

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
METALÚRGICA E DOS MATERIAIS

ESFEROIDIZAÇÃO E GRAFITIZAÇÃO EM AÇOS DE  
COMPONENTES PETROQUÍMICOS

por

TULIO LOPES MELLO  
Engenheiro Mecânico

Trabalho realizado no Departamento de Metalurgia da  
Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica  
e dos Materiais - PPGEMM.

PORTO ALEGRE

- 1993 -

ESFEROIDIZAÇÃO E GRAFITIZAÇÃO EM AÇOS DE  
COMPONENTES PETROQUÍMICOS

DISSERTAÇÃO

Apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
Metalúrgica e dos Materiais - PPGEMM, como parte dos  
requisitos para obtenção do título de:

MESTRE EM ENGENHARIA  
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: CIÊNCIA DOS MATERIAIS

por

TÚLIO LOPES MELLO  
Engenheiro Mecânico

- 1993 -

Esta DISSERTAÇÃO foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração Ciência dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do curso de Pós-Graduação.

Orientador:

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker  
LAMEF - PPGEMM - UFRGS

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Guillermo Juan Creus  
CPG em Eng. Civil - UFRGS

Prof. Dr. Antônio César Faria Vilela  
LASID - PPGEMM - UFRGS

Prof. Dr. Francisco José Kiss  
DEMET -UFRGS

Coordenador do PPGEMM  
Prof. Dr. Carlos Hoffmann Sampaio

*Aos meus pais*

*Horácio (em memória) e Zélia*

*e aos meus irmãos*

*Benjamim e Maria Ana*

## AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. TELMO ROBERTO STROHAECKER pelo acompanhamento, dedicação e estímulo prestados à realização deste trabalho.
- Ao Prof. TELMO DE AZEVEDO COUTINHO pela iniciação em Metalurgia Física e pelo constante incentivo.
- Ao Eng<sup>o</sup> KLEBER NUNES DE LACERDA que sempre estimulou e acreditou na realização deste trabalho.
- Aos Eng<sup>os</sup> EDEMIR BRESSAN e RENATO GOLIN DA CUNHA pelo apoio profissional.
- Ao Técnico de Inspeção RONÉSIO DA SILVA CASCAES pelas constantes e enriquecedoras discussões sobre o tema.
- Aos AMIGOS do Laboratório de Metalurgia Física pelo companheirismo.
- A PETROBRÁS, em especial aos Colegas dos Setores de Inspeção de Equipamentos da Refinaria Gabriel Passos - MG e da Refinaria Alberto Pasqualini - RS, que colaborou, incentivou e permitiu a realização deste trabalho.
- A COPEL, em especial aos Eng<sup>os</sup> LUIS CARLOS GREGGIANIN e CARLOS VALDEMAR WILKE DIEHL, pelo apoio prestado.
- A minha esposa FLORACI e minha filha ANA CRISTINA pelo apoio e compreensão.
- A ANA LUCIA DIAS DA SILVA pela dedicação e carinho na datilografia do texto.
- Aos PROFESSORES, FUNCIONÁRIOS e COLEGAS do PPGEMM, à BIBLIOTECA da Escola de Engenharia e a TODOS que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

## RESUMO

Os aços carbono submetidos a altas temperaturas estão sujeitos a degradação microestrutural e, conseqüentemente, à alteração das propriedades mecânicas. Estas alterações podem levar componentes industriais à diminuição da vida útil ou até a falhas inesperadas em serviço.

Dois são os principais mecanismos de degradação microestrutural de aços carbono: a esferoidização da perlita e a grafitização.

Neste trabalho é apresentado o estudo de componentes que apresentaram estes fenômenos em serviço.

Foi efetuada uma caracterização microestrutural e, adicionalmente, uma avaliação das propriedades mecânicas à temperatura ambiente dos componentes.

É de grande importância a avaliação das propriedades mecânicas à temperatura ambiente devido aos ciclos de parada/partida a que os equipamentos são submetidos ao longo de sua vida útil. Durante estes ciclos temos o surgimento de tensões de origem térmica que podem ser responsáveis por falhas nos componentes afetados.

Os aços carbono estudados e que sofreram esferoidização em operação tiveram seu limite de resistência diminuído, porém com a tendência da ductilidade e a tenacidade aumentarem.

Já as amostras de aços carbono que apresentaram o fenômeno de grafitização segregada mostraram uma apreciável queda de ductilidade e tenacidade o que compromete, sobremaneira, a confiabilidade do componente.

Nas amostras com grafitização distribuída aleatoriamente na matriz, houve uma queda acentuada no limite de resistência, porém com tendência de aumento da ductilidade.

## ABSTRACT

The carbon steels submitted to high temperature are subjected to a microstructural degradation and consequently to a decrease of the mechanical properties. This changes normally produce a shorter useful life or even are responsible for failure during operation.

There are two main mechanisms of microstructural degradation in carbon steel: spheroidization and graphitization of the pearlite.

In this work is studied the behaviour of the components which presented this phenomena during operation.

It was made a microstructural characterization and the evaluation of the mechanical properties at room temperature.

The spheroidized carbon steels present a decrease of the tensile strength with the increase of the ductility and toughness.

The carbon steels with segregated graphitization present the opposite behaviour concerning toughness and ductility.

## SUMÁRIO

Resumo.....	V
Abstract.....	VI
Lista de Figuras.....	X
Lista de Tabelas.....	XIII
Capítulo 1. INTRODUÇÃO.....	1
Capítulo 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1. Grafitização.....	9
2.1.1. Efeito de Elementos na Grafitização.....	12
2.1.2. Avaliação Metalográfica.....	14
2.1.3. Ensaio de Dobramento para Grafitização...	17
2.1.4. Grafitização e Propriedades Mecânicas....	18
2.2. Esferoidização.....	20
2.2.1. Avaliação Metalográfica.....	20
2.2.2. Esferoidização e Propriedades Mecânicas..	23
Capítulo 3. MATERIAIS ESTUDADOS.....	26
3.1. Aço Linha de Topo do Reator.....	28
3.2. Reator.....	28
3.3. Nipple .....	29
Capítulo 4. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....	30
4.1. Metalografia.....	30
4.2. Ensaio Mecânicos.....	33
4.2.1. Ensaio de Tração.....	34
4.2.2. Ensaio de Dobramento da Solda.....	34
4.2.3. Ensaio de Dobramento para Grafitização...	34
4.2.4. Ensaio de Impacto Charpy.....	35
4.2.5. Ensaio de Dureza.....	35
4.3. Análise Química.....	35

Capítulo 5. RESULTADOS.....	36
5.1. Linha de Topo do Reator.....	36
5.1.1. Análise Micrográfica.....	36
5.1.2. Ensaio de Tração.....	38
5.1.3. Ensaio de Dobramento para Grafitização...	39
5.1.4. Ensaio de Impacto Charpy.....	41
5.1.5. Ensaio de Dureza.....	41
5.2. Reator.....	42
5.2.1. Análise Micrográfica.....	42
5.2.2. Análise Química.....	44
5.2.3. Ensaio de Tração.....	45
5.2.4. Ensaio de Dobramento da Face da Solda....	46
5.2.5. Ensaio de Dobramento para Grafitização...	46
5.2.6. Ensaio de Dobramento Metal de Base.....	47
5.2.7. Ensaio de Charpy.....	47
5.2.8. Ensaio de Dureza.....	48
5.3. Nipple.....	49
5.3.1. Análise Metalográfica.....	49
5.3.2. Análise Química.....	52
5.3.3. Ensaio de Tração.....	52
5.3.4. Ensaio de Dobramento para Grafitização...	53
5.3.5. Ensaio de Impacto Charpy.....	53
5.3.6. Ensaio de Dureza.....	54
Capítulo 6. DISCUSSÃO.....	56
6.1. Linha de Topo do Reator.....	56
6.2. Reator.....	57
6.3. Nipple.....	58
6.4. Comparação entre o aço do Reator e da Linha de Topo.....	60
6.5. Discussão das Técnicas Experimentais.....	60

Capítulo 7. CONCLUSÕES.....	66
Capítulo 8. SUGESTÕES.....	67
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	68
BIBLIOGRAFIA CONSULTADA.....	70

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1. Microestrutura típica de um aço baixo carbono. Aço ASTM A515 Gr. 55 mostrando a matriz de ferrita e regiões com perlita. Nital + Picral 660x.
- Figura 2.2. Mesma foto anterior mostrando predominância da ferrita e, em detalhe, as lamelas alternadas de cementita e ferrita constituindo a perlita. Nital + Picral 1650x
- Figura 2.3. Diagramas de fase ferro-cementita (metaestável; linha cheia) e ferro-grafita (estável; linha tracejada).<sup>(2)</sup>
- Figura 2.4. Gráfico de temperatura x tempo da decomposição da perlita pelos mecanismos competitivos de esferoidização e grafitização em aços-carbono e carbono-molibdênio.<sup>(2)</sup>
- Figura 2.5. Aço carbono com 35.000 h de operação a aproximadamente 490°C. Observa-se, ainda, a presença de perlita junto à grafita.<sup>(7)</sup> Nital 1000x
- Figura 2.6. Aço carbono ASTM A515 GR.55 com 98.500h de operação à 500°C mostrando grafitização randômica no metal base.<sup>(6)</sup> Picral 100x.
- Figura 2.7. Aço carbono ASTM GR.55 com 98.500 h de operação à 500°C mostrando grafitização segregada severa na linha Ac1. Nota-se também grafita alongada na direção de laminação da chapa.<sup>(6)</sup> Picral 100x.
- Figura 2.8. Aço carbono ASTM A515 GR. 55 com 98.500 h de operação à 500°C mostrando grafitização alinhada na direção de laminação da chapa.<sup>(6)</sup> Picral 100x.
- Figura 2.9. Grafitização muito leve (grau A).
- Figura 2.10. Grafitização leve (grau B), moderada (C) e grosseira (D).
- Figura 2.11. Grafitização severa (E e F) e extremamente severa (G).
- Figura 2.12. Vista de alguns corpos de prova antes do teste de dobramento. A junta soldada foi atacada para melhor visualização da zona de ligação.

- Figura 2.13. Relação entre as tensões de teste e parâmetro de Larson-Miller<sup>(12)</sup>.
- Figura 2.14. Classificação dos estágios de esferoidização de aços<sup>(13)</sup>.
- Figura 2.15. Resultados de todos os testes de tempo para fratura a 510°C, diferenciados exclusivamente pela estrutura<sup>(13)</sup>.
- Figura 2.16. Comparação das bandas de dispersão entre tensão e tempo para fratura à 510°C de tubos de aço 1% Cr - 0,5% Mo e aços baixo carbono<sup>(13)</sup>.
- Figura 3.1. Representação esquemática do conversor (reator + regenerador) e da linha de topo de uma Unidade de craqueamento de uma refinaria de petróleo.
- Figura 5.1. Aço carbono ASTM A515 Gr.55 após 86.000 h a cerca de 500°C. Grafitização extremamente severa segregada na ZAC (Grau G). Nital 50x 100x 500x
- Figura 5.2. Aço carbono ASTM A515 Gr. 55 com 86.000 h de operação a cerca de 500°C. Presença de grafita em uma matriz totalmente ferrítica. Nital 1.000x
- Figura 5.3. Linha de topo do reator - aparecimento de trinca com ângulo de dobramento menor do que 15°.
- Figura 5.4. Vista do corpo de prova da linha de topo do reator após rompimento no ensaio de dobramento para grafitização.
- Figura 5.5. Aço ASTM A515 Gr. 55 com 160.000 h de operação à 490°C. Observa-se a esferoidização dos carbonetos, caracterizando o estágio D da esferoidização. Nital + Picral 2.000x
- Figura 5.6. Mesmo material da foto anterior, porém super-atacada para mostrar melhor os carbonetos nos contornos de grão. KLEMM I 1.650x
- Figura 5.7. Aço carbono especificação ASTM A 106 Gr. B submetido por 36.000 h a 525°C. Grafitização randômica no metal base. Observa-se também a textura alinhada da matriz. Nital 70x
- Figura 5.8. Detalhe da foto anterior, observando-se um nódulo de grafita e a estrutura esferoidizada da matriz, porém os carbonetos ainda agrupados nas colônias originais de perlita. Nital 280x.

Figura 5.9. Detalhe da foto anterior mostrando o total coalescimento da perlita e a presença do nódulo de grafita junto à colônia de perlita. Nital 1.400x.

Figura 5.10. Aço carbono especificação ASTM A 106 Gr. B submetido a 525°C por 36.000 h. Observa-se a presença de carbonetos distribuídos ao longo do material, principalmente nos contornos de grão, porém sem formar placas contínuas.  
KLEMM I 550X

Figura 6.1. Material que não operou. Estrutura formada de ferrita e perlita. a) sem carga. b) deformação após o limite de escoamento. O limite de escoamento é ditado praticamente pela quantidade de ferrita pró-eutetóide. As colônias perlíticas se mantêm praticamente sem deformação c) próximo ao limite de resistência. Ainda tem a resistência à deformação pela perlita.

Figura 6.2. Material esferoidizado. Ferrita e cementita coalescida. a) sem carga. b) deformação após o limite de escoamento. O limite de escoamento tende a diminuir pois temos um aumento efetivo de ferrita livre (equivalente a diminuição do teor de carbono. c) queda mais acentuada do limite de resistência pois já não há o reforço das lamelas de cementita da perlita original.

Figura 6.3. Material grafitizado formado por ferrita e nódulos de grafita. a) sem carga, b) carregamento após o limite de escoamento. Tende a ocorrer uma queda mais acentuada do limite de escoamento pois além de ter um aumento relativo de ferrita os nódulos de grafita funcionam como porosidade. c) queda bastante acentuada do limite de resistência. A presença de grafita equivale a um material previamente com vazios.

## LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1 - Resultados do ensaio de tração para o aço ASTM A515 Gr. 55 da linha de topo.

Tabela 5.2. Resultados do ensaio de impacto Charpy para o material da linha de topo.

Tabela 5.3. Dureza do material da linha de topo.

Tabela 5.4. Análise química das chapas do reator.

Tabela 5.5. Resultados do ensaio de tração das chapas do reator.

Tabela 5.6. Resultados de Ensaio Charpy para o aço ASTM A515 Gr.55 do Reator.

Tabela 5.7. Medidas de dureza do material do reator.

Tabela 5.8. Análise química da amostra do nipple.

Tabela 5.9. Resultado do ensaio de tração para o material do nipple.

Tabela 5.10. Resultados do ensaio Charpy do material do Nipple.

Tabela 5.11. Resultados do ensaio de dureza no material do nipple.

## 1. INTRODUÇÃO

Os aços carbono normalmente utilizados em equipamentos de processamento de petróleo e plantas petroquímicas têm o teor de carbono em torno de 0,20%. São utilizados, via de regra, no estado recozido e normalizado apresentando uma microestrutura formada por ferrita e perlita.

O aço carbono é o material de uso geral nos equipamentos de processo e responde pela maior parte dos materiais em uma planta petroquímica. Ao contrário de materiais especiais, como aços refratários por exemplo, que apresentam uma aplicação bem específica, os aços ao carbono podem ser utilizados em todos os casos, exceto quando alguma condição operacional particular impeça o seu emprego.

Isso se deve ao fato do aço carbono apresentar-se como o material industrial de menor preço em relação à sua resistência mecânica além de ser um material facilmente disponível, de boa trabalhabilidade e soldabilidade e ser encontrado nas mais diversas geometrias e bitolas.

Quanto a temperaturas elevadas, pode-se utilizá-lo até 540°C, embora a partir de 370°C comece a se observar efeitos de fluência, a partir de 400°C a resistência mecânica apresenta uma queda drástica e acima de 480°C a oxidação ao ar torna-se importante.

Espera-se que a utilização de equipamentos de processo, em geral, ultrapasse os 30 ou até mesmo 40 anos. Além disso, torna-se necessário que muitas plantas continuem operando por mais 20 ou 30 anos geralmente em condições mais severas de solicitação e temperatura do que o projeto original.

Basicamente os fatores que estão conduzindo a esta situação são:

- a. a escalada de custos de novas plantas e a diminuição de recursos de capital;
- b. a capacidade excedente, embora precária, derivada de plantas obsoletas;
- c. o aumento do tempo de construção de plantas;
- d. incertezas no crescimento da demanda projetada;
- e. disponibilidade limitada de locais próprios para novas construções;
- f. regulamentações ambientais, de segurança, etc.; cada vez mais rigorosas;
- g. crescente conhecimento de tecnologia praticável de extensão da vida de componentes.

Vários estudos preliminares têm mostrado que o custo da extensão de vida de uma planta típica de geração de energia pode ser somente 20 a 30% do custo de construção de uma nova planta levando a uma relação custo/benefício muito baixa.

Neste contexto, os fenômenos estudados no presente trabalho se revestem de grande importância: o estudo do fenômeno de degradação microestrutural de aços ao carbono. São dois os principais processos que podem ocorrer em aços carbono submetidos a ação de temperatura: a grafitização [decomposição da cementita lamelar da perlita em ferrita e carbono (grafita)] e a esferoidização (coalescimento da cementita).

A grafitização dos aços carbono torna-se possível acima de 420°C, portanto dentro da faixa usual de trabalho de equipamentos de processo. O fenômeno pode ocorrer a esta temperatura com tempos de operação a partir de 4 anos, ou seja, cerca de apenas 10% da vida esperada para tais equipamentos.

Os carbonetos no ferro e no aço parecem ser muito estáveis. Porém, medidas bastante precisas mostram que o carbono na forma de grafita é mais estável no ferro e no aço do que na forma de carbonetos.

Além desta tendência natural de formação de grafita existem elementos que incentivam este processo. Sabe-se, por exemplo, que os aços acalmados com alumínio são mais susceptíveis à grafitização do que os aços acalmados com silício.

Por outro lado, a presença de alguns elementos de liga em teores adequados pode diminuir e até suprimir o fenômeno de grafitização nos aços. Neste sentido, o cromo apresenta uma contribuição notável.

A grafitização distribuída aleatoriamente no aço pode não trazer efeitos significativos nas suas propriedades mecânicas. Porém, se a grafita está segregada, localizada em forma de cadeia contínua, as propriedades mecânicas são sensivelmente reduzidas, podendo comprometer completamente o componente.

Concorrendo com a grafitização, temos outro fenômeno que sempre ocorre nos aços carbono que operam por longos períodos de tempo a temperaturas elevadas: a esferoidização ou coalescimento da cementita. A estrutura esferoidizada consiste de esferóides de cementita distribuídos em uma matriz de ferrita. Esses esferóides são suficientemente grandes e facilmente visíveis ao microscópio óptico.

Esta tendência de esferoidizar a cementita é explicada pela tentativa do material em diminuir a superfície de interface entre as duas fases que formam a perlita: a ferrita e a cementita. A forma esférica da cementita dá a menor superfície de contato com a ferrita. Uma vez que esta estrutura é a mais estável de todos os agregados de ferrita e cementita supõe-se que após o aço estar com a estrutura totalmente esferoidizada a grafitização não ocorra em um período de tempo industrialmente importante.

Deve ser chamada a atenção de que todas as microestruturas: martensita, bainita e perlita podem esferoidizar. Inclusive, a velocidade de coalescimento de uma estrutura previamente martensítica é bem superior a estrutura perlítica provavelmente por se tratar de uma estrutura metaestável e apresentar, ao natural, um grande número de núcleos para o coalescimento da cementita. A formação de cementita esferoidizada é mais lenta quando a estrutura inicial for perlítica e, quanto mais grosseira esta for, mais difícil será a sua esferoidização.

Naturalmente os aços estruturais quando na condição de esferoidizados apresentam resistência à tração na faixa inferior do especificado e a preocupação é no sentido de nem poderem alcançar os valores mínimos estipulados. Por outro lado, o alongamento e a redução de área apresentam-se, normalmente, bem acima dos valores obtidos para os aços originais, não expostos à temperatura.

No presente trabalho foi efetuada uma análise de aços que apresentaram degradação microestrutural (por esferoidização e por grafitização) utilizando técnicas metalográficas, complementadas com ensaios mecânicos.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os aços carbono normalmente utilizados em equipamentos de processo (com teores de carbono em torno de 0,20%) no estado recozido e normalizado apresentam microestrutura formada por ferrita e perlita. A ferrita é uma fase em que o ferro apresenta uma estrutura cúbica de corpo centrado e, por isso, uma baixa solubilidade de carbono, no máximo 0,020% em peso a 727°C. Já a perlita é formada por lamelas de carbonetos de ferro (a cementita) alternadas com lamelas de ferrita conforme pode ser observado nas figuras 2.1 e 2.2.

O diagrama de fases Fe - C normalmente utilizado é, na realidade, um diagrama metaestável porque a cementita ( $Fe_3C$ ) é, via de regra, instável em relação à grafita. Contudo, a grafita não se forma facilmente nos aços, pelo que se considera o diagrama ferro-cementita quase sempre apropriado para discutir o comportamento efetivo dos aços carbono. O diagrama ferro-grafita é, não obstante, essencial para o estudo dos ferros fundidos e de certos aspectos dos aços.

Do ponto de vista termodinâmico, o carbono é mais estável no ferro sob a forma de grafita do que de cementita. A figura 2.3 compara o diagrama de fases metaestável ferro-cementita com o diagrama estável ferro-grafita. A maior estabilidade da fase grafita é evidenciada pelo fato do limite de solubilidade do carbono na fase  $\gamma$  se deslocar para a esquerda quando esta fase está em equilíbrio com a grafita em vez da cementita. O fato da cementita se formar correntemente no aço resulta de ser muito lenta a reação de formação da grafita quando o carbono precipita da solução no ferro<sup>(4)</sup>.

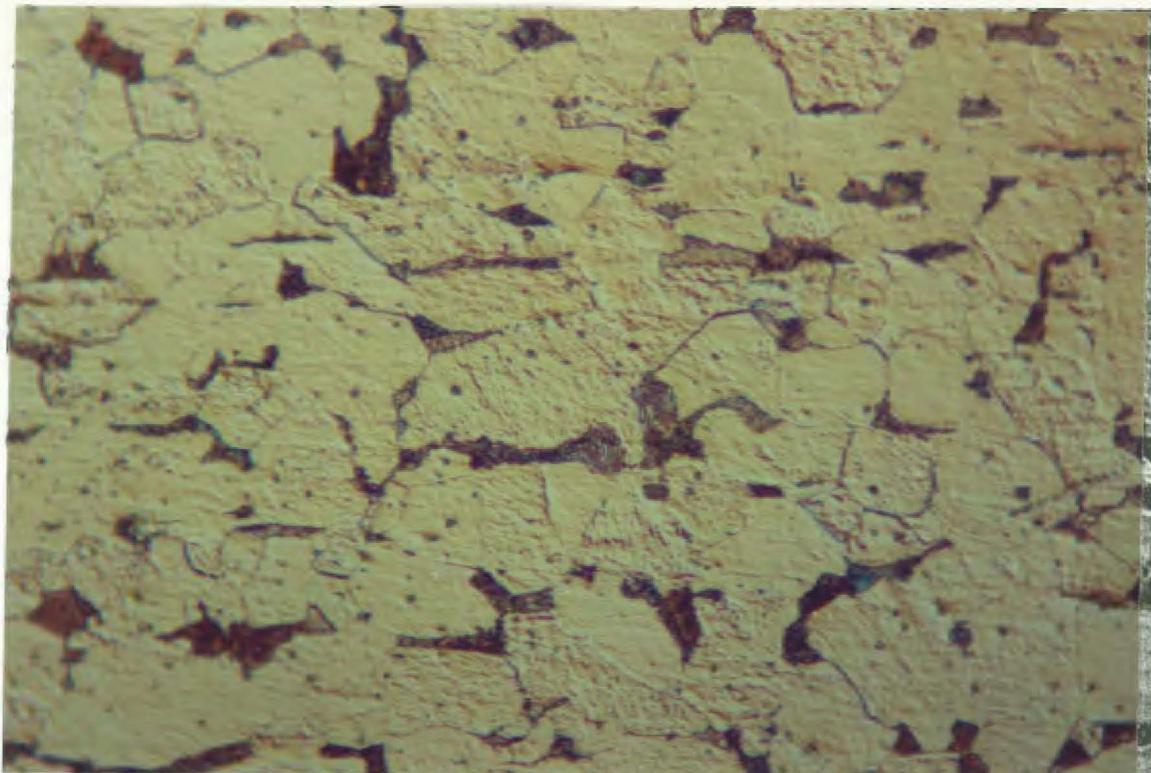


Figura 2.1. Microestrutura típica de um aço baixo carbono.  
Aço ASTM A515 Gr. 55 mostrando a matriz de  
ferrita e regiões com perlita.  
Nital + Picral 660x.



Figura 2.2. Mesma foto anterior mostrando predominância da  
ferrita e, em detalhe, as lamelas alternadas de  
cementita e ferrita constituindo a perlita.  
Nital + Picral 1650x.

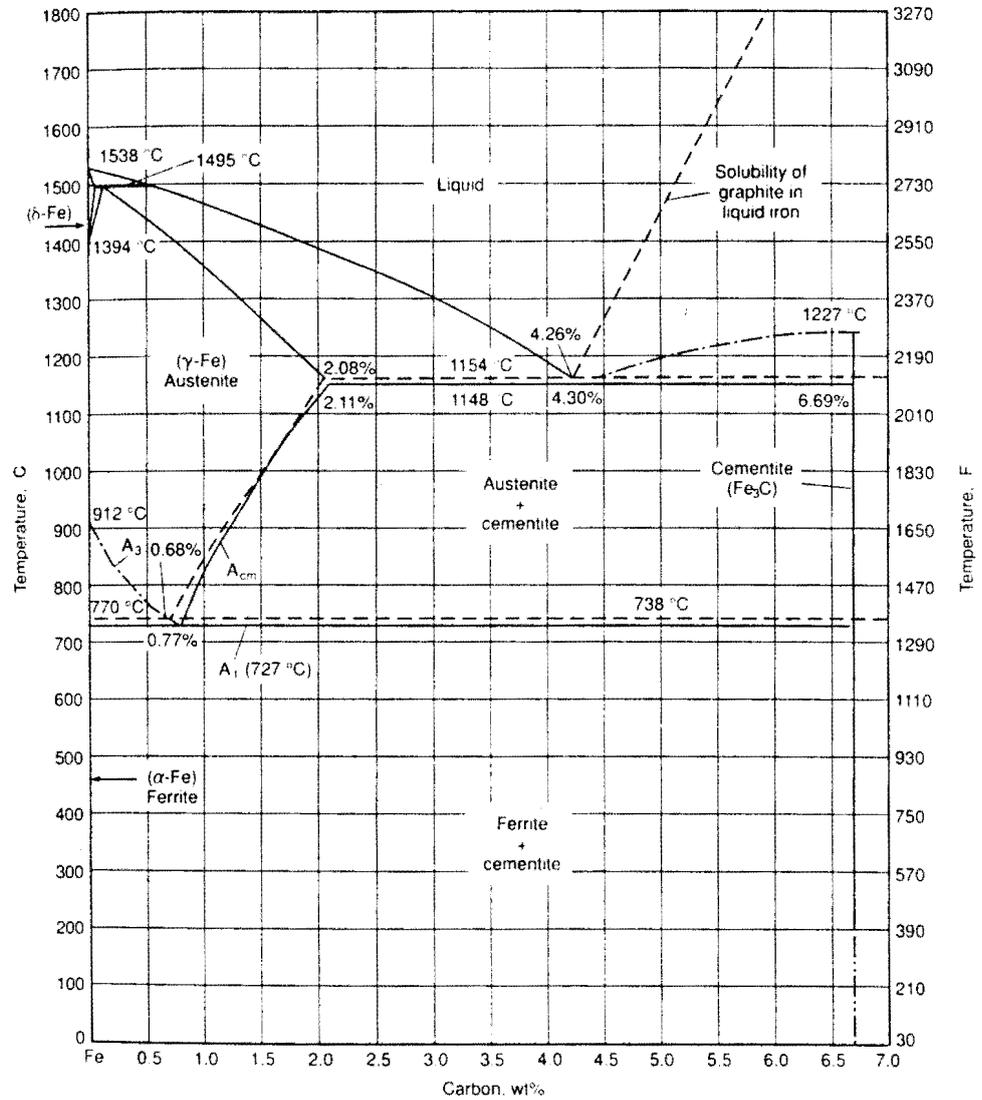


Figura 2.3. Diagramas de fase ferro-cementita (metaestável; linha cheia) e ferro-grafita (estável; linha tracejada).<sup>(2)</sup>

Mesmo que não venha a ocorrer a grafitação do material a perlita pode apresentar um outro fenômeno de degradação, a esferoidização ou coalescimento da cementita que apresentava-se originalmente na forma lamelar<sup>(3)</sup> Desta forma, são dois os mecanismos de decomposição da perlita: a grafitação e a esferoidização. Estes mecanismos são competitivos e dependentes do tempo mas possuem energias de ativação diferentes<sup>(4)</sup>.

Conforme mostrado na figura 2.4, a grafitação é o modo usual de decomposição da perlita em temperaturas abaixo de 550°C (1030°F) e a formação de carbonetos esferoidais ocorre preferencialmente a temperaturas mais altas.

No entanto, o fenômeno da grafitação nem sempre ocorre; ele é controlado por variáveis de difícil correlação como será visto a seguir (tempo, temperatura e composição química).

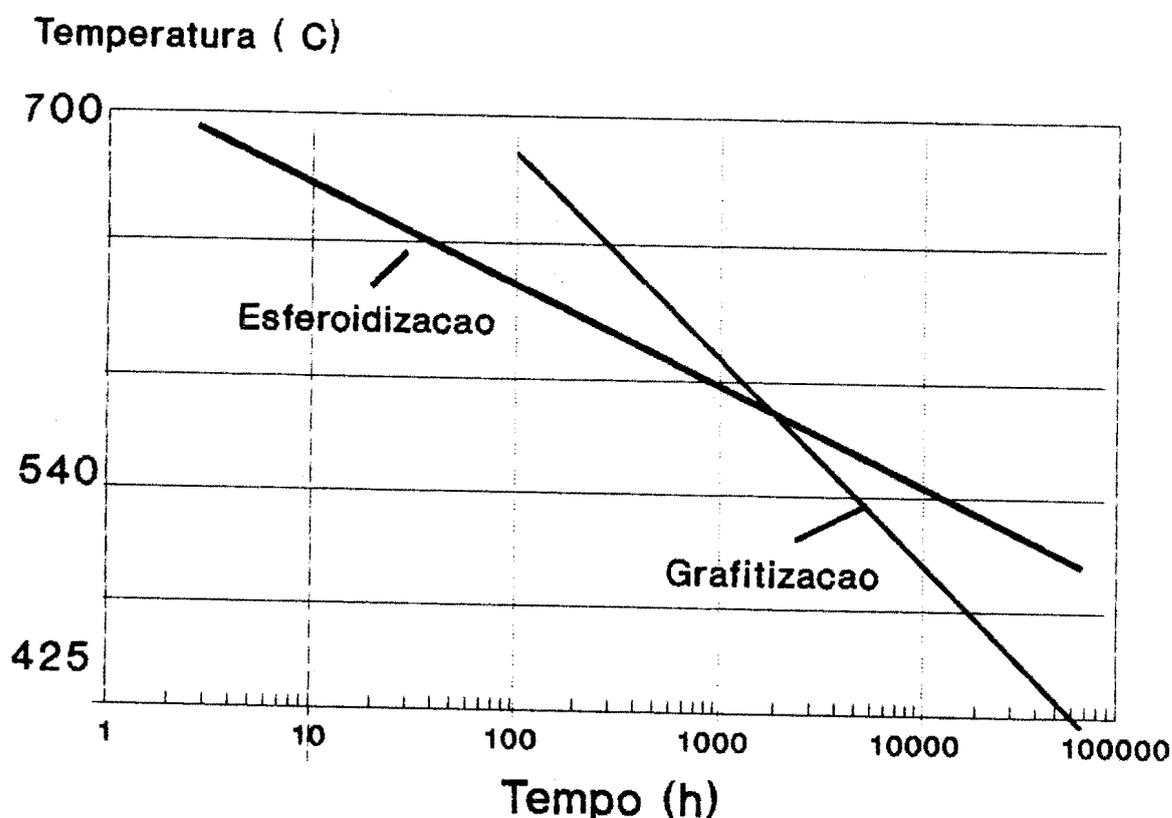


Figura 2.4. Gráfico de temperatura x tempo da decomposição da perlita pelos mecanismos competitivos de esferoidização e grafitação em aços-carbono e carbono-molibdênio<sup>(2)</sup>.

## 2.1. Grafitização

A grafitização é uma alteração microestrutural que pode ocorrer em aços carbono e carbono-molibdênio quando submetidos a temperaturas superiores a  $420^{\circ}\text{C}$  por longos períodos de tempo (geralmente mais do que 35.000 h) e se caracteriza pela decomposição da cementita lamelar, difusão do carbono e formação de nódulos de grafita<sup>(2)</sup> (Figura 2.5).

A evidência indica, geralmente, que o processo de grafitização, ocorrendo na zona termicamente afetada pela solda ou no metal base, tem lugar por um mecanismo de nucleação e crescimento, pressupondo uma velocidade de nucleação.<sup>(5)</sup>

Observam-se três tipos de distribuição da grafita<sup>(6)</sup>:

- Randômica ou dispersa no metal base (fig. 2.6).
- Segregada (nódulos alinhados). Normalmente ocorre em juntas soldadas na região termicamente afetada que fica no limite da temperatura  $A_{c1}$  de transformação (fig. 2.7).
- Alinhada formando veios na direção de laminação da chapa (fig. 2.8).

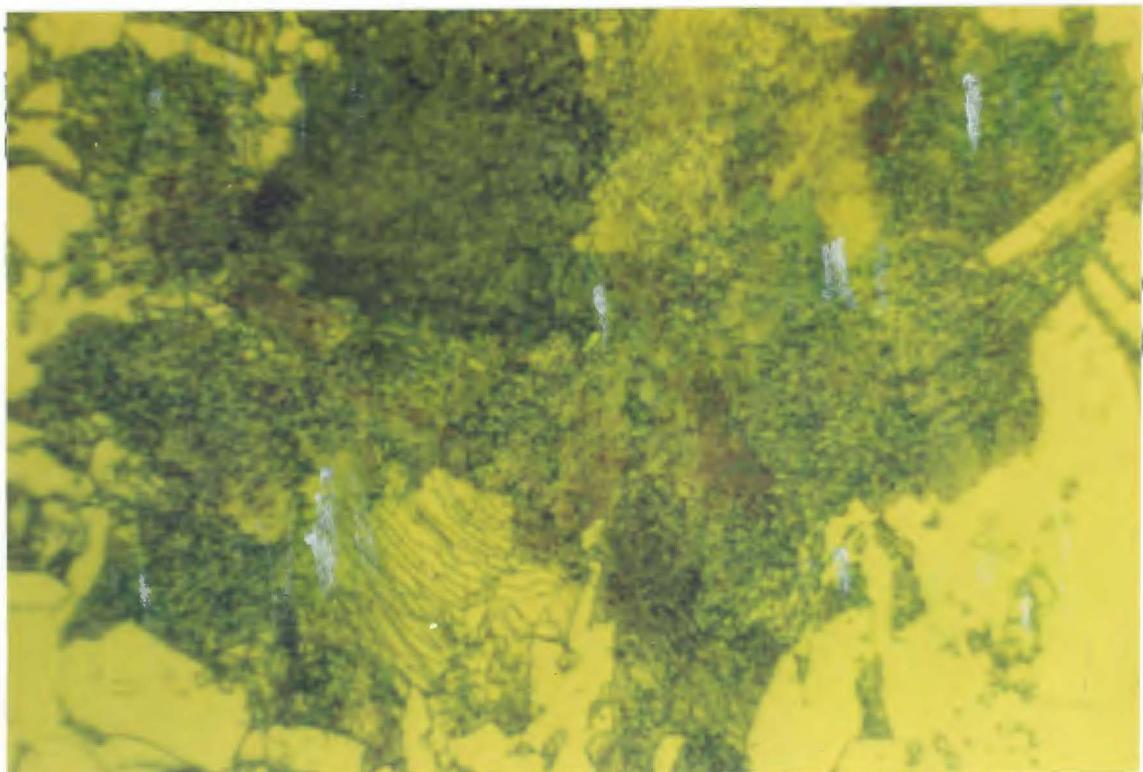


Figura 2.5. Aço carbono com 35.000 h de operação a aproximadamente  $490^{\circ}\text{C}$ . Observa-se, ainda, a presença de perlita junto à grafita<sup>(7)</sup>.

Nital

1000x

A tendência da cementita tornar-se instável ocorre principalmente quando o aço é aquecido por curtos intervalos de tempo a temperatura acima de  $A_{c1}$ , onde ocorre a transformação de ferrita da perlita em austenita e os carbonetos de ferro (cementita) entram em solução. Este breve aquecimento acima da temperatura  $A_{c1}$  é produzido pela soldagem no metal base a uma distância de 1,5 a 2,5 mm da solda, tornando esta região a mais susceptível para formação de grafita<sup>(8)</sup>.

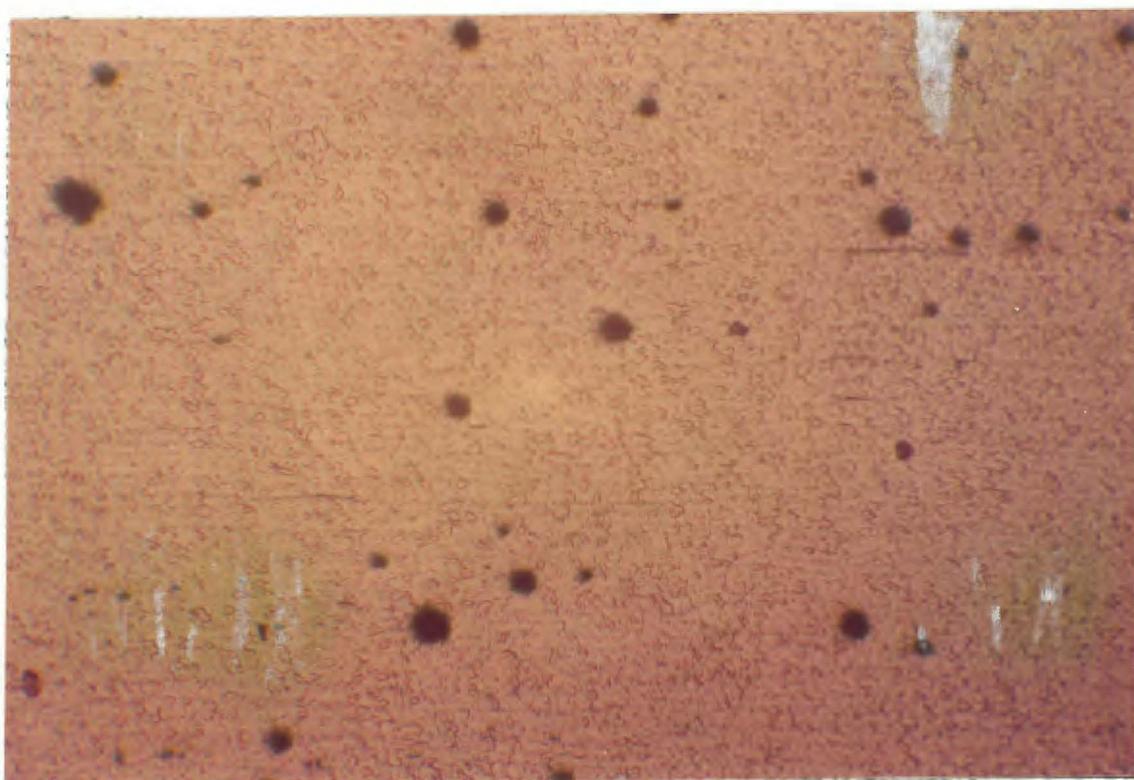


Figura 2.6. Aço carbono ASTM A515 Gr.55 com 98.500h de operação à 500°C mostrando grafitização randômica no metal base<sup>(8)</sup>.

Picral

100x.



Figura 2.7. Aço carbono ASTM A 515 Gr.55 com 98.500 h de operação à 500°C mostrando grafitação segregada severa na linha Ac<sub>1</sub>. Nota-se também grafita alongada na direção de laminação da chapa<sup>(6)</sup>.  
Picral 100x.



Figura 2.8. Aço carbono ASTM A515 Gr. 55 com 98.500 h de operação à 500°C mostrando grafitação alinhada na direção de laminação da chapa<sup>(6)</sup>.  
Picral 100x.

### 2.1.1. Efeito de Alguns Elementos de Liga ou Impurezas na Grafitização

A presença de alguns elementos pode explicar a maior ou menor estabilidade dos carbonetos (cementita) e até a existência de núcleos para a formação e crescimento dos nódulos de grafita. Estes elementos podem ser adicionados intencionalmente na prática de fabricação do aço, para a obtenção de alguma propriedade específica ou, ainda, aparecem como impurezas. A seguir, são apresentados alguns elementos mais comumente presentes nos aços e a tendência observada em relação ao fenômeno da grafitização.

- NITROGÊNIO: dissolvido e em quantidade suficiente pode ser um efetivo inibidor da grafitização<sup>(2,5)</sup>. É um dos elementos que formam solução sólida intersticial no ferro. Sua ação provável é dificultar a difusão do carbono.
  
- ALUMÍNIO: propicia a grafitização em teores acima de 0,016%, principalmente a grafitização segregada na ZTA<sup>(6)</sup>. Parece ter apenas uma ação secundária impedindo o efeito inibidor do nitrogênio pela formação de nitretos de alumínio<sup>(5)</sup>.  
Os aços acalmados com alumínio não são recomendados em situações onde há a possibilidade de grafitização.
  
- CROMO: Também é um formador de nitretos e pode ser por esta capacidade que pequenas quantidades (0,25%) podem promover a grafitização<sup>(5)</sup>. A adição de teores superiores a 0,7% de cromo estabiliza os carbonetos de ferro evitando a grafitização<sup>(2)</sup>, pois o cromo é um poderoso formador de carbonetos.

- SILÍCIO: Os aços acalmados com silício são mais resistentes à grafitização do que os aços acalmados com alumínio<sup>(6)</sup>, embora não se possa afirmar que o Si seja inibidor da grafitização<sup>(2)</sup>.
- TITÂNIO: não foi constatada a formação de grafita em aços acalmados com titânio<sup>(8)</sup>. O Ti presente no aço torna os carbonetos mais estáveis pela formação de carbonetos do tipo  $M_{23}C_6$  (M designa vários elementos, entre eles Ti, Fe, Cr e Mo).
- BORO: em percentual abaixo de 0,01% favorece a grafitização e o seu alinhamento<sup>(10)</sup>.
- MOLIBDÊNIO: retarda a grafitização mas não a evita<sup>(7)</sup>. Tende a estabilizar os carbonetos pela formação de carbonetos complexos do tipo  $(Fe, Mo)_3C$ .
- NÍQUEL: a adição de níquel até 5,2% não garante a inibição da grafitização<sup>(6)</sup>.
- ENXOFRE: Pode promover a grafitização. Tem sido observado grafita em contato com sulfeto sugerindo a nucleação do nódulo de grafita pela inclusão de sulfeto<sup>(5)</sup>.
- MANGANÊS: parece influenciar retardando a grafitização<sup>(5)</sup>.
- CARBONO: até hoje não foi possível correlacionar a grafitização com o teor de carbono, embora este seja o elemento formador da grafita<sup>(6)</sup>.

## 2.1.2. Avaliação Metalográfica

A grafitização pode ser avaliada metalograficamente segundo método descrito por H. Thielsch<sup>(8)</sup>.

Em linhas gerais, o método consiste em observar as amostras em microscópio com 100x e 500x. O exame inicial com 100x determina a presença e a quantidade de grafitização.

O exame subsequente com 500x estabelece mais claramente o grau e o tipo de grafitização.

Os dois aumentos são necessários para uma conveniente interpretação da grafitização. Os graus metalográficos da grafitização (Figuras 2.9, 2.10 e 2.11) são:

- A - muito leve
- B - leve
- C - moderada
- D - grosseira
- E, F - severa
- G - extremamente severa

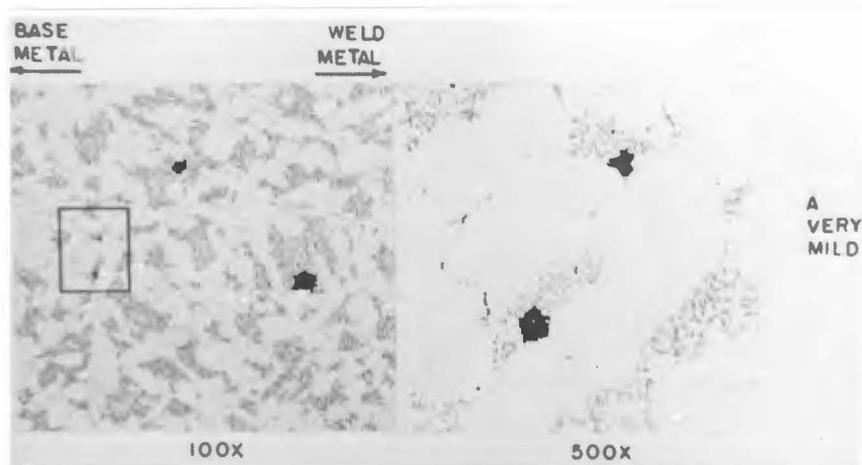


Figura 2.9. Grafitização muito leve (grau A).

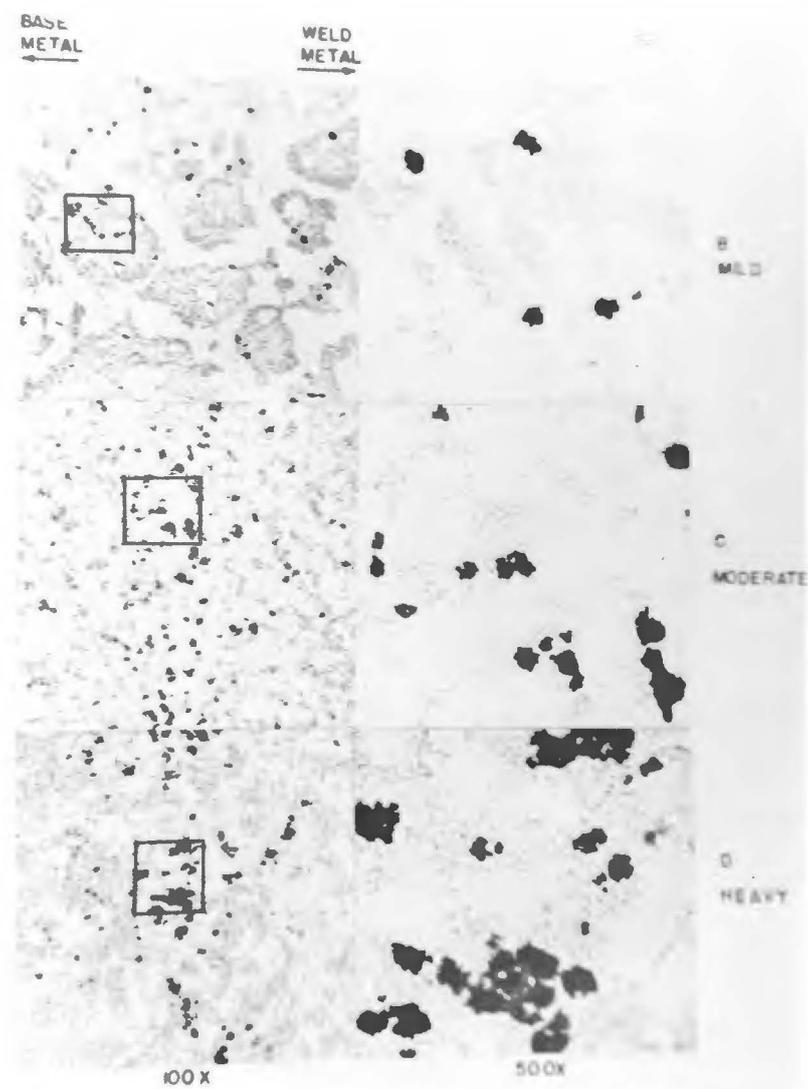


Figura 2.10. Grafitização leve (grau B), moderada (C) e grosseira (D).

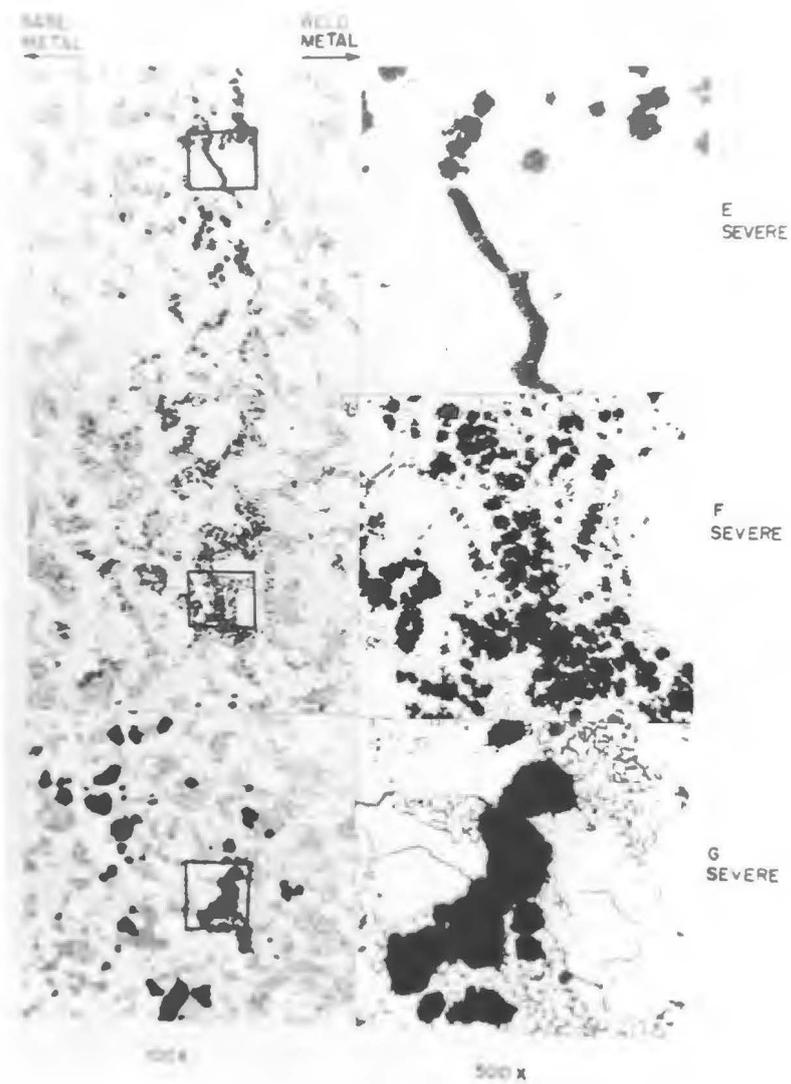


Figura 2.11. Grafitização severa (E e F) e extremamente severa (G).

### 2.1.3. Ensaio de Dobramento para Grafitização

A recomendação ainda é a de complementar a avaliação metalográfica através do ensaio de dobramento com corpo de prova de 3,2 mm (1/8") de espessura<sup>(11)</sup>.

Este ensaio não é normalizado mas mostra-se muito eficiente na indicação do grau de grafitização da amostra.

Os corpos de prova são extremamente simples podendo, inclusive, manter a curvatura da peça. É importante a espessura de 3,2 mm (1/8") para efeito de comparação de resultados e o cuidado com o acabamento usinado das faces (figura 2.12) além do comprimento suficiente para o ensaio.

Outra indicação obtida do ensaio de dobramento é se a formação da grafita afeta a ductilidade das amostras<sup>(11)</sup>.

A classificação dada pelo ensaio de dobramento é apresentada na tabela 2.1<sup>(8)</sup>.

Tabela 2.1 - Correlação da resposta em ensaios de dobramento com o nível de grafitização de aços estruturais.

Avaliação Metalográfica da Grafitização	Ângulo de Dobramento
Nenhuma.....	180°
Muito Leve.....	180°
Leve.....	90° a 180°
Moderada.....	50° a 90°
Grosseira.....	30° a 50°
Severa.....	15° a 30°
Extremamente Severa.....	abaixo de 15°

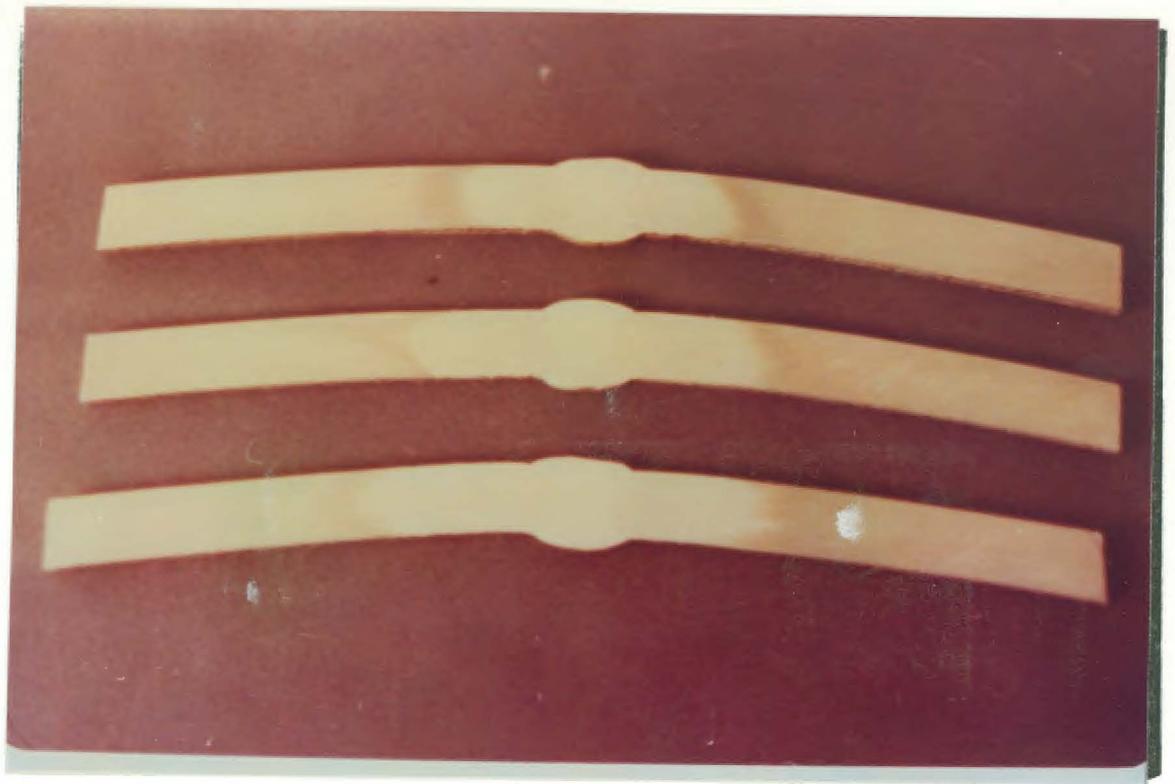


Figura 2.12. Vista de alguns corpos de prova antes do teste de dobramento. A junta soldada foi atacada para melhor visualização da zona de ligação.

#### 2.1.4. Grafitização e Propriedades Mecânicas

É sabido pela literatura que a grafitização, quando do tipo randômica, não traz efeitos significativos nas propriedades mecânicas do material. No entanto, se a grafita segrega ao longo de zonas localizadas ou forma cadeias contínuas, as propriedades mecânicas na área afetada são consideravelmente reduzidas.

S. Ibarra<sup>(9)</sup> é incisivo no tocante à grafitização segregada quando diz: "a presença de grafitização segregada ou 'eyebrown' é equivalente a eliminar o vaso de serviço".

Creamer<sup>(12)</sup> cita um aço (ASTM a 201 Gr. A) que operou cerca de 30 anos entre as temperaturas de 480 e 495<sup>o</sup>C. Prática-

mente toda a perlita deste aço foi transformada em grafita e ferrita. A grafitização no metal de solda e na zona termicamente afetada pela solda não foi severa. Foi realizado ensaio de ruptura por fluência de duração moderada a 510°C com tensões de 57,9 MPa a 124,1 MPa (8,4 a 18,0 ksi). Os resultados (figura 2.13) mostram que na faixa de tensões estudada os dados são essencialmente lineares. Grande diferença entre os dados do aço estudado e a curva de referência de Larson-Miller aparece nas tensões mais altas de ensaio e valores mais baixos do parâmetro de Larson-Miller. Embora não seja conclusivo, parece que a convergência das curvas ocorreria a uma tensão de aproximadamente 27,6 MPa (4,0 ksi) e um valor do parâmetro de Larson-Miller de 20.600. Isto equivale a uma temperatura de aproximadamente 550°C e um tempo até a ruptura de 100.000 h.

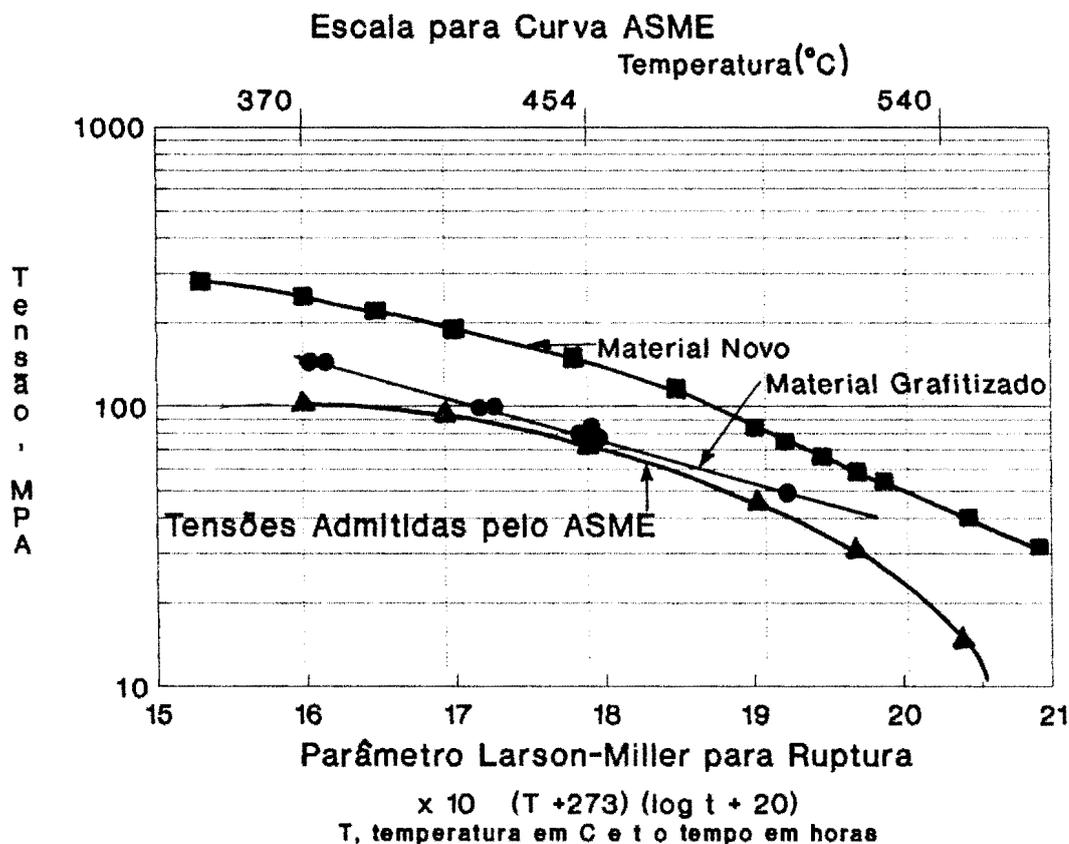


Figura 2.13. Relação entre as tensões de teste e parâmetro de Larson-Miller<sup>(12)</sup>.

## 2.2. Esferoidização

O outro fenômeno de decomposição da perlita é a esferoidização, ou seja, a formação de carbonetos esferoidais.

Conforme já colocado anteriormente, admite-se que a esferoidização da perlita sempre ocorra em altas temperaturas.

As tensões admissíveis são baseadas em materiais nos quais estas alterações microestruturais ocorreram. Assim sendo, o aparecimento de carbonetos esferoidais não deve ser considerado como critério de condenação do componente<sup>(3)</sup>.

### 2.2.1. Avaliação Metalográfica

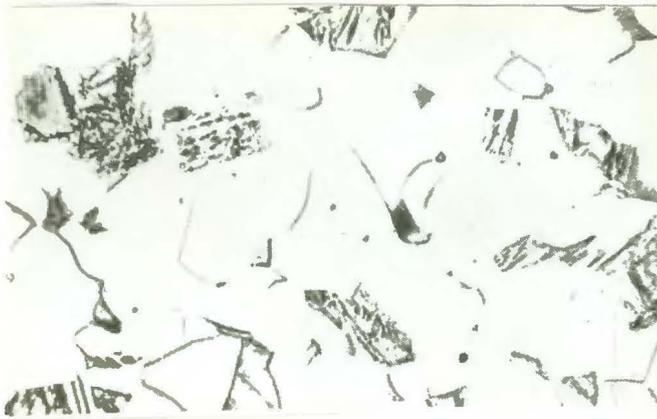
A avaliação metalográfica da esferoidização é feita com o uso de microscópio ótico, uma vez que os esferóides de cementita são suficientemente grandes e facilmente visíveis.

A microestrutura dependerá, de alguma forma, da composição do aço e do seu método de produção mas, principalmente do tratamento térmico final recebido após a fabricação. Este tratamento térmico é que pode levar a variações de morfologia da perlita. Devido a estas considerações é evidente a necessidade de relacionar a degradação das propriedades devido à condições de serviço, primeiro pelo grau de esferoidização dos carbonetos, especialmente nas áreas de perlita e, em segundo, determinando o tipo e o grau da precipitação dos carbonetos<sup>(13)</sup>.

O exame com microscópio ótico mostra que o processo de esferoidização pode ser dividido grosseiramente em cinco estágios sem considerar o tamanho de grão ferrítico. Seis micrografias (500x) foram selecionadas para ilustrar a estrutura original e os estágios de esferoidização, figura 2.14, com a descrição apresentada a seguir<sup>(13,14)</sup>:

- Estágio A: estrutura típica do material novo. Microestrutura básica de ferrita e perlita muito fina.
- Estágio B: início de esferoidização de pequenas lamelas de cementita da perlita, geralmente com a precipitação simultânea de alguma cementita fina nos contornos de grãos.
- Estágio C: estágio intermediário mostrando mais distintamente a esferoidização dos carbonetos nas áreas perlíticas, mas permanecem ainda visíveis algumas lamelas de cementita.
- Estágio D: a esferoidização dos carbonetos é virtualmente completa, mas ainda estão agrupados nas colônias originais de perlita.
- Estágio E: início da dispersão da cementita fina globular por dissolução e difusão do carbono para todos os grãos ferríticos e crescimento dos precipitados intergranulares, alguns como esferóides grandes. Poucos traços das áreas originais perlíticas.
- Estágio F: dispersão total da cementita fina globular e precipitação acentuada na ferrita, com placas ou esferóides grosseiros nos contornos de grãos.

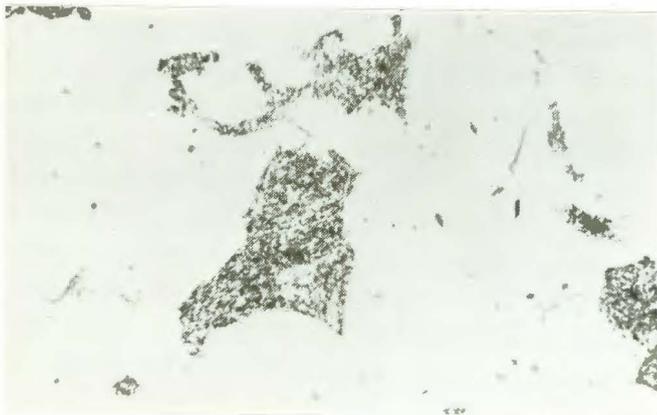
Supõe-se que após um aço estar com a estrutura totalmente esferoidizada a grafitização não mais ocorra em um período industrialmente importante. Tal suposição baseia-se no fato que a cementita esferoidal é a fase mais estável entre as formas de cementita<sup>(15)</sup>.



1. Estágio A. Estrutura típica do material novo: ferrita e perlita fina. 500x



2. Estágio B de esferoidização. Primeiros sinais de coalescimento de carbonetos, 500X



3. Estágio C de esferoidização  
Esferoidização apreciável da perlita com algumas lamelas de cementita ainda evidentes

500x



4. Estágio D: Esferoidização completa mas os carbonetos apresentam-se ainda agrupados na região perlítica original.

500x



5. Estágio E de Esferoidização. Os carbonetos estão dispersos deixando poucos traços das áreas perlíticas originais

500X



6. Estágio F de esferoidização  
O tamanho de alguns carbonetos aumentam sensivelmente devido ao coalescimento

500X

Figura 2.14. Estágios de esferoidização de aços<sup>(19)</sup>.

### 2.2.2. Esferoidização e Propriedades Mecânicas

Normalmente os aços esferoidizados apresentam resistência à tração e limite de escoamento na faixa inferior da especificação. Por outro lado, o alongamento e a redução de área apresentam-se bem acima dos valores obtidos para materiais não expostos à temperatura. Portanto, a perda de resistência não resulta em perda de ductilidade<sup>(16)</sup>.

Toft e Marsden<sup>(19)</sup> apresentam resultados de ensaio de ruptura em 10.000 h a 510°C para aços com 1% Cr - 0,5% Mo nos diversos estágios de esferoidização.

Foi possível dividir as amostras em três grupos, de acordo com suas estruturas. As amostras nos estágios B e C aparecem juntas, aquelas no estágio D formam um grupo separado e as amostras nos estágios E e F formam o último grupo.

É conveniente agrupar os resultados desta maneira porque eles caem em bandas de dispersão relativamente estreitas.

A figura 2.15 mostra os resultados agrupados.

Enquanto os resultados obtidos de amostras com estruturas nos estágios B e C e estágio D se sobrepõem em alguma extensão, todas as amostras do estágio A estão no topo da banda e todas aquelas dos estágios E e F estão na parte inferior da banda.

Analisando-se a figura 2.15 observa-se que a tensão de ruptura decresce mais durante o primeiro estágio da esferoidização e de precipitação dos carbonetos do que nos estágios subseqüentes. Isto ocorre porque provavelmente é no primeiro estágio da esferoidização que os carbonetos perdem coerência com a matriz.

Tensão, MPa

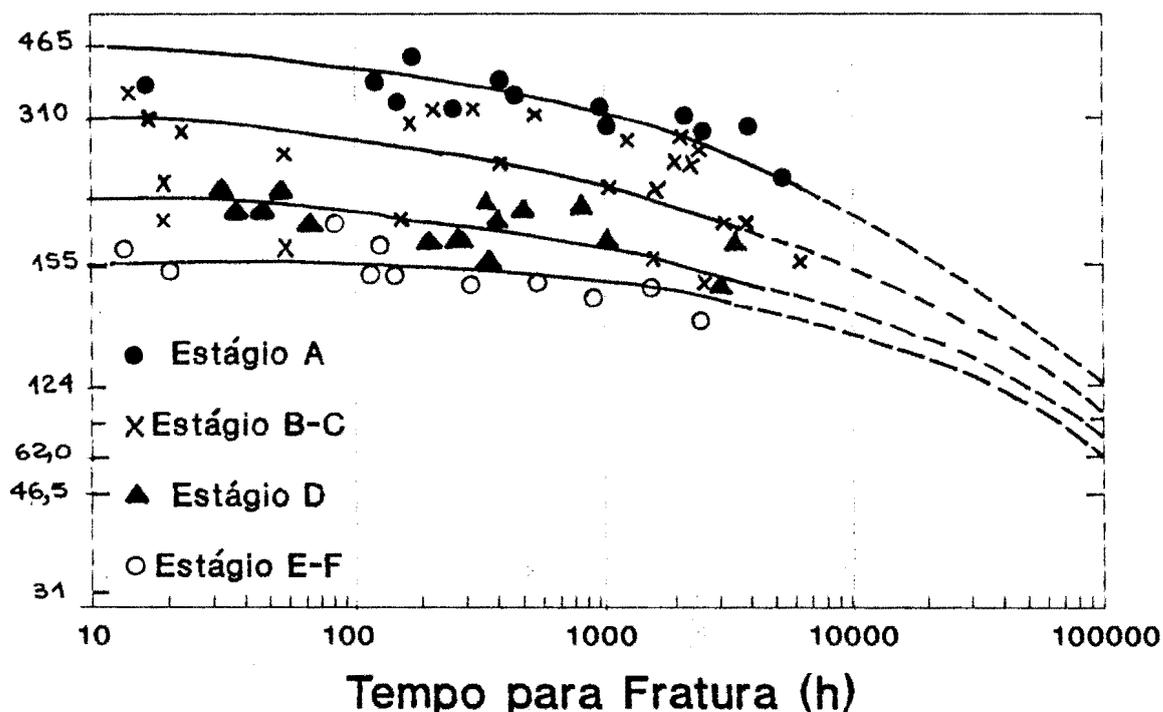


Figura 2.15. Resultados de todos os testes de tempo para fratura a  $510^{\circ}\text{C}$ , diferenciados exclusivamente pela estrutura <sup>(13)</sup>.

As bandas de dispersão para aços baixo carbono e para um aço com 1% Cr - 0,5% Mo para tubos de superaquecedores de caldeiras são mostradas na figura 2.16.

É evidente que o aço com 1% Cr - 0,5 Mo em sua pior condição possui melhores propriedades à ruptura do que qualquer dos aços carbono. O aço cromo-molibdênio na sua pior condição provavelmente não contém precipitados coerentes e muitos dos carbonetos presentes estarão na forma de partículas razoavelmente grossas e espalhadas por uma larga extensão que terão relativamente pequeno efeito na resistência à fluência.

Pouco se conhece sobre o efeito da morfologia dos carbonetos na resistência a fluência e da relação entre os carbonetos e a estrutura remanescente.

Tensão (MPa)

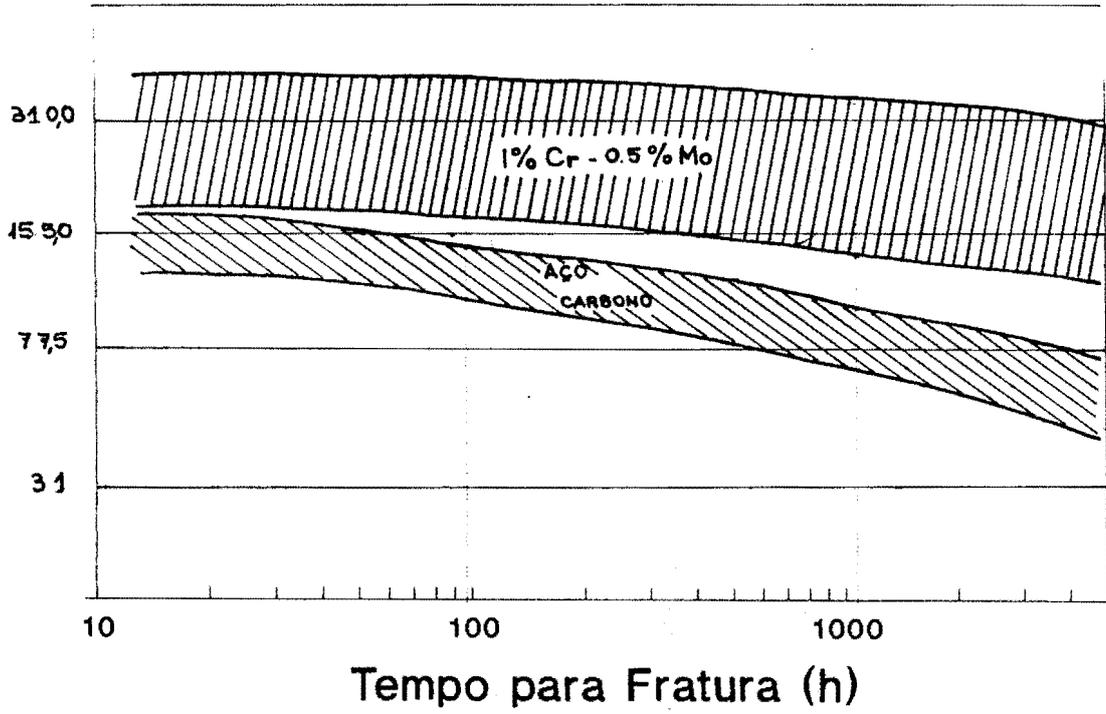


Figura 2.16. Comparação das bandas de dispersão entre tensão e tempo para fratura à 510°C de tubos de aço 1% Cr - 0,5% Mo e aços baixo carbono<sup>(13)</sup>.

### 3. MATERIAIS ESTUDADOS

Foram estudados três componentes diferentes típicos de instalações petroquímicas que apresentaram degradação do aço devido à exposição frente a temperaturas por períodos prolongados de tempo. O reator e sua linha de topo (figura 3.1) de uma refinaria de petróleo e um nipple de uma instalação de vapor.

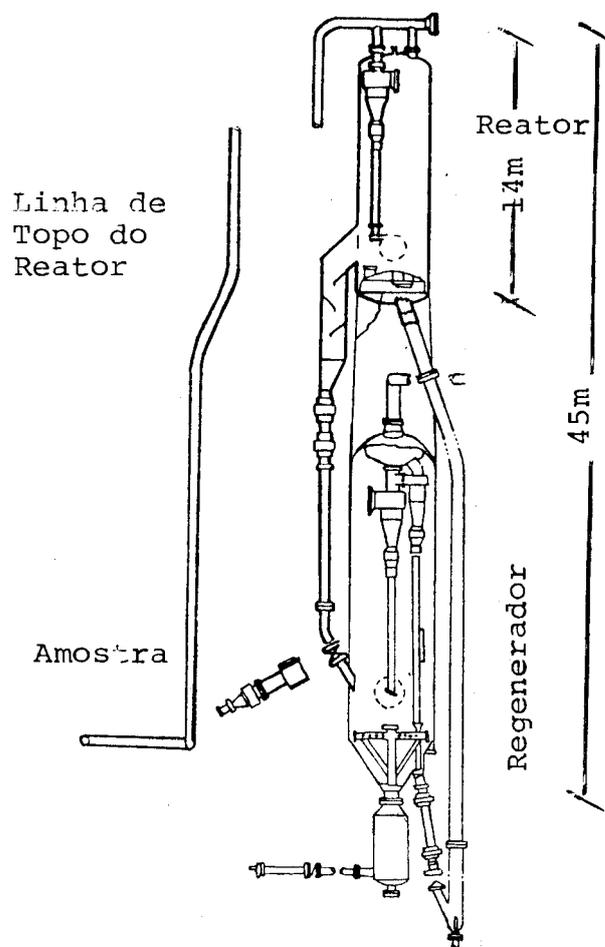


Figura 3.1. Representação esquemática do conversor (reator + regenerador) e da linha de topo de uma Unidade de craqueamento de uma refinaria de petróleo.

Os materiais estudados são padronizados pela norma ASTM e são os seguintes:

- a) Especificação ASTM A 515 Gr. 55 - chapas de aço carbono-silício para serviços em temperaturas intermediárias e altas em caldeiras e vasos sob pressão. Este aço é acalmado com silício e conforme a norma deve ter um tamanho de grão austenítico prévio de 1 a 5.

Especificação da composição química:

% C = 0,20 máx.  
% Mn = 0,90 máx.  
% P = 0,035 máx.  
% S = 0,04 máx.  
% Si = 0,15 - 0,40.

Especificação das propriedades mecânicas:

Limite de Resistência = 380 - 515 MPa (38,7 - 52,5 Kgf/mm<sup>2</sup>)  
Limite de Escoamento, mín. = 205 MPa (20,9 Kgf/mm<sup>2</sup>)  
Alongamento mín. em 50 mm = 27%.

- b) Especificação ASTM A 106 Gr. B - tubos de aço carbono sem costura para serviços em altas temperaturas. A norma chama a atenção para a possibilidade de grafitização do material em altas temperaturas. Este aço é acalmado e deve ser feito por um ou mais dos seguintes processos: Conversor básico insuflado com oxigênio ou forno elétrico. Os nipples devem ser cortados de tubos de mesmas dimensões e qualidade descritas na especificação.

Especificação da composição química:

% C = 0,30 máx.  
% Mn = 0,29 máx.  
% P = 0,025 máx.  
% S = 0,025 máx.  
% Si = 0,10 min.

Especificação das propriedades mecânicas:

Limites de Resistência, mín. = 415 MPa (42,3 Kgf/mm<sup>2</sup>)  
Limite de escoamento, mín = 240 MPa (24,5 Kgf/mm<sup>2</sup>)  
Alongamento mín. em 50 mm = 22% (longitudinal).

### 3.1. Aço da Linha de Topo do Reator

A linha de topo de um reator de unidade de craqueamento catalítico fluidizado de uma refinaria de petróleo tem por função transportar os gases oriundos da reação a uma torre onde ocorre a separação física das frações (gás combustível, gás liquefeito de petróleo, gasolina e óleo diesel).

O componente opera a temperatura média de  $500^{\circ}\text{C}$  e pressão em torno de  $1\text{Kgf/cm}^2$ . É construído com chapas de aço carbono, especificação ASTM A 515 Gr. 55.

A linha de topo tem um diâmetro de 763 mm e espessura de 13 mm.

O material estudado encontrava-se operando há 86.000 h (cerca de 10 anos). A falha deste equipamento em serviço pode produzir grandes perdas materiais e humanas.

Além disso, uma parada de emergência levando a cessar a produção pode representar perdas superiores a US\$ 50.000,00 por hora!

### 3.2. Reator

A função de um reator da unidade de craqueamento catalítico fluidizado de uma refinaria de petróleo é permitir o término da reação de craqueamento e separar os gases oriundos da reação do catalisador usado para o craqueamento.

A temperatura média de operação é de  $490^{\circ}\text{C}$  com uma pressão da ordem de  $1\text{Kgf/cm}^2$ . É construído com chapas de aço carbono especificação ASTM A515 Gr. 55 com espessura de 18 mm, cladeadas com aço inoxidável AISI 405 com espessura de 3,0 mm.

O reator tem um diâmetro de 3,8 m e altura de 14,0 m.

O material estudado encontrava-se operando há aproximadamente 160.000 h (ou cerca de 18,3 anos).

A falha deste equipamento também acarretaria grandes perdas materiais e humanas.

Adicionalmente, a substituição do equipamento, levando-se em consideração a compra do material, construção do vaso e montagem, representaria cerca de 12 a 18 meses, no mínimo, e o prejuízo decorrente por perda de produção seria superior a US\$ 50.000,00 por hora!

### 3.3. Nipple

Este nipple fazia parte de uma tubulação de alimentação de vapor superaquecido para uma turbina.

A temperatura média de operação fica na faixa de 525°C e a pressão 115 Kgf/cm<sup>2</sup>.

A especificação original da tubulação é ASTM A 335 Gr P22, um aço ao cromo-molibdênio com 2,25% Cr - 1% Mo. Porém, neste caso, o nipple foi montado indevidamente em aço carbono com a especificação ASTM A 106 Gr. B.

O diâmetro do nipple é 219 mm e sua espessura 23 mm.

O material estudado encontrava-se operando há cerca de 36.000 h (aproximadamente 4 anos).

#### 4. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Diversas técnicas experimentais foram utilizadas no decorrer do trabalho.

Os fenômenos estudados são tipicamente transformações microestruturais sendo então dada mais ênfase a Análise Metalográfica.

Foram também analisadas algumas propriedades mecânicas através de ensaios de tração, dobramento, Charpy e dureza buscando uma avaliação da resposta mecânica do material e assim avaliar possíveis riscos às instalações e às pessoas.

A análise química também foi é apresentada.

##### 4.1. Metalografia

Sabendo-se que a ocorrência de degeneração da microestrutura de um aço é mais provável nas regiões próximas a região soldada (na zona afetada pelo calor) foi dada ênfase a metalografia destes locais. A medida que o estudo prosseguiu, analisou-se também regiões do metal base.

O lixamento foi feito utilizando a sequência de lixas 100, 220, 320, 400, 600 e 1000 com velocidade de 300 rpm.

No polimento optou-se por utilizar pasta de diamante de 15  $\mu\text{m}$  e 1 $\mu\text{m}$ <sup>(16)</sup>.

No caso de um trabalho específico e cuidadoso onde o resultado final é muito importante, a utilização da pasta de diamante mostra-se mais adequada, embora apresente um custo mais elevado do que a alumina. Além disso, por permitir empregar um pano mais "duro", pouco suave, acaba proporcionando menor

tendência de arrancamento de inclusões ou, no caso, da grafita eventualmente formada no aço.

A velocidade adequada para o polimento é de 250 rpm. Velocidades mais elevadas, por exemplo 600 rpm, usualmente empregadas no polimento com alumina, podem ocasionar o arrancamento de material localizadamente, confundindo a análise ao microscópio. Para o lixamento e polimento a Norma básica utilizada é a ASTM E3 (Standard Methods of Preparation of Metallographic Specimens).

Foram utilizados diversos reagentes visando destacar detalhes específicos de cada situação. Os mesmos são descritos a seguir<sup>(16,17)</sup>:

Nital: Utilizado normalmente com uma concentração de 2% de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) em etanol ou metanol. É excelente para delinear o contorno de grão da ferrita e o contorno da cementita, sem atacá-las. No entanto não é o mais adequado para trabalhos com alta resolução.

Picral: Consiste de uma solução de 2 a 4% de ácido pícrico [ $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3(\text{OH})$ ] em etanol. Quatro ou cinco gotas de cloreto de zefiram a 17% em 100 ml de picral a 4% ajudam prevenir um ataque preferencial agindo como umectante. O picral proporciona melhores resultados quando se torna escuro com o uso, dando superior resolução em estruturas finas (perlita fina, bainita, martensita revenida, etc.).

Nital + Picral: uma solução de 1:1 de nital 2% e picral 4% é frequentemente usada aliando desta maneira a facilidade de delinear o contorno de grão pelo nital e a alta resolução do picral. A técnica utilizada é a do ataque úmido, isto é, após o polimento a amostra é lavada (sem secar), atacada por imersão, e lavada com água corrente e após com álcool etílico; após secar. A amostra pode também ser atacada com picral e após com nital.

KLEMM I: houve uma preocupação quanto a quantidade de carbonetos precipitados nos contornos de grão. A eventual ocorrência de carbonetos em contorno de grão pode ser de difícil visualização pelo ataque convencional (Nital + Picral). Recorreu-se então à técnica de metalografia colorida, utilizando o reagente KLEMM I.

O reagente KLEMM I pode ser utilizado para aços comuns, aços baixa liga, ferros fundidos, aços ao manganês, latões e bronzes. Nos aços o reagente ataca a ferrita produzindo uma cor marrom variando até o azul intenso. Este reagente não ataca a cementita, carbonetos complexos, nitretos e segregação de fósforo, que permanecem brancos em contraste com o fundo escuro.

A coloração é produzida por uma camada fina de sulfito oriunda da reação do reagente com o metal, podendo ser facilmente removida por polimento.

O reagente KLEMM I é preparado em solução reserva com vida útil de 6 a 12 meses quando guardada em frasco escuro. O agente ativante deve ser misturado somente no momento do ataque. Após a mistura este reagente pode ser utilizado por vários dias, desde que armazenado em frasco que evite evaporação. O emprego e preparação deste reagente são apresentados a seguir:

- a) Preparação da solução reserva: dissolver 50g de tiossulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) em 100 ml de água destilada agitando; deixar repousar por 24h. Após a precipitação do sal no fundo do frasco deve-se retirar a solução saturada que será a solução reserva.
- b) Preparação do reagente para o ataque colorido: No momento do ataque devem ser utilizados 50 ml de solução reserva com a adição de 1g de metabissulfito de potássio ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ), agitando até sua dissolução.
- c) Técnica de ataque: antes do ataque químico a amostra deve ser limpa, molhada com água e imersa com a face voltada para cima no reagente, com um leve movimento. Após o tempo de ataque a amostra é removida, lavada com água - que oxida a camada de sulfito moderadamente - lavada com álcool etílico e secada com

ar quente. O tempo de ataque é de 40 a 120 s e, conforme o metal, a superfície deve apresentar uma coloração marrom variando até o azul intenso. As cores obtidas tornam-se pálidas com o decorrer do tempo. A remoção por polimento é fácil, podendo o ataque ser repetido para melhorar o contraste. Um ataque excessivo e lavagem com jato forte podem remover parte ou até toda a película de sulfito.

Como a grafita apresenta-se inerte no aço, não pode ser atacada com algum reagente específico. Ela deve ser identificada diretamente na amostra metalográfica garantindo que não haja confusão com eventuais regiões de arrancamento .

Os cuidados na preparação de amostras com grafitização quanto ao polimento devem ser redobrados. Embora cada metalógrafo possa desenvolver uma variante de trabalho a seguinte seqüência foi escolhida como a mais indicada: inicialmente observar a amostra sem ataque procurando uma qualidade de polimento que permita observar, com clareza, as inclusões. Eventuais indícios de grafita devem ser observados. Em seguida o procedimento seria de submeter a amostra a ataques graduais com reagentes adequados. O delineamento das regiões perlíticas prévias e dos contornos de grão e até coexistência da grafita com perlita, permitem assegurar que a amostra realmente apresenta grafita.

#### 4.2. Ensaio Mecânicos

Foram empregados vários ensaios mecânicos visando avaliar o estado do material dos componentes estudados.

#### 4.2.1. Ensaio de Tração (Norma ASTM A 370)

O ensaio de tração foi realizado com o intuito de obter-se informações básicas da resistência dos materiais em estudo, proporcionando uma comparação com os valores especificados em norma e, quando possível, efetuar uma comparação com os resultados originais obtidos do aço empregado na fabricação do componente específico.

#### 4.2.2. Ensaio de dobramento da face da solda (Norma ASME seção IX).

Para verificar o estado em que se encontrava a solda após o período em serviço. Este ensaio permite uma avaliação qualitativa da dutilidade da solda.

#### 4.2.3. Ensaio de dobramento para grafitização.

Este ensaio não é normalizado. Utilizou-se corpos de prova de 3,2 mm (1/8") de espessura para confirmar o grau de degradação apontada pela avaliação metalográfica da grafitização. O ensaio é simples, sem maiores preocupações com a geometria do corpo de prova e o objetivo é determinar o ângulo onde inicia o aparecimento de trincas. Permite também uma avaliação qualitativa da dutilidade tanto do metal base quanto de zona termicamente afetada. Após a usinagem da face realiza-se macrografia na solda para delimitar com precisão a ZAC e a região de segregação das grafitas. Um cuidado a ser tomado é que o ensaio é específico para grafitização segregada, não dando resposta adequada à grafitização randômica. Neste caso, o ensaio de tração é mais indicado.

#### 4.2.4. Ensaio de Impacto CHARPY (Norma ASTM A 370 - Método A)

Os materiais foram ensaiados quanto à tenacidade, utilizando o ensaio de Impacto Charpy.

O resultado do ensaio foi comparado com valores estabelecidos pela Norma ASME seção VIII - Divisão 1, que estabelece o seguinte:

Limite de resistência		Energia absorvida mínima (J)
450 MPa	Média de 3 amostras	17,36
ou menos	mínima p/amostra	13,55

#### 4.2.5. Ensaio de Dureza

Como é um ensaio de fácil execução, foi realizado para se ter uma idéia da homogeneidade ou não do material esferoidizado.

#### 4.3 - Análise Química

A análise química foi executada por espectrometria.

Buscou-se analisar também alguns elementos não especificados por norma.

## 5. RESULTADOS

Os resultados da análise metalográfica e ensaios mecânicos, são apresentados de uma maneira ordenada dentro de cada um dos componentes. Os próprios resultados preliminares, basicamente análise metalográfica, conduziram a sequência necessária para caracterizar globalmente o componente.

Desta forma, por exemplo, a constatação de grafitização severa na zona afetada pelo calor (ZAC) da solda da linha de topo isoladamente, por si só, já condenaria o componente. Esta evidência metalográfica foi confirmada pelo ensaio de dobramento que condena a região junto a solda. No entanto, como o problema mais sério é localizado na ZAC, a atenção foi concentrada na análise do metal de base que apresentava grafita com distribuição randômica. Assim, a análise metalográfica desta região foi seguida por ensaios de tração, impacto e de dureza visando caracterizar o material para, inclusive, um eventual reaproveitamento (refazendo os cordões de solda ou colocando reforços na região) ou reclassificando a tubulação para uma aplicação de operação menos severa.

### 5.1. Linha de Topo do Reator

#### 5.1.1. Análise Micrográfica

A amostra analisada mostrou grafitização extremamente severa (grau G) localizada na zona afetada pelo calor (ZAC) e randômica no metal de base. A cementita remanescente apresentava-se totalmente esferoidizada, podendo ser classificada como no estágio F (figura 5.1).

Na figura 5.2 podemos ver em detalhe a grafita no material de base.

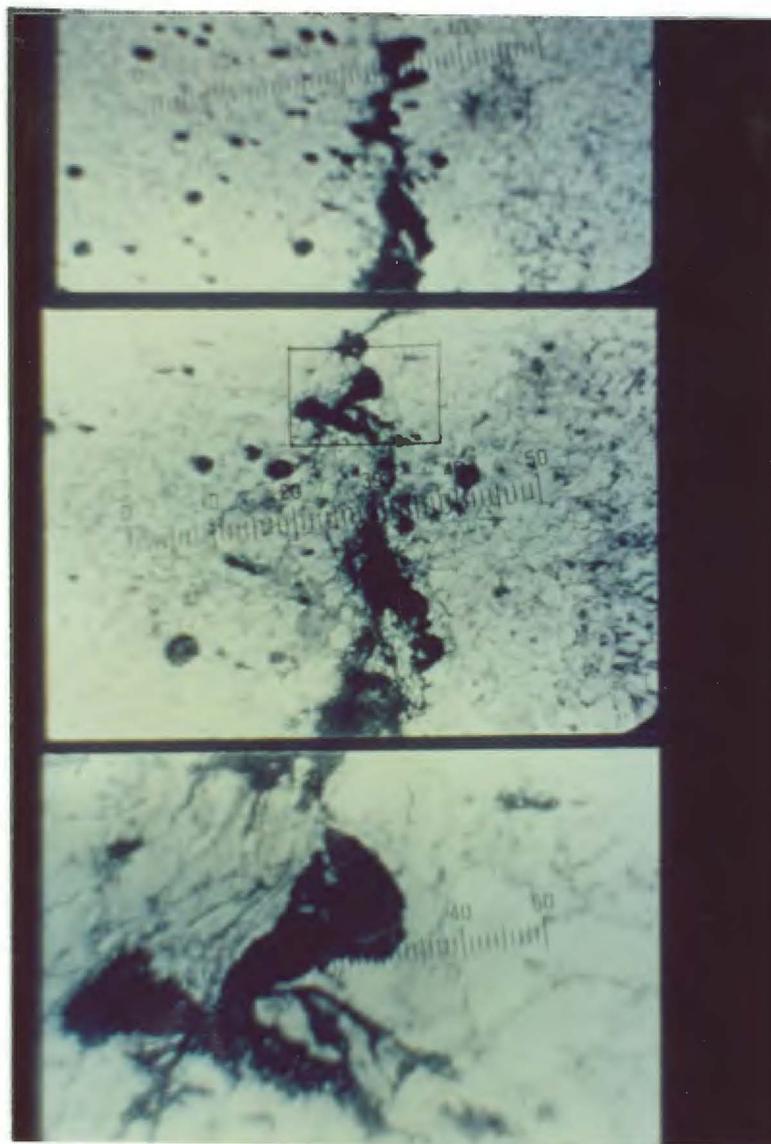


Figura 5.1. Aço carbono ASTM A515 Gr.55 após 86.000 h a cerca de 500°C. Grafitação extremamente severa segregada na ZAC (Grau G).

Nital

50x 100x 500x

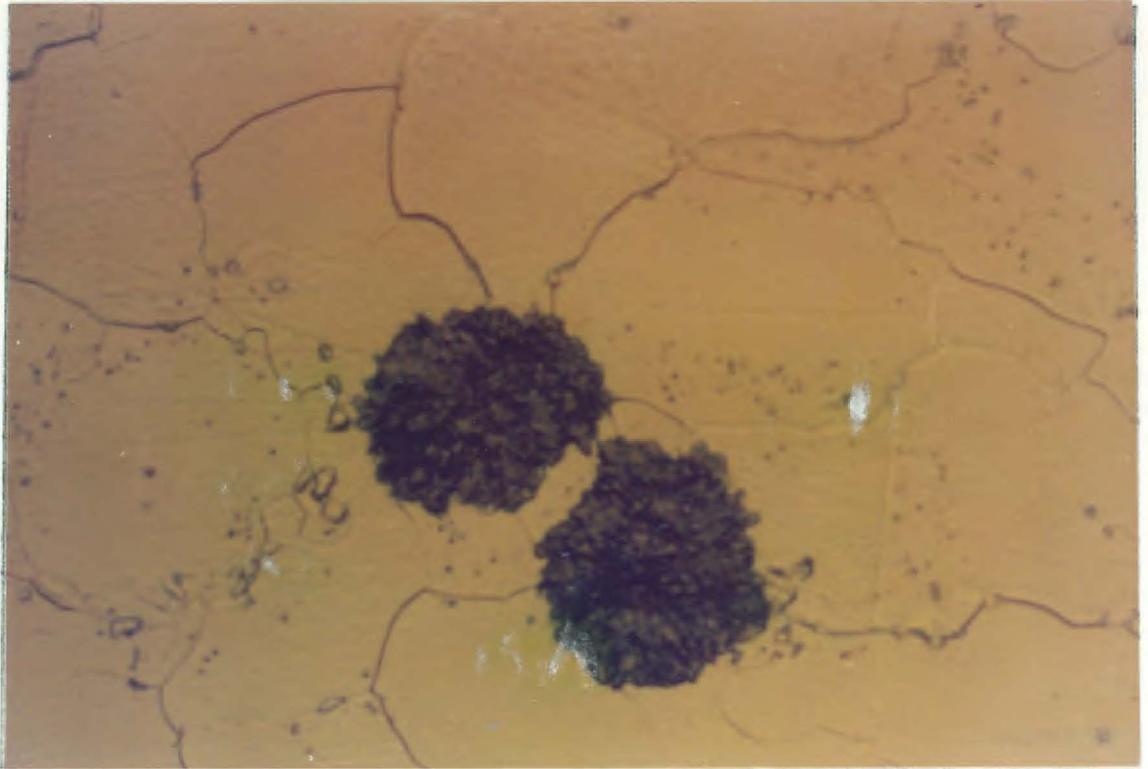


Figura 5.2. Aço carbono ASTM A515 Gr. 55 com 86.000 h de operação a cerca de 500<sup>o</sup>C. Presença de grafita em uma matriz totalmente ferrítica.  
Nital 1.000x

### 5.1.2. Ensaio de Tração

Foram ensaiados 3 corpos de prova conforme a Norma ASTM A370. Os corpos de prova foram retirados do metal de base visando verificar se o mesmo ainda poderia ser utilizado, isto é, se ainda atendia as especificações da Norma original.

Os resultados são apresentados na tabela 5.1 bem como os valores especificados pela Norma para possibilitar a comparação.

TABELA 5.1 - Resultados do ensaio de tração para o aço ASTM A515 Gr. 55 da linha de topo.

	LIMITE DE RESISTÊNCIA		LIMITE DE ESCOAMENTO		ALONGAMENTO EM 50mm %
	MPa	Kgf/mm <sup>2</sup>	MPa	Kgf/mm <sup>2</sup>	
Norma ASTM A 515 Gr.55	380-515	38,7-52,5	205 (mín)	20,9	27
CHAPA 1	361	36,8	249	25,4	35,4
CHAPA 2	369	37,6	244	24,9	41,6
CHAPA 3	378	38,5	-	-	39,2

Observação: O CP3 não teve limite de escoamento definido.

### 5.1.3. Ensaio de Dobramento para Grafitação

Os dois corpos de prova retirados da linha de topo do reator mostraram o aparecimento de trincas em ângulo menores do que 15° confirmando a grafitação como sendo extremamente severa nesta região (figuras 5.3 e 5.4). Observa-se que a fratura ocorreu no local de alinhamento da grafita, comprovando a baixa ductilidade desta região.



Figura 5.3. Linha de topo do reator - aparecimento de trinca com ângulo de dobramento menor do que  $15^{\circ}$ .



Figura 5.4. Vista do corpo de prova da linha de topo do reator após rompimento no ensaio de dobramento para grafitização.

#### 5.1.4. Ensaio de Impacto Charpy

De uma amostra foram realizados 3 corpos de prova para o ensaio. Os resultados encontram-se na Tabela 5.2.

TABELA 5.2. Resultados do ensaio de impacto Charpy - para o material da linha de topo.

AMOSTRA	VALOR (J)	MÉDIA (J)
1	174,4 79,4 168,6	140,8

#### 5.1.5. Ensaio de Dureza

Foi medida dureza pelo método Brinell (HB). Os resultados encontram-se na Tabela 5.3.

TABELA 5.3. Dureza do material da linha de topo.

AMOSTRA	DUREZA (HB)
ZTA com grafitização extremamente severa.	106 a 126
Metal base com grafitização randômica	95 a 97

## 5.2. Reator

Durante uma parada para manutenção foram retiradas amostras para avaliar o estado do material devido ao seu tempo de operação.

As amostras foram removidas com cordões de solda longitudinais e circunferenciais, abrangendo três diferentes chapas em cada uma.

A partir destas amostras foram confeccionados vários corpos de prova para avaliação do reator por:

- análise micrográfica
- análise química
- ensaio de tração
- ensaio de dobramento da face da solda
- ensaio de dobramento para grafitização
- ensaio de impacto Charpy
- ensaio de dureza.

### 5.2.1. Análise Micrográfica

A análise micrográfica revelou um metal base com acentuada quantidade de inclusões de silicato e sulfeto de manganês. Este nível alto de inclusões não compromete as propriedades mecânicas, conforme constatado posteriormente nos ensaios mecânicos. Ainda na análise sem ataque não foi constatado nenhum tipo de grafitização, seja randômica ou segregada, nos corpos de prova. Quando atacados com Nital + Picral (reagente mais adequado para revelar estruturas finas), a estrutura revelada foi de uma matriz de ferrita com a cementita totalmente esferoidizada, mas mantendo ainda o contorno original dos nódulos perlíticos, caracterizando o reator no estágio D da esferoidização (figura 5.5).

Houve uma preocupação inicial quanto a quantidade de carbonetos precipitados nos contornos de grão e de difícil visualização pelo ataque convencional (Nital + Picral), uma vez que, se a quantidade fosse significativa poderia fragilizar o material. Recorreu-se então a técnica de metalografia colorida, visando detectar os carbonetos dos contornos de grãos. As amostras foram atacadas com o reagente KLEMM I (que colore a ferrita, porém não ataca os carbonetos) e verificou-se que as quantidades de carbonetos não são significativas para fragilizar o material. Se por um lado existe uma maior incidência de carbonetos junto aos contornos de grão, os mesmos não chegam a formar uma rede contínua que afetaria a tenacidade do material. (figura 5.6). Este fato foi posteriormente confirmado com os testes de impacto.

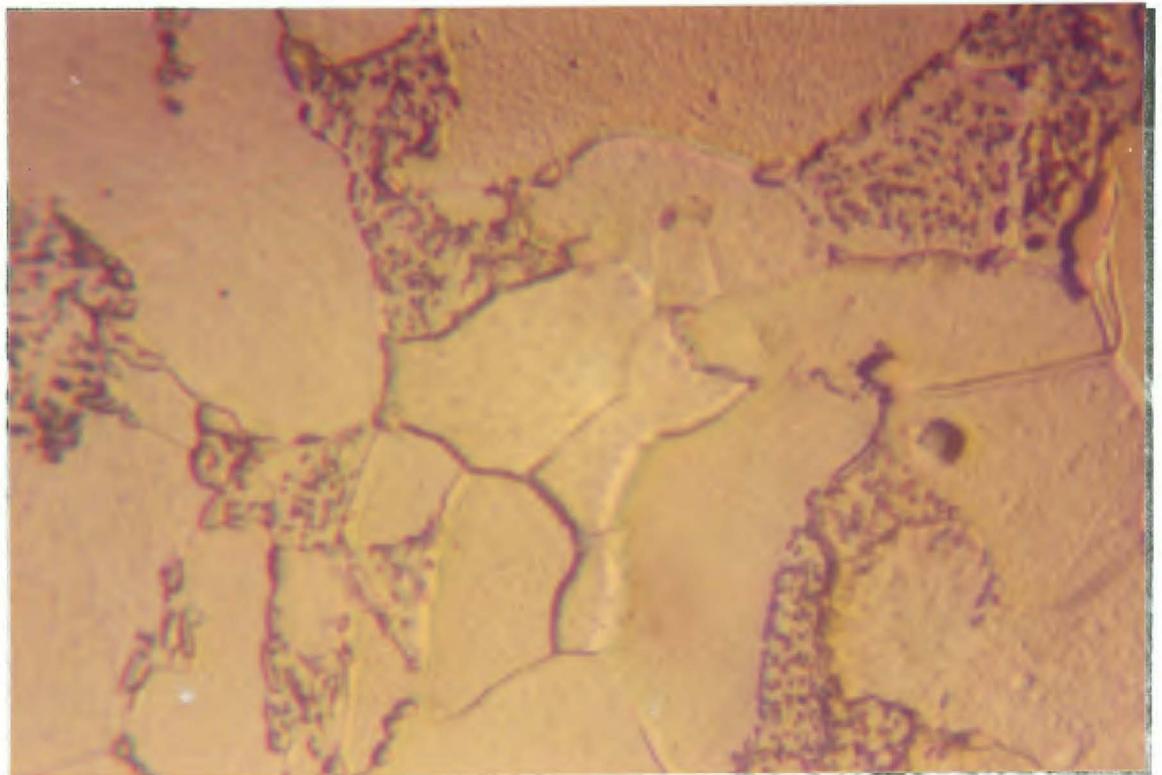


Figura 5.5. Aço ASTM A515 Gr. 55 com 160.000 h de operação à 490°C. Observa-se a esferoidização dos carbonetos, caracterizando o estágio D da esferoidização.  
Nital + Picral 2.000x

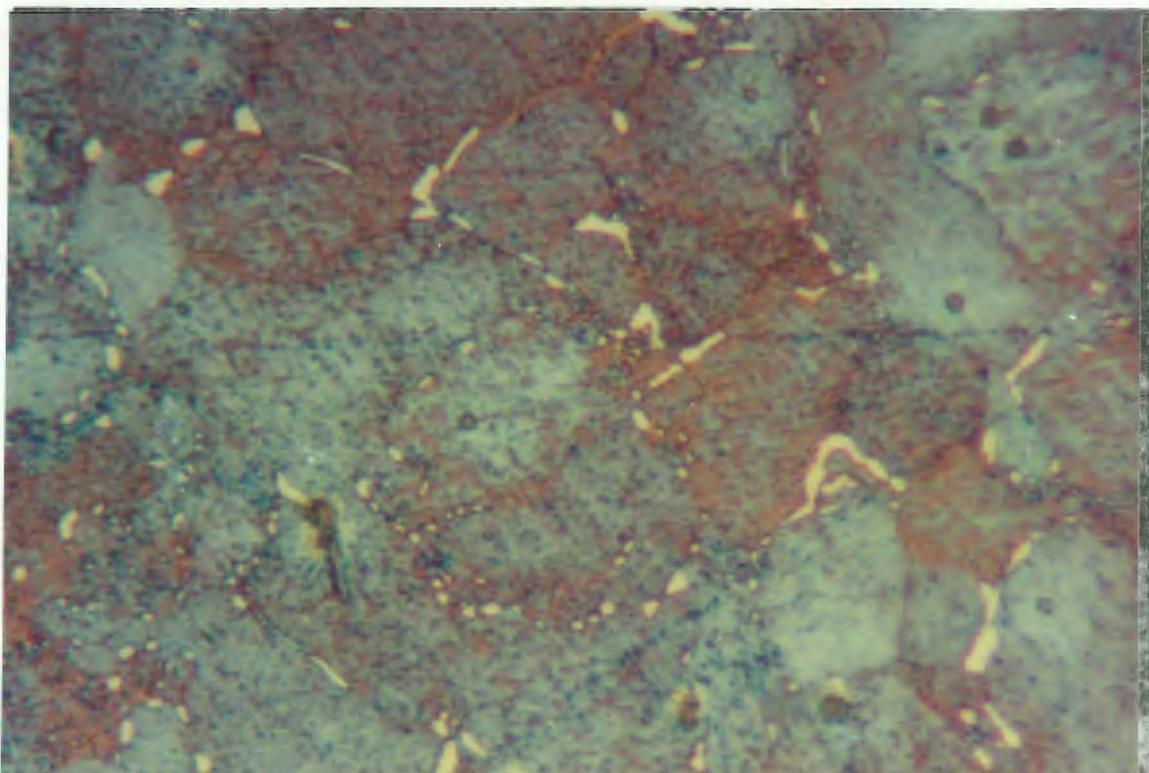


Figura 5.6. Mesmo material da foto anterior, porém superatacada para mostrar melhor os carbonetos nos contornos de grão.

KLEMM I

1.650x

### 5.2.2. Análise Química

A análise química das 6 chapas do reator foi executada por espectrometria. Os dados das chapas originais foram tirados dos certificados de análise fornecidos pela THYSSEN-ROHRENWERKE AG quando do fornecimento das mesmas. Os resultados estão listados na tabela 5.4.

TABELA 5.4. Análise química das chapas do reator.

	C %	Mn %	Si %	P %	S %	Al %	N ppm	Ti %	Cr %	Ni %	Mo %
ASTM A 515 Gr. 55	0,20 máx.	0,98 máx.	0,13- 0,45	0,035 máx.	0,04 máx.	--	--	--	--	--	--
CHAPA 1	0,134	0,779	0,191	0,013	0,028	0,043	136	0,002	0,062	0,062	0,016
CHAPA 2	0,132	0,787	0,222	0,010	0,026	0,037	148	0,002	0,059	0,052	0,013
CHAPA 3	0,137	0,779	0,190	0,014	0,031	0,039	129	0,002	0,058	0,052	0,013
CHAPA 4	0,125	0,776	0,223	0,010	0,020	0,038	147	0,002	0,058	0,051	0,013
CHAPA 5	0,144	0,785	0,182	0,014	0,031	0,041	140	0,002	0,063	0,062	0,015
CHAPA 6	0,130	0,774	0,171	0,014	0,023	0,037	131	0,002	0,063	0,062	0,014
THYSSEN Corrida 1	0,12	0,73	0,23	0,012	0,017	--	--	--	--	--	--
THYSSEN Corrida 2	0,14	0,75	0,21	0,012	0,020	--	--	--	--	--	--

Como pode-se constatar, as chapas encontram-se dentro dos valores certificados de fornecimento. Cabe salientar a presença de Al, N, Ti, Cr, Ni e Mo, elementos estes não especificados por norma, mas presentes no material.

### 5.2.3. Ensaio de Tração

Os ensaios de tração foram realizados segundo a Norma ASTM A370 e estão descritos na Tabela 5.5.

TABELA 5.5. Resultados do ensaio de tração das chapas do reator.

	LIMITE DE RESIS- TÊNCIA		LIMITE DE ESCOA- MENTO (mín.)		ALONGAMENTO EM 2" %
	MPa	Kgf/mm <sup>2</sup>	MPa	Kgf/mm <sup>2</sup>	
Norma ASTM A 515 Gr. 55	380-515	38,7-52,5	205	20,9	27
CHAPA 3	414 407	42,22 41,50	278 278,5	28,35 28,39	46,18 (1)
CHAPA 4	402,5	41,03	261,3	26,64	43,94
THYSSEN (2)	432,6	44,10	282,5	28,8	28,0

(1) Não foi possível obter o valor do alongamento.

(2) Valores médios das diversas chapas fornecidas.

O nível de esferoidização do material não comprometeu significativamente as propriedades mecânicas em relação as chapas originais tendo, inclusive, aumentado o alongamento do material.

#### 5.2.4. Ensaio de Dobramento da Face da Solda

Foi realizado em um corpo de prova removido das chapas 1 e 2 ensaio de dobramento da face da solda segundo ASME seção IX, o qual apresentou um dobramento a 180° sem ruptura.

#### 5.2.5. Ensaio de Dobramento para Grafitização

Os testes de dobramento do material com corpo de prova de 3,2 mm (1/8") juntamente com a micrografia, dão uma idéia mais precisa do estado do equipamento.

Como era de se esperar os corpos de prova apresentaram um dobramento de 180° sem a ocorrência de trincas na ZTA ou em qualquer outro ponto.

### 5.2.6. Ensaio de Dobramento do Metal Base

Foi também realizado ensaio de dobramento do metal base e o corpo de prova apresentou um dobramento de 180° sem a ruptura.

### 5.2.7. Ensaio de Impacto Charpy

Com a análise micrográfica constatou-se uma precipitação de carbonetos em contornos de grão que, se excessiva, fragiliza o material podendo o mesmo sofrer uma ruptura frágil quando submetido a impactos ou choques térmicos. Com a finalidade de avaliar a resistência ao choque do material foram realizados ensaios de impacto Charpy (ASTM A 370 - método A) que levaram aos resultados descritos na Tabela 5.6. O critério de avaliação utilizado foi o descrito pelo ASME VIII - Div. 1 - 1986, UG-84, que estabelece o seguinte:

Limite de resistência		Energia absorvida mínima (J)
450 MPa	Média de 3 amostras	17,36
ou menos	mínimo p/1 amostra	13,55

TABELA 5.6. Resultados de Ensaio Charpy para o aço ASTM A515 Gr.55 do Reator.

AMOSTRA	VALOR (J)	MÉDIA (J)
1	174,4 79,4 168,6	140,8
2	128,4 130,3 170,5	143,1
3	121,5 131,3 174,4	142,4
4	178,4 187,2 148,0	171,2
5	114,7 202,9 191,1	169,6
6	202,9 96,0 72,5	123,8

Os valores de energia atingidos pelo material ultrapassaram, em muito, o mínimo especificado, fato este também comprovado por não ter nenhum dos corpos de prova rompido durante o ensaio.

#### 5.2.8. Ensaio de Dureza

O ensaio de dureza mostrou uma grande homogeneidade do material, fato este explicado por serem de corridas limitadas (duas) e submetidas, pelo mesmo período, à mesma temperatura de operação. A Tabela 5.7 ilustra os resultados obtidos.

TABELA 5.7. Medidas de dureza do material do reator.

AMOSTRA	DUREZA (HV-30 kg)
1	120
2	120
3	120
4	120
5	120
6	120
Chapa Nova	117

### 5.3. Nipple

#### 5.3.1. Análise Metalográfica

Na análise sem ataque foi constatada a presença de grafitização randômica leve (Grau B) no metal base. Após o ataque com nital observa-se uma estrutura bandeada de ferrita e perlita (figura 5.7). Com maior aumento pode ser destacado o coalescimento da cementita dentro da perlita (figuras 5.8 e 5.9) podendo ser classificado como estágio D de esferoidização.

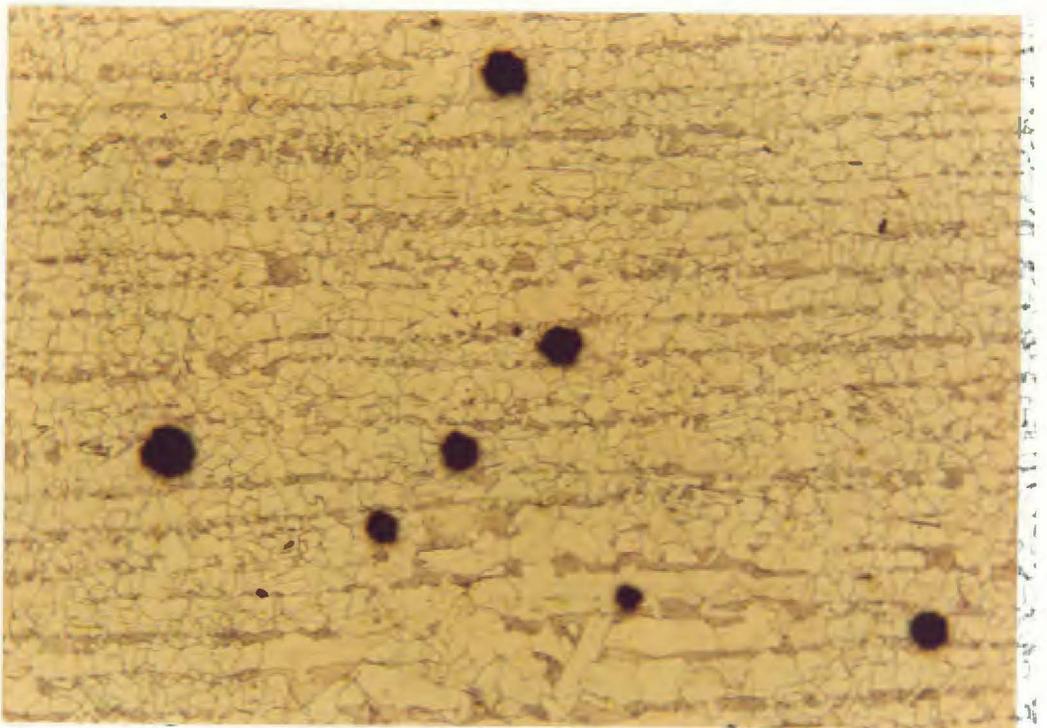


Figura 5.7. Aço carbono especificação ASTM A 106 Gr. B submetido por 36,000 h a 525°C. Grafitização randômica no metal base. Observa-se também a textura alinhada da matriz.  
Nital 70x

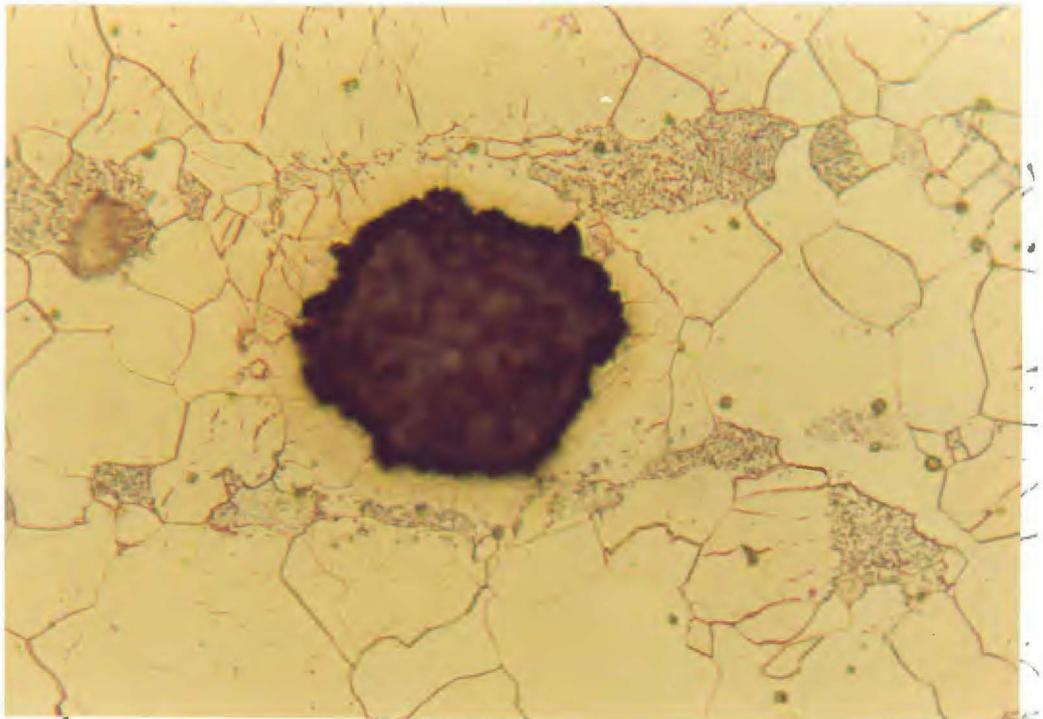


Figura 5.8. Detalhe da foto anterior, observando-se um nódulo de grafita e a estrutura esferoidizada da matriz, porém os carbonetos ainda agrupados nas colônias originais de perlita.  
Nital 550x.

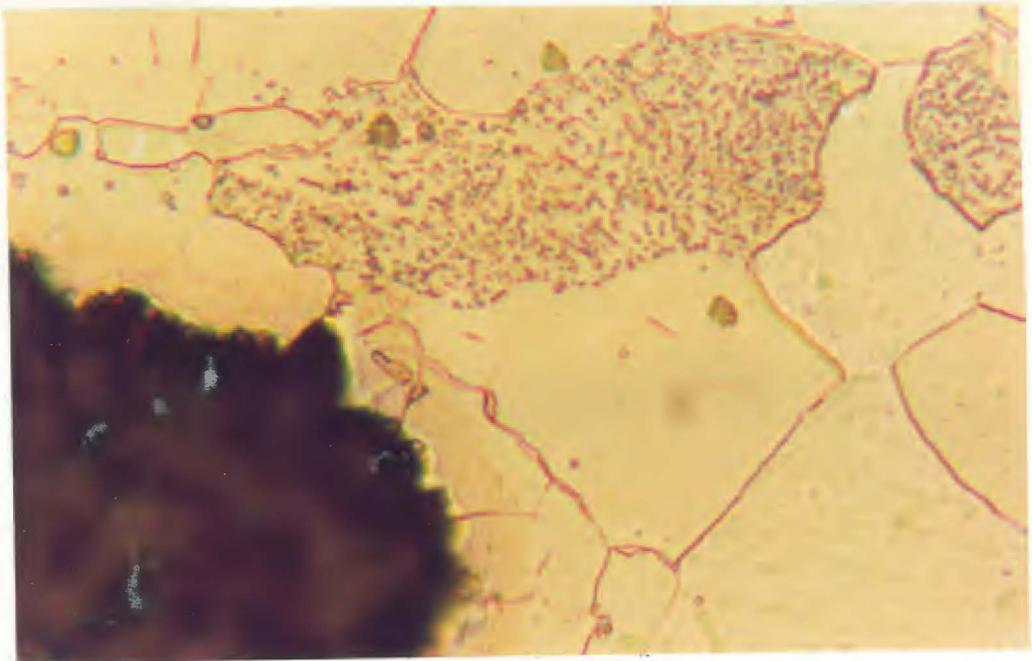


Figura 5.9. Detalhe da foto anterior mostrando o total coalescimento da perlita e a presença do nódulo de grafita junto à colônia de perlita.  
Nital 1.400x.

Após a análise sem ataque e com Nital, foi utilizado o reagente KLEMM I para destacar a eventual presença de carbonetos. Os carbonetos estão distribuídos no metal, principalmente nos contornos de grão, porém em pequena quantidade, sem formação de placas contínuas (figura 5.10).

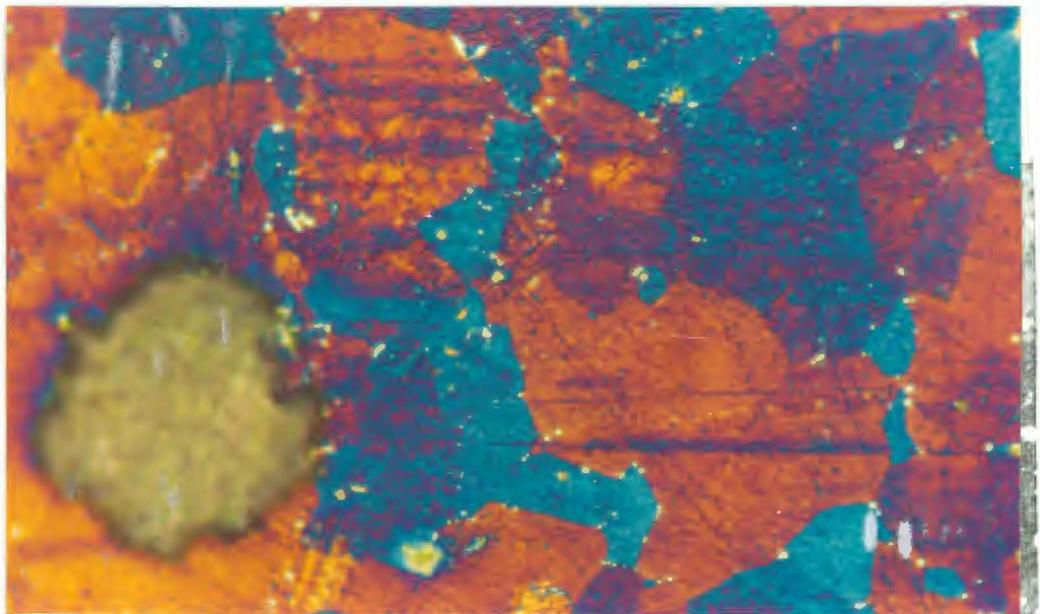


Figura 5.10. Aço carbono especificação ASTM A 106 Gr. B submetido a 525°C por 36.000 h. Observa-se a presença de carbonetos distribuídos ao longo do material, principalmente nos contornos de grão, porém sem formar placas contínuas.  
KLEMM I 550X

### 5.3.2. Análise Química

A análise química da amostra foi realizada por espectrometria. Os resultados estão na tabela 5.8. comparados ao especificado.

TABELA 5.8. Análise química da amostra do nipple.

ELEMENTO	NORMA ASTM A106 Gr.B	AMOSTRA
C	0,30 máx.	0,380
Mn	0,29 máx.	0,567
P	0,025 máx.	0,035
S	0,025 máx.	0,027
Si	0,10 mín.	0,300
Cr		0,021
Ni		0,013
Mo		0,009
Cu		0,005
Ta		0,010
Al		0,037

Podemos observar a presença de alumínio em quantidade bastante elevada. A bibliografia cita que teores acima de 0,016% propiciam a grafitização<sup>(6)</sup>. Adicionalmente como material está grafitizado a análise do carbono fica prejudicada pois pode indicar um valor maior do que o real.

### 5.3.3. Ensaio de Tração

Foram ensaiados dois corpos de prova conforme Norma ASTM A 370.

Os resultados estão apresentados na tabela 5.9, juntamente com os valores especificados por Norma para o aço A 106 Gr. B.

TABELA 5.9. Resultado do ensaio de tração para o material do nipple.

	LIMITE DE RESISTÊNCIA		LIMITE DE ESCOAMENTO (mín.)		ALONGAMENTO EM 2" %
	MPa	Kgf/mm <sup>2</sup>	MPa	Kgf/mm <sup>2</sup>	
Norma ASTM A 106 Gr.B	415 mín.	42,3 mín.	240 mín.	24,5 mín.	22
CHAPA 1	364	37,1	254	25,9	31,6
CHAPA 2	3655	37,2	259	26,4	37,5

A grafitização encontrada reduziu o limite de resistência abaixo do valor mínimo especificado por Norma, porém o limite de escoamento e o alongamento estão enquadrados.

#### 5.3.4. Ensaio de Dobramento para Grafitização

Foi realizado com três corpos de prova de 3,2 mm de espessura. Todos dobraram 180° sem o aparecimento de trincas.

#### 5.3.5. Ensaio de Impacto Charpy

O objetivo deste ensaio foi verificar a influência dos carbonetos recpitados nos contornos de grão. Foi utilizado a Norma ASTM A 370 - método A, cujos resultados encontram-se na tabela 5.10. Foi utilizado o critério de avaliação descrito pelo ASME VIII - Div. 1 - 1986 - UG-84, que estabelece o seguinte:

Limite de resistência

Energia absorvida  
mínima (J)

450 MPa ou menos	Média de 3 amostras mínimo p/1 amostra	17,36 13,55
---------------------	---	----------------

TABELA 5.10. Resultados do ensaio Charpy do material do Nipple.

CORPO DE PROVA	VALOR	MÉDIA
1	119,6	119,6
2	121,6	
3	117,7	
4	119,6	

Obs.: Os CP'S não romperam

Os valores de energia obtidos estão muito acima do critério estabelecido pelo Código ASME.

### 5.3.6. Ensaio de Dureza

Foi medida a dureza em três corpos de prova com os resultados apresentados na tabela 5.11.

TABELA 5.11. Resultados do ensaio de dureza no material do nipple.

CORPO DE PROVA	DUREZA BRINELL
1	113 HB
2	115 HB
3	111 HB

## 6. DISCUSSÃO

Inicialmente é apresentada uma discussão sobre o material de cada componente e, em seguida uma, discussão sobre as técnicas utilizadas.

### 6.1. Linha de Topo do Reator

Pela análise micrográfica da amostra foi possível distinguir duas situações distintas.

A grafitização extremamente severa (grau G) localizada na zona termicamente afetada pela solda foi comprovada pelo ensaio de dobramento para grafitização com o aparecimento de trincas em ângulo inferior a  $15^{\circ}$ . Mostrando com isso, também, a total perda de ductilidade nesta região.

O metal base apresentou apenas grafitização randômica grosseira (grau D) e esferoidização total da matriz (estágio F) suscitando a possibilidade de aproveitamento do material.

Para tanto, realizou-se ensaios de tração e de impacto Charpy no metal base. O resultado do ensaio de tração mostrou que o metal base apresentava limite de resistência inferior ao mínimo especificado, embora o limite de escoamento e o alongamento estivessem dentro do especificado. O ensaio de impacto Charpy apresentou valores de energia absorvida altos.

No caso específico, optou-se por substituição do componente uma vez que o limite de resistência apresentava-se abaixo do especificado pela Norma. A geometria simples, tubulação, facilita a rápida reposição do componente.

Porém, no caso de componentes complexos, de fabricação demorada, pode-se adotar soluções paliativas. Pode-se substituir as soldas ou reforçá-las mantendo o material base e com isso ganhando-se tempo para providenciar a compra e fabricação do componente para substituição. Outra alternativa possível é a

reutilização do metal base para serviços de menor responsabilidade. Todas estas alternativas visam a redução de custos dentro de critérios necessários de segurança quando nos defrontamos com este tipo de problema.

No caso em estudo, a zona termicamente afetada pela solda apresentou-se condenada tanto pelo estudo micrográfico quanto pelo ensaio de dobramento para grafitização. Este resultado confirma que o ensaio de dobramento para grafitização apresenta sensibilidade suficiente para apontar até problemas localizados em um componente.

## 6.2. Reator

O estudo do reator originou-se da preocupação quanto à grafitização devido ao tempo de operação grande (aproximadamente 160.000 h ou 18,3 anos) à temperatura de  $490^{\circ}\text{C}$ , ou seja, dentro das condições esperadas de grafitização. Porém, o que se observou foi apenas esferoidização no estágio D, sem a presença de grafita. Aproveitando o material retirado foi realizada uma análise criteriosa a fim de verificar se as propriedades mecânicas do material permitiriam sua continuidade em serviço.

Verificou-se pelos ensaios mecânicos que o material ainda atende a especificação, com o limite de resistência dentro da faixa esperada, o limite de escoamento se mantém praticamente inalterado, o alongamento aumentou sensivelmente, denotando uma boa ductilidade. A tenacidade mostrou-se adequada pelo ensaio de impacto Charpy.

Pode-se esperar que o material do reator não venha a grafitizar num período industrialmente importante pois toda a cementita encontra-se esferoidizada e a cementita esferoidal é a fase mais estável entre as formas de cementita.

Recomenda-se, no entanto, um acompanhamento do componente através de micrografias de campo para avaliar a evolução da esferoidização e uma nova investigação das propriedades mecânicas quando o acompanhamento micrográfico indicar a mudança de estágio de esferoidização para E ou F.

Além disso, uma extensão natural do presente estudo é determinar a influência da distribuição e da forma dos carbonetos dos contornos de grão na resistência à fluência do material.

### 6.3. Nipple

O nipple estudado foi instalado indevidamente num trecho de tubulação de vapor de alta pressão ( $115 \text{ Kgf/cm}^2$ ) e alta temperatura ( $525^\circ\text{C}$ ), onde a especificação é aço baixa liga com 2,25% Cr - 1% Mo.

A própria norma ASTM chama a atenção para a possibilidade de grafitização do aço carbono A 106 Gr. B em alta temperatura, mostrando que há experiência acumulada em relação a este material.

Na indústria do petróleo e petroquímica ocorre com uma certa frequência a troca de materiais na montagem de sistemas, ocasionando riscos de falhas inesperadas. Para evitar este tipo de ocorrência, lança-se mão de recursos como a identificação rápida de materiais através de soluções químicas adequadas ("teste por pontos") ou de equipamentos que utilizem radioisótopos de baixa atividade, como o Texas Nuclear<sup>TM</sup>.

A grafitização, neste caso, ocorreu em curto intervalo de tempo (36.000 h ou aproximadamente 4 anos), mostrando que a aplicação indevida de certos materiais pode levar a retirada de serviço prematura de componentes.

A grafitização detectada foi randômica no metal base, grau B. O limite de resistência estava abaixo do mínimo especificado, porém o limite de escoamento e o alongamento apresentavam-se dentro da faixa. A tenacidade estava elevada (altos valores de energia absorvida no ensaio Charpy). Porém não se recomenda este material nestas condições de solicitação severa devido aos baixos valores de tensão admissível nesta temperatura.

Considerando um tubo pressurizado a tensão circunferencial que tenta abrir o tubo, é calculada por:

$$\sigma_c = \frac{p.D}{2t} \quad (6.1)$$

onde p, pressão interna

D, diâmetro

t, espessura da parede.

Assim, a tensão a que o nipple está submetido é:

$$\sigma_c = \frac{p.D}{2t} = \frac{115 \text{ Kgf/cm}^2 \times 21,9 \text{ cm}}{2 \times 2,3 \text{ cm}} = 547,5 \text{ Kgf/cm}^2$$

Na temperatura de operação (525°C), a tensão admissível dada pelo código ASME Sec. VIII - Div. 1 é de 175,8 Kgf/cm<sup>2</sup>, ou seja, a tensão atuante é bem superior a admissível. O nipple fica revestido externamente por um isolante térmico, podendo falhar abruptamente antes de se detectar a sua deformação.

Caso venha a ocorrer uma falha no sistema deste nipple, além do risco pessoal envolvido, devido à alta pressão e temperatura, a produção da fábrica seria reduzida à metade.

#### 6.4. Comparação entre o aço do Reator e da Linha de Topo

Os componentes estudados permitem, ainda, uma análise interessante: comparar o mesmo aço (ASTM A 515 Gr.55) sujeito aos dois fenômenos de alteração da perlita: a esferoidização e a grafitização.

Os resultados apontam que a grafitização é a mais perigosa, que pode acarretar uma desclassificação do material. Já a esferoidização até pode ser tolerada e é considerada como normal, e até levada em conta no projeto, em materiais que vão operar por longos períodos de tempo a altas temperaturas.

Esta diferença pode ser explicada pelo fato do aço do reator, material importado, apresentar elementos estabilizadores de cementita, embora em baixos teores, e provavelmente, ter sido acalmado com silício.

#### 6.5. Discussão das Técnicas Experimentais

O reagente KLEMM I mostrou-se adequado para a visualização da forma e distribuição dos carbonetos, conforme se observa nas figuras 5.6 e 5.10.

O polimento com diamante permite diferenciar os nódulos de grafita de um eventual arrancamento no material, desde que com velocidade adequada. Permite ainda uma perfeita visualização da perlita, ferrita e dos nódulos de grafita. A microscopia ótica mostrou-se suficiente para classificar os estágios de esferoidização e os graus de grafitização.

O ensaio de impacto Charpy nas amostras esferoidizadas não foi significativo pois os corpos de prova não chegaram a romper, mas confirmou o grande aumento de ductilidade. Já os corpos de prova das amostras com grafitização randômica grosseira (grau D) romperam no ensaio apesar de apresentarem valores altos

de energia. Os corpos de prova com grafitização randômica leve (grau B) também não chegaram a romper.

O ensaio de tração das amostras esferoidizadas mostrou propriedades dentro das especificações da Norma ASTM, com limite de resistência de apenas 6% em média abaixo dos valores do material original, o limite de escoamento apresentou-se praticamente inalterado e o alongamento observado foi significativamente maior (em média 60% mais alto).

Nos corpos de prova com grafitização o limite de resistência está um pouco abaixo do mínimo especificado pela Norma e o limite de escoamento e o alongamento dentro da faixa.

O ensaio de dobramento com corpo de prova de 3,2mm (1/8") mostrou-se extremamente prático na classificação de materiais grafitizados. Trata-se de um ensaio barato, simples de realizar, rápido e com um critério estabelecido de classificação do grau de grafitização (tabela 2.1).

Admitimos que a estrutura totalmente esferoidizada não caracteriza a deterioração do material e que após o coalescimento total da perlita o aço não venha a grafitizar num período de tempo industrialmente importante. Isto devido a maior estabilidade dos carbonetos esferoidais em relação a todas as outras formas.

No componente que apresentou apenas esferoidização foi constatada uma pequena queda no limite de resistência e aumento na ductilidade e tenacidade sem alteração significativa do limite de escoamento.

Isto pode ser explicado pela seguinte linha de raciocínio: o limite de escoamento será ditado pela quantidade de ferrita livre (pró-eutetóide) que, para o grau de esferoidização apresentado pelo aço do componente, permaneceu inalterada.

Assim, como a cementita coalescida guardava ainda a

posição da perlita original, a quantidade de ferrita livre que virá a ditar o limite de escoamento permanece inalterada. Já o limite de resistência apresenta uma pequena queda porque onde tínhamos colônias perlíticas (em que as lamelas de cementita reforçavam as de ferrita) passamos a ter um agregado de esferóides de cementita em uma matriz ferrítica com um baixo nível de interação (figuras 6.1 e 6.2).

Ainda, por esta linha de raciocínio, a ductilidade geral do aço será aumentada significativamente pois, na realidade, estaremos aumentando a quantidade de ferrita disponível para ser deformada plasticamente já que os esferóides de cementita praticamente não restringem a livre deformação da ferrita.

Também a tenacidade, avaliada pelo ensaio de impacto Charpy, será aumentada pois passa-se a trabalhar com um material com uma ductilidade muito maior e praticamente com o mesmo nível de resistência mecânica.

Já o nipple, componente que apresentou o aço com grafitização leve na região do metal de base, passou a apresentar um material com limite de resistência inferior ao especificado pela norma embora apresentasse ainda uma ductilidade muito boa.

Para esta situação passamos a apresentar uma matriz metálica, no caso um aço parcialmente esferoidizado, impregnado de defeitos. Isto é, a grafita em relação a matriz metálica apresenta uma dureza e resistência mecânica tendendo a zero, desprezível em comparação ao aço e, para fins práticos, pode ser considerada como poros no material.

Assim, parte do carbono deixa de existir na forma de lamelas de carbonetos reforçando a ferrita na perlita, para atuar como vazios na matriz metálica. Já a ductilidade até pode aumentar em comparação com a situação original uma vez que deixando de existir a cementita na forma de lamelas reforçando a

ferrita esta pode deformar sem maiores restrições (figura 6.3).

Fica arriscada uma conclusão sobre o resultado em termos de tenacidade. Se por um lado a grafita não ajuda em nada na resistência do material, a sua morfologia (glóbulos esparsos na matriz metálica) não acarreta maiores problemas. Fica evidente, no entanto, que para situações em que se tenha grafita alinhada ou segregada a tenacidade deverá cair drasticamente.

Desta forma, se tivermos um componente com esferoidização pouco severa e sem carbonetos alinhados em contornos de grão poderemos operar com o componente sem maiores problemas.

Já a grafitização apresenta-se como uma condição de maior risco. Até pode ser aceita se for de forma randômica em um estágio que não comprometa o limite de resistência do aço.

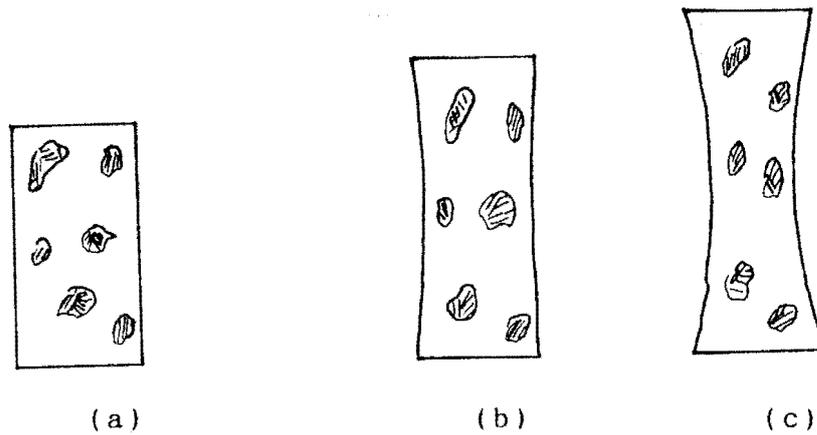


Figura 6.1. Material que não operou. Estrutura formada de ferrita e perlita. a) sem carga. b) deformação após o limite de escoamento. O limite de escoamento é ditado praticamente pela quantidade de ferrita pró-eutetóide. As colônias perlíticas se mantêm praticamente sem deformação c) próximo ao limite de resistência. Ainda tem a resistência à deformação pela perlita.

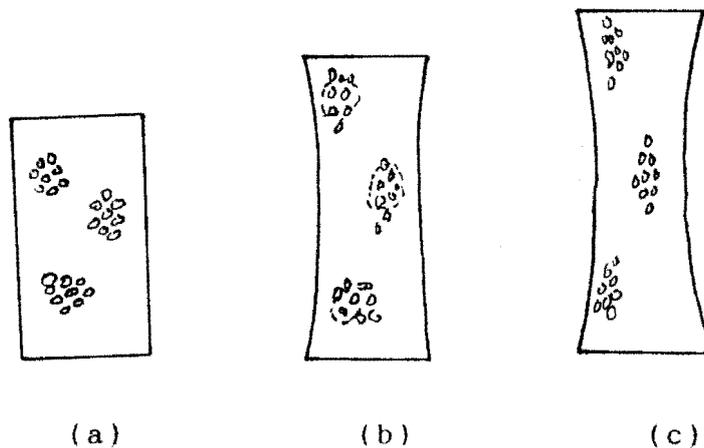


Figura 6.2. Material esferoidizado. Ferrita e cementita coalescida. a) sem carga. b) deformação após o limite de escoamento. O limite de escoamento tende a diminuir pois temos um aumento efetivo de ferrita livre (equivalente a diminuição do teor de carbono). c) queda mais acentuada do limite de resistência pois já não há o reforço das lamelas de cementita da perlita original.

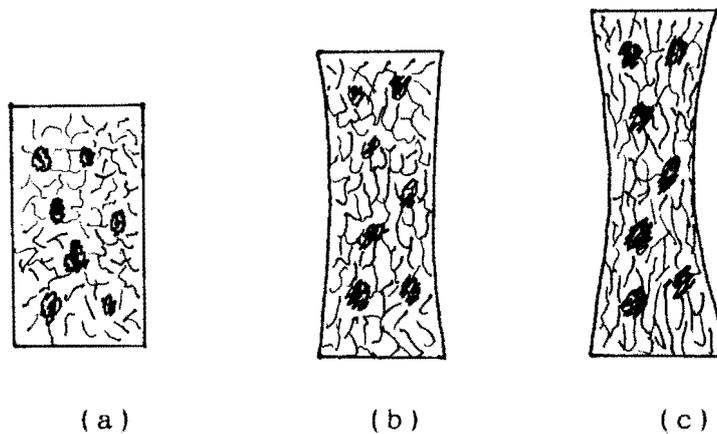


Figura 6.3. Material grafitizado formado por ferrita e nódulos de grafita. a) sem carga, b) carregamento após o limite de escoamento. Tende a ocorrer uma queda mais acentuada do limite de escoamento pois além de ter um aumento relativo de ferrita os nódulos de grafita funcionam como porosidade. c) queda bastante acentuada do limite de resistência. A presença de grafita equivale a um material previamente com vazios.

## 7. CONCLUSÕES

1. A análise com microscopia ótica mostrou-se adequada para a caracterização de componentes esferoidizados e grafitizados.
2. O reagente KLEMM I possibilita visualizar a forma e distribuição de carbonetos em aços submetidos a altas temperaturas.
3. Os ensaios mecânicos tradicionais são importantes para completar a análise no sentido de liberação e reaproveitamento parcial ou total de componentes esferoidizados ou grafitizados.
4. O ensaio de dobramento com corpo de prova de 3,2 mm é simples e prático na complementação da análise de componentes grafitizados, principalmente quando há concentração de grafita na zona afetada pela solda.
5. O ensaio de dobramento para grafitização aponta, com facilidade, a presença de grafitização severa mesma que esta se encontre em uma faixa bem localizada.
6. A presença de carbonetos esferoidais não deve ser tomada como evidência de deterioração.
7. A grafitização é um problema mais sério pois apresenta mais risco. Até pode ser aceita se distribuída randômicamente no metal base, em seus estágios iniciais, desde que não comprometa o limite de resistência do aço.
8. A precipitação de carbonetos em contornos de grão, que pode acompanhar a esferoidização, não implica em sacrifício da tenacidade pois os mesmos não se apresentaram em rede contínua.

## 8. SUGESTÕES

Para melhor acompanhar a operação de componentes na faixa de temperatura onde a grafitização é possível, sugere-se que sejam instalados corpos de prova do mesmo material do componente para análise periódica.

Além disso, é importante um levantamento de temperatura efetiva a que o componente está submetido em serviço.

Deve-se registrar a estrutura do material antes de operar, bem como propriedades mecânicas e teores de N, Al, Cr, Ti e Mo, pelo menos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] COTTRELL, A. H., Introdução à Metalurgia. Tradução de M. A. Fortes e J. P. Botas com Prefácio de A. H. Cottrell - 2<sup>a</sup> ed. - Fundação Calouste Guebenkian, Lisboa, 1982.
- [2] METALS HANDBOOK - ASM Properties and Selection: Irons, Steels, and High - Performance Alloys, Vol. 1, 10<sup>th</sup> Edition - Ohio, USA - March, 1990.
- [3] IBARRA, S., On Site Metallurgical Evaluation of an FCCU Reactor, in Evaluation of Materials in Process Equipment after Long Term Service in the Petroleum Industry, ASME, MPC-12, 3-7 Fevereiro, Louisiana, 1980.
- [4] METALS HANDBOOK - ASM, Failure Analysis and Prevention; - Ohio, USA - Vol. 11, 9<sup>th</sup> Edition, 1988.
- [5] FIORENTINO, R. J.; HALL, A. M. and JACKSON, J. H., Effect of Certain Elements on The Graphitization of Steel. Columbus, Ohio, transactions of The ASME, October, 1954.
- [6] BRESSAN, E., Grafitação na Linha de Topo do Reator da Unidade de Craqueamento Catalítico Fluidizado da Refinaria Alberto Pasqualini, in B. Téc. PETROBRÁS, Rio de Janeiro, V. 29 (3), jul./set. 1986.
- [7] MELLO, T. L. e CASCAES, R. S., Avaliação da Integridade de Equipamentos de Aço Carbono que Operam em Altas Temperaturas, in 77<sup>a</sup> Reunión a Nível de Expertos - ARPEL - Rio de Janeiro, junho, 1991.
- [8] THIELSCH, H., Defects and Failures in Pressure Vessels and Piping. Reinhold Publishing, 1965.
- [9] COUTINHO, T. A., Esferoidização e Grafitação de Aços. UFRGS, ESCOLA DE ENGENHARIA, DEPARTAMENTO DE METALURGIA. Porto Alegre, RS, dez. 1989.
- [10] WILSON, J. G., Graphitization of Steel in Petroleum Refining Equipment. New York, 1955.
- [11] CREAMER, E. L. Metallurgical Condition of Several Carbon Steels After Long-Term, Elevated Temperature Exposure, in Evaluation of Materials in Process Equipment after Long term Service in the Petroleum Industry, ASME, MPC-12, 3-7 Fevereiro, Louisiana, 1980.

- [12] TOFT, L. H. and MARSDEN, R. A. Structure and Properties of 1% Cr - 0,5% Mo Steel after Service in CEGB - Power Stations in "Structural processes in Creep", I.S.I. London 3 and 4 May 1961.
- [13] COUTINHO, T. A. Estágios de Esferoidização da Cementita. UFRGS. ESCOLA DE ENGENHARIA. DEPARTAMENTO DE METALURGIA. Porto Alegre, RS, dez. 1989.
- [14] REED-HILL, R. E. Physical Metallurgy Principles - Second Edition - University Series in Basic Engineering - PWS - KENT Publishing - Boston - 1973.
- [15] ELLIS, F. V. and BYNUM, J. E. Evaluation of carbon Steel Removed From Petrochemical Reactor Vessel After 134.800 Hours of Service, in Seminário Internacional Sobre Integridade de Equipamentos que operam em Altas Temperaturas - SIAT October 25-27, 1989, Nova Friburgo, RJ, Brasil.
- [16] CASCAES, R. S., Técnicas Metalográficas Utilizadas na Avaliação do Reator da UFCC da Refinaria Alberto Pasqualini, in 2<sup>o</sup> Seminário Latino Americano de Inspeção de Equipamentos e 18<sup>o</sup> Seminário Brasileiro de Inspeção de Equipamentos, Rio de Janeiro, junho de 1991.
- [17] METALS HANDBOOK - ASM Vol. 9, Metallography and Microstructures, 9<sup>th</sup> Edition, Ohio, USA, 1985.

## BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

- [ 1] 1991 Annual Book of ASTM Standards - Vol. 01.04 Steel - Structural, Reinforcing, Pressure Vessel, Railuvay.
- [ 2] SILVA TELLES, P. C., Materiais para Equipamentos de Processo Interciência - 2<sup>a</sup> ed., Rio de Janeiro, 1979.
- [ 3] 1991 Annual Book of ASTM Standards - Vol. 01.01 Steel - Piping, Tubing, Fittings.
- [ 4] FONTANA, M. G., and GREENE, N. D., Corrosion Engineering - Second Edition - McGraw - Hill Series in Materials Science and Engineering - 1978.
- [ 5] 1992 Annual Book of ASTM Standards Vol. 03.01 Metals - Mechanical Testing; Elevated and Low-Temperature Tests; Metallography.
- [ 6] COUTINHO, T. A., Exame Metalográfico de Chapa Cerossa de Aço Baixo Carbono Cladeado, UFRGS - Porto Alegre - RS, nov. 1989.
- [ 7] VISWANATHAN, R., Damage Mechanisms and Life Assessment of High - temeperature Components - ASM International<sup>2</sup>, Ohio, USA, 1989.
- [ 8] PETROBRÁS - REGAP - SEIEQ - Grafitização no SECRA I da REGAP, Betim, MG, s/data.
- [ 9] CARRUTHERS, R. B. and DAY, R. V. The Spheroidisation of Some Ferritic Superheaters Steels. Job No 603/00/49. August, 1968.
- [ 10] ASME BOILER AND PRESSURE VESSEL CODE, Section VIII - Rules for Construction of Pressure Vessels. Division 1, 1986 Edition. The American Society of Mechanical Engineers, New York, N.Y.
- [ 11] LE MAY, I., Fundamentals of Damage Accumulation at High Temperatures, in Seminário Internacional Sobre Integridade de Equipamentos que Operam em Altas Temperaturas - SIAT, October 25-27, 1989, Nova Friburgo, RJ, Brasil.