

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Escola de Engenharia

Departamento de Metalurgia

Análise da Presença de Fase Sigma em
um Vaso de Pressão de Aço Inox
Austenítico ASTM A240 TP304

Rlane Roldo

1449/88-0

Porto Alegre, dezembro de 1994

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE METALURGIA

ANÁLISE DA PRESENÇA DE FASE SIGMA EM UM
VASO DE PRESSÃO DE AÇO INOX AUSTENÍTICO ASTM A240 TP304

Liane Roldo
1449/88-0

Orientador: Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker

Porto Alegre, dezembro de 1994.

PROLOGO

Este livro é dedicado a todos os que se interessam por conhecer a história do Brasil e a vida dos seus habitantes.

Ao longo da história, o Brasil passou por muitas mudanças e hoje é um país muito diferente do que era antigamente.

Este livro foi escrito com o intuito de ajudar a entender a história do Brasil e a vida dos seus habitantes.

A minha mãe Lilia,
por todo seu carinho e empenho.

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. TELMO ROBERTO STROHAECKER pelo acompanhamento à realização deste trabalho de conclusão de curso.
- Ao Técnico de Inspeção RONÉSIO DA SILVA CASCAES pelas discussões sobre o tema abordado e pelo constante apoio técnico.
- A PETROBRÁS, em especial aos colegas do Setor de Inspeção de Equipamentos da Refinaria Alberto Pasqualini - RS, que colaboraram e permitiram a realização deste trabalho.

SUMARIO

1. INTRODUÇÃO	6
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
2.1 A Carbonetação	7
2.2 A Fase Sigma	7
2.2.1 Mecanismos de Precipitação da Fase Sigma	9
2.2.1.1 Nucleação da Fase Sigma em Aços Austeníticos 18Cr-8Ni e 18Cr-12Ni	12
2.2.2 Cinética da Precipitação da Fase Sigma	13
2.2.3 Efeitos da Precipitação em Metais de Solda Austeníticos	14
3. APRESENTAÇÃO DO EQUIPAMENTO	17
3.1 Componentes do Vaso 303	17
3.2 Dados Técnicos ⁽⁵⁾	17
3.3 Histórico das Inspeções ⁽⁵⁾	17
4. MATERIAIS ESTUDADOS	22
5. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	22
5.1 Metalografia	22
5.2 Ensaio Mecânicos	23
5.2.1 Ensaio de Tração	23
5.2.2 Ensaio de Dobramento para Fase Sigma	24
5.2.3 Ensaio de Impacto	24
5.2.4 Ensaio de Dureza	24
5.3 Análise Química	24
6. RESULTADOS	25
6.1 Análise Metalográfica	25
6.1.1 Análise Metalográfica da Amostra 1 (sem refratário) ...	25
6.1.2 Análise Metalográfica da Amostra 2 (com refratário) ...	27
6.1.3 Análise Metalográfica da Amostra 3	29

6.2 Ensaio Mecânicos	31
6.2.1 Ensaio de Tração	31
6.2.2 Ensaio de Dobramento	32
6.2.3 Ensaio de Impacto	33
6.2.4 Ensaio de Dureza	33
6.3 Análise Química	34
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS	35
8. CONCLUSÕES	36
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	37

1. INTRODUÇÃO

Com o aumento da população e do consumo de um modo geral, praticamente todos os setores da economia necessitam investir em novas tecnologias e no aprimoramento das existentes. O setor petrolífero com não poderia deixar de ser, vem dando muitos exemplos no desenvolvimento de tecnologias de ponta, nesse particular a Petrobrás tem se destacado a nível mundial como empresa geradora de energia.

Para fins de processamento do petróleo, dentro da Unidade de Refino, existe a Unidade de Craqueamento Catalítico, composta de um Conversor, que tem a função de quebrar as moléculas pesadas de petróleo gerando produtos leves, mais nobres. O Vaso 303 tem a finalidade de reduzir a pressão dos gases resultantes da queima do coque no Conversor que têm como destino a caldeira de CO. O equipamento opera numa temperatura de aproximadamente 640°C.

Cientes da necessidade de melhorar a qualidade dos equipamentos, para tirar o máximo de produtividade do petróleo com segurança, é que a Refinaria Alberto Pasqualini em junho de 1981 substituiu o Vaso de Pressão - V303 (Câmara de Orifício), que anteriormente era de aço carbono ASTM A387 Gr.5 por um vaso fabricado em aço inox austenítico TP 304.

Na parada de manutenção de Maio/92 constatou-se numerosas trincas nas soldas do anel de sustentação do vaso. Essas trincas, conforme verificado com análise de tensões por elementos finitos, eram decorrentes das tensões de tração existentes no local durante o resfriamento do Vaso, que ultrapassavam o limite de resistência do material, sendo então modificado o projeto para evitar este tipo de solicitação.

Dentro dos trabalhos de rotina da parada de manutenção da Unidade de Craqueamento Catalítico, houve a remoção de algumas amostras do casco, tanto da parte refratada como da não refratada, bem como do anel de sustentação, com a finalidade de se fazer uma avaliação das condições físicas e metalúrgicas do conjunto depois de aproximadamente 11 anos em serviço.

Através de técnicas como a metalografia óptica com o artifício do ataque de contraste e de ensaios mecânicos procurou-se determinar a presença de fase sigma e as consequências nas propriedades além da carbonetação superficial no Vaso em questão.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A Carbonetação

Fenômeno que ocorre em qualquer tipo de aço, resultando em um aumento de carbono na superfície deste. Como consequência, há aumento da resistência mecânica, dureza, volume do material e redução da resistência à corrosão. A camada de carbonetos que se forma é frágil, podendo ocasionar trincas.

A carbonetação de componentes que trabalham em conversores de craqueamento catalítico, em função do tipo de atmosfera, é explicada através de mecanismos de oxidação e formação de microambientes carbonetantes com geração de carbono e dióxido de carbono, a seguir microambientes oxidantes, e assim sucessivamente. O carbono gerado difunde-se pelo metal até atingir o seu limite de solubilidade, vindo a precipitar como carbonetos de cromo, geralmente na forma $M_{23}C_6$ ⁽⁹⁾.

2.2 A Fase Sigma

A fase sigma é um componente intermetálico que contém um átomo de ferro e um átomo de cromo ⁽¹⁰⁾. Ela se forma nos aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos entre 560 e 980°C após longos períodos e apresenta-se numa célula tetragonal unitária. Vários fatores influenciam na morfologia dessa fase, que pode apresentar formas como glóbulos ou plaquetas.

A presença de fase sigma aumenta a dureza do material, podendo atingir valores de até 68,5 RC. A ductilidade e a tenacidade à temperatura ambiente é muito baixa, o que aumenta a sensibilidade a entalhes e ao impacto. A fragilidade aumenta muito abaixo dos 260°C, mas a maiores temperaturas os aços inoxidáveis que contém fase sigma suportam normalmente as tensões de projeto ⁽¹¹⁾.

É muito difícil avaliar o efeito da formação da fase sigma nas propriedades mecânicas a alta temperatura (tração e fluência). Em geral, a resistência a tração não é afetada significativamente. Considera-se que essa precipitação tende a reduzir a vida útil do material pelo aumento da deformação dos contornos de grão e pelo aparecimento de trincas. Todavia, os dados disponíveis indicam que a redução da vida útil é, provavelmente, menor do que 5% ⁽¹²⁾.

Certos elementos de liga nos aços austeníticos afetam a formação de fase sigma. Geralmente estabilizantes da ferrita como Cr, Si, Mo, Al, W, V, Ti e Nb aceleram a precipitação, com o silício tendo o efeito mais apreciável. Os elementos estabilizantes da austenita (C, Ni, N e em menor extensão o Mn) geralmente retardam sua formação. O carbono e o nitrogênio, além do efeito austenitizante, são formadores de carbonetos e nitretos, empobrecendo a matriz em cromo e, deste modo, freando a precipitação do composto. O trabalho a frio também acelera a formação de fase sigma ⁽¹³⁾.

O campo de existência da fase sigma em ligas puras de Fe-Cr pode ser visto na figura 1.

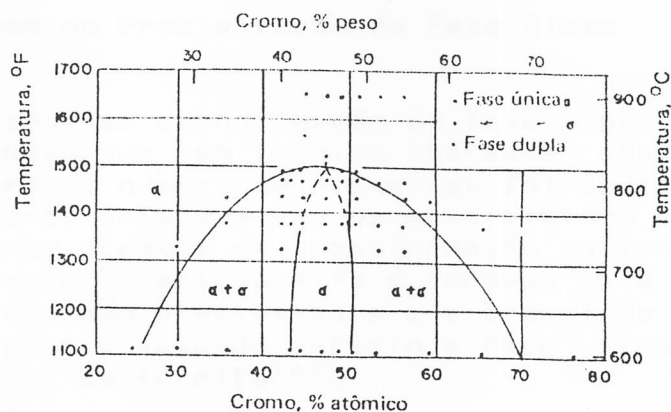


Figura 1: Parte do diagrama Fe-Cr que indica os campos de existência das fases sigma e alfa⁽¹⁾.

Verifica-se que, entre 600 e 700°C, a fase sigma tem um intervalo de solubilidade no estado sólido que se estende desde 44 a 50% Cr e que até 820° ela pode coexistir com a ferrita. Acima de 820°C, a única fase estável é a ferrita, sendo essa temperatura o limite superior para formação de fase sigma, para ligas ferro-cromo puras.

Por outro lado, a presença de níquel nas ligas Fe-Cr eleva a temperatura limite superior de estabilidade da fase sigma a níveis sensivelmente maiores do que os encontrados nas ligas binárias Fe-Cr.

A figura 2 mostra o campo de existência da fase sigma em liga ternária Fe-Cr-Ni a 650°C, segundo dados da literatura⁽¹⁾.

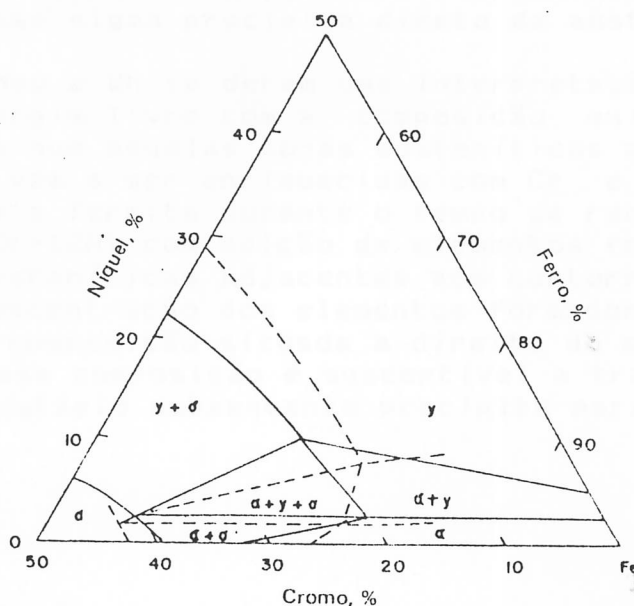


Figura 2: Comparação de um sistema Fe-Cr-Ni a 650°C, segundo Schafmeister & Ergang (linhas contínuas) e Rees et alii na formação de fase sigma.

2.2.1 Mecanismos de Precipitação da Fase Sigma

O mecanismo de nucleação da fase sigma em aços austeníticos é um assunto que tem trazido bastante controvérsias, sendo que um considerável número de pesquisas foi dedicado a esse tópico. Certos autores defendem que os precipitados de fase sigma via ferrita formam-se através da transformação austenita-ferrita. Nessa hipótese a solução sólida alfa é formada em 2 estágios: no primeiro os carbetos são precipitados e a transição austenita-ferrita tem lugar, durante o segundo estágio a fase sigma é nucleada e formada às custas da ferrita⁽⁴⁾.

Outros autores verificaram experimentalmente que a fase sigma precipitava diretamente da austenita⁽⁴⁾. Eles relataram que os precipitados de carbonetos $M_{23}C_6$ surgem antes da nucleação da fase sigma. Entretanto em outros artigos o mecanismo de nucleação da fase sigma está relacionada com a quantidade de Cr + Ni do aço. Em aços com Cr+Ni < 47% a fase sigma é, de acordo com o pensamento de Singhal e Martin, nucleado diretamente da austenita depois da precipitação da fase intersticial, mas teores de Cr + Ni acima deste percentual são nucleados via ferrita. Atribuem esta diferença no mecanismo de nucleação a variação da energia livre resultantes da composição química (Figura 3), e as circunstâncias em que essa austenita Cr-Ni está suscetível a transformações na ferrita apenas quando se alcança, durante o recozimento, a composição química situada a direita do ponto $C_{\text{aust.}-\text{fer.}}$. A ferrita é enriquecida com Cr e outros elementos que agem como esta, e sabendo que os elementos de liga difundem 100 vezes mais rápido na ferrita do que na austenita, esta é mais susceptível a precipitação de fase sigma. A austenita atinge a composição química entre $C_{\text{aust.}-\text{fer.}}$ e $C_{\text{aust.}-\text{sigma}}$, e assim não é possível a transformação para ferrita; nesse caso a fase sigma precipita direto da austenita.

Le May e White deram uma interpretação diferente para a variação da energia livre com a composição química (Figura 3). Eles concluíram que aquelas zonas austeníticas adjacentes aos contornos de grão vêm a ser enriquecidas com Cr e outros elementos que estabilizam a ferrita durante o tempo de recozimento. Em aços 18Cr-8Ni ou 18Cr-12Ni com adição de elementos formadores de ferrita, as zonas austeníticas adjacentes aos contornos de grão alcançam apenas a concentração dos elementos formadores de ferrita correspondentes a composição situada a direita do ponto $C_{\text{aust.}-\text{fer.}}$. A austenita nessa composição é susceptível a transição para ferrita o qual, no estágio subsequente precipita para fase sigma⁽⁴⁾.

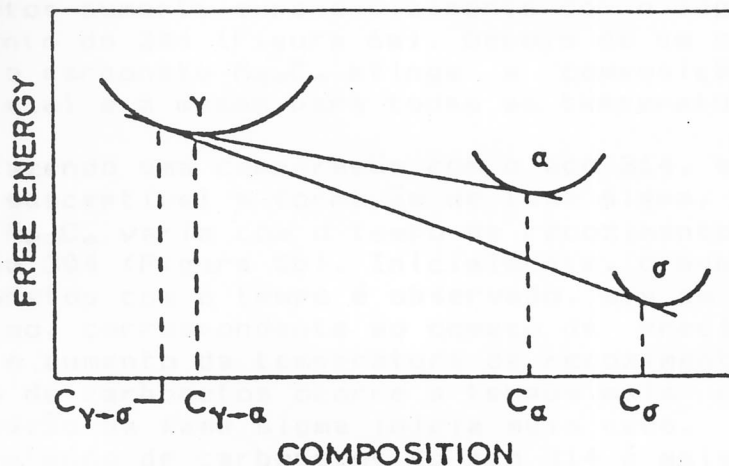


Figura 3: Diagrama ilustrando a variação da energia livre durante o recozimento do aço austenítico.

$C_{\gamma-\sigma}$ é a composição final do aço ao qual a austenita é susceptível a precipitação de fase sigma; $C_{\gamma-\alpha}$ é a composição final do aço ao qual a austenita tende a transformar-se em ferrita; C_{α} é a composição da ferrita; C_{σ} é a composição da fase sigma.

Ligas Cr-Ni-Fe tratadas termicamente, contendo por volta de 0,1% de C, podem precipitar fase sigma para um conteúdo de cromo acima da curva ABCD (Figura 4). A adição de elementos formadores de ferrita, desloca a curva ABCD para um menor patamar de Cr. Conteúdos de Ni entre 15 e 30% (Figura 4), também limitam o contorno aproximado entre austenita e a estrutura ferrita/austenita. A coincidência entre este contorno e o contorno da fase sigma, foi atribuído ao fato desta fase formar-se preferencialmente da ferrita do que da austenita⁴.

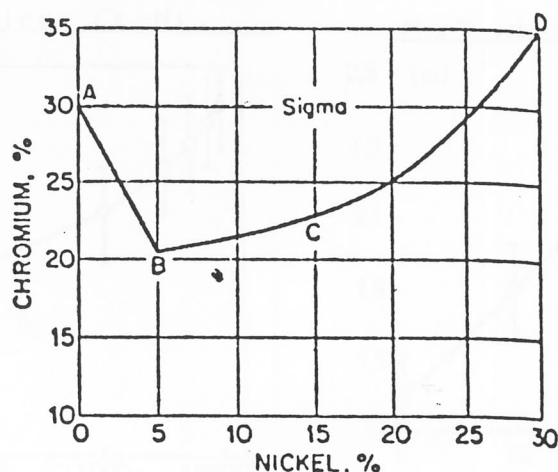


Figura 4: Contorno aproximado de Cr-Ni para susceptibilidade de formação de fase sigma em aços contendo 0,1% de carbono.

J. Barcik fala do papel do carboneto $M_{23}C_4$ na nucleação da fase sigma⁶. Ele coloca que a nucleação da fase sigma afeta a precipitação do $M_{23}C_4$. A quantidade de carbonetos no tipo 304 não proporcional a precipitação de fase sigma numa escala linear com o logaritmo do tempo de recozimento (Figura 5a). O conteúdo de cro-

mo, ao qual a razão Cr/Fe é semelhante, indica que a estabilidade dos carbonetos aumenta exponencialmente com o logaritmo do tempo de recozimento do 304 (Figura 6a). Depois de um certo tempo de recozimento, o carboneto $M_{23}C_6$ atinge a composição de equilíbrio químico, a qual é a mesma para todas as temperaturas.

Fazendo uma comparação com o aço 314, segundo J. Barcik, esse aço é susceptível a formação de fase sigma, e a quantidade de carbonetos $M_{23}C_6$ varia com o tempo de recozimento de uma maneira diferente do 304 (Figura 5b). Inicialmente, o aumento da quantidade de carbonetos com o tempo é observado, mas em seguida nota-se um decréscimo, correspondente ao começo da precipitação da fase sigma. Com o aumento da temperatura de recozimento, o decréscimo do conteúdo de carbonetos ocorre a tempos mais curtos, indicando que a nucleação da fase sigma inicia mais cedo. A observação da queda no conteúdo de carbonetos do aço 314 é mais provável devido a formação de fase sigma em detrimento do carboneto.

As curvas do tempo de recozimento x razão Cr/Fe (Figura 6b) também são diferentes para um aço 314. Após um aumento inicial do conteúdo de Cr nos carbonetos, ocorre um decréscimo correspondente ao início da precipitação da fase sigma. O carboneto $M_{23}C_6$ não alcança o equilíbrio químico a temperaturas entre 600 e 900°C, visto que são temperaturas de precipitação de fase sigma.

A nucleação da fase sigma em aços 314 também muda a morfologia dos carbonetos. Partículas primárias de $M_{23}C_6$ não dissolvidas durante o tratamento de solubilização, por volta dos 950°C, que ocorrem em contornos de grão têm forma própria, enquanto que pequenas partículas precipitadas em contorno de grão durante o recozimento crescem para a forma de grandes dendritas. Na nucleação da fase sigma, o carboneto dendrítico e as grandes partículas de $M_{23}C_6$ desaparecem.

Esses resultados indicam que há uma relação entre precipitação e estrutura do carboneto $M_{23}C_6$ e a nucleação da fase sigma em aços austeníticos Cr-Ni.

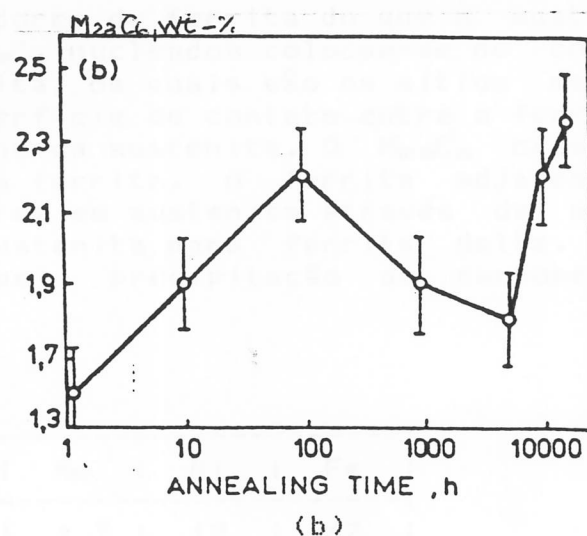
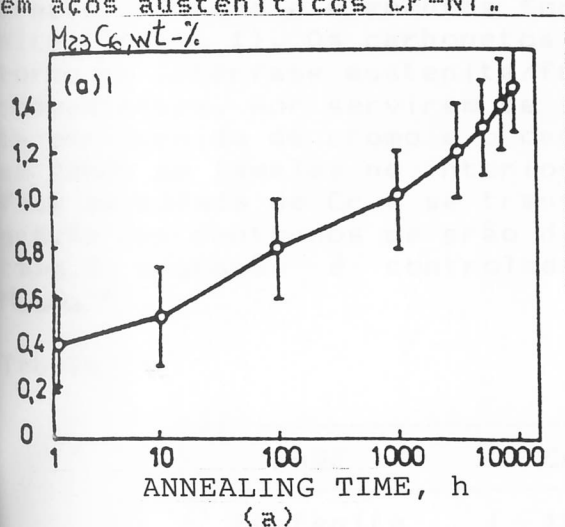


Figura 5: Variação no conteúdo de carbonetos $M_{23}C_6$ durante o recozimento. (a) Nota-se pelo gráfico que o aço tipo 304 não é susceptível a formação de fase sigma. (b) Tipo 314 é susceptível a formação de fase sigma.

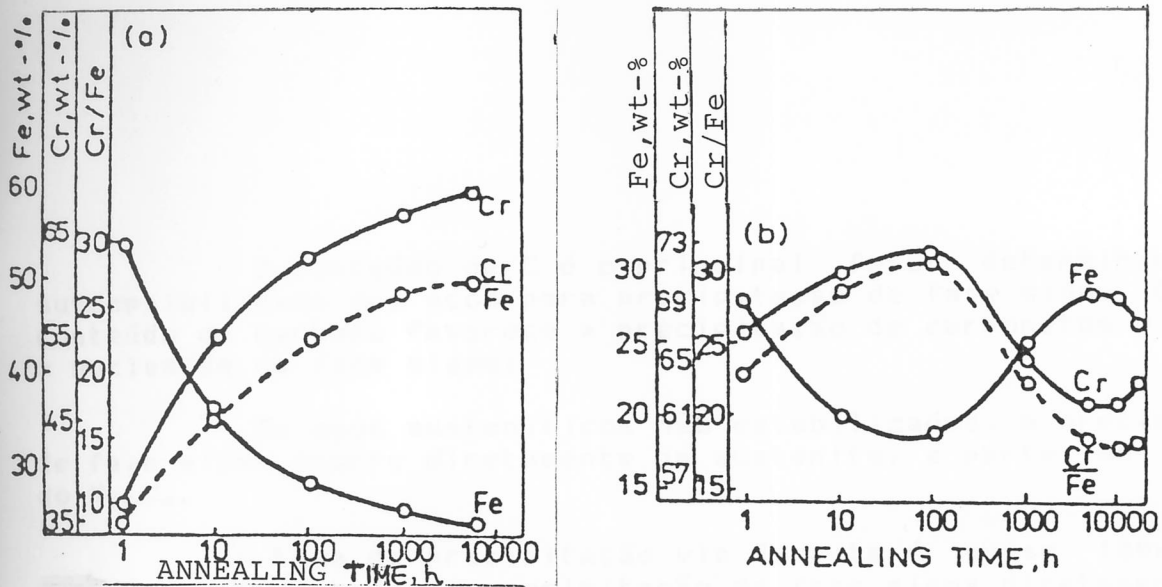


Figura 6: Variação na composição química do carboneto $M_{23}C_4$ durante o recozimento. (a) Tipo 304 não é susceptível a formação de fase sigma (b) Aço 314 é susceptível.

2.2.1.1 Nucleação da Fase Sigma em Aços Austeníticos 18Cr-8Ni e 18Cr-12Ni

Aços Austeníticos 18Cr-8Ni e 18Cr-12Ni contendo mais do que 0,1% C não são susceptíveis a precipitação de fase sigma, a menos que sejam adicionados elementos formadores de ferrita em quantidades apropriadas, isto é confirmado pela ausência de fase sigma em 304 submetidos a um recozimento prolongado ou fluência. Elementos formadores de ferrita nesses tipos de aço, também funcionam como elementos formadores de carbonetos, fazendo com que a austenita seja susceptível a formação de fase sigma⁽⁶⁾.

Os aços 18Cr-8Ni e 18Cr-12Ni com elementos formadores de ferrita, após o tratamento de solubilização, podem conter certa quantidade de ferrita delta. Esta ferrita delta tem maior concentração de cromo e elementos formadores de ferrita do que a austenita (Tabela 1). Os carbonetos $M_{23}C_4$ nucleados colocam-se no contorno da interfase austenita/ferrita, os quais são os sítios mais convenientes, por servirem de superfície de contato entre a ferrita enriquecida de cromo e o carbono da austenita. O $M_{23}C_4$ cresce em forma de lamelas no interior da ferrita. A ferrita adjacente fica esvaziada de Cr e se transforma em austenita através da migração dos contornos de grão da austenita para ferrita delta. A taxa de migração é controlada pela precipitação do carboneto $M_{23}C_4$ ⁽⁶⁾.

Tabela 1#

FASE	Cr	Mo	Ni	Fe
Austenita	18	1.7	12	67
Ferrita Delta	25	3	8	64

Da análise dos resultados obtidos por J. Barcik em comparação com a literatura, algumas conclusões podem ser tiradas⁽⁶⁾:

- O conteúdo de C é o principal fator determinante da susceptibilidade dos aços para precipitação de fase sigma. O maior conteúdo de carbono favorece a precipitação de carbonetos e inibe a nucleação da fase sigma;

- Em aços austeníticos não estabilizados, a precipitação de fase sigma ocorre diretamente da austenita, e parte às custas do $M_{23}C_6$.

-A taxa de precipitação via ferrita é quase 100x mais rápida do que a taxa de precipitação da fase sigma diretamente da austenita.

2.2.2 Cinética da Precipitação da Fase Sigma

Para apresentar a cinética da precipitação da fase sigma, optou-se por mostrar os resultados de J. Barcik⁽²⁾ em experiências realizadas pelo Método de Extração Eletrolítica Seletiva para o aço AISI 310 e 314.

Na experiência foram plotadas curvas cinéticas representando a quantidade de fase sigma precipitada em função do tempo de recozimento do aço. A partir dessas curvas, foram preparadas curvas TTT para a precipitação de fase sigma em aços 310 e 314 (Figura 7). As diferenças observadas entre essas curvas (Figura 7 (a) e (b)), indicam que a cinética da precipitação de fase sigma depende da presença de carbonetos $M_{23}C_6$ não dissolvidos durante o processo de solubilização. O tamanho de grão da austenita também exerce uma notável influência no avanço da formação de fase sigma. Em aços com conteúdo de carbono da ordem de 0,14% (AISI 310 e 314) esta fase precipita mais rapidamente a temperaturas de 800°C. O mínimo tempo necessário para registrar a presença de fase sigma a esta temperatura é de 3h para o aço tipo 310 e de 4h para o tipo 314. A menor velocidade de formação de fase sigma no aço 314 é devido ao tamanho de grão nesse aço ser maior do que no AISI 310.

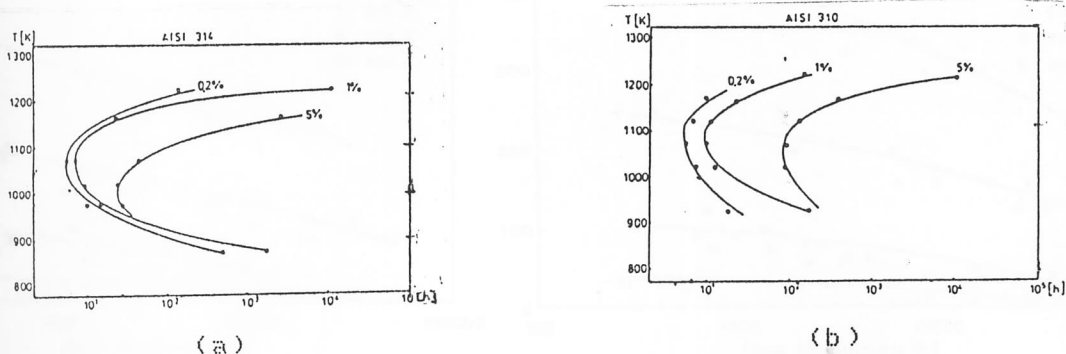


Figura 7: Curvas TTT para precipitação de fase sigma em aços. (a) AISI 314 (b) AISI 310.

As curvas da fig. 7 mostram a função logarítmica da Veloc. de Precipitação x Temperatura. Esta relação pode ser expressa pela seguinte expressão analítica descrita por Arrhenius:

$$J = A(T) \left[\exp - (\Delta G^{**} + Q) / kT \right]$$

Onde:

J = Velocidade de precipitação
 A(T) = Constante dependente da temperatura de recozimento do aço
 ΔG^{**} = Variação da energia livre devida a formação de um núcleo
 Q = Energia de ativação do processo de precipitação da fase sigma
 k = Constante de Boltzmann
 T = Temperatura absoluta

Esta expressão descreve o progresso da precipitação, onde a energia de ativação do processo é igual a energia de difusão dos elementos de liga na austenita.

De um modo geral, outras conclusões também podem ser tiradas das experiências de J. Barcik⁽⁷⁾, como:

- A presença de carbonetos $M_{23}C_4$ não dissolvidos durante o processo de solubilização acelera a nucleação da fase sigma;

- As condições da solução também influenciam a cinética da precipitação da fase sigma devido ao crescimento dos grãos de austenita. Em aços de granulação grosseira a precipitação da fase sigma é mais lenta do que em aços de granulação fina.

2.2.3 Efeitos da Precipitação em Metais de Solda Austeníticos

Borst & Pohl⁽¹⁰⁾, conforme testes de fluência realizados, colocaram que na soldagem com eletrodos de composição química similar aos aços AISI 304 e 316, ocorre a formação de ferrita delta no metal de solda.

Eles constataram que para juntas soldadas tipos 304 e 316, ocorria queda na tensão de ruptura do material durante a realização de testes de fluência no intervalo de 500 a 800°C. Quanto maior a temperatura maior a queda na tensão (Figura 8 (a) e (b)).

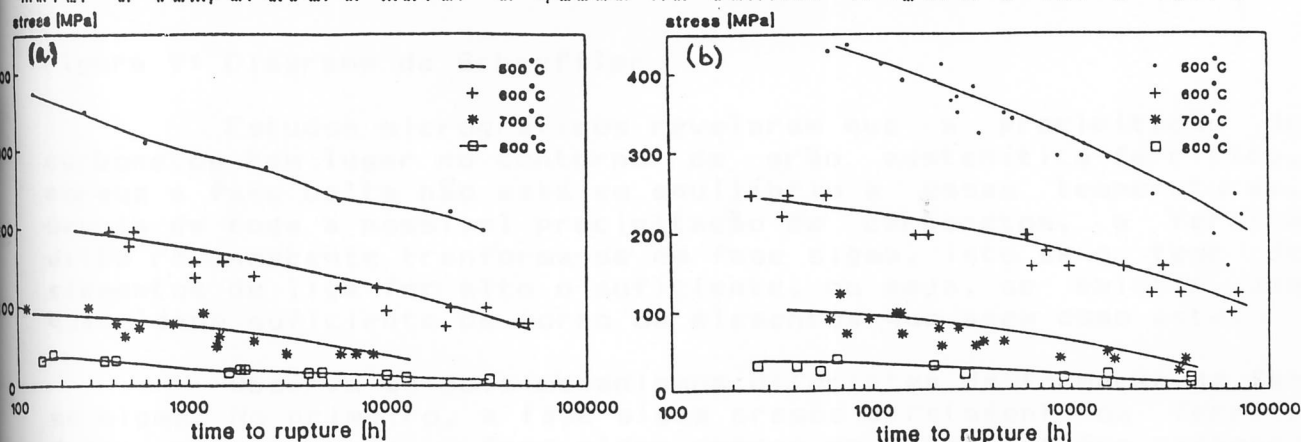


Figura 8: Teste de fluência (a) para junta soldada tipo 304 (b) para junta soldada tipo 316. Observa-se uma melhor condição para o 316, contudo a tensão cai mais rapidamente, especialmente para menores temperaturas de ensaio.

Na soldagem de austeníticos é importante falar sobre o cromo e níquel equivalentes, bem como do Diagrama de Schaeffler.

Segundo J. Barcik⁽⁶⁾, a estabilidade da austenita nos aços inoxidáveis austeníticos, é governada através da relação Cr_{eq}/Ni_{eq} , calculada pela fórmula:

$$Cr_{eq} = Cr + Mo + 1,5Si + 0,5Nb$$

$$Ni_{eq} = Ni + 39C + 26N + 0,5Mn$$

O Diagrama de Schaeffler (Figura 9) nos permite pois, conhecer com antecedência a composição química da estrutura de uma solda da liga Cr-Ni. Através dele podemos determinar quais os eletrodos apropriados para uma determinada soldagem, mesmo heterogênea, de aço inoxidável austenítico com ferrítico, aço liga ou aço carbono. As determinações através deste diagrama usam o Cr e o Ni equivalentes⁽¹²⁾ através da fórmula descrita acima.

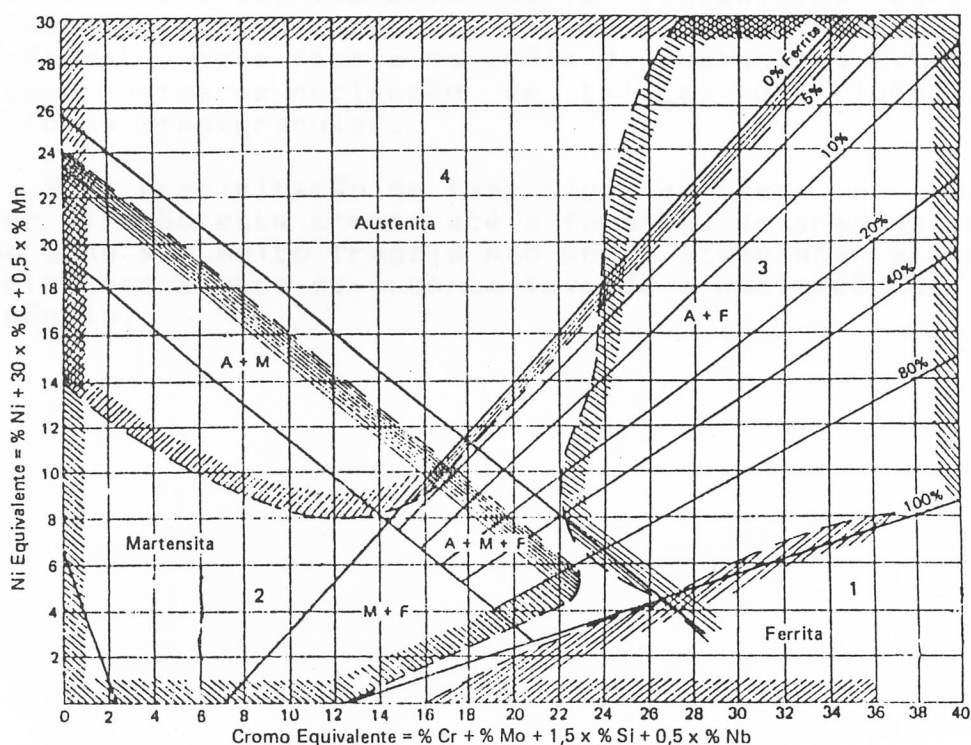


Figura 9: Diagrama de Schaeffler

Estudos micrográficos revelaram que a precipitação de carbonetos tem lugar no contorno de grão austenítico-ferrítico, porque a fase delta não está em equilíbrio a essas temperaturas. Depois de toda a possível precipitação de carbonetos, a ferrita delta remanescente transforma-se em fase sigma, isto se o teor de elementos de liga for alto o suficiente, ou seja, se existir uma quantidade suficiente de cromo ou elementos que agem como este.

Observa-se dois mecanismos diferentes de formação de fase sigma. No primeiro, a fase sigma cresce diretamente da ferrita delta, e no segundo, a fase sigma cresce na interface dos carbonetos para dentro da ferrita.

Com o aumento da temperatura ocorre a coalescência da fase sigma e estas grandes partículas migram para o contorno de grão; sendo esta morfologia muito frágil mesmo em altas temperaturas. No contorno de grão a fase sigma quebra e inicia a formação de trincas de fluência. Durante o teste, a formação dos vazios inicia nas partículas de fase sigma e o aumento dos vazios leva a separação dos grãos⁽¹⁰⁾.

Mediante os estudos realizados os autores concluíram que⁽¹⁰⁾:

- Em soldas similares ao AISI 304, a fase sigma precipita nas regiões onde existe ferrita delta formada durante a soldagem;

- A fase sigma causa significativa queda na tensão de ruptura por fluência, pois esta não acompanha o escorregamento (deformação plástica) sofrida pela matriz austenítica durante o teste de fluência, conseqüentemente ocorre a quebra da fase sigma e a separação entre esta fase e os grãos de austenita. Esta separação age como pontos de nucleação de trincas de fluência que crescem de forma transgranular.

- Se a precipitação da fase sigma acontece no contorno de grão, por difusão esta cresce até a formação de grandes partículas, como elas são muito frágeis não podem acompanhar a deformação da matriz, nesse caso se quebram levando a nucleação de trincas por fluência.

3. APRESENTAÇÃO DO EQUIPAMENTO

3.1 Componentes do Vaso 303

Os principais componentes são:

- Bocas de visita: dispostas ao longo do vaso; permitem acesso para que sejam realizadas inspeções periódicas nos equipamentos;

- Malhas hexagonais: colocadas nas paredes internas do Vaso, têm como função prender o revestimento anti-erosivo;

- Pratos perfurados: existem no interior do Vaso cinco pratos distribuídos horizontalmente, os quais têm a função de atenuar a pressão dos gases;

- Revestimento anti-erosivo (Resco): encontra-se preso às malhas hexagonais, e tem como função proteger o casco da erosão causada pelos gases provenientes do regenerador que levam consigo certa quantidade de catalisador.

3.2 Dados Técnicos⁽⁵⁾

- Pressão de Projeto: 1,2 kgf/cm²
- Pressão de trabalho: 0,85 kgf/cm²
- Pressão de Teste Hidrostático: 10 kgf/cm²
- Temperatura de Trabalho: 655°C
- Temperatura de Projeto: 705°C
- Raio - X: 100% nas soldas
- Eficiência de solda nas juntas: 1.0
- Capacidade: 12,05 m³
- Sobreesspessura de Corrosão: 12,5 mm
- Peso Vazio: 9000 kg
- Peso Cheio D'água: 21050 kg
- Ano de Fabricação: 1980

3.3 Histórico das Inspeções⁽⁵⁾

Para que os equipamentos operem com segurança existe a necessidade de uma total rastreabilidade dos mesmos. Para tanto fez-se um apanhado geral do Vaso 303, de modo que se pudesse ter uma idéia das condições em que ele se encontra atualmente.

- Abril a Setembro de 1980

A Indústria Metalúrgica VOGG S.A. atendendo as normas exigidas pela Petrobrás fabricou o Vaso de Pressão 303 em aço inox austenítico TP 304.

Escórias originadas da limpeza deficiente na remoção do passe da raiz foram detectadas pelo Raio-X, sendo que a qualidade das soldas foi considerada apenas aceitável. Todos os pontos com defeitos foram reparados e novamente radiografados. Após foi efetuado um teste hidrostático na pressão de 11 kg/cm² durante 1 hora, sendo o teste considerado válido.

Os parâmetros utilizados para a radiografia do Vaso 303 são: ASME Secção VIII Divisão 1 - UW 51. Technique for Radiographic Examination of Welded Joints.

- Junho de 1981

O Vaso foi instalado durante a parada de manutenção e colocado em funcionamento juntamente com a partida da Unidade.

- Março de 1983

O Vaso de Pressões, na região da primeira boca de visita situada no cone superior da Câmara, lado norte, apresentava-se sem malha hexagonal, e o restante da malha apresentava redução de espessura.

O primeiro prato perfurado apresentava leve erosão na parte superior dos orifícios. O anti-erosivo existia em apenas alguns pontos dentro dos hexágonos, mas encontrava-se solto e com baixa espessura. Os reparos executados foram o jateamento com areia e posterior aplicação de anti-erosivo em aproximadamente 8,4 m², isto é, 100% da área.

Próximo a segunda boca de visita constatou-se perfuramento de um prato apresentando leve erosão na parte superior dos orifícios e a malha hexagonal apresentava leve erosão generalizada. Os reparos incluem a remoção do anti-erosivo solto, jato de areia e aplicação de nova camada de anti-erosivo em toda área, aproximadamente 6,4 m².

Na inspeção realizada nas demais bocas de visita observou-se que os pratos perfurados e a malha hexagonal estavam em boas condições, sendo que algumas áreas necessitavam apenas de nova camada de revestimento anti-erosivo.

- Dezembro 1983

Unidade fora de operação para troca do catalisador. Nesta parada foi aberta somente a boca de visita superior, e constatou-se que no topo havia uma pequena região sem malha hexagonal. Na oportunidade nenhum reparo foi realizado.

- Março 1985

O revestimento anti-erosivo apresentava-se severamente comprometido, com perda de 50% da espessura em uma faixa helicoidal de 1 X 2 metros descendo de norte para leste, sendo que na parte norte o revestimento apresentava-se com falhas e na parte leste a malha hexagonal havia perdido totalmente o concreto anti-erosivo. Nas partes inferiores o revestimento apresentava-se em boas condições. Os reparos ocorreram na parte superior do Vaso.

- Novembro 1986

Foi detectado vazamento em uma das soldas do Vaso na altura do suporte de fixação e removido o isolamento de todo o suporte e de 50% das soldas horizontais e verticais; na inspeção constatou-se a existência de várias trincas localizadas preferencialmente na ZAC das soldas do suporte com o Vaso, mas essas soldas não apresentavam vazamento.

Constatou-se a inexistência de folga para dilatação do suporte de fixação do Vaso e do próprio Vaso, o suporte encontrava-se fixo nas vigas por meio de parafusos não permitindo a dilatação. Para monitoração das trincas fez-se um marco no final das mesmas, foi instalado isolamento removível e foram executadas medidas de temperatura na parede da Câmara.

Devido às trincas ocorridas, foi feito um levantamento das vibrações do Vaso 303 através de um Mecatester com sensor sísmico.

- Janeiro 1987

Houve a remoção do isolamento do anel do suporte do Vaso para inspeção das trincas detectadas em novembro de 1986, constatou-se que as mesmas não progrediram em relação à inspeção anterior. O isolamento foi refeito.

- Maio 1987

Na região da primeira BV, constatou-se sérios danos no revestimento interno. Trechos com e sem malha bastante erodidos. O anti-erosivo mais a malha que se apresentavam em melhores condições tinha apenas 1 m².

O casco, na altura da segunda boca de visita, apresentava alguns pontos sem anti-erosivo, e haviam chapas de acabamento soltas na parte inferior do primeiro prato perfurado. Devido a erosão, não havia mais a chapa de acabamento de malha em torno da conexão da BV. Em outras bocas de visita notava-se que alguns hexágonos estavam sem anti-erosivo e os orifícios dos pratos apresentavam leve erosão.

Foram executados os seguintes reparos:

- O suporte de sustentação do Vaso foi removido devido as inúmeras trincas existentes;

- Recolocada a malha nas regiões das novas soldas circunferenciais e o concreto anti-erosivo;

- Praticamente toda malha hexagonal da parte superior da Câmara de Orifício foi removida e instalada nova malha soldada em todos os hexágonos;

- As bordas erodidas dos orifícios do prato superior foram revestidas com "Stellite";

- Executadas medidas de dureza nas soldas verticais e circunferenciais do Vaso.

- Agosto 1989

O compartimento superior, segundo, terceiro, quarto e quinto da Câmara apresentam falta de concreto anti-erosivo. Para resolver o problema foi removida a malha e o anti-erosivo do compartimento superior e do segundo.

A remoção da malha foi feita com eletrodo de carvão, o que ocasionou uma série de alvéolos profundos no casco do Vaso. Uma vez esmerilhados os alvéolos mais profundos, fez-se teste com líquido penetrante. Optou-se por fazer o enchimento com solda elétrica, utilizando-se como consumível o eletrodo AWS E-308.

Após o enchimento com a solda elétrica, executou-se inspeção com líquido penetrante, onde constatou-se várias trincas por esmerilhamento, sendo que essas trincas foram acompanhadas através de testes por líquido penetrante.

Foi reparada a malha do terceiro e quarto compartimento e preenchidos os hexágonos, inclusive do quinto compartimento, com anti-erosivo.

- Maio 1992

Houveram várias recomendações de inspeção, entre elas:

- Esmerilhamento na região da solda para remover a camada carbonetada e locais que apresentavam trincas. Fazer o acompanhamento com líquido penetrante;

- Realizar reparos nas regiões erodidas e restaurar o revestimento anti-erosivo;

Substituir o costado do Vaso na região do suporte. Utilizar chapa ASTM A 240 TP304 com 5/8" espessura.

- Junho 1992

Havia oxidação generalizada na parte interna do Vaso. Nas áreas oxidadas a chapa apresentava-se magnética, e onde não existia oxidação a chapa tinha comportamento normal.

Após a remoção do revestimento isolante do suporte de apoio do Vaso constatou-se um grande número de trincas nos cordões e ZAC's das soldas.

Restaurou-se o concreto anti-erosivo nos hexágonos faltantes no terceiro compartimento. A região erodida da BV do primeiro compartimento foi reparada com eletrodo AWS E-308. Foi substituído um trecho de aproximadamente 1560mm junto à sua base de apoio, pois esta região apresentava um grande número de trincas nos cordões e ZAC's das soldas. Na ocasião foi retirada uma amostra de 280 mm de diâmetro para análise metalográfica da região acima do primeiro prato.

Modificado o projeto do suporte do Vaso através de estudo realizado por elementos finitos.

Foram removidas amostras conforme a figura abaixo:

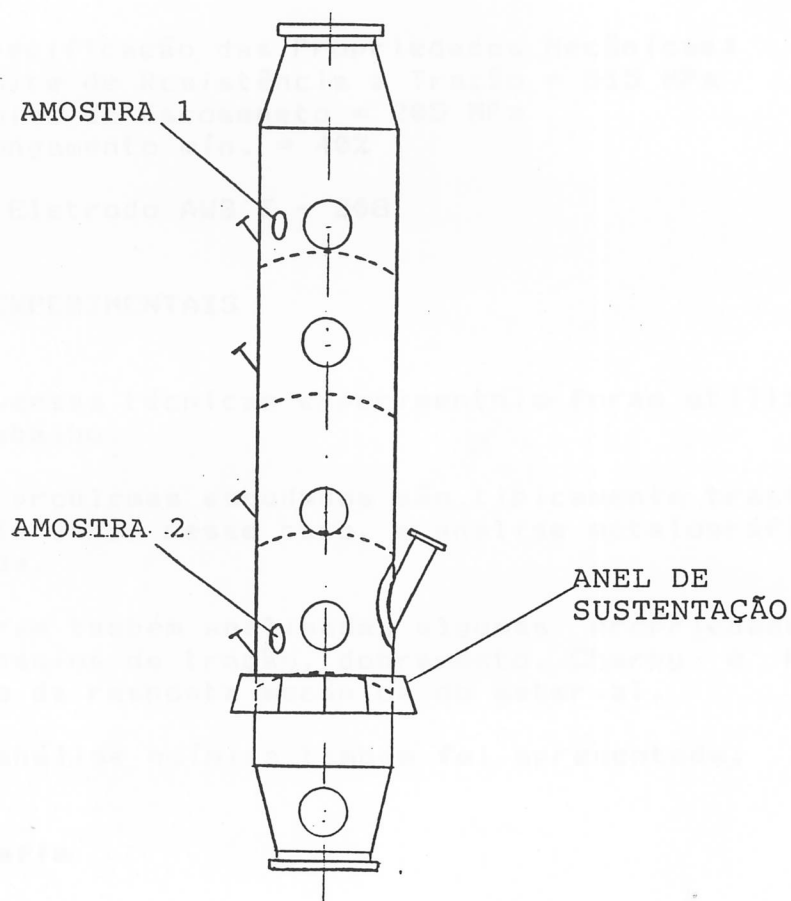


Figura 2: Am. 1 - Região sem refratário desde a parada de AGO/89
 Am. 2 - Região com refratário desde o início da operação
 Am. 3 - Solda trincada na região da base do Vaso.

4. MATERIAIS ESTUDADOS

Foram estudados dois tipos de materiais diferentes típicos de instalações petroquímicas que apresentam degradação do aço devido a exposição frente a temperaturas por períodos prolongados de tempo. O casco do Vaso de Pressão 303 e a solda entre o suporte de sustentação e o Vaso são os materiais em questão.

a) Casco da Câmara de Orifícios: Construído em aço inox austenítico ASTM A - 240 TP304.

Tabela 2: Especificação da Composição Química (%):

C	Mn	Cr	Ni	Si	N	S	P
0,08	2,00	18-20	8-12	1	0,1	0,03	0,045

Especificação das Propriedades Mecânicas:

Limite de Resistência a Tração = 515 MPa

Limite de escoamento = 205 MPa

Alongamento mín. = 40%

b) Eletrodo AWS E - 308

5. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Diversas técnicas experimentais foram utilizadas no decorrer do trabalho.

Os problemas estudados são tipicamente transformações microestruturais sendo nesse caso, a análise metalográfica a técnica mais utilizada.

Foram também analisadas algumas propriedades mecânicas através de ensaios de tração, dobramento, Charpy e K_{Ic} buscando uma avaliação da resposta mecânica do material.

A análise química também foi apresentada.

5.1 Metalografia

A metalografia deteu-se em analisar a microestrutura do casco do Vaso e da solda entre o suporte de sustentação e a Câmara.

O lixamento foi feito utilizando-se a sequência de lixas 100, 200, 320, 400, 600 e 1000 com velocidade de 300 rpm.

No polimento utilizou-se pasta de diamante de 4 e 1 micrômetro. Os panos de polimento utilizados foram o DP - DUR e o DP - NAP da Struers respectivamente. A velocidade adequada para o polimento foi de 250 rpm.

Foram utilizados alguns reagentes apropriados para aços austeníticos empregados em altas temperaturas. Os mesmos são descritos a seguir:

- Solução A: Consiste de 5g FeCl_3 , 15ml HCl e 60ml de metanol. O corpo de prova é imergido na solução durante 3 a 6 segundos, logo após lavado com água para interromper o ataque e seco com jato de ar quente. Esta solução serve para delinear a estrutura⁽²⁾.

- Murakami: Constitui-se de uma solução com 10g $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, 10g KOH e 100ml H_2O . Imerge-se a amostra por aproximadamente 10 minutos na solução e lava-se em seguida em água corrente e secagem com ar quente. O Murakami serve para pintar os carbonetos sem colorir a fase sigma⁽²⁾.

Mais adiante serão apresentadas micrografias utilizando os dois ataques, primeiramente usou-se a solução A e em seguida o Murakami; o resultado encontrado foi bastante satisfatório.

- Solução 97: Retirada da Norma ASTM E - 407. Trata-se de um ataque eletrolítico, que tem como constituintes 45g KOH e 60ml H_2O ⁽⁴⁾. A técnica envolve a aplicação de 2,5V durante 15 a 20 segundos. Colore fase sigma e chi de marrom avermelhado, ferrita de cinza ou cinza azulado, carbonetos levemente revelados, austenita não é revelada.

J. K. Lai⁽¹¹⁾, através de estudos realizados em tubos de superaquecedores de uma Usina de Força, que operaram durante 120000h a 675°C, onde através da técnica de Difração de Raio-X constatou que a fase chi não é formada. De acordo com suas experiências, essa fase forma-se acima dos 800°C. Portanto, como o Vaso 303 trabalha a 640°C, considera-se que a fase chi não está presente.

Levando em consideração as experiências de J. K. Lai, observou-se que esse ataque tem boa aplicabilidade na quantificação da fase sigma, já que a mesma apresenta-se bastante evidente. Nesse caso, um analisador de imagens produziria bons resultados.

5.2 Ensaios Mecânicos

Foram empregados vários ensaios mecânicos visando avaliar o estado do material em estudo.

5.2.1 Ensaio de Tração

O ensaio de tração foi realizado com o intuito de obter-se informações básicas da resistência do material em estudo, proporcionando uma comparação com os valores especificados na Norma ASTM A - 370 e, quando possível, efetuar uma comparação com os resultados originais obtidos do aço em pregado na fabricação do componente específico.

5.2.2 Ensaio de Dobramento para a Chapa

O ensaio de dobramento foi realizado conforme norma ASTM A-370, apesar da norma do material não especificar este tipo de ensaio. Utilizou-se corpos de prova de 3/8" de espessura com 5" de comprimento, para confirmar o grau de degradação apontada pela avaliação metalográfica da fase sigma.

Em relação a geometria do corpo de prova o ensaio é bastante simples, e tem como objetivo determinar o ângulo onde inicia o aparecimento de trincas. Permite também uma avaliação qualitativa da ductilidade do metal.

5.2.3 Ensaio de Impacto

Os materiais foram ensaiados quanto à tenacidade utilizando o ensaio de Impacto Charpy, Norma ASTM A 370 - Método A.

O resultado do ensaio foi comparado com valores estabelecidos pelo livro Handbook of Stainless Steels, cap. 20 pág. 8-9.

5.2.4 Ensaio de Dureza

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

5.3 Análise Química

A análise do teor de Cr e Ni foi executada através de um analisador de ligas Texas Nuclear.

Para estudar a influência da carbonetação no teor de C do material, foram retiradas amostras, por torneamento, com profundidade variando a cada 0,2mm, desde a superfície até a profundidade de 1,2mm, e analisadas em um carbonômetro Leco, que realiza a queima da amostra e define o teor de carbono do material.

6. RESULTADOS

6.1 Análise Metalográfica

6.1.1 Análise Metalográfica da Amostra 1 (sem refratário)

A amostra analisada apresentou uma carbonetação superficial no lado interno com profundidade de 1,0mm (foto 1). A camada carbonetada é composta de uma matriz de austenita com uma rede contínua de carbonetos no contorno de grão e carbonetos aciculares no interior até a profundidade de 0,5mm, passando para uma rede descontínua e carbonetos maiores na profundidade de 0,5 a 1,0mm com ausência quase total de fase sigma.

O núcleo apresentou uma matriz de austenita e fase sigma com finíssimos carbonetos globulares no interior do grão (foto 2 e 3).

A superfície externa do vaso apresentou uma microestrutura composta de austenita e fase sigma com carbonetos aciculares no interior e no contorno de grão.

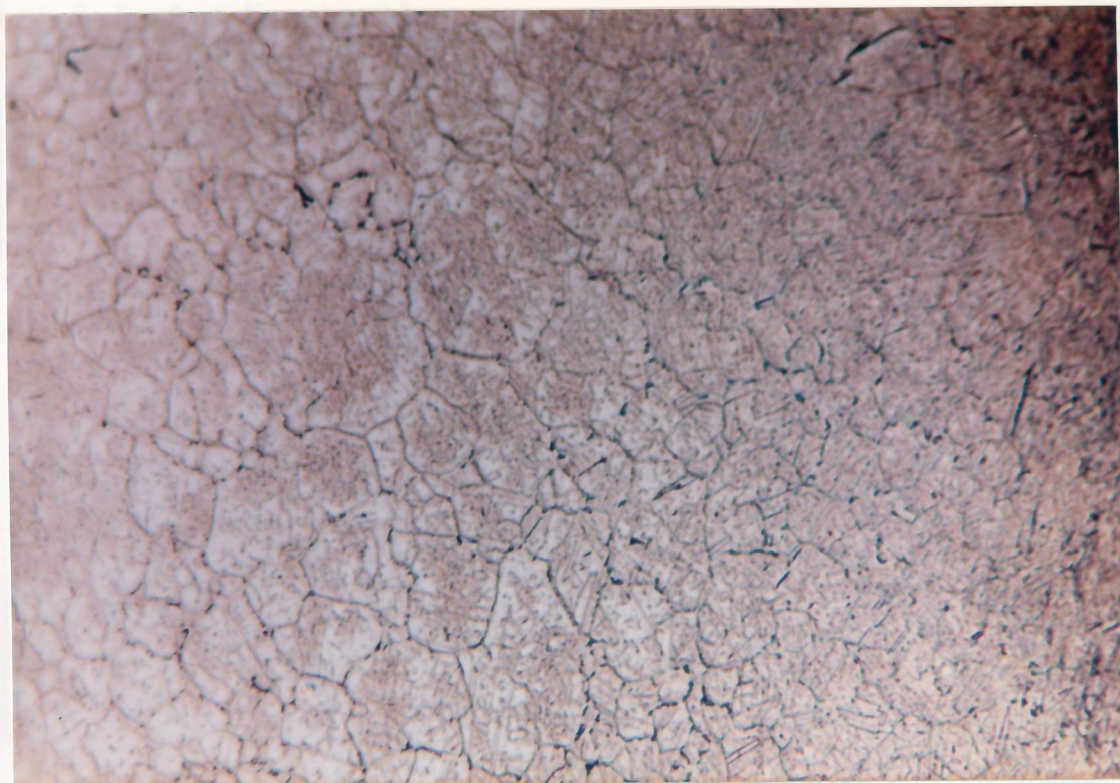


FOTO 1: Vista geral da superfície externa mostrando a camada carbonetada.
(Ataque: Solução A e Murakami) 150X

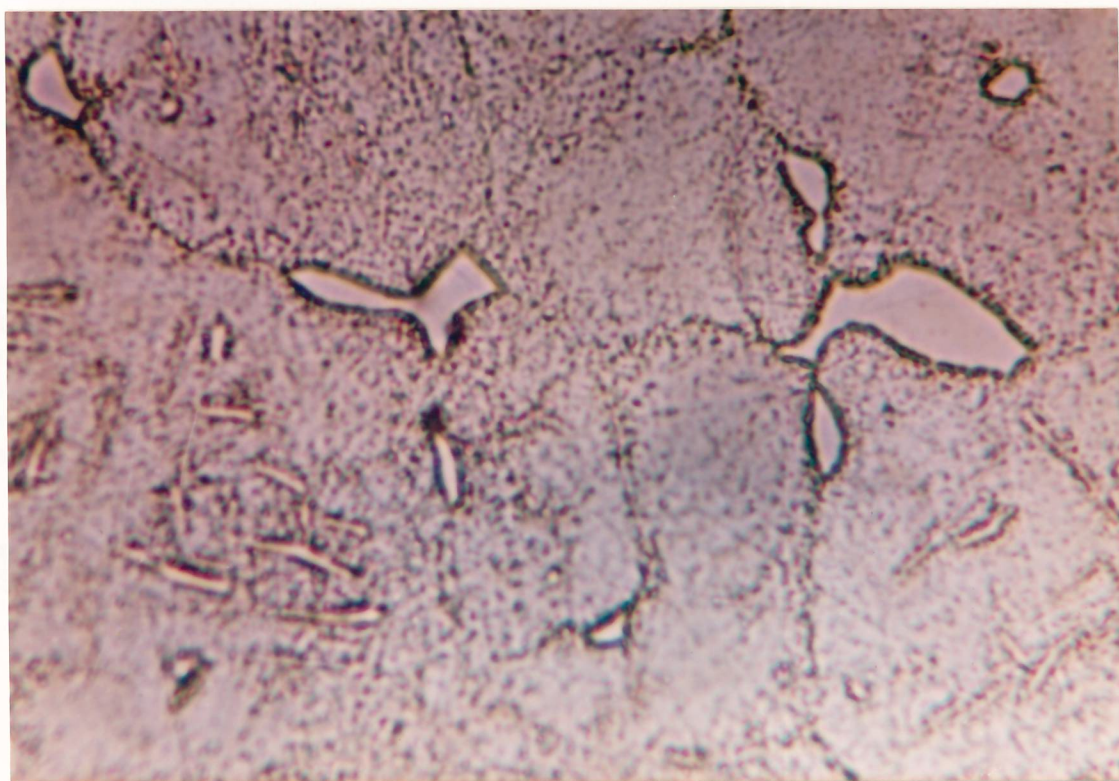


FOTO 2: Detalhe da microestrutura no núcleo do material mostrando a fase sigma e os carbonetos finíssimos no interior do grão.
(Ataque: Sol. A e Murakami) 1500X

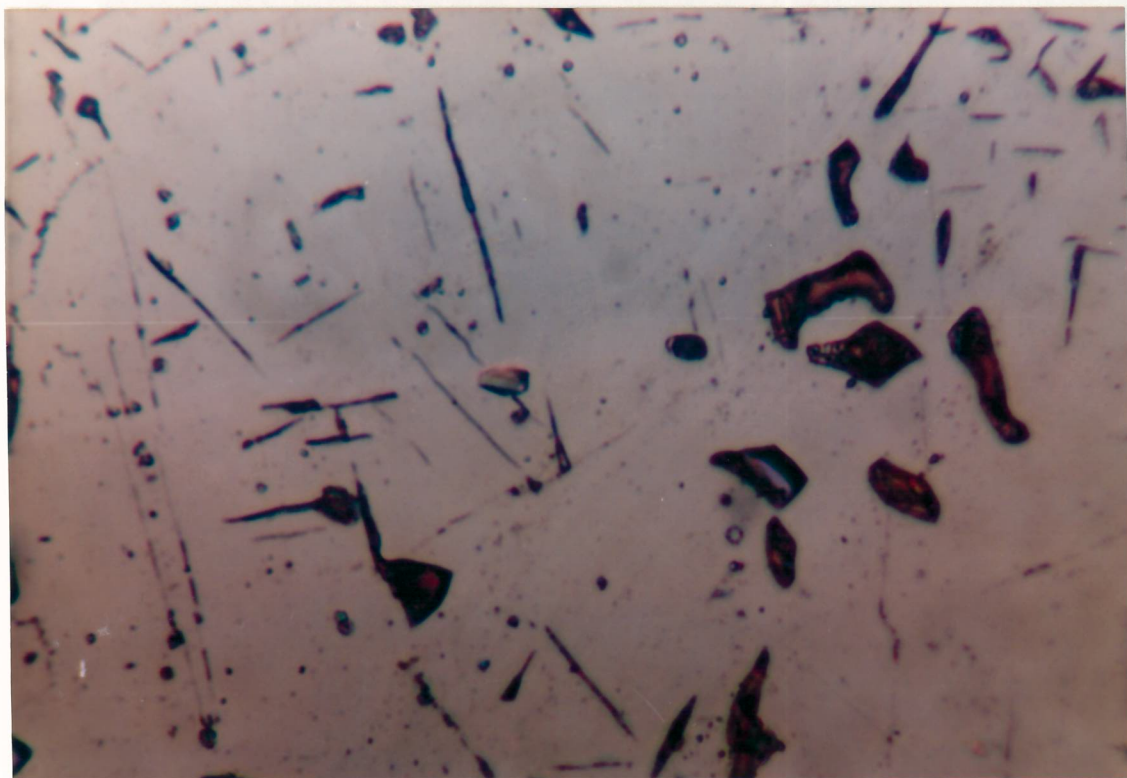


FOTO 3: Mesma estrutura da foto anterior, porém evidenciando a fase sigma devido ao ataque eletrolítico.
(Ataque: Sol. 97 ASTM) 1500X

6.1.2 Análise Metalográfica da Amostra 2 (com refratário)

A amostra analisada apresentou uma carbonetação superficial no lado interno com profundidade de 0,7mm. A camada carbonetada é composta de uma matriz de austenita com uma rede contínua de carbonetos no contorno de grão e carbonetos aciculares no interior até a profundidade de 0,4mm, passando para uma rede descontínua de carbonetos maiores na profundidade de 0,3 a 0,7mm, com ausência quase total de fase sigma (foto 4).

O núcleo apresentou uma matriz de austenita e fase sigma com carbonetos aciculares no interior e no contorno de grão (foto 5 e 6).

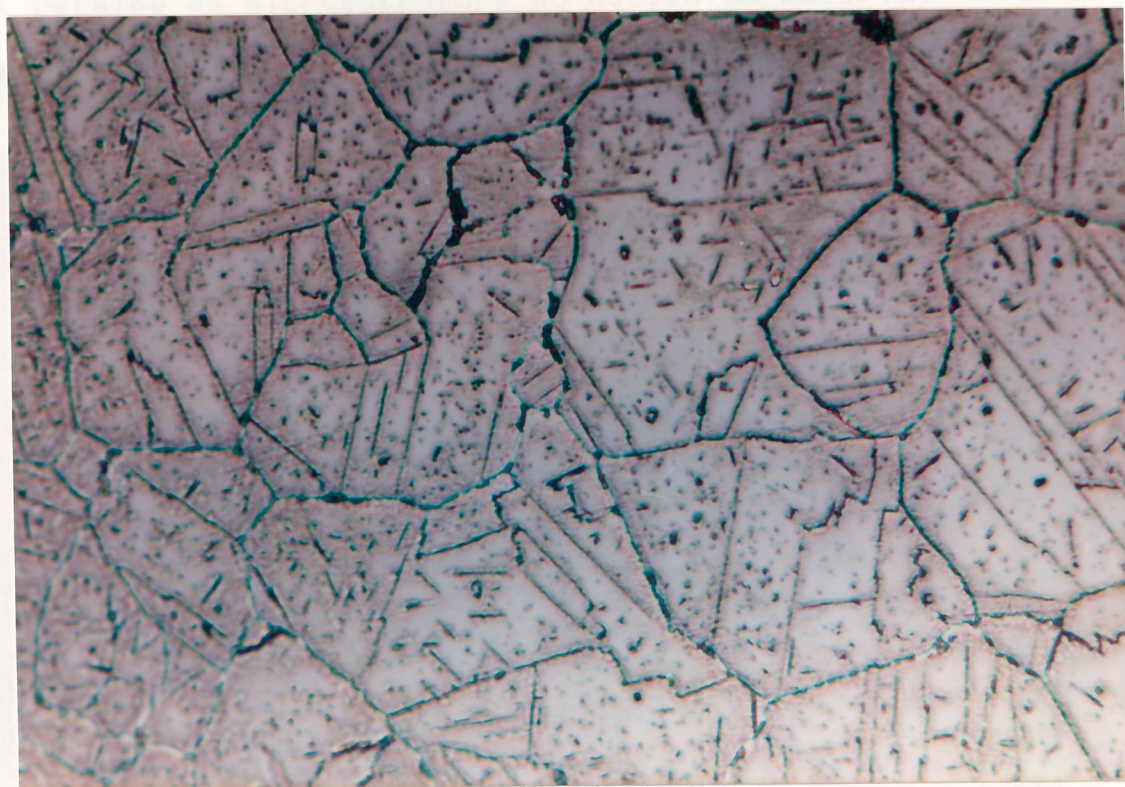


FOTO 4: Detalhe da microestrutura da camada carbonetada mostrando a rede contínua de carbonetos no contorno de grão. (Ataque: Sol. A e Murakami)

600X

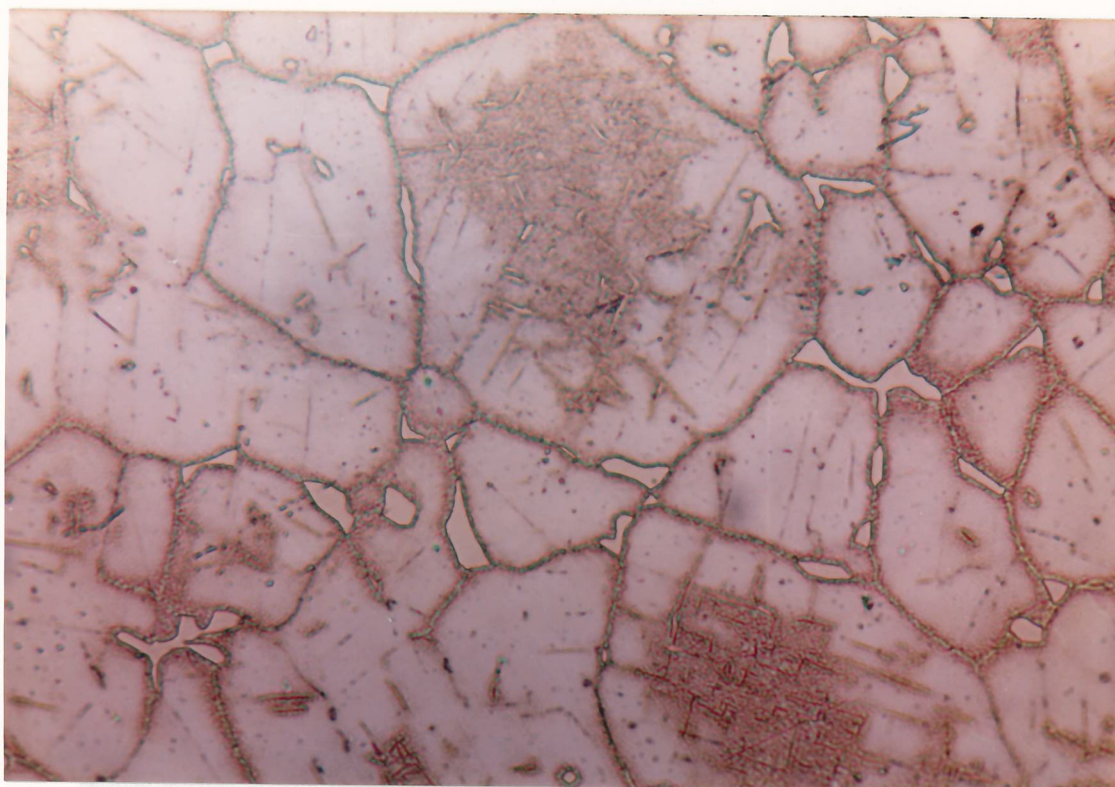


FOTO 5: Detalhe da microestrutura no núcleo do material mostrando a fase sigma e os carbonetos aciculares.
(Ataque: Solução A e Murakami)

600X

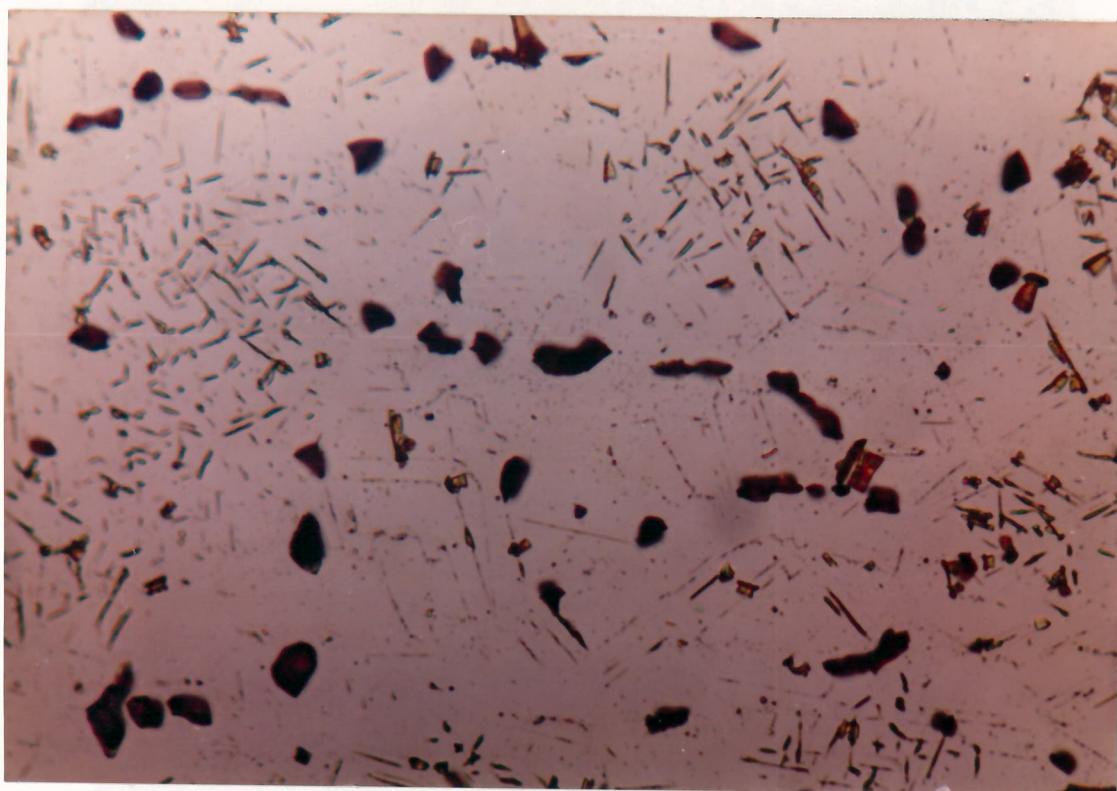


FOTO 6: Microestrutura mostrando o núcleo do material dando ênfase ao ataque, que colore de marrom-avermelhado a fase sigma.
(Ataque Eletrolítico ASTM Sol. 97)

600X

6.1.3 Análise Metalográfica da Amostra 3

A amostra analisada apresentou uma grande quantidade de trincas superficiais e sub-superficiais no cordão de solda (foto 7 e 8). A matriz é austenítica com uma rede de carbonetos contínua no contorno de grão dendritico, interrompida de vez em quando por uma placa maior de fase sigma (foto 9 e 10). As trincas são devido às tensões existentes, que ultrapassam o limite de escoamento, aliadas à concentração de carbonetos em contorno de grão, que facilitam a formação e a propagação das mesmas.

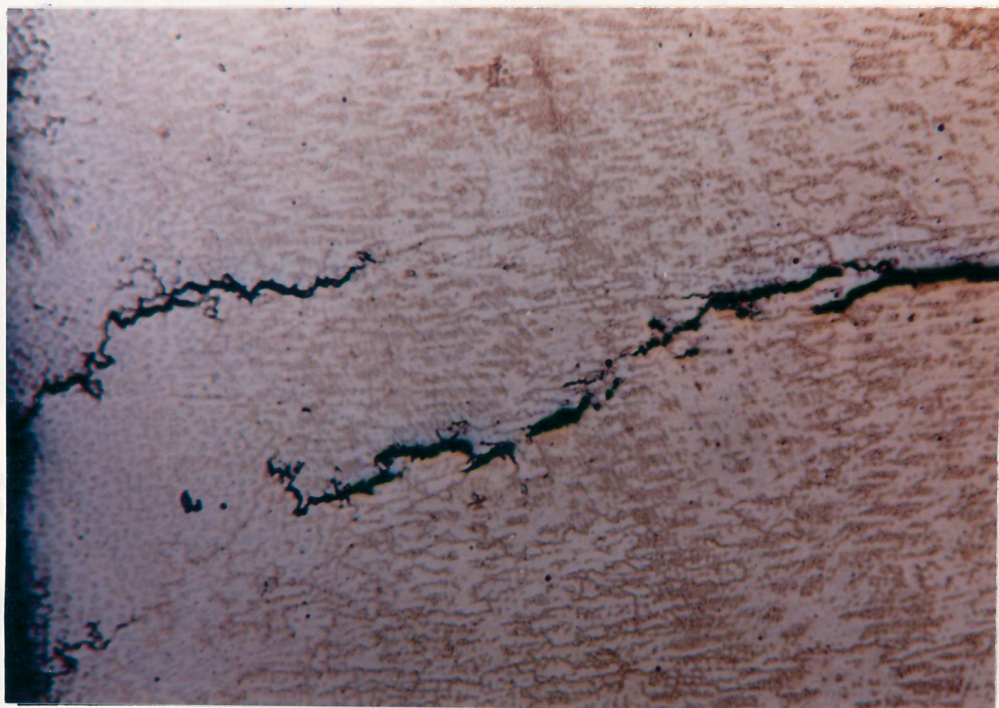


FOTO 7: Trincas superficiais no ultimo passe de solda.
(Ataque: Sol. A e Murakami)

150X

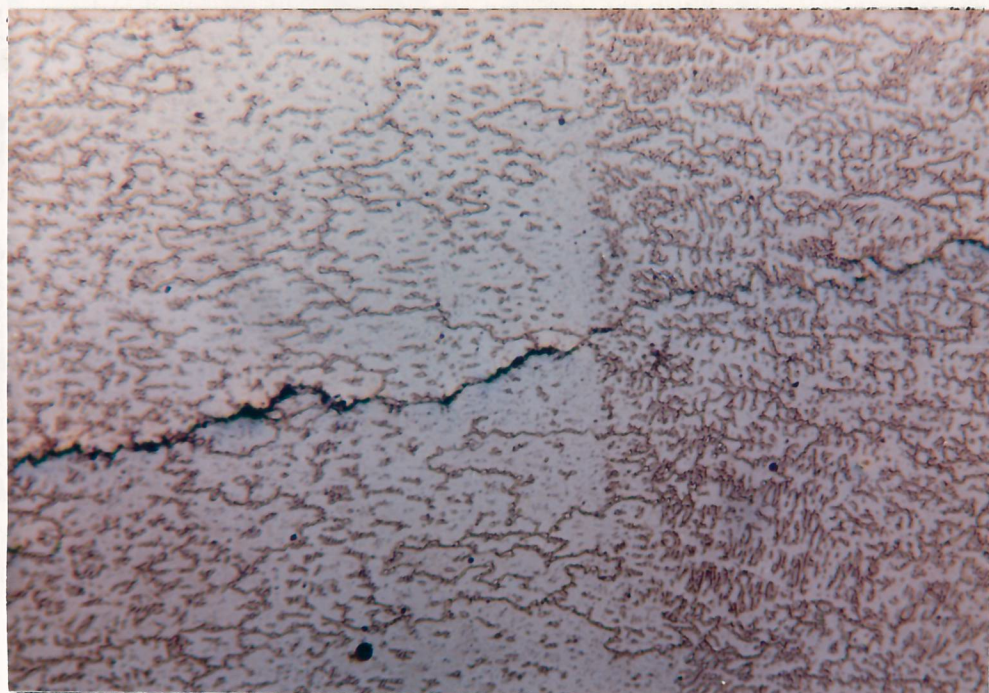


FOTO 8: Vista geral da zona de ligação do último cordão de solda.
Note que as trincas se propagam de um cordão para o outro.
(Ataque: Sol. A e Murakami)

150X

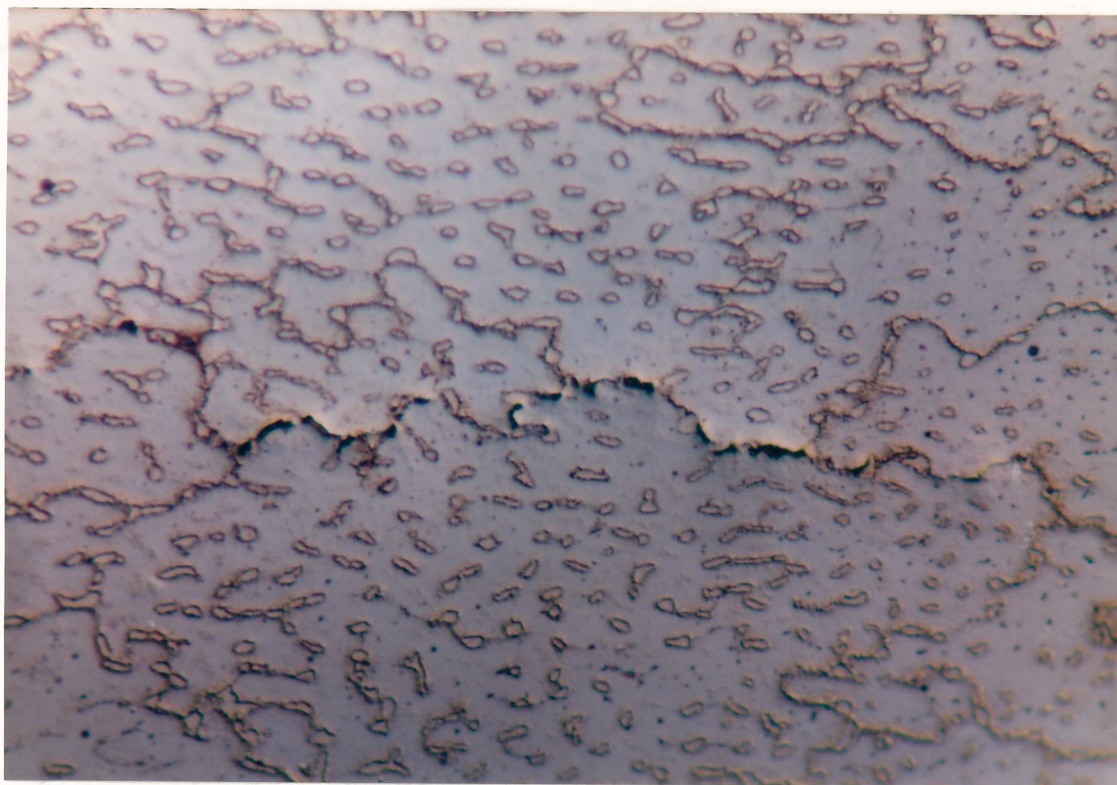


FOTO 9: Detalhe da estrutura, mostrando as trincas no contorno de grão e a fase sigma.
(Ataque: Sol. A e Murakami)

600x

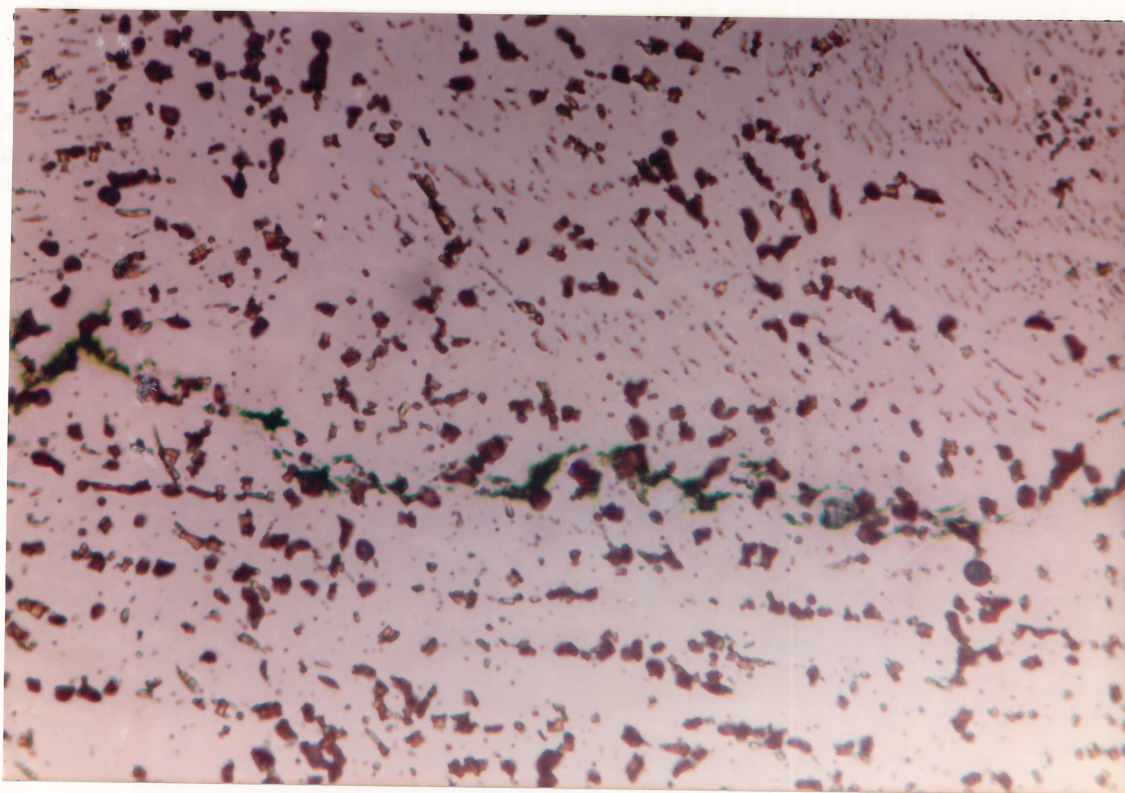


FOTO 10: Detalhe de trinca com ataque eletrolítico, evidenciando a presença de fase sigma ao longo da mesma.
(Ataque: Sol. 97 ASTM)

600X

6.2 Ensaio Mecânicos

Das amostras 1 e 2 foram retirados corpos de prova para análise das propriedades mecânicas para ensaios de tração, dobramento, impacto e dureza.

6.2.1 Ensaio de Tração

Os resultados dos ensaios de tração estão na tabela 3.

Tabela 3:

AMOSTRA	CP	LE MPa	LR MPa	ALONG %
01	01	*	574,9	15,37
01	02	*	614,1	18,75
02	01	*	664,5	26,25
02	02	*	642,9	24,00
ASTM A-240		205	515	40

(*)- Não foi possível detectar o limite de escoamento.

Como podemos ver, o limite de ruptura aumentou com sensível redução do alongamento, não sendo possível definir o limite de escoamento. Também podemos constatar que o material não apresentou uma estricção definida conforme nos mostra a foto 11.



FOTO 11: Corpos de prova de tração. Note a ausência de estricção.

6.2.2 Ensaio de Dobramento

Podemos verificar comparativamente que o material, na sua condição de fornecimento, suporta elevado ângulo de dobramento (180°), enquanto as amostra analisadas começam a romper com pequenos ângulos conforme nos mostra a tabela 4.

Tabela 4:

AMOSTRA	CP	FACE DOBRADA	ANGULO DOBRAMENTO
01	01	interna	24°
01	02	externa	85°
02	01	interna	38°
02	02	externa	65°
ASTM A-240	---	---	180°

Como podemos ver, a amostra 1 rompeu com ângulo de dobramento menor que a amostra 2 quando testada a face interna, devido ao fato de que a amostra 1 tem uma camada carbonetada maior que a amostra 2. Por outro lado, quando testada a face externa, a amostra 2 rompeu com menor ângulo, provavelmente porque a incidência de fase sigma nesta amostra seja maior (foto 12).



FOTO 12: Corpos de prova de dobramento

6.2.3 Ensaio de Impacto

Os resultados do ensaio Charpy estão na tabela 5.

Tabela 5:

AMOSTRA	CP	TEMPERATURA C	ENERGIA POTENCIAL kpm	ENERGIA ABSORVIDA kpm	ENERGIA ABSORVIDA J
01	A	20	15	2,20	21,6
01	B	20	15	2,25	22,1
01	C	20	15	2,00	19,6
01	D	20	15	2,20	21,6
01	E	20	15	2,20	21,6
01	F	20	15	2,45	24,0
ESPECIF. ^(*)		20	--	22,20	217,6

Como podemos constatar, os valores de resistência ao impacto se fixaram por volta dos 10% do valor especificado. Isto se deve a alta precipitação de fase sigma no núcleo do material, aumentando sensivelmente a fragilidade do mesmo.

6.2.4 Ensaio de Dureza

Foi medida dureza pelo Método Vickers, com carga de 15,625 kg em um Durômetro Otto Wolpert-Werke, modelo Dia Testor 2Rc. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 6.

Tabela 6:

MEDIDA	AMOSTRA 1	AMOSTRA 2	AMOSTRA 3	304 (de fábrica)
1	206	198	212	157
2	204	201	222	157
3	201	201	208	159
4	201	201	208	165
5	206	201	212	167
6	201	199	222	165

(*) Todas as durezas foram medidas em Vickers (Hv).

6.3 Análise Química

Tabela 7: Composição química das amostras 1 e 2.

AMOSTRA	C	Ni	Cr
		%	%
SEM REFRACTÁRIO	0,15	8,88	19,83
COM REFRACTÁRIO	0,13	9,37	19,53
ASTM A 240 TP304	0,08	8-10,5	18-20

Como podemos constatar, os teores de Cr e Ni estão dentro do especificado, porém os teores de C estão acima. Isto se deve provavelmente à difusão do carbono da camada carbonetada para o interior do núcleo.

O resultado da análise está na tabela 8.

Tabela 8: Teor de C x Profundidade

	0,00	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00
PROFUND.	a	a	a	a	a	a
AMOSTRA	mm	mm	mm	mm	mm	mm
SEM REFRACTÁRIO	0,531	0,615	0,450	0,295	0,220	0,150
COM REFRACTÁRIO	0,421	0,290	0,200	0,130	0,130	0,130

Como podemos constatar, o teor de carbono da amostra sem refratário é bastante elevado, atingindo maiores profundidades, enquanto na amostra com refratário o teor de carbono diminui sensivelmente a medida que se distancia da superfície. O teor de carbono da amostra 1 junto a superfície (0,531%) é menor do que a 0,40mm (0,615%) devido a camada de óxido que interfere na leitura. Da mesma forma é de se supor que o valor de 0,421% da amostra 2 seja inferior ao valor real pelo mesmo motivo.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

- A amostra sem refratário apresentou uma camada carbonetada maior (1,0mm) que a amostra com refratário (0,7mm);

- A amostra com refratário apresentou maior incidência de fase sigma do que a amostra sem refratário;

- A região da solda apresentou trincas no contorno de grão dendrítico onde se concentrou uma rede de carbonetos e placas de fase sigma;

- Através de análise das amostras ao microscópio, observou-se que grande parte da fase sigma precipitou na vizinhança dos carbonetos;

- O ensaio de tração mostrou que ocorreu um aumento do limite de ruptura com sensível redução do alongamento, além de não apresentar uma estricção definida. A detecção do limite de escoamento não foi possível pois a fase sigma eleva esse limite, eliminando a região de transição;

- O ensaio de dobramento revelou baixos ângulos de dobramento (24-85°) quando comparados com uma amostra nova (180°), o que mostra que o material estava com a estrutura comprometida;

- O ensaio de impacto mostrou valores de resistência ao impacto de cerca de 10% do valor especificado (217,6 J);

- O ensaio de dureza revela que a fase sigma presente no aço austenítico retirado do Vaso 303 comparado a um 304 de fábrica (sem uso) endurece a matriz.

- A análise química mostrou que os teores de Cr e Ni estão dentro do especificado;

- A análise do teor de carbono confirmou a análise metalográfica quanto à profundidade de carbonetação. Além disso mostrou que na amostra sem refratário ocorreu uma carbonetação mais acentuada, com teores e profundidade maiores que na amostra com refratário.

8. CONCLUSÕES

Os ensaios mecânicos concluem que o V-303 possui resistência mecânica adequada ao projeto, sensível redução na plasticidade e uma grande fragilização. Isto significa que este não deve ser submetido a choques, seja por impacto direto ou por tensões geradas por mudanças bruscas de temperatura. Na condição normal de operação estes problemas são minimizados em função da elevada temperatura de operação, não havendo maiores riscos. Porém, quando se diminui a temperatura (como em uma parada de manutenção ou de emergência) aumenta o risco de trincas no vaso.

Os ensaios metalúrgicos afirmam que, mesmo não sendo necessário em função da erosão, o refratário anti-erosivo desempenhou um papel importante, diminuindo o efeito da carbonetação na parede interna do vaso, tanto no que se refere ao teor de carbono do material, quanto na profundidade por ele atingida. Esta carbonetação dificulta os trabalhos de soldagem, sendo necessária sua completa remoção para a execução de trabalhos com solda no V-303.

Por outro lado, os teores de fase sigma verificados no núcleo, confirmam o resultado dos ensaios mecânicos, uma vez que este tipo de fase fragiliza o material a temperatura ambiente, tendo seus efeitos minimizados na temperatura de operação do equipamento.

Quanto a solda do suporte, podemos concluir que o anel em torno do Vaso não acompanha a dilatação térmica do corpo deste, causando tensões térmicas que ultrapassam o limite de resistência dos cordões de solda, provocando a ruptura destes na interface da rede de carbonetos e fase sigma com a matriz, onde produzem-se caminhos preferenciais para o crescimento das trincas. Na solda, a grande precipitação de fase sigma deve-se ao fato desta formar-se a partir da ferrita delta, que é metaestável. Além disso as duas têm composição química similar (Fe-Cr)⁽¹⁰⁾.

O Vaso 303 sofreu carbonetação superficial que resultou numa região com intensa formação de carbonetos, conforme observado na análise metalográfica. Essa formação de carbonetos, esgotou praticamente todo o Cr da matriz, evitando a formação de fase sigma, além de torná-la susceptível a oxidação a alta temperatura.

Em contrapartida, na medida em que se avançou para o núcleo, verificou-se a coexistência de carbonetos e fase sigma na mesma região. Nesse caso, a fase sigma precipitou, em sua maioria, na vizinhança dos carbonetos, o que nos leva a concluir que devido ao empobrecimento de C nesta região, o Fe passa a agregar-se ao Cr formando precipitados de fase sigma.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] PECKNER, D. and BERNSTEIN, I. M. Handbook of Stainless Steels. Mc Graw-Hill, Inc. New York - USA, 1977.
- [2] METALS HANDBOOK - ASM. Volume 9. Metallography and Microstructures - 9th Edition. Ohio - USA, 1985.
- [3] ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS - ASTM. Volume 01.04, Steel-Structural, Reinforcing, Pressure Vessel, Railway. 1991 Edition, Philadelphia - USA, 1991.
- [4] ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS - ASTM. Part 11, Metallography; Nondestructive Testing, Philadelphia - USA, 1977.
- [5] PETROBRÁS - REFAP - SEIEQ. Arquivo U-003 Craqueamento Catalítico 52, Pasta Histórico V-303.
- [6] BARCIK, J. Mechanism of Sigma-Phase Precipitation in Cr-Ni Austenitic Steels. Materials Science and Technology. Vol. 4, page 5-15, January 1988.
- [7] BARCIK, J. The Kinetics of Sigma-Phase Precipitation in AISI 310 and AISI 316 Steels. Metallurgical Transactions A. Vol. 14A, page 635-41, April 1983.
- [8] BRESSAN, Edemir. Problemas Ocorridos nos Ciclones do Regenerador da Unidade de Craqueamento Catalítico da Refap Devido à Formação de Fase Sigma. Boletim Técnico Petrobrás. V.29(4). Páginas 295-307, Out./Dez. Rio de Janeiro, 1986.
- [9] LAFRAIA, J.R.B. e FÓFANO S. Avaliação Metalúrgica dos Internos de um Conversor de Craqueamento Catalítico. 20^o Seminário de Inspeção de Equipamentos IBP. Páginas 367-76.
- [10] BORST, Karin and POHL Michael. Precipitation Effects in Austenitic Stainless Weld Metals. Steel Research 61. Nº 6, page 258-61, 1990.
- [11] LAI, J. K. A Study of Precipitation in AISI Typu 316 Stainless Steel. Materials Science and Engineering, 58. Páginas 195-209, 1983.
- [12] CUNHA, Lelis J. G. da. Solda Como Quando e Por quê. Editora da Fundação Universidade de Rio Grande. 1^a Edição. Páginas 143-44. Rio Grande, 1985.