

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL



ESCOLA DE ENGENHARIA
ENGENHARIA DE MATERIAIS



ENG02298 – Trabalho de Diplomação

**ESTUDO DA MICROESTRUTURA DE AÇO INOXIDÁVEL
AUSTENÍTICO ASTM A351 HK40 PROVENIENTE DE UM SUPORTE
DE TUBOS DE UM FORNO COM 200.000 HORAS DE SERVIÇO**

Rômulo Rebelatto

119893

Orientadora:

Profa. Dra. Liane Roldo

Dezembro de 2013.

RÔMULO REBELATTO

ESTUDO DA MICROESTRUTURA DE AÇO INOXIDÁVEL
AUSTENÍTICO ASTM A351 HK40 COM APROXIMADAMENTE 200.000
HORAS DE SERVIÇO

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à banca do Curso de
Engenharia de Materiais da UFRGS
2013/2, para obtenção do título de
Engenheiro de Materiais.

Orientadora: Profa. Dra. Liane Roldo

Porto Alegre, Dezembro de 2013.

“ (...) Porque é meu destino viver para sempre,
Embora minha sobrevivência resulte na destruição final da raça humana.
Mas é possível ser morto, e se vivo ou morto, não faz muita diferença.
Na verdade a morte pode ser a única liberdade absoluta.”

Hideaki Anno

AGRADECIMENTOS

Agradeço Deus.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul, a qual sempre se mostra presente na qualidade dos profissionais que se graduam.

À Profa. Dra. Liane Roldo pela oportunidade, disponibilidade, e auxílio durante todo o desenvolvimento do trabalho. Também ao colegas do Laboratório de Caracterização, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Wilbur Trajano que sempre esteve solícito para explicações e sugestões.

À Refinaria Alberto Pasqualini (REFAP) por permitir o desenvolvimento deste trabalho, em especial aos Técnicos de Inspeção Ronésio da Silva Cascaes, Marciano Ehle Pacheco e Juliano Nunes de Oliveira, e aos Engenheiros Tiago Doce e José Alexandre Galimberti pelo apoio e atenção em conseguir os materiais necessários para o procedimento experimental.

À minha família, por todos os ensinamentos de moral e ética que recebi em minha vida; meus avós, em memória; meus pais, Luiz Rebelatto e Estér Inês Ramme Rebelatto, e meu irmão Pablo Rebelatto.

A todos os amigos que fizeram parte de minha vida durante os anos em que estive envolvido com minha graduação. Em especial Mario Dias, Érico Cardoso, Tiago Guerreiro, Sérgio Menna e Francisco Leiria.

RESUMO

Aços inoxidáveis com resistência à corrosão a altas temperaturas são materiais recorrentes nos projetos em indústrias do ramo petroquímico, em especial aços inoxidáveis austeníticos das famílias HK e HP. O estudo dos processos de transformações de fases, micro trincas por fluência e de corrosão intergranular são os maiores objetivos de trabalhos envolvendo estes materiais, visando prever uma estimativa de vida em serviço para estes. Neste trabalho, foi estudada a microestrutura e mecanismos de falha do aço inoxidável austenítico ASTM A351 HK40 na condição de fundido, por análises de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS) e difração de raios-X (DRX). Uma das amostras é proveniente de um suporte para tubos de forno de destilação atmosférica na região de convecção da REFAP/PETROBRAS com aproximadamente 200.000 mil horas de vida em serviço, e a outra é de um tubo como fundido na condição de novo. Este suporte de tubos sofreu danos permanentes devido à deformação plástica e ruptura catastrófica por sobrecarga decorrente da montagem incorreta que não ofereceu margem para dilatação térmica, visto que a temperatura a qual a peça fica submetida compreende uma faixa entre 650°C a 870°C. A estrutura apresentou trincas catastróficas e que se uniam aos microvazios de fluência. O aço na condição de novo serviu para identificar a microestrutura original desta liga, pois a microestrutura do suporte do forno de destilação encontrava-se consideravelmente alterada pela presença de fase σ (sigma) e carbeto complexos. Estudou-se também a transformação microestrutural dos precipitados primários, constituídos de possíveis fase G e fase η (eta), encontradas na peça na condição de nova, em fase sigma (σ) após 200.000 horas de serviço.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Desenho técnico de um suporte do tipo espelho. Fonte: Documentos Técnicos Refap. _____	14
Figura 2 - Quantidade de Cr e Ni nos padrões ACL de resistência ao calor e corrosão dos aços (4) . _____	15
Figura 3 - Gráfico ilustrando a passividade dos aços-cromo expostos durante 10 anos a uma atmosfera industrial (4) . _____	18
Figura 4 - Gráfico ilustrando o efeito da concentração de Cr na resistência dos aços à oxidação a altas temperaturas (6) . _____	18
Figura 5 - Comparação dos sistemas Fe-Ni e Fe-Cr quanto à influência na transformação alotrópica do ferro (4) . _____	19
Figura 6 - Relação do teor de Cr e C sobre campo austenítico (6) . _____	20
Figura 7 - Curva de transformação isotérmica de precipitação em aço AISI 316, indicando o tempo necessário, a cada temperatura, para início da precipitação de carbeto ou σ (8) . _____	23
Figura 8 – Representação dos quatro modos diferentes de agressão pelo ambiente que podem ser observadas em peças metálicas (15) . _____	29
Figura 9 - Morfologia dependente da temperatura dos carbetos de contorno de grão para aço ASTM 304 (15) . _____	32
Figura 10 - Mecanismo de corrosão intergranular em aços inoxidáveis (15) _____	33
Figura 11 - Perfil de concentração típica de cromo nas áreas adjacentes dos contornos de grão no aço inoxidável 304 sensibilizado (15) . _____	34
Figura 12 - Localização e sentido de orientação dos pontos onde as amostras de material foram obtidas do suporte analisado. _____	39
Figura 13 - Vista do módulo inferior do suporte intermediário da convecção deformado, o círculo em amarelo evidencia a deformação plástica do suporte. _____	42
Figura 14 - Vista do espelho do lado oeste com o tubo amassado _____	43
Figura 15 - Vista do resíduo de refratário encontrado, fortemente compactado na região destinado à dilatação térmica da guia do suporte. _____	43
Figura 16 - Vista das trincas encontradas no módulo inferior do suporte intermediário da convecção após remoção do refratário. _____	44
Figura 17 - A faixa representa a média dos últimos 10 anos na região do suporte que estava entre 650 °C e 870 °C. _____	45
Figura 18 - Gráfico indicando as medições de SO ₂ presentes na atmosfera do forno realizadas no período de novembro de 2010 a novembro de 2013. _____	46
Figura 19 - Gráfico indicando as medições de NO _x presentes na atmosfera do forno realizadas no período de novembro de 2010 a novembro de 2013. _____	46
Figura 20 - Microscopia ótica da liga como fundida, com objetiva de 20x. Sem ataque químico. Observa-se uma matriz austenítica com a presença de braços dendríticos de forma fragmentada. _____	48
Figura 21 – Amostra como fundida, atacada quimicamente com reagente de Tucker, (a) Objetiva de 50x, apresentando um precipitado primário e o gradiente de precipitados de segunda fase no seu entorno. (b) MEV com ampliação de 4000x. _____	49
Figura 22 - Microscopia ótica da liga bruta de fusão, (a) com objetiva de 5x, sem ataque químico, apresentando fluência de microvazios ao longo do braço dendrítico. (b) Objetiva de 50x. _____	50

<i>Figura 23 – Amostra 2, sentido transversal. Sem ataque químico e com modificação acentuada de contraste. Objetiva de 50x. Matriz austenítica envolta por uma rede. Estruturas do tipo bambu e precipitados secundários circulares dispersos na matriz.</i>	51
<i>Figura 24 – Amostra 3, corte longitudinal. Foto mostrando a borda da peça. (a) Atacada com reagente de Tucker e objetiva de 20x, na parte superior evidenciando sua camada de óxido formada. (b) Sem ataque químico, objetiva de 10x, na parte inferior evidenciando seu produto de corrosão e avanço da linha de corrosão na peça.</i>	52
<i>Figura 25 – Amostra 3, longitudinal. Sem ataque químico e objetiva de 5x, observa-se a presença de microvazios e coalescimento por fluência dos mesmos nas regiões dendríticas.</i>	52
<i>Figura 26 – Amostra 2, corte transversal. (a) Atacada quimicamente com reagente de Vilella. Objetiva de 5x. Observação das trinca nas regiões internas. (b) Sem ataque químico. Objetiva de 10x. Observa-se o caminho preferencial da trinca pelos corpos dendríticos.</i>	53
<i>Figura 27 – Amostra 2, corte transversal, atacada quimicamente com reagente de Tucker, MEV com ampliação de 80x.</i>	55
<i>Figura 28 – (a) Microscopia óptica sem ataque químico e objetiva de 100x, (b) Atacada quimicamente com reagente de Tucker e por MEV 4000x de ampliação, observa-se a quantidade e a forma de placas dos precipitados ao longo dos braços dendríticos.</i>	56
<i>Figura 29 - Amostra 3 – Atacada quimicamente com reagente de Vilella, com objetiva de 10x, apresentando uma falha transgranular ao longo do braço dendrítico em sua região central.</i>	57
<i>Figura 30 – Imagem da peça como fundida via MEV, com aproximação de 4000x, com indicação das áreas onde foram aplicadas análise via EDS 15 KeV, e seus respectivos espectros.</i>	59
<i>Figura 31 –Matriz austenítica da peça como fundida, com aumento de 8000x, com seu padrão de difração obtido por análise de EDS 15 KeV por área de particulado de segunda fase.</i>	61
<i>Figura 32 – Padrão DRX da amostra como fundida na condição de nova</i>	62
<i>Figura 33 - Amostra 2 – corte lateral, imagem por MEV 4000x e seus respectivos espectros EDS.</i>	63
<i>Figura 34 – EDS e MEV da amostra 2, corte transversal. Parâmetros: 3000x, 15 KeV</i>	64
<i>Figura 35 – MEV e EDS da amostra 2, corte transversal. Parâmetros: 8000x, 15 KeV.</i>	65
<i>Figura 36 – EDS e MEV da Amostra 2, corte transversal, MEV 4000x, 15 KeV – Indicação de estruturas do tipo bambu.</i>	66
<i>Figura 37 - Padrão DRX da amostra após 200.000 horas</i>	67

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1 - Composição ACI das ligas fundidas resistentes ao calor (2)</i>	16
<i>Tabela 2 - Resistência à corrosão de aços da série HK em temperatura de 980 °C em testes de 100 horas em várias atmosferas (2).</i>	36
<i>Tabela 3 – Descrição específica das amostras utilizadas no presente trabalho conforme localização que pode ser visualizada na Figura 13.</i>	38
<i>Tabela 4 - Valores obtidos no ensaio de dureza da amostra 5, com corte transversal e longitudinal</i>	58
<i>Tabela 5 – Composição química via EDS em %Atômica e %Peso das regiões indicadas na Figura 30.</i>	59
<i>Tabela 6 – Amostra 2, corte lateral. Composição química via EDS das regiões descritas na Figura 33.</i>	63
<i>Tabela 7 – Amostra 2, corte transversal. Composição química das regiões descritas na Figura 34.</i>	65
<i>Tabela 8 - Amostra 2, corte transversal. Composição química das regiões indicadas na Figura 36</i>	66

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
2	OBJETIVO GERAL	12
2.1	Objetivos Específicos	12
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	13
3.1	Suporte De Serpentinhas em Fornos	13
3.2	Aços Inoxidáveis Austeníticos Resistentes à Temperatura (H)	14
3.2.1	Composição química dos aços fundidos do Tipo-H	15
3.3	Influência dos Elementos de Liga em Aços Inoxidáveis Austeníticos.....	16
3.3.1	Relações entre cromo e níquel na estrutura de aços inoxidáveis austeníticos.....	17
3.3.2	Influência dos demais elementos de liga em aços inoxidáveis austeníticos.....	20
3.4	Microestrutura de Aços Austeníticos	21
3.4.1	Carbetos de cromo nas ligas austeníticas	22
3.4.2	Fase σ (sigma) e fases intermetálicas	25
3.5	Corrosão em aços austeníticos	27
3.5.1	Corrosão sob tensão (CST) e corrosão por fadiga de aços austeníticos.....	28
3.5.2	Sensitização e corrosão intergranular de aços austeníticos	31
3.5.3	Resistência à corrosão de aços austeníticos em atmosferas de gás quente.....	35
4	MATERIAIS E MÉTODOS	37
4.1	Estudo de Caso:	37
4.2	Obtenção e Preparação das Amostras.....	38
4.3	Ataque Químico Seletivo	40
4.4	Análise Microestrutural	40
4.5	Análise Química.....	40
4.6	Testes de Dureza	41
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	42
5.1	Inspeção do Suporte in loco	42
5.1.1	Análise da temperatura de serviço da estrutura.....	44
5.1.2	Concentração de NO_x e SO_x na atmosfera do forno.....	46
5.2	Análise Micrográfica	47

5.2.1	Análise da amostra como fundida	48
5.2.2	Análise das amostras após 200.000 horas de serviço	50
5.3	Ensaio de Dureza	58
5.4	Análise Química.....	58
5.4.1	Amostra como fundida	58
5.4.2	Amostras com 200.000 horas de solicitação.....	62
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	69
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	70
8	BIBLIOGRAFIA	71

1 INTRODUÇÃO

Existem muitas situações em que aços resistentes à corrosão a temperaturas elevadas, nesse caso entre 650°C a 870°C, são solicitados. Esses devem apresentar boa resistência à fluência, elevada resistência à tração e limite de fadiga adequado a altas temperaturas. Os aços austeníticos e super-austeníticos, são exemplos típicos de materiais encontrados em empresas do ramo petroquímico para suprir estas solicitações, como as ligas ASTM HK e HP.

Em empresas petroquímicas, os equipamentos estão expostos a condições extremas de temperatura e pressão, bem como a constante ação de ácidos, sulfetos, cloretos, carbonatos, hidrocarbonetos, etc., que levam à diminuição da vida útil dos materiais.

A Refinaria Alberto Pasqualini (REFAP), localizada na cidade de Canoas/RS, integrante do sistema PETROBRAS, agrega diferentes unidades de refino, sendo uma destas, a Unidade de Destilação Atmosférica, que por processos físicos segrega o petróleo em seus derivados com o aquecimento deste em fornos.

O monitoramento dos equipamentos, comportamento das estruturas quando solicitadas por longos períodos e o desenvolvimento de novos materiais para o ramo petroquímico ainda é um desafio, principalmente quando as análises estruturais devem ser feitas com os equipamentos em plena operação das plantas, sem interrupção do processo. O prejuízo envolvido em uma parada de uma unidade de refino de petróleo de pequeno porte (como por exemplo, a unidade de refino de petróleo da Petrobras/LUBNOR), pode causar um prejuízo em torno de US\$ 50mil/dia. Contudo para refinarias de maior porte, o prejuízo pode chegar a US\$ 50mil/hora **(1)**. Muitas vezes opera-se com os equipamentos no seu limite estrutural visando seu tempo máximo de funcionamento.

O suporte dos tubos de destilação da região de convecção foi fabricado por fundição em molde de areia, enquanto que o tubo de referência, como fundido, foi fabricado por centrifugação.

Neste trabalho, estudou-se a microestrutura e mecanismos de falha de um suporte para tubos proveniente de forno de destilação atmosférica com aproximadamente 200.000 mil horas de vida em serviço, fabricada em aço fundido ASTM 351 HK40. Estudaram-se os mecanismos de fluência, presença de particulados e a caracterização do material após sua vida útil, visando ampliar o conhecimento sobre esta liga (com formulação típica como fundido em condição de novo com aproximadamente 0,35% até 0,45% de carbono, 23,0% até 27% de cromo, 19,0% até 22% de níquel e no máximo 1,75% de enxofre) **(2)**. Já a amostra como fundido foi analisada de forma a servir de referência por ser considerado novo.

Além do estudo da liga, abordando os aspectos microestruturais, fez-se a associação dos mecanismos de fluência devido à temperatura e a condição de sobrecarga que o material se encontrava devido à falha de montagem. Para tal foram realizadas análises metalográficas de microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura (MEV), assim como análise química via espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDS) e difração de raios-X (DRX) do material, relacionando os resultados e conclusões, para contribuir com o entendimento dos problemas e transformações que ligas austeníticas enfrentam durante sua vida útil.

Os resultados e conclusões indicaram os mecanismos de falha catastrófica do componente que ocorreu através do comprometimento da microestrutura pela formação de fases indesejadas e de micro trincas devido a fluência.

2 OBJETIVO GERAL

Estudar a microestrutura e o mecanismo de falha de uma liga ASTM A351 HK40 proveniente de um suporte de tubos de um forno de destilação atmosférica.

2.1 Objetivos Específicos

- Analisar as transformações microestruturais ocorridas no suporte dos tubos de destilação atmosférica após 200.000 horas de serviço.
- Analisar a microestrutura de um tubo, do mesmo material, na condição de novo.
- Analisar a composição química das partículas de segunda fase da matriz.
- Analisar a dureza do suporte do tubo

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Suporte De Serpentinhas em Fornos

Para que a serpentina de um forno cumpra o papel de conduzir o fluido a ser aquecido, ela necessita de um sistema que garanta:

- A transmissão de cargas de peso dos tubos para a estrutura do forno, minimizando as tensões impostas pelo carregamento.
- Livre dilatação térmica dos tubos
- A manutenção das distâncias e dos espaçamentos previstos pelo projeto térmico

Este sistema de suportação é composto basicamente de suportes e guias que, normalmente estão em contato direto com os gases de combustão e, por isso, estão sujeitos a temperaturas de operação mais elevadas que a dos tubos, já que não são resfriados pelo fluido em escoamento. É recomendado que o máximo espaçamento entre os suportes dos tubos horizontais não exceda 35 vezes o diâmetro externo dos tubos ou 6 metros, o que for menor **(3)**.

Na secção de convecção os suportes são sempre do tipo espelho, que consiste basicamente em uma placa retangular nervurada, com furos por onde passam e se apoiam os tubos, como pode ser visto na Figura 1 **(3)**.

Os materiais empregados nas guias e suportes da secção de convecção devem ser selecionados em função da temperatura de projeto. Para temperaturas de projeto maiores que 650C e combustíveis com teores de vanádio e sódio maiores que 100mg/kg de combustível, os suportes intermediários devem ser construídos com aços ligas especiais 50%Cr-50%Ni/Nb. O recurso de proteger os suportes (de metal menos nobre que o aço especial proposto) com revestimento de concreto refratário de alta densidade é perigoso e ineficaz. Agregando peso à estrutura e, ao longo da campanha, invariavelmente, trinca e cai, expondo o metal à ação das cinzas e a altas temperaturas **(3)**. Esta exposição do metal de forma não uniforme

compromete ainda mais a estrutura, pois está apresentará corrosão em pontos específicos e, muitas vezes não desejados, como em pontos de alta tensão residual.

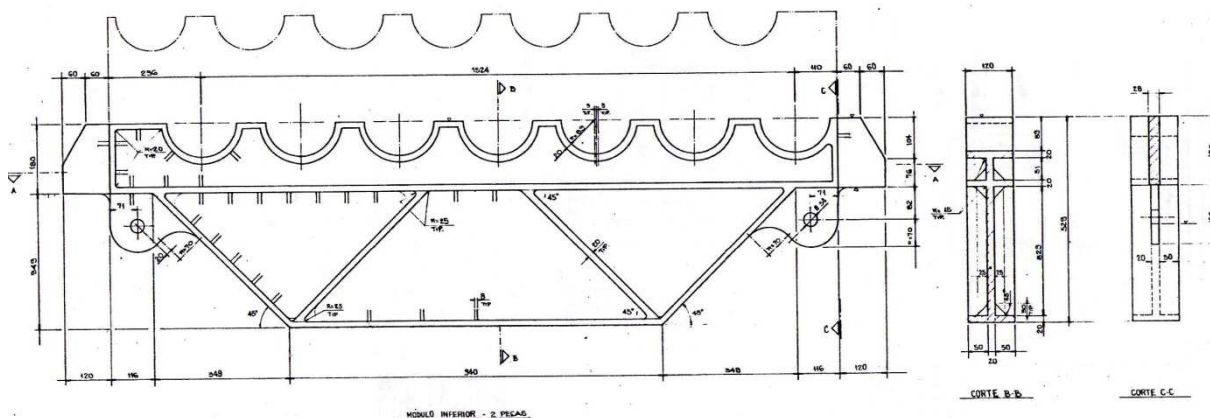


Figura 1 - Desenho técnico de um suporte do tipo espelho. Fonte: Documentos Técnicos Refap.

3.2 Aços Inoxidáveis Austeníticos Resistentes à Temperatura (H)

O emprego de aço inoxidável na fundição de peças é feito no sentido de se evitar a ação corrosiva do meio, ficando em segundo plano, as condições relativas à resistência mecânica. As peças fundidas de aço inoxidável são empregadas com o objetivo de resistir à ação corrosiva de soluções aquosas ou de gases quentes de temperaturas até cerca de 650°C **(2,4)**.

Não só as condições de corrosão e oxidação são agravadas em trabalho de exigência térmica, mas também se verifica a fluência do material através da redução nos valores de rigidez e deformação plástica sob ação de esforços mecânicos contínuos. A resistência de uma liga dependerá de uma série de fatores, entre eles a sua composição química, tamanho de grão, tratamento térmico, partículas e fases precipitadas **(2)**, isto é devido ao fato da sua considerável baixa difusão de elementos em uma fase cúbica de face centrada da austenita frente a uma estrutura de corpo centrado como a ferrita **(5)**.

Aços inoxidáveis fundidos são frequentemente especificados com base na sua composição usando o sistema de designação *High Alloy Product Group of the Steel Founders' Society of America*. A primeira letra da designação indica se a liga é destinada principalmente para serviços sob corrosão líquida (C) ou serviço de alta temperatura (H). A segunda letra indica a proporção nominal de cromo-níquel da liga, como visto na Figura 2. Os números após as duas primeiras letras indicam teor máximo de carbono (percentagem $\times 100$) da liga **(2)**.

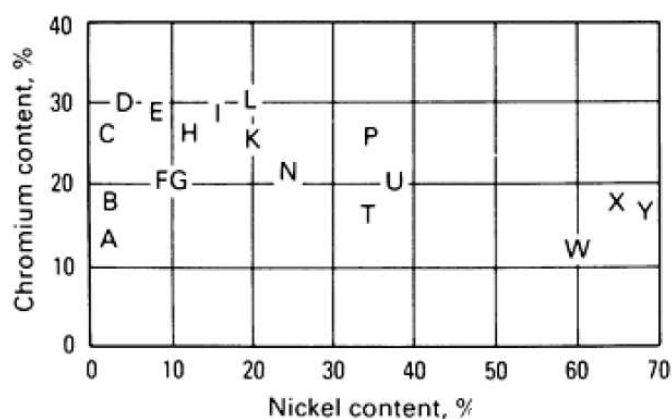


Figura 2 - Quantidade de Cr e Ni nos padrões ACL de resistência ao calor e corrosão dos aços **(4)**.

3.2.1 Composição química dos aços fundidos do Tipo-H

Pode-se classificar os aços inoxidáveis como resistente ao calor se eles são capazes de resistir de modo contínuo enquanto expostos a temperaturas de funcionamento superiores a 650°C **(2)**. A estrutura austenítica é de especial interesse em solicitações de elevada temperatura, em função da resistência ao amolecimento e resistência à deformação a quente **(4)**, suportando aplicações estruturais sob tensão até 1150°C **(2)**.

A Tabela 1 resume as composições padrões dos fundido resistentes ao calor e três de suas variações (HK30, HK40, HT30) especificadas em ASTM A351.

Tabela 1 - Composição ACI das ligas fundidas resistentes ao calor (2)

Designação ACI	Especificação ASTM	Composição em %			
		C	Cr	Ni	Si (Max)
HK30	A 351	0.25-0.35	23.0-27.0	19.0-22.0	1.75
HK40	A 351	0.35-0.45	23.0-27.0	19.0-22.0	1.75
HT30	A 351	0.35-0.75	13.0-17.0	33.0-37.0	2.50
HP	A 297	0.35-0.75	24-28	33-37	2.00

3.3 Influência dos Elementos de Liga em Aços Inoxidáveis Austeníticos

As ligas austeníticas de ferro-cromo-níquel são normalmente utilizadas em condições de oxidação ou redução semelhantes às resistidas pelas ligas ferro-cromo-níquel (que são aços geralmente classificados como ferríticos, pela presença estabilizada de ferrita) (2,4), mas em serviço têm uma maior resistência e ductilidade do que as ligas puramente crômicas. São utilizadas quando a sollicitação de carga se faz presente em alterações moderadas de temperatura (2), conforme descrito anteriormente, devido à baixa difusão de elementos na fase CFC da austenita, frente estrutura CCC da ferrita (5). Outro fator relevante, que deve ser considerado, é que o coeficiente de expansão térmica de aços austeníticos é 60% maior que os aços ferríticos e sua condutividade térmica 30% menor (6), o coeficiente de dilatação térmico da austenita é de $16,5 \text{ mm/m/}^\circ\text{Cx}10^{-3}$, em comparação com a média dos aços ferríticos de $11,5 \text{ mm/m/}^\circ\text{Cx}10^{-3}$ (7).

Estas ligas de Fe-Cr-Ni são também utilizadas na presença gases oxidantes e redutores, principalmente atmosferas ricas em enxofre, visto que as ligas do tipo Fe-Ni-Cr, embora trabalhem bem em ambientes com flutuação de temperatura, não devem ser utilizadas em ambientes com atmosfera sulfurosa (2,8).

No aquecimento dos aços até sua temperatura de austenitização, a austenita retém todos os elementos de liga que estavam previamente dissolvidos na ferrita, sem apreciável alteração das suas propriedades, a não ser torna-la um pouco mais

dura ou resistente à deformação **(4)**. O tamanho de grão, quando presente, dependerá muito mais dos constituintes que não se dissolveram na austenita.

A influência do tamanho de grão é muito importante. Pois nos processos de fluência a alta temperatura, as rupturas ocorrem por eles. Nos casos de aços designados para altas temperaturas deseja-se que a granulação seja grosseira. No caso de baixas temperaturas e cargas mais altas, deseja-se um grão mais refinado pois a ruptura por fluência nestes casos é intergranular **(4)**. Isto pode ser explicado pois a tensão concentrada devido à fluência ao longo dos contornos de grão resulta na criação de vazios (cavidades) e o surgimento de trincas será devido aos movimentos de encontro destas cavidades **(6)**, Com um aumento na resistência dos grãos, a taxa de deformação por fluência diminui e diminui também a taxa de crescimento das cavidades, aumentando a resistência à fratura dúctil **(9)**.

Aços do tipo H usualmente são submetidos a tratamento térmico de solubilização (solution annealing), para obtenção de granulação grossa, com a finalidade de melhorar a resistência à fluência **(7)**.

3.3.1 Relações entre cromo e níquel na estrutura de aços inoxidáveis austeníticos

A adição de cromo aumenta a resistência mecânica dos aços embora reduza sua ductilidade. Do mesmo modo o cromo melhora as condições de serviço de peças sujeitas à corrosão por elevadas temperaturas. A sua ação na microestrutura consiste em refinar o tamanho de grão **(4,6)**.

Na Figura 3, observa-se que em atmosfera industrial, o aço, à medida que o teor de cromo aumenta, passa de um metal de grande corrosibilidade para praticamente indestrutível à corrosão. Conforme aumenta-se o teor de cromo, diminui-se a tendência à oxidação, pois o cromo é capaz de assegurar o oxigênio para manter uma camada impermeável de oxigênio ou óxido, esta camada embora pouco espessa, possui uma pressão de solução tão baixa que concede ao metal um comportamento nobre **(4)**.

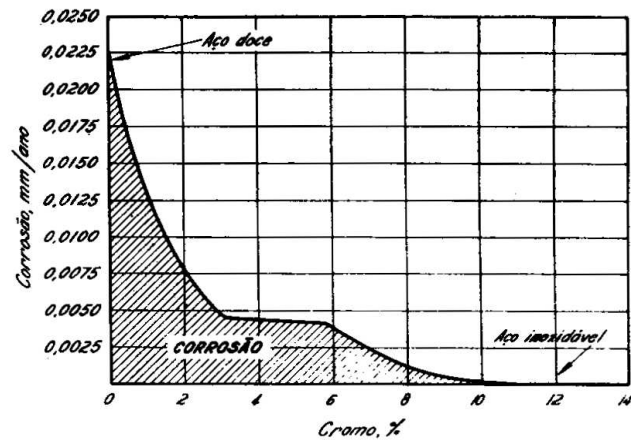


Figura 3 - Gráfico ilustrando a passividade dos aços-cromo expostos durante 10 anos a uma atmosfera industrial (4).

A Figura 4 ilustra o efeito do cromo na resistência do aço à oxidação em altas temperaturas. Verifica-se que o efeito mais positivo do cromo, neste caso, só se desenvolve quando seu teor está acima de 20%. A curva mostra a penetração da oxidação em cubos de $\frac{1}{2}$ " aquecidos durante 48 horas a 1000°C no ar.

Porém à medida que a concentração de cromo na liga aumenta, o campo austenítico diminui apreciavelmente, tornando o cromo um ótimo estabilizante da fase ferrita (2,4,5,6).

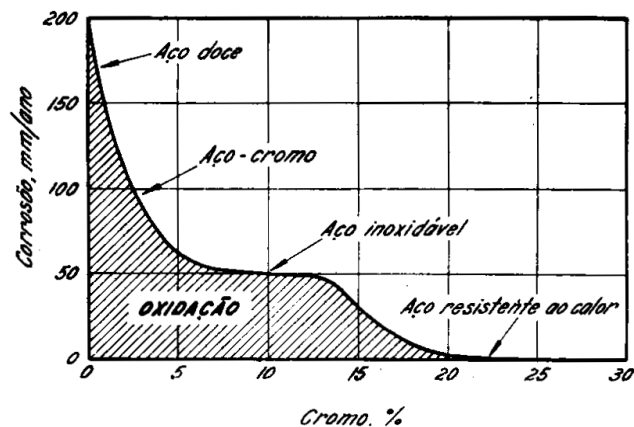


Figura 4 - Gráfico ilustrando o efeito da concentração de Cr na resistência dos aços à oxidação a altas temperaturas (6).

Na Figura 5, uma análise dos diagramas de fases Fe-Ni e Fe-Cr, observa-se que qualquer um dos elementos, adicionados em quantidades apreciáveis, elimina a alotropia do ferro, mas o níquel estabiliza a austenita ao passo que o cromo estabiliza a ferrita. Assim, ambos os elementos, quando presentes podem desenvolver-se nas suas temperaturas apropriadas (4).

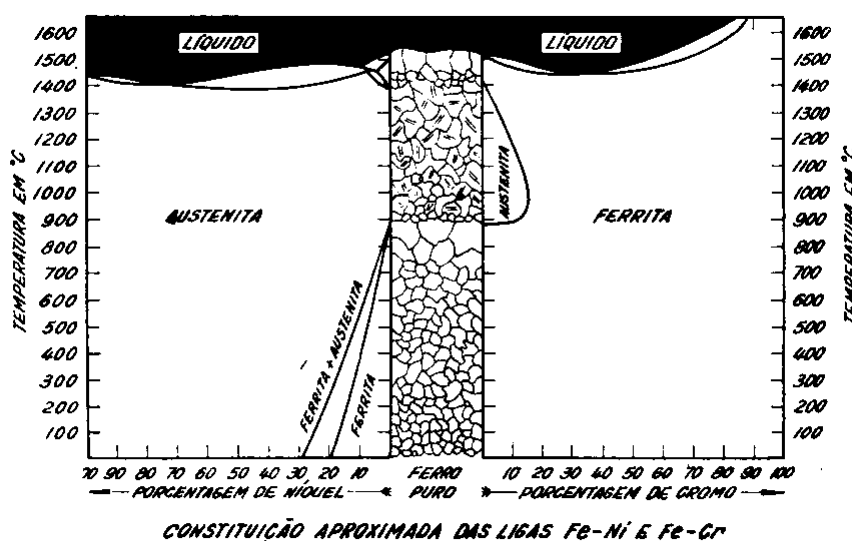


Figura 5 - Comparação dos sistemas Fe-Ni e Fe-Cr quanto à influência na transformação alotrópica do ferro (4).

No entanto, a presença de níquel é essencial para garantir a austenitização completa da estrutura. Níveis altos de cromo adicionados à estrutura devem ser compensados com o aumento considerável de níquel (5).

A estabilização da austenita também é determinada pela temperatura M_s (temperatura de transformação martensítica), que geralmente é muito baixa para estes materiais) (5). Usualmente suportes para fornos em ligas HK são fundidos e fabricados sem tratamento térmico (7,3).

O diagrama representado pela Figura 6 reforça uma característica importante para metalurgia dos aços inoxidáveis austeníticos: a presença do níquel causa estabilização da fase austenítica. Nota-se que o campo austenítico praticamente desaparece para teores de cromo da ordem de 18% (4,6).

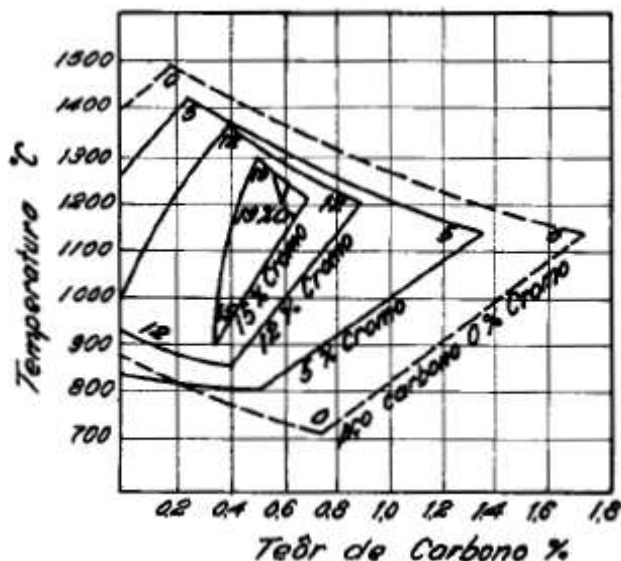


Figura 6 - Relação do teor de Cr e C sobre campo austenítico (6).

Os efeitos dos elementos de liga nos aços e ligas especiais envolvem não apenas alterações nas fases ou constituintes presentes em equilíbrio, mas também na maneira e velocidade com que estas fases se formam.

Em ligas com campo austenítico aberto, deve-se distinguir elementos que aumentam a faixa de temperatura para estabilização da austenita, pela diminuição de transformação $\gamma \rightarrow \alpha$ (austenita em ferrita) e aumento da temperatura de transformação $\gamma \rightarrow \delta$ (austenita em ferrita delta). A este grupo pertencem o níquel, manganês e cobalto. Neste caso, Ni e Mn, se adicionados em alta concentração, eliminam totalmente a ferrita, formando na liga um campo totalmente austenítico (6).

3.3.2 Influência dos demais elementos de liga em aços inoxidáveis austeníticos

O fósforo não tem tendência de formar carbeto, mas sim de dissolve-se na ferrita, endurecendo-a e aumentando o tamanho de grão do material diminuindo sua resistência ao choque e sua tenacidade. (Porém sua importância somente é relevante quando o teor de carbono no aço é relativamente alto) (4).

O enxofre é igualmente um elemento considerado mais prejudicial do que útil. Combina-se com o manganês e com o ferro formando sulfetos, principalmente MnS, o qual é mais afim do que FeS **(4)**.

O silício, contido nos aços comuns em teores que variam de 0,05% a 0,3%, dissolve-se na ferrita, sem ocasionar alteração apreciativa à ductilidade **(4)**, mas aumenta moderadamente a temperabilidade da austenita **(6)**.

O manganês, utilizado como o agente dessulfurante e também como agente desoxidante, propicia a formação de MnO, preferencialmente ao CO ou CO₂ (gases promotores de bolhas durante o resfriamento do molde). O manganês excedente, que não se combinou com o enxofre ou oxigênio pode, em aços de baixos teores de carbono, dissolver-se na ferrita, aumentando sua dureza; e em compostos de alto carbono, ocorre a formação de Mn₃C que se associa ao Fe₃C, aumentando ainda mais sua dureza e resistência **(4,6)**.

Normalmente o manganês é especificado em teores que variam de 0,25% a 0,90%, podendo em certos casos apresentar valores mais elevados. Em teores acima de 1,0%, entretanto a sua influência confere características especiais **(6)**, atrasando a reação de decomposição da austenita. O manganês permite diminuir a temperatura de solução para os tratamentos de endurecimento por precipitação em austenitas altamente ligadas devido ao aumento na solubilidade de carbono. Embora sua afinidade seja menor que o cromo, forma compostos intermetálicos adequados para aços austeníticos endurecíveis por precipitação **(10)**.

3.4 Microestrutura de Aços Austeníticos

As estruturas das ligas cromo-níquel são totalmente austeníticas ou quase totalmente austenítica com alguma ferrita retida, na ordem de 8-10% **(2,7)**.

Carbetos de cromo estão presentes nas estruturas das ligas com conteúdo de carbono superior a 0,20%, independentemente do seu tratamento. Essa fina

dispersão de carbeto ou compostos intermetálicos em uma matriz austenítica aumenta a resistência da liga à alta temperatura **(2)**.

Nas séries normalizadas de aços austeníticos resistentes à temperatura, tanto na condição de fundido ou após o resfriamento rápido a partir de uma temperatura próxima do ponto de fusão, a maior parte do carbono sólido está em solução supersaturada. O reaquecimento subsequente precipita os carbeto excedentes **(2)**.

Os aços inoxidáveis austeníticos usuais têm relativamente baixa tensão de escoamento e resistência à tração, normalmente menos de 300 MPa e 650 MPa respectivamente. Estes valores podem ser melhorados por vários mecanismos de fortalecimento, como adição de elementos de liga que propiciem formação de particulados secundários **(5)**.

O aço HK40 está normatizado com 515 Mpa de resistência a tração na condição de fundido com aproximadamente 170 HB de dureza **(2)**.

3.4.1 Carbeto de cromo nas ligas austeníticas

O carbono é um elemento de reforço barato e eficaz para o aço. Esta influência é importante para os mecanismos de endurecimento por precipitação. No entanto, quando os níveis de carbono são superiores aos de 0,35%, os materiais tornam-se difíceis de trabalhar, e as ligas são produzidas principalmente na forma de peças moldadas por fusão.

Os carbeto são frágeis e relativamente muito duros, e sua influência sobre as propriedades de tração dos aços, geralmente é idêntica, independentemente da sua composição específica, desde que suas partículas apresentem as mesmas condições de dispersão **(4)**.

O $M_{23}C_6$ é o principal carbeto formado nas matrizes austeníticas. É rico em cromo e de rápida precipitação, como pode ser observado na Figura 7, na faixa dos 600°C a 900°C. Em altas temperaturas a sua nucleação tende a limitar-se aos contornos de grão ou defeitos da rede. Os carbeto do tipo $M_{23}C_6$ possuem estrutura

cúbica com parâmetro de rede de 1,062 nm, representando uma proporção de três comparados com 0,358 nm da austenita **(5,6)**.

Por volta de 500°C e 600°C, os precipitados também se formam nos deslocamentos e contornos de forma plana e morfologias dendríticas são frequentemente observados em contornos de grão. As partículas tendem a formar plaquetas triangular ou hexagonal em limites individuais coerentes, mas adotam uma forma de ripa em regiões incoerentes **(5)**.

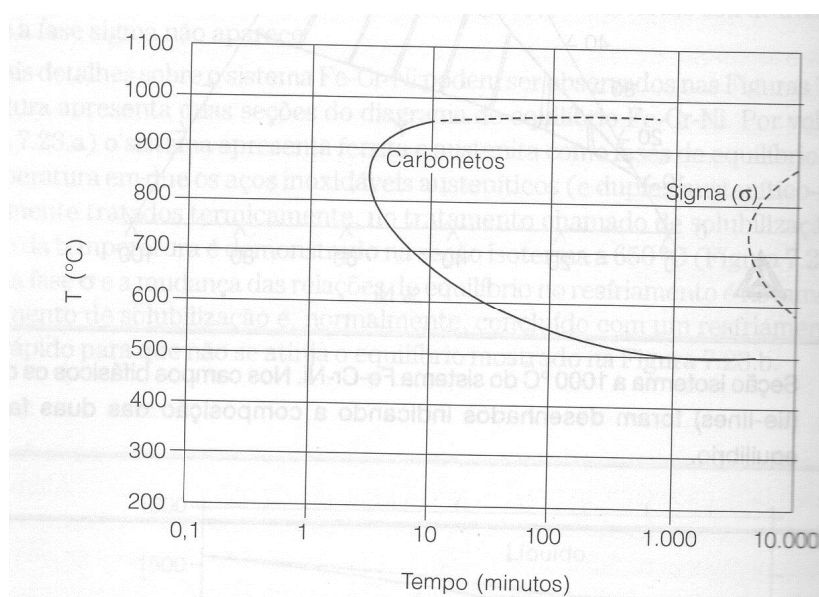


Figura 7 - Curva de transformação isotérmica de precipitação em aço AISI 316, indicando o tempo necessário, a cada temperatura, para início da precipitação de carbetos ou σ **(8)**.

A precipitação de $M_{23}C_6$ empobrece localmente o cromo da região, se a difusão da matriz não é rápida o suficiente para atenuar esta perda. A concentração local pode cair a níveis críticos, que afetam as propriedades de corrosão do cromo no liga, provendo um fácil caminho para propagação de trincas **(5,10)**.

Este problema é minimizado reduzindo-se a quantidade de carbono ou adicionando formadores de carbetos (capturando carbono com maior afinidade que o cromo) como Ti e Nb. Se a adição destes não é desejada, o tratamento térmico deve ser muito criterioso para permitir que ocorra a homogeneização do cromo na matriz após a precipitação dos carbetos **(3,5,7,8,10)**.

O nióbio tem um número de massa atômica de 93 e raio atômico maior do que o ferro, níquel e cromo. Hou e Honeycombe **(11)** reportaram que a adição de Nb melhora a resistência à fluência bem como a ductilidade destas ligas, provavelmente em função da substituição parcial dos carbeto de cromo por carbeto de nióbio. Mostraram que um aumento na resistência não está ligado exatamente à complexidade da precipitação dos carbeto no contorno de grão. Isso porque os aços ao Nb, Ti e Zr apresentaram uma melhor resistência à fluência, mesmo que seu eutético apresentasse um aspecto semelhante ao aço HK-40. O aumento na resistência à fluência desta liga é superior à resistência ao coalescimento da segunda fase MC, na região interdendrítica, quando comparado à dos carbeto MC na liga com adição destes elementos, ou mesmo ao $M_{23}C_6$ no HK-40. Esta fase agiria, então, de forma mais efetiva para retardar a propagação da trinca de fluência **(10)(3)**.

Reaquecendo aços contendo carbeto precipitados no intervalo entre 980°C e 1200°C os seus carbeto se apresentarão de forma aglomerada e esferoidizada, o que reduz a resistência fluência e aumento de ductilidade. Acima de 1100°C, muitos dos finos carbeto são dissolvidos ou esferoidizados perdendo a importância deste mecanismo de fortalecimento **(2)**. Estes aços são solubilizados geralmente, a 1050°C e resfriados rapidamente, preservando estruturas onde a fase sigma não apareça **(6)**.

Aços do tipo austeníticos da família H são usualmente, submetidos a tratamento térmico de solubilização (solution annealing), para obtenção de granulação grossa, com a finalidade de melhorar a resistência à fluência **(7)**.

As redes de carbeto nos contornos de grãos são geralmente indesejáveis em ligas resistentes ao calor. As redes de contorno de grão ocorrem em ligas de alto teor de carbono **(2)**, entretanto sua solução não é total o que pode impedir o crescimento de grão **(4)**, ou ligas que foram esfriadas lentamente através dos limites de alta temperatura em que o excesso de carbono na austenita é rejeitado como redes de contornos de grão e não como partículas dispersas. Estas redes conferem fragilidade na proporção de sua continuidade **(2,6)**.

3.4.2 Fase σ (sigma) e fases intermetálicas

A fase sigma é um composto intermetálico frágil e duro (940 HV) **(12)**, que ocorre com, aproximadamente 50% de Cr, a temperaturas abaixo de 800°C **(6)**.

Em todos os aços com mais de 17% de Cr pode haver formação de fase σ , quando aquecidos por longos períodos de tempo em temperaturas que variem de 560°C a 900°C. O aparecimento de certa quantidade de fase sigma compromete a tenacidade e ductilidade, tornando o aço muito duro e quebradiço, motivando a ocorrência de trincas durante o resfriamento e soldagem **(7,8)**. Além disso, como contém 50% de cromo, ao se formar reduz a quantidade de cromo na região adjacente, podendo comprometer a resistência à corrosão **(6)**.

No caso dos aços austeníticos clássicos, a cinética de precipitação de fase sigma é bastante lenta (Figura 7, já apresentada), de forma que sua precipitação durante o tratamento térmico não é um problema relevante **(6)**. Porém a taxa de resfriamento é um fator importante quando a quantidade de cromo é elevada e as solicitações de temperatura durante o seu uso ficam nos limites de temperatura para que ocorra formação de fase sigma. Entretanto, a exposição de aços por longos períodos de tempo, na faixa em que a fase sigma é precipitada, pode levar a estrutura mais próxima deste equilíbrio, com consequente fragilização da estrutura **(2,6,7)**.

A presença de fase sigma é um problema recorrente nos aços com faixa 25%Cr-20%Ni (a exemplo AISI 310, 314), que são aços amplamente usados em aplicações de alta temperatura. A tendência pela precipitação de fase σ é reduzida aumentando-se a quantidade de carbono, onde a solubilidade do cromo é diminuída. Assim pode-se evitar a fase sigma com uma quantidade 0,35% de carbono ou mais, embora a fase ainda possa ser encontrada em regiões descarbonetadas **(5)**.

A presença de manganês e certa quantia de níquel estabilizam a fase sigma em altas temperaturas **(5)**.

A morfologia do precipitado é determinada basicamente pela composição da liga e da temperatura. Partículas em contorno de grão, às vezes, adotam uma forma maciça ou podem crescer por mecanismos de descontinuidade nas células. No

entanto, muitas vezes, eles podem se espalhar através dos grãos como agulhas ou longas placas semi-coerentes. A precipitação celular é observada em altas temperaturas, na presença de elementos estabilizadores de ferrita, especialmente nos aços inoxidáveis duplex. A precipitação maciça em contornos de grãos é mais comum nas classes totalmente austeníticas. A fase sigma intergranular do tipo placa ocorre geralmente abaixo dos 800-900°C, após tempos de exposição relativamente longos **(5,7)**.

O mecanismo de nucleação da fase σ parece depender exclusivamente da composição da liga e é objeto de um debate mais aprofundado. Em aços austeníticos, ele é geralmente precedido pela formação de carbeto $M_{23}C_6$, exceto quando o nível de cromo é maior que 18% e a quantidade de carbono é baixa **(5)**.

Não se sabe se a formação de ferrita é um passo intermediário necessário na transformação para a fase sigma. Observa-se que quando a ferrita já está presente, nela se concentra as transformações de fase σ , facilitando a sua difusão, especialmente nos contornos de grão, acelerando claramente formação desta fase. Altos teores de carbono reagem preferencialmente com o cromo e inibem a formação de sigma **(5)**. A Transformação direta de austenita em σ fase pode ocorrer em ligas do tipo HK na faixa de 760-870° C se os níveis de carbono forem muito mais baixos (<0,3%) **(2)**.

Composições desequilibradas são possíveis dentro da faixa de composições padrão de para a liga de aços HK, e, portanto, algumas ferritas podem estar presentes na matriz austenítica durante o resfriamento do fundido. A ferrita irá se transformar na fase frágil σ quando solicitado temperaturas críticas **(2)**.

Conforme estudo de Yu-Lin, Fu-Zhong, Shan-Tung taxa de propagação de trincas em um tubo de aço HK40 não é afetada pela fase σ , que fragiliza o material, enquanto que as cavidades presentes é que possuem maior importância no crescimento das mesmas **(13)**.

O grupo MC ou MX, (Nb, Ti, V, Zr, Cr) (C, N) engloba o intervalo de carbeto e carbo-nitretos de estrutura cristalina cúbica, variando somente em sua estequiometria. São relatados em aços austeníticos contendo adições de nióbio,

isolados ou com titânio, vanádio e zircônio. Com nióbio, a fase formada em temperaturas elevadas é, basicamente, NbC. Medições de parâmetro de rede indicaram que os carbonetos insolúveis presentes nas ligas 25%Cr-20%Ni, enriquecidas com Nb, são de formulação estequiométrica $Nb_{0,95}C_{0,97}$ **(24)**.

O carbeto η - M_6C $(Fe,Cr,Mo)_6C$ ou $(Fe_3Nb_3)C$ com uma complexa estrutura é precipitado predominante nos contornos de grão e funciona como um depósito de cromo, molibdênio e nióbio **(24)**.

A fase η , formada por carbetos do tipo $M_{23}C_6$ é rica em Si **(24)**.

A fase G, rica em silício, possui uma estrutura cúbica complexa e pode ser formada na presença de titânio. Tem sido reportada como $Ni_{16}Nb_6Si_7$ em ligas com 20%Cr, 25%Ni enriquecidas com Nb, e sua precipitação pode ocorrer na faixa dos 775°C. Existe a possibilidade de que a identificação errônea de η - M_6C ao invés de fase G, em alguns trabalhos científicos. Ecob et al. (J. Mater.Sci. 22 - 1987) propôs um processo de co-segregação para explicar o efeito que o aumento de silício causa na instabilidade do NbC em relação a fase G, conduzindo a rejeição do carbono para a matriz **(24)**.

3.5 Corrosão em aços austeníticos

Admite-se que a corrosão não passa de uma forma de atividade química ou, eletroquímica. A velocidade do ataque e sua extensão dependem não só da natureza do meio em que o aço estará sendo solicitado, como igualmente do tipo de metal ou liga sofrendo ação corrosiva. A proteção de aços contra corrosão é obtida criando-se uma superfície protetora que separa o metal base do meio corrosivo **(4)**.

Os aços austeníticos constituem os melhores tipos de aços resistentes à corrosão. O carbono e cromo, presente em todos estes aços, diminui ligeiramente a corrosão em seu estado dissolvido **(4,6,7)**.

Os aços austeníticos contendo molibdênio apresentam melhor resistência à fluência e melhor resistência à corrosão, principalmente em meios ácidos, do que os

outros aços austeníticos, sendo, porém de custo mais elevado. A adição de Mo obriga, também a aumentar-se a quantidade de níquel para manter a estrutura austenítica, porque o molibdênio é um forte agregador de ferrita **(7)**.

3.5.1 Corrosão sob tensão (CST) e corrosão por fadiga de aços austeníticos

O termo corrosão sob tensão é usado com frequência para descrever qualquer tipo de propagação de trincas, induzidas ou facilitadas, pelo meio em que a peça esteja alocada **(7,14)**.

Uma concepção errada é tratar a corrosão sob tensão como resultado da concentração de tensões na superfície corroída de uma falha. Quando um valor crítico de concentração de tensões é alcançado ocorre fratura mecânica da peça e, embora ocorra a concentração da tensão em tais falhas, estes defeitos não excederem o valor crítico necessário para provocar a fratura mecânica do material, pois as tensões necessárias para provocar esta corrosão são pequenas e inferiores as tensões de escoamento do aço **(7,14)**.

Embora as peças em serviço apresentem tensões aplicadas externamente, as tensões residuais, muitas vezes podem causar falhas de CST. No entanto, tensões residuais de compressão podem ser usadas para prevenir este fenômeno. Um carregamento estático geralmente é considerado responsável por provocar CST, enquanto que uma propagação de trinca no meio devido solicitação de cargas cíclicas é definida como corrosão por fadiga **(7)**.

A fronteira entre estas duas classes de fenômenos é vaga. A corrosão e a fadiga, muitas vezes são consideradas como um subconjunto de corrosões sob tensão. No entanto, os ambientes em que se apresentam nem sempre são os mesmos, e estes fenômenos devem ser estudados separadamente **(14)**.

Em peças que o processo de corrosão já tenha se iniciado e sujeitas a cargas num ambiente inerte não ocorre propagação observável de trincas, enquanto que a exposição a ambientes agressivos e aplicação simultânea de pressão causará propagação da trinca numa relação tempo-dependente **(14)**. A corrosão sob tensão,

necessariamente, é observada quando três fatores básicos estão envolvidos: tensão de tração elevada, meio corrosivo e material metálico suscetível (7).

Em geral, não há perda de espessura ou qualquer outro dano no material adjacente às trincas. A peça não apresenta perda de peso ou deformação plástica observável. As trincas são microscópicas, mas uma vez iniciadas, sua propagação é rápida. Não sendo necessário, em muitos projetos, levar em consideração o somatório total das tensões residuais internas da peça, pois o limite crítico de tensões de tração nos metais é alto. Quando a peça apresenta muita concentração de tensão interna devido ao encruamento, soldas ou defeitos superficiais, a concentração de tensões internas deve ser considerada (7,14).

Basicamente, existem quatro formas na qual a trinca por fadiga aparece na superfície de materiais, como se observa esquematicamente na Figura 8. A linha de cor preta mais escura indica a direção de propagação da fadiga. A principal diferença em relação às trincas tradicionais pode ser observada nas cristas e fronteiras de grão em geral, que são suavizadas pela corrosão e parecem ser atenuada e não nítidas (15).

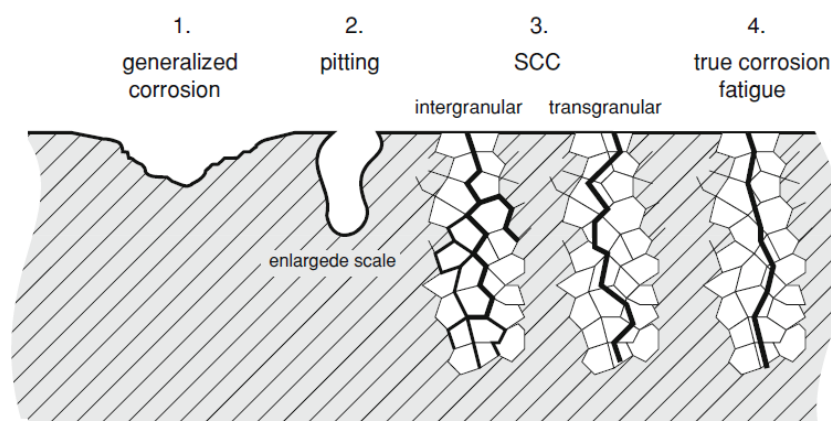


Figura 8 – Representação dos quatro modos diferentes de agressão pelo ambiente que podem ser observadas em peças metálicas (15).

A fadiga é sempre transgranular, a menos que seja acompanhada de corrosão sob tensão, que continua a ser a principal causa do crescimento da trinca. A fadiga proporciona a tensão inicial de ruptura da película passiva. Nesta circunstância, tem-se um caso de corrosão por fadiga verdadeira, e o mecanismo de crescimento da

trinca é apenas o de fadiga, agravado pelos efeitos ambientais. A única diferença é, que neste caso, ciclos de fadiga são necessários para quebrar o filme passivado e ativar a dissolução anódica da capa da fenda no metal nu **(15)**.

Trincas devido a CST pode iniciar-se e propagar-se com pouca evidência de corrosão aparente e sem nenhum aviso prévio de falha catastrófica, com poucas evidências de deformação mecânica microscópicas observáveis. As fissuras iniciam-se frequentemente em falhas de superfície pré-existentes e são sempre perpendiculares à direção de tensão. A sua propagação pode ser intergranular ou transgranular, ou mesmo, os dois tipos são observados na mesma superfície de fratura **(7,14)**.

Embora as causas que iniciem a CST, tais como poços de pitting, defeitos de fabricação e corrosão intergranular, são observados e identificados facilmente, existem poucos modelos bem desenvolvidas elucidando o mecanismo de corrosão sob tensão **(14)**.

As condições termodinâmicas da CST são alcançadas quando a oxidação do metal e a sua dissolução no eletrólito é possível, e que sua película de proteção, tal como um óxido ou sal, seja estável termodinamicamente. A primeira condição torna-se uma exigência, porque, sem oxidação, o avanço da trinca pela dissolução anódica não aconteceria **(14)**.

O fato de o processo ser controlado de forma anódica não indica que a extensão total da trinca seja a soma de todos os Coulombs trocados na ponta da trinca. Existem processos em que o avanço da trinca é controlado por dissolução anódica, mas que o comprimento total das trincas é maior que o total de cargas mensuradas nesta transferência **(7,14)**.

Quando a região final da fratura é alcançada, a deformação plástica pode ser agravada porque as ligas austeníticas resistentes à corrosão são dúcteis e apresentam altos valores de limite de escoamento, resultando numa fratura catastrófica da peça **(7,14)**.

É de histórico das companhias petroquímicas, que aços inoxidáveis austeníticos sofram em meios corrosivos de ácidos politiônicos ($H_2S_nO_4$), em meios úmidos ou quando estão sensibilizados **(7)**.

3.5.2 Sensitização e corrosão intergranular de aços austeníticos

A sensitização é definida como o estado de um metal no qual a precipitação de alguns compostos ou fases nos limites dos grãos torna-o suscetível às fissuras por corrosão **(15)**. A sensitização dos aços inoxidáveis pode ser definida como a formação de carbeto complexo de cromo, devido à combinação do cromo com o carbono livre resultante da decomposição da cementita (Fe_3C) **(7)**. Essa decomposição ocorre em todos os aços inoxidáveis austeníticos, em geral, quando submetidos a temperaturas entre $450^{\circ}C$ e $850^{\circ}C$, sendo máxima a cerca de $650^{\circ}C$. **(7,15)**.

A química dos materiais e os efeitos sobre a microestrutura na corrosão sob tensão intergranular podem ser geralmente divididos em duas categorias: a de precipitação nos contornos de grãos e a segregação nos contornos de grão. As precipitações em contornos de grãos incluem a precipitação de carbeto em aços inoxidáveis austeníticos e nas ligas à base de níquel, o que provoca uma diminuição de cromo adjacente ao limite de grãos. A segregação de impurezas em contorno de grão, tais como fósforo, enxofre, carbono e silício podem produzir um limite de grão que é de até 50% de uma impureza dentro de uma região de 1 a 2 nm de espessura. Estas impurezas podem alterar as propriedades mecânicas e de corrosão nos contornos de grão, podendo causar fissuras por dissolução anódica e talvez fratura mecânica **(14)**.

Geralmente, a precipitação destas fases é consequência de um tratamento térmico. Os aços inoxidáveis austeníticos se tornam suscetíveis à corrosão sob tensão intergranular quando submetido a tratamentos térmicos ou solicitados nessa faixa de temperatura. O carbono precipita-se como um complexo carbeto de cromo ($Cr_{23}C_6$) ou carbeto de ferro $Fe_{23}C_6$ **(7,15)**.

Os precipitados em contornos de grão podem ser classificados em três tipos: partículas geométricas separadas, dendritas e lâminas de partículas conectadas geometricamente. Na Figura 9 é apresentada a relação entre a temperatura e a fronteira de grão austenítico precipitados em aço inoxidável do tipo 304 (15).

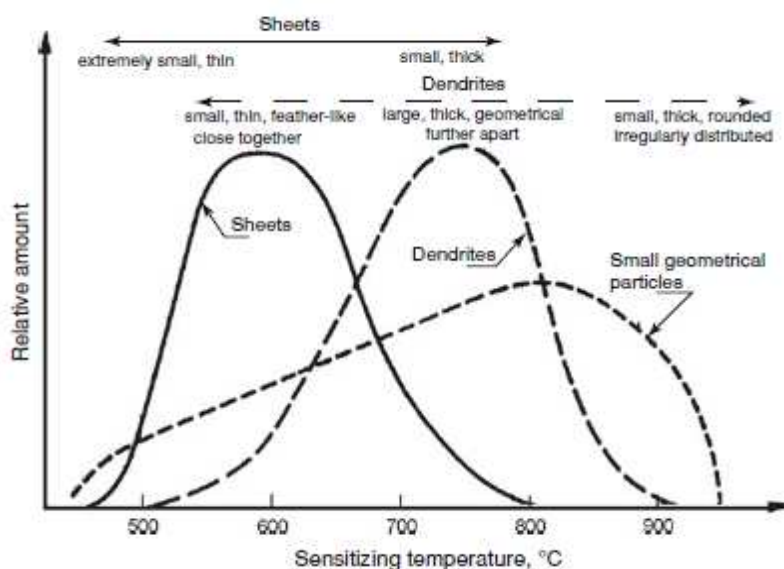


Figura 9 - Morfologia dependente da temperatura dos carbeto de contorno de grão para aço ASTM 304 (15).

Complexos de cromo ou carbeto de ferro têm, de fato, potencial de corrosão muito diferente em relação ao metal da matriz circundante, em que se precipitam, e daí a presença de qualquer eletrólito, até a condensação de umidade, pode desencadear uma série de reações de células galvânicas microscópicas. Como carbeto de cromo são nobres em relação à matriz austenítica, é a matriz de metal menos nobre que corrói por dissolução anódica. Assim torna-se claro por que e como que uma morfologia do tipo lâminas contínua de carbeto, tais como o descrito na Figura 9, pode ser extremamente perigosa, pois fornece um caminho contínuo de corrosão, que penetra em toda a espessura sem travamentos (7,15).

No campo abaixo das temperaturas sensibilizantes, carbeto complexos precipitam-se criando uma espécie de rede contínua ao longo de toda a estrutura de fronteira de grão, tal como esquematizado na Figura 10(a). Uma vez iniciada a corrosão, ela vai seguir o caminho contínuo e penetrar na espessura total, sem

travar-se. Pelo contrário, em alta temperatura sensitizantes os precipitados tornam-se mais abundante, mas eles são partículas isoladas ou grânulos dendríticos. Estas dendritas, em temperatura mais elevada, tornam-se mais e mais separadas, e conseqüentemente, tornam-se cada vez mais de difícil acesso para a corrosão penetrar no material, como pode ser visto na Figura 10(b) (4,15).

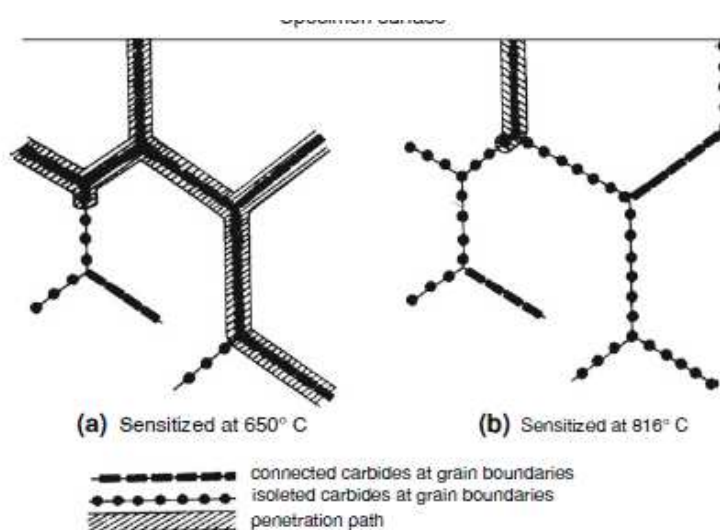


Figura 10 - Mecanismo de corrosão intergranular em aços inoxidáveis (15)

O processo de CST intergranular do aço inoxidável austenítico depende principalmente da natureza da zona de depleção do cromo. A suscetibilidade de corrosão sob tensão e taxa de crescimento da trinca do aço inoxidável austenítico pode ser descrita pelo Grau de Sensitização (GDS), que pode ser medido por testes de corrosão, tais como o Strauss ou Reativação Eletroquímica Potenciométrica (14).

Strauss observou que carbeto complexos precipitados nas fronteiras dos grãos eram enriquecidos, em particular, ao cromo de modo que os metais adjacentes às fronteiras de grãos seriam empobrecidos em cromo. Baseando-se nesta observação, Strauss propôs um mecanismo para a CST intergranular com base no empobrecimento de cromo nas fronteiras de grão. A teoria do empobrecimento de cromo foi comprovada por Chevenard. Neste efeito, a zona de depleção de cromo adjacente aos contornos de grão existe, mesmo que em faixa

extremamente estreita, tal como esquematizado na Figura 11. O contorno de grão pode ser enriquecido com cromo até 70%, enquanto que nas zonas adjacentes, de 300 Å a cerca de 5000 Å, de cromo cai abaixo do limite crítico de 12%, que faz com que o material torne-se suscetível a ataques severos de corrosão **(15)**.

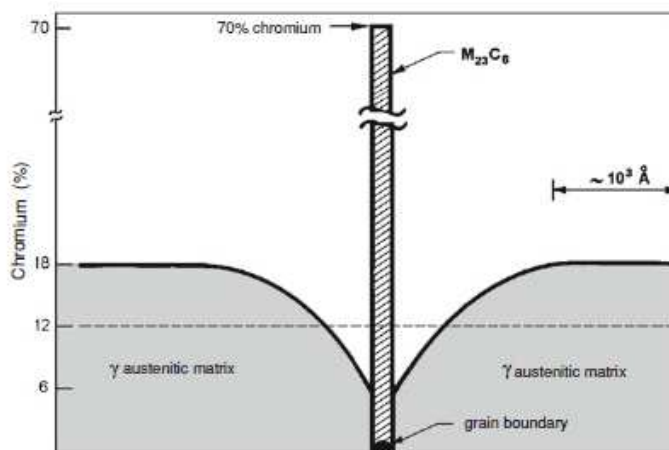


Figura 11 - Perfil de concentração típica de cromo nas áreas adjacentes dos contornos de grão no aço inoxidável 304 sensibilizado **(15)**.

Outro método para evitar a sensibilização é a utilização de aços estabilizados por outros elementos como titânio ou nióbio. Estes elementos têm uma afinidade maior com o carbono e formam carbeto mais facilmente, isto permite que o cromo permanecer em solução, mesmo para longas exposições a temperaturas na faixa sensibilizantes **(7,10,15)**.

A sensibilização é tanto mais intensa e tanto mais rápida quanto maior for a quantidade de carbono no aço, ou quanto maior o tempo de residência do material na sua faixa de temperatura crítica **(7)**.

É importante observar que a sensibilização não prejudica as propriedades do aço à fluência, assim, como também não diminui a resistência à corrosão atmosférica e também a muitos meios corrosivos (inclusive em altas temperaturas). Por esse motivo, a simples ocorrência de sensibilização não impede o emprego do material, sendo possível, em muitos casos, a utilização de aços inoxidáveis

sensitizados ou trabalhando na faixa de temperatura de sensitização, desde que não haja risco de corrosão intergranular **(7)**.

O níquel aumenta a atividade do carbono no aço inoxidável austenítico, por isso, o aumento da concentração de níquel pode melhorar a sensitização para uma dada concentração de carbono e do histórico térmico da peça. O manganês, silício, e o nitrogênio e também têm demonstrado afetar a sensitização, mas os dados disponíveis sobre estes elementos são relativamente escassos **(4,14)**.

Uma das características de corrosão sob tensão intergranular é a bifurcação e ramificação das trincas **(15)**, e pode ser minimizada com a redução do teor de carbono na liga a teores que torne-se ineficaz a formação de carbeto ou a remoção do cromo dos grãos, manter um tamanho de grão pequeno ou adicionando um elemento de liga que tenha maior afinidade pelo carbono que o cromo, evitando a precipitação predominante deste, como molibdênio **(4,7)**.

Aços inoxidáveis austeníticos sensitizados podem, ainda, CST em presença dos ácidos politiônicos em temperaturas ambientes ou elevada e mesmo com nível de tensões de tração bastante baixo. Esses ácidos podem se formar em equipamentos que trabalham com hidrocarbonetos em temperaturas elevadas, durante as paradas do equipamento, pela reação do ar e da umidade com os produtos da corrosão contendo sulfeto **(7)**.

3.5.3 Resistência à corrosão de aços austeníticos em atmosferas de gás quente.

As atmosferas mais comumente encontradas pelos aços fundidos resistentes ao calor são: ar, gases de combustão, gases de processo oxidantes ou redutores, sulfidizantes ou carburantes se o carbono ou o enxofre estiverem presentes.

A corrosão de ligas HK pelo meio em temperaturas elevadas varia significativamente com o tipo de liga, a temperatura, a velocidade, e a natureza do ambiente específico para o qual a peça é exposta **(2)**.

A sulfetação provocada por atmosferas sulfurosas em aços inoxidáveis austeníticos consiste na formação de sulfetos na superfície metálica. É em geral, bem mais agressiva do que a oxidação, porque o filme de sulfetos é menos aderente e pode eventualmente fundir-se em temperaturas elevadas **(7)**.

Os ácidos politiônicos, $H_2S_xO_y$, incluindo-se o ácido sulfúrico, são formados, durante o resfriamento, pela reação de oxigênio e água em contato com sulfetos de ferro e níquel das peças feitas em aços inoxidáveis que operaram em condições de sulfetação. Em aços austeníticos e ligas Cr-Ni-Fe sensitizados promovem corrosão sob tenão. Normalmente esse fenômeno ocorre durante as paradas de unidades após purga com vapor ou até mesmo através da exposição à atmosfera **(16)**.

A carbonetação nos aços inoxidáveis austeníticos é causada por atmosferas contendo CO e CO₂ e pode resultar em fragilização dos aços, proveniente da formação e precipitação de carbonetos metálicos **(7)**.

Na Tabela 2 está condensado, de forma resumida, o comportamento de aços do tipo resistentes ao calor HK em temperaturas de 980°C em 100 horas de testes em várias atmosferas **(2)**.

Tabela 2 - Resistência à corrosão de aços da série HK em temperatura de 980°C em testes de 100 horas em várias atmosferas **(2)**.

Aço HK	Atmosfera					
	Ar	Gás combustível oxidante ^(b)	Gás combustível redutor ^(b)	Gás combustível redutor ^(c)	Gás redutor ^(d) (temperatura constante)	Gás redutor ^(d) refrigerado a 150°C a cada 12h
Comportamento ^(a)	Bom	Bom	Bom	Insatisfatório	Bom	Bom

(a) Bom (taxa de corrosão menor que 1,27 mm/ano); Insatisfatório (taxa de corrosão maior que 2,54 mm/ano).

(b) Contendo 2 g de enxofre/m³

(c) Contendo 120 g de enxofre/m³

(d) Contendo 40 g de enxofre/m³

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Estudo de Caso:

Durante parada para manutenção de uma unidade de destilação em uma refinaria de petróleo constatou-se que os suportes do tipo espelho, que sustentam os tubos que são percorridos por petróleo, estavam empenados, deformados plasticamente e com trincas catastróficas.

A peça em estudo foi instalada em 1988 envolvendo estudos do setor de Inspeção de Equipamentos, Confiabilidade e Engenharia, optando-se pela substituição dos suportes antigos do tipo espelhos da zona de convecção por novos, com uso de aço inox austenítico ASTM A351 HK40.

A troca de suportes em fornos é um trabalho árduo e oneroso, pois requer a desmontagem total dos tubos na região. Como medida emergencial optou-se pela fabricação de um suporte de aço inox austenítico AISI 310S.

As medições de temperaturas, composição de SO_x e NO_x na região a qual a peça esteve sujeita, basearam-se na coleta de dados feita por termopares e analisadores de gases e seus dados são transmitidos para software próprio da empresa.

A análise de temperatura para a peça em estudo é muito complexa e será tratada como uma média dos últimos dez anos, pois o forno em questão já trabalhou com queima de óleo combustível.

O presente trabalho visa o estudo da microestrutura e transformações que ocorreram no suporte após longa vida útil. Estudaram-se os mecanismos de falha e fluência de microvazios, presença de particulados de segunda fase e a caracterização do material, visando ampliar o conhecimento sobre o uso de aços do tipo HK, especialmente o aço inoxidável fundido ASTM 351 HK40.

4.2 Obtenção e Preparação das Amostras

O suporte removido durante a parada de manutenção da unidade em 2012 foi armazenado durante 4 meses a céu aberto. Após inspeção visual da peça e transporte para bancada, com auxílio de guindaste e empilhadeira, a peça foi demarcada nos pontos desejados de corte, como pode ser observado na Figura 12.

As peças foram cortadas pelo processo de Corte a Plasma, por uma máquina da marca Hyperterm Powermax 63 Serie, com dimensões aproximadas de 12 x 12 cm, a fim de obter-se uma margem de 2 cm a 3 cm como descarte de zona afetada termicamente durante o corte. E após, por corte a disco obteve-se amostras em dimensões aproximadas de 1 cm x 1 cm e 1 cm x 2 cm. A identificação das amostras utilizadas neste trabalho, assim como sua localização, encontram-se descritas na Tabela 3.

Tabela 3 – Descrição específica das amostras utilizadas no presente trabalho conforme localização que pode ser visualizada na Figura 13.

Amostra	Orientação do Suporte	Descrição
Fundida	xxx	Peça como fundida na condição de nova.
1	Oeste	Peça 1 - Recorte na zona de deformação plástica da estrutura
2	Oeste	Peça 2 - Recorte na zona de deformação plástica da estrutura.
3	Oeste	Peça O - Recorte na zona central onde ocorreu ruptura catastrófica da estrutura.
4	Leste	Peça SN - Recorte próximo à zona de contato direto aos tubos. Esta nervadura em específico encontrava-se sem tubo por razões próprias de projeto.
5	Leste	Peça L - Região em zona idêntica a peça O, mas esta estrutura do lado Leste não sofreu ruptura catastrófica.

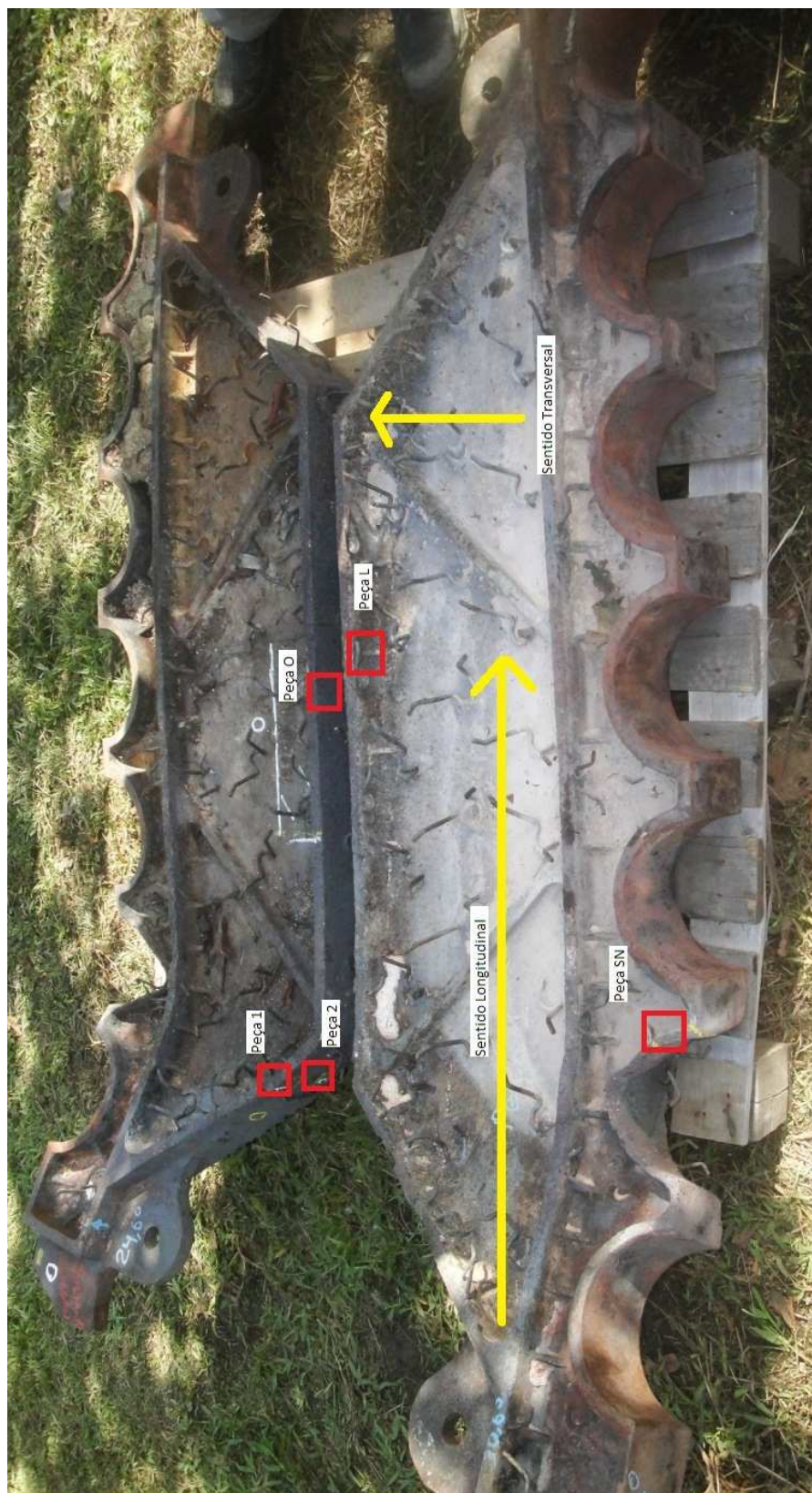


Figura 12 - Localização e sentido de orientação dos pontos onde as amostras de material foram obtidas do suporte analisado.

O embutimento do corpo de prova foi realizado com resina baquelite a temperatura de 180°C e pressão de 2200 kgf/cm³, durante 10 minutos. No processo de lixamento, utilizaram-se lixas abrasivas de sílica com as seguintes granulometrias: 100, 220, 320, 460, 600, 1000 e 1200. Para o polimento foram utilizados panos Aratec – feltro tipo DBM em máquina politriz de bancada com alumina de granulometria de 3 µm e pasta de diamante de 1 µm.

4.3 Ataque Químico Seletivo

Três reagentes específicos foram utilizados: *Reagente de Fry* (5 g de CuCl₂, 40 ml HCl, 30 mL H₂O, 25 mL etanol) e *Reagente de Vilella* (5 ml HCl, 1 g de ácido pícrico e 100 ml de etanol absoluto) e *Reagente de Tucker* (45 ml de HCl, 15 ml de HF, 15 ml de HNO₃ e 25 mL de H₂O) (17).

4.4 Análise Microestrutural

A análise micrográfica foi realizada ao microscópio óptico Zeiss Axio Lab A1, no laboratório de caracterização da UFRGS e as micrografias foram registradas e tratadas com software Zeiss. A análise por MEV foi feita no Laboratório de Design e Seleção de Materiais da UFRGS no equipamento TM3000 Tablet Microscope da marca Hitachi, com energia de 15 KeV.

4.5 Análise Química

A análise química por difração de raio-X foi realizada no Laboratório de Materiais Cerâmicos da UFRGS (LACER) num difratômetro de Raios-X da marca Philips, modelo X'Pert MPD, equipado com monocromador de grafite e ânodo rotativo de cobre, operando a 40 kV e 40 mA, em intervalo de ângulos de 5 a 120°

2 θ . Também foi utilizado o software X'pert HighScore - Versão 2.0.1 e seu banco de dados para a determinação dos resultados.

A análise química por EDS foi realizada no Laboratório de Design e Seleção de Materiais da UFRGS no equipamento TM3000 Tablet Microscope da marca Hitachi, acoplado ao espectrômetro SwiftED3000 da marca Hitachi.

4.6 Testes de Dureza

O teste de dureza da peça foi realizada no Laboratório de Caracterização da Ufrgs (LACAR), com um Durômetro WPM, submetendo as peças ao ensaio de dureza Rockwell C, com ponteira adiamantada e carga de 150 kgf no aparelho.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Inspeção do Suporte in loco

Durante inspeção interna no forno de destilação atmosférica de uma refinaria durante sua parada de manutenção em 2012 foi observado que os suportes do tipo espelho para tubos em região de convecção (Figura 13), que ficam situados entre a câmara plena (parte do forno que recebe diretamente a radiação dos queimadores) e a caixa de fumaça (parte superior do forno onde a fumaça segue para a chaminé) deformaram-se plasticamente a ponto de amassarem um dos tubos do conjunto, como pode ser observado no primeiro tubo liso do lado direito na Figura 14. O tubo foi substituído. Os demais tubos não foram danificados.



Figura 13 - Vista do módulo inferior do suporte intermediário da convecção deformado, o círculo em amarelo evidencia a deformação plástica do suporte.



Figura 14 - Vista do espelho do lado oeste com o tubo amassado

Foi constatado que os suportes deformaram-se devido impedimento de dilatação longitudinal da peça durante sua dilatação térmica. Na Figura 15 observa-se que as guias destinadas a suportação da estrutura, com margem para dilatação térmica, estavam preenchidas por resíduos provenientes de refratário.



Figura 15 - Vista do resíduo de refratário encontrado, fortemente compactado na região destinado à dilatação térmica da guia do suporte.

Na Figura 16 observa-se a presença de trincas em várias regiões dos suportes. Vale a pena registrar que não foi constatada perda de espessura significativa nestes elementos.



Figura 16 - Vista das trincas encontradas no módulo inferior do suporte intermediário da convecção após remoção do refratário.

A trinca e deformação plástica do mesmo acarretou a substituição total do suporte.

5.1.1 Análise da temperatura de serviço da estrutura

A análise de temperatura a qual a peça estudada esteve sujeita desde sua instalação seria muito complexa. Com dados da indústria, optou-se a média dos últimos 10 anos, pois o forno em questão já trabalhou com queima de óleo combustível (alcanos pesados e de longa cadeia). E deste período até o dia presente trabalhou somente com a queima de gás combustível (constituído basicamente de metano). Além disso, as solicitações caloríficas (m^3/dia de petróleo

que devem ser aquecidos) foram aumentando ao longo dos anos, assim como o gradiente de temperatura na região, embora pode-se afirmar que a corrosão generalizada da superfície da peça tenha sido influenciada pela corrosão por cinzas fundidas (devido composição do óleo com presença de vanádio e enxofre) **(8)**.

Embora estes dados não propiciem grandes alterações no estudo, devem ser de conhecimento.

O forno tem trabalhado com um poder calorífico de 42 Gcal a 45 Gcal (dados da própria empresa). Com análise dos termopares que estão dispostos na região de convecção, observa-se na Figura 17 que nos últimos 10 anos a temperatura da região, na qual a peça se encontrava, oscilou entre 650°C e 870°C. Para melhor compreensão da ilustração os picos de temperatura que tendem a zero podem ser interpretados como paradas eventuais do forno e os picos que extrapolam o gráfico (principalmente os termopares TI-101/112 e TI-101/109 nas cores ciano e vermelho, respectivamente) nos últimos anos são interpretados como falha de sinal ou operação do instrumento.

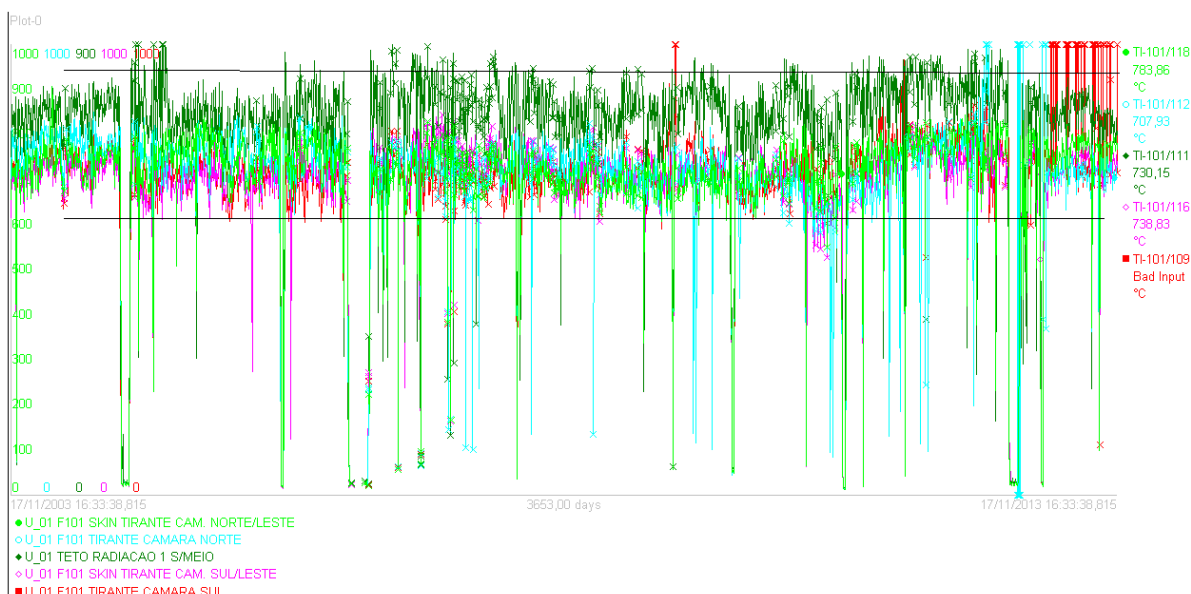


Figura 17 - A faixa representa a média dos últimos 10 anos na região do suporte que estava entre 650°C e 870°C.

5.1.2 Concentração de NO_x e SO_x na atmosfera do forno

Desconsiderando os períodos no qual o analisador de gases esteve parado ou sofrendo algum tipo de manutenção, pode-se afirmar que a peça esteve exposta nos últimos três anos a uma atmosfera de SO₂ que oscilou, de forma aproximada, entre 10 mg/Nm³ a 60mg/Nm³, como pode ser visto na Figura 18, e a uma atmosfera de NO_x oscilando entre 30 mg/Nm³ a 250 mg/Nm³, como pode ser visto na Figura 29.

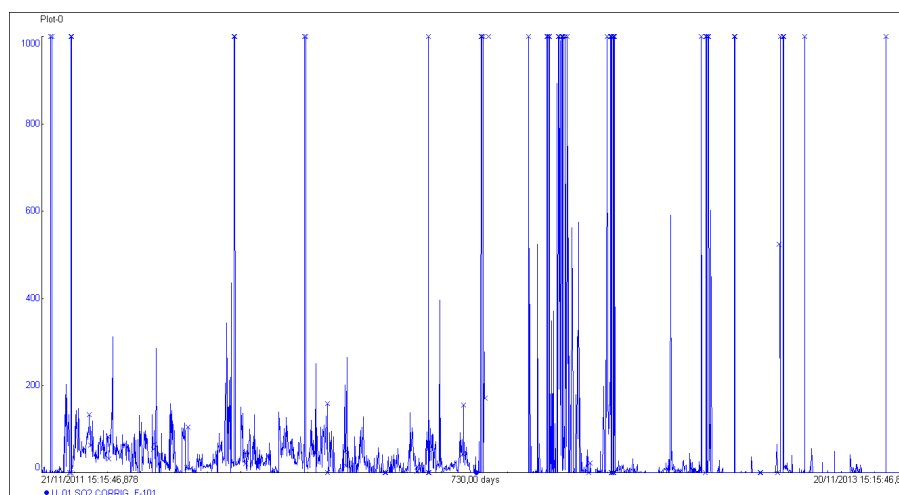


Figura 18 - Gráfico indicando as medições de SO₂ presentes na atmosfera do forno realizadas no período de novembro de 2010 a novembro de 2013.

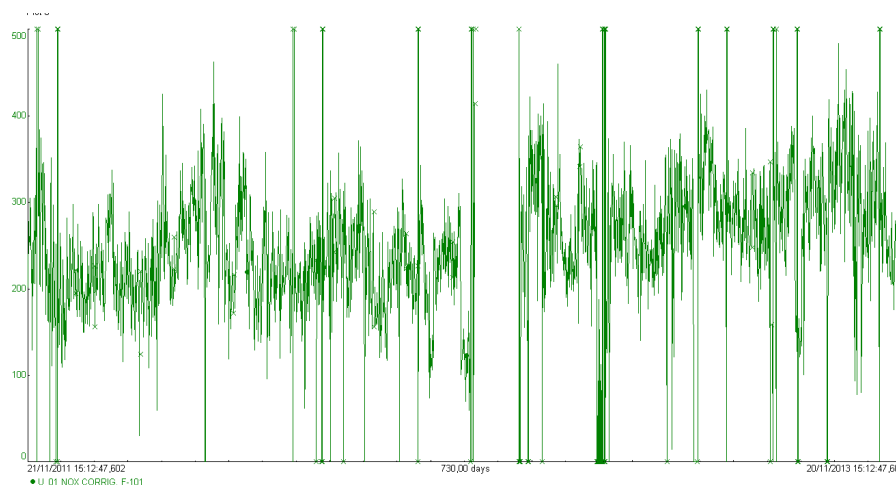


Figura 19 - Gráfico indicando as medições de NO_x presentes na atmosfera do forno realizadas no período de novembro de 2010 a novembro de 2013.

Conforme dados obtidos da empresa que são coletados diretamente do analisador, o qual desconta todos os dados e tempos espúrios a medição, a média obtida do último ano (outubro de 2012 a outubro de 2013) para SO₂ e NO_x foram, respectivamente, 22,23 mg/Nm³ e 287,17 mg/Nm³.

Pode-se concluir com base na Tabela 2, que relaciona a aplicação do aço HK40 em meio corrosivo, que em nenhum momento a peça permaneceu em atmosfera com concentração superior a considerada ideal para aplicação da liga nos últimos anos. Conclui-se sim que o aspecto de corrosão generalizada da peça como visto na Figura 13 e Figura 16, possam ter sido influenciados durante a queima de óleo combustível (devido a presença de vanádio e enxofre em maior quantidade).

5.2 Análise Micrográfica

Deverá ser de conhecimento do leitor, ao relacionar as estruturas das amostras como fundido (amostra na condição de nova) e das amostras do suporte que ambas diferem discretamente no seu processo de fabricação e composição.

Não foi possível encontrar uma amostra do mesmo material, processo de fundição e fabricante para comparar as estruturas. A amostra utilizada como referência foi fornecida gentilmente por outra empresa do ramo petroquímico e, embora durante as análises por EDS e DRX da amostra, constatou-se que a liga seja modificada por pequenas quantidades de Nb e o suporte seja modificado por pequenas quantidades de Ti, a sua utilização fez-se necessária no intuito de verificar o comportamento de formação dos braços dendríticos e dispersão de fases. E para os objetivos deste trabalho, a literatura mostra que as alterações embora existam, não são drásticas o suficiente para invalidar a pesquisa. **(11,12,22,23)**.

Ao analisar-se o material proveniente do suporte em serviço, um aço fundido e fabricado pelo processo de fundição e envasamento em molde de areia, em todos os recortes das amostras não foram observadas quaisquer diferenças na microestrutura, assim como não foi observada alteração na escolha de sentido longitudinal ou transversal de análise.

Os ataques com *Reagente de Fry* (5 g de CuCl_2 , 40 ml HCl , 30 ml H_2O , 25 ml etanol) mostraram-se rápidos e destacaram bem os contornos dos braços dendríticos; enquanto os ataques com *Reagente de Vilella* (5 ml HCl , 1 g de ácido pícrico e 100 ml de etanol absoluto) destacaram completamente os precipitados secundários difundidos na matriz austenítica; o ataque com o *Reagente de Tucker* (45 ml de HCl , 15 ml de HF , 15 ml de HNO_3 e 25 ml de H_2O) mostrou-se similar ao reagente de Fry, porém evidenciando, com maior nitidez, as precipitações secundárias ao longo das dendritas.

5.2.1 Análise da amostra como fundida

A Figura 20 apresenta a microestrutura obtida por microscopia ótica da liga como fundida. Pode-se observar uma matriz austenítica apresentando precipitados associados nas regiões interdendríticas, formando uma rede primária interligada. Apresenta também uma estrutura dendrítica de pequenos bastonetes (típicas de ligas com presença de Nb)(18) associados a uma fase de morfologia mais irregular.

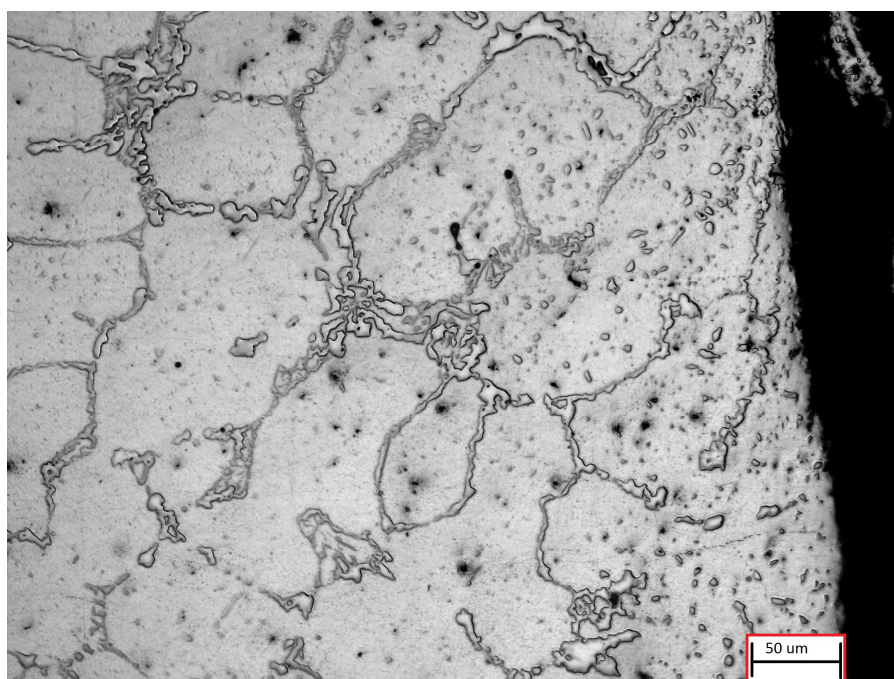


Figura 20 - Microscopia ótica da liga como fundida, com objetiva de 20x. Sem ataque químico. Observa-se uma matriz austenítica com a presença de braços dendríticos de forma fragmentada.

Na Figura 21(a) observam-se os braços das redes dendríticas na matriz austenítica e a presença de finos particulados de segunda fase. Nesta imagem, é nítida o gradiente de solidificação que a liga sofreu, mostrando o coalescimento dos precipitados secundários. Não é possível notar a presença de particulados aciculares em forma de agulha nesta liga.

Após ataque químico da amostra observou-se a presença de um número elevado de finos particulados não dissolvidos na matriz, apresentados como uma série de pontos escuros na Figura 21(a). A presença destes particulados é própria destas ligas de Fe-Cr-Ni e no caso do aço ASTM HK40 constituem-se, essencialmente, de carbeto de cromo, como explicitado no item 3.4 deste trabalho.

A Figura 21 (b) descreve zonas de diferente coloração que foram observadas em todos os braços dendríticos da amostra. Estas zonas acinzentadas escuras apresentam características de carbeto que se segregam ao longo dos braços dendríticos, mas sua composição química somente pôde ser discutida após análise via EDS.

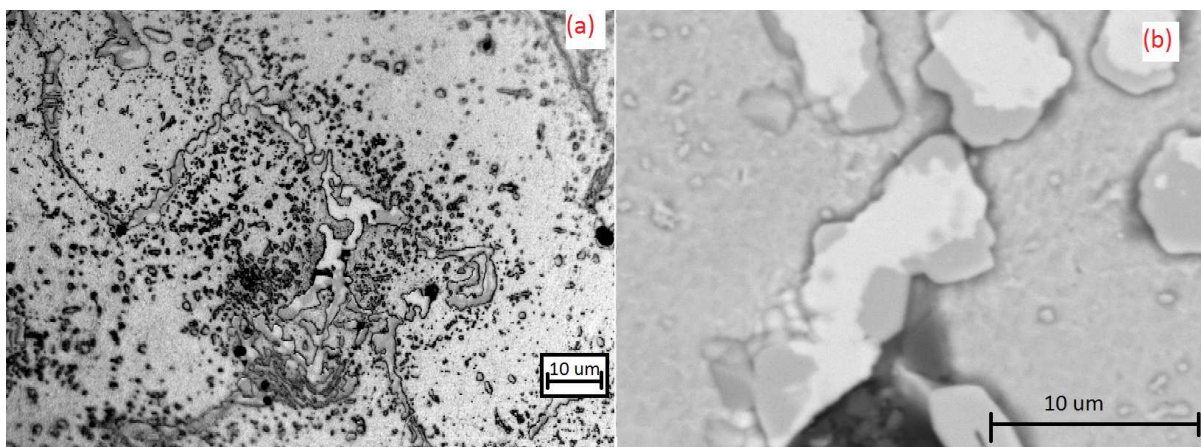


Figura 21 – Amostra como fundida, atacada quimicamente com reagente de Tucker, (a) Objetiva de 50x, apresentando um precipitado primário e o gradiente de precipitados de segunda fase no seu entorno. (b) MEV com ampliação de 4000x.

Na Figura 22(a) observa-se a dispersão de microvazios de fusão que foram encontrados durante análise ao microscópio óptico, representados pelos pontos

pretos. Na Figura 22(b) é possível verificar o possível alinhamento destes microvazios de fluência e sua propagação até o braço dendrítico. Comparada com as amostras do suporte, esta foi a única falha encontrada na peça como fundida. O que é esperado de um fundido na condição de novo.

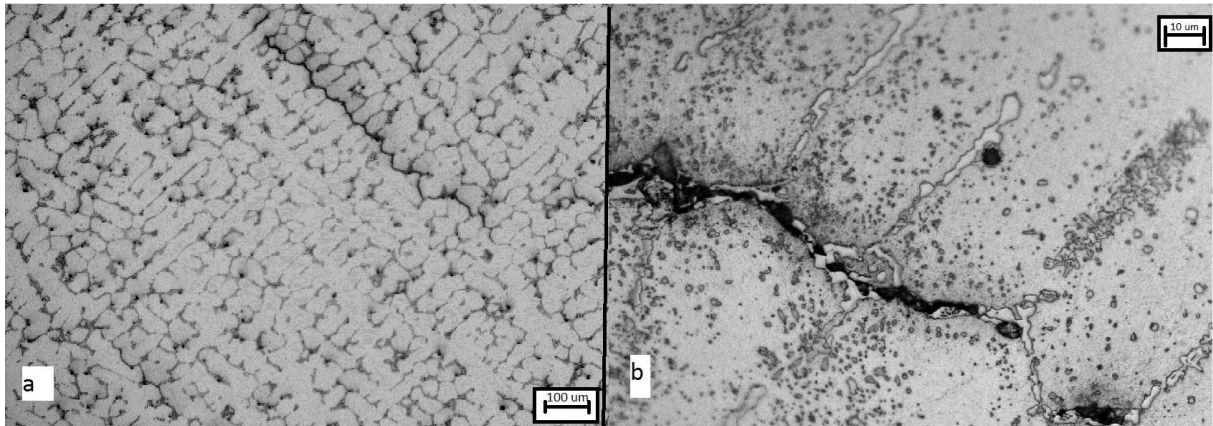


Figura 22 - Microscopia ótica da liga bruta de fusão, (a) com objetiva de 5x, sem ataque químico, apresentando fluência de microvazios ao longo do braço dendrítico. (b) Objetiva de 50x.

5.2.2 Análise das amostras após 200.000 horas de serviço

As amostras da peça analisada por microscópio óptico e microscopia por dispersão de elétrons apresentaram um coalescimento significativo dos precipitados de primeira fase (diferente em tamanho se comparados ao da peça como fundida). Observou-se uma matriz austenítica envolta por braços dendríticos e precipitados de segunda fase de forma circular e precipitados em forma de bambu. Não foram observados precipitados aciculares. Na Figura 23, podem-se observar estas estruturas alongadas na forma de bambu.

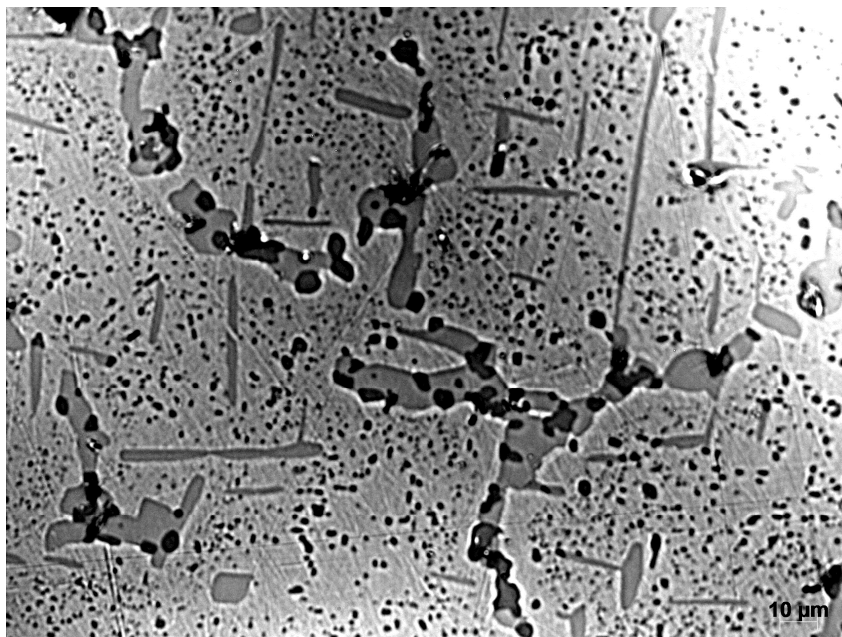


Figura 23 – Amostra 2, sentido transversal. Sem ataque químico e com modificação acentuada de contraste. Objetiva de 50x. Matriz austenítica envolta por uma rede. Estruturas do tipo bambu e precipitados secundários circulares dispersos na matriz.

A amostra 2, é proveniente da zona do suporte que sofreu a maior influência pela tração e deformação plástica, a literatura demonstra que estruturas deste tipo podem ser provenientes de esforços ou trabalho que a estrutura possa ter sofrido **(24)**, estas estruturas foram encontradas em todas as amostras ao longo do suporte e não foram encontradas na amostra fundida como nova.

Pode-se observar na Figura 24(a) que os precipitados secundários estão distribuídos finamente e uniformemente na matriz austenítica. Na Figura 24(b) observa-se que a continuidade da rede de precipitados interdendríticos parece coincidir com as regiões da estrutura interdendríticas. Pode ser observado próximo à borda da amostra, que coincide com a borda do suporte em contato direto com a chama, parte superior da Figura, uma elevada descarbonetação da liga e a presença de trincas que adentam pelo material. O ambiente de solicitação da liga atende os principais fatores que levaram a uma possível descarbonetação: presença de oxigênio (pois o forno trabalha com excesso de oxigênio), temperatura elevada por prolongado tempo e atmosfera oxidante. Isto pôde levar a diluição dos carbeto, migração do carbono para superfície e desenvolvimento de fissuras.

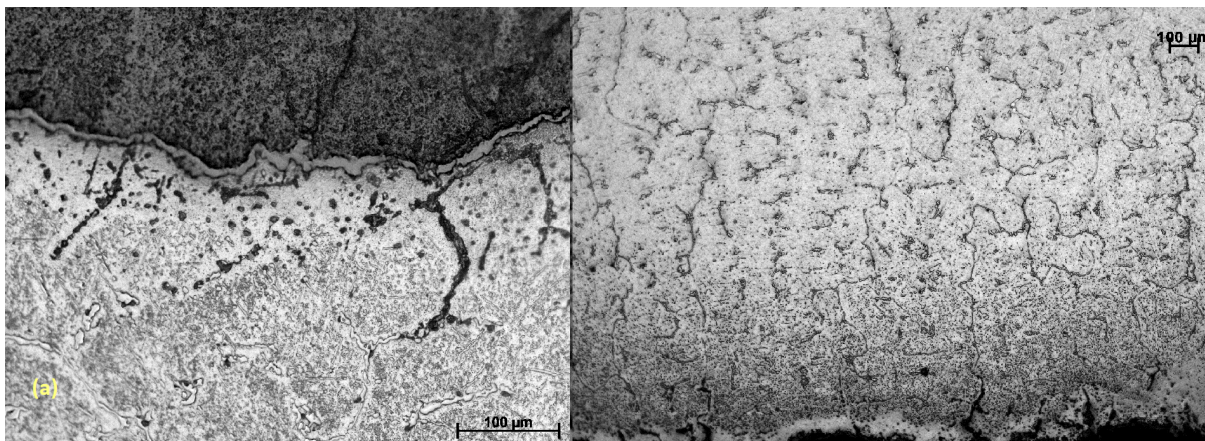


Figura 24 – Amostra 3, corte longitudinal. Foto mostrando a borda da peça. (a) Atacada com reagente de Tucker e objetiva de 20x, na parte superior evidenciando sua camada de óxido formada. (b) Sem ataque químico, objetiva de 10x, na parte inferior evidenciando seu produto de corrosão e avanço da linha de corrosão na peça.

Na Figura 25, observa-se a presença de microvazios circulares isolados, e na região central o seu alinhamento por fluência ao longo dos braços dendríticos podem ser observados. Na amostra 2 notou-se que estas valas contribuíram para a orientação das fraturas macroscópicas observadas.



Figura 25 – Amostra 3, longitudinal. Sem ataque químico e objetiva de 5x, observa-se a presença de microvazios e coalescimento por fluência dos mesmos nas regiões dendríticas.

A região que mais sofreu devido a tensão durante a deformação plástica do suporte e representada pela amostra 1 e amostra 2, apresentaram fissuras macroscópicas no seu interior e após microscopia óptica da mesma observou-se que essas estavam alinhadas a estrutura colunar da rede dendrítica, que por sua vez estava alinhada ou até mesmo segmentada pelos microvazios de fluência segregados em valas, como pode ser observado na Figura 26 (a) e (b).

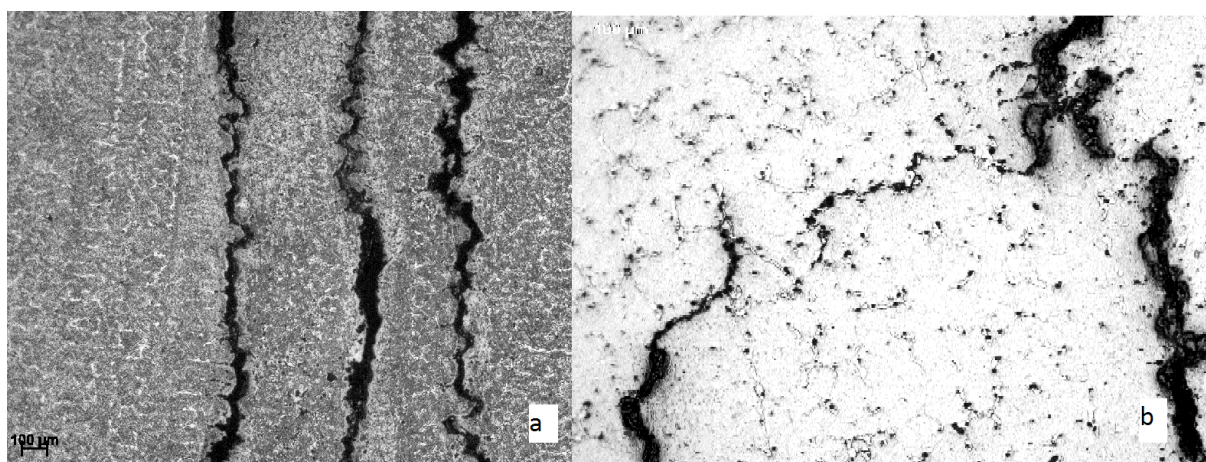


Figura 26 – Amostra 2, corte transversal. (a) Atacada quimicamente com reagente de Vilella. Objetiva de 5x. Observação das trinca nas regiões internas. (b) Sem ataque químico. Objetiva de 10x.

Observa-se o caminho preferencial da trinca pelos corpos dendríticos.

Uma explicação dessa quantidade de trincas que se propagaram pelos braços dendríticos de forma orientada é em função da faixa de temperatura crítica, o tempo que a peça esteve em serviço e a tensão que o suporte esteve sujeito devido montagem incorreta, ocorrendo segmentação dos braços decorrente dos mecanismos de falha por fluência.

Estas valas e microvazios foram observadas predominantemente ao longo dos braços dendríticos, nas áreas claras e formadas por regiões ricas em cromo e ferro (fase sigma). As distribuições de tensão de deformação, a densidade da cavidade e eventuais rachaduras refletem os campos de estresse mecânico e térmico encontrados durante a solicitação de serviço do suporte. Daí, porque a falha por fluência muitas vezes limita vida útil do componente.

Quando tensão aplicada (σ) é maior que a tensão de prova de cada material a uma temperatura de fluência σ' , estudos mostraram que a fluência ocorre pelo

movimento dos novos deslocamentos gerados no interior do grão, mas com aços do tipo HK40, a tensão σ é sempre menor que σ' , então a fluência ocorre pelo movimento de deslocamentos pré-existent. Quando $\sigma < \sigma'$ assume-se que a fluência ocorre na deformação do contorno de grão, resultando em cavidades que propiciam o desenvolvimento de fratura intergranular pelos limites colunares. **(25)**

A Figura 27, apresenta as trincas superficiais observadas na amostra 2 que adentraram no material (zona de maior deformação plástica do suporte), preenchendo-o com óxidos. Conclui-se como um possível caso de corrosão sob tensão de forma transgranular possa ter ocorrido. A CST, necessariamente, é observada quando três fatores básicos estão envolvidos: tensão de tração elevada, meio corrosivo e material metálico suscetível **(7)**. Embora ela seja observada em temperaturas máximas de 120°C a 200°C, pela quebra da película de óxido e propagação da ponta da trinca, não pode-se descartar esta hipótese, pois o forno em paradas de manutenção resfria de 800°C para 25°C, permanecendo nesta temperatura durante 1 a 2 meses, tempo suficiente para as tensões residuais quebrarem a película de óxido e iniciarem corrosão da ponta da trinca. Geralmente em paradas eventuais de curta duração (sair de uma zona de temperatura crítica para temperatura ambiente) de equipamentos com ligas de aço inoxidável não são suficientes para provocar corrosão sob tensão **(15)**. Nota-se também que o avanço das trincas originadas pela superfície não ultrapassou 3 mm, considerado pequeno para o tamanho da estrutura.

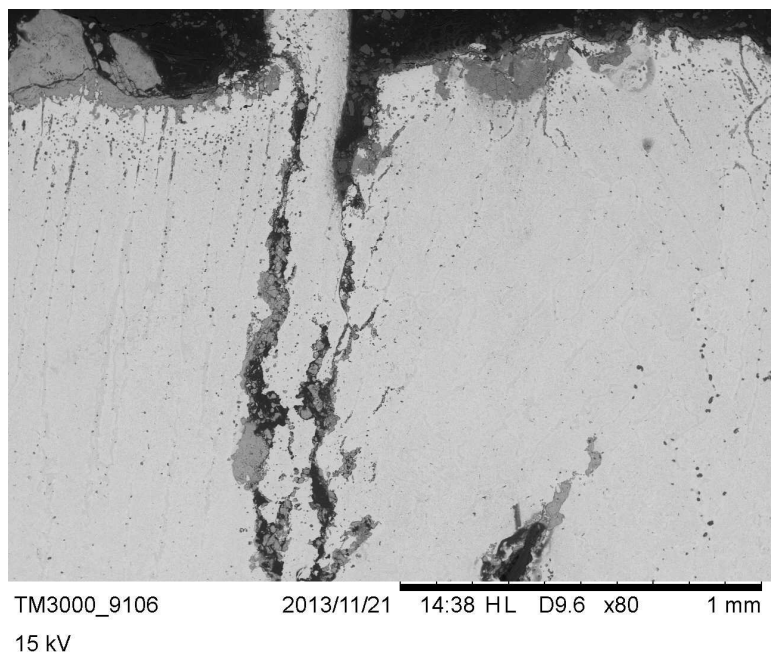


Figura 27 – Amostra 2, corte transversal, atacada quimicamente com reagente de Tucker, MEV com ampliação de 80x.

Porém um carregamento estático geralmente é considerado responsável por provocar CST, no nosso caso enquadrando a amostra 1 e 2 que estava na região de tensões de tração, devido ausência de dilatação térmica, contrapondo as tensões de compressão que a estrutura estava sujeita suportando os tubos **(7)**.

Pode-se constatar que a peça não apresentou sobreaquecimento, que é caracterizado pela perda de espessura e estiramento do material. Possivelmente, como a espessura se manteve, e em várias observações foi evidenciado o alinhamento e convergência dos microvazios de fusão, a peça tenha sofrido somente por processo de fluência. Não confundir com a afirmação de a peça ter fluído, o que não ocorreu **(19)**.

As ligas austeníticas possuem maior energia de difusão de lacunas que as ligas ferríticas (matriz CFC frente a uma matriz CCC, respectivamente), tornando um dos fatores que as torna com maior resistência à fluência **(20)**.

Na Figura 28(a), por microscopia óptica sem ataque químico e polimento com pasta de diamante, e na Figura 28(b) por MEV após ataque químico, observa-se bem a características dos precipitados encontrados ao longo dos braços dendríticos, estes são em forma de placas.

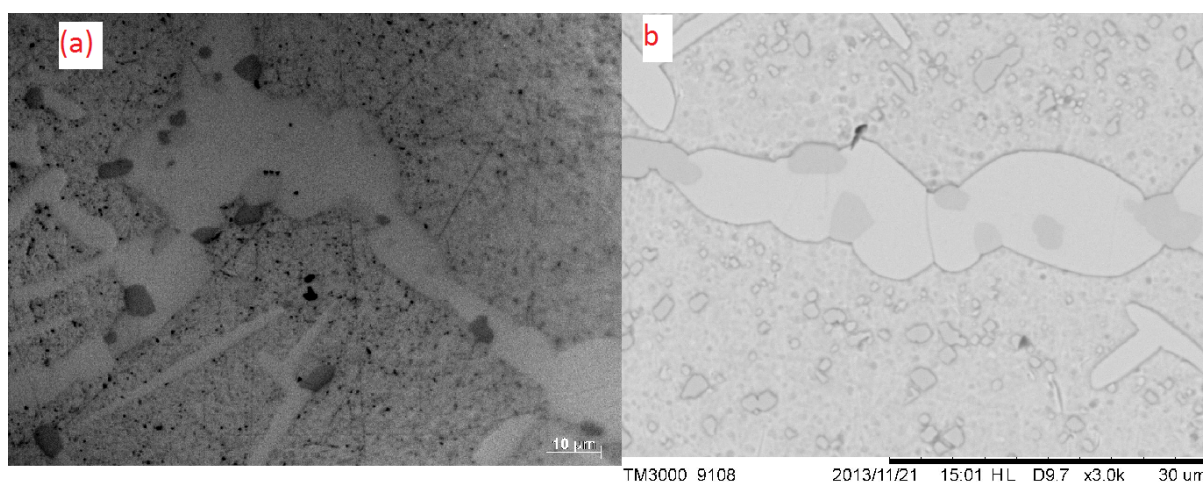


Figura 28 – (a) Microscopia óptica sem ataque químico e objetiva de 100x, (b) Atacada quimicamente com reagente de Tucker e por MEV 4000x de ampliação, observa-se a quantidade e a forma de placas dos precipitados ao longo dos braços dendríticos.

Após ataque com reagente de Vilella foi evidenciada a estrutura equiaxial dos braços dendríticos. Observou-se que algumas regiões estavam com elevada presença de valas e trincas devido a fluência que não se estendiam até a superfície. Uma destas valas, ou cavidades, pode ser observada na Figura 29.

Após análise via EDS destas regiões de coloração branca, constatou-se que os braços dendríticos eram formados por fase sigma, circundados por carbeto do tipo $M_{23}C_6$ precipitada nos contornos dendríticos. As cavidades se distribuíam ao longo dos braços, muitas vezes segmentando os braços nas regiões de fase σ .

Cavidades por fluência (creep cavities) e fases σ foram encontradas ao longo da maioria das direções de propagação da trinca (trincas por fluência de forma transgranular). Observou-se também que quando as cavidades se tornam instáveis, a ruptura acontece na ponta da trinca

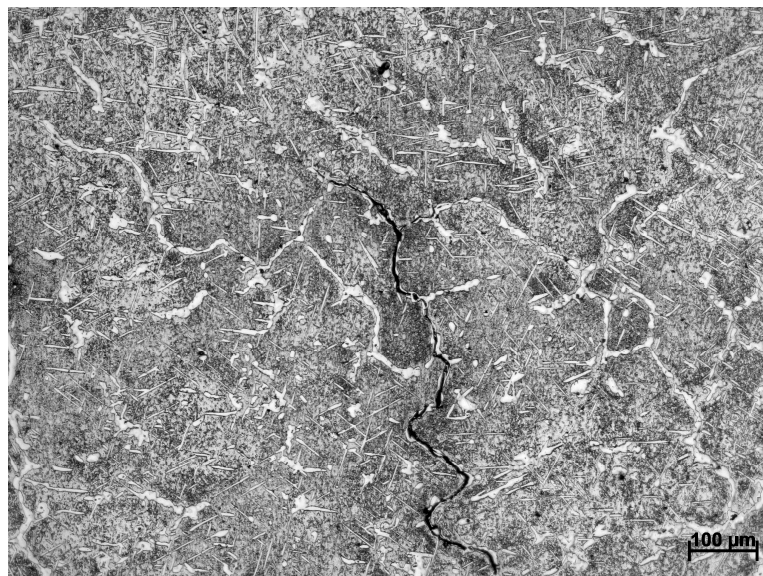


Figura 29 - Amostra 3 – Atacada quimicamente com reagente de Vilella, com objetiva de 10x, apresentando uma falha transgranular ao longo do braço dendrítico em sua região central.

Comparada com as amostras do suporte, na peça fundida como nova encontrou-se um padrão colunar e contínuo das dendritas. Possivelmente devido à ausência de titânio na liga, um elemento altamente estável e formador de carbeto (que não foi quantificado nas amostras via EDX) **(10)**.

Concorda-se que o crescimento e coalescimento dos microvazios e o crescimento das trincas são os principais processos que regulam as fases terciárias do processo de fluência. Sadananda e Shahinian têm apontado que o estado uniforme de trincas por fluência pode ser considerada como um equilíbrio cinético de dois ou mais processos concorrentes: processos que contribuem para estagnar o crescimento, como contorno de grão deslizando e núcleos vazios, e processos que inibem o crescimento trincas como vazios, provocando relaxamento das tensões pela deformação da matriz **(21)**.

Embora a análise das amostras demonstrasse que o suporte estivesse todo comprometido pelos processos de fluência, somente foram observadas trincas macroscópicas e internas na região que se deformou plasticamente. Com base nisso, pode-se concluir que as regiões que se romperam de forma catastrófica estavam diretamente relacionadas às fissuras internas por fluência.

5.3 Ensaio de Dureza

Os valores de dureza obtidos para a amostras 5 estão descritos na Tabela 4. Pode-se observar que a média de dureza obtida é característica de aços austeníticos (final da faixa de dureza RH_b e início da faixa RH_c).

Tabela 4 - Valores obtidos no ensaio de dureza da amostra 5, com corte transversal e longitudinal

Ponto	Amostra 5 longitudinal (RH_c)	Amostra 5 transversal T (RH_c)
1	21	25,1
2	20,5	25,3
3	21,7	23
4	21,3	22
5	22,1	26
Média	21,3	24,3

5.4 Análise Química

5.4.1 Amostra como fundida

Na Figura 30, via MEV estão indicadas as regiões utilizadas na análise da composição química via EDS e a representação dos respectivos espectros de difração obtidos da amostra como fundida na condição de nova.

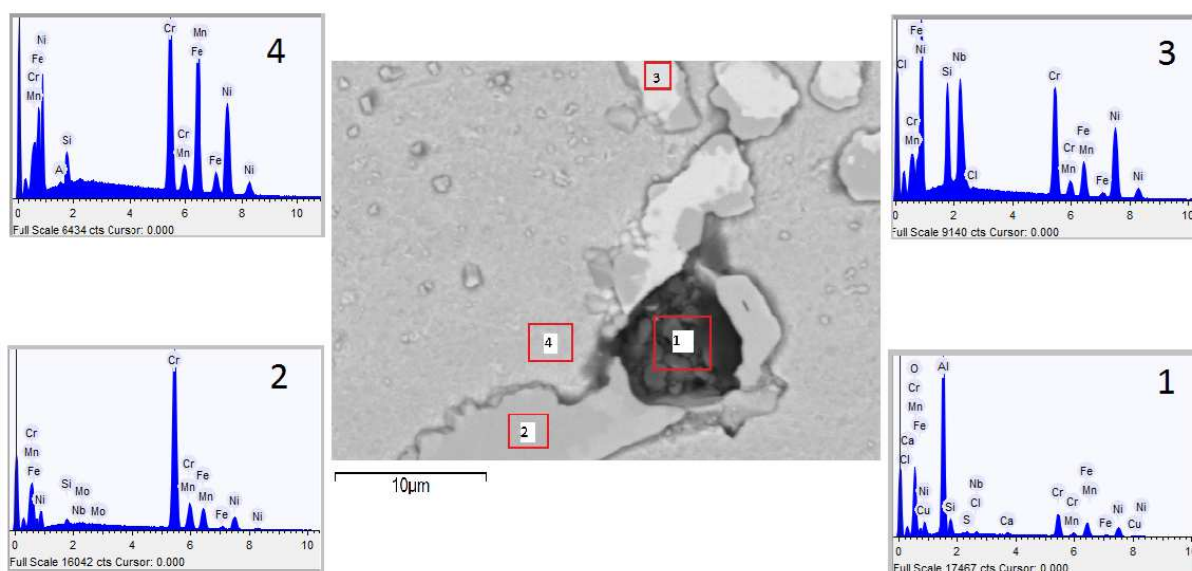


Figura 30 – Imagem da peça como fundida via MEV, com aproximação de 4000x, com indicação das áreas onde foram aplicadas análise via EDS 15 KeV, e seus respectivos espectros.

Após análise do ponto 1 da Figura 30, encontrou-se a presença típica de uma inclusão no braço dendrítico composta basicamente por óxido de alumínio. Encontrou-se também a presença de cloro, cálcio, cobre e nióbio em menor quantidade.

A composição química após análise via EDS por região dos pontos 2, 3 e 4, indicados na Figura 30, estão descritos na Tabela 5.

Tabela 5 – Composição química via EDS em %Atômica e %Peso das regiões indicadas na Figura 30.

Ponto de Análise	2		3		4	
Elemento	% Atômica	% Peso	% Atômica	% Peso	% Atômica	% Peso
Silício	1.278	0.674	14.821	7.440	3.551	1.822
Cromo	72.020	70.292	24.679	22.936	25.949	24.646
Manganês	0.961	0.991	0.589	0.578	1.255	1.259
Ferro	12.915	13.539	11.076	11.056	34.539	35.234
Níquel	12.273	13.525	37.426	39.274	34.396	36.886
Nióbio	0.294	0.513	11.185	18.573	xxx	xxx
Molibdênio	0.259	0.466	xxx	xxx	xxx	xxx
Cloro	xxx	xxx	0.225	0.143	xxx	xxx
Alumínio	xxx	xxx	xxx	xxx	0.310	0.153

No ponto 2 observou-se uma região de enriquecimento súbito em cromo, apresentando concentração de ferro e níquel idênticas e razoavelmente baixa em todas estruturas dendríticas de coloração idêntica quando observadas. Também observa-se uma baixa concentração de nióbio. Conforme Gharehbaghi **(22)**, carbeto do tipo M_7C_3 e M_5C_2 provavelmente não seriam esperados nesta liga, pois necessitam de altíssima concentração de carbono. Sugere-se que estes carbeto de cromo contendo nióbio são do tipo $M_{23}C_6$, que se formaram próximos aos NbC iniciais. Conforme Sourmail **(23)** os carbeto do tipo $M_{23}C_6$ geralmente são formados por cromo, mas Ni, Mo e Fe são encontrados como substitutos parciais ao cromo. O nióbio forma em aços austeníticos preferencialmente carbeto do tipo MX, devido sua estabilidade. Com base nisso aponta-se a possível formação de carbeto de cromo complexos nas placas acinzentadas ao longo dos braços dendríticos.

No ponto 3, observa-se um enriquecimento no braço dendrítico por Nb, Si e Ni, assim como nas demais regiões de mesma coloração, Conforme Gharehbaghi **(22)**, esta concentração de compostos que se desenvolve nos locais próximos a precipitação de carbeto do tipo $M_{23}C_6$ em aços austeníticos leva a sugestão de duas possíveis fases: η - M_6C , um carbeto rico em silício que se desenvolve próximo as placas de $M_{23}C_6$, ou fase G ($Ni_{16}Nb_6Si_7$), também rica em silício.

Constantemente, quando analisados via EDS, os carbeto η (M_6C) são confundidos com fase G **(23)**. A fase η apresenta uma composição típica $(Fe_3Nb_3)(Fe,Cr)(Si)$, e a fase G apresenta uma composição típica $Ni_{16}Nb_6Si_7$. Com os dados obtidos via EDS, não é possível indicar qual das fases é predominante no composto.

No ponto 4 observa-se a composição da matriz austenítica da liga, com uma pequena dispersão de Alumínio residual do processo de fundição e sua concentração de cromo é de aproximadamente 25%.

As análises por EDS confirmaram que a matriz austenítica era rica em elementos de liga como níquel e cromo, e onde o manganês estava também em maior concentração. Os braços dendríticos eram ricos em cromo, silício, algumas regiões ricas em nióbio e tinham menos níquel que a matriz austenítica, como esperado.

Durante análise dos particulados de segunda fase dispersados na matriz, observou-se a possível presença de carbeto de nióbio do tipo NbC, que pode ser visualizados na Figura 31.

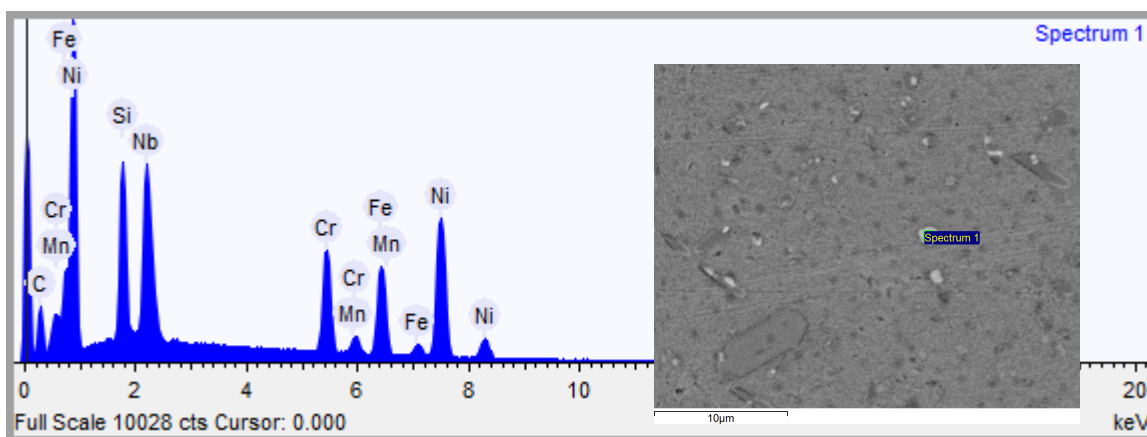


Figura 31 –Matriz austenítica da peça como fundida, com aumento de 8000x, com seu padrão de difração obtido por análise de EDS 15 KeV por área de particulado de segunda fase.

Analisando o difratograma da amostra como fundida, indicado pela Figura 32, nota-se principalmente a existência de picos referentes a elementos de ligas metálicas. É possível atribuir à existência dos picos das ligas, Fe-Ni-Cr-Mo-Si, Fe-Ni, Austenita constituindo o grupo dos aços inoxidáveis austeníticos do grupo ASTM A351 HK40. É importante ressaltar que a grande intensidade dos picos posicionados em 2θ 50,7°, embora a contagem encontrada tenha sido relativamente baixa.

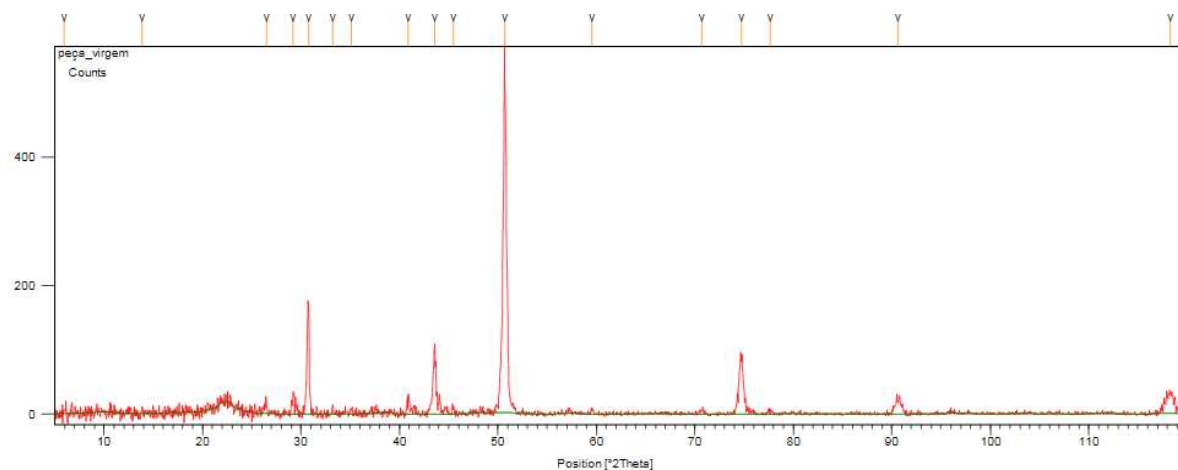


Figura 32 – Padrão DRX da amostra como fundida na condição de nova

A dificuldade de identificação dessas fases intermetálicas está relacionada a contagem relativamente baixa do padrão e uso de cátodo de cobre, sobrepondo as linhas do Fe e Cr.

5.4.2 Amostras com 200.000 horas de solicitação

Na Figura 33 e na Figura 34, estão representadas respectivamente, os espectros de difração e imagem por MEV das regiões e pontos selecionadas para realização da análise da composição química via EDS. Os valores obtidos estão descritos respectivamente nas Tabelas 6 e Tabela 7.

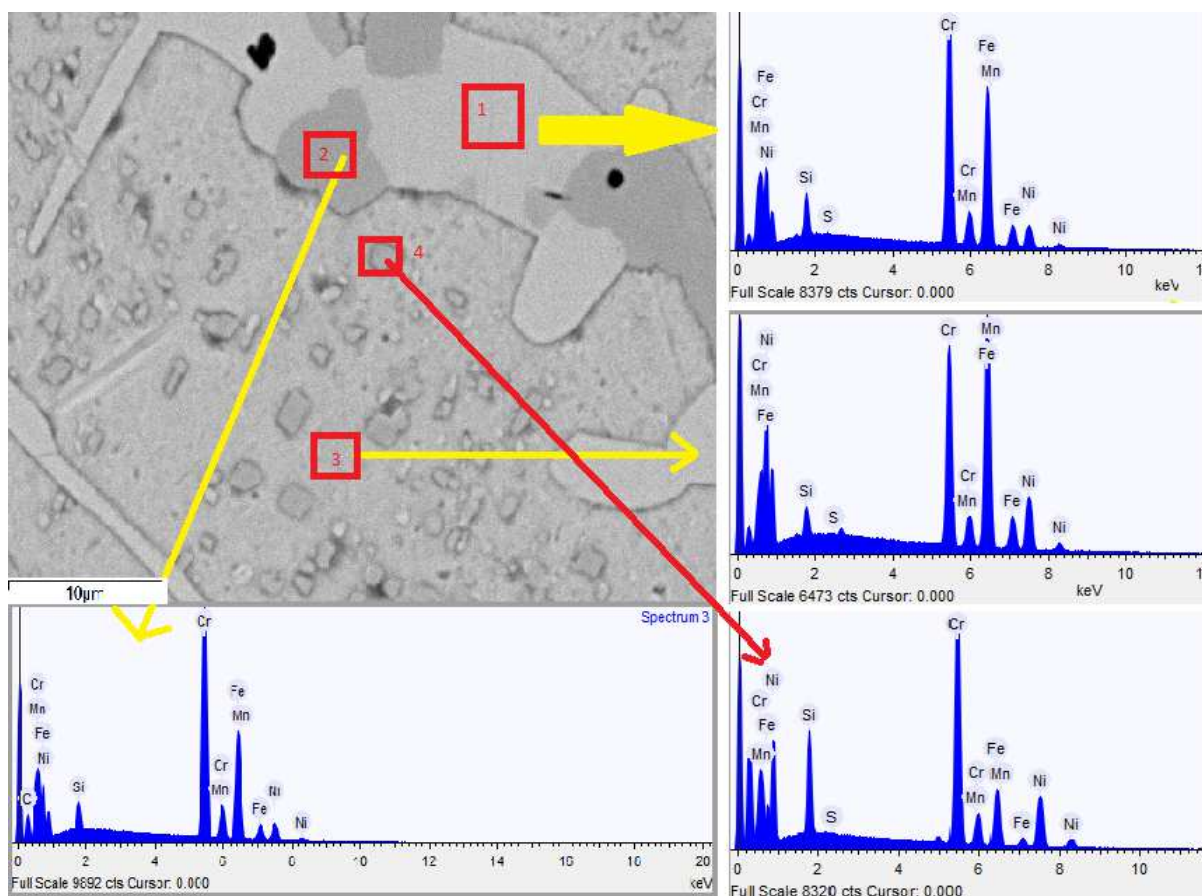


Figura 33 - Amostra 2 – corte lateral, imagem por MEV 4000x e seus respectivos espectros EDS.

Tabela 6 – Amostra 2, corte lateral. Composição química via EDS das regiões descritas na Figura 33.

Amostras	1		2		3		4	
Elemento	% Atômica	% Peso	% Atômica	% Peso	% Atômica	% Peso	% Atômica	% Peso
Silício	4.875	2.574	2.542	1.803	2.871	1.478	13.203	7.249
Enxofre	0.123	0.074	xxxx	xxx	0.076	0.044	0.047	0.030
Cromo	40.190	39.282	33.036	43.374	26.641	25.400	44.654	45.390
Manganês	1.060	1.094	0.612	0.849	1.368	1.378	0.645	0.693
Ferro	43.576	45.745	24.735	34.881	50.045	51.247	16.716	18.250
Níquel	10.176	11.230	6.140	9.103	18.999	20.452	24.735	28.389

O nível de carbono teórico de nossas amostras é de 0,4%, o que é suficiente para induzir a formação de carbeto primários.

Analisando a região 2 da Figura 33, observa-se a formação de carbeto segregados nas regiões de fronteira dos braços.

A região 1 da Figura 33 e os pontos 4 e 5 da Figura 34, comparados com os valores de Cr-Fe que estão descritos, respectivamente, nas Tabela 6 e Tabela 7, indicam uma possível formação de fase δ dos braços dendríticos.

Nos pontos 1 e 3 da Figura 34, observa-se uma possível precipitação lamelar de carbeto de Cromo complexos com composição de silício variável. Possivelmente muitos destes carbeto alteraram sua composição ao longo dos anos de solicitação da peça, e por EDS não pode-se concluir sua formulação química ou estequiométrica, embora no padrão de raio-X os picos indiquem a grande presença de carbeto do tipo $M_{23}C_6$.

Nas amostras provenientes do suporte, as áreas esbranquiçadas (fase sigma) tornaram-se maiores e bem definidas em comparação as estruturas esbranquiçadas e de possíveis fases intermetálicas complexas ricas em silício da peça fundida como nova. Os carbeto segregaram-se nas regiões de fronteira dos braços dendríticos. A maior diferença nas análises via EDS entre as áreas de coloração diferente, referem-se a concentração de cromo, silício e molibdênio, que são maiores nas fases sigma.

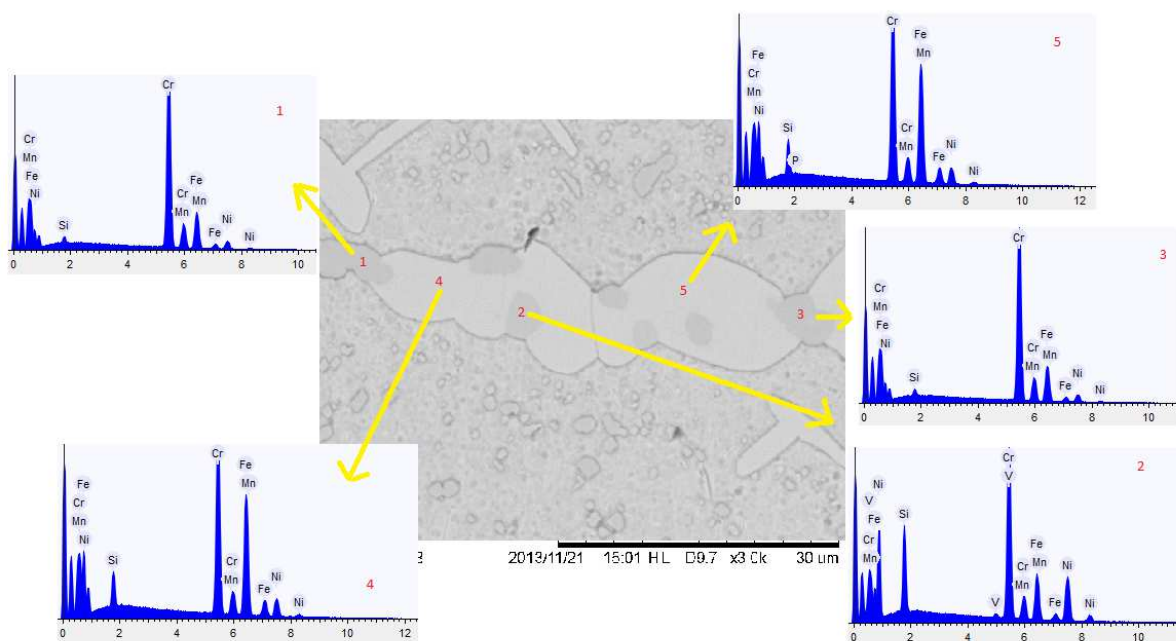


Figura 34 – EDS e MEV da amostra 2, corte transversal. Parâmetros: 3000x, 15 KeV

Tabela 7 – Amostra 2, corte transversal. Composição química das regiões descritas na Figura 34.

Região	1		2		3		4		5	
Elemento	% Atômica	% Peso	% Atômica	% Peso	% Atômica	% Peso	% Atômica	% Peso	% Atômica	% Peso
Silício	1.424	0.754	13.914	7.648	1.546	0.819	5.402	2.856	5.405	2.864
Cromo	67.875	66.536	41.428	42.156	68.034	66.749	39.528	38.697	39.663	38.901
Manganês	0.805	0.834	0.593	0.638	0.947	0.981	0.964	0.997	1.166	1.208
Ferro	22.473	23.661	16.755	18.312	22.228	23.424	43.756	46.008	43.647	45.978
Níquel	7.423	8.216	26.444	30.383	7.245	8.026	10.350	11.441	9.820	10.875
Vanádio	xxx	xxx	0.866	0.864	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	
Fósforo	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	0.298	0.174

Observa-se no ponto 2 da Figura 34 e dados da Tabela 7, uma região rica em silício e conforme Gharehbaghi (22), tem-se regiões com a possível presença de carbeto η , ou até mesmo evidenciando um remanescente das transformações de fase intermetálica que estas liga sofreu.

Após análises dos precipitados de segunda fase, observou-se possíveis precipitados intermetálicos (η -M₆C) de forma circular e em placas quadradas ou hexagonais dispersos pela matriz; a presença de carbeto de cromo; ou possível presença de fases intermetálicas contendo Ti em sua formulação. Estes precipitados e seus respectivos espectros de EDS podem ser visualizados na Figura 35.

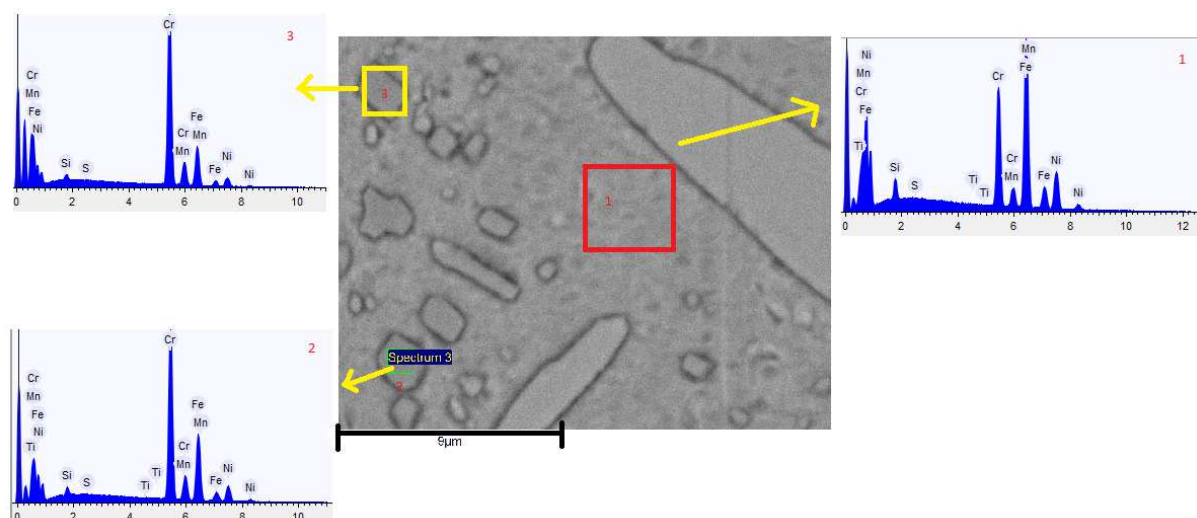


Figura 35 – MEV e EDS da amostra 2, corte transversal. Parâmetros: 8000x, 15 KeV.

A matriz austenítica, como pode ser observada na região 1 da Figura 35, apresenta sua concentração de Cr dispersa em 24% da composição em peso (adequada para um aço inoxidável). Encontrou-se também a presença de Ti disperso na matriz com concentração de 0,015% em peso. Evidenciando que esta liga é modificada pela adição de Ti.

Na Figura 36, onde estão apresentados os espectros das estruturas do tipo bambu, e com base nos dados apresentados na Tabela 8, conclui-se que fases são do tipo sigma. Apresentando formulação idêntica, com uma leve depleção na quantidade de Cr e Fe, se comparadas aos braços dendríticos que se encontram sigmatizados.

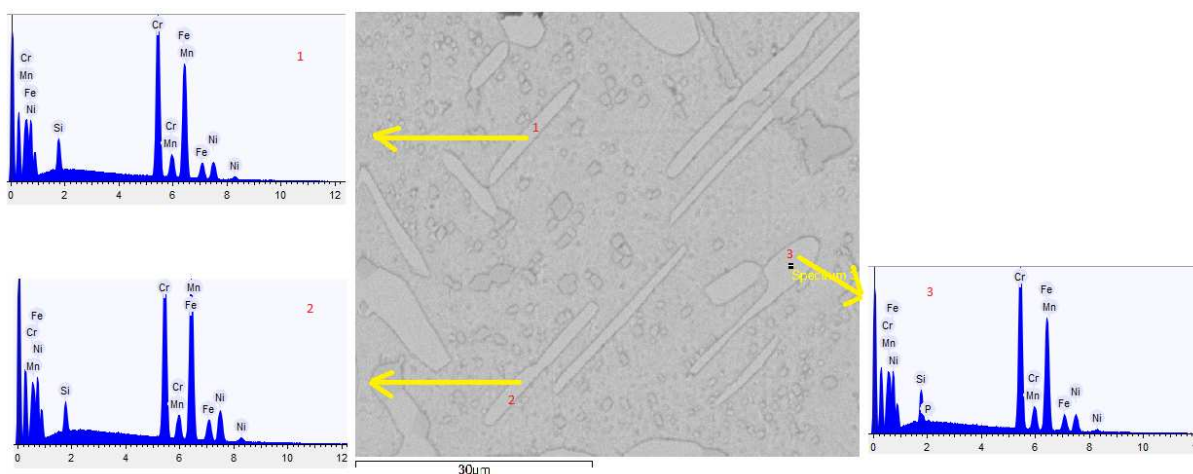


Figura 36 – EDS e MEV da Amostra 2, corte transversal, MEV 4000x, 15 KeV – Indicação de estruturas do tipo bambu.

Tabela 8 - Amostra 2, corte transversal. Composição química das regiões indicadas na Figura 36

Regiões	1		2		3	
Elemento	% Atômica	% Peso	% Atômica	% Peso	% Atômica	% Peso
Silício	5.362	2.832	4.006	2.085	5.387	2.851
Fósforo	xxx	xxx	xxx	xxx	0.298	0.174
Cromo	38.505	37.649	30.827	29.697	39.129	38.345
Manganês	1.094	1.130	1.246	1.268	0.996	1.031
Ferro	44.126	46.340	48.611	50.297	43.767	46.066
Níquel	10.913	12.048	15.310	16.654	10.423	11.533

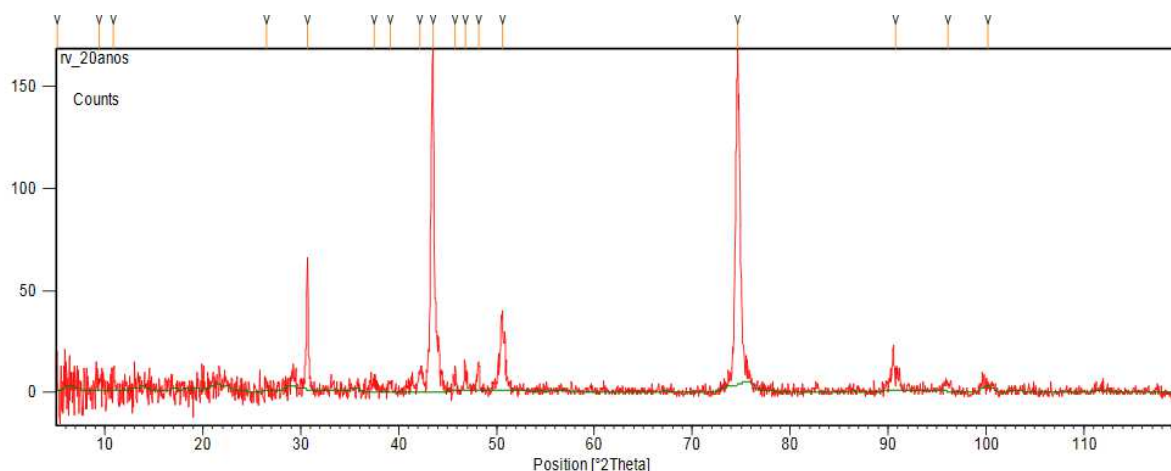


Figura 37 - Padrão DRX da amostra após 200.000 horas

Analisando o difratograma, conforme Figura 37, da amostra como fundida, nota-se principalmente a existência de picos referentes a elementos de ligas metálicas. É possível atribuir à existência dos picos das ligas, Fe-Ni-Cr-Mo-Si, e austenita constituindo o grupo dos aços inoxidáveis austeníticos do grupo ASTM A351 HK40. O padrão compreendido entre 2θ entre 40° e 50° , indica a presença de carbeto de cromo com orientação do tipo $Cr_{23}C_6$. É importante ressaltar que a grande intensidade dos picos posicionados em 2θ $43,5^\circ$ e $76,4^\circ$ podem ter prejudicado a identificação de picos menores que pudessem ser relacionados a amostra e a contagem dos mesmos não foi satisfatória. Porém nota-se que os picos encontrados em 2θ $43,5^\circ$, $50,9^\circ$ e $76,4^\circ$ estão relacionados a presença de carbeto de cromo-ferro, condizendo com a possível presença de fase σ . Porém os picos referentes ao ângulo 2θ 31° estão relacionados a presença de óxidos de alumínio. Nas análises em EDS uma pequena concentração de Al foi encontrada dispersa na matriz e, em forma de óxidos, nos microvazios de fluência. Acredita-se que este tenha sido arrastados e segregados junto aos braços dendríticos.

Em suma:

Comparada com as amostras da peça em serviço, a amostra como fundida na condição de nova apresenta um padrão colunar e contínuo das dendritas possivelmente devido à ausência de titânio (**11**). Este elemento é altamente estável e formador de carbeto e não foi quantificado na amostra como nova.

Pode-se afirmar que toda mudança microestrutural que o suporte sofreu, incluindo a completa transformação das fases intermetálicas ao longo dos braços dendríticos em fase sigma, é dependente dos elementos de liga. Os elementos de liga que são promotores ferríticos (Cr, Si, Mo), são também forte promotores de fase sigma.

Os carbeto ricos em Cr ($M_{23}C_6$) foram encontrados ao longo dos braços e sua presença massiva foi constatada via análise DRX.

As análises por EDS confirmaram que a matriz austenítica era rica em elementos de liga como níquel e cromo. Os braços dendríticos formados por fase sigma eram ricos em cromo, silício e molibdênio, e tinham menos níquel que a matriz austenítica.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

- Realmente o tubo, como novo, e o suporte tratam-se de um aço austenítico ASTM A351 HK40.
- O tubo, na condição de novo, apresenta padrão dendrítico colunar e contínuo na forma de pequenos bastonetes, típico de ligas com presença de nióbio, e particulados de segunda fase dispersos de forma circular.
- O tubo, na condição de novo, apresenta uma possível composição dos braços dendríticos por fase G ou carbeto η circundados por carbeto de cromo complexos e carbeto de nióbio dispersos na matriz.
- O suporte apresenta uma matriz austenítica envolta por braços dendríticos e precipitados de segunda fase de forma circular e em placas; apresenta precipitados em forma de bambu, típicos de estruturas com solicitação de tensão que não foram observados no fundido na condição de novo.
- O suporte apresenta carbeto de cromo complexos com composição variável de silício, mas não apresenta indícios de fase G ou fase η nas regiões dendríticas. Os braços dendríticos e as estruturas do tipo bambu apontam para formação de fase sigma (δ), com placas de $M_{23}C_6$ em seus contornos; e também possíveis particulados dispersos na matriz com constituintes de fase G (carbeto complexo rico em silício);
- O suporte apresentou microvazios que segregaram-se em valas ao longo dos braços dendríticos (regiões ricas em cromo-silício, que essencialmente são fases sigma) provocando sua ruptura de forma transgranular. Este processo de fluência associado com a montagem errada do suporte contribuíram para a falha catastrófica da estrutura.
- Tanto no material como novo e na condição de 200.000 horas de trabalho, não há indícios de corrosão intergranular.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Verificar histórico de ocorrências semelhantes em outras unidade do sistema Petrobras e acompanhar, nas próximas oportunidades, o estudo de estruturas semelhantes e com mesma liga, embora com tempos diferentes de vida útil para prever as transformações estruturais que estas sofrem.

Por análises EDS de baixa e alta energia obter um gradiente de depleção de elementos químicos na transição entre (matriz) - (braço dendrítico) - (carbeto).

Por por microscopia eletrônica de transmissão (MET) realizar identificação das redes cristalinas e comprovação das fases presentes.

Por espectrometria de chama quantificar a presença de elementos leves e o carbono presente na peça.

Realizar ensaios mecânicos de impacto para quantificar as energias envolvidas.

Obter padrões de raio-X com cátodos que não sejam de cobre, pois este apresenta sobreposição às linhas do cromo e ferro, dificultando a identificação de fases intermetálicas.

8 BIBLIOGRAFIA

1. GUIMARÃES, R. F. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais). **Avaliação Comparativa do Linings dos Aços AISI 444 e AISI 316L para Aplicação em Torres de Destilação de Petróleo**. Universidade Federal do Ceará, 2005.
2. ASM Handbook **Volume 1: Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys**. 10.ed. ASM International, 1990.
3. Apostila do curso de formação de engenheiros da Petrobrás. 2012. Secção de Componentes principais em fornos. Petróleo Brasileiro S.A. Brasil.
4. CHIAVERINI, VICENTE. **Aços e Ferros Fundidos: Características Gerais, Tratamentos Térmicos, Principais Tipos**. 7.ed.ampl e ver. Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais: São Paulo, 2005.
5. DURAND-CHARRE M. **Microstructure of Steels and Cast Irons**. Trad. Por Davidson J. H. Sirpe: Paris 2003.
6. SILVA, A. L. V. D. C; MEI, R. **Aços e Ligas Especiais**. 1.ed.reinp. Blucher: São Paulo, 2006.
7. TELLES, P. C. D. S. **Materiais para Equipamentos de Processo**. 6.ed. Interciência Ltda: Rio de Janeiro. 2003
8. GRANDO DA CUNHA, C. J.; KUGLAND DE AZEVEDO, P.R.; BRESSAN, E. **Modificação de Projeto de Suportes de Tubos de Forno para Aumento de Resistência à Fluência e corrosão por Cinzas** – Anais da 7ª Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos. IBP – Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, Sócios e Representantes – Setembro de 2003.
9. ZHUT, S.J.; ZHAO J; WANG, F.G. **Effects of Grain and Grain Boundary-strengths on the Creep Crack Growth of HK40 Steel**. Metallurgica et Materialia. Vol 24. Pp. 559-564, 1990. USA.
10. RIBEIRO, F. A.; TAVARES, R. B. M.; DE ALMEIDA L. H. **Influência do Ti na Transformação de Fases em Aços HP Utilizados em Fornos de Reforma de Unidades de Geração de Hidrogênio**. Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. COPPE/UFRJ.

- <http://www.sm2000.coppe.ufrj.br/mirror/sarra/artigos/artigo10110/index.html>
(consultado em 2013).
11. HOU, W., H. E HONEYCOMBE, R. W. K.; **Structure of Centrifugally Cast Austenitic Stainless Steels, Part 2 Effects of Nb, Ti e Zr.** Materials Science Technology, 1, 388-397, 1995.
 12. DAVIS, J. R. **ASM Specialty Handbook: Stainless Steel.** 10.ed.3.impres. ASM International: Estados Unidos. 1999.
 13. YU-LIN, W.; FU-ZHONG, S.; SHAN-TUNG, T. **A Study of Creep Crack Propagation of HK 40 Furnace Tubes with C-shaped Specimens.** Engineering Fracture Mechanics. Vol. 47, Issue 1, January 1994, Pages 39–47
 14. ASM Handbook **Volume 13a: Corrosion Fundamentals, Testing, And Protection.** ASM International: Estados Unidos, 2003.
 15. MILELLA, P. P. M. **Fatigue and Corrosion in Metals.** Springer-Verlag: Italia. 2013
 16. JAMBO, H. C. M.; FÓFANO, S. **Corrosão. Fundamentos, Monitoração e Controle.** Ciência Moderna Ltda: Rio de Janeiro. 2008.
 17. ASM Handbook **Volume 9: Metallography and Microstructures.** 5.ed. ASM International, 1992.
 18. HARO S.; LÓPEZ D.; VELASCO A.; VIRAMONTES, R. **Microstructural Factors that Determine the Weldability of a High Cr-High Si HK 40 Alloy.** Materials Chemistry and Physics. Vol. 66, Issue 1, 15 September 2000, Pages 90–96
 19. <http://metals.about.com/library/bldef-Overheating.htm> (visualizado em 2013)
 20. <http://www.trabalhosfeitos.com/ensaios/A%C3%A7os-Inoxid%C3%A1veis-Austen%C3%ADticos/122786.html> (visualizado em 2013).
 21. ZHU, S. J.; LI, P. E.; ZHAO, J.; CAO, Z. B. **The Effect of Prior Aging on the Creep Crack Growth Behavior of Austenitic HK40 Steel.** Materials Science and Engineering A114 (1989) 7-12
 22. GHAREHBAGHI, Ali. Tese de doutorado. **Precipitation Study in a High Temperature Austenitic Stainless Steel using Low Voltage Energy**

- Dispersive X-ray Spectroscopy.** 83p. 2012. Visto em:
<http://urn.kb.se/resolve?urn=urn:nbn:se:kth:diva-93156>
23. SOURMAIL, T. **Precipitation in Creep Resistant Austenitic Stainless Steels.** Materials Science and Technology, Vol. 17, 2001, pp. 1-14.
24. HERRERA, C.; PONGE, D.; RAABE, D. **Design of a novel Mn-based 1 GPa duplex stainless TRIP steel with 60% ductility by a reduction of austenite stability.** Acta Materialia 59 (2011). Pag. 4653–4664.
25. WHITTAKER, M.; WILSHIRE, B.; BREAR, J. – **Creep fracture of the centrifugally cast superaustenitic steels, HK40 and HP40.** Materials Science & Engineering. A580 (2013). Pag. 391-396.

