.; “A Metalstable Chromium Carbide Powder Obtained by Carburization of a Metalstable Chromium Oxide”; *Journal of Alloys and Compounds*; No. 243; p.59-66; 1996.
11. Allen A.T.; Douglass D.L.; “Internal Nitriding Behavior of Ni-V and Ni-3Nb Alloys”; *Oxidation of Metals*; No.51; p237-241; 1999.
12. Yang C.F.; Chiu L. H.; Wu J. K.; “Effects of Carburization and Hydrogenations on the Impact Toughness of AISI-4118”; *Surface & Coatings Technology*; No.73; p.1-2; 1995.
13. Pippel E.; Woltersdorf F.; “Microprocesses of Metal Dusting on Iron”; *Steel Research*; No.66; p.217-221; 1995.
14. Ganser A.; Wynns K.A. Kurlekar A.; Operational Experience with Diffusion Coatings on Steam Cracker Tubes”; *Materials and Corrosion*; No. 50; p.700-705; 1999.

15. Muller E.M.; Grabke H.J.; "Coating by Metal Dusting of Steels"; *Materials and Corrosion*; No. 50; p.565-571; 1999.
16. Ramanarayanan T.A.; Petkovic C.R.A; Mumford J.D; Ozecin; "Carburization of High Chromium Alloys" -*Materials and Corrosion- Vol49*; p.226-230, 1998.
17. Schuster H., Schubert F., Quadackers W.: in: *Aufbau von Oxidschichten auf Hochtemperaturwerkstoffen und ihre technische Bedeutung*, Ed.: A. Rahmel, DGM Oberursel, 1983.
18. Shishka Z; Senatorky Y.; "High-Speed Steel for Carburization"; *Metal Science and Heat Treatment*; No.37; p.473-475; 1995.
19. Klöwer J., Heulener U.; "Carburization of Nickel-Base Alloys and its Effects on the Mechanics Properties; *Materials and Corrosion*", No.49; p.237-245; 1998.
20. Wu X.Q.; Yang Y.S. Zhan Q.; Hu Z.Q.; "Structure Degradation of 25%Cr 35%Ni Heat-Resistant Tube Associated with Surface" No. 7; p. 263-271; 1998.
21. Mitchell D. R. G., Young D. J., Kleeman W.: *Corrosion 1992*, Paper No. 302, NACE International, Houston, TX, 1992.
22. Harper M. A.; Cotner J.P; "Mixed Sulfidation/Carburization Attack on Several Heat-Resistant"; *Oxidation Of Metals*; No.53; p.427-449; 2000.
23. Brill U., Klöwer J: in: *Nickel-base alloys and high alloy special stainless steels*, M. Schütze: *Oxidation of Metals* Ed. U. Heubner, expert Verlag, Ehningen, in press. 44 1995.
24. Yong D.J; "Kinetic and Morphological Development of Coke Formation on Heat-Resistant Alloys"; *Materials and Corrosion*; No.50; p.675-680; 1999.
25. Schillmöller M.: in: *Heat Resistant Materials*, Eds. K, Proc. 1st. Int. Conf., ASM, Materials Park, Ohio, , p.469. 1991
26. Brill U.; Klöwer J: in: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys IV*, Eds. L. A. Johnson et al., MRS' Symp. Proc. Vol 213 p.963. 1993.
27. Heubner U., Drefahl K., Henrich J.: in: *Heat Resistant Materials*, Eds. K. Natesan and S. Tillock, Proc. 1st. Int. Conf., ASM, Materials Park, Ohio, , p.495. 1991
28. Guttman V., Beck K. E: in: *High Temperature Corrosion in Energy Systems*, Ed.: M. F. Rothman, p.611. 1991
29. Antony M. M., Miller A. E.; Sargent G. A: in: *High Temperature Corrosion in Energy Systems*, Ed.: M. F. Rothman, p.597; 1991.

-
30. Gesmundo G.: in: High Temperature Materials for Power Engineering 1999, Eds. E. Bachelet et al., Proc. Conf., Kluwer Academic Publ. Dordrecht, Boston, London, p.67 1990.
 31. Zheng X. G.; Yong D. J.; “High Temperature Reaction of Chromium with Multi-Oxidant Atmospheres”; High Temperature Corrosion and Protection of Materials 4, PST1 and PST2; No. 251; p.567-574; 1997.
 32. Muller E.M.; Pippel E.; “Effects of Grain Size, Cold Working and Surface Finish on the Metal Dusting Resistance of Steels”; Oxidation of Metals; No. 50; p.241-245; 1998.
 33. Meng F.M.; Iguchi Y.; Kojima I.; “Reduction, Carburization and Melting Behavior of Iron Ore Pellets Containing Coal Char on Graphite on Heating”; Tetusu to Hagane- Journal of the Iron and Steel Institute of Japan; No. 87; p. 205-212; 2001
 34. Li S. Z.; Meitzner G.D.; “Structure and Site Evolution of Iron Oxide Catalyst Precursor During The Fischer-tropsch Synthesis”; Journal Of Physical Chemistry B; No. 105; p.322-331; 2001.
 35. Murakami T.; Fukuyama H.; Nagata L.; “Mechanisms of Carburization and Melting of Iron by CO Gas”; ISIJ International; No. 41; p.105-112; 2001.
 36. Sasaki Y; Asamo R.; Ishikii K.; “The Effect of Liquid Fe-C Phase on the Kinetics in the Carburization of Iron by CO at 1523 K”; ”; ISIJ International; No. 41; p.222-228; 2001.
 37. Schmid B.; Aas N.; Grong O.; Odegard R.; “In Situ Environmental Scanning Electron Microscope Observations of Catalytic Processes Encountered in Metal Dusting Corrosion on Iron and Nickel”; Applied Catalysis A- General; No. 215; p.87-93; 2001.
 38. Kubicki J.; Piekaski B.; “Methods of Improvement of Resistance to Carburization of Creep-Resistant Cast Steels”; METALURGIJA; No. 40; p.47-55; 2001.
 39. Steinkusch W.; “Property Changes of Cracking and Reformer Tubes”; Materials and Corrosion; No. 45; p.593-603; 1994.
 40. Mitchel D.R.G; Yong D.J; “A Kinetic and Morphological-Study of the Coking of Some Heat-Resistant Steels”; Journal of Materials Science; No. 29; p.4357-4370; 1994.
 41. Keller L.P.; “A transmission Electron Microscope Study of Iron-Nickel Carbides in the Matrix of the Semarkona Unequilibrated Ordinary Chondrite”; Planetary Science; No.33; p.913-919; 1998.
 42. Ryzhov N. M.; Semenov M.Y.; “A Model of Diffusion Growth of Carbide-Phase Particles in the Carburized Layer of Heat-Resistant Steels”; Metal Science and Heat Treatment; No.40; p.374-377; 1998.

43. Brand U.J.; Buhler H.E.; Karduck M.; Kohler S.; “Damage Caused by Oxidation and Carburization at Value of a Dehydrating”; *Praktische Metallographie*; No.36; p.406-422; 1999.
44. Bourke M.A.M.; Rangaswamy P.; Holden T.M.; Leacheman R.; “Complementary X-Ray and Neutron Strain Measurements of a Carburized Surface”; *Materials Science and Engineering A- Structural Materials Properties and Microstructure and Processing*; No. 257; p.333-340; 1998.
45. Mikahailov L.A.; “Effect of Furnace Pressure on Intensity of Parts Carburization in a Gaseous Atmosphere”; *Metal Science and Heat Treatment*; No. 37; p.51-52; 1995.
46. Forseth S.; Kofstad P.; “Metal Dusting Phenomenon During Carburization of Fe-Ni-Cr Alloys at 850-1000 °C”; *Materials and Corrosion*; No.46; p.201-206; 1995.
47. Khusid B.M. Kusid E.M.; Khina B. B.; “Optimization of Properties of Carburized High Chromium Steels”; *Journal of Materials Science*; No. 39; p.2989-2998; 1995.
48. Klower J.; Agorwal D.C; “Metal Dusting of Nickel-Based Alloys”; *Materials Performance*; No. 37; p.187-193; 1998.
49. Grabke H.J; “Corrosion by Carbonaceous Gases, Carburization and Metal Dusting”; *Materials at High Temperatures*; No. 17; p.201-210; 2000.
50. Udiavar M.; Yong D.J.; “Precipitate Morphologies and Growth Kinetics in the Internal Carburization and Nitridation of Fe-Cr-Ni Alloys”; *Corrosion Science*; No. 42; p.225-230; 2000.
51. Kubis M.; Cao L.; Gebel B.; Muller K.H.; “Hydrogenation-Disproportionation-Desorption Recombination In $\text{Sm}_2\text{Fe}_{16}\text{M}$ (M=Al, Ga and Si) and Magnetic Properties of Their Carburized”; *Journal of Alloys and Compounds*; N0. 281; p.60-66; 1998.
52. Wang K.X.; Hao Z.Y.; Deng J.C.; Liu M.L.; “The Effect of Carburization on Magnetic Properties of FCC Fe-Based Catalyst-Alloy for Synthesizing Diamond”; *Materials Letters*; No.28; p.277-279;1996.
53. Vaidyanathan S.; Moortly V.; Iyatumar T.; “Evaluation of Carburization Depth in Service Exposed Ferritic Steel using Magnetic Barkhausen Noise Analysis”; *Materials Evaluation*; No. 56 p.449-452; 1998.
54. Maier M, Norton J.F.; Puschek P.; “A Study of Factors Contributing to the Metal Dusting of Fe-Cr-Ni Alloys in Highly Carburising Atmospheres”; *Materials at High Temperatures*; No. 17; p.347-354; 2000.

55. Hendrix D.E.; “Cast Tube Alloy Performance in a Ethylene Pyrolysis Test Heater”; *Materials Performance*; No.38; p.66-71; 2001.
56. Grabke H.J.; “Corrosion of Alloy 600 in a Carburization Furnace”; *Materials and Corrosion*; No. 52; p.327-335; 2001.
57. Grabke H.J.; Lucas M.; “Formation of Chromium Rich Oxide Scales for Protection against Metal Dusting”; *Materials at High Temperatures*; No.17; p.339-345; 2000.
58. Stevens K.J.; Tack A.J.; Thomas C.W.; Stewart D.; “Through-Wall Carburization Detection in Ethylene Pyrolysis Tubes”; *Journal of Physics Applied Physics*; No.34; p.82-89; 2001.
59. Kurlekar A.; Bayer G.T.; “Enhance Furnace Tube Resistance to Carburization and Coke Formation- Applying Diffusion Coatings on Ethylene Furnace Tubes may Increase Run Times Between Decoking”; *Hydrocarbon Processing*; No. 80; p.234-239; 2001.
60. Choi J. S.; Bugli G.; Djega G.; “Influence of Degree, of Carburization on the Density of Sites and Hydrogenating Activity of Molybdenum Carbides”; *Journal of Catalysis*; No.193; p.238-247; 2001.
61. Antonescu N.N.; Kulin M.; Ionescu N.; “Steels Carburization Phenomenon, a Source Of Industrial”; *Revista De Chimie*; No. 51; p.701-707; 2001.
62. Roark J. Raymond; *Formulas for Stress and Strain*; McGraw-Hill Book Company, Fouth Edition; 1965; 179-180.
63. Ferretti, Cláudio; Dissertação de Mestrado, “Avaliação Da Utilização De Sensores Magnéticos Para Determinação De Cementação Em Ligas Hp40” PPGEM/UFRGS; 2002.