



UFBA

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA INDUSTRIAL - PEI

DOUTORADO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL

PAULO MOURA BISPO DE SANTANA

Investigação do Efeito da Adição de Alumínio, Titânio E Zircônio nas Propriedades Mecânicas a Quente de Ligas Ni-Cr-Nb Utilizadas em Fornos de Pirólises





UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
PEI - PROGRAMA DE EQUIPAMENTOS INDUSTRIAIS

PAULO MOURA BISPO DE SANTANA

**INVESTIGAÇÃO DO EFEITO DA ADIÇÃO DE ALUMÍNIO,
TITÂNIO E ZIRCÔNIO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS A
QUENTE DE LIGAS Ni-Cr-Nb UTILIZADAS EM FORNOS DE
PIRÓLISES**

TESE

Salvador
2025

PAULO MOURA BISPO DE SANTANA

**INVESTIGAÇÃO DO EFEITO DA ADIÇÃO DE ALUMÍNIO,
TITÂNIO E ZIRCÔNIO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS A
QUENTE DE LIGAS Ni-Cr-Nb UTILIZADAS EM FORNOS DE
PIRÓLISES**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Industriais, PEI, da Universidade Federal da Bahia, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia de Equipamentos Industriais.

Orientador: Dra. ELAINE CHRISTINE DE MAGALHÃES CABRAL ALBUQUERQUE
Coorientador: Dr. CARLOS ALBERTO CALDAS DE SOUZA

Salvador
2025

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Bernadete
Sinay Neves, Escola Politécnica - UFBA.

S232 Santana, Paulo Moura Bispo de.

Investigação do efeito da adição de alumínio, titânio e zircônio nas propriedades mecânicas a quente de ligas Ni-Cr-Nb utilizadas em fornos de pirólises / Paulo Moura Bispo de Santana. – Salvador, 2025.

173 f.: il. color.

Orientadora: Profa. Dra. Elaine Christine de M. Cabral Albuquerque.
Coorientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Caldas de Souza.

Tese (doutorado) – Programa de Pós-Graduação Engenharia Industrial - Universidade Federal da Bahia - Escola Politécnica, 2025.

1. Petroquímica. 2. Forno de pirolise. 3. Carburização. 4. Ligas Ni-Cr-Nb. 5. Ligas Ni-Cr-Nb-Al I. Albuquerque, Elaine Christine de M. Cabral. II. Souza, Carlos Alberto Caldas de. III. Universidade Federal da Bahia. IV. Título.

CDD: 661.804

INVESTIGAÇÃO DO EFEITO DA ADIÇÃO DE ALUMÍNIO, TITÂNIO E ZIRCÔNIO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS A QUENTE DE LIGAS Ni-Cr-Nb UTILIZADAS EM FORNOS DE PIRÓLISES

PAULO MOURA BISPO DE SANTANA

Tese submetida ao corpo docente do programa de pós-graduação em Engenharia Industrial da Universidade Federal da Bahia como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de doutor em Engenharia Industrial.

Salvador/Ba, fevereiro de 2025

Examinada por:  Documento assinado digitalmente
ELAINE CHRISTINE DE MAGALHAES CABRAL ALE
Data: 21/02/2025 19:24:22-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Elaine Cabral Albuquerque (PEI-UFBA)
Doutora em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP, 2005).

 Documento assinado digitalmente
CARLOS ALBERTO CALDAS DE SOUSA
Data: 19/02/2025 16:46:07-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Carlos Alberto Caldas (UFBA)
Doutor em Ciência e Engenharia dos Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (1994)

 Documento assinado digitalmente
CELIA DE FRAGA MALFATTI
Data: 14/02/2025 18:19:01-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. CÉLIA FRAGA MALFATTI (UFRS)
Doutor em em SCIENCE ET GENIE DES MATERIAUX. Université Toulouse III Paul Sabatier, UPS, França. 2004

 Documento assinado digitalmente
SERGIO RODRIGUES BARRA
Data: 17/02/2025 09:08:11-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. SÉRGIO RODRIGUES BARRA (UFRN)
Doutor em Engenharia Mecânica, pela Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, Brasil, 2003

 Documento assinado digitalmente
ANDRE LUIZ DE MORAES COSTA
Data: 17/02/2025 14:17:21-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. ANDRE LUIZ DE MORAES COSTA (UFS)
Doutor em Engenharia de Materiais, pela Universidade Federal de São Carlos, UFSCAR, Brasil, 2003

 Documento assinado digitalmente
IVAN COSTA DA SILVA
Data: 18/02/2025 17:25:41-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. IVAN COSTA E SILVA (IFBA)
Doutor Engenharia Metalurgica e de Materiais. Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Brasil, 2006

Dedico esse projeto à **Lane e Ana Vitoria**; Depois de Deus, vocês representam minha fé, minha inspiração, meu dever, minha oração; Vocês simbolizam meu amor mais puro e bonito, minha vida. . . amo vocês, minha esposa e filha!!!!

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me guiado, protegido e colocado pessoas certas em meu caminho ao longo dessa jornada, principalmente no momento conturbado que vivi, em função da pandemia, provocada pelo Covid19.

A minha família, por sempre apoiar meus sonhos, ainda que signifique privação do convívio familiar. Por muitas vezes, o estímulo e a compreensão de vocês foi o que me redirecionou, me fez seguir adiante. Sou muito privilegiado por ter vocês em minha vida: minha esposa linda, pelo companheirismo, cumplicidade, motivação e muita paciência, minha filha Ana Vitoria, minha mãe Zuleide e minhas duas irmãs, Maria das Graças e Regina.

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Carlos Alberto Caldas de Souza e Profa. Dra. Elaine Christine de Magalhães Cabral Albuquerque por atuarem na minha formação com muita paciência e competência.

Aos amigos do setor de Inspeção de Equipamentos a Braskem Q1, pelo fornecimento de amostras para o estudo e contribuições nas análises metalúrgicas, em especial a equipe do LABMAF: Ricardo Rocha, Felipe Miranda, Jose Luiz, Alexandre Brito e Vladimir Soler.

Aos amigos da Empresa Engemasa pela fusão de amostras usadas no estudo, em especial o Celso Donizetti e João Dessi.

Ao professor Dr. Nicolau Apoema Castro (UFRN) pelas contribuições nas análises por MEV e EBSD

Aos Professores Dr. André Luiz da Costa e Silva (UFF) e Dr. Gilberto Carvalho Coelho (USP) pelas contribuições na elaboração dos diagramas de fase

Ao professor Carlos Alberto Della Rovere (UFSC) pelas orientações e contribuições técnicas, na elaboração dos artigos.

Ao instituto Federal da Bahia, por disponibilizar os laboratórios para realização de análises, especialmente ao professor Rodrigo Coelho, a técnica Carina Soares e ao aluno Ygor Tadeu pelo apoio no uso do microscópio eletrônico de varredura e nas análises com EBSD.

“A ciência é construída com fatos, assim como uma casa é construída com pedras; mas uma coleção de fatos não é mais uma ciência do que um monte de pedras é uma casa.”

— **Jules Henri Poincaré**

RESUMO

Este estudo foi motivado pela falha de serpentinas de um forno de pirólise, que sofreram ruptura após 43.370 horas de operação. A investigação abordou a interação entre os mecanismos de carburização, fluênci a e perda de ductilidade, com o apoio de simulações por elementos finitos, avaliação de tensões térmicas, ensaios de permeabilidade magnética e testes NACE TM498 para quantificação da profundidade de carburização, além de análises por microscopia e difração de raios X. Os resultados revelaram que os tubos submetidos a temperaturas mais elevadas apresentaram degradação severa, caracterizada por intensa formação de carbonetos, ovalização e rupturas frágeis associadas ao acúmulo de tensões residuais. Com base nesses achados, evidenciou-se a necessidade de aprimoramento dos materiais utilizados nesses componentes críticos. Nesse contexto, este trabalho avaliou o efeito da adição de alumínio, titânio e zircônio em ligas Ni-Cr-Nb, com o objetivo de otimizar propriedades mecânicas e aumentar a resistência à degradação por carburização e fluênci a. Foram analisadas quatro ligas produzidas por fundição estática com diferentes composições (0,4C-30Cr-40Ni-1Nb; 0,4C-30Cr-40Ni-1Nb-3Al; 0,4C-30Cr-40Ni-1Nb-3Al-0,2Ti; e 0,4C-30Cr-40Ni-1Nb-3Al-0,2Zr), submetidas a exposição em atmosfera carburante a 1150 °C por 480 horas e a ensaios de fluênci a sob 17MPa. A caracterização microestrutural incluiu microscopia óptica, MEV, EDS, EBSD e dilatometria. A adição de alumínio mostrou-se eficaz na formação de camadas protetoras estáveis contra carburização, enquanto titânio e zircônio tiveram efeitos limitados. Nos ensaios de fluênci a, as ligas sem alumínio apresentaram melhor desempenho na ausência de atmosferas agressivas; porém, a presença combinada de Al com Ti ou Zr retardou o avanço da degradação sob exposição carburante, prolongando o tempo de ruptura. Os resultados reforçam a importância da integração entre conhecimento científico e aplicação industrial no desenvolvimento de ligas mais resistentes, contribuindo para a integridade estrutural, a redução de custos de manutenção e a eficiência operacional de processos críticos como o craqueamento térmico de hidrocarbonetos.

Palavras-chave: Petroquímica. Forno de Pirolise. Carburização. Ligas Ni-Cr-Nb. Ligas Ni-Cr-Nb-Al

ABSTRACT

This study was motivated by the failure analysis of pyrolysis furnace coils that ruptured after 43,370 hours of operation. The investigation focused on the interaction between carburization, creep, and ductility loss, employing finite element analysis to evaluate thermal stresses, magnetic permeability measurements, and NACE TM0498 testing to determine carburization depth, along with microscopy and X-ray diffraction techniques. The results showed that tubes operating at higher temperatures experienced severe degradation, with extensive carbide formation, significant ovalization, and brittle fractures associated with the accumulation of residual stresses. These findings highlighted the need to improve the materials used in such critical components. In response, this work assessed the effects of adding aluminum, titanium, and zirconium to Ni-Cr-Nb alloys, aiming to enhance mechanical properties and increase resistance to carburization and creep degradation. Four alloys produced by static casting were studied, with compositions of 0.4C-30Cr-40Ni-1Nb; 0.4C-30Cr-40Ni-1Nb-3Al; 0.4C-30Cr-40Ni-1Nb-3Al-0.2Ti; and 0.4C-30Cr-40Ni-1Nb-3Al-0.2Zr. These were subjected to carburizing atmospheres at 1150°C for 480 hours and creep tests under a constant load of 17MPa at the same temperature. Microstructural characterization included optical microscopy, SEM, EDS, EBSD, and dilatometry. The addition of aluminum effectively promoted the formation of more stable protective oxide layers, increasing carburization resistance, while titanium and zirconium had limited influence. Regarding creep performance, aluminum-free alloys showed superior behavior in non-carburizing environments; however, the combination of Al with Ti or Zr delayed the transition to critical damage stages under carburizing conditions, extending rupture time and demonstrating potential for severe service applications. This study underscores the relevance of integrating scientific knowledge with industrial practice, showing how a detailed understanding of failure mechanisms can guide the development of more robust alloys and optimize operational strategies—preserving structural integrity, reducing maintenance costs, and improving the efficiency of critical industrial processes such as hydrocarbon thermal cracking.

Keywords: Petrochemicals.Pyrolysis Furnace.Carburization.Ni-Cr-Nb alloys.Ni-Cr-Al alloys

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Elementos químicos usados em superligas à base de níquel com seus principais efeitos.	31
Figura 2 – Influência das taxas de crescimento das trincas por fluência em função do teor de carbono da liga, em que da/dt representa a taxa de crescimento da trinca e K o fator intensificador de tensões, localizado na ponta da trinca.	33
Figura 3 – Microestruturas das ligas, após aquecimento na temperatura 900 °C, durante 1000 h. (a) Liga A sem adição de Nb (b) Liga D com adição de 1,97% Nb	37
Figura 4 – Micrografia das ligas na condição bruta de fusão. (a) Liga HP-Nb apresentando o aspecto contínuo dos carbonetos interdendríticos. (b) Liga HP-NbTi apresentando rede de carbonetos com menor interligação	38
Figura 5 – Micrografia das ligas, na condição envelhecida, na temperatura de 1173 K (899,85 oC) durante 1000h, mostrando a comparação das dimensões e quantidade de carbonetos presentes nas duas ligas (a) Liga HP-Nb. (b) Liga HP-NbTi.	38
Figura 6 – Imagem obtida no MEV sensor retroespalhado nas ligas, na condição bruta de fusão, mostrando as fases presentes nas duas ligas (a) HP-Nb. (b) HP-NbTi	39
Figura 7 – Imagem obtida no MEV sensor retro espalhado, nas ligas na condição envelhecida, mostrando as fases presentes nas duas ligas (a) HP-Nb. (b) HP-NbTi	39
Figura 8 – Efeito no Limite de Escoamento, em temperatura elevada, em função da adição dos elementos Boro e Zircônio.	40
Figura 9 – Ponto de fusão de carbonetos intersticiais e seus respectivos metais hospedeiros	45
Figura 10 – Variação da Energia livre em função do raio crítico	46
Figura 11 – Diagrama da cinética de precipitação (a) Tempo de incubação (b) Tempo de transformação em função da temperatura	48
Figura 12 – Diagrama Ternário das ligas Ni-Cr-Fe - temperatura de 900 °C.	49
Figura 13 – Diagrama Cinético de precipitação de fase da liga Alloy 800	51
Figura 14 – Aspecto geral de uma serpentina de forno de pirólise. (a) Disposição dos tubos num modelo particular de serpentina de forno de pirólise. (b) Vista frontal dessa serpentina	55
Figura 15 – Gráfico esquemático que mostra a relação das variáveis: tempo de residência, temperatura de parede dos tubos (TMT) e temperatura de saída do forno (COT) com a evolução do projeto de serpentinas e ligas utilizadas nos fornos de pirólise.	56

Figura 16 – Evolução das ligas Ni-Cr agrupadas por categorias e estratégia usada para a otimização das propriedades	57
Figura 17 – Efeito do coque na temperatura do tubo	58
Figura 18 – Esquema mostrando a influência do coque em diferentes condições de serviço.	58
Figura 19 – Aspecto morfológico do coque. (a) Coque catalítico e (b) Coque pirolítico ou térmico.	59
Figura 20 – Choque térmico provocado por restrição à expansão térmica uniforme. .	62
Figura 21 – Choque térmico resultante do gradiente de temperatura.	63
Figura 22 – Importância da camada de óxidos protetores, atuando como barreira para dificultar a entrada de carbono no material: (a) Condição, material novo; (b) Condição em que o material apresenta proteção por camada de óxidos estáveis (b); Condição em que o material não possui a proteção por camada de óxidos.	67
Figura 23 – Vista da seção transversal do tubo apresentando ao lado Esquema das camadas dos óxidos de cromo e silício.	68
Figura 24 – Influência da temperatura na taxa de carburização.	69
Figura 25 – Avaliação da ocorrência de trincas entre a região carburizada e a não carburizada. Em (a) macrografia da secção transversal; (b) micrografia com detalhe da trinca.	70
Figura 26 – Composição dos principais carbonetos formados em função da distância à superfície exposta. (a): Amostra carburizada, parcialmente, com M ₂₃ C ₆ na região mais afastada do meio carburizante; (b): Amostra, completamente carburizada, com carbonetos sob a forma M ₇ C ₃ em toda a sua extensão.	72
Figura 27 – Curva típica de fluência obtida a uma carga constante.	74
Figura 28 – Mecanismo de iniciação e crescimento de cavidades de fluência adjacentes a carbonetos secundários em um gráfico típico de fluência.	75
Figura 29 – Influência do aumento da tensão e/ou temperatura na deformação total na ruptura (ϵ_r) e no tempo de ruptura por fluência (tr).	75
Figura 30 – Esquema ilustrando a Fluência pelo mecanismo difusional.	77
Figura 31 – (a) Trinca em cunha (tipo W) formada na junção de três grãos, associada com o deslizamento de contornos de grão; b) Trinca por cavitação em contorno de grão transversal à tensão aplicada.	80
Figura 32 – Gráfico mostra a comparação entre a taxa mínima de fluência prevista e observada. Os pontos A, B, C e D indicam o comportamento de uma liga 21Cr-33Ni-1,5Nb; o ponto E, a liga 25Cr-35Ni-1Nb.	81
Figura 33 – Esquema ilustrando a relação entre os ensaios de tração a quente e fluência.	82

Figura 34 – Fluxograma ilustrando as etapas do trabalho,	84
Figura 35 – Equipamento utilizado para medir carburização nos tubos das serpentinas	86
Figura 36 – Corpos de prova para ensaio de dilatometria. Obtido a partir das amostras AM-5(tubo novo) e AM-8 (tubo com coque); (a) Aspecto do coque interno do tubo e dos corpos de prova C3 e C4; (b) Aspecto geral das quatro amostras de metal (AM-5 e AM-8) e coque (C3 e C4).	86
Figura 37 – Modelo utilizado na análise	88
Figura 38 – Medição de dureza Vickers ao longo da espessura da amostra; (a) Dispositivo montado no durômetro para realizar o perfil de dureza. (b) Detalhe dos pontos de indentação, na amostra AM-8, espaçados em 1,0 mm . .	89
Figura 39 – Corpos de prova para análise por DRX (a) Esboço indicando o local da espessura do qual foram retirados (b) Aparência de cada corpos de prova, após usinagem.	90
Figura 40 – Teste NACE 498 - avaliar região carburizada (a) Corte das amostras. (b) Registro do resultado da imersão após 2h	91
Figura 41 – Sequência de imagens mostrando o processo de fusão das amostras. (a) Aspecto geral; (b) Instante do preenchimento do molde com metal líquido; (c) Desenho mostrando o molde usado; (d) Desenho com textura mostrando o molde utilizado; (e) Barras geradas.	93
Figura 42 – Dispositivo utilizado para a execução dos ensaios de carburização em uso. (a) Vista mostrando o posicionamento das amostras dentro do dispositivo do ensaio. (b) Vista mostrando dispositivo de ensaio preenchido com grafite. (c) Vista mostrando a tampa do dispositivo.	96
Figura 43 – Ensaio de carburização e oxidação (a) Esquema do posicionamento dos corpos de prova e termopares; (b) Montagem no forno do laboratório. .	97
Figura 44 – Vista geral da estrutura utilizada para a realização dos tratamentos térmicos.	98
Figura 45 – Corpos de prova utilizados nos ensaios de tração (dimensões em mm. .	99
Figura 46 – Corpos de prova utilizados nos ensaio de fluênciia (dimensões em mm). .	99
Figura 47 – Corpos de prova para ensaio de resistência à carburização.	100
Figura 48 – Corpos de prova para ensaio de resistência à carburização usinados por eletroerosão.	100
Figura 49 – Corpos de prova utilizados nos ensaios de resistência à carburização após polimento.	101
Figura 50 – Ensaio de tração a quente. (a) corpo de prova com o termopar PRÓXIMO. (b) Corpo de prova montado no forno. (c) Esquema geral do ENSAIO. .	102
Figura 51 – Aspecto geral das máquinas de ensaio por Fluênciia utilizadas.	103
Figura 52 – Apresenta um esboço das serpentinas, indicando a localização dos tubos fraturados.	106

Figura 53 – Aspecto visual geral das serpentinas, as setas em vermelho indicam a localização em que foram removidas a três amostras deste estudo.	106
Figura 54 – Vista mais próxima das fraturas nas serpentinas rompidas, indicando os pontos com presença de coque.	107
Figura 55 – Aspecto visual das deformações encontradas na serpentina 3	107
Figura 56 – Resultado da medição de carburação realizada em todos os tubos das seis serpentinas.	108
Figura 57 – Resultado da medição de temperatura de metal realizada no ultimo ciclo operacional	109
Figura 58 – Detalhes das três amostras removidas para análise de falhas.	109
Figura 59 – Micrografia da seção transversal obtida por microscopia ótica na amostra AM-5 (Material Novo). (a) Próximo à superfície interna do tubo; (b) Na meia espessura do tubo. (c) Próximo à superfície interna do tubo.	110
Figura 60 – Micrografia da seção transversal obtida por microscopia ótica na amostra AM-6(Serpentina 3). (a) Próximo à superfície interna do tubo; (b) Na meia espessura do tubo. (c) Próximo à superfície interna do tubo.	111
Figura 61 – Micrografia da seção transversal obtida por microscopia ótica na amostra AM-7 (Serpentina 3). (a) Próximo à superfície interna do tubo; (b) Na meia espessura do tubo. (c) Próximo à superfície interna do tubo.	111
Figura 62 – Micrografia da seção transversal obtida por microscopia ótica na amostra AM-8 (Serpentina 5). (a) Próximo à superfície interna do tubo; (b) Na meia espessura do tubo. (c) Próximo à superfície interna do tubo.	112
Figura 63 – Micrografias da seção transversal obtida em MEV com resultado da microanálise por EDS, realizada em cada uma das três amostras, em uma região distante 0,8 mm da superfície interna do tubo; (a) Amostra AM-6; (b) Amostra AM-7; (c) Amostra AM-8;	113
Figura 64 – Gráfico mostrando valores médios dos resultados obtidos por microanálise pontual de EDS, para o elemento Cr, realizada na matriz metálica de cada uma das três amostras nas seis regiões indicadas na Figura 42.	114
Figura 65 – Microanálise obtida por mapeamento de EDS para o elemento Cr, realizado na região da seção transversal, a partir da superfície interna do tubo até 0,4 mm; (a) Amostra AM-6; (b) Amostra AM-7; (c) Amostra AM-8.	115
Figura 66 – Padrões de difração de Raios-X e quantidade de carbonetos de CrC e Cr ₃ C obtidos, ao longo da espessura das três amostras; Figuras 66(a) e (b) Obtidos na amostra AM-6; Figuras 66(c) e (d) Obtidos na amostra AM-6; Figuras 66(e) e (f) Obtidos na amostra AM-8.	117
Figura 67 – Gráfico mostrando ao percentual de carbono ao longo da espessura, das três amostras, a partir da superfície interna do tubo.	118

Figura 68 – Macrografia mostrando as secções transversais das três amostras, ensaiadas pelo método TM 498, evidenciando o grau de carburação de cada amostra; (a) Amostra AM-6; (b) Amostra AM-7; (c) AM-8.	120
Figura 69 – Mapa de calor mostrando a distribuição média dos valores do ensaio de dureza, obtidos ao longo da espessura das amostras com diferentes níveis de carburização (AM-5, AM-6, AM-7, AM-8). Os valores apresentados representam a dureza média (HV-10), em cada ponto e o erro é mostrado como desvio-padrão para cada condição ensaiada.	121
Figura 70 – Curvas mostrando os valores médios obtidos nos ensaios de tração a quente, com três corpos de prova para cada condição. (a) Teste realizado em temperatura ambiente, 27 °C; (b) Teste realizado a 800°C; (c) Teste realizado a 1000°C.	122
Figura 71 – Registros das Fractografia realizados nas secções transversais, na região da fratura de cada amostra obtida, nos ensaios de tração, realizados em temperatura ambiente. (a) AM-6 (b) AM-7 (C) AM-8. As setas em branco indicam as trincas secundárias existentes.	125
Figura 72 – Gráfico mostrando a variação dilatométrica obtida no ensaio.	126
Figura 73 – Tensões equivalentes, obtidas por análise de Elementos Finitos. (a) cenário considerando resfriamento de 1100 °C até 1000 °C. (b) cenário considerando resfriamento de 1100 °C até 900 °C. (c) cenário considerando resfriamento de 1100 °C a 600 °C (d) cenário considerando resfriamento de 1100 °C até 100 °C.	128
Figura 74 – Fluxograma indicando como ocorre o processo de danos nos tubos	130
Figura 75 – Resultados obtidos nos ensaios de tração a quente das quatro ligas nas temperaturas 950°C, 1000°C e 1100°C.	132
Figura 76 – Resultados obtidos nos ensaios de tração a quente plotados em função do Log (limite de resistência) x Parâmetro de Larson-Miller.	133
Figura 77 – Diagramas de fases gerados pela metodologia Calphad no software Thermo-Calc com base de dados TTNI8: (a) 30Cr40NiNb; (b)30Cr40NiNbAl; (c)30Cr40NiNbAlTi; e (d) 30Cr40NiNbAlZr.	135
Figura 78 – Micrografias representativas de amostras na condição nova em baixa e alta ampliação: (a) 30Cr40NiNb; (b) 30Cr40NiNb3Al; (c)30Cr40NiNb3Al02Ti; e (d) NiNb3Al02Zr.30Cr40	136
Figura 79 – Micrografias representativas de amostras de liga TT-1, após tratamento a 1000 °C, por 24 horas em baixa e alta ampliação: (a) 30Cr40NiNb; (b)30Cr40NiNb3Al; (c) 0NiNb3Al02Ti; e (d) 30Cr40NiNb3Al02Zr.	136
Figura 80 – Micrografias quantitativas obtidas utilizando o software Image J nas quatro amostras na condição TT-1. (a) 30Cr40NiNb; (b)30Cr40NiNb3Al; (c) iNb3Al02Ti; e (d) 30Cr40NiNb3Al02Zr.30Cr40N.	137

Figura 81 – Distribuição comparativa dos tamanhos dos precipitados nas quatro ligas da condição TT-1.	138
Figura 82 – Incremento no teor de carbono, ao longo da espessura, a partir da superfície interna, nas quatro ligas analisadas, após carburização na condição TT-2.	139
Figura 83 – Mapeamento EDS para o elemento Cr realizado nas quatro amostras carburizadas, na condição TT-2. (a) 30Cr40NiNb; (b)30Cr40NiNbAl; (c)30Cr40NiNbAlTi; e (d) 30Cr40NiNbAlZr.	141
Figura 84 – Análise de MEV realizada na amostra 30Cr40NiNb carburizada na condição TT-2. (a) Imagem de mapeamento EDS para o elemento Cr, destacando a distribuição do cromo na amostra. (b) Imagem EBSD obtida em uma região próxima à superfície interna da amostra. (c) Imagem EBSD obtida em uma região mais distante da superfície interna. As fases identificadas estão representadas em cores: azul para carbonetos do tipo CrC e verde para carbonetos do tipo Cr ₃ C ₆	141
Figura 85 – Representação esquemática, indicando os quatro estágios de carburização.	143
Figura 86 – Representação esquemática dos processos de difusão de Cr, Al e C que ocorrem nas ligas estudadas durante a exposição a uma atmosfera de cementação.	144
Figura 87 – Resultado da avaliação EDS pontual na amostra AM-1 (liga 30Cr40NiNb) carburizada na condição TT-2.	144
Figura 88 – Resultado da avaliação EDS pontual na amostra AM-2 (liga 30Cr40NiNb3Al) carburizada na condição TT-2.	145
Figura 89 – Resultado da avaliação EDS pontual na amostra AM-3 (liga 30Cr40NiNb3Al0.2Ti) carburizada na condição TT-2.	145
Figura 90 – Resultado da avaliação EDS pontual na amostra AM-3 (liga 30Cr40NiNb3Al0.2Ti) carburizada na condição TT-2.	145
Figura 91 – Teste de microdureza Vickers (HV0,3 –95% CI para a média). (a) Imagem representativa na matriz, indicando o ponto de impressão; (b) gráfico ilustrando os resultados dos testes para todas as quatro ligas na condição TT-1.	146
Figura 92 – Teste de dureza Vickers (HV10–95% CI para a média). (a) Imagem representativa na matriz, indicando o ponto de impressão; (b) gráfico ilustrando os resultados dos testes para todas as quatro ligas na condição TT-1.	147
Figura 93 – Curvas de fluência obtidas nos ensaios de ruptura por tensão (a 1150 °C e 17 MPa), aplicados em duas condições diferentes; (a) Quatro amostras na condição TT-1; (b) Quatro amostras carburizadas na condição TT-2.	148
Figura 94 – Tempo de ruptura por fluência das ligas nas condições TT-1 e TT-2.	149

Figura 95 – Micrografias de microscópio óptico obtidas na região próxima à fratura dos corpos de prova, provenientes dos ensaios de fluência das quatro ligas, na condição TT-2; (a) 30Cr40NiNb; (b)30Cr40NiNb3Al; (c)30Cr40NiNb3Al02Ti; e (d) 30Cr40NiNb3Al02Zr.	151
Figura 96 – Micrografias obtidas no MEV em região próxima à fratura dos corpos de prova, provenientes dos ensaios de fluência das quatro ligas, na condição TT-2; (a) 30Cr40NiNb; (b)30Cr40NiNbAl; (c)30Cr40NiNbAlTi; e (d) 30Cr40NiNbAlZr.	152
Figura 97 – Gráficos mostrando distribuição de carbonetos e fases com área inferior a 20 μm^2 usando o software Image J; (a) condição TT-1; (b) Condição TT-2.154	154
Figura 98 – Resumo do resultado da aplicação do protocolo de análise de falha.	156
Figura 99 – Resumo do resultado da adição de Al - Ti - Zr na liga 40Ni 30Cr 1,5Nb.	157

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais efeitos dos elementos químicos nas superligas.	32
Tabela 2 – Resultado do ensaio de dureza Vickers em duas condições	34
Tabela 3 – Resultado da análise de Difração de Raios-X de alguns carbonetos	34
Tabela 4 – Composição das ligas avaliadas (wt.%).	36
Tabela 5 – Composição química das ligas avaliadas. (%p)	37
Tabela 6 – Resultados de testes de tração à temperatura ambiente	41
Tabela 7 – Relação de razão entre os raios carbono/metal por Grupo da tabela periódica	43
Tabela 8 – Composições e estruturas dos carbonetos intersticiais.	44
Tabela 9 – Relação razão das Eletronegatividades	44
Tabela 10 – Resumo das fases presentes nas ligas Ni-Cr	50
Tabela 11 – Principais software comerciais para analise por elementos finitos .	60
Tabela 12 – Principais dados de projeto das serpentinas da radiação	85
Tabela 13 – Principais parâmetros operacionais das serpentinas da radiação	85
Tabela 14 – Composição química proposta para as ligas estudadas neste trabalho (% em peso).	94
Tabela 15 – Temperaturas e velocidades de deformação usadas nos ensaios de tração a quente.	103
Tabela 16 – Composição química da liga ASTM-A-297-21 – HPNb (% p).	105
Tabela 17 – Espessura das amostras que se apresentam carburizadas e o valor máximo do teor de carbono presente nessa camada.	119
Tabela 18 – Resumo dos resultados obtidos nos ensaios de tração a quente, realizados em diferentes temperaturas, calculados a partir dos gráficos mostrados na Figura 68.	122
Tabela 19 – Comparação de Indicadores da ductilidade relativa entre amostras ensaiadas, em diferentes temperaturas, cálculo obtido, a partir dos das mostrados na Tabela 6, utilizando a amostra AM0 como parâmetro de referência.	123
Tabela 20 – Comparação de Indicadores da ductilidade relativa entre amostras ensaiadas, em diferentes temperaturas, cálculo obtido, a partir dos das mostrados na Tabela 6, utilizando a amostra AM0 como parâmetro de referência.	124
Tabela 21 – Resultado dos coeficientes de expansão térmica (α) entre 25 °C e 1000 °C, obtidos nos ensaios de dilatometria.	126
Tabela 22 – Resultado dos valores obtidos na análise de tensões pelo método dos elementos finitos (Cenário: Tensões geradas pela restrição causada pelo coque).	127

Tabela 23 – Resultado dos valores obtidos e cálculo pela Equação (2.3) (Cenário: Tensões térmicas geradas pela restrição causada pelo coque)	128
Tabela 24 – Resultados da análise quantitativa EBSD de amostras na condição TT-2. .	142
Tabela 25 – Valores de taxa de fluência mínima ($\dot{\epsilon}$), intervalo de tempo para atingir e terminar o segundo estágio e o percentual de duração do segundo está- gio, em relação ao tempo total do teste, para as amostras nas condições TT-1 e TT-2.	148

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AC	Atividade do Carbono (Termodinâmica)
API	American Petroleum Institute
ASM	American Society of Metals
ASME	American Society of Mechanical Engineers
ASTM	American Society of Testing and Materials
BCC	Estrutura Cubica de Corpo Centrado (CCC)
CALPHAD	Calculation of Phase Diagrams
CCC	Estrutura Cubica de Corpo Centrado
CFC	Estrutura Cubica de Face Centrada
COT	Temperatura de Saída da Serpentina da Radiação
DRX	Difração de Raios X
EBSD	Espectroscopia de Raios-X por Difração de Elétrons Retro Espalhados
EDS	Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia
END	Ensaio Não Destrutivo
FCC	Estrutura Cubica de Face Centrada (CFC)
H2	Hidrogênio
HF	Ácido Fluorídrico
HNO3	Ácido Nítrico
HV	Dureza Vickers
IFBA	Instituto Federal da Bahia
ISSN	International Standard Serial Number
MEF	Método de Elementos Finitos
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
NACE	National Association of Corrosion Engineers

SEM	Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)
TTT	Tempo-Temperatura-Transformação
USA	United States of America
°C	Graus Célsius
°F	Graus Fahrenheit

LISTA DE SÍMBOLOS

γ	Matriz austenítica
α	Coeficiente de expansão térmica
σ_{LRT}	Limite de resistência a tração
ϵ	Taxa de deformação por fluência
PCO	Pressão parcial do gás CO
PH ₂	Pressão parcial do gás H ₂
T	Temperatura
t	Tempo

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	23
1.1	OBJETIVOS	24
1.1.1	OBJETIVO GERAL	24
1.1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICO	24
1.2	JUSTIFICATIVA	24
1.3	ORGANIZAÇÃO DA TESE	25
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	27
2.1	CONTEXTUALIZAÇÃO	27
2.2	LIGAS METÁLICAS RESISTENTES AO CALOR	29
2.2.1	LIGAS À BASE DE CROMO E NÍQUEL (Cr-Ni) - AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS	29
2.2.2	LIGAS À BASE DE NÍQUEL E CROMO (Ni-Cr)	30
2.3	SUPERLIGAS NÍQUEL	31
2.4	EFEITOS DOS PRINCIPAIS ELEMENTOS QUÍMICOS NAS LIGAS Ni-Cr	32
2.4.1	INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE CARBONO NAS LIGAS Ni-Cr	33
2.4.2	INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE ALUMÍNIO NAS LIGAS Ni-Cr	35
2.4.3	INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE NIÓBIO NAS LIGAS Ni-Cr	36
2.4.4	INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE TITÂNIO NAS LIGAS Ni-Cr	37
2.4.5	INFLUÊNCIA NA ADIÇÃO DE ZIRCÔNIO NAS LIGAS Ni-Cr	40
2.5	AUMENTO DE RESISTÊNCIA MECÂNICA EM ALTA TEMPERATURA	41
2.5.1	MECANISMO DE FORMAÇÃO DE PRECIPITADOS	42
2.5.2	FORMAÇÃO DE CARBONETOS	42
2.5.3	CARBONETOS INTERSTICIAIS	43
2.5.4	FORMAÇÃO DE FASES INTERMETÁLICAS	46
2.5.5	AUMENTO DE RESISTÊNCIA MECÂNICA POR ENVELHECIMENTO	48
2.6	CARACTERÍSTICAS MICROESTRUTURAIS DA LIGA Ni-Cr-Fe	49
2.6.1	ASPECTOS GERAIS	49
2.6.2	FASES INTERMETÁLICAS γ' e δ	50
2.6.3	CARBONETOS	50
2.6.4	IDENTIFICAÇÃO DAS FASES PROVÁVEIS COM USO DOS DIAGRAMAS DE FASE	52
2.7	A TÉCNICA EBSD PARA IDENTIFICAÇÃO DOS CARBONETOS DE CROMO EM LIGAS Ni Cr Nb	52
2.7.1	VANTAGENS DA EBSD NA ANÁLISE DE CARBONETOS DE CROMO	53
2.8	FORNO DE PIRÓLISE	54
2.8.1	FORMAÇÃO DE COQUE	57

2.8.2	DECOQUEAMENTO	60
2.9	ANÁLISE DE TENSÕES POR ELEMENTOS FINITOS	60
2.10	TENSÕES TÉRMICAS GERADAS PELA FORMAÇÃO DE COQUE NOS TUBOS	62
2.11	MECANISMOS DE DANO DOS TUBOS DOS FORNOS DE PIRÓLISE	64
2.11.1	ASPECTOS GERAIS	64
2.11.2	MECANISMO DE DANO - CARBURIZAÇÃO	64
2.11.3	INFLUÊNCIA DA ATIVIDADE DE CARBONO	65
2.11.4	CARBURIZAÇÃO - ORIGEM DO CARBONO	71
2.11.5	MECANISMO DE DANO – FLUÊNCIA	73
2.11.5.1	Fluência por Alta Temperatura	73
2.11.5.2	Avaliação de Dados Obtidos nos Ensaios de Fluência	75
2.11.5.3	Mecanismos de deformação por fluência a altas temperaturas	76
2.11.5.4	Mecanismo Difusional	77
2.11.5.5	Mecanismo de Deformação por Deslizamento	78
2.11.5.6	Mecanismo de Escorregamento dos Contornos de Grãos	78
2.11.6	Relações Entre os Resultados dos Ensaios de Tração a Quente E Fluência	80
2.12	INFLUÊNCIA DA CARBURIZAÇÃO NA PERMEABILIDADE MAGNÉTICA DE LIGAS Ni-Cr E Cr-Ni	82
3	MATERIAIS E MÉTODOS	84
3.1	PARTE 1 - METODOLOGIA ADOTADA NO PROTOCOLO DE ANÁLISE DE FALHAS	84
3.1.1	CONTEXTUALIZAÇÃO DA FALHA	84
3.1.2	MEDIÇÃO DE PERMEABILIDADE MAGNÉTICA PARA AVALIAR NÍVEL DE CARBURIZAÇÃO	85
3.1.3	SELEÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS	86
3.1.4	DETERMINAÇÃO DA EXPANSÃO TÉRMICA POR DILATOMETRIA	86
3.1.5	ANÁLISE DE TENSÕES TÉRMICAS	87
3.1.6	AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES MECÂNICAS COM MEDIÇÕES DE DUREZA	89
3.1.7	AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES MECÂNICAS COM ENSAIOS TRAÇÃO A QUENTE	89
3.1.8	IDENTIFICAÇÃO DE FASES COM DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (XRD)	90
3.1.9	ANÁLISE MACROGRÁFICA PARA AVALIAR REGIÃO CARBURIZADA	90
3.2	PARTE 2 - AVALIAÇÃO DA ADIÇÃO DE AI Ti Zr NAS LIGAS HPNb (NiCrNb)	91
3.2.1	CRITÉRIOS DE SELEÇÃO DOS ELEMENTOS ALUMÍNIO, TITÂNIO E ZIRCÔNIO	91

3.2.1.1	Alumínio (Al): Formação de Óxidos Protetores e Estabilização Microestrutural	91
3.2.1.2	Titânio (Ti) e Zircônio (Zr): Formação de Carbonetos Estáveis e Retardamento da Fluência	92
3.2.1.3	Perspectivas e Impacto da Escolha dos Elementos Químicos Adicionados	92
3.2.2	OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS	92
3.2.3	IDENTIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS AMOSTRAS	93
3.2.3.1	Análise de Composição Química	93
3.2.3.2	Quantificação das Fases Cristalinas pela Análise por Difração de Raios-X	94
3.2.4	CARACTERIZAÇÃO METALÚRGICA	94
3.2.4.1	Análise Macrográfica para Avaliar Morfologia das fases	94
3.2.4.2	Análise Microestrutural com Microscopia Ótica	94
3.2.4.3	Análise Microestrutural com MEV	95
3.2.5	TRATAMENTO TÉRMICO DOS CORPOS DE PROVA	95
3.2.5.1	Tratamento Térmico para Uniformização de Microestrutura	95
3.2.5.2	Tratamento Térmico para Avaliar Resistência à Carburização	95
3.2.5.2.1	<i>Escolha da Temperatura do Ensaio de Carburização</i>	95
3.2.5.2.2	<i>Procedimento adotado no Tratamento Térmico para Avaliar a Resistência a Carburização</i>	96
3.2.6	CONFECÇÃO DOS CORPOS DE PROVA	98
3.2.6.1	Corpos de Prova para Ensaios de Tração	98
3.2.6.2	Corpos de Prova para Ensaios de Fluência	99
3.2.6.3	Corpos de Prova para Ensaios de Resistência à Carburização	99
3.2.7	ENSAIOS DE TRAÇÃO EM TEMPERATURA AMBIENTE	101
3.2.8	ENSAIOS DE TRAÇÃO A QUENTE	102
3.2.9	ENSAIOS DE RUPTURA POR FLUÊNCIA	103
3.2.10	ANÁLISE DA FRATURA	104
3.2.11	SIMULAÇÃO TERMODINÂMICA	104
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	105
4.1	PARTE 1 - PROTOCOLO DE ANÁLISE DE FALHAS EM FORNOS DE PIRÓLISE	105
4.1.1	IDENTIFICAÇÃO DO MATERIAL DOS TUBOS	105
4.1.2	AVALIAÇÃO VISUAL	105
4.1.3	CORRELAÇÃO DO NÍVEL DE CARBURIZAÇÃO COM A TEMPERATURA DE METAL NOS TUBOS	108
4.1.4	ANÁLISE MICROESTRUTURAL COM MICROSCOPIA ÓTICA	110

4.1.5	ANÁLISE MICROESTRUTURAL COM MEV - EDS	112
4.1.6	IDENTIFICAÇÃO DE FASES COM DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (XRD)	115
4.1.7	DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CARBONO AO LONGO DA ESPESURA DAS AMOSTRAS	118
4.1.8	MACROGRÁFICA PARA AVALIAR ESPESSURA CARBURIZADA - MÉTODO NACE TM 498	119
4.1.9	AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES MECÂNICAS POR ENSAIO DE DUREZA	120
4.1.10	AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES MECÂNICAS POR ENSAIO TRAÇÃO EM DIFERENTES TEMPERATURAS	121
4.1.11	FRACTOGRAFIA DA SEÇÃO FRATURADA DO CORPO DE PROVA OBTIDOS NOS ENSAIOS DE TRAÇÃO	125
4.1.12	AVALIAÇÃO DOS COEFICIENTES DE EXPANSÃO TÉRMICA PELA ANÁLISE DILATOMÉTRICA	126
4.1.13	ANÁLISE DE TENSÕES POR ELEMENTOS FINITOS	127
4.2	PARTE 2 - AVALIAÇÃO DO EFEITO DA ADIÇÃO DE AI, Ti e Zr NAS LIGAS HPNB	131
4.2.1	ESCOLHA DAS CONDIÇÕES DE TESTE	131
4.2.2	CONDIÇÕES DE TESTE: TEMPERATURA E TENSÕES	132
4.2.3	MODELAGEM TERMODINÂMICA COM DIAGRAMAS DE FASE	134
4.2.4	CARACTERIZAÇÃO METALÚRGICA COM MICROSCOPIA ÓTICA	135
4.2.5	AVALIAÇÃO DO NÍVEL DE CARBURIZAÇÃO	138
4.2.5.1	ANÁLISE DE CARBONO	138
4.2.5.2	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL COM MEV/EDS	140
4.2.5.3	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL COM MEV/EBDS	141
4.2.6	CARACTERIZAÇÃO DAS FASES PRECIPITADAS COM MEV-EDS	144
4.2.7	AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES MECÂNICAS	146
4.2.7.1	AVALIAÇÃO EM TEMPERATURA AMBIENTE COM ENSAIO DE DUREZA	146
4.2.7.2	AVALIAÇÃO EM ALTA TEMPERATURA COM TESTES DE FLUÊNCIA	147
5	CONCLUSÕES	155
5.1	PARTE 1 - PROTOCOLO DE ANÁLISE DE FALHAS EM FORNOS DE PIRÓLISE)	155
5.2	PARTE 2 - AVALIAÇÃO DO EFEITO DA ADIÇÃO DE AI Ti Zr NAS LIGAS HPNB (Ni Cr Nb)	156
5.3	TRABALHOS FUTUROS	157
REFERÊNCIAS		158

1 INTRODUÇÃO

Ligas resistentes ao calor são materiais metálicos projetados para oferecer estabilidade estrutural e resistência mecânica em ambientes corrosivos com altas temperaturas, geralmente superiores a 50% da temperatura de fusão do metal, sob condições de serviço. Essas ligas são amplamente utilizadas em diversas aplicações industriais que envolvem combustão, como turbinas, fornos petroquímicos e de refinarias, entre outras (TILLACK e GUTHRIE, 1998). Normalmente, esses equipamentos operam em temperaturas que variam entre 600°C e 1150°C (DIETLIND, 2018; GRABKE, 1987; RAMANARAYANAN et al., 1988; TILLACK e GUTHRIE, 1998). Uma aplicação específica dessas ligas está nos tubos de radiação dos fornos de pirólise da indústria petroquímica, onde são comumente especificadas ligas austeníticas fundidas, compostas principalmente de Ni-Cr-Nb (DIETLIND, 2010; GRABKE, 1998; PARKS, 1996; SUN, 2019).

Entre os mecanismos de dano usualmente observados, destacam-se, sobretudo, a fluência e a carburização (DIETLIND, 2018; GRABKE, 1987; RAMANARAYANAN et al., 1988; TILLACK e GUTHRIE, 1998). A carburização, em particular, ocasiona diversas modificações, nas propriedades dos materiais, tornando-os mais propensos à corrosão, além de comprometer sua resistência mecânica e sua soldabilidade, pois o ingresso e a difusão de carbono provocam aumento de volume do material metálico e, como consequência, a geração de tensões entre as regiões carburizadas e não carburizadas, um dos principais motivos para a ocorrência de trincas nas serpentinas da radiação dos fornos de pirólise (GUO, 2020; TAWANCY, 2017, 2020).

Na aplicação em forno de pirolise a taxa de acumulação de danos provocados pelos mecanismos de fluência e carburização, em serviço, é o fator limitante para as condições de operação dos tubos da radiação e, em consequência, para a sua vida útil (CHEN, 2014; DIETLIND, 2010; LI, 2018).

Com o passar dos anos, a necessidade de ligas que trabalhassem em condições de serviços mais severas levou as indústrias petroquímicas e as refinarias a solicitarem que os fornecedores desses materiais disponibilizassem ligas mais resistentes que o material usualmente adotado, ASTM A297 grau HP (0.40%C-25%Cr-35%Ni).

A partir dessa demanda, os fornecedores passaram a desenvolver pesquisas exclusivas e, para manter o caráter confidencial desses estudos, as novas ligas deixaram de ser padronizadas por normas de especificação de materiais, como a já citada ASTM A297. Esse cenário resultou em uma lacuna na literatura técnica, de modo que há pouco registros detalhados de estudos recentes publicados sobre o tema, sendo as últimas referências disponíveis, como a de Tillack e Guthrie, (1998), já são consideradas pouco atualizadas, frente aos avanços tecnológicos.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 OBJETIVO GERAL

A presente pesquisa tem como ponto de partida a análise de falha em serpentinas de um forno de pirólise, cuja ruptura ocorreu após 43.370 horas de operação. A partir dessa investigação, este estudo propõe a avaliação de estratégias para aprimorar a resistência dos materiais empregados nesses componentes críticos. Para tal, foi investigado o efeito do aumento do teor de cromo e níquel, aliado à adição de alumínio, titânio e zircônio, em uma liga Ni-Cr-Nb (35% Ni – 25% Cr – 1,5% Nb), amplamente utilizada em fornos de pirólise. O objetivo é otimizar as propriedades mecânicas e ampliar a resistência à degradação por carburização e fluência, fatores determinantes para a vida útil desses materiais sob condições operacionais extremas.

1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICO

- Caracterizar os mecanismos de degradação responsáveis pela falha das serpentinas do forno de pirólise, identificando os principais fatores microestruturais e operacionais que contribuíram para a ruptura dos tubos.
- Investigar a influência da adição de 3% de alumínio na liga 40% Ni – 30% Cr – 1,5% Nb, na formação de óxidos protetores, avaliando sua eficácia na mitigação da carburização e na estabilidade do material em condições extremas.
- Avaliar o impacto da adição de 0,2% de titânio ou 0,2% de zircônio na liga 40% Ni – 30% Cr – 1,5% Nb na formação e estabilidade de carbonetos, correlacionando esses efeitos com a melhoria das propriedades mecânicas em altas temperaturas.
- Examinar a influência da morfologia das fases carbonetos e dos precipitados intermetálicos nas propriedades mecânicas das ligas estudadas, estabelecendo correlações entre a microestrutura resultante e o desempenho mecânico em ambientes severos.

1.2 JUSTIFICATIVA

As ligas metálicas resistentes ao calor desempenham um papel fundamental em diversos setores industriais, particularmente em aplicações que envolvem temperaturas elevadas e atmosferas agressivas. A busca por composições alternativas que aprimorem a resistência à degradação em condições severas de serviço constitui um campo de pesquisa de grande relevância (TILLACK & GUTHRIE, 1998; DIETLIND, 2010, 2018; TAWANCY, 2020; PARKS, 1996).

Dentre as ligas comerciais amplamente utilizadas em serpentinas de fornos de pirólise, destaca-se a liga 45Ni-35Cr-1,5Nb, reconhecida por sua resistência mecânica e

estabilidade térmica. No entanto, sua elevada concentração de níquel e cromo impacta significativamente o custo de produção. Neste contexto, o presente estudo propõe o desenvolvimento de uma nova liga com menores teores desses elementos (40Ni-30Cr-1,5Nb), compensando essa redução por meio da adição de alumínio, cuja função primária é aprimorar a formação de camadas protetoras de óxido, conferindo maior resistência à carburização.

A literatura destaca o alumínio como um elemento estratégico na melhoria da resistência à oxidação e carburização, atuando sinergicamente com o cromo na formação de óxidos protetores (DIETLIND, 2010; TILLACK & GUTHRIE, 1998). Além disso, os elementos titânio e zircônio apresentam elevada afinidade pelo carbono, favorecendo a formação de carbonetos estáveis que podem contribuir para a resistência mecânica em altas temperaturas e retardar a degradação por fluência.

Apesar das contribuições teóricas disponíveis sobre a influência individual desses elementos, não foram identificados na literatura estudos que avaliem de forma sistemática o efeito combinado da adição de Al-Ti-Zr em ligas Ni-Cr-Nb. Portanto, este estudo visa preencher essa lacuna, analisando o impacto da modificação química na evolução microestrutural e nas propriedades mecânicas dessas ligas sob condições operacionais extremas. A originalidade e a aplicabilidade dos resultados tornam esta pesquisa inovadora e altamente relevante, oferecendo subsídios para o desenvolvimento de ligas mais eficientes e economicamente viáveis para aplicações industriais críticas.

1.3 ORGANIZAÇÃO DA TESE

A tese está estruturada em seis capítulos. O **Capítulo 1** apresenta a contextualização do estudo, destacando sua relevância e os objetivos da pesquisa. O **Capítulo 2** consiste em uma revisão da literatura, abordando o estado da arte sobre ligas metálicas resistentes ao calor, os efeitos dos elementos de liga e os principais mecanismos de degradação em fornos de pirólise. O **Capítulo 3** descreve a metodologia adotada, detalhando os ensaios experimentais, as análises microestruturais e os métodos de caracterização empregados na avaliação das ligas desenvolvidas e na investigação da falha dos tubos do forno.

O **Capítulo 4** apresenta os resultados da pesquisa, organizados em duas partes:

- Parte 1 (Seção 4.1) expõe os achados da análise de falha em tubos de serpentinhas localizada num forno de pirólise que romperam em serviço. Os resultados desse estudo foram publicados na revista *Engineering Failure Analysis*, no artigo intitulado *Failure analysis in pyrolysis furnaces: Impact of carburization and thermal cycles on tube properties*, disponibilizado online em 22/10/2024 (SANTANA, et al., 2024b).
- Parte 2 (Seção 4.1) apresenta os resultados da investigação sobre a influência da adição dos elementos alumínio, titânio e zircônio em uma liga austenítica Ni-Cr-Nb. Esse estudo foi publicado na revista *Journal of Materials Research and Technology*,

no artigo intitulado *Evaluation of the effects of the addition of Al, Ti, and Zr on microstructure, carburization and creep resistance of the HPNb alloy*, disponibilizado online em 13/03/2024 (SANTANA, et al., 2024a).

O **Capítulo 5** sintetiza as conclusões da pesquisa, estruturadas de forma similar ao capítulo de resultados, e apresenta recomendações para estudos futuros.

Por fim, as referências bibliográficas que fundamentam a pesquisa, contemplando trabalhos relevantes sobre ligas metálicas, resistência mecânica, carburização, fluência e mecanismos de dano, garantindo a solidez científica e a contextualização dos fundamentos abordados.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 CONTEXTUALIZAÇÃO

Este capítulo apresenta uma revisão da literatura sobre os principais conceitos e definições relacionados a este estudo, bem como o estado da arte nos temas abordados.

Na **seção 2.2**, realiza-se uma revisão geral sobre ligas metálicas resistentes ao calor, abordando sua classificação, propriedades e aplicações. Essas ligas, frequentemente à base de níquel, são amplamente utilizadas, em condições extremas de alta temperatura e corrosão, pela sua alta resistência mecânica e estabilidade química.

A **seção 2.3** explora as características das superligas de níquel, com destaque para sua matriz austenítica (fase γ) e a influência de fases secundárias, como carbonetos, nitretos e precipitados intermetálicos, que desempenham um papel crucial na melhoria do desempenho em ambientes severos.

Na **seção 2.4**, são analisados os efeitos de elementos químicos, como cromo, níquel, carbono, alumínio, nióbio, titânio e zircônio, nas ligas Ni-Cr. A combinação desses elementos otimiza propriedades mecânicas e resistência à corrosão, tornando essas ligas adequadas para aplicações em atmosferas oxidantes, carburizantes e submetidas a tensões térmicas elevadas.

A **seção 2.5** aborda mecanismos de aumento da resistência mecânica em altas temperaturas, como formação de solução sólida, encruamento, ancoramento em contornos de grão e, principalmente, precipitação. Precipitados, como carbonetos intersticiais e fases intermetálicas, são essenciais para a estabilidade microestrutural e propriedades mecânicas em condições severas.

Na **seção 2.6**, destacam-se as características microestruturais de ligas Ni-Cr, cuja matriz austenítica estável é garantida pelo alto teor de níquel, evitando ferrita e fases fragilizantes como a sigma. Suas propriedades mecânicas são influenciadas por carbonetos (M_7C_3 , $M_{23}C_6$) e fases intermetálicas (γ' - $Ni_3(Al, Ti)$ e γ'' - Ni_3Nb). Ferramentas como o software ThermoCalc permitem prever microestruturas e propriedades, sendo fases como Ni_3Al e $NiAl$ fundamentais para o endurecimento e estabilidade.

A **seção 2.7**, aborda os aspectos relevantes do ensaio de Difração de Elétrons Retroespelhados (EBSD) na identificação de carbonetos de cromo em ligas Ni-Cr. A técnica permite uma caracterização detalhada da microestrutura, com destaque para a identificação precisa das fases de carboneto, como M_7C_3 e $M_{23}C_6$, além de sua distribuição espacial e fração volumétrica. Esses dados são essenciais para compreender os efeitos da carburização nas propriedades mecânicas e no desempenho em altas temperaturas, contribuindo para o aprimoramento das ligas em aplicações industriais críticas.

A **seção 2.8** apresenta os fornos de pirólise, utilizados no craqueamento térmico de hidrocarbonetos, para produção de etileno, operando a temperaturas superiores a 1000 °C.

Esses fornos possuem serpentinas projetadas, para maximizar eficiência e avanços em ligas metálicas, especialmente à base de Ni-Cr-Nb, aumentarem sua resistência à fluência, carburização e oxidação (formação das camadas de óxidos), prolongando a vida útil e melhorando a seletividade.

A **seção 2.9**, aborda o Método de Elementos Finitos (MEF), uma ferramenta essencial para simular a distribuição de tensões em componentes mecânicos, como tubos de fornos, sujeitos a altas temperaturas, coque e carburização. Este método, amplamente aplicado em indústrias petroquímicas, permite prever a vida útil, otimizar projetos e evitar falhas estruturais. Softwares como ANSYS, amplamente utilizados no mercado, possibilitam a realização de análises seguindo etapas fundamentais: definição do problema, discretização da estrutura, aplicação de propriedades dos materiais, condições de contorno, carregamentos, solução de equações, cálculo de tensões e pós-processamento. Essa abordagem é indispensável para avaliar a integridade estrutural e atender aos requisitos de projetos industriais desafiadores.

A **seção 2.10**, aborda a influência do coque e das tensões térmicas na integridade estrutural dos tubos de fornos de pirólise. A acumulação de coque aumenta o peso dos tubos e restringe a contração térmica durante o resfriamento, favorecendo falhas por fluência e ruptura. Para mitigar esse efeito, realiza-se a remoção do coque por decoque, porém esse processo pode comprometer a camada protetora de Cr_2O_3 , acelerando a carburização e reduzindo a ductilidade dos tubos, tornando-os mais suscetíveis a falhas por choque térmico.

A **seção 2.11**, apresenta os mecanismos de dano nos tubos dos fornos de pirólise, destacando a carburização e a fluência como processos críticos. Discute a influência da atividade de carbono e as transformações microestruturais associadas, além dos mecanismos de deformação por fluência em altas temperaturas, como deslizamento e escorregamento nos contornos de grão. A seção também relaciona os resultados de tração a quente com a fluência, conectando os mecanismos cooperativos que contribuem para a degradação dos materiais.

Por fim a **seção 2.12** aborda a influência da carburização na permeabilidade magnética de ligas Ni-Cr e Cr-Ni, especialmente em tubos de fornos de pirólise. Esse fenômeno ocorre devido à difusão de carbono na matriz austenítica, levando à precipitação de carbonetos, principalmente M_7C_3 , e à consequente redução da concentração de cromo. Esse processo altera a permeabilidade magnética do material, tornando-o ferromagnético quando de Cr cai abaixo de 15%. Métodos de ensaios não destrutivos e EBSD têm sido utilizados para avaliar essas mudanças microestruturais.

2.2 LIGAS METÁLICAS RESISTENTES AO CALOR

De modo geral, as ligas metálicas especiais são indicadas para serviços que requerem elevada resistência à corrosão ou altas temperaturas. Normalmente são classificados em dois grupos distintos: Aços Resistentes à Corrosão (usadas em ambientes com temperatura de metal inferior a 650 °C) e Aços Resistentes ao Calor (quando a temperatura de metal é superior a 650 °C) (TILLACK, 1998).

A aplicação de ligas resistentes ao calor na indústria exige que esses materiais preservem suas propriedades mecânicas e resistência à degradação mesmo quando expostos a altas temperaturas e a diferentes condições operacionais. Para garantir essa estabilidade, essas ligas possuem geralmente elevado teor de carbono, acima de 0,4% (DIETLIND, 2010 2018; GRABKE, 1987; KOCHMAŃSKA, 2018; RAMANARAYANAN et al., 1988; TILLACK E GUTHRIE, 1998).

No contexto industrial, as ligas resistentes ao calor são classificadas em dois sistemas principais:

- 1) Ligas à base de Cromo e Níquel (Cr-Ni) – também conhecidas como aços inoxidáveis austeníticos, possuem maior concentração de cromo (%Cr) em relação ao níquel (%Ni).
- 2) Ligas à base de Níquel e Cromo (Ni-Cr) – denominadas ligas de níquel, apresentam maior concentração de níquel (%Ni) em relação ao cromo (%Cr).

Cada um desses sistemas apresenta características específicas que influenciam sua adequação para diferentes aplicações industriais (SANTANA 2012; TILLACK E GUTHRIE, 1998).

2.2.1 LIGAS À BASE DE CROMO E NÍQUEL (Cr-Ni) - AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS

As ligas do sistema Cr-Ni podem ser usadas em condições oxidantes ou redutoras e possuem alta resistência à fluência. São utilizadas para suportar grandes carregamentos e moderadas variações de temperatura e possuem as seguintes características:

- Possuem matriz austenítica (FCC), predominantemente composta por níquel. Em algumas composições, o ferro pode estar presente, mas o níquel é o principal responsável pelas propriedades mecânicas.
- São classificadas como aços inoxidáveis austeníticos, sendo amplamente escolhidas por sua resistência à corrosão e à oxidação em temperaturas de até 816 °C (1500 °F).
- Em temperaturas superiores a 650 °C (1200 °F), sua resistência mecânica começa a reduzir, exigindo a substituição por ligas mais resistentes ao calor.

- São especialmente empregadas em aplicações onde há necessidade de controle da sulfatação, sendo os tipos estabilizados com titânio (321) e nióbio (347) mais eficazes nesse aspecto.
- A adição de cromo é um dos principais fatores que aumentam a resistência à oxidação, pois favorece a formação de uma camada protetora de óxido de cromo (Cr_2O_3).
- Exemplos de ligas à base de Cr-Ni incluem: 304H, 316H, 321H, 347H, 309H, 310H, 85H, 253MA, 330 e 800H.

2.2.2 LIGAS À BASE DE NÍQUEL E CROMO (Ni-Cr)

Os materiais baseados no sistema Ni-Cr, caracterizados por elevados teores de níquel (acima de 30% em peso) e cromo (acima de 20% em peso), apresentam excelente resistência a atmosferas oxidantes e carburantes. No entanto, essa resistência pode ser comprometida na presença significativa de enxofre, cenário no qual geralmente se recomendam ligas do sistema Cr-Ni (GRABKE, 1987; KOCHMAŃSKA, 2018; TILLACK & GUTHRIE, 1998). Devido ao alto teor de carbono típico dessas ligas, sua conformação por processos mecânicos é limitada, sendo a fundição — tanto centrífuga quanto estática — o método predominante de fabricação (SANTANA, 2012; TILLACK E GUTHRIE, 1998) e possuem as seguintes características:

- Apresentam matriz austenítica (γ) com estrutura cúbica de face centrada (FCC).
- São empregadas em ambientes agressivos e em condições que exigem alta resistência mecânica e química.
- Elevados teores de níquel contribuem significativamente para o aumento da resistência à corrosão, promovem a estabilidade da microestrutura a altas temperaturas e fortalecem a formação da película de óxido protetora, minimizando o risco de desprendimento da camada de óxido.
- São amplamente utilizadas em temperaturas acima de 650 °C (1200 °F), onde os aços inoxidáveis convencionais já não apresentam desempenho adequado.
- Apresentam elevada resistência à corrosão por halogênios, especialmente cloro.

Das ligas, Ni-Cr, ASTM A297 HP, é a mais utilizada, em que H significa resistência ao calor e P está relacionada ao conteúdo de níquel. Sua composição nominal é 35Ni–25Cr–0,4C–Fe, composta por uma matriz austenítica, com rede de carbonetos interdendríticos (M_7C_3 , em que M=Metal, principalmente o elemento químico cromo) (NUNES, 2007). Após o envelhecimento por temperatura (ANDRADE et al., 2015a; GRABKE, 1987; NUNES, 2007; SUSTAITA, 2012).

2.3 SUPERLIGAS NÍQUEL

Para o entendimento das ligas resistentes ao calor, é interessante conhecer as características das superligas de níquel, as quais consistem numa fase γ com a matriz austenítica associada à presença de uma variedade de fases secundárias. Essas fases secundárias controlam as propriedades dessas ligas e se apresentam na forma de carbônicos, nitretos e precipitados intermetálicos. A Figura 1 apresenta um resumo dos principais elementos químicos utilizados nas superligas para influenciar as suas propriedades. (DAVIS, 2001).

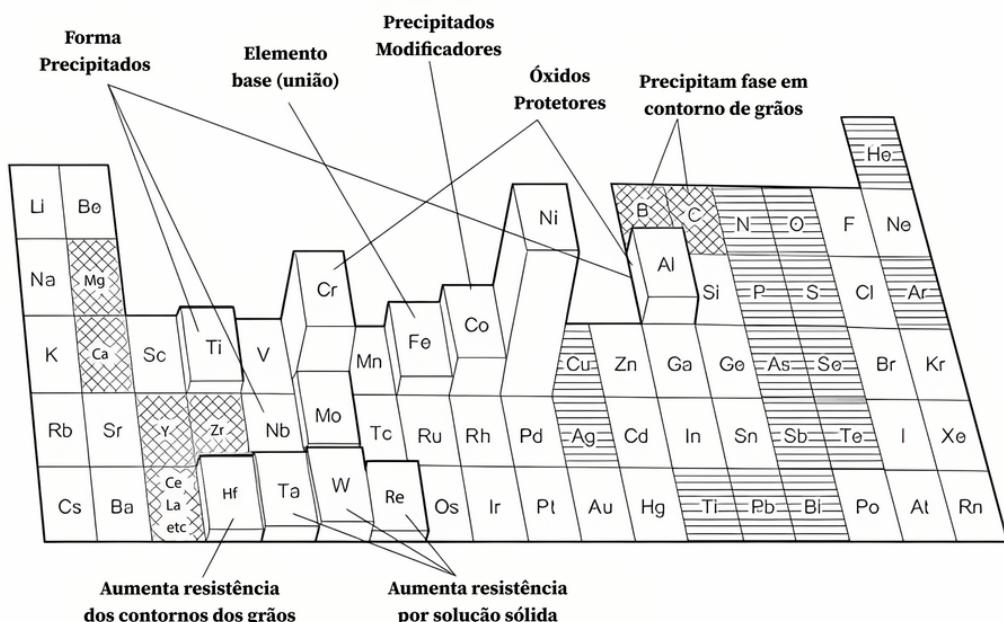


Figura 1 – Elementos químicos usados em superligas à base de níquel com seus principais efeitos.

Fonte: DAVIS, 2001

Na Figura 1, a altura dos blocos de cada elemento indica a quantidade em que ele pode estar presente numa liga. Os elementos indicados com hachuras são normalmente dosados em pequena quantidade. Já nas superligas, de modo geral, as hachuras cruzadas indicam os elementos que melhoram alguma propriedade e as hachuras horizontais indicam os elementos considerados nocivos (DAVIS, 2001; DUCKI, 2015).

Tabela 1 mostra um resumo das propriedades que os elementos químicos influenciam em três classes de superligas muito utilizadas, ligas a base de Ferro, ligas a base de Cobalto e ligas a base Níquel. Para ser enquadrado como liga a base de Ni o teor desse elemento, na liga deve ser superior a 30% e incluir outros elementos, principalmente o cromo (DAVIS, 2001; DUCKI, 2015).

Tabela 1 – Principais efeitos dos elementos químicos nas superligas.

Efeito	Liga Base Fe	Liga Base Co	Liga Base Ni
Estabiliza a estrutura FCC na matriz		Ni	-
		Nb - Cr - Mo -	Co - Cr - Fe -
Aumenta a resistência por solução sólida	Ni - W - Ta	Mo - W - Ta - Re	
Forma de carboneto			-
MC	Ti	Ti	W - Ta - Ti - Mo - Nb - Hf
M_7C_3	-	Cr	Cr
$M_{23}C_6$	Cr	Cr	Cr - Mo - W
M_6C	Mo	Mo - W	Mo - W - Nb
Forma carbonitretos: $M(CN)$	C - N	C - N	C - N
Promove a formação da fase Y' $Ni_3(Al - Ti)$	Al - Ni - Ti	-	Al - Ti
Forma precipitados intermetálicos	Al - Ti - Nb	Al - Mo - W - Ti - Ta	Al - Ti - Nb
Resistência à oxidação	Cr	Cr	Al - Cr - Y - La - Ce
Melhora as propriedades de fluência	B	-	B - Ta
Aumenta a resistência à ruptura	B	B - Zr	B
Refinador de grãos	-	-	B - C - Zr - Hf

Fonte: Ducki (2015)

2.4 EFEITOS DOS PRINCIPAIS ELEMENTOS QUÍMICOS NAS LIGAS Ni-Cr

As ligas Ni-Cr pertencem à família das superligas de níquel. Nessas ligas, o cromo, além de melhorar as propriedades mecânicas em altas temperaturas, por meio da formação de carbonetos, é o principal responsável pela resistência à corrosão provocada por gases quentes. Em atmosferas oxidantes, sob altas temperaturas e para um teor de Cr superior a 20%, ocorre a formação de uma camada protetora superficial estável e contínua de Cr_2O_3 (RAMANARAYANAN et al., 1988). Em algumas circunstâncias, espinélios, notadamente $(Mn,Fe)Cr_2O_4$, podem ser igualmente observados. Não obstante, na fabricação desses materiais, opta-se usualmente por teores de cromo acima de 25% e de 1,5 a 2% de silício, objetivando evitar uma severa redução do teor de cromo imediatamente abaixo da camada de óxido (GRABKE, 1987; RAMANARAYANAN et al., 1988; TILLACK E GUTHRIE, 1998).

Ao níquel é atribuída melhoria na resistência ao choque térmico, à fadiga térmica e, principalmente, à carburização, uma vez que, à medida que se aumenta o teor de Ni, a solubilidade e a difusibilidade de carbono na liga diminuem (GRABKE, 1987). Além disso, o níquel estabiliza a austenita. Outros elementos, tais como carbono, manganês e nitrogênio, ainda que não necessariamente presentes com esse objetivo, podem agir de forma complementar nesse papel (BORJALI, 2012; RAMANARAYANAN et al., 1988;

TILLACK E GUTHRIE, 1998).

2.4.1 INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE CARBONO NAS LIGAS Ni-Cr

O teor de carbono é o principal responsável pelo aumento das resistência mecânica nas ligas metálicas.

ZHU (1990) avaliou a influência do teor de carbono no crescimento de trincas provocadas por fluência, numa liga 25%Cr - 35%Ni fundida, com três teores de carbono diferentes (em peso) envelhecidas a 871 °C por 3 h. Esse estudo mostrou que as taxas de crescimento dessas trincas diminuíram com o aumento do percentual de carbono na liga, como mostrado na Figura 2.

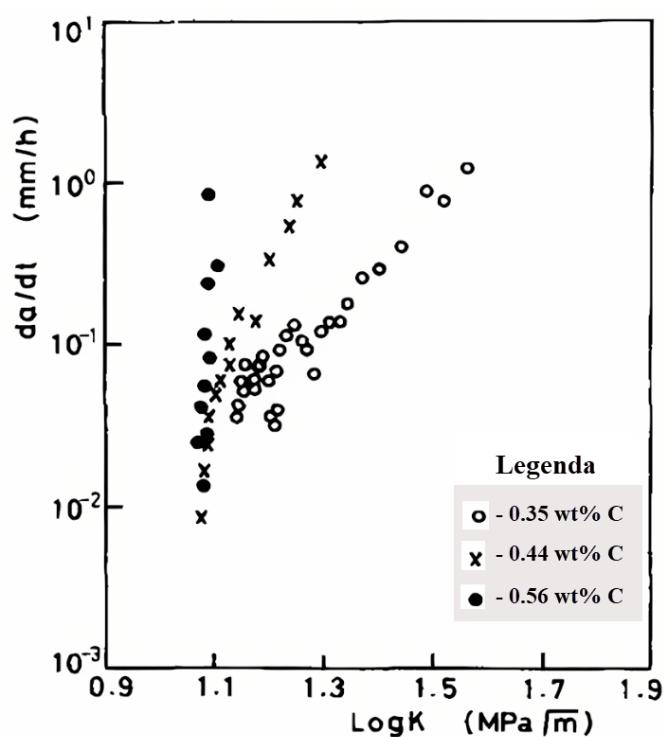


Figura 2 – Influência das taxas de crescimento das trincas por fluência em função do teor de carbono da liga, em que da/dt representa a taxa de crescimento da trinca e K o fator intensificador de tensões, localizado na ponta da trinca.

Fonte: ZHU (1990)

A Tabela 2 apresenta o resultado do ensaio de dureza Vickers, realizado nas três amostras, evidenciando o incremento no valor da dureza nas ligas, após tratamento térmico. Contudo, o incremento obtido na liga com 0,35% C, em relação à liga com 0,44% C, apresentou uma diferença de 9 HV, enquanto, na comparação entre as ligas com 0,44% C e com 0,56% C, não foi verificada diferença relevante (KONDRAT'EV, 2015; ZHU, 1990).

Tabela 2 – Resultado do ensaio de dureza Vickers em duas condições

Condição Ensaiada	0,35% de Carbono	0,44% de Carbono	0,56% de Carbono
	(%p)	(%p)	(%p)
Amostras na condição Bruta de Fusão	170 HV	179 HV	180 HV
Amostras tratadas termicamente a 871C por 100h	194 HV	211 HV	212 HV

Fonte: Zhu (1990)

A Tabela 3 apresenta o resultado da análise por difração de raios-X, realizada nas três ligas, na condição bruta de fusão. O autor comprovou que o percentual de carbonetos M_7C_3 aumenta com o teor de carbono. Nessa condição foi verificada diferença na concentração desses carbonetos entre as amostras com 0,44% e 0,56% de carbono.

Tabela 3 – Resultado da análise de Difração de Raios-X de alguns carbonetos

Teor de carbono na Liga	M_7C_3	NbC	$M_7C_3 + NbC$
0,35%	3,5%	4,8%	8,3%
0,44%	6,2%	5,1%	11,3%
0,56%	7,9%	5,0%	12,9%

Fonte: Zhu (1990)

Os resultados apresentados na Figura 2 e na Tabela 3 demonstraram que o incremento de carbono na liga acima de 0,44 wt%, não provocou mudanças significativas, na dureza e nem na quantidade desses carbonetos, sugerindo que essa concentração de carbono otimiza os ganhos nas propriedades da liga, em relação aos efeitos nocivos pela adição de carbono.

A literatura mostra que, durante a exposição a ciclos térmicos, os carbonetos (M_7C_6 e NbC) se transformam em carbonetos secundários ($M_{23}C_6$ e NbC) precipitados na matriz. Experimentos realizados por Kondrat (2014) demonstraram que, na liga Ni-Cr os carbonetos eutéticos, quando expostos a temperaturas elevadas, apresentam velocidades de transformação, em carbonetos secundários, relativamente altas, podendo iniciar, em poucas horas, influenciada na mobilidade de difusão dos átomos de carbono e nos parâmetros das fases inicial e resultante. No caso dos carbonetos de cromo, o autor propôs a seguinte reação de balanceamento atômico:



A literatura indica como elementos benéficos às propriedades mecânicas os formadores de carbonetos estáveis em altas temperaturas, tais como: Nb, Ti, Mo, W, V, Y, Zr e Ta

(ANDRADE et al., 2015b; BORJALI, 2012; CORTES, 2019; GRABKE, 1987; KANG, 2019; KENIK, 2003; NUNES, 2007; PIEKARSKI, 2001; RAJABI, 2019; RAMANARAYANAN et al., 1988; SOSA LISSARRAGUE, 2018; WANG, 1993; WEN, 2018). Em razão da elevada afinidade desses elementos com o carbono, sua adição favorece a formação de carbonetos específicos, aumentando a resistência à fluência da liga. Além disso diminui a formação carbonetos de cromo, elevando a quantidade de Cr em solução sólida, favorecendo assim a resistência à corrosão do material (RAMANARAYANAN et al., 1988), além de atuarem como responsáveis pelo refino da rede de carbonetos (VOICU, 2009). Adicionalmente, o nióbio, o tungstênio, o molibdênio e o manganês atuam também como endurecedores por solução sólida, aprimorando, ainda que de modo secundário, as propriedades mecânicas (ANDRADE et al., 2015b; GRABKE, 1987; MORICCA, 2010; TILLACK E GUTHRIE, 1998).

Nessas ligas, a adição de Nb e Ti, por exemplo, é acompanhada por um aumento do teor de Ni, em relação ao teor de Cr, como meio de se evitar a formação de fases deletérias em serviço, principalmente a fase sigma, a partir da ligação química entre ferro e cromo, gerando um composto intermetálico altamente frágil (GRABKE, 1987; RAMANARAYANAN et al., 1988). A formação dessa fase advém, sobretudo, do efeito indireto desses elementos, que provocam um desbalanceamento entre os elementos em solução na matriz. O nióbio e o titânio formam carbonetos de elevada estabilidade sob a forma de (NbC) ou (TiC), em substituição aos carbonetos de cromo (RAMANARAYANAN et al., 1988; TAWANCY, 1992; WEN, 2018). O teor desses elementos deve ser, entretanto, limitado, em virtude do aparecimento de novas fases e precipitados frágeis (GRABKE, 1987; RAMANARAYANAN et al., 1988).

2.4.2 INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE ALUMÍNIO NAS LIGAS Ni-Cr

Historicamente o alumínio é adicionado às ligas de níquel, basicamente, para provocar o aumento da resistência mecânica pelo mecanismo de precipitação de fases intermetálicas entre o níquel e o alumínio. A fase mais citada na literatura é Ni₃Al (ALEKHIN, 2019; HIN, 2009; SOLTANI SAMANI, 2019; VINTAIKIN, 2019).

No estudo do envelhecimento realizado na Ni-40Cr-4Al, à temperatura de 540 °C por 24 h Alekhin (2019), verificou a formação da fase intermetálica de Ni₃Al e o aumento na dureza da liga de 300 para 690-750 HV.

A camada protetora de óxido de cromo formada por Cr₂O₃ é o maior diferencial ligas Ni-Cr, quanto a seu uso em serviços de temperatura elevada (DIETLIND, J. KARDUCK, 2018; GRABKE, 1987; MEYER, 2015). Todavia, quando utilizadas em atmosferas carburizantes e em temperaturas maiores que 1050 °C, essa camada pode ser degradada e o material tornar-se vulnerável (DIETLIND, 2010; GOMES, 2001; GRABKE, 1987; RAMANARAYANAN et al., 1988).

Uma das estratégias que está em desenvolvimento pelos fabricantes das ligas

Ni-Cr consiste na adição de alumínio, porque esse elemento diminui a solubilidade e difusão de carbono na liga, além de formar uma camada protetora de alumina (Al_2O_3) termodinamicamente mais estável que os óxidos de Cr. A camada de alumina, ao contrário da camada de Cr, não se converte em carbonetos e, por isso, mantém suas propriedades protetoras (DIETLIND, 2010, 2018).

Segundo Wen (2018), a adição de 2,4% de Al é suficiente para formar uma densa camada de alumina com comportamento protetor nos aços inoxidáveis Cr-Ni em temperatura de 650-801 °C.

Em outro estudo realizado na liga ternária Fe-19Ni-13Cr, o autor constatou que a adição 2% de Al, não foi suficiente para melhorar a resistência à corrosão, enquanto a adição de 6% por possibilitar a formação de uma camada contínua de óxido (Al_2O_3), produziu uma diminuição significativa da taxa de ataque (LIU, 2018).

2.4.3 INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE NIÓBIO NAS LIGAS Ni-Cr

Barbabela (1991) realizou uma investigação do papel do Nb, a fim de modificar a microestrutura de ligas HP, na condição bruto de fundição e envelhecida na temperatura de 900 °C, durante uma hora, numa liga Ni-Cr, com quatro composições diferentes de Nb, como mostrado na Tabela 4.

Tabela 4 – Composição das ligas avaliadas (wt.%).

LIGAS	C	Ni	Cr	Mn	Si	Nb
A	0,43	32,6	26,0	0,92	1,81	
B	0,43	33,8	24,4	1,11	1,71	0,69
C	0,39	33,4	22,3	1,11	1,80	1,23
D	0,39	32,6	20,4	0,97	1,63	1,97

Fonte: Barbabela (1991)

Nesse estudo, o autor verificou que a adição de Nb em ligas Ni-Cr produzem refinamento de microestrutura cujo efeito é proporcional ao teor de Nb presente. A Figura 3 exemplifica o resultado obtido, após tratamento térmico; a liga sem Nb formou uma extensa quantidade de carbonetos secundários, enquanto a liga com adição de Nb formou mais refinados e distribuídos uniformemente (BARBABELA, 1991).

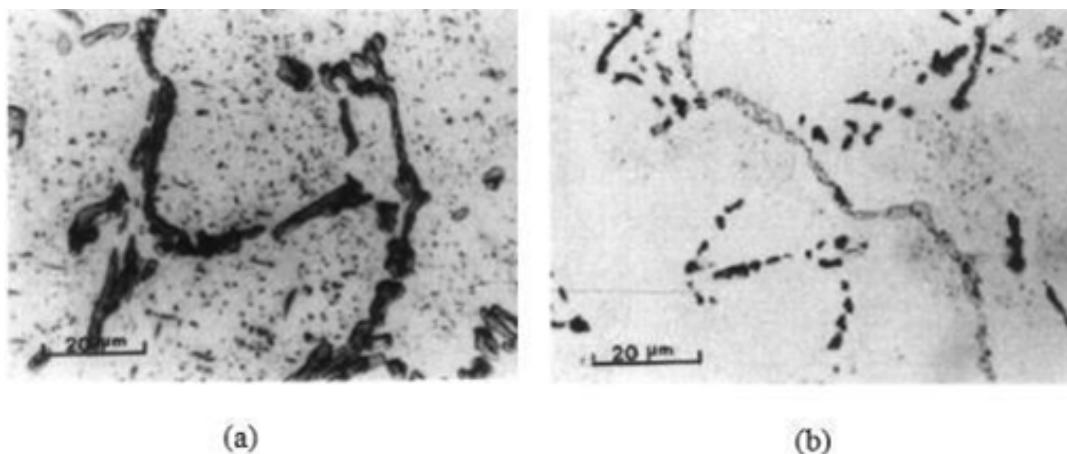


Figura 3 – Microestruturas das ligas, após aquecimento na temperatura 900 °C, durante 1000 h. (a) Liga A sem adição de Nb (b) Liga D com adição de 1,97% Nb

Fonte: Barbabela (1991)

2.4.4 INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE TITÂNIO NAS LIGAS Ni-Cr

Almeida et al. (2003) realizaram avaliação de uma liga tipo Ni-Cr, em duas condições metalúrgicas: bruta de fusão e após tratamento térmico. O aquecimento foi realizado na temperatura de 1173 K (899,85 °C) durante 1000 h. Nesse estudo, foram avaliadas duas composições químicas. Uma das ligas possuía a adição de 1,34 wt.% de Nb (identificada como HP-Nb) e na outra foi realizada a adição conjunta de Nb e Ti, na concentração de 0,78 e 0,04 wt.%, respectivamente (identificada como HP-NbTi), como mostrado na Tabela 5 .

Tabela 5 – Composição química das ligas avaliadas. (%p)

LIGAS	C	Cr	Ni	Si	Mn	Nb	Ti
HPNb	0,43	24,8	34,1	1,67	1,0	1,34	-
HPNbTi	0,41	25,5	34,9	1,91	1,0	0,78	0,04

Fonte: Almeida (2003)

Este estudo concluiu que, na condição como fundida, a adição conjunta de nióbio (Nb) e titânio (Ti) na liga resulta em uma rede de carbonetos dendríticos menos contínua, devido à precipitação de carbonetos de Nb e Ti. Como o Nb e o Ti apresentam baixa solubilidade na austenita, seus carbonetos se precipitam a partir da fase líquida antes da nucleação da austenita, refinando a microestrutura. Isso leva a uma rede de carbonetos mais fragmentada em comparação com a liga modificada apenas com Nb, como ilustrado na Figura 4.

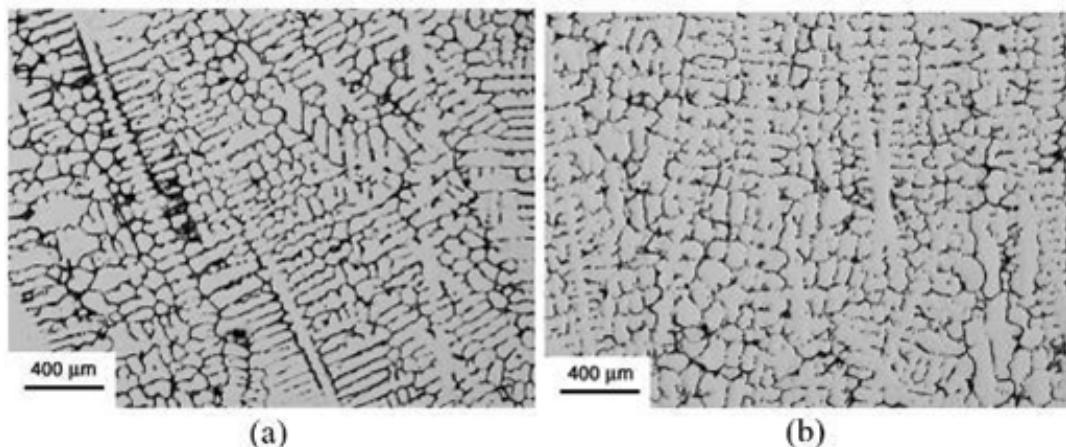


Figura 4 – Micrografia das ligas na condição bruta de fusão. (a) Liga HP-Nb apresentando o aspecto contínuo dos carbonetos interdendríticos. (b) Liga HP-NbTi apresentando rede de carbonetos com menor interligação

Fonte: Almeida (2003)

Na Figura 5, os autores destacam o aparecimento de carbonetos secundários, nas ligas envelhecidas por tratamento térmico, evidenciando que esses carbonetos se apresentam com morfologia mais fina e uniformemente distribuídos na liga HP-NbTi (ALMEIDA et al., 2003).

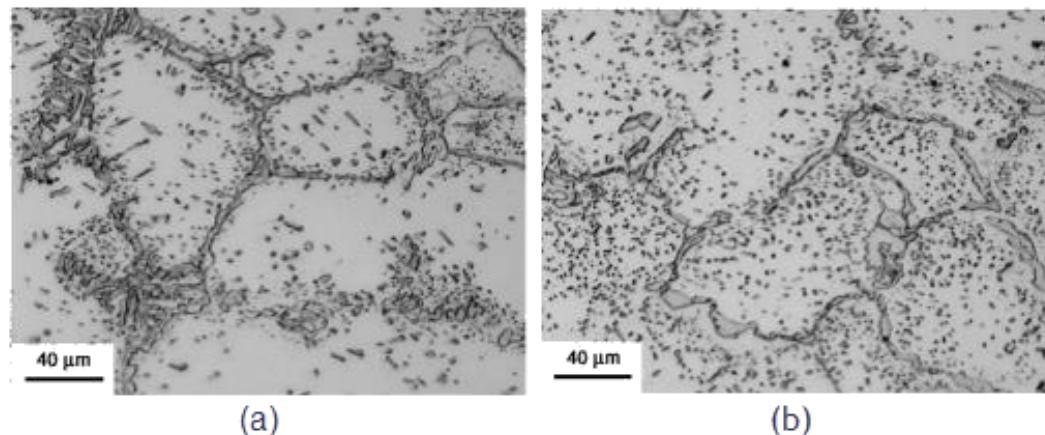


Figura 5 – Micrografia das ligas, na condição envelhecida, na temperatura de 1173 K (899,85 oC) durante 1000h, mostrando a comparação das dimensões e quantidade de carbonetos presentes nas duas ligas (a) Liga HP-Nb. (b) Liga HP-NbTi.

Fonte: Almeida (2003)

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com detector de elétrons retroespalhados revelaram a microestrutura das ligas HP-Nb (Figura 6a) e HP-NbTi (Figura 6b) na condição como fundida. Estas imagens, as regiões ricas em cromo aparecem mais escuras, enquanto as regiões ricas em Nb ou NbTi são mais claras, devido à diferença de massa atômica desses elementos, que influencia a intensidade do sinal captado pelo detector. Após o envelhecimento dessas ligas por 1000 h a 1173 K, as análises

mostraram, na liga HP-Nb (Figura 7a), a presença de duas fases: carboneto de cromo e a fase G, formada pela instabilidade do carboneto de nióbio (NbC) nessa temperatura. Já na liga HP-NbTi, foram identificadas três fases: carboneto de cromo, fase G e carboneto de nióbio-titânio (NbTiC). Os autores concluíram que a presença de Ti na liga HP-NbTi inibe a transformação completa de (NbTi)C para a fase G (ALMEIDA et al., 2003).

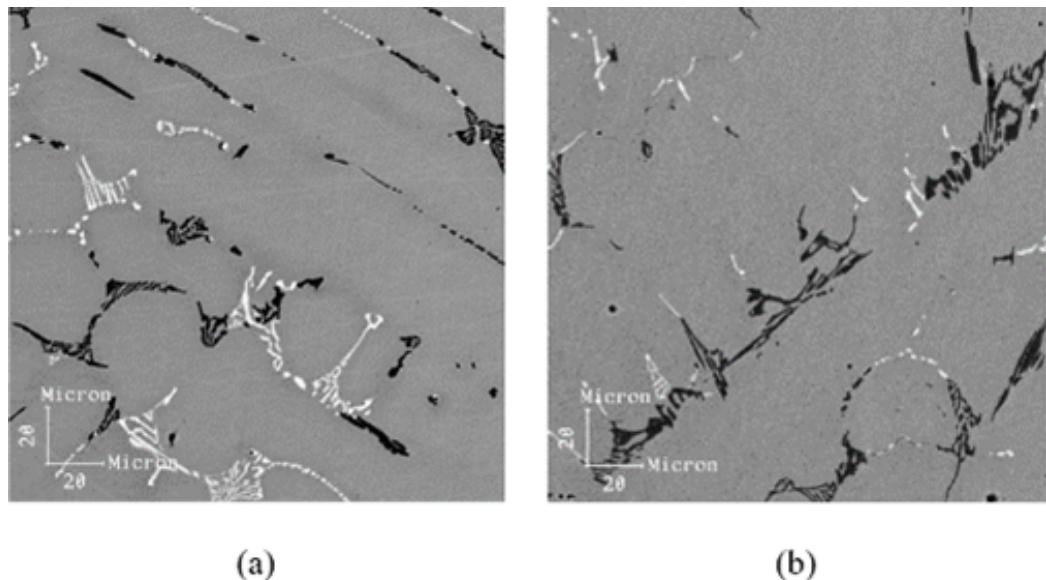


Figura 6 – Imagem obtida no MEV sensor retroespalhado nas ligas, na condição bruta de fusão, mostrando as fases presentes nas duas ligas (a) HP-Nb. (b) HP-NbTi

Fonte: Almeida (2003)

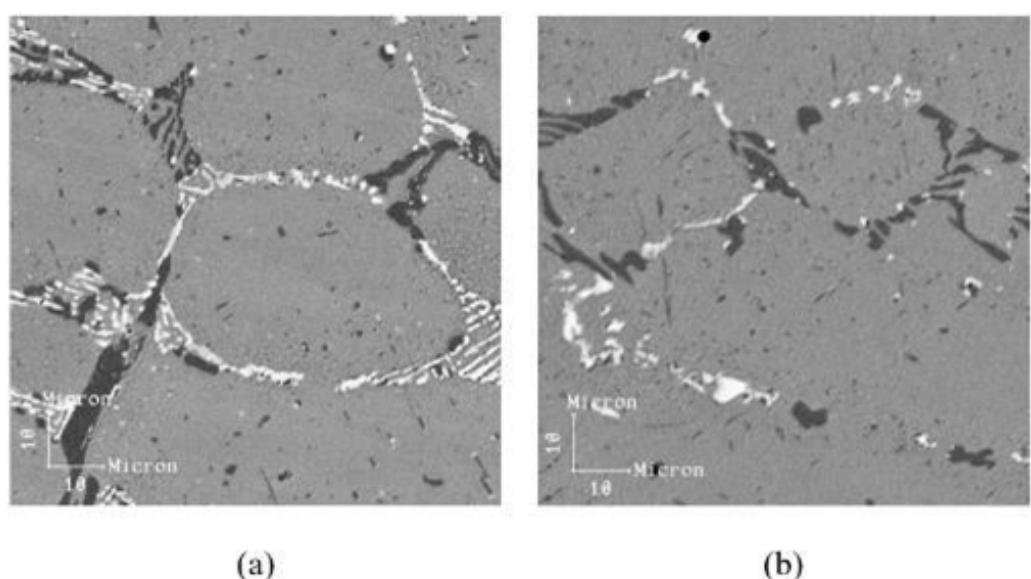


Figura 7 – Imagem obtida no MEV sensor retro espalhado, nas ligas na condição envelhecida, mostrando as fases presentes nas duas ligas (a) HP-Nb. (b) HP-NbTi

Fonte: Almeida (2003)

Os autores concluíram que a concentração de Nb e a presença de Ti, como elementos modificadores na liga HP, desempenham um papel relevante na determinação da morfologia microestrutural, tanto nas condições brutas de fusão, quanto nas envelhecidas. Enquanto o Nb favorece a formação de uma morfologia primária do tipo “escrita chinesa”, o Ti promove a precipitação de carbonetos secundários mais finos e uniformemente distribuídos (ALMEIDA et al., 2003). Andrade et al. (2015a) complementou esses achados, confirmado que a adição de pequenas concentrações de Ti em ligas HP altera a morfologia dos carbonetos MC de lamelar para partículas do tipo *blocky*. Essa modificação resulta no refinamento e na maior uniformidade das fases presentes, contribuindo para uma estrutura metalúrgica mais estável em altas temperaturas. Sourmail (2001) obteve resultados semelhantes, demonstrando que a adição de Ti em aços inoxidáveis austeníticos aumenta o tempo de ruptura por fluência, principalmente devido à precipitação de carbonetos finos intragranulares. No entanto, observou-se também uma redução da ductilidade em fluência. Por fim, Andrade et al. (2015a) reportou que o Ti reduziu a resistência mecânica em ensaios de tração a quente, mas aumentou significativamente o tempo de ruptura por fluência da liga.

2.4.5 INFLUÊNCIA NA ADIÇÃO DE ZIRCÔNIO NAS LIGAS Ni-Cr

A adição de Zr melhora as propriedades de tração, em temperaturas elevadas nas ligas Fe-Al-Cr, como mostrado na Figura 8. Rajabi (2019) atribui essa melhoria à formação de fases precipitadas desse elemento nos contornos de grãos. O Zr reage com o carbono, para formar os carbonetos de ZrC, estáveis até 3540°C (KANG, 2019).

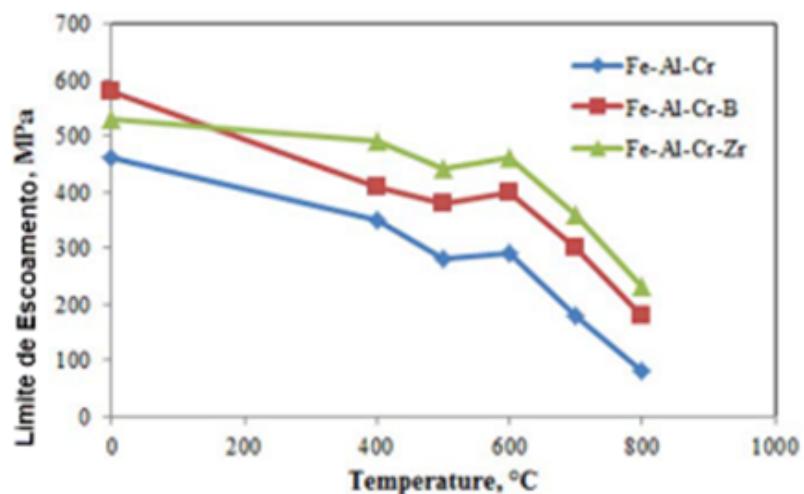


Figura 8 – Efeito no Limite de Escoamento, em temperatura elevada, em função da adição dos elementos Boro e Zircônio.

Fonte: Rajabi (2019)

A Tabela 6 mostra que a liga com zircônio em temperatura ambiente não apresentou melhoria nas propriedades mecânicas. Rajabi (2019) concluiu que essa condição comprova que a precipitação de carbonetos, em alta temperatura, é a responsável pelo aumento do limite de escoamento observado no gráfico da Figura 8. Os testes conduzidos por Rajabi (2019) em temperaturas próximas a 900 °C indicaram que a adição de zircônio resultou em uma leve redução na resistência à oxidação da liga. A análise da taxa de crescimento do óxido, por meio da constante de crescimento parabólico (k_p), revelou um valor de 5×10^{13} g²/cm·s para a liga contendo Zr. Esse resultado sugere uma menor resistência à oxidação quando comparado à liga Fe-Al-Cr sem Zr, que apresentou um k_p de 3×10^1 g²/cm·s. Essa diferença na taxa de oxidação pode estar associada à modificação da camada protetora de óxido, influenciada pela presença de zircônio, impactando a estabilidade e a aderência dos óxidos formados.

Tabela 6 – Resultados de testes de tração à temperatura ambiente

LIGA	Resistência à Tração de Rendimento (MPa)	Resistência Máxima à Tração (MPa)	(%) Alongamento
Fe - Al - Cr	250	259	0,6
Fe - Al - Cr - B	325	345	0,6
Fe - Al - Cr - Zr	259	269	0,8

Fonte: Rajabi (2019)

Contudo, segundo Wem (2018), as ligas à base de Fe e Ni, formadoras de alumina, possuem sua resistência à oxidação afetada pelos elementos reativos, incluindo Zr, Hf, Y, Ce e revelaram que a maioria das ligas Fe-Cr-Al dopadas com, pelo menos, um elemento reativo, exibem uma redução na taxa de ganho de peso por oxidação, da ordem de duas a três vezes menor que as ligas que não tiveram essa adição.

2.5 AUMENTO DE RESISTÊNCIA MECÂNICA EM ALTA TEMPERATURA

As técnicas utilizadas para aumentar as propriedades mecânicas (principialmente resistência) de ligas metálicas em altas temperaturas, de forma geral, buscam dificultar a movimentação das discordâncias. Entretanto, esses mecanismos tendem a contribuir para a redução da ductilidade do material (KASSNER, 2003; VISWANATHAN, 1989).

Dentre os métodos empregados para aprimorar as propriedades mecânicas em altas temperaturas, destaca-se a formação de soluções sólidas (tanto substitucionais quanto intersticiais), a precipitação, o encruamento por deformação e o reforço proporcionado pelos contornos de grão, todos atuando no bloqueio das discordâncias (Kassner, 2009; Shi, 2008).

Nas ligas metálicas estudadas neste trabalho, a formação de precipitados é um dos principais mecanismos de aumento da resistência mecânica.

2.5.1 MECANISMO DE FORMAÇÃO DE PRECIPITADOS

Precipitados são compostos oriundos da combinação química entre diferentes elementos químicos, formando uma segunda fase na microestrutura do material. O mecanismo da formação destes precipitados é difusional e, por isso, o tempo e a temperatura são variáveis importantes (PIERSON, 1996).

Os elementos químicos, adicionados às ligas metálicas, para se obter determinadas propriedades, tanto podem ser intersticiais, tais como C, N e B, quanto substitucionais, tais como Mo, Mn, Ti, Nb, Zr, V, W, Cu, Al (KAYA, 2002; PIERSON, 1996).

A adição desses elementos pode provocar o surgimento de fases deletérias, por isso, é fundamental o domínio das reações de precipitação, a fim de se evitar deterioração das propriedades mecânicas e químicas do material (DIETLIND, 2010; PIERSON, 1996).

A estabilidade microestrutural é um dos fatores determinantes para a manutenção das propriedades mecânicas de materiais metálicos sob condições de alta temperatura. Dessa forma, a compreensão dos processos de formação, dissolução e crescimento de precipitados, bem como sua interação com as discordâncias, desempenha um papel fundamental na aplicação de ligas metálicas destinadas a ambientes de alta temperatura (PIERSON, 1996).

Entre os precipitados de maior interesse, para este trabalho, destacam-se os carbonetos e as fases intermetálicas.

2.5.2 FORMAÇÃO DE CARBONETOS

O termo carboneto é aplicado a um composto formado por C e outro elemento de menor ou igual eletronegatividade (PIERSON, 1996).

Na formação dos carbonetos, três características têm muita influência:

- Eletronegatividade dos elementos envolvidos;
- Tamanho dos átomos dos elementos;
- Estrutura cristalina
- Tipo de ligação química desses átomos (iônica, covalente e metálica).

Os carbonetos podem ser divididos nas seguintes categorias:

- Carbonetos intersticiais (formados pelos elementos Ti, Zr, Hf (Grupo IV), V, Nb, Ta (Grupo V), Cr, Mo e W (Grupo VI);
- Carbonetos covalentes (formados pelos elementos B e Si);

- Carbonetos intermediários (formados pelos metais de transição dos Grupos VII e VIII);

Em razão dos interesses específicos deste estudo, serão somente abordados os carbonetos do tipo intersticial (KONDRATIEV, 2018; GUONING, 2022; HARANDI, 2023).

2.5.3 CARBONETOS INTERSTICIAIS

Carbonetos intersticiais, também conhecidos como carbonetos secundários, são compostos cristalinos de um metal hospedeiro com os átomos de carbono. Os átomos do metal geralmente formam uma estrutura compacta, e o carbono ocupa locais intersticiais específicos nessa estrutura. Tal modelo estabelece restrições de tamanho aos dois elementos, pois essa relação precisa possibilitar que o átomo de carbono se encaixe nos locais disponíveis. A quantidade desses espaços intersticiais disponíveis determinará a estequiometria do carboneto formado (PIERSON, 1996).

Uma estrutura intersticial é aquela, em que os átomos de um elemento não metálico, normalmente carbono para carbonetos, nitrogênio para nitretos ou hidrogênio para hidretos, ocupam certos locais intersticiais dentro de uma rede metálica. Normalmente a razão entre o raio do átomo intersticial e o raio do átomo do metal hospedeiro deve ser menor que 0,59 para uma estrutura intersticial ser formada. Dos elementos de transição, apenas oito metais se ajustam ao critério das restrições de tamanho, nessa classificação é incluída também o elemento cromo, como um caso excepcional devido à sua razão de raios atômicos, se encontrar ligeiramente maior que o limite definido para um carboneto intersticial. Esses metais estão indicados na Tabela 7, bem como o valor obtido para a razão entre os raios carbono/metal (PIERSON, 1996).

Tabela 7 – Relação de razão entre os raios carbono/metal por Grupo da tabela periódica

Grupo IV	Relação	Grupo V	Relação	Grupo VI	Relação
C/Ti	0,526	C/V	0,576	C/Cr	0,609
C/Zr	0,483	C/Nb	0,530	C/Mo	0,556
C/Hf	0,486	C/Ta	0,29	C/W	0,553

Fonte: Pierson (1996)

A razão entre os raios atômicos dos elementos constituintes também é um parâmetro importante no tipo de estrutura cristalina a ser formada pelo composto. A Tabela 8 apresenta as principais composições e estruturas dos carbonetos intersticiais. Essa tabela mostra que, de modo geral, a complexidade da estrutura e da composição de um carboneto intersticial aumenta com o número do grupo da tabela periódica, mas é similar dentro de cada grupo

Tabela 8 – Composições e estruturas dos carbonetos intersticiais.

Grupo IV	Grupo V	Grupo VI
TiC (cfc)	V ₂ C (hcp)	Cr ₂₃ C ₆ (cfc)
	V ₄ C ₃	Cr ₇ C ₃
	V ₆ C ₅	Cr ₃ C ₂ (hex)
	V ₈ C ₇	
	VC (cfc)	
ZrC (cfc)	Nb ₂ C (hcp)	Mo ₂ C (hcp)
	Nb ₃ C ₂	M ₃ C ₂
	Nb ₄ C	MoC (hex)
	NbC (cfc)	
HfC (cfc)	Ta ₂ C (hcp)	W ₂ C (hcp)
	Ta ₃ C ₂	WC (hex)
	Ta ₄ C ₃	
	TaC (cfc)	

Fonte: Pierson (1996)

Na formação dos carbonetos, a diferença de eletronegatividade entre o carbono (C) e outro elemento é um fator relevante na determinação da natureza do composto. Nos carbonetos intersticiais, essa diferença é evidente, uma vez que o carbono possui uma eletronegatividade (2,5), enquanto os principais metais de transição apresentam valores menores que variam entre 1,3 e 1,8. A diferença de eletronegatividade entre dois átomos influencia diretamente o tipo de ligação que se forma: grandes diferenças geralmente resultam em ligações iônicas, enquanto pequenas diferenças favorecem ligações covalentes. No caso dos carbonetos intersticiais, embora a diferença de eletronegatividade exista, ela não é suficientemente (acima de 2,1) para originar uma ligação puramente iônica. Em vez disso, a ligação apresenta um caráter misto, com contribuições tanto iônicas quanto covalentes, (PIERSON, 1996). A relação de eletronegatividade entre o carbono e os metais hospedeiros está detalhada na Tabela 9.

Tabela 9 – Relação razão das Eletronegatividades

Grupo IV	Relação	Grupo IV	Relação	Grupo IV	Relação
----------	---------	----------	---------	----------	---------

Grupo IV	Relação	Grupo IV	Relação	Grupo IV	Relação
C-Ti	1,0	C-V	0,9	C-Cr	0,9
C-Zr	1,1	C-Nb	0,9	C-Mo	0,7
C-Hf	1,2	C-Ta	1,0	C-W	0,8

Fonte: Pierson (1996)

Os pontos de fusão dos carbonetos intersticiais, comparados aos seus metais hospedeiros, destacam a influência das ligações químicas na estabilidade térmica desses materiais (Figura 9). No Grupo IV (TiC, ZrC, HfC), os carbonetos apresentam pontos de fusão significativamente maiores que seus metais, indicando fortes ligações metal-carbono, responsáveis por sua alta estabilidade térmica. No Grupo V (VC, NbC, TaC), os carbonetos também superam os metais em pontos de fusão, mas com diferenças menores que as observadas no Grupo IV, refletindo ligações M-C moderadamente fortes. Já no Grupo VI (CrC, MoC, WC), os metais possuem pontos de fusão mais elevados que os carbonetos, evidenciando que as ligações metal-metal predominam nesse grupo. Essas variações destacam a complexidade das interações químicas nos carbonetos intersticiais.

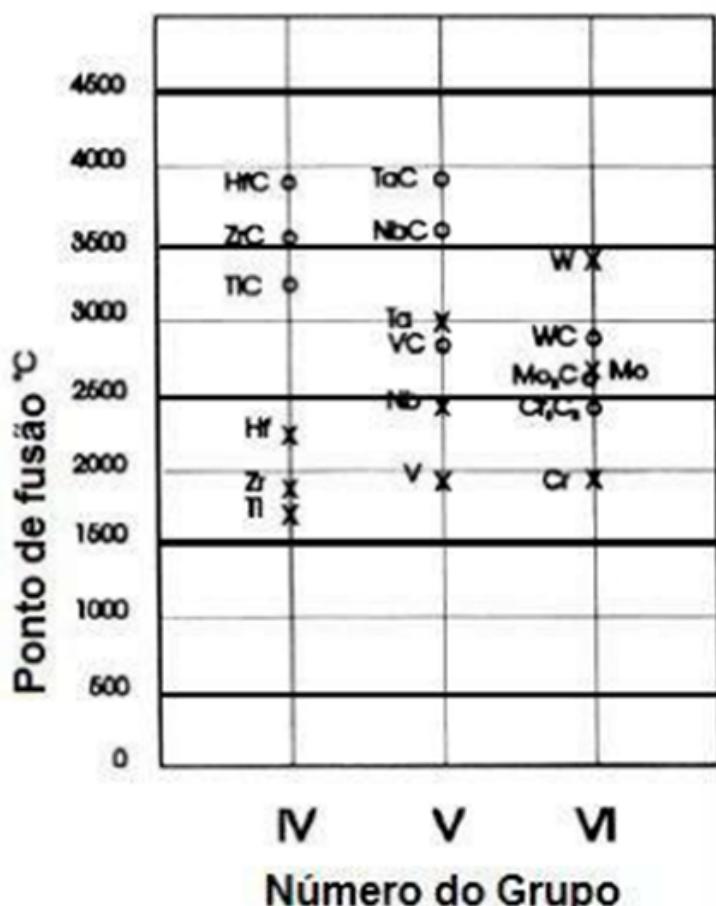


Figura 9 – Ponto de fusão de carbonetos intersticiais e seus respectivos metais hospedeiros

Fonte: Pierson (1996)

2.5.4 FORMAÇÃO DE FASES INTERMETÁLICAS

Um precipitado pode nuclear de maneira homogênea (formação espontânea do núcleo, por meio de flutuações de composição ao longo da solução) ou heterogênea (nucleando-se em sítios preferenciais como contornos de grão e discordâncias). A nucleação homogênea ocorre sempre com considerável dificuldade, pois ela requer flutuações térmicas que produzam núcleos suficientemente grandes que excedam o raio crítico r_0 , caso contrário, a segunda fase não poderá nuclear-se.

A formação de um precipitado é obtida pela mudança na energia livre dada por:

$$\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s + \Delta G_{el} \quad (2.2)$$

Em que: ΔG_v está associado ao volume do precipitado, ΔG_s à interface precipitado-matriz e ΔG_{el} à deformação elástica produzida pela partícula (DAVID, 2009).

A Figura 10 mostra como varia a energia livre em função do raio crítico do precipitado (DAVID, 2009).

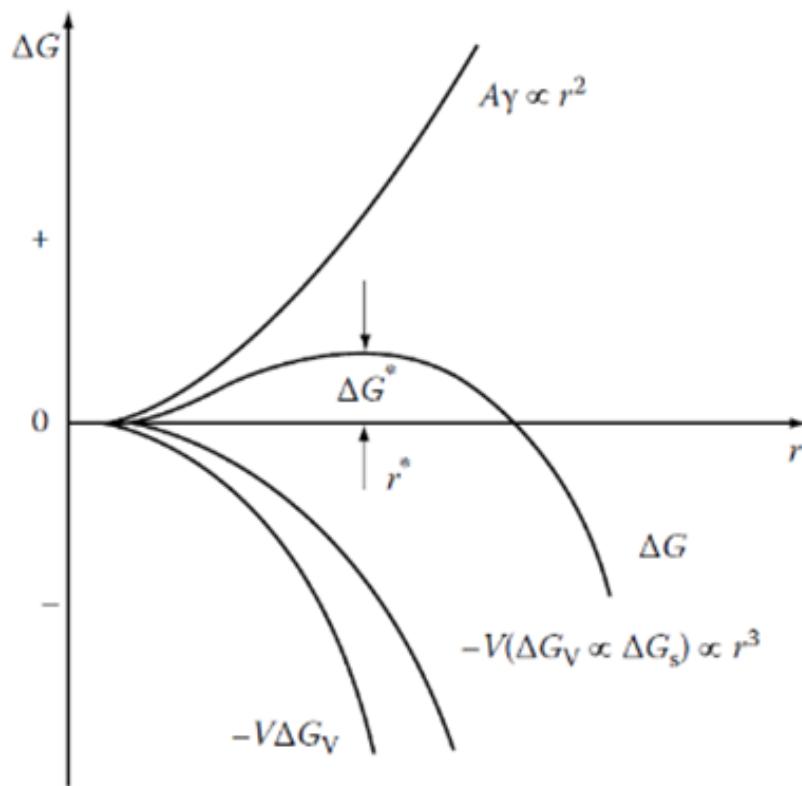


Figura 10 – Variação da Energia livre em função do raio crítico

Fonte: David (2009)

A precipitação de fases intermetálicas consiste no aquecimento a uma temperatura intermediária, e a permanência nessa temperatura por um tempo suficiente, para que pelos processos de difusão ocorra a precipitação das partículas de segunda fase (DAVID, 2009).

Se a fase precipitada tem a mesma estrutura cristalina e semelhante parâmetro de rede da fase ou matriz pré-existente, às duas fases podem formar interfaces coerentes de baixa energia. Quando o precipitado e a matriz têm diferentes estruturas cristalinas, é difícil encontrar um plano comum que satisfaça ambas às fases. E, por isso, não há possibilidade de boa continuidade cristalográfica, nesse caso, a interface é considerada coerente ou incoerente. Em geral, interfaces incoerentes resultam quando dois cristais de estruturas diferentes e orientados aleatoriamente se juntam em um plano interfacial qualquer (DAVID, 2009; DUCKI, 2015).

Cenários específicos ocorrem quando uma partícula de segunda fase precipita em um contorno de grão, considerando que a interface gerada pode envolver grãos orientados de maneira diferente. Três tipos de interfaces podem ser formadas:

- i) Interfaces incoerentes com os grãos;
- ii) Uma interface coerente ou não coerente com um dos grãos e incoerente com o outro;
- iii) Interfaces coerentes/incoerentes com ambos os grãos.

Os dois primeiros casos são normalmente observados, entretanto, a terceira possibilidade é incomum por condições cristalográficas restritivas impostas pela coerência com um grão impedir ou dificultar uma relação favorável de orientação com o outro grão (DUCKI, 2015).

A Figura 11 apresenta descreve a cinética de formação de uma fase através de dois gráficos. A Figura 11a apresenta a variação da fração volumétrica de precipitados em função do tempo, existe um intervalo de tempo (t_o) chamado de período de incubação, necessário para formar núcleos estáveis e iniciar a precipitação. Enquanto na Figura 11b ilustra o diagrama TTT, indicando o tempo necessário para a precipitação da fase a diferentes temperaturas, demonstrando que a velocidade de precipitação varia com a temperatura. Em temperaturas muito baixas, são necessários longos períodos, para completar a precipitação, pois a velocidade de difusão é muito pequena (DAVID, 2009; DAVIS, 2001).

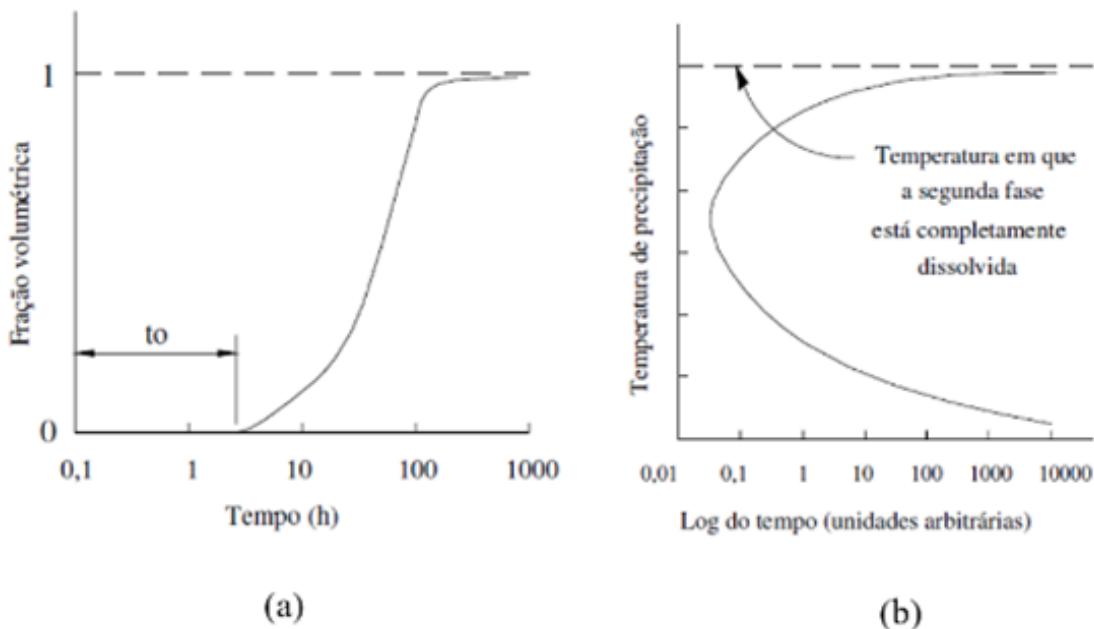


Figura 11 – Diagrama da cinética de precipitação (a) Tempo de incubação (b) Tempo de transformação em função da temperatura

Fonte: Davis (2001)

2.5.5 AUMENTO DE RESISTÊNCIA MECÂNICA POR ENVELHECIMENTO

O envelhecimento é um processo metalúrgico caracterizado pela formação de precipitados endurecedores dentro da matriz da liga por meio de difusão atômica. Também conhecido como endurecimento por precipitação, esse fenômeno envolve a nucleação, crescimento e evolução de fases secundárias dentro da microestrutura, resultando em um aumento significativo da dureza e resistência mecânica do material. (HIN, 2009; JING, 2013). Durante o envelhecimento, os precipitados são formados a partir de elementos químicos específicos, inicialmente na forma de partículas coerentes com a matriz da liga. Essa coerência estrutural desempenha um papel fundamental na interação com as discordâncias, criando barreiras ao seu movimento e, consequentemente, dificultando a deformação plástica do material.

À medida que o envelhecimento progride, os precipitados podem crescer e perder sua coerência com a matriz, tornando-se incoerentes. Esse crescimento altera a resistência mecânica da liga, pois precipitados menores e coerentes são mais eficazes em restringir o movimento das discordâncias. Com o tempo, o deslocamento das discordâncias torna-se menos dificultado, podendo ocorrer superenvelhecimento, um fenômeno que reduz a resistência mecânica devido ao crescimento excessivo e à esferoidização dos precipitados.

O pico de resistência mecânica ocorre quando os precipitados atingem um tamanho e distribuição ótimos, maximizando a interferência no movimento das discordâncias e proporcionando a maior resistência ao escoamento da liga. Além disso, a interação entre

precipitados e discordâncias pode resultar na multiplicação de discordâncias, intensificando ainda mais o endurecimento.

2.6 CARACTERÍSTICAS MICROESTRUTURAIS DA LIGA Ni-Cr-Fe

2.6.1 ASPECTOS GERAIS

As ligas com elevados teores de Ni e Cr, pertencentes à classe Ni-Cr-Fe, possuem matriz austenítica (γ) e não apresentam a formação de ferrita, nem a precipitação de fases fragilizantes clássicas, como, por exemplo, a fase sigma (σ) (DUCKI, 2015). Essa estabilidade ocorre devido ao elevado teor de Ni. No corte isotérmico a 900 °C do diagrama ternário Ni-Cr-Fe (Figura 12), é possível identificar a região correspondente às ligas 25%Cr-35%Ni, 30%Cr-40%Ni e 35%Cr-45%Ni de acordo com sua composição química. Confirmando que as ligas 25%Cr-35%Ni e 30%Cr-40%Ni apresentam a mesma fase no diagrama ternário (Austenita), enquanto a liga 35%Cr-45%Ni apresenta a fase Austenita e a fase Cr precipitada.

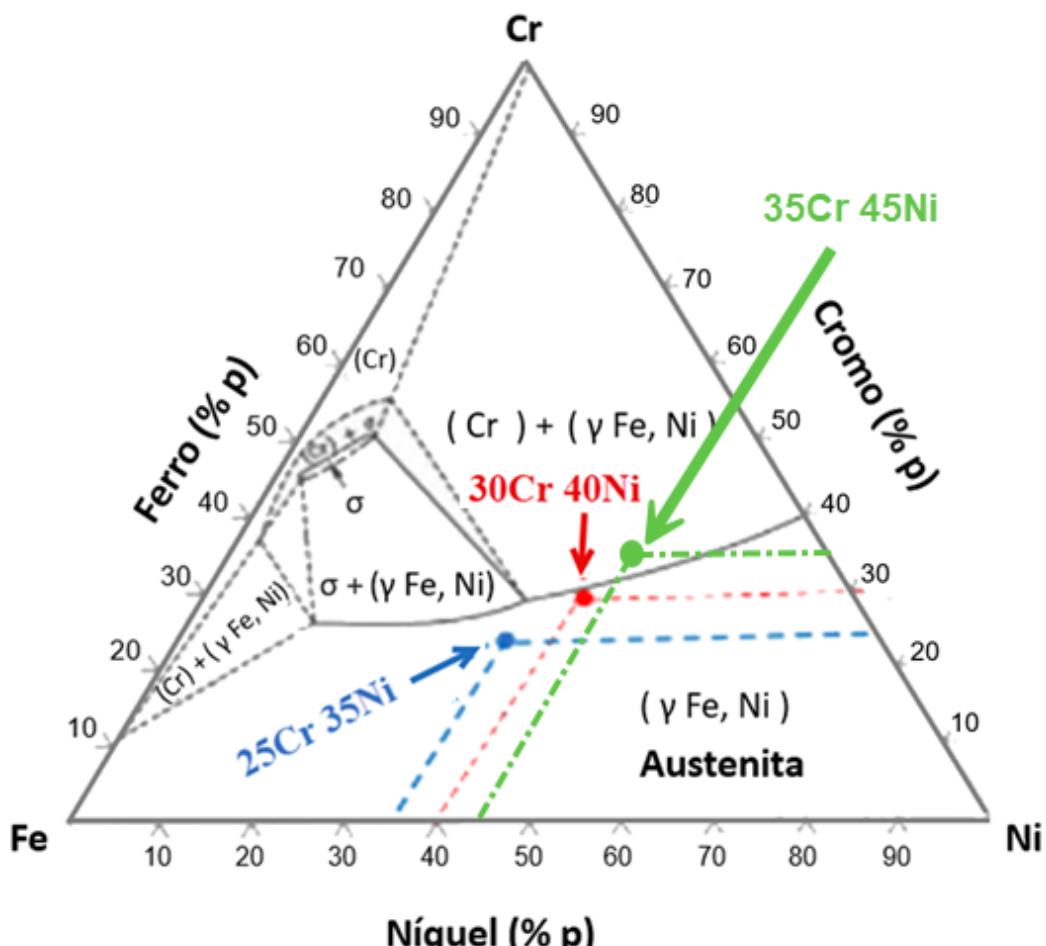


Figura 12 – Diagrama Ternário das ligas Ni-Cr-Fe - temperatura de 900 °C.

Adaptado de: Davis (2001)

Na microestrutura dessas ligas, podem existir várias fases secundárias que desempenham um papel relevante no controle de suas propriedades mecânicas. Essas fases incluem carbonetos (MC , $M_{23}C_6$, M_6C e M_7C_3), fases endurecedoras, como a γ' ($Ni_3(Al,Ti)$), e a γ'' (Ni_3Nb) (DONACHIE, 1988). A Tabela 10 apresenta as fases, os elementos que as formam, sua relação com a interface e sua estrutura cristalina.

Tabela 10 – Resumo das fases presentes nas ligas Ni-Cr

FASE	Composição química	Tipo de Precipitado	Estrutura cristalina
γ	Ni	-	CFC
γ''	$Ni_3(Al,Ti)$	Coerente	CFC
γ'''	Ni_3Nb	Coerente	TETRAGONAL
δ	Ni_3Nb	Incoerente	ORTORRÔMBICA
η	Ni_3Ti	Incoerente	HEXAGONAL
Carbonetos	MC	Incoerente	CÚBICA
	$M_{23}C_6$	Incoerente	CFC
	M_6C	Incoerente	CFC
	M_7C_3	Incoerente	HEXAGO

Fonte: DONACHIE, (1988)

2.6.2 FASES INTERMETÁLICAS γ'' e δ

A fase γ'' apresenta uma estrutura de corpo centrado com a fase tetragonal sendo a sua composição Ni_3Nb , a qual atua como uma das principais fases endurecedoras nas ligas de níquel em que se verifica a presença de nióbio (DAVIS, 2001). A diferença entre o tamanho da célula unitária de uma estrutura CCC e a de CFC (matriz γ) promove a limitação dos planos de deslizamento disponíveis originando um aumento da resistência (DUCKI, 2015).

2.6.3 CARBONETOS

Os três principais tipos de carbonetos encontrados em ligas de níquel são os do tipo MC , $M_{23}C_6$ e M_6C (CHAUHAN, 2006; DAVIS, 2001; DONACHIE, 1988; TAWANCY, 2020a). Os carbonetos do tipo MC têm uma estrutura CFC sendo considerados como os carbonetos mais estáveis, formados no estado líquido da liga ou a altas temperaturas (DONACHIE, 1988). Os carbonetos do tipo MC precipitam normalmente com uma morfologia globular ao longo das fronteiras de grão. Os principais elementos presentes nas ligas de níquel que promovem a formação desse tipo de carbonetos são o titânio, o tântalo e o nióbio (DAVIS, 2001; DONACHIE, 1988).

Os carbonetos do tipo $M_{23}C_6$, em geral, formam-se em ligas Ni-Cr quando expostos à faixa de temperatura entre 750°C e 980°C. A presença dos carbonetos $M_{23}C_6$ tem um efeito significativo nas propriedades das ligas de níquel. Quando eles se encontram precipitados, na forma de pequenas partículas nos contornos dos grãos, a sua presença vai promover um aumento de resistência mecânica pelas dificuldades impostas à movimentação das discordâncias, assim como na inibição do deslizamento dos contornos de grãos (DONACHIE, 1988; EZUGWU, 1999).

O diagrama apresentado na Figura 13 ilustra a relação entre a temperatura e o tempo de exposição no processo de precipitação de fases na microestrutura da liga Alloy 800 (20Cr 32Ni). Ele fornece uma visão detalhada da cinética de formação de carbonetos e precipitados intermetálicos, como TiC, $M_{23}C_6$ e $Ni_3(Al, Ti)$, evidenciando as condições específicas de temperatura e tempo que favorecem a formação de cada fase. A análise das curvas permite identificar as regiões de estabilidade de cada precipitado, destacando o impacto dessas fases na microestrutura e nas propriedades mecânicas da liga. Este diagrama é uma ferramenta essencial para entender a estabilidade térmica e o comportamento da liga em aplicações de alta temperatura, contribuindo para otimizar seu desempenho em ambientes severos (CZYRSKA, A.; ENNIS, 1984).

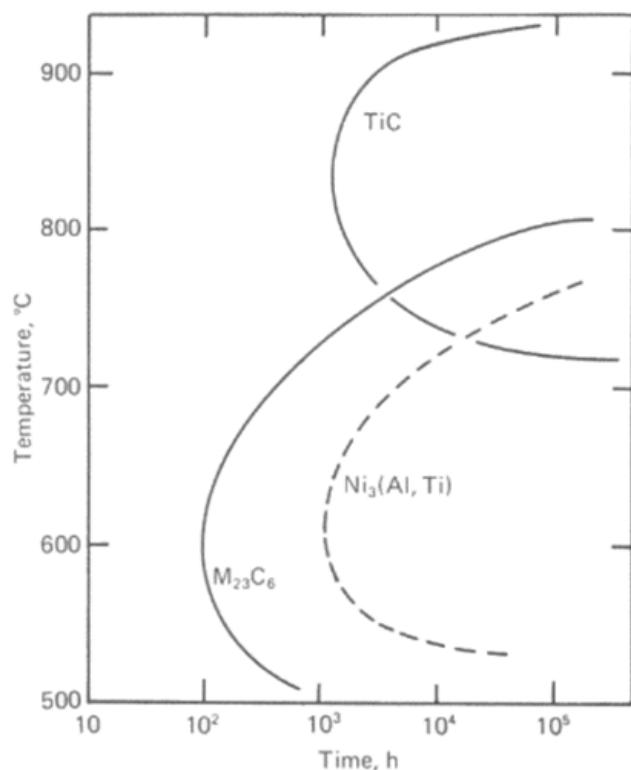


Figura 13 – Diagrama Cinético de precipitação de fase da liga Alloy 800

Fonte: Czyska (1984)

2.6.4 IDENTIFICAÇÃO DAS FASES PROVÁVEIS COM USO DOS DIAGRAMAS DE FASE

Nos últimos anos, o uso de softwares especializados em modelagem computacional tem se intensificado, permitindo a previsão e otimização da formação de fases, microestruturas e, consequentemente, das propriedades mecânicas de ligas metálicas. Com os avanços na capacidade de processamento e a redução do tempo de resposta das simulações, os modelos computacionais têm sido continuamente aprimorados, possibilitando a incorporação de um número crescente de variáveis físicas nas análises.

Atualmente, o *Thermo-Calc* é um dos softwares mais utilizados para cálculos termodinâmicos, empregando a metodologia *CALPHAD* (*Calculation of Phase Diagrams*), que permite a simulação de diagramas de fases e a previsão do comportamento de ligas metálicas sob diferentes condições termodinâmicas (CAO, 2019; MUNDHRA, 2020; ZHAO, 2002).

Neste estudo, os cálculos e simulações foram conduzidos utilizando o *Thermo-Calc* (versão 2020a), associado à base de dados termodinâmicos TCNI10, específica para superligas à base de níquel. O conhecimento sobre a precipitação e dissolução das fases é essencial para compreender o comportamento das ligas estudadas, especialmente no que se refere à estabilidade térmica e às propriedades mecânicas (CAO, 2019; MUNDHRA, 2020; ZHAO, 2002). Para simplificar a análise, a modelagem termodinâmica foi direcionada às transformações de fase associadas à adição dos elementos Ni, Cr, Nb, Al, Ti e Zr.

Os resultados indicaram que, nas quatro ligas analisadas, há uma forte tendência termodinâmica para a formação dos carbonetos $M_{23}C_6$ e NbC. No entanto, a resolução da modelagem utilizada não foi suficiente para capturar com precisão os efeitos das microadições de Ti e Zr, sugerindo a necessidade de investigações experimentais complementares para avaliar sua influência na estabilidade microestrutural.

Além disso, nas ligas enriquecidas com alumínio, foi prevista a formação das fases intermetálicas NiAl e NiAl, conforme ilustrado nos diagramas de equilíbrio de fases apresentados na Figura 2. A presença dessas fases pode exercer um impacto significativo na estabilidade térmica e mecânica do material, influenciando diretamente sua resistência à fluência e à carburização em condições operacionais extremas (AGÜERO, 2011; DAVIS, 2001; WEN, 2018).

2.7 A TÉCNICA EBSD PARA IDENTIFICAÇÃO DOS CARBONETOS DE CROMO EM LIGAS Ni Cr Nb

A técnica de Difração de Elétrons Retroespalhados (EBSD) destaca-se como uma ferramenta essencial na caracterização microestrutural de materiais cristalinos, especialmente em ligas metálicas expostas a condições severas de operação. A EBSD possibilita a obtenção de informações detalhadas sobre a orientação cristalográfica, fases presentes,

tamanho de grão e distribuição de deformação, aspectos que influenciam diretamente as propriedades macroscópicas do material (SANTOS, 2020). Nesse contexto a caracterização de ligas HPNb utilizadas em fornos de pirólise, a técnica EBSD tem demonstrado grande utilidade na identificação e análise de carbonetos de cromo, como os tipos M_7C_3 e $M_{23}C_6$, os quais desempenham um papel crucial na resistência mecânica e na degradação da liga em altas temperaturas (Guo, 2018; 2020; SANTOS, 2020).

Estudos recentes demonstram que a EBSD pode ser aplicada não apenas para identificar a composição de carbonetos, mas também para avaliar a evolução microestrutural da liga sob diferentes condições de exposição térmica e carburante. Guo et al. (2020) realizaram uma investigação detalhada da microestrutura de tubos de liga HPNb utilizados em fornos de pirólise, empregando a EBSD para avaliar as transformações microestruturais induzidas pela carburização. Os resultados mostraram que a liga HPNb, na condição como fundida, apresentava predominantemente carbonetos do tipo M_7C_3 , com pequenas quantidades de $M_{23}C_6$ e NbC. Entretanto, após a exposição a uma atmosfera carburante, a análise revelou uma significativa conversão dos carbonetos $M_{23}C_6$ em M_7C_3 na zona carburiada, fenômeno atribuído à difusão de carbono para o interior da liga. Essa transformação está diretamente relacionada ao aumento da fração volumétrica de carbonetos ricos em cromo e ao consequente aumento da fragilidade do material, impactando negativamente sua resistência à fluência. Além disso, a EBSD evidenciou o crescimento dos carbonetos primários e a precipitação de carbonetos secundários em forma de bloco, contribuindo para a degradação estrutural da liga (LAIGO et al., 2008; GUO, 2018, 2020; SANTOS, 2020).

Um resultado similar foi observado por Santos (2010), que utilizou a técnica EBSD para classificar amostras com diferentes níveis de carburização em tubos de fornos de pirólise. Seu estudo, cujo objetivo principal era avaliar a espessura da camada carburiada por métodos ultrassônicos, identificou uma correlação direta entre o aumento da fração volumétrica do carboneto Cr_7C_3 e a severidade da carburização. Esses achados reforçam a aplicabilidade da EBSD na avaliação quantitativa do nível de degradação das ligas expostas a atmosferas carburantes, permitindo não apenas a caracterização microestrutural detalhada, mas também a previsão do desempenho mecânico a longo prazo.

2.7.1 VANTAGENS DA EBSD NA ANÁLISE DE CARBONETOS DE CROMO

- Identificação inequívoca das fases de carboneto, permitindo a diferenciação precisa entre os tipos M_7C_3 e $M_{23}C_6$.
- Visualização clara da distribuição espacial dos carbonetos na microestrutura da liga.
- Quantificação precisa da fração volumétrica das diferentes fases de carboneto.
- Análise detalhada da morfologia e distribuição dos carbonetos, fornecendo informações essenciais sobre o processo de carburização. (GUO, 2018, 2020).

A EBSD, em conjunto com outras técnicas de caracterização, como a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com detecção de elétrons retroespalhados (BSE) e a Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS), fornece uma poderosa abordagem para a análise de carbonetos em ligas HPNb (GUO, 2020). A combinação dessas técnicas permite uma caracterização completa, desde a identificação da fase até a análise da composição química. Enquanto a MEV-BSE fornece contraste entre fases com base em sua densidade eletrônica, a EDS complementa a análise com informações sobre a composição elementar. A EBSD, no que lhe concerne, se destaca na diferenciação de fases com estruturas cristalinas distintas, como os carbonetos M_7C_3 e $M_{23}C_6$, que possuem diferentes simetrias de rede. (LAIGO et al., 2008; SANTOS, 2020).

Portanto, a técnica EBSD se consagra como uma ferramenta poderosa na caracterização de carbonetos de cromo em ligas HPNb, fornecendo informações importantes para a compreensão da influência da carburização nas propriedades do material. A EBSD, junto a outras técnicas de caracterização, contribui significativamente para o desenvolvimento de estratégias que visam melhorar a resistência à fluência e a vida útil de ligas HPNb utilizadas em aplicações de alta temperatura. (LAIGO et al., 2008, GUO, 2020).

2.8 FORNO DE PIRÓLISE

O processo industrial clássico de fabricação de etileno consiste no craqueamento térmico de uma mistura de hidrocarbonetos e vapor em equipamentos denominados fornos de pirólise (BORJALI, 2012; CHEN, 2014; KHODAMORAD, 2012b; MCLEOD et al., 2016; MOBARIKI, 2020; WHITTAKER, 2013). Pela natureza endotérmica das reações químicas de craqueamento, o sistema precisa ser aquecido, por meio de queimadores externos, a temperaturas que podem exceder 1000 °C (PEDRO IBAÑEZ, 1993; TAWANCY, 2020a). Esse processo ocorre em tubos dispostos como serpentinas, contendo, usualmente, vários passes, como mostrado na Figura 14. A reação depende da temperatura e do tempo de residência dos gases, geralmente inferiores a 1s. Para evitar degradações metalúrgicas o projeto desses equipamentos limita a temperatura de parede dos tubos normalmente a 1100 °C (AL-MESHARI, 2013; BORJALI, 2012; GUAN, 2005; GUO, 2018; KAYA, 2002; MAHARAJ, 2019; MOBARIKI, 2020; RAY, 2003; SANTANA, 2012; TANCRET, 2018).

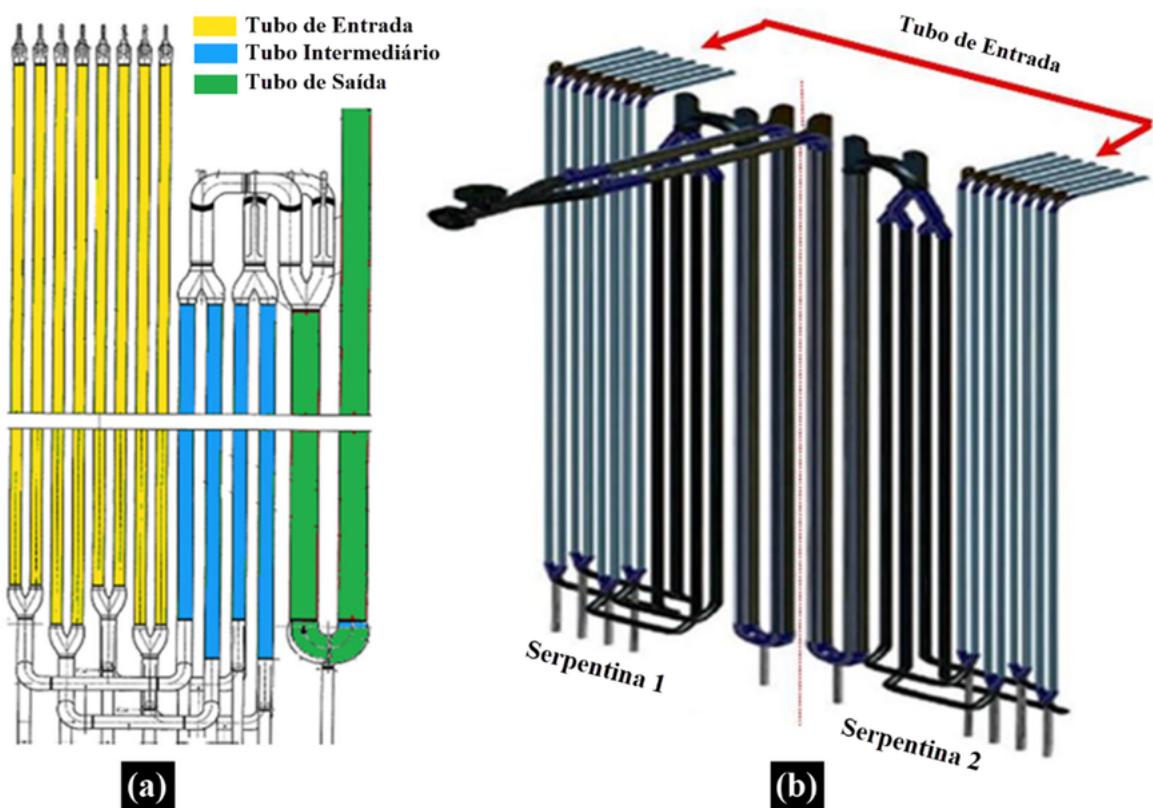


Figura 14 – Aspecto geral de uma serpentina de forno de pirólise. (a) Disposição dos tubos num modelo particular de serpentina de forno de pirólise. (b) Vista frontal dessa serpentina

Fonte: Próprio autor

A tecnologia para a produção de etileno a partir do craqueamento de um hidrocarboneto evoluiu bastante desde os princípios dos anos 1960, conforme pode ser verificado na Figura 15. Essa figura apresenta de modo esquemático a tendência no mercado mundial, para que os fornos sejam mais seletivos, buscando um incremento na produção de etileno. A intenção era de pontuar os seguintes objetivos: reduzir o tempo de residência, aumentar a produção de etileno e manter os fornos em campanha por mais tempo (PARKS, SCHILLMOLLER, 1996; SANTANA, 2012; WU, 2000). Esses objetivos só puderam ser alcançados devido à melhoria gradativa dos materiais aplicados nas serpentinas, ou seja, aumentaram-se as características intrínsecas das ligas para serem, simultaneamente, mais resistentes à fluência, a esforços mecânicos, à carburização e à oxidação (PARKS, SCHILLMOLLER, 1996; SANTANA, 2012; YOON, 1999).

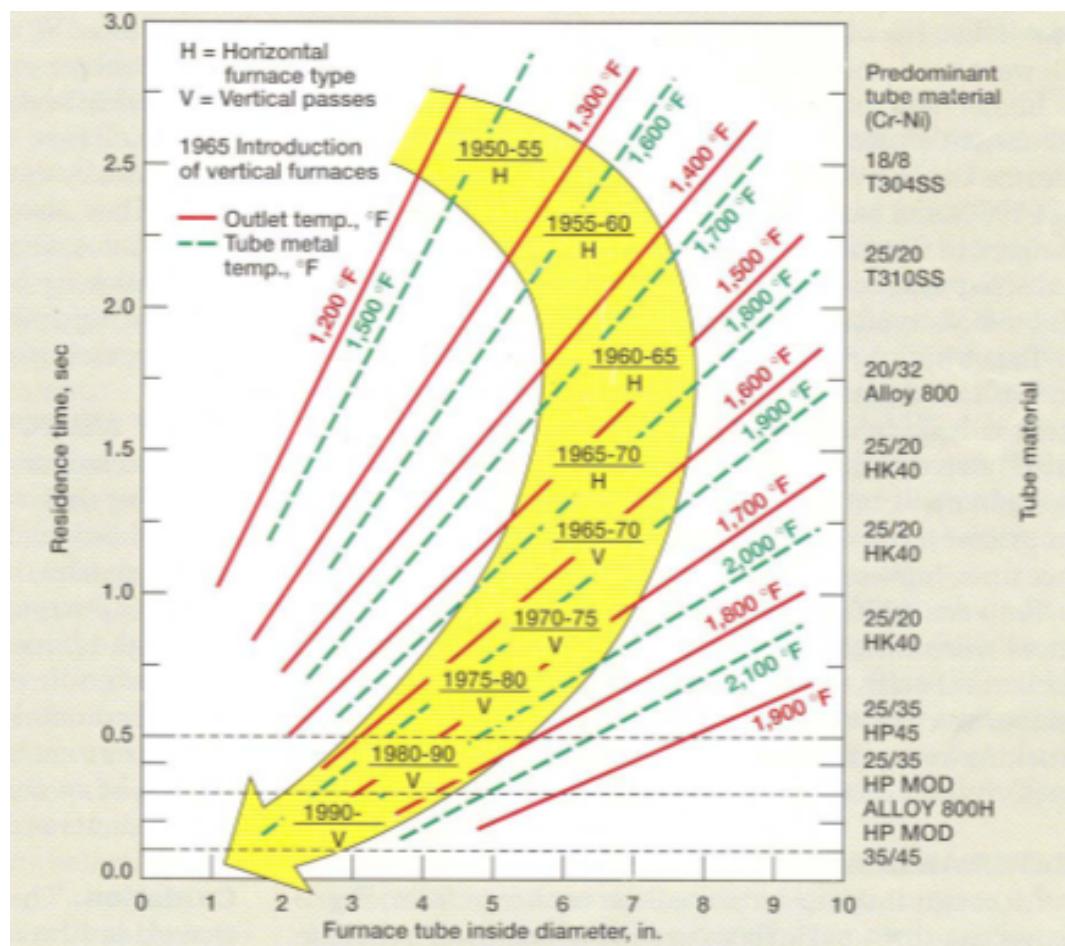


Figura 15 – Gráfico esquemático que mostra a relação das variáveis: tempo de residência, temperatura de parede dos tubos (TMT) e temperatura de saída do forno (COT) com a evolução do projeto de serpentinhas e ligas utilizadas nos fornos de pirólise.

Fonte: Parks (1996)

Atualmente existem muitas ligas no mercado para a aplicação em fornos de pirólise. Em função de qual foi a estratégia adotada para otimizar as propriedades de cada liga, sua evolução tecnológica pode ser classificada em quatro grupos distintos, como mostrado na Figura 16 (DIETLIND, 2010, 2018).

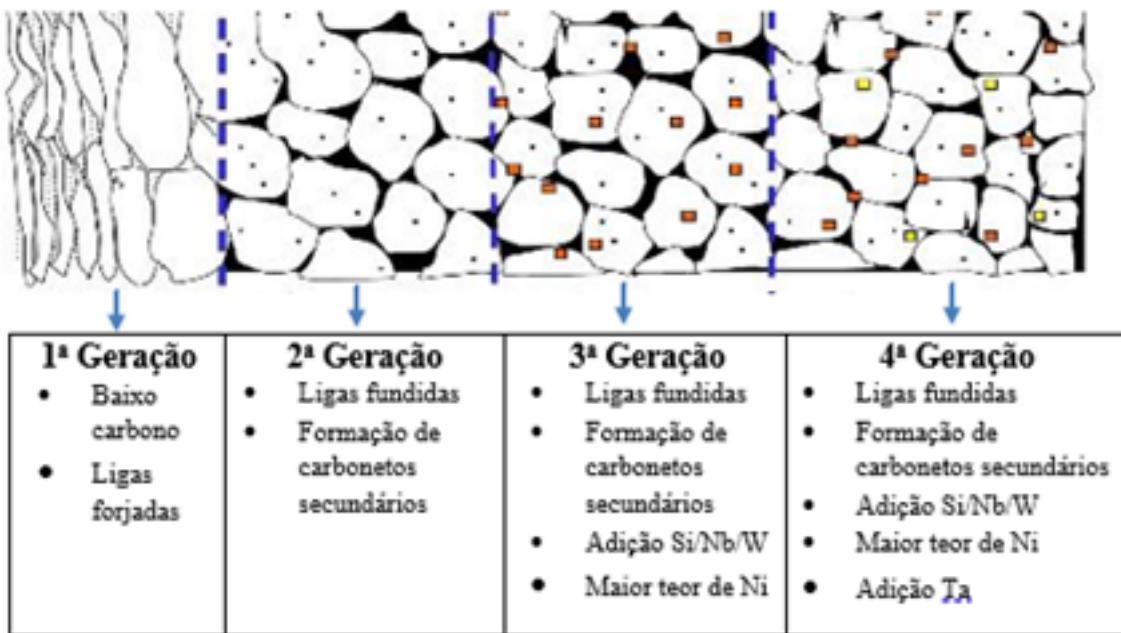


Figura 16 – Evolução das ligas Ni-Cr agrupadas por categorias e estratégia usada para a otimização das propriedades

Fonte: Dietlind (2010)

A composição química proposta nesse estudo poderia ser classificada como pertencentes as Ligas da Quinta Geração, onde o objetivo é assegurar a manutenção efetiva dos óxidos protetores formados em suas superfícies.

2.8.1 FORMAÇÃO DE COQUE

A formação de coque nas serpentinas de craqueamento a vapor é um processo complexo, caracterizado pela deposição de carbono no interior dos tubos (Dietlind, 2010, 2018). Embora a quebra de cadeias de hidrocarbonetos e a liberação de carbono sejam fatores contribuintes, o fenômeno é fortemente influenciado pelas condições operacionais e pelas propriedades do material da serpentina. De acordo com Grabke (1987, 1998), elementos como níquel e ferro, quando presentes na superfície do material, podem atuar como sítios catalíticos. Esses elementos favorecem a adsorção de moléculas de hidrocarbonetos, promovendo a quebra de ligações químicas e a liberação de carbono livre, que se deposita e forma estruturas de coque. Além disso, fatores como temperatura, composição da alimentação e presença de contaminantes, como enxofre, também desempenham papéis importantes nesse processo. Dada a complexidade da formação de coque, o desenvolvimento de materiais com camadas protetoras de óxido mais estáveis, como Cr_2O_3 e Al_2O_3 , é essencial para reduzir a deposição de carbono e aumentar a vida útil das serpentinas de craqueamento a vapor. (Grabke, 1998; Dietlind, 2018).

A camada de coque resultante adere à parede do tubo, e por conseguinte atua como um isolante térmico do processo de troca de calor entre o forno e o gás passante dentro

dos tubos, implicando em uma maior temperatura de metal (DIETLIND, J. KARDUCK, 2018; GOMMES, 2001). A Figura 17 mostra a relação existente entre a temperatura de metal do tubo do forno de pirólise e a ocorrência do depósito de coque.

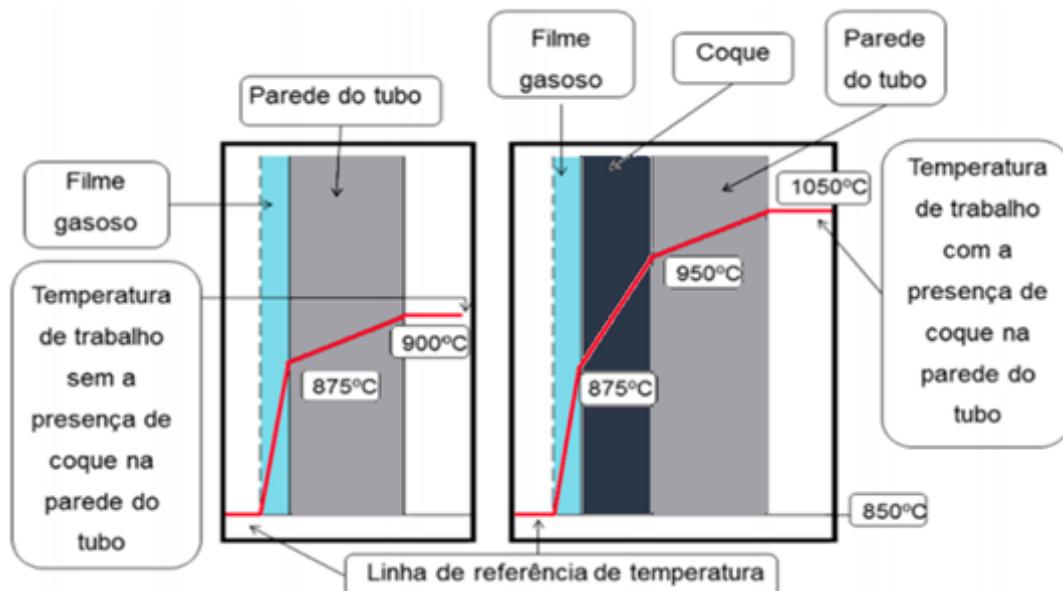


Figura 17 – Efeito do coque na temperatura do tubo

Fonte: Gommes (2011)

Na Figura 18, Pourmohammad (2022) ilustra, de forma esquemática, as diferentes camadas que compõem a estrutura de um tubo em condições de serviço. Esta representação complementa as informações apresentadas na Figura 17, proporcionando uma visão mais detalhada da distribuição das camadas formadas durante a operação em quatro cenários operacionais diferentes.

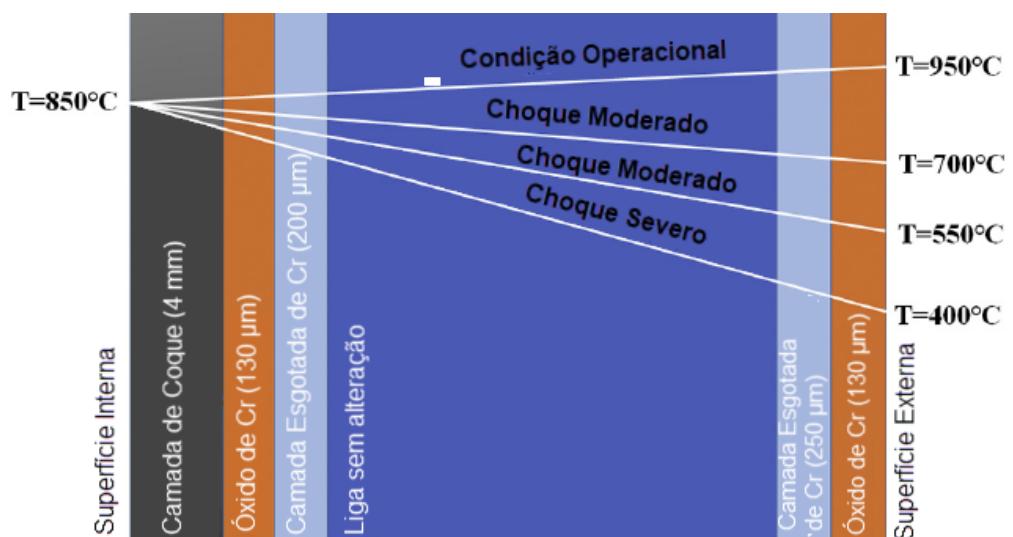


Figura 18 – Esquema mostrando a influência do coque em diferentes condições de serviço.

Fonte: HARANDI (2023)

A morfologia do coque formado é o resultado da ação de dois mecanismos distintos, conhecidos como “coque catalítico” e “coque assintótico ou pirolítico”, que atuam de forma diferente na formação e acúmulo do coque (PARKS, S. B, 1996).

No início da operação, quando os tubos ainda se encontram limpos, a integridade da camada de óxido protetora é essencial para inibir a formação de coque catalítico. A deterioração dessa camada expõe elementos como níquel e ferro, presentes na composição do material dos tubos, os quais são conhecidos por sua capacidade de catalisar a formação desse tipo de coque. Com o avanço do tempo de serviço, ocorre a deposição de um segundo tipo de coque, de natureza mais dura e compacta, formado predominantemente por efeito térmico — o chamado coque pirolítico (GRABKE, 1987; PARKS, 1996; RAMANARAYANAN et al., 1998; DIETLIND, 2013, 2018). A Figura 19 ilustra de forma típica a presença desses dois tipos de depósitos.

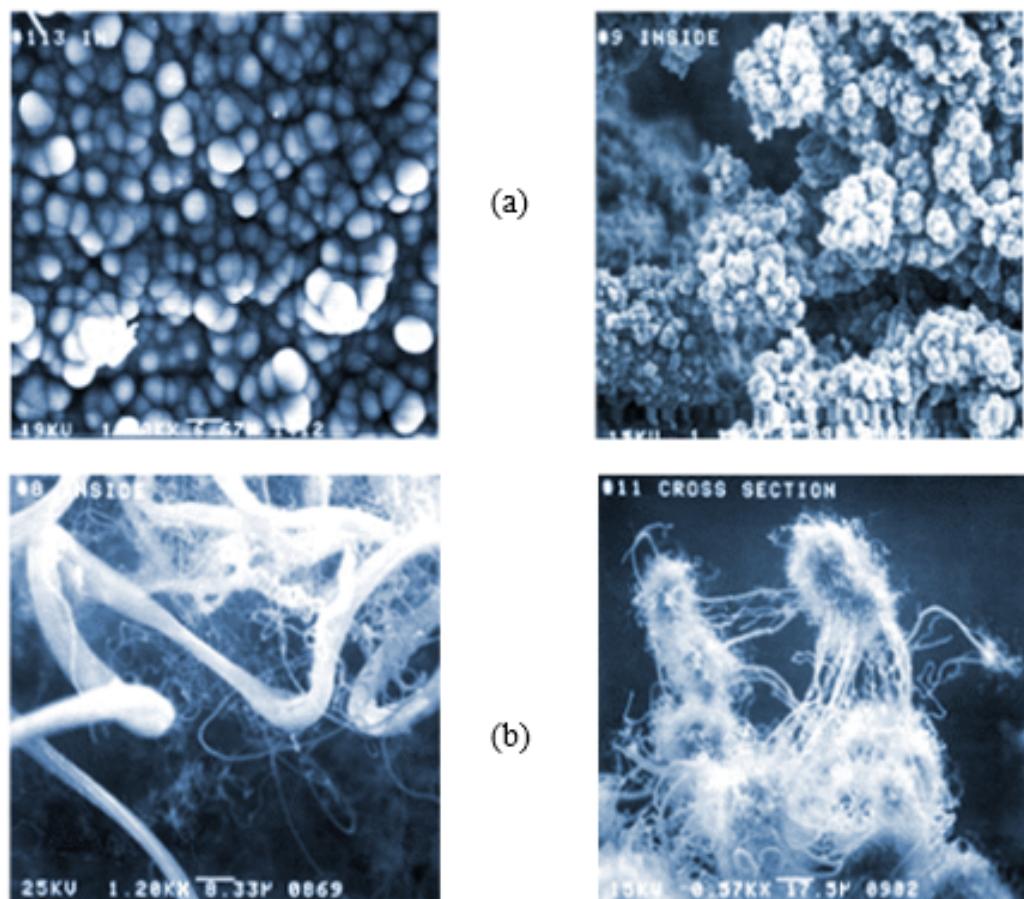


Figura 19 – Aspecto morfológico do coque. (a) Coque catalítico e (b) Coque pirolítico ou térmico.

Fonte: Parks (1996)

Segundo Dong (2011), a formação do coque catalítico está associada à presença de uma quantidade maior de Ni no material metálico, em relação ao Cr, sendo esse processo ainda mais facilitado, quando houver a conversão dos carbonetos de $M_{23}C_6$ em M_7C_3 , o que tornará a liga empobrecida em Cr, e por isso aumenta a relação local de Ni/Cr, uma vez

que parte dos carbonetos podem ser arrancados, dando origem a partículas metálicas que podem atuar na superfície do metal como pontos de catálise da formação de coque (CAI, 2002; DONG, 2011).

2.8.2 DECOQUEAMENTO

Visando manter a operação do forno eficiente e, simultaneamente, assegurar a proteção das serpentineas dentro dos limites térmicos estabelecidos pela metalurgia dos materiais dos tubos, são necessárias paradas desses equipamentos para a realização de procedimentos de limpeza interna dos tubos, a partir da remoção de coque. Esse procedimento é conhecido como decoqueamento. O final de campanha de cada forno é determinado pelas máximas temperaturas de metal, verificadas nas paredes dos tubos, durante o período de operação. Os valores máximos de temperatura de metal são definidos pelo fabricante e o principal critério é a característica metalúrgica do material dos tubos (DIETLIND, 2018; PARKS, 1996).

2.9 ANÁLISE DE TENSÕES POR ELEMENTOS FINITOS

O Método de Elementos Finitos (MEF) é uma ferramenta poderosa para simular e analisar a distribuição de tensões em componentes mecânicos, tais como, tubos de fornos, especialmente em aplicações de alta temperatura e na presença de fatores complexos como coque e carburização. Diversos estudos têm utilizado o MEF para investigar a influência desses fatores na integridade estrutural dos tubos, visando prever a vida útil, otimizar o projeto e evitar falhas catastróficas (SOUZA, 2021).

Para essa finalidade, hoje o mercado disponibiliza centenas de pacotes de software comercial para escolher. A Tabela 11 apresenta os principais fornecedores de software de elementos finitos de uso geral. (AZEVEDO, 2003; SOUZA, 2021)

Tabela 11 – Principais software comerciais para análise por elementos finitos

Company Name	Product Name	Web Site
Hibbitt, Karlsson & Sorensen	ABAQUS	www.hks.com
Ansys, incorporated	ANSYS	www.ansys.com
Structural Data Research Corp.	SDRC-Ideas	www.sdrc.com

Company Name	Product Name	Web Site
Parametric Technology, Inc.	RASNA	www.ptc.com
MSC Software Corp	MSC/NASTRAN	www.msccsoftware.com

Fonte: Souza (2021)

Por exemplo, ANSYS é um desses programas, e provavelmente o mais utilizado em análise de tensões de componentes mecânicos instalados em plantas petroquímicas e refinarias. ANSYS consegue realizar análises lineares e não lineares. A análise linear é usada quando se assume que as deformações são pequenas e o material se comporta de forma elástica, enquanto a análise não linear é utilizada quando ocorrem grandes deformações e o material apresenta comportamento plástico

De acordo com Souza (2021), o procedimento para realizar uma análise por elementos finitos no ANSYS envolve um procedimento específico. Para modelar um sistema físico e simular seu comportamento sob determinadas condições geralmente são necessárias as seguintes etapas:

1. Definição do Problema: Entender a física do problema, definindo os objetivos da análise, as condições de contorno, as propriedades dos materiais e os carregamentos.

2. Discretização do Domínio: Dividir a estrutura em elementos finitos interconectados por nós. A escolha do tipo de elemento (e.g., barras, vigas, placas, sólidos) e a densidade da malha influenciam a precisão dos resultados.

3. Definição das Propriedades dos Materiais: Atribuir as propriedades mecânicas dos materiais aos elementos, como módulo de elasticidade, coeficiente de Poisson e limite de escoamento.

4. Aplicação das Condições de Contorno: Impor restrições aos deslocamentos e rotações dos nós, simulando as condições de apoio e fixação da estrutura.

5. Aplicação dos Carregamentos: Definir as forças, pressões e outras solicitações externas que atuam na estrutura.

6. Montagem do Sistema de Equações: O software de MEF gera um sistema de equações algébricas que representam o equilíbrio da estrutura. A matriz de rigidez global, que relaciona as forças e deslocamentos nodais, é montada a partir das matrizes de rigidez de cada elemento.

7. Solução do Sistema de Equações: Resolver o sistema de equações para determinar os deslocamentos nodais.

8. Cálculo das Tensões e Deformações: Calcular as tensões e deformações nos elementos a partir dos deslocamentos nodais.

9. Pós-Processamento e Análise dos Resultados: Visualizar e interpretar os resultados, verificando se as tensões e deformações estão dentro dos limites admissíveis e se o comportamento da estrutura atende aos requisitos de projeto.

2.10 TENSÕES TÉRMICAS GERADAS PELA FORMAÇÃO DE COQUE NOS TUBOS

Análises por elementos finitos mostraram que o aumento no peso dos tubos em razão do coque e, em especial, as restrições impostas pelo coque às contrações térmicas em cenários de resfriamento, favorecem tanto a ruptura quanto a deformação por fluência, sendo uma condição crítica para materiais carburizados (GREEN, 1999).

No entanto, a operação de decoque pode remover a camada superficial protetora de Cr_2O_3 , favorecendo a difusão de carbono para o metal, resultando na formação de uma rede de carbonetos. A presença desses carbonetos diminui a ductilidade do tubo, durante o resfriamento à temperatura ambiente, aumentando assim a suscetibilidade a falhas por choque térmico (GREEN, 1999).

As tensões térmicas, induzidas por variações de temperatura na presença de restrições à expansão ou contração do material, podem ser calculadas pela seguinte equação (SHACKELFORD, 2015; GUO, 2018; MENG 2023)

$$\sigma E \alpha_1 (T_o - T_f) = E \alpha_1 \Delta T \quad (2.3)$$

Em que:

- E é o módulo de elasticidade, e
- α_1 é o coeficiente linear de expansão térmica.

O choque térmico, conforme discutido por Shackelford (2015), pode causar fraturas parciais ou totais em um material por mudanças repentinas de temperatura. Isso pode envolver tanto a expansão quanto a condutividade térmica. Por exemplo, uma restrição na expansão térmica uniforme pode criar tensões de ruptura, enquanto mudanças rápidas de temperatura podem produzir gradientes temporários de temperatura, gerando tensões residuais internas, como mostrado na Figura 20.

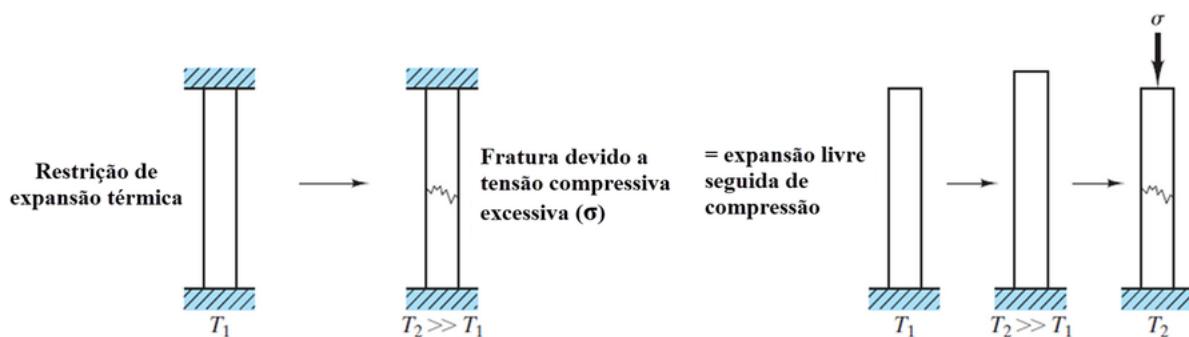


Figura 20 – Choque térmico provocado por restrição à expansão térmica uniforme.

Fonte: SHACKELFORD, 2015

A capacidade de um material suportar uma determinada variação de temperatura sem falhar depende de uma combinação complexa de expansão/contração térmica, condutividade térmica, geometria geral e tenacidade do material (ROY, 2015).

Mesmo na ausência de restrições externas, o choque térmico pode ocorrer por gradientes de temperatura causados por condutividade térmica limitada. A Figura 21 demonstra como o resfriamento rápido de uma superfície de parede a alta temperatura gera tensões de tração significativas. Durante o resfriamento, a superfície externa do material contrai mais rapidamente que o núcleo ainda quente, criando um desequilíbrio térmico (SHACKELFORD, 2015).

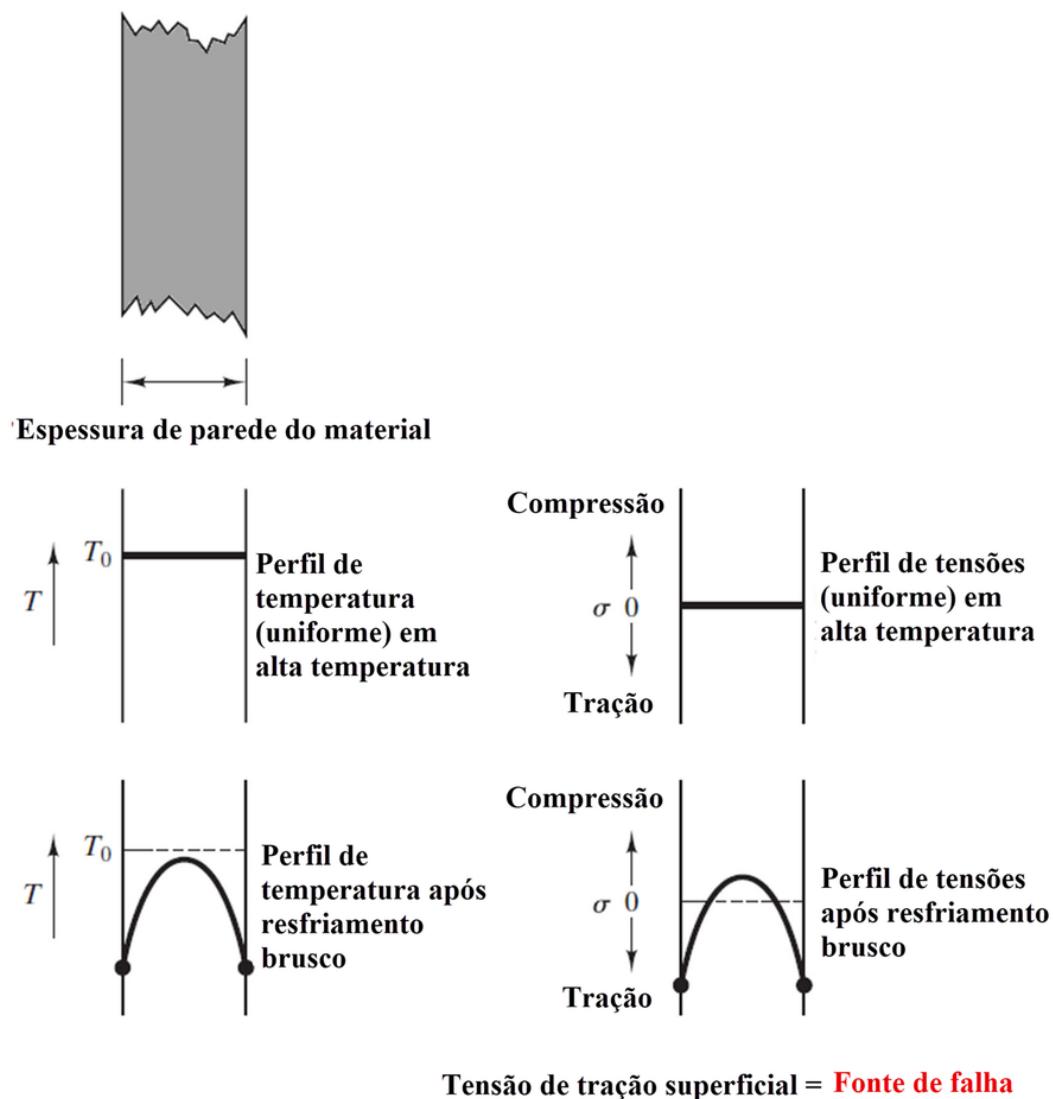


Figura 21 – Choque térmico resultante do gradiente de temperatura.

Fonte: SHACKELFORD, 2015

Esse fenômeno resulta em uma distribuição desigual de tensões, com tensões de tração predominando na superfície e tensões de compressão no interior. Essa condição de tensões diferenciais pode levar a fraturas frágeis no material, especialmente se a taxa de

resfriamento for alto e o material tiver baixa resistência a choques térmicos. A análise desses gradientes é crucial, para compreender a suscetibilidade dos materiais a danos, em função do choque térmico, influenciando diretamente a integridade estrutural de componentes industriais submetidos a variações repentinas de temperatura (SHACKELFORD, 2015).

O efeito da exposição ao ambiente carburante, nos danos aos tubos de fornos de craqueamento de etileno, tem sido simulado por vários pesquisadores. No entanto, é importante destacar que, em cada planta de pirólise, como opera em condições peculiares, as causas dos danos aos tubos dos fornos possuem razões específicas. Portanto, uma análise detalhada da falha é importante para fornecer suporte na seleção da liga a ser utilizada e na definição dos parâmetros de operação adequados às condições do forno.

2.11 MECANISMOS DE DANO DOS TUBOS DOS FORNOS DE PIRÓLISE

2.11.1 ASPECTOS GERAIS

A vida útil dos tubos da radiação de um forno de pirólise é projetada para 100.000 h (AL-MESHARI, 2013; TAWANCY, 2020b), contudo a vida útil real desse tubo pode variar de 30.000 a 180.000 h, dependendo da liga utilizada e das condições operacionais existentes (AL-MESHARI, 2013; HAN, 2019; MAHARAJ, 2019; DU, 2023). Falhas prematuras, geralmente, provocam a paralisação não planejada do forno, podendo gerar grandes perdas. Por isso, o desenvolvimento de ligas que suportem condições operacionais adversas e possibilitem a redução de falhas é um tema muito importante para usuários e fabricantes desses equipamentos (DIETLIND J., 2010; HAN, 2019; KUS, 2014).

Historicamente as falhas registradas nas serpentinas localizadas na radiação dos fornos podem ocorrer predominantemente por dois mecanismos de dano (HAN, 2019; KHODAMORAD, 2012a; SANTANA P.M.B., 2012):

- Carburização
- Fluênciа

2.11.2 MECANISMO DE DANO - CARBURIZAÇÃO

A carburização é uma alteração metalúrgica que ocorre em altas temperaturas, caracterizada pelo ingresso e difusão de carbono no interior de componentes metálicos expostos a meios reativos. Esse fenômeno é amplamente observado em diversos processos industriais (CHEN, 2014; SOLEYMANI, 2012; TAWANCY, 2020c), destacando-se na produção de etileno por craqueamento térmico em fornos de pirólise, onde a temperatura do metal varia entre 900 °C e 1100 °C (BORJALI, 2012; GRABKE, 1987; GUO, 2020; TAWANCY, 2020c; WANG, 2011). Nesses casos, considera-se que o metal está carburizado quando o teor de carbono na liga ultrapassa o valor nominal originalmente presente no material,

correspondente à sua condição inicial, antes do primeiro ciclo de operação (GRABKE, 1987).

2.11.3 INFLUÊNCIA DA ATIVIDADE DE CARBONO

Segundo Grabke (1998), a tendência de uma atmosfera em fornos de pirólise utilizados no craqueamento de hidrocarbonetos, liberar átomos de carbono livre na superfície metálica pode ser determinada pela equação 2.4. Essa tendência, no entanto, está diretamente relacionada à atividade de carbono presente no sistema, que pode ser calculada pela equação 2.5. Essa propriedade termodinâmica descreve o potencial de transferência de carbono de um gás para uma superfície metálica.



$$a_c = \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2}}{p_{H_2O} \cdot K_1} \quad (2.5)$$

Sendo: **PCO** a pressão parcial do gás CO, **PH₂** a pressão parcial do gás H₂ e **PH₂Oa** pressão parcial do vapor de água.

Para entender como a atividade de carbono (a_c) influencia na carburização, é interessante apresentar os dois cenários possíveis em forno de pirólise (GRABKE, 1987, 1998; RAMANARAYANAN et al., 1988; YAMAMOTO, 2008):

- a_c < 1:

Nesse caso, existem duas possibilidades:

a) Baixa pressão de oxigênio - O equilíbrio da pressão parcial necessário à criação da camada passiva de cromo não ocorre, e a penetração de carbono vai depender da difusão e solubilidade do carbono no material em questão.

b) Alta pressão de oxigênio: O equilíbrio citado é anteriormente atingido e, com a criação da camada passiva aliada à baixa atividade de carbono, não há carburização (GRABKE, 1998; RAMANARAYANAN et al., 1988; SANTANA, 2012).

- a_c = 1:

O aumento do teor de carbono favorece a precipitação de carbonetos por meio da superfície interna dos tubos. Com o início da deposição de coque, o carbono tem a sua atividade direcionada para a condição de equilíbrio e os carbonetos se tornam instáveis, levando à sua decomposição em carbono e a partículas metálicas, normalmente ferro e níquel. Essas partículas catalisam, promovendo a formação de mais coque e, como já discutido anteriormente, essa deposição atua de forma negativa aos tubos que compõem o forno, aumentando a tensão interna e diminuindo a transferência de calor das colunas

para o gás durante o craqueamento. Ainda nesse caso, o fluxo do gás acaba arrastando o material depositado para as regiões das colunas que ainda não foram afetadas e todas as etapas são reiniciadas tornando o processo cíclico (GRABKE, 1998; GRABKE, 1987; RAMANARAYANAN et al., 1988; SANTANA, 2012).

Portanto, a carburização é o enriquecimento da liga em carbono e a consequente formação de carbonetos, a partir do processo de craqueamento de hidrocarbonetos, quando envolve temperaturas superiores a 900 °C e o valor da atividade de carbono é superior a 1 ($a_c \geq 1$) em ligas como Cr – Ni (KLOWER, 1998; RAMANARAYANAN et al., 1988).

Segundo Grabke (1998), como resultado da carburização do componente metálico, tem-se:

- O aumento do teor de carbono dissolvido na matriz e a precipitação generalizada de carbonetos. Com a precipitação dos carbonetos ricos em cromo ($M_{23}C_6$ e M_7C_3), a composição da matriz torna-se a base de ferro e níquel, com isso, a condição inicial paramagnética altera-se para a ferromagnética. Essa alteração no comportamento magnético é empregada na detecção e medição da intensidade de carburização em fornos petroquímicos (GRABKE, 1998, 1987; RAMANARAYANAN et al., 1988; SANTANA, 2012);
- O aumento de volume do material metálico carburizado e a consequente geração de tensões entre as regiões carburizadas e não carbonizadas é um dos principais motivos para a ocorrência de trincas em fornos de pirólise.;
- Em ligas do sistema Ni-Cr, ocorre um aumento da condutividade térmica na condição carburizada sendo um efeito positivo para a eficiência do forno;
- A redução da dutilidade e principalmente da tenacidade, no metal, provocam sua fragilização em temperatura ambiente, sendo essa a principal causa de ocorrência de fratura com comportamento frágil em parada de emergência do forno (DIETLIND, J. KARDUCK, 2018; GOMMES, 2001; GRABKE H. J., 1998; TAWANCY, 2020a).

A resistência à carburização das ligas metálicas depende da resistência que o material apresenta à entrada e à difusão de carbono. No caso das ligas Ni-Cr resistentes ao calor, à resistência à penetração do carbono é conseguida por duas estratégias (GRABKE, 1987; MITCHELL, 1998; RAMANARAYANAN et al., 1988; SANTANA, 2012):

- Adição de elementos que propiciem a formação de camadas de óxidos estáveis, aderentes e compactas que, quando rompidas, consigam formar novamente (caso dos elementos cromo, silício e alumínio), como mostrado na Figura 22;
- Adição de elementos que diminuam a solubilidade e/ou coeficiente de difusão do carbono nas ligas, por exemplo: o níquel.

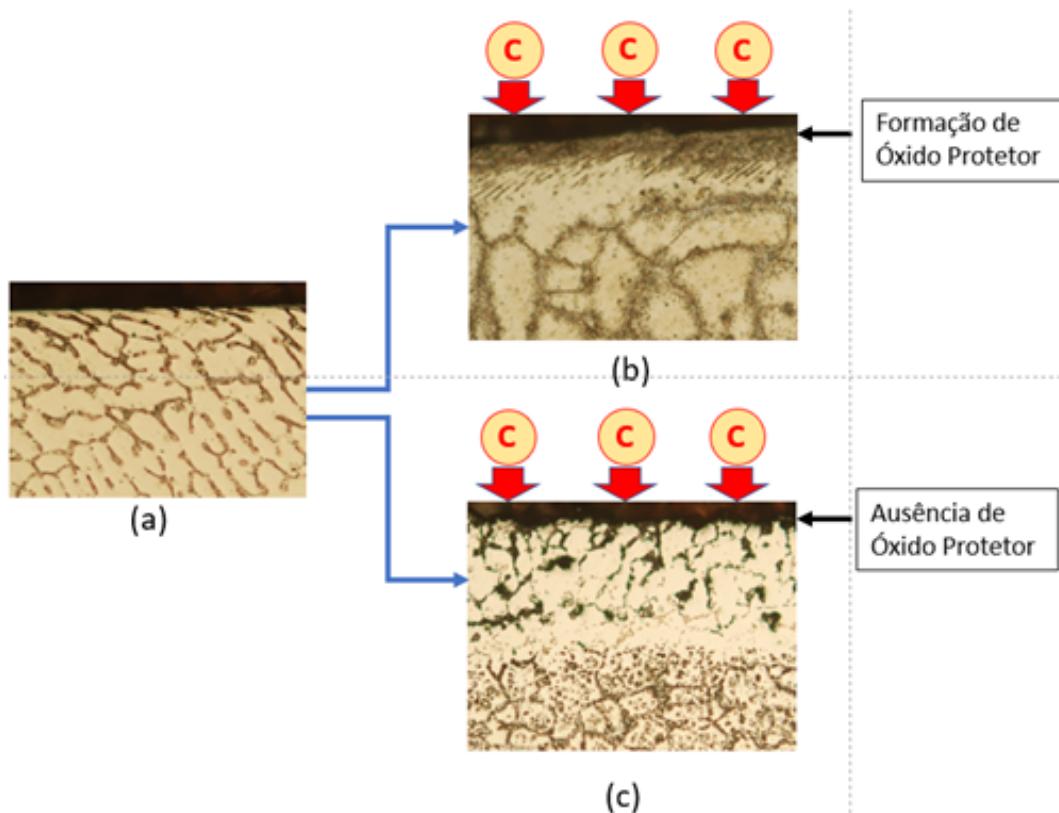


Figura 22 – Importância da camada de óxidos protetores, atuando como barreira para dificultar a entrada de carbono no material: (a) Condição, material novo; (b) Condição em que o material apresenta proteção por camada de óxidos estáveis (b); Condição em que o material não possui a proteção por camada de óxidos.

Fonte: Autoria própria

Ligas resistentes ao calor à base de Níquel-Cromo são conhecidas por formarem uma camada protetora de óxido de cromo (Figura 22b), fundamental para sua estabilidade em ambientes severos. Contudo, quando expostas a atmosferas carburantes e temperaturas superiores a 1050 °C, essa camada pode tornar-se instável e sofrer degradação (TAWANCY, 2019, 2020b). A Figura 22c exemplifica a condição em que a camada de óxido foi comprometida ou está ausente. Nessas circunstâncias, o carbono proveniente da atmosfera reage com o cromo da superfície da liga, promovendo a formação predominante de carbonetos do tipo M_7C_3 . Esse carboneto, por sua maior estabilidade em relação ao óxido de cromo, reduz a concentração de cromo na matriz da liga, dificultando a regeneração da camada protetora. A formação de uma camada de óxido densa, estável e contínua é, portanto, essencial para proteger a liga, tanto no lado voltado ao processo quanto na face exposta à câmara de combustão, como ilustrado na Figura 23.

Nessas ligas, o silício desempenha um papel importante ao propiciar a formação de uma subcamada de óxidos mais resistentes que o óxido de cromo, ajudando na proteção por barreira e, consequentemente, na resistência à carburização (DIETLIND J., 2010; RAMANARAYANAN et al., 1988)

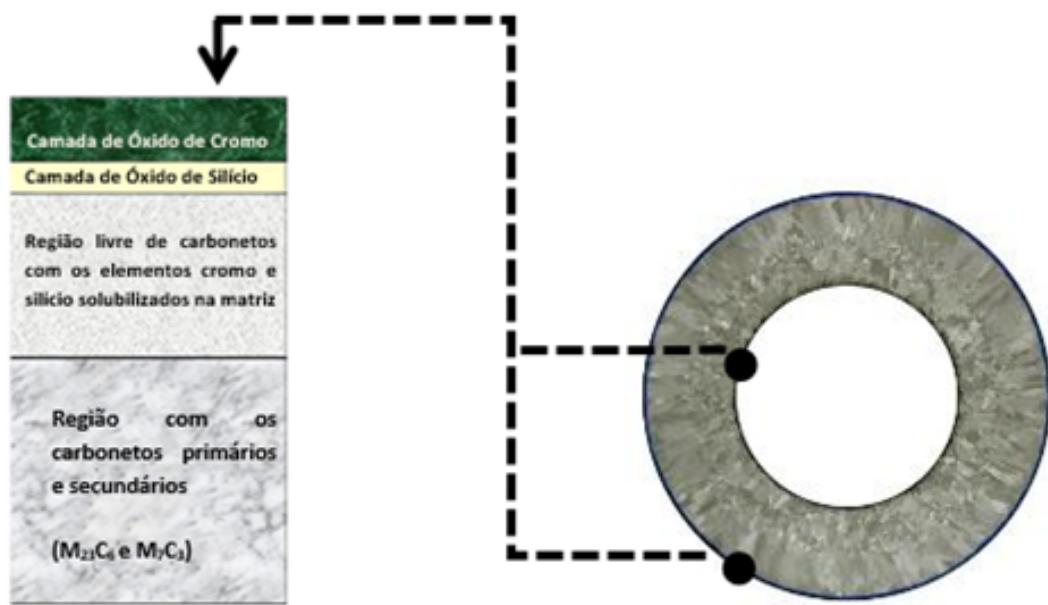


Figura 23 – Vista da seção transversal do tubo apresentando ao lado Esquema das camadas dos óxidos de cromo e silício.

Fonte: Autoria própria.

O gráfico apresentado na Figura 24 ilustra o efeito da temperatura na taxa de reação de carburização (k_c) para três ligas metálicas distintas: aço inoxidável 310 (310ss), Incoloy 800H e Haynes 556. Observa-se que a relação entre o logaritmo da constante da taxa de reação ($\log k$) e o inverso da temperatura ($1/T$) exibe um comportamento linear. Entre as ligas avaliadas, o aço inoxidável 310 apresenta uma cinética de carburização mais acelerada em comparação às ligas 800H e 556. Esse comportamento pode ser explicado pela influência da razão $(\text{Ni} + \text{Co}) / (\text{Cr} + \text{Fe})$ na energia de ativação, que, por sua vez, afeta diretamente a taxa de reação de carburização. As ligas 800H e 556 destacam-se como mais adequadas para aplicações em atmosferas carburantes, devido às suas menores taxas de reação e maiores energias de ativação (TAWANCY, 2020c). Esses resultados complementam estudos anteriores, como o de Norton (1981), que investigou detalhadamente os fatores que impactam a cinética da carburização, fornecendo subsídios para prever o desempenho de ligas metálicas em ambientes de alta temperatura e elevada atividade de carbono.

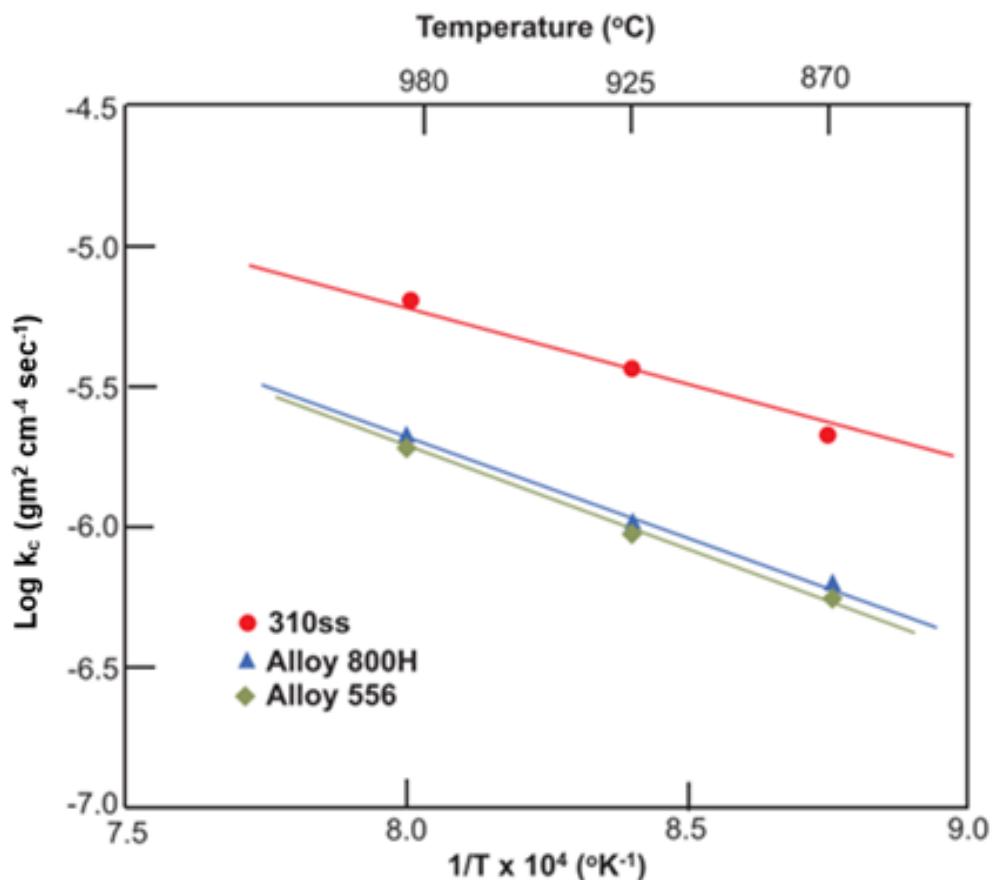


Figura 24 – Influência da temperatura na taxa de carburização.

Fonte: awancy (2020c)

Como demonstrado por Grabke (1998) e reafirmado por Harston (2007), a carburização avança, a partir da superfície interna do tubo, esse efeito provoca tensões de compressão no diâmetro interno do tubo e tensões de tração em seu diâmetro externo, o que pode resultar em trincas internas na interface das regiões carburizadas com a região não carbonizada, como mostrado na Figura 25.

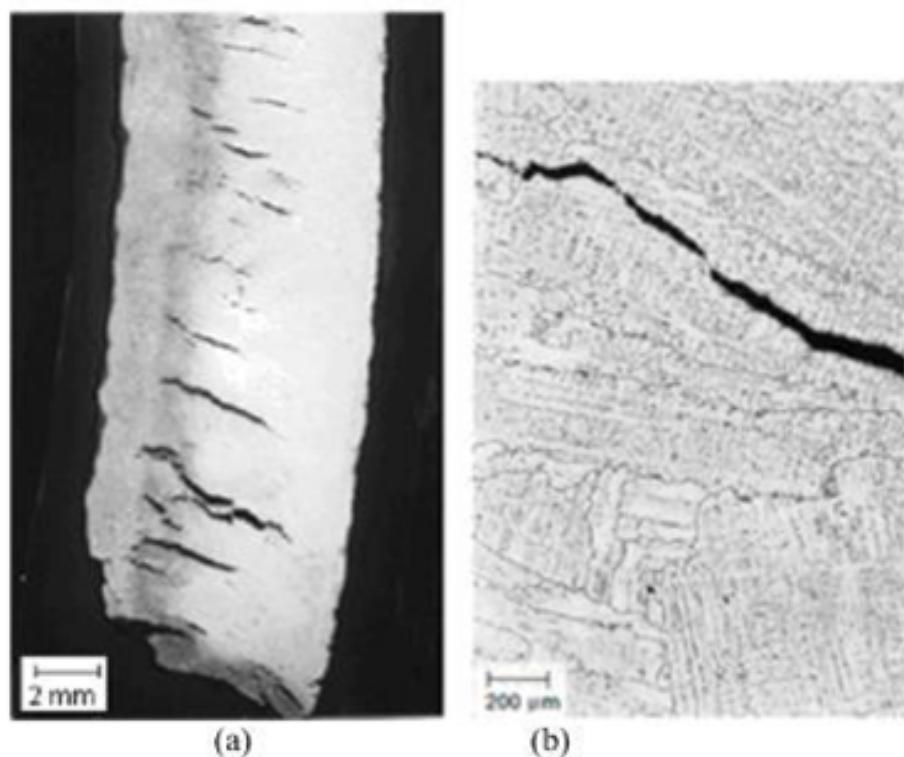


Figura 25 – Avaliação da ocorrência de trincas entre a região carburizada e a não carburizada. Em (a) macrografia da secção transversal; (b) micrografia com detalhe da trinca.

Fonte: Harston (2007)

Segundo Ramanarayanan et al. (1998), para ligas com teores de Cr superiores a 25% em peso, operando em temperaturas menores que 1000 °C, os danos causados pelo mecanismo de carburização poderiam ser considerados reduzidos ou mesmo desprezados, pelo fato de se ter uma formação de uma camada protetora composta de óxido de cromo (Cr_2O_3), que, além de ser impermeável a difusão do carbono da atmosfera presente, também, apresenta uma baixa solubilidade desse elemento. Entretanto, existem algumas circunstâncias que promovem vulnerabilidade dessa camada protetora e, em consequência, a ocorrência da carburização, sendo as principais:

- Uma grande distância da zona empobrecida de cromo – o processo periódico da regeneração da camada de cromo resulta em um empobrecimento gradual desse componente na camada subsuperficial, podendo chegar a uma espessura limite de 200 a 300 μm ao longo de seis anos em operação (RAMANARAYANAN et al., 1988);
- Conversão do óxido de cromo em carbonetos não protetores, em temperatura superior a 1050 °C e atividades de carbono ($a_c = 1$). A camada de carbonetos não protege o material, ao menos quanto ao ingresso de carbono no metal (RAMANARAYANAN et al., 1988).

2.11.4 CARBURIZAÇÃO - ORIGEM DO CARBONO

O carbono advém de reações químicas envolvendo gases ricos desse elemento, comuns, por exemplo, na atmosfera interna dos tubos de fornos de pirólise, por meio das seguintes reações: (BORJALI, 2012; GRABKE, 1987; RAMANARAYANAN et al., 1988):



O ingresso de carbono é dependente da barreira provocada pela camada superficial de óxido que o material pode desenvolver e do potencial de oxigênio da atmosfera à qual ele se encontra exposto. A formação de uma camada superficial aderente e compacta de óxido dificulta o ingresso de carbono na liga, reduzindo efetivamente a carburização (GRABKE, 1987; HARSTON, 2007; RAMANARAYANAN et al., 1988; SHI, 2008; TAWANCY, 2020c).

Quando a oxidação ocorre de forma significativa, pode surgir uma zona livre de precipitados, motivada pela ressolubilização dos carbonetos, por sua vez, oriunda do empobrecimento do teor local de cromo, logo abaixo da camada superficial de óxido (RAMANARAYANAN et al., 1988).

O estudo realizado por Grabke (1988), em testes de carburização de bancada, utilizando avaliação termodinâmica baseada na variação da razão CO/CO em equilíbrio com o carbono em função da temperatura, evidenciou a possibilidade de conversão do óxido de cromo Cr_2O_3 em carbonetos, como Cr_7C_3 e $Cr_{23}C_6$. Essas conversões ocorrem em temperaturas superiores a 1100 °C e sob condições de alta atividade de carbono, conforme representado pelas reações (BORJALI, 2012; GRABKE, 1987; GUO, 2020; RAMANARAYANAN et al., 1988; SANTANA, 2012).

Camadas de óxidos mais estáveis, tais como aquelas obtidas pela adição de alumínio e silício na liga, podem, entretanto, ser mantidas, mesmo sob condições redutoras, desde que se garanta uma concentração suficiente dos respectivos elementos (DIETLIND, 2010; WEN, 2018).

Quando o material não desenvolve a camada desse óxido protetor de forma contínua, o carbono gerado pelas reações de pirólise entra em contato com regiões ativas no metal e reage com o cromo e, em menor escala, com o ferro e o níquel, formando uma camada subsuperficial de carbonetos. Essa camada mais estável de carbonetos se desenvolve por sobre a camada de óxido eventualmente presente. Em razão da alta mobilidade atômica do

carbono nessa camada, ele penetra facilmente na liga, ocasionando precipitação extensiva de carbonetos. (DIETLIND, J. KARDUCK, 2018; DIETLIND J., 2010; GOMMES, 2001; RAMANARAYANAN et al., 1988; TAWANCY, 2017, 2020c).

Em materiais que podem desenvolver camadas protetoras de óxido, elas dificultam o ingresso de carbono na liga, reduzindo a intensidade das transformações microestruturais ocasionadas pela carburização. Destaca-se, todavia que danos nas camadas protetoras de óxido podem ocorrer por tensões térmicas, provocadas pelos cenários operacionais, formação de coque ou ciclos de decoque (GRABKE, 1987; RAMANARAYANAN et al., 1988).

Deve ser observado, ainda, que, uma vez que a formação das camadas de óxido pode ocorrer de forma concomitante à penetração de carbono, a partir do meio, uma significativa carburização pode se desenvolver enquanto tais camadas se mantêm descontínuas (RAMANARAYANAN et al., 1988).

A profundidade da camada carburizada é função da solubilidade e da difusibilidade do carbono na liga, as quais, pela reação desse elemento com formadores de carbonetos, leva à precipitação de várias fases (GRABKE, 1987).

Na superfície do material exposta, a hidrocarbonetos com atividade de carbono (a_c) relativamente alta, poderá ocorrer a entrada de carbonetos no material, dando origem, a novos carbonetos que em sua maioria, serão do tipo M_7C_3 . À medida que a distância, em relação à superfície exposta aumenta, a influência da a_c decresce e, consequentemente, os carbonetos preferencialmente serão $M_{23}C_6$. (BORJALI, 2012; GRABKE, 1987; RAMANARAYANAN et al., 1988), como indicado na Figura 26.

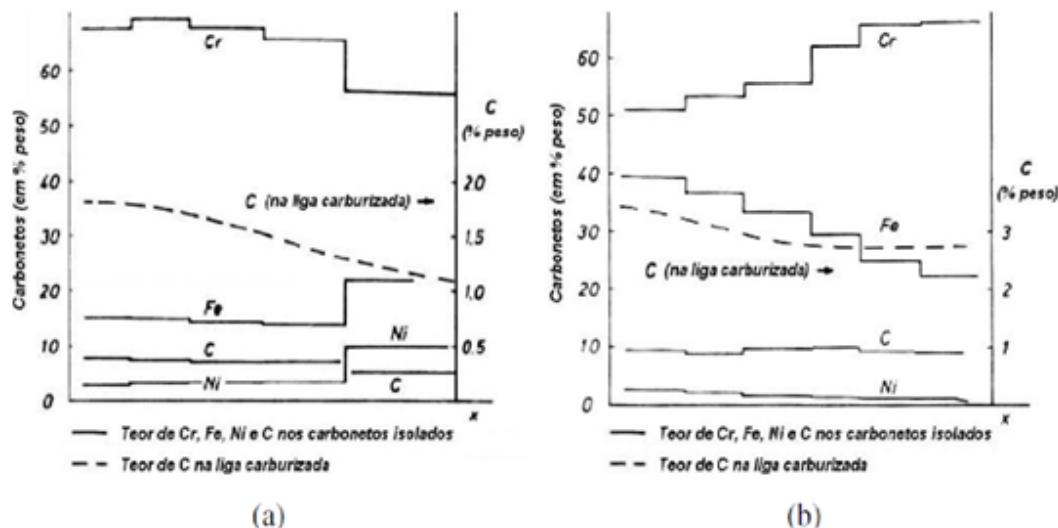


Figura 26 – Composição dos principais carbonetos formados em função da distância à superfície exposta. (a): Amostra carburizada, parcialmente, com $M_{23}C_6$ na região mais afastada do meio carburizante; (b): Amostra, completamente carburizada, com carbonetos sob a forma M_7C_3 em toda a sua extensão.

Fonte: Grabke (1998)

O carbono também pode reagir com outros elementos eventualmente presentes na liga. Em materiais que contenham Nb ou Ti, por exemplo, e admitindo-se a presença desses elementos em solução sólida, os primeiros carbonetos precipitam sob a forma (Nb, Ti)C, de aspecto arredondado, uma vez que seu produto de solubilidade é inferior ao dos carbonetos de cromo (ANDRADE et al., 2015b; KONDRATIEV, 2018).

Quanto à influência dos teores de Cr e de Ni, nas variáveis relacionadas às transformações microestruturais promovidas pela carburização, observa-se que alterações na quantidade do cromo são mais significativas. No entanto, visto que a presença relativa de ambos os elementos define a estrutura da liga, esses teores devem ser analisados em conjunto (GRABKE, 1987; RAMANARAYANAN et al., 1988)

2.11.5 MECANISMO DE DANO – FLUÊNCIA

A fluência é definida como a deformação plástica lenta de um material sob ação de uma carga durante um período longo. A literatura mostra que existem três tipos principais de processos de deformação por fluência: fluência anelástica, fluência de baixa temperatura e fluência de alta temperatura (KASSNER, 2009).

Em consequência dos interesses específicos deste estudo, será somente abordado o mecanismo de fluência por alta temperatura

2.11.5.1 Fluência por Alta Temperatura

A fluência é um fenômeno crítico que ocorre em materiais submetidos a altas temperaturas e cargas mecânicas por longos períodos, sendo particularmente relevante em aplicações industriais severas, como em tubos de fornos de pirólise utilizados em unidades de craqueamento de etileno. Nessas condições operacionais, as temperaturas podem atingir até 1150 °C e os materiais estão sujeitos a ciclos de decoque e paradas inesperadas, fatores que contribuem significativamente para a aceleração dos mecanismos de degradação e comprometimento da integridade estrutural dos componentes. A fluência é caracterizada pela deformação contínua sob carga constante e se torna especialmente significativa em temperaturas superiores a 0,4 vezes a temperatura de fusão ($T > 0,4T_f$), nas quais os efeitos associados à difusão atômica se intensificam. A elevação da temperatura facilita a movimentação de discordâncias via mecanismos difusivos, promovendo o rearranjo da microestrutura e favorecendo processos como a formação de vazios, a coalescência de grãos e, eventualmente, a ruptura do material (VISWANATHAN, 1989; KASSNER, 2009; POURMOHAMMAD, 2022; CHEN, DU, 2023; CHEN, 2024)..

Conforme ilustrado na Figura 27, o comportamento da fluência pode ser dividido em três estágios distintos. O primeiro, denominado estágio primário, é marcado por uma diminuição gradual da taxa de deformação ($d\varepsilon/dt$) após a deformação inicial (ε), causada pela aplicação da carga, devido à acomodação das discordâncias e ao endurecimento do

material. Na sequência, o estágio secundário ou de regime estacionário se caracteriza por uma taxa de deformação aproximadamente constante, refletindo um equilíbrio dinâmico entre o endurecimento por deformação e os mecanismos de recuperação estrutural. Este estágio é de particular interesse para o dimensionamento e previsão de vida útil dos componentes, uma vez que sua duração corresponde à maior parte da vida em serviço. Por fim, o estágio terciário apresenta um aumento acelerado da taxa de deformação, associado à nucleação e crescimento de cavidades, formação de trincas intergranulares e progressiva perda de coesão dos grãos, culminando na falha catastrófica do material (VISWANATHAN, 1989; KASSNER, 2009; CHEN, 2024; HARANDI, 2024).

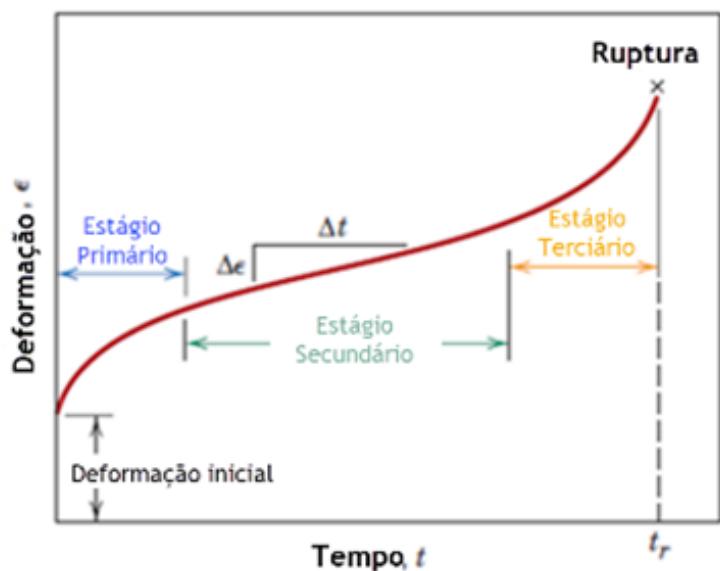


Figura 27 – Curva típica de fluência obtida a uma carga constante.

Fonte: Viswanathan (1998)

Harand (2023) utiliza a Figura 28 para ilustrar o mecanismo de iniciação e crescimento de cavidades por fluência próximo de partículas de carbonetos secundários durante a operação em serviço. Essa representação fornece uma visão atualizada e detalhada dos processos microestruturais que ocorrem ao longo do tempo, complementando a curva típica de fluência apresentada na Figura 27, reforçando a compreensão dos estágios de deformação e falha associados a esse fenômeno.

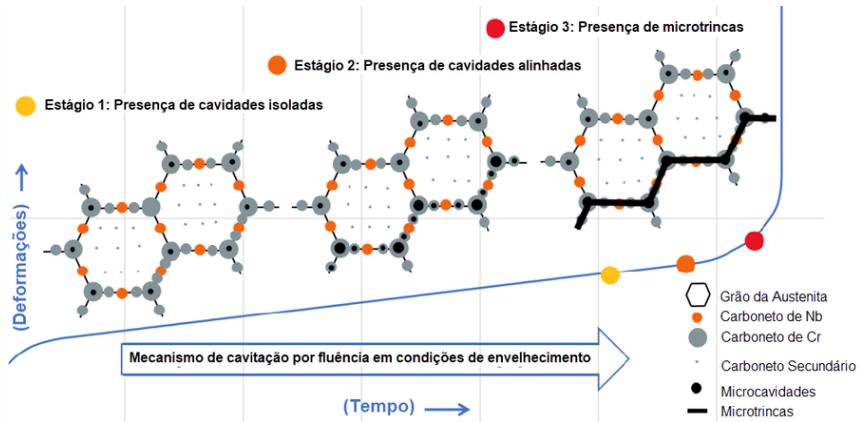


Figura 28 – Mecanismo de iniciação e crescimento de cavidades de fluência adjacentes a carbonetos secundários em um gráfico típico de fluência.

Fonte: Harand (2023)

A deformação total na ruptura (ε_r) é maior, e o tempo de ruptura por fluência (tr) diminui com o aumento da tensão e/ou da temperatura, conforme ilustrado na Figura 29 (VISWANATHAN, 1989; TIMOTIJEVIĆ, 2024).

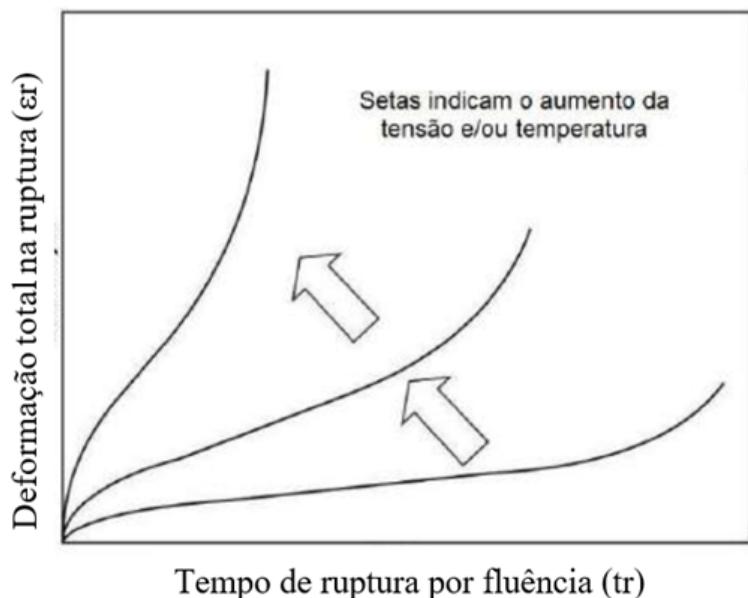


Figura 29 – Influência do aumento da tensão e/ou temperatura na deformação total na ruptura (ε_r) e no tempo de ruptura por fluência (tr).

Fonte: Viswanathan (1998)

2.11.5.2 Avaliação de Dados Obtidos nos Ensaios de Fluência

A Figura 27, obtida a partir de um ensaio típico de fluência evidencia o comportamento de um determinado material, quando submetido a uma temperatura durante um determinado tempo. Existem várias metodologias para avaliar esse resultado. A mais utilizada é conhecido como parâmetro de Larsson-Miller.(VISWANATHAN, 1989; KASSNER,

2009) O parâmetro de Larson-Miller (LMP), desenvolvido por Larson e Miller em 1952, é amplamente utilizado na engenharia de materiais para estimar a vida útil de componentes submetidos a condições de alta temperatura e tensão mecânica ao longo do tempo. Esse parâmetro permite a extração de dados de ensaios de fluência e ruptura, possibilitando a previsão do desempenho de materiais sob condições de serviço prolongadas a partir de ensaios de curta duração (LARSON, F. R.; MILLER, J., 1952; FAN et al., 2023).

Expresso pela seguinte equação (LARSON, 1952; VISWANATHAN, 1989; KASSNER, 2009):

$$LMP = T(C + \log(t)) \quad (2.10)$$

Onde:

- T é a temperatura em Rankine.
- t é o tempo em horas.
- C é uma constante empírica que compensa variações no comportamento de diferentes materiais em altas temperaturas. Para ligas Ni-Cr-Nb. O valor típico adotado para esse parâmetro é 20 (LARSON, 1952; KASSNER, 2002; FAN et al., 2023).

O LMP é usado para criar uma relação entre o tempo e a temperatura, de forma que um mesmo valor de LMP represente um estado de dano similar no material. Isso permite que dados de testes de curta duração (e alta temperatura) sejam extrapolados para prever o comportamento do material em condições de serviço de longo prazo. (LARSON, F. R.; MILLER, J., 1952; VISWANATHAN, 1989; KASSNER, 2002; FAN et al., 2023).

2.11.5.3 Mecanismos de deformação por fluência a altas temperaturas

Na sua forma mais simples, a fluência de uma variedade de materiais, exibindo uma variedade de mecanismos, pode ser descrita por (KASSNER, 2009):

$$\epsilon = A \left(\frac{\sigma}{G} \right)^n \exp \left(\frac{-Q_c}{kT} \right) \quad (2.11)$$

Em que: A é constante para um dado material; n é o expoente da tensão; G é o módulo de cisalhamento elástico; Qc é a energia de ativação por fluência; k é a constante de Boltzmann; T é a temperatura.

A Equação 2.11 descreve a dependência da taxa de deformação por fluência, em função das variáveis tensão e temperatura. Valores específicos para n e Qc são associados com específicos mecanismos de fluência (KASSNER, 2009).

Os mecanismos de fluência em sólidos cristalinos incluem primariamente movimento de discordância e difusão atômica. Estes mecanismos atuam conjuntamente sobre o

material, em que, durante o processo, o mecanismo que apresentar maior contribuição, para a taxa de deformação, é o dominante. Em geral, os mecanismos básicos de deformação por fluênci a são (KASSNER, 2009):

- Fluênci a difusional (transporte de átomos por difusão);
- Deformação por deslizamento;
- Deslizamento de contornos de grãos.

2.11.5.4 Mecanismo Difusional

Os mecanismos difusional s são caracterizados pela difusão dos átomos e das lacunas em sentido contrário. As lacunas s são nucleadas na região submetida à tração e difunde em direção aos planos perpendiculares que sofrem contração. Já os átomos se difundem, a partir da região que sofre contração, para a região que sofre tração. Segundo o mecanismo de Nabarro-Herring a difusão dos átomos e lacunas ocorrem através dos grãos, enquanto, pelo mecanismo de Coble, a difusão dos átomos e lacunas ocorre pelo contorno de grãos. O mecanismo de Coble é verificado em temperaturas inferiores às temperaturas nas quais ocorre o mecanismo de Nabarro-Herring, mostrado na Figura 30 (LANGDON, 2000).

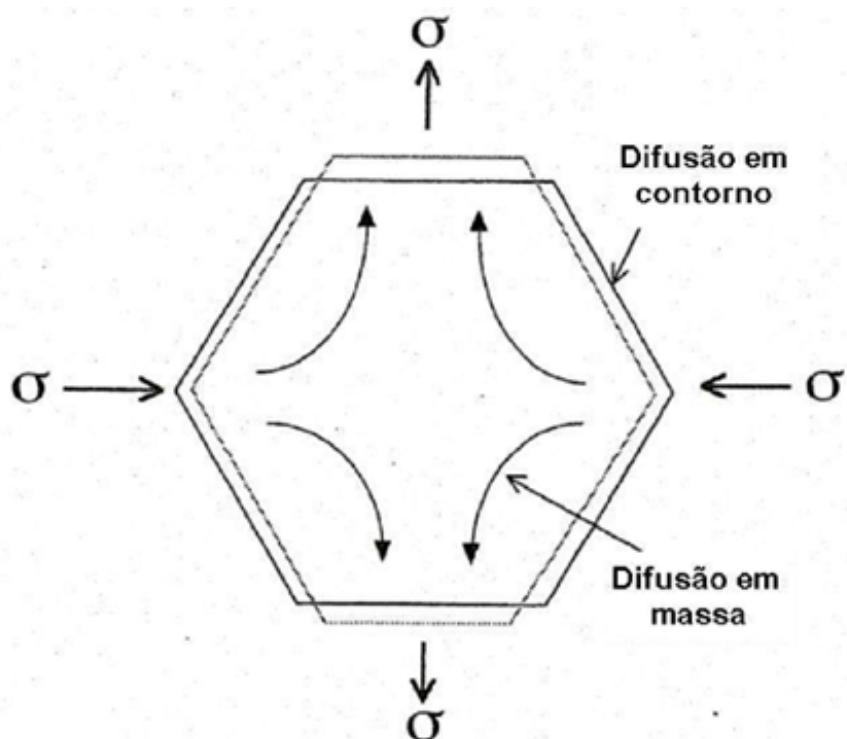


Figura 30 – Esquema ilustrando a Fluênci a pelo mecanismo difusional.

Fonte: Langdon (2000)

2.11.5.5 Mecanismo de Deformação por Deslizamento

A deformação por deslizamento corresponde à deformação causada pelo movimento das discordâncias. Com a elevação da temperatura, são ativados novos planos de deslizamento, favorecendo a deformação do metal. Assim, enquanto para o alumínio na temperatura ambiente, estão presentes apenas os planos de deslizamento da família (111), em temperaturas mais elevadas o movimento das discordâncias também ocorre em planos como o (100) e o (211) (VISWANATHAN, 1989).

Na condição de baixa temperatura e de baixa tensão, a deformação por fluência ocorre basicamente em razão do movimento das discordâncias, sem a ocorrência de fenômenos como a escalagem positiva de discordâncias e o deslizamento cruzado que favorece esse movimento.

Na fluência logarítmica, inicialmente, irão se movimentar as discordâncias que exigem menor energia de ativação e, logo depois, irão se movimentar as discordâncias que exigem maior energia de deformação. Por isso, a energia de ativação para ocorrer a deformação aumenta com o tempo, e a taxa de deformação diminui (KASSNER, 2009; VISWANATHAN, 1989).

Em temperaturas mais elevadas passam a ocorrer fenômenos que favorecem o movimento das discordâncias, como a escalagem positiva de discordância e o deslizamento cruzado. Com a ocorrência da escalagem positiva, a discordância em aresta ultrapassa um obstáculo localizado no seu plano deslizamento, favorecendo o seu movimento e, assim, a deformação do material. A ultrapassagem do obstáculo ocorre porque a linha de discordância é deslocada a um plano superior, ao se deparar com o obstáculo. Esse deslocamento da linha de discordância (aresta da discordância que está inserida no plano) ocorre pela troca de posição entre os átomos localizados junto à aresta da discordância com as lacunas localizadas no plano adjacente à discordância. Para ocorrer essa troca de posição, é necessário que a temperatura seja suficientemente elevada, para permitir a difusão dos átomos da aresta da discordância aos planos adjacentes e a difusão das lacunas no sentido inverso. Com frequência, para temperaturas elevadas, o movimento das discordâncias com a ocorrência da escalagem positiva é o mecanismo de deformação por fluência predominante (KASSNER, 2009; VISWANATHAN, 1989).

O deslizamento cruzado também é termicamente ativado e ocorre quando as discordâncias parciais, após se recombinarem, movimentam-se de um plano para outro, ao se depararem com um obstáculo (VISWANATHAN, 1989).

2.11.5.6 Mecanismo de Escorregamento dos Contornos de Grãos

A deformação sob fluência pelo escorregamento dos contornos de grãos é favorecida pela elevação da temperatura e pela diminuição da taxa de deformação. Em temperaturas

elevadas, a deformação por escorregamento dos contornos de grãos, em geral, corresponde a 50% da deformação total (VISWANATHAN, 1989).

O escorregamento dos contornos de grãos não ocorre continuamente com o tempo e, também, não é uniforme ao longo dos contornos de grãos.

O escorregamento dos contornos de grãos desempenha um papel fundamental na deformação por fluência, especialmente devido à sua relação com a nucleação e crescimento de trincas. Esse processo ocorre quando o deslizamento ao longo dos contornos gera tensões locais, favorecendo a formação de trincas que podem levar à fratura intergranular. Esse tipo de fratura é caracterizado pela propagação das trincas ao longo dos contornos de grãos, em vez de atravessá-los. O trincamento pode ocorrer por dois mecanismos principais (VISWANATHAN, 1989).:

Trincas por Coalescimento de Cavidades : A nucleação de cavidades ao longo dos contornos de grãos que estão posicionando de forma transversal às tensões de tração geradas pelo escorregamento. Essas cavidades surgem como pequenos vazios e podem crescer por dois mecanismos principais: difusão ou deslizamento dos contornos de grão. À medida que evoluem, essas cavidades podem coalescer, formando microtrincas que, posteriormente, se expandem, comprometendo a integridade do material, como mostrado na Figura 31b (VISWANATHAN, 1989; KASSNER, 2003).

Trincas Tipo W : Conhecidas como “trincas em cunha”, essas trincas se formam nas intersecções de contornos de grãos, onde três ou mais grãos se encontram. Nessas regiões, o escorregamento gera altos concentradores de tensão, promovendo a nucleação e propagação dessas trincas. Devido ao seu formato característico, semelhante a uma cunha, essas trincas podem acelerar significativamente a falha do material, tornando-se um fator crítico na degradação estrutural sob fluência, como mostrado na Figura 31a (VISWANATHAN, 1989; KASSNER, 2003).

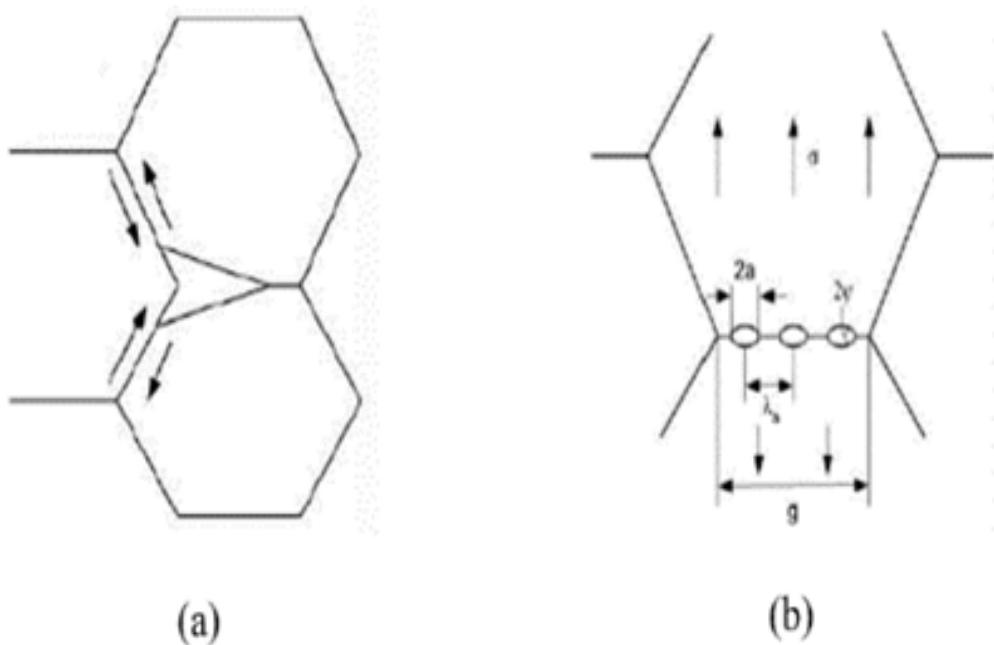


Figura 31 – (a) Trinca em cunha (tipo W) formada na junção de três grãos, associada com o deslizamento de contornos de grão; b) Trinca por cavitação em contorno de grão transversal à tensão aplicada.

Fonte: Kassner (2003)

2.11.6 Relações Entre os Resultados dos Ensaios de Tração a Quente E Fluência

Steen (1984) conseguiu relacionar os ensaios de tração a quente e fluência para duas ligas Ni-Cr-Nb, ao prever suas taxas mínima de fluência pelos ensaios de tração de curta duração. Os resultados obtidos por Steen estão apresentados na Figura 32. As temperaturas mencionadas no gráfico correspondem às temperaturas de ensaio.

Este trabalho demonstrou que ensaios de tração podem ser bastante úteis para prever a taxa de deformação por fluência no estágio secundário, por demandar menor tempo na realização do ensaio e resultar em um espalhamento de dados razoavelmente reduzido (STEEN, 1984).

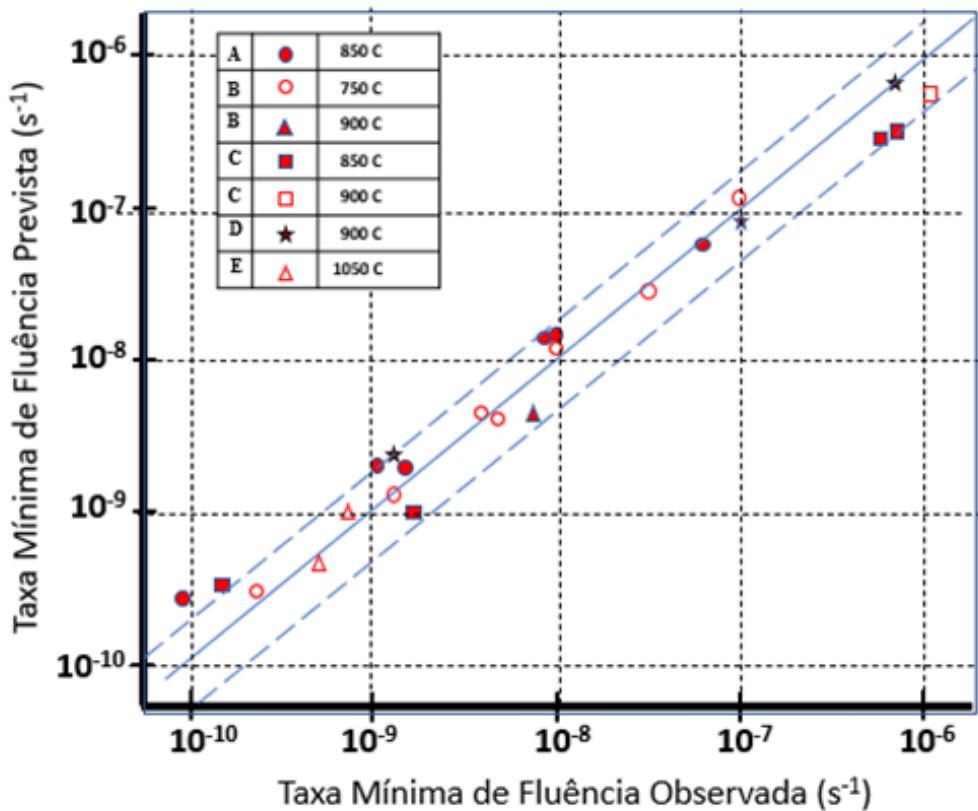


Figura 32 – Gráfico mostra a comparação entre a taxa mínima de fluência prevista e observada. Os pontos A, B, C e D indicam o comportamento de uma liga 21Cr-33Ni-1,5Nb; o ponto E, a liga 25Cr-35Ni-1Nb.

Fonte: Steen (1984)

A condição que define a vida útil de uma liga metálica, nos ensaios de tração a quente e fluência, pode ser considerada até o momento do surgimento do pescoço, mesmo que não ocorra a fratura imediatamente após seu surgimento. (PENNY, 1996). Em tração, a carga necessária para manter a velocidade de tração constante decresce a partir do momento em que a estrição aparece. Dessa forma, ainda restará um tempo considerável antes que aconteça a fratura (KASSNER, 2009; PENNY, 1996; VISWANATHAN, 1989). Já em fluência, a carga constante não possibilita que o material resista por muito tempo depois que a área útil é reduzida (seja por estrição ou por trinca). A propagação da trinca ou a estrição ocorrem momentos antes da fratura, ou seja, bem no final do regime terciário (KASSNER, 2009).

Considerando as observações descritas acima, Bueno (2005) propôs relacionar o ensaio de tração a quente e fluência utilizando o seguinte critério de equivalência :

- A taxa de deformação no ensaio de tração é equivalente à taxa mínima de fluência;
- O limite de resistência à tração (LRT) é equivalente à tensão utilizada no ensaio de fluência;

- c) O tempo necessário para atingir o limite de resistência à tração é equivalente ao tempo de ruptura do ensaio de fluência.

Esses critérios são mostrados esquematicamente na Figura 33

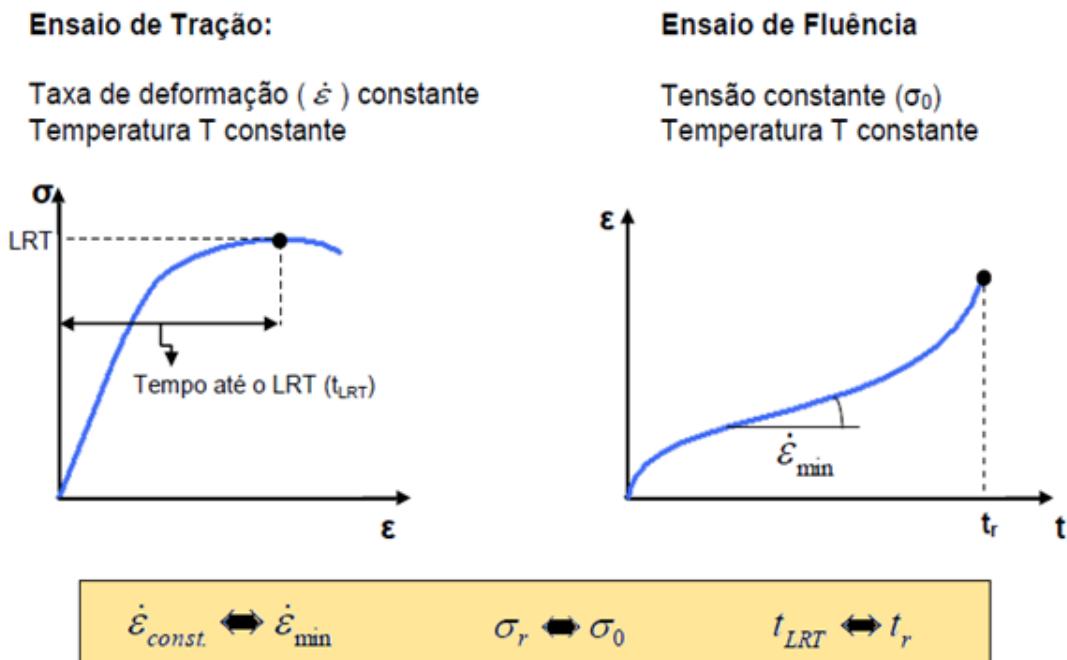


Figura 33 – Esquema ilustrando a relação entre os ensaios de tração a quente e fluência.

Fonte: Autoria própria

Em seu estudo, Bueno (2005) sugere que os resultados de tração a quente e fluência são manifestações diferentes da mesma realidade física, traduzida pelo comportamento mecânico do material e que uma equivalência poderia ser estabelecida, fornecendo uma adequada correspondência entre esses dois tipos de ensaios (BUENO, 2005, 2006).

2.12 INFLUÊNCIA DA CARBURIZAÇÃO NA PERMEABILIDADE MAGNÉTICA DE LIGAS Ni-Cr E Cr-Ni

A literatura científica tem abordado extensivamente a relação entre a carburização e as alterações nas propriedades magnéticas de ligas Ni-Cr e Cr-Ni, especialmente em tubos de fornos de pirólise utilizados na indústria petroquímica. O processo de carburização, resultante da difusão de carbono para o interior das paredes dos tubos em temperaturas elevadas, induz transformações microestruturais que impactam significativamente a permeabilidade magnética do material (GUO, 2018, 2020; CHENYANG, 2023).

Inicialmente, ligas como Cr25Ni35Nb e Cr35Ni45Nb apresentam estrutura austenítica paramagnética. No entanto, durante a operação, a contínua exposição a atmosferas carburantes promove a difusão do carbono na matriz austenítica, levando à precipitação de carbonetos, predominantemente do tipo $M_{23}C_6$. A formação desses carbonetos resulta na

redução da concentração de cromo (Cr) na matriz do material, um fenômeno amplamente documentado na literatura (LAIGO et al., 2008; GUO, 2018, 2020; CHENYANG, 2023).

A diminuição da concentração de Cr na matriz é um fator determinante para a alteração da permeabilidade magnética. Quando a concentração de Cr no aço Fe-Ni-Cr cai abaixo de 15%, o material passa a apresentar comportamento ferromagnético. Em casos mais severos, quando o teor de Cr atinge valores próximos a 11%, a matriz se torna predominantemente ferromagnética à temperatura ambiente, indicando uma degradação estrutural significativa (GUO, 2018).

Essas mudanças magnéticas têm sido exploradas como base para métodos de ensaios não destrutivos (END) voltados à avaliação do grau de carburização e da integridade estrutural dos tubos. A medição de parâmetros como magnetização de saturação e remanência magnética permite mapear a extensão da carburização e identificar zonas de depleção de cromo ao longo da espessura do tubo, possibilitando uma avaliação mais precisa da sua condição estrutural (GUO, 2018, 2020).

Além das análises magnéticas, a técnica de Difração de Elétrons Retroespalhados (EBSD) tem sido amplamente utilizada para identificar e quantificar os carbonetos formados durante o processo de carburização. Dados obtidos por EBSD indicam que a distribuição das fases não é uniforme ao longo da espessura do tubo. A técnica evidencia, por exemplo, que os carbonetos M_7C_3 são mais abundantes nas regiões mais internas e severamente carburizadas, enquanto os carbonetos $M_{23}C_6$ predominam nas zonas mais externas, onde a carburização é menos intensa (LAIGO et al., 2008; GUO, 2018, 2020).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 34 apresenta o fluxograma experimental deste trabalho ilustrando as etapas de ensaios e caracterizações.

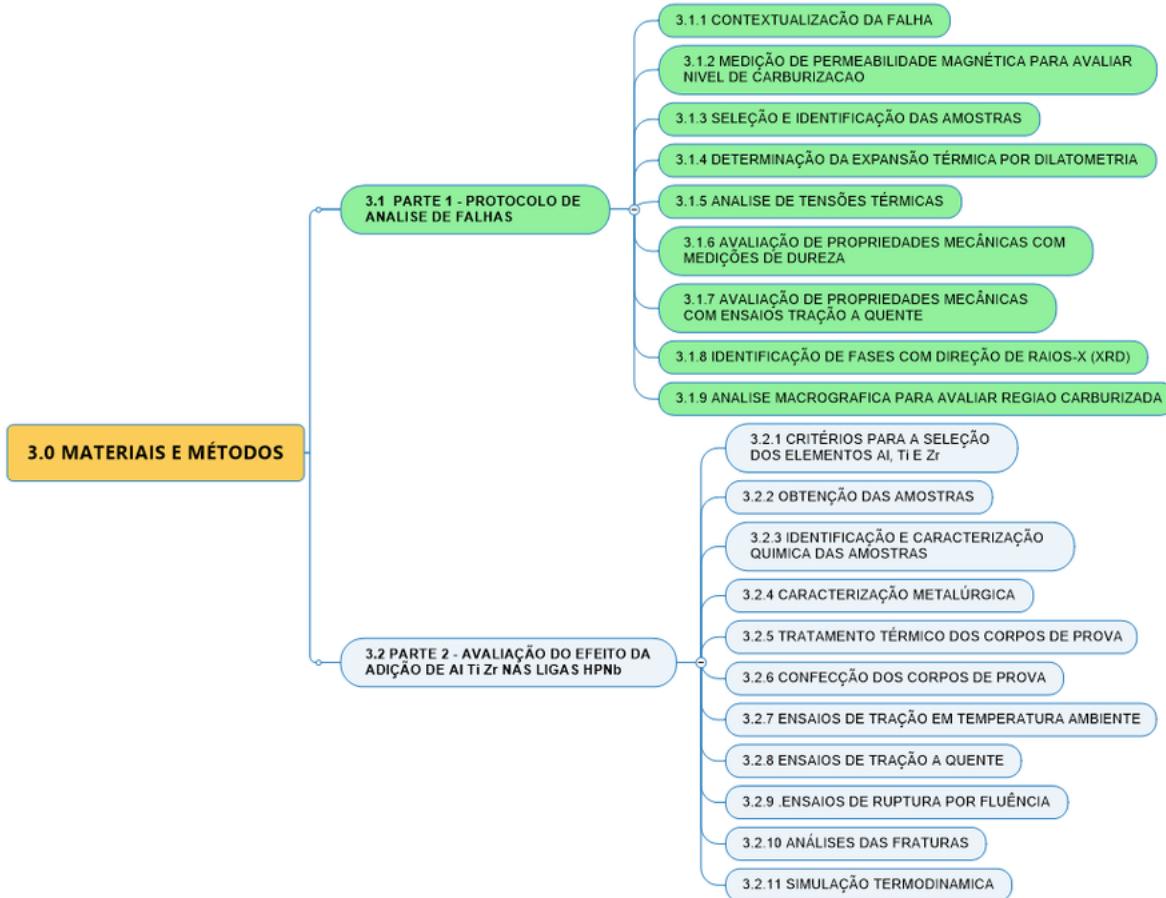


Figura 34 – Fluxograma ilustrando as etapas do trabalho,
Fonte: Autoria própria

3.1 PARTE 1 - METODOLOGIA ADOTADA NO PROTOCOLO DE ANÁLISE DE FALHAS

3.1.1 CONTEXUALIZAÇÃO DA FALHA

Um forno de uma grande planta petroquímica, após acumular 43.720 horas de operação, sofreu uma parada de emergência devido a problemas nos queimadores. Durante esse evento, das seis serpentinas existentes na zona de radiação, cinco apresentaram ruptura frágil dos tubos, todas exibiram deformação plástica, e apenas uma permaneceu intacta, sem rupturas.

Todos os tubos eram fabricados com a liga HPNb, e a ocorrência de diferentes tipos de falha dentro do mesmo equipamento levanta questões sobre os mecanismos de degradação envolvidos. Dessa forma, a análise de falha buscou compreender as condições que levaram à ruptura frágil de determinados tubos, bem como identificar os fatores

responsáveis pela integridade estrutural da serpentina que permaneceu intacta durante o incidente.

As Tabelas 12 e 13 apresentam, respectivamente, os principais dados de projeto e os parâmetros operacionais típicos da serpentina de pirólise avaliada neste estudo.

Tabela 12 – Principais dados de projeto das serpentinas da radiação

Fluído	Temperatura de Projeto	Temperatura Operação Max.	Pressão de Projeto	Pressão Operação Max.
Etano	1.125 °C	1.100 °C	2,2 Bar	1,0 Bar

Tabela 13 – Principais parâmetros operacionais das serpentinas da radiação

Parâmetros	Valores
Tipo de matéria-prima	Líquido (Nafta)
Tempo de operação (h)	43.720
Número de decoques	43
Duração das campanhas (d)	45 - 60
Posição dos queimadores	Laterais e inferiores
Tipo de combustível usado	98% Metano e 2% Butadieno

Esse protocolo tinha como objetivo identificar quais amostras seriam representativas para fornecer as evidências necessárias para entendimento dessa falha, para isso foi realizada inspeção visual detalhada, identificação dos tubos com nível de carburização elevada e em seguida aplicado o protocolo de caracterização apresentado a seguir:

3.1.2 MEDIÇÃO DE PERMEABILIDADE MAGNÉTICA PARA AVALIAR NÍVEL DE CARBURIZAÇÃO

A medição de carburização foi realizada, utilizando o método não destrutivo de permeabilidade magnética, em todas às seis serpentinas, ao longo de seu comprimento, usando o equipamento detector de carburização da Kubota, com o sensor KDC-100x, conforme mostrado na Figura 35.

Uma avaliação visual detalhada e completa foi realizada, nas seis serpentinas, utilizando uma lanterna e seguindo um procedimento padrão, para a avaliação de fornos de pirólise, conforme a Norma API 573.

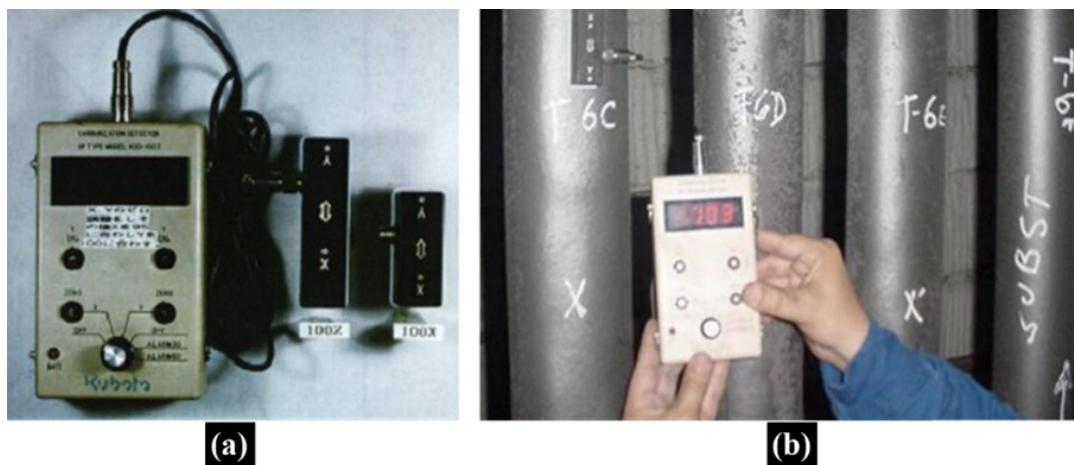


Figura 35 – Equipamento utilizado para medir carburização nos tubos das serpentinhas

Fonte: Autoria própria

3.1.3 SELEÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS

Três amostras na condição carburizada foram selecionadas de regiões distintas, para caracterizar o nível de alteração metalúrgica existente. Duas foram selecionadas em região sem falha e uma em região com ruptura. Foram identificadas como AM-6 AM-7 e AM-8, respectivamente. Para comparação, também foi selecionada uma amostra de referência de material novo, na condição fornecida pelo fabricante, sem uso no forno de pirólise, identificada como AM-5.

3.1.4 DETERMINAÇÃO DA EXPANSÃO TÉRMICA POR DILATOMETRIA

Os testes foram realizados, utilizando um dilatômetro térmico, modelo RB 3000 – 20, com uma taxa de aquecimento controlada de 5 °C/min, desde a temperatura ambiente até 1000 °C. Os corpos de prova foram preparados, a partir do tubo novo (AM-5) e do tubo carburizado (AM-8), conforme mostrado na Figura 36.

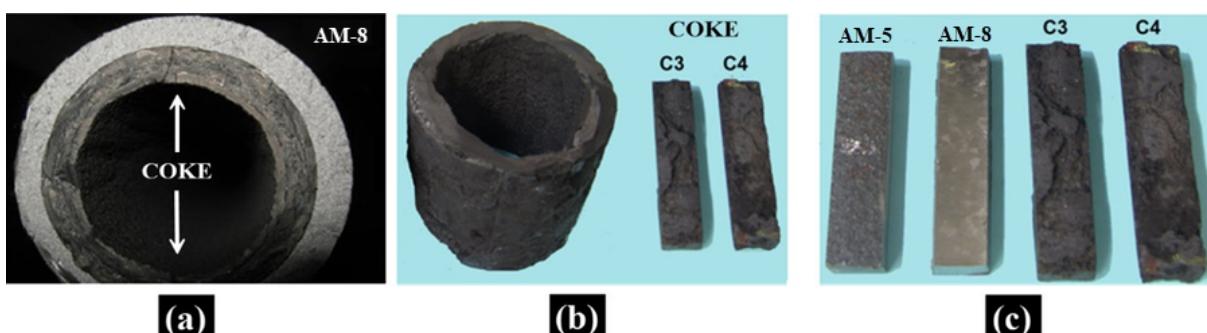


Figura 36 – Corpos de prova para ensaio de dilatometria. Obtido a partir das amostras AM-5(tubo novo) e AM-8 (tubo com coque); (a) Aspecto do coque interno do tubo e dos corpos de prova C3 e C4; (b) Aspecto geral das quatro amostras de metal (AM-5 e AM-8) e coque (C3 e C4).

Fonte: Autoria própria

Os testes foram conduzidos, conforme os procedimentos descritos nas normas ASTM E-831 e ASTM E-228. Para garantir a precisão dos resultados e evitar interferências de gases voláteis, os corpos de prova das amostras C-03 e C-04 foram submetidos a um tratamento térmico preliminar a 800 °C. Esse procedimento foi realizado, para eliminar quaisquer gases que pudessem ser liberados, durante os testes subsequentes

3.1.5 ANÁLISE DE TENSÕES TÉRMICAS

Para investigar as tensões circunferenciais induzidas pela restrição do coque, na contração do tubo, foi realizada uma simulação, utilizando o Método dos Elementos Finitos, no software ANSYS, versão 7.0. As simulações foram configuradas para dois cenários distintos:

- **Cenário 1:** o forno é desligado, para realizar o decoque, resultando em uma redução de temperatura de 100, 150 ou 200 °C.
- **Cenário 2:** o forno sofre uma parada de emergência, com uma redução de temperatura variando entre 500 e 1000 °C.

Dados utilizados na análise:

- Diâmetro externo do tubo: 103 mm.
- Espessura do tubo: 7,2 mm.
- Material do tubo: HPNb.
- Temperatura de operação e formação de coque: 1100 °C.
- Espessura do coque: 10 mm.
- Módulo de elasticidade do coque: 400 GPa, conforme referência de Green no livro “*An Introduction to the Mechanical Properties of Ceramics*”, Tabela 2.1, especificamente para cerâmicas SiC (GREEN, 1999).
- Coeficiente de Poisson do coque: 0,1.
- Coeficientes de expansão térmica do coque e do metal: Determinados por testes de dilatometria.

Metodologia de análise:

A abordagem elástica linear foi adotada, utilizando um modelo tridimensional de um quarto da seção transversal do tubo e do coque, delimitado pelos seus planos de simetria. A Figura 37 ilustra o modelo de análise, incluindo a malha de elementos finitos e

a representação dos diferentes materiais: o coque é mostrado em vermelho e o tubo em verde. O modelo foi malhado com elemento de oito nós, com comprimento de 1 mm; essa malha produziu distribuições suaves de tensões e deformações.

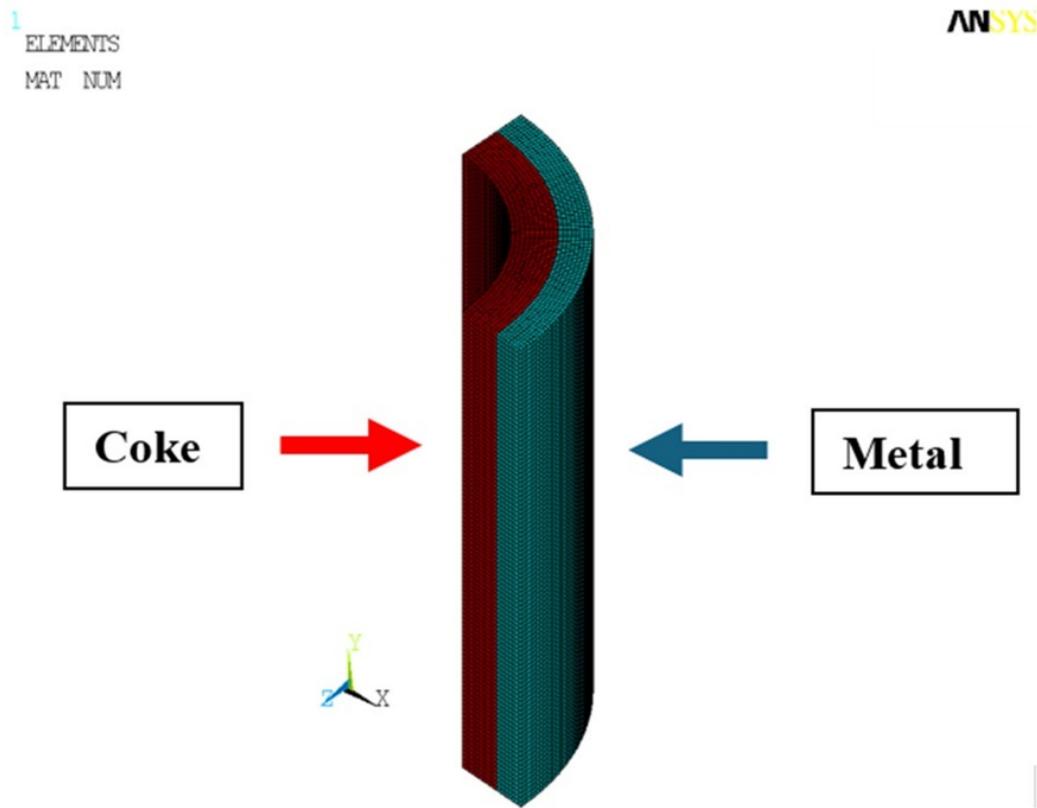


Figura 37 – Modelo utilizado na análise

Fonte: Autoria própria

Considerações utilizadas na análise:

- **Temperatura de referência para expansão térmica:** Foi adotada a temperatura de 1100 °C, pois é o valor máximo de operação do material. Essa temperatura serve como referência para todos os cálculos de expansão e contração térmica.
- **Condição de contorno superior:** A borda superior do modelo foi deixada livre, o que pode resultar em efeitos específicos dessa condição nas análises. É importante observar que tais efeitos devem ser desconsiderados, em seções contínuas do tubo com coque, em que a condição de contorno pode não refletir a realidade operacional.
- **Natureza da análise elástica linear:** Pela abordagem de análise elástica linear adotada, os valores de alongamento calculados tendem a ser menores que os que seriam observados em uma condição real de comportamento plástico. Essa limitação é reconhecida, e os resultados devem ser interpretados com cautela, considerando

que um aparente maior enrijecimento, em comportamentos plásticos reais, pode levar a alongamentos significativamente maiores por deformação plástica.

3.1.6 AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES MECÂNICAS COM MEDIÇÕES DE DUREZA

O ensaio de dureza foi realizado, utilizando o método Vickers, aplicando uma carga de 10 kgf, visando mapear o perfil de dureza ao longo da espessura das amostras. As medições foram realizadas, em intervalos de 1,0 mm, ao longo da espessura. Para garantir a precisão e a confiabilidade dos dados, foram feitas três impressões, em cada ponto de medição, espaçadas horizontalmente por 1,0 mm. Esse procedimento permitiu o cálculo do desvio-padrão em cada ponto de medição. A disposição dos pontos de medição e a metodologia aplicada estão ilustradas na Figura 38.



Figura 38 – Medição de dureza Vickers ao longo da espessura da amostra; (a) Dispositivo montado no durômetro para realizar o perfil de dureza. (b) Detalhe dos pontos de indentação, na amostra AM-8, espaçados em 1,0 mm

Fonte: Autoria própria

3.1.7 AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES MECÂNICAS COM ENSAIOS TRAÇÃO A QUENTE

Os ensaios de tração foram realizados, conforme a norma ASTM A-370, em três temperaturas diferentes: ambiente (27°C), 800°C e 1000°C. Três corpos de prova foram utilizados para cada condição, em uma máquina universal de ensaios INSTRON, modelo 5585H, com capacidade máxima de 250 kN. O controle de velocidade da barra transversal foi mantido em 1 mm por minuto. O extensômetro foi removido, após atingir uma deformação de 0,4% à temperatura ambiente e 0,7% em temperaturas elevadas, para garantir a precisão na medição da deformação mecânica em condições controladas.

3.1.8 IDENTIFICAÇÃO DE FASES COM DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (XRD)

Para a identificação e análise de carbonetos, cinco seções de cada amostra foram usinadas, conforme ilustrado na Figura 39. Os estudos foram realizados, utilizando um difratômetro de raios-X PANalytical, modelo X'Pert PRO, equipado com um detector X'Celerato e o software HighScorePlus. Os difratogramas obtidos foram comparados com os bancos de dados PDF2 do ICDD *International Center for Diffraction Data* (2003). A análise semiquantitativa das fases presentes foi realizada, utilizando o método RIR *Ratio Intensity Reference*, com base nas estruturas cristalinas disponíveis no ICSD *Inorganic Crystal Structures Database* de 2007.

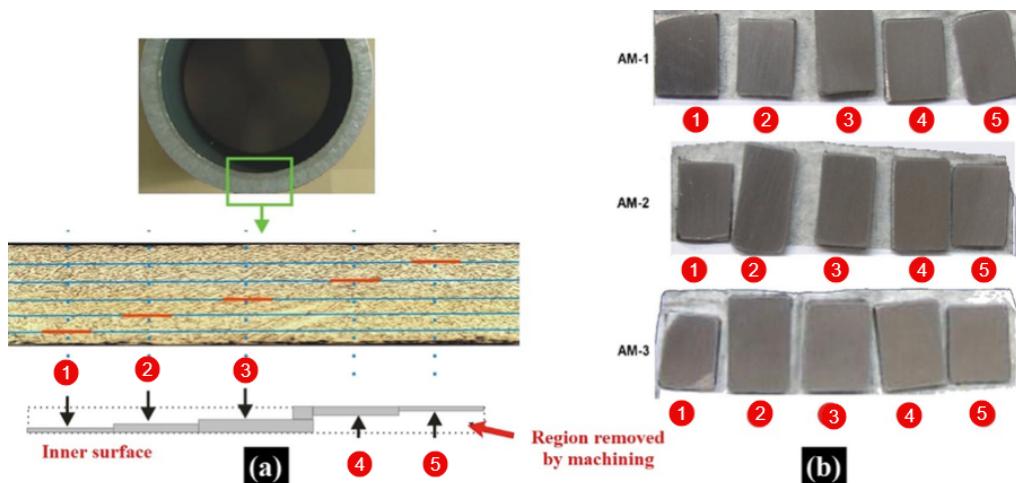


Figura 39 – Corpos de prova para análise por DRX (a) Esboço indicando o local da espessura do qual foram retirados (b) Aparência de cada corpos de prova, após usinagem.

Fonte: Autoria própria

3.1.9 ANÁLISE MACROGRÁFICA PARA AVALIAR REGIÃO CARBURIZADA

A determinação semiquantitativa da área carburizada dos trechos de tubos removidos para análise, foi realizada utilizando o método de ataque químico, conforme descrito na Seção 10 do documento NACE TM0498-2023. Os trechos de tubos removidos representam três níveis de carburização avaliado foram removidas duas amostras foram preparadas a mesma geometria e condição de carburização, utilizando corte a frio, para evitar superaquecimento das seções transversais, conforme ilustrado na Figura 40(a).

As seções transversais dos corpos de prova foram preparadas por lixamento com papéis abrasivos até grão #600, seguido de polimento contínuo com pasta de diamante de 15 μm .

A solução de ataque químico utilizada consistiu em uma mistura de 20% em peso de ácido nítrico (HNO_3) e 4% em peso de ácido fluorídrico (HF). Os corpos de prova foram imersos na solução por 2 horas a uma temperatura controlada de 25 °C, com as

superfícies polidas voltadas para cima, garantindo a exposição completa ao reagente, conforme mostrado na Figura 40(b).

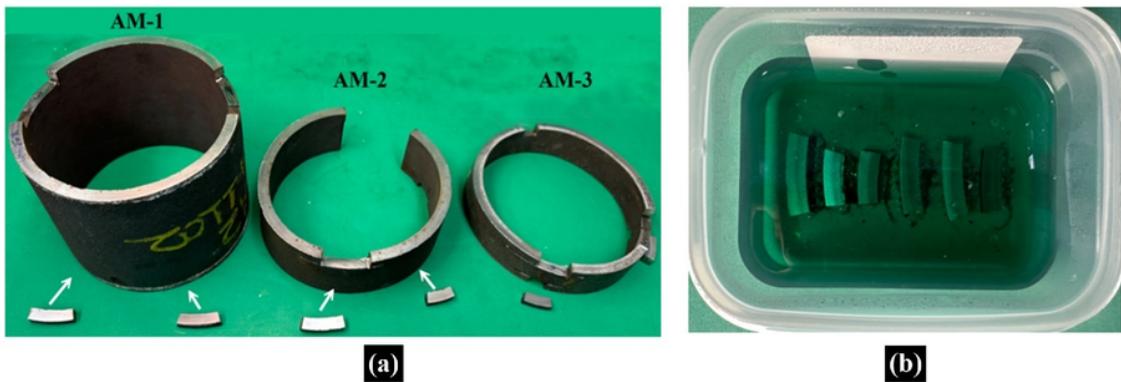


Figura 40 – Teste NACE 498 - avaliar região carburizada (a) Corte das amostras. (b) Registro do resultado da imersão após 2h

Fonte: Autoria própria

3.2 PARTE 2 - AVALIAÇÃO DA ADIÇÃO DE Al Ti Zr NAS LIGAS HPNb (NiCrNb)

3.2.1 CRITÉRIOS DE SELEÇÃO DOS ELEMENTOS ALUMÍNIO, TITÂNIO E ZIRCÔNIO

A escolha dos elementos alumínio (Al), titânio (Ti) e zircônio (Zr) para este estudo fundamenta-se em suas propriedades metalúrgicas e químicas, que desempenham um papel fundamental na resistência à carburização e à fluênci – os principais mecanismos de degradação em serpentinas de radiação de fornos de pirólise. Conforme discutido no item 2.4, esses elementos foram selecionados devido à sua capacidade de modificar a microestrutura e otimizar o desempenho das ligas Ni-Cr-Nb sob condições extremas de temperatura e atmosfera carburante.

3.2.1.1 Alumínio (Al): Formação de Óxidos Protetores e Estabilização Microestrutural

O alumínio foi escolhido devido à sua elevada afinidade com o oxigênio, permitindo a formação de uma camada protetora de óxido de alumínio (Al_2O_3). Como descrito no item 2.4.2, essa camada é altamente estável e atua como uma barreira eficaz contra a difusão de carbono, minimizando a formação de carbonetos prejudiciais e contribuindo para a longevidade do material. Além disso, o Al tem um efeito estabilizador na microestrutura das ligas a altas temperaturas, retardando a degradação e reduzindo a mobilidade de discordâncias, o que pode mitigar a fluênci em longo prazo.

3.2.1.2 Titânio (Ti) e Zircônio (Zr): Formação de Carbonetos Estáveis e Retardamento da Fluênci

A adição de titânio e zircônio foi baseada em sua alta afinidade química com o carbono, favorecendo a formação de carbonetos estáveis (TiC e ZrC), conforme apresentado nos itens 2.4.4 e 2.4.5. Esses carbonetos são essenciais para reforçar a matriz da liga, reduzindo o crescimento de grãos e retardando os efeitos da fluênci. O Ti, especificamente, promove a formação de carbonetos finamente dispersos, enquanto o Zr tem sido amplamente utilizado em ligas de cobalto para fortalecer os contornos de grão, reduzindo a cavitação intergranular e retardando a nucleação e propagação de trincas. Dessa forma, a combinação desses elementos pode proporcionar uma microestrutura mais resistente à degradação térmica e mecânica.

3.2.1.3 Perspectivas e Impacto da Escolha dos Elementos Químicos Adicionados

A inclusão de Al, Ti e Zr neste estudo representa uma abordagem estratégica para aprimorar o desempenho das ligas Ni-Cr-Nb em ambientes severos. Além de potencialmente reduzir a taxa de degradação por carburização e fluênci, esses elementos foram selecionados devido à sua escassa aplicação documentada em ligas metálicas para fornos de pirólise. Assim, este estudo possibilita uma análise detalhada dos efeitos sinérgicos entre esses elementos, fornecendo subsídios para a formulação de ligas mais resistentes e duráveis. Os resultados obtidos poderão contribuir para o desenvolvimento de materiais avançados e para a otimização de processos industriais que envolvem elevadas temperaturas e atmosferas carburantes.

3.2.2 OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS

Foram fundidas metais de alta pureza (99,9% Fe, 99% Cr, 99,9% Ni, 99,7% Al, 99% Ti, 99% Zr) por fundição estática e com moldes de areia, na empresa ENGEMASA – Engenharia e Materiais Ltda. – quatro ligas com composições diferentes, para cada composição, foram fabricadas 10 barras, totalizando 40 amostras, na forma de barras de seção circular, pelo processo de fundição estática por gravidade em moldes de areia. A sequência de imagens da Figura 41 apresenta os principais aspectos da fabricação de tais barras.

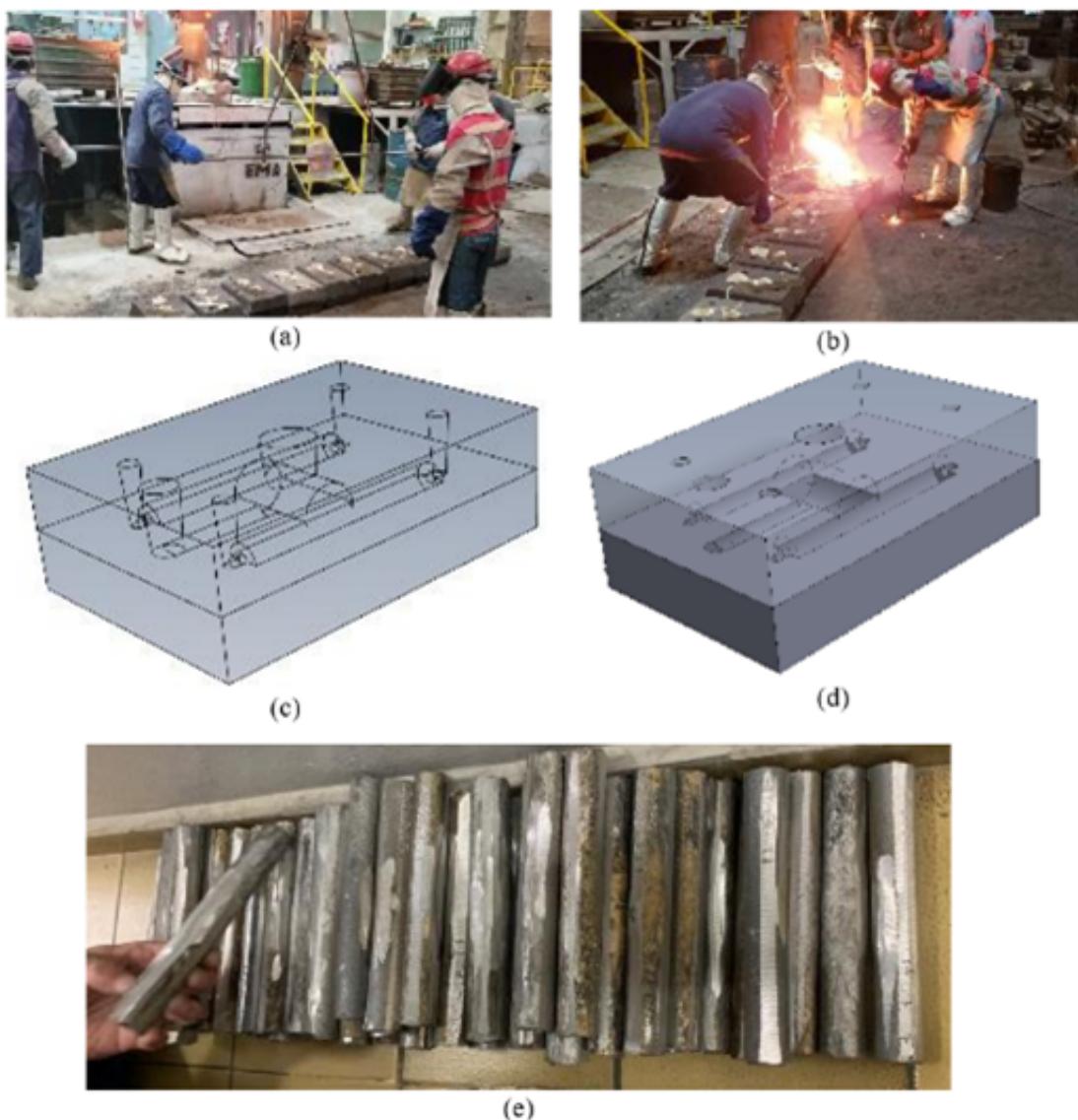


Figura 41 – Sequência de imagens mostrando o processo de fusão das amostras. (a) Aspecto geral; (b) Instante do preenchimento do molde com metal líquido; (c) Desenho mostrando o molde usado; (d) Desenho com textura mostrando o molde utilizado; (e) Barras geradas.

Fonte: Autoria própria

3.2.3 IDENTIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS AMOSTRAS

3.2.3.1 Análise de Composição Química

As composições químicas proposta para as ligas investigadas são apresentadas na Tabela 14. Para garantir precisão, cada composição a análise química foi realizada em triplicata. Sendo que os elementos Si, Mn, Cr, Ni, Nb, Ti, Zr e P foram analisados, em um espectrômetro de centelha da marca Jarrell Ash, modelo ICAP 9000, por meio da técnica ICP-OES (Ark/Spark optical emission spectrometry). Enquanto os elementos C e S foram analisados, em determinadores de Carbono/Enxofre da marca LECO, modelo

CS-400. Ambos os equipamentos estão localizados no Laboratório de Controle de Processo e Desenvolvimento da empresa ENGEMASA – Engenharia e Materiais Ltda.

Tabela 14 – Composição química proposta para as ligas estudadas neste trabalho (% em peso).

AMOSTRAS	C	Cr	Ni	Si	Nb	Al	Ti	Zr	Fe
AM-1 (30Cr40NiNb)	0,40	30	40	1,25	1	-	-	-	27,35
AM-2 (30Cr40NiNbAl)	0,40	30	40	1,25	1	3	-	-	24,35
AM-3 (30Cr40NiNbAlTi)	0,40	30	40	1,25	1	3	0,2	-	24,15
AM-4 (30Cr40NiNbAlZr)	0,40	30	40	1,25	1	3	-	0,2	24,15

A amostra identificada como AM-1 é a liga base que será usada como referência, enquanto, nas demais amostras, foram adicionados os elementos modificantes.

3.2.3.2 Quantificação das Fases Cristalinas pela Análise por Difração de Raios-X

Utilizou-se o difratômetro de Raios-X da marca Siemens, modelo D5005, com radiação CuK α (λ : 1,5418) tensão de 40 kV, corrente de 40 mA, varredura de 20 a 90°, passo de 0,02° a cada 1 (um) segundo, pertencente ao IFBA - Instituto Federal da Bahia. Para a quantificação das fases cristalinas presentes nas amostras, foi utilizado o programa Crystallo graphica Search-Match (CSM), versão 2,1 e fichas cristalográficas do banco de dados Powder Diffraction Files (PDF).

3.2.4 CARACTERIZAÇÃO METALÚRGICA

As amostras foram preparadas para exame metalográfico, conforme a norma ASTM E-370 e atacadas quimicamente com o reagente Água Régia (3:1, HCl:HNO₃).

3.2.4.1 Análise Macrográfica para Avaliar Morfologia das fases

Foi realizado ensaio macrográfico na secção transversal das amostras, objetivando avaliar uniformidade da estrutura e ausência de descontinuidades do processo de fabricação, a orientação, o tamanho e distribuição das regiões de grãos colunares e equiaxiais, quando presente.

3.2.4.2 Análise Microestrutural com Microscopia Ótica

A preparação das amostras foi realizada em politriz rotativa (marca: Struers, modelo: DP-10), seguindo os passos: lixamento das amostras em lixas d'água, com granulometrias 120, 220, 320, 400, 600 e 1200 mesh, seguido de polimento em feltro com pasta de diamante com as granulometrias 15 μm e 1 μm , respectivamente.

A caracterização microestrutural foi realizada com um microscópio óptico OLYMPUS Modelo BX-60, com ampliações variando de 25x a 1000x, buscando a caracterização da morfologia e distribuição das fases presentes, em cada uma das quatro ligas, tanto na condição bruta de fusão, quanto na condição envelhecida.

3.2.4.3 Análise Microestrutural com MEV

Com microscópio eletrônico de varredura TESCAN - Veja 3 LMU realizou-se a análise da morfologia e distribuição das fases presentes e com uso dos sensores EDS e EBSD (Oxford) realizou-se a microanálise química semiquantitativa das fases presentes em cada uma das quatro ligas, tanto na condição bruta de fusão, quanto na condição envelhecida.

A composição química detalhada da microestrutura foi analisada, usando a técnica SEM/EDS, com um microscópio eletrônico de varredura TESCAN, equipado com EDS (Oxford). Essa análise foi realizada em uma região a 0,8 mm da superfície interna, visando construir um perfil de composição química ao longo da espessura.

3.2.5 TRATAMENTO TÉRMICO DOS CORPOS DE PROVA

3.2.5.1 Tratamento Térmico para Uniformização de Microestrutura

Após a fundição, as ligas foram submetidas a um tratamento térmico a 1000 °C por 24 horas em uma atmosfera inerte, para uniformizar a microestrutura, conforme recomendação dos fabricantes dessas ligas. Esse tratamento visa assegurar resultados de ensaios mais consistentes. Essa consistência é atribuída ao alívio de tensões residuais e à distribuição uniforme dos precipitados existentes. A partir desse ponto, as ligas submetidas a este tratamento serão referidas como: Condição TT-1.

3.2.5.2 Tratamento Térmico para Avaliar Resistência à Carburização

3.2.5.2.1 *Escolha da Temperatura do Ensaio de Carburização*

A temperatura de 1150 °C foi escolhida para os ensaios de resistência à carburização com base em dois critérios principais: representatividade com as condições operacionais mais severas e viabilidade de acelerar os mecanismos de difusão de carbono. Essa temperatura é superior à faixa típica de operação das serpentinas de radiação em fornos de pirólise, que geralmente varia entre 950 °C e 1100 °C. No entanto, sua seleção foi intencional para ampliar a compreensão dos limites das ligas avaliadas em condições extremas.

A escolha dessa temperatura teve como objetivo maximizar a formação de camadas carburizadas e permitir uma análise detalhada da interação entre o carbono e a microestrutura das ligas. Esse nível térmico aumenta significativamente a mobilidade atômica,

intensificando os mecanismos de difusão de carbono e acelerando o processo de carburização. Isso permite observar, em um período experimental mais curto, os efeitos que as ligas poderiam enfrentar após longos períodos em operação real.

Além disso, a decisão foi apoiada pelos resultados dos ensaios de tração a quente, que forneceram uma base sólida para compreender o comportamento das ligas em temperaturas próximas a 1150 °C. Combinando esses dados experimentais com as previsões baseadas na equação de Larson-Miller, foi possível validar que a temperatura escolhida representava uma condição crítica para avaliar tanto a resistência química quanto as propriedades mecânicas residuais das ligas após a exposição ao ambiente carburante.

3.2.5.2.2 *Procedimento adotado no Tratamento Térmico para Avaliar a Resistência a Carburização*

Para simular a condição carburizante existente em um forno de pirólise, os corpos de prova foram colocados em dispositivos cilíndricos, cuja extremidade inferior estava totalmente vedada por uma chapa soldada diretamente na parede do tubo. As amostras que passaram por esse tratamento pertencerão ao Grupo identificado como Condição TT-2.

As amostras foram, então, totalmente inseridas dentro desses cilindros, respeitando sempre uma distância igual entre eles, de modo a evitar o contato direto com as paredes do dispositivo, com posterior aquecimento dentro de um forno de resistência elétrica (Figura 42). Os espaços vazios entre o cilindro e os corpos de prova foram preenchidos, de modo homogêneo, com grafite em pó, com pureza de 99%. Para a parte superior do dispositivo (vedação), foi utilizada uma cobertura com material cerâmico, que permite a troca de ar, mas evita a saída do grafite do interior do recipiente (Figura 42).

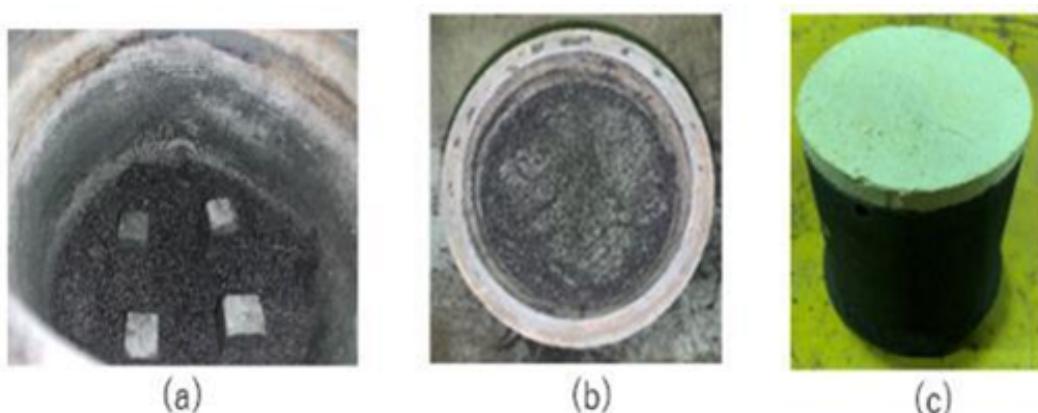


Figura 42 – Dispositivo utilizado para a execução dos ensaios de carburização em uso. (a) Vista mostrando o posicionamento das amostras dentro do dispositivo do ensaio. (b) Vista mostrando dispositivo de ensaio preenchido com grafite. (c) Vista mostrando a tampa do dispositivo.

Fonte: Autoria própria

Os ensaios foram realizados a temperaturas de 1000, 1100 e 1150 °C, com um erro associado da ordem de $\pm 5^\circ$. A medição da temperatura dentro do forno foi controlada por dois termopares calibrados do tipo K (Chromel-Alumel), conforme ilustrado na Figura 43. Um dos termopares estava conectado a um registrador acoplado ao forno, que permitia ajustar a temperatura, enquanto o outro conectava-se a um registrador dedicado ao controle da temperatura do ensaio (Figuras 43 e 44).

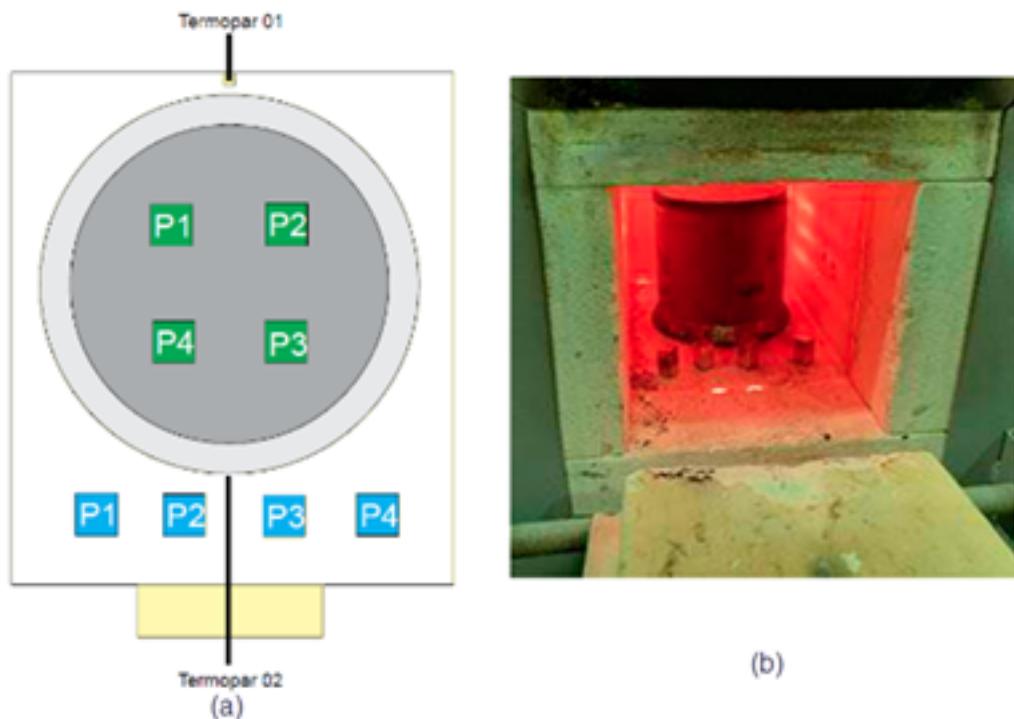


Figura 43 – Ensaio de carburização e oxidação (a) Esquema do posicionamento dos corpos de prova e termopares; (b) Montagem no forno do laboratório.

Fonte: Autoria própria



Figura 44 – Vista geral da estrutura utilizada para a realização dos tratamentos térmicos.

Fonte: Autoria própria

Após cada ciclo, o forno era desligado, e as amostras eram retiradas e resfriadas fora do forno, ou seja, na condição de temperatura ambiente (condição denominada de choque térmico). Após o resfriamento dos corpos de prova, eles eram limpos com álcool etílico. Após secos, suas dimensões eram medidas com o auxílio de um paquímetro e suas massas pesadas três vezes em uma balança digital de precisão. A cada início de ciclo, a posição de corpos de prova era alterada, buscando, assim, minimizar a influência do aquecimento não uniforme que pudesse existir no forno.

3.2.6 CONFECCÃO DOS CORPOS DE PROVA

3.2.6.1 Corpos de Prova para Ensaios de Tração

Os corpos de prova, para os ensaios de tração em ambos os cenários: temperatura ambiente e a quente, foram extraídos da posição longitudinal das amostras com formato de barra, após realização de tratamento térmico da Condição TT1, com as seguintes dimensões nominais: parte útil com comprimento útil de 25 mm, diâmetro útil de 6,0 mm e cabeças com rosca M12x1,75, como mostrado na Figura 45.

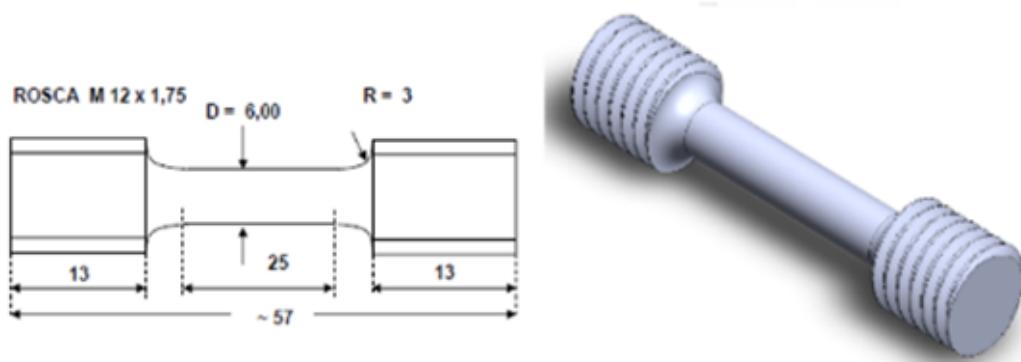


Figura 45 – Corpos de prova utilizados nos ensaios de tração (dimensões em mm).

Fonte: Autoria própria

3.2.6.2 Corpos de Prova para Ensaios de Fluênciа

Os de prova, para os ensaios de fluênciа para as duas condições. Condição TT1 e Condição TT2 foram extraídos da posição longitudinal das amostras com formato de barra, após realização de tratamento térmico da Condição TT1, com as seguintes dimensões nominais: parte útil com comprimento útil de 25 mm, diâmetro útil de 6,0 mm e cabeças com rosca M12x1,75, como mostrado na Figura 46.

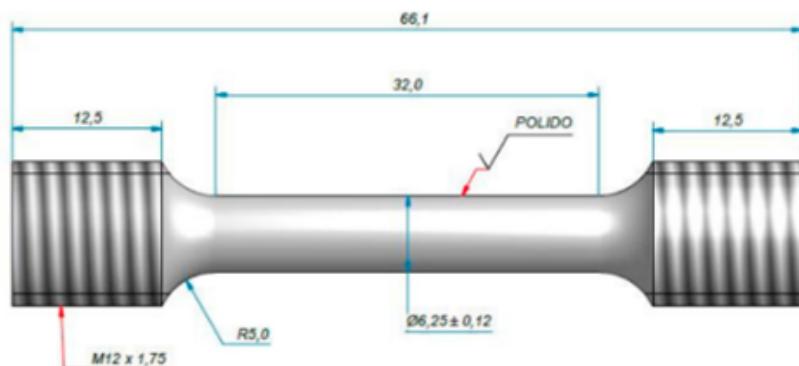


Figura 46 – Corpos de prova utilizados nos ensaios de fluênciа (dimensões em mm).

Fonte: Autoria própria

3.2.6.3 Corpos de Prova para Ensaios de Resistênciа à Carburizaciоn

Os ensaios de resistênciа à carburizaciоn por via sólida não é um ensaio normalizado e nem apresenta algum procedimento na literatura para a sua realização. Dessa forma, esse ensaio foi elaborado, com base na norma NACE Standard TM0498 (2023), e a partir do trabalho de Grabke (1998). Sendo assim, os corpos de provas foram usinados por eletroerosão, a partir de barra para as quatro ligas com formato de um prisma de base

retangular, seguindo às seguintes dimensões: $h = 12 \text{ mm} \times b = 12 \text{ mm} \times L = 30 \text{ mm}$, conforme pode ser visualizado nas Figuras 47 e 48.

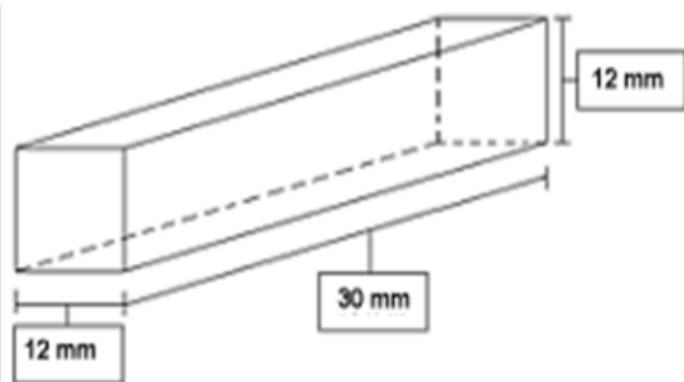


Figura 47 – Corpos de prova para ensaio de resistência à carburização.

Fonte: Autoria própria

A sequência de imagens, mostradas na Figura 46, ilustra os aspectos da confecção dos corpos de prova por eletroerosão.

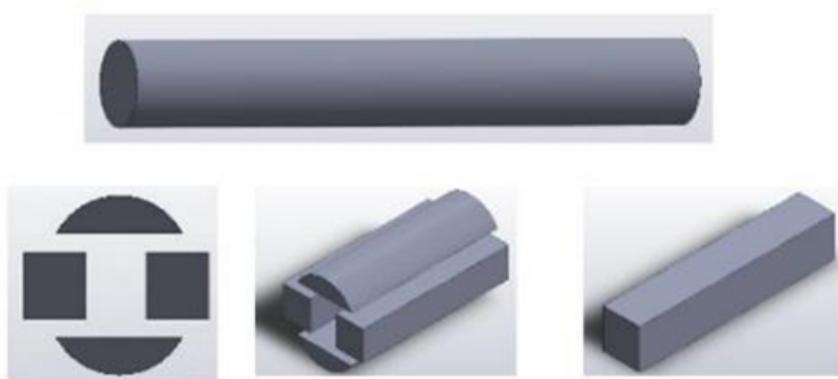


Figura 48 – Corpos de prova para ensaio de resistência à carburização usinados por eletroerosão.

Fonte: Autoria própria

Após a usinagem e antes da realização dos ensaios de carburização, os corpos de prova foram polidos, visando eliminar macro irregularidades e imperfeições, em todas as suas superfícies, como mostrado na Figura 49.



Figura 49 – Corpos de prova utilizados nos ensaios de resistência à carburização após polimento.

Fonte: Autoria própria

3.2.7 ENSAIOS DE TRAÇÃO EM TEMPERATURA AMBIENTE

O ensaio mecânico de tração à temperatura ambiente foi realizado, em uma máquina de ensaio universal, da marca Mohr-Federhaff-Losenhausen, modelo D6800 com extensometria, a qual consiste em uma máquina de carregamento axial de controle hidráulico com capacidade de carga de 6 toneladas. Esse equipamento faz parte do Laboratório de Controle de Processo e Desenvolvimento da empresa ENGEMASA – Engenharia e Materiais Ltda.

Para execução dos ensaios, foi empregado o uso das normas ASTM E8/E8M – 2016a e ASTM A370. Para esse ensaio, os corpos de prova foram retirados longitudinalmente. Na Figura 45, podem-se observar a geometria e as dimensões dos corpos de prova utilizados nesses ensaios.

Os ensaios foram realizados, em corpos de prova de cada uma das quatro ligas estudadas, em duas condições metalúrgicas diferentes, na condição bruta de fusão, e a outra condição foi obtida pelo tratamento térmico dos corpos de prova na temperatura na Condição TT-1. Esse tratamento térmico foi realizado, buscando verificar a precipitação de fases intermetálicas nos corpos de prova. A discussão sobre precipitação de carbonetos e fases intermetálicas foi apresentada no item 2.5.3 e 2.5.4 respectivamente.

Antes da realização dos ensaios, a área útil dos corpos de prova foi submetida ao ensaio de líquido penetrante, visando eliminar a possibilidade de se executar o ensaio em corpos de prova com poros ou trincas superficiais.

A temperatura ambiente da sala, em que era executado o ensaio, foi controlada e mantida próxima aos 25 °C. Utilizou-se uma velocidade de travessão de 1 mm/min. O objetivo desse ensaio foi obter valores para o limite de resistência à tração, limite de escoamento.

3.2.8 ENSAIOS DE TRAÇÃO A QUENTE

Os ensaios de tração a quente foram realizados, em corpos de prova na Condição TT-1, segundo o procedimento da norma ASTM E-21, utilizando uma máquina de ensaio universal da marca TIME Groups, modelo WDW 100E, com capacidade de 10.000 kgf. Equipada com forno tubular de resistência elétrica, com uma única zona de aquecimento, existente nas instalações do Laboratório de Ensaios da STM – Sistema de Testes de Materiais Ltda. O controle da temperatura e a medição da temperatura foram realizados com dois termopares do tipo K (Chromel-Alumel), ligados diretamente ao corpo de prova, como mostrado na Figura 50.

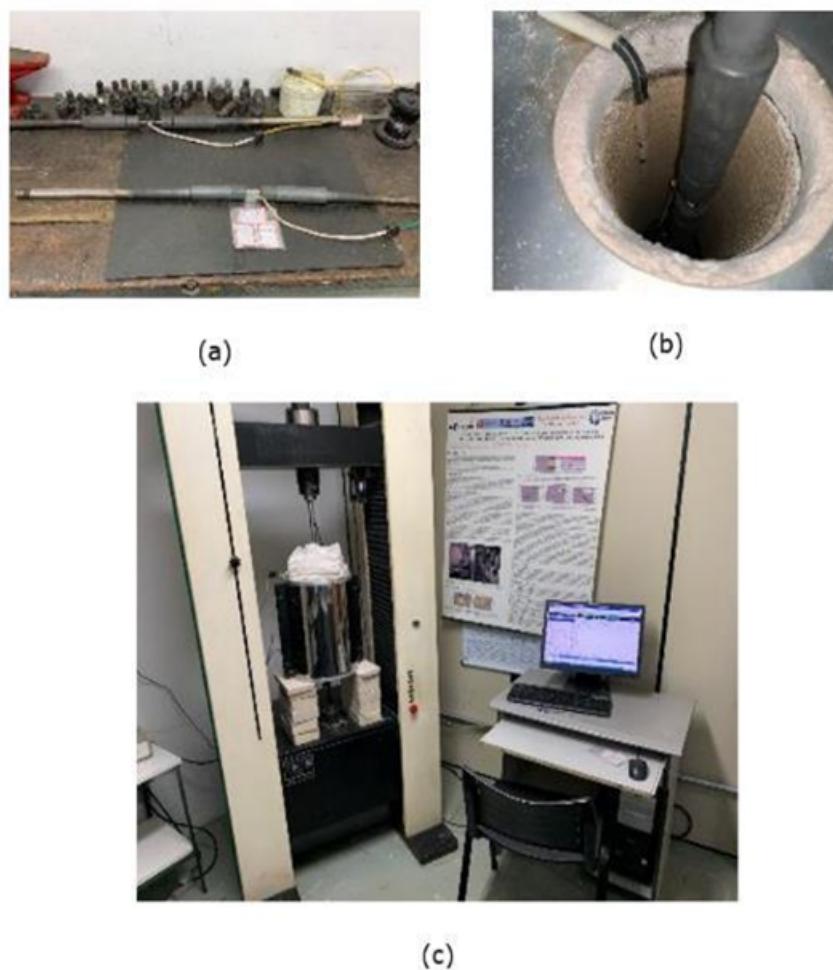


Figura 50 – Ensaio de tração a quente. (a) corpo de prova com o termopar PRÓXIMO. (b) Corpo de prova montado no forno. (c) Esquema geral do ENSAIO.

Fonte: Autoria própria

Os ensaios foram realizados em velocidade de cruzeta constante, ou seja, em taxa de deformação nominal constante. Três níveis de temperatura e cinco níveis de velocidade de deformação foram utilizados, como mostrado na Tabela 15.

Tabela 15 – Temperaturas e velocidades de deformação usadas nos ensaios de tração a quente.

Temperatura (°C)	Velocidade de deformação (mm/min)
950	20
1000	20
1000	0,5
1050	0,5
1050	0,01
1100	0,005

3.2.9 ENSAIOS DE RUPTURA POR FLUÊNCIA

Os ensaios de ruptura por fluência foram realizados em máquinas do tipo carga constante, equipadas com forno de resistência elétrica. Os ensaios foram realizados em atmosfera ambiente, em corpos de prova na condição TT-1 e TT-2, executados conforme a norma ASTM E-139. A temperatura foi monitorada e controlada por 2 termopares. Para as temperaturas até 1000 °C, foi utilizado o termopar do tipo K (Chromel-Alumel), enquanto, para temperaturas superiores, utilizou-se o termopar do tipo S (Platina/Platina-Ródio), os quais foram ligados diretamente ao corpo de prova. Para a obtenção da carga necessária em cada teste, foi utilizada uma célula de carga, devidamente calibrada. Esses ensaios foram realizados no laboratório de fluência da ENGEMASA, conforme pode ser observado na Figura 51.

**Figura 51 – Aspecto geral das máquinas de ensaio por Fluência utilizadas.**

Fonte: Autoria própria

Os ensaios de ruptura por fluência foram executados na tensão 17 MPa e na temperatura 1150 °C. Antes da execução do ensaio, além de serem submetidos ao ensaio de líquido penetrante, foram envelhecidos a 1000 °C por 24 horas em forno de resistência elétrica. A temperatura foi monitorada e ajustada continuamente, por meio de dois termopares tipos K (Cromel-Alumel), conectados diretamente à amostra. Para ampliar a análise, em um teste de cada liga, os dados de deformação foram registrados, por meio de um extensômetro LVDT (Linear Variable Diferencial Transformer) da marca SCHAEVITZ, modelo CGD-121-1000.

3.2.10 ANÁLISE DA FRATURA

As superfícies das fraturas dos corpos de prova rompidos nos ensaios foram avaliadas quanto à morfologia das faces das fraturas com uso de MEV (abordado no item 3.2.4.3.), buscando caracterizar os mecanismos de nucleação e propagação do rompimento.

Para a análise micrográfica da região da fratura, os corpos de prova rompidos foram cortados longitudinalmente e embutidos em resina poliéster e, em seguida, realizada análise com microscópio ótico, conforme descrito no item 3.2.4.2.

3.2.11 SIMULAÇÃO TERMODINÂMICA

Os cálculos e modelagem para a elaboração dos diagramas de fase foram realizados, usando a metodologia Calphad com o auxílio do programa Thermo Cal versão 2020a, associado ao banco de dados termodinâmicos para superligas de níquel identificado como TCNI10. O principal objetivo da aplicação dessa metodologia foi contribuir à identificação da formação de fases intermetálicas entre o Al e Ni, para otimizar o procedimento dos tratamentos térmicos de envelhecimento a serem realizados nas ligas avaliadas neste estudo. As análises termodinâmicas foram realizadas no laboratório da EEL/USP.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 PARTE 1 - PROTOCOLO DE ANÁLISE DE FALHAS EM FORNOS DE PIRÓLISE

Esta seção apresenta os resultados da aplicação de um protocolo de análise de falhas em serpentinas de fornos de pirólise que romperam em serviço. A pesquisa detalha o impacto da carburização e dos ciclos térmicos nas propriedades mecânicas e microestruturais dos tubos. O manuscrito foi publicado na **Engineering Failure Analysis**, conforme indicado abaixo:

- **Título original:** *Failure analysis in pyrolysis furnaces: Impact of carburization and thermal cycles on tube properties*
- **Publicação online:** 22/10/2024
- **Número de páginas:** 27
- **DOI:** <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2024.109000>

Parâmetros de indexação:

- **CiteScore (2023):** 7,7
- **CiteScore Tracker (abril 2025):** 8,8
- **Impact Factor:** 4,4
- **CiteScore Rank (Metals and Alloys):** #36/307 (88th Percentile)

4.1.1 IDENTIFICAÇÃO DO MATERIAL DOS TUBOS

A Tabela 16 apresenta a composição química da do material dos tubos que atende a especificação ASTM-A-297-21, conforme fornecida pelo fabricante.

Tabela 16 – Composição química da liga ASTM-A-297-21 – HPNb (% p).

Amostra	C	Si	Cr	Ni	Nb	Fe
Tubo novo	0,45	1,46	25,12	35,26	0,97	36,75

4.1.2 AVALIAÇÃO VISUAL

A Figura 52 apresenta um esquema das serpentinas, indicando a localização dos tubos fraturados. Essa figura mostra que um total de dezesseis tubos se romperam, enquanto, na serpentina 3, nenhum tubo sofreu ruptura. A Figura 53 apresenta uma sequência de

fotografias que mostram os aspectos gerais das serpentinas, indicando os locais nos quais foram retiradas amostras para avaliação. Imagens mais detalhadas das fraturas nas serpentinas rompidas são mostradas na Figura 54, indicando os pontos com a presença de coque, enquanto a Figura 55 ilustra as deformações localizadas observadas, especificamente na serpentina 3, em que não ocorreram rupturas de tubos.

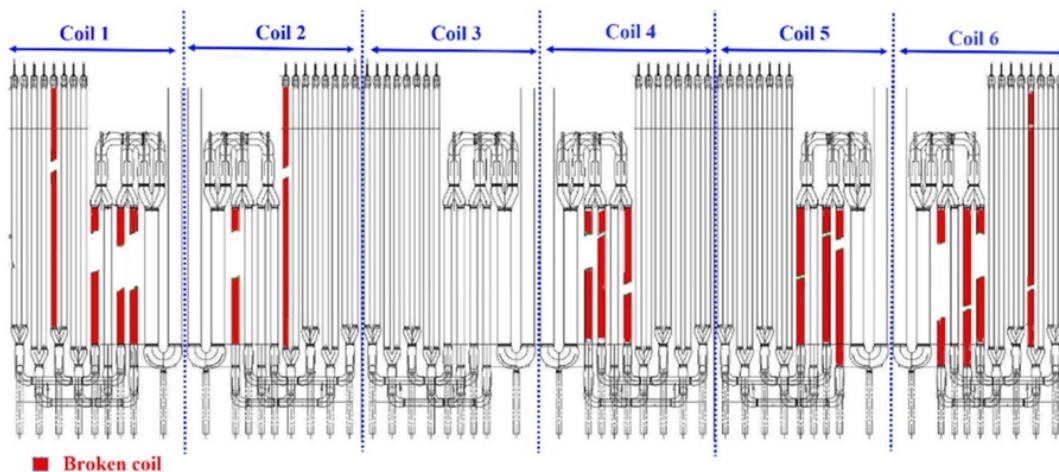


Figura 52 – Apresenta um esboço das serpentinas, indicando a localização dos tubos fraturados.

Fonte: Autoria própria

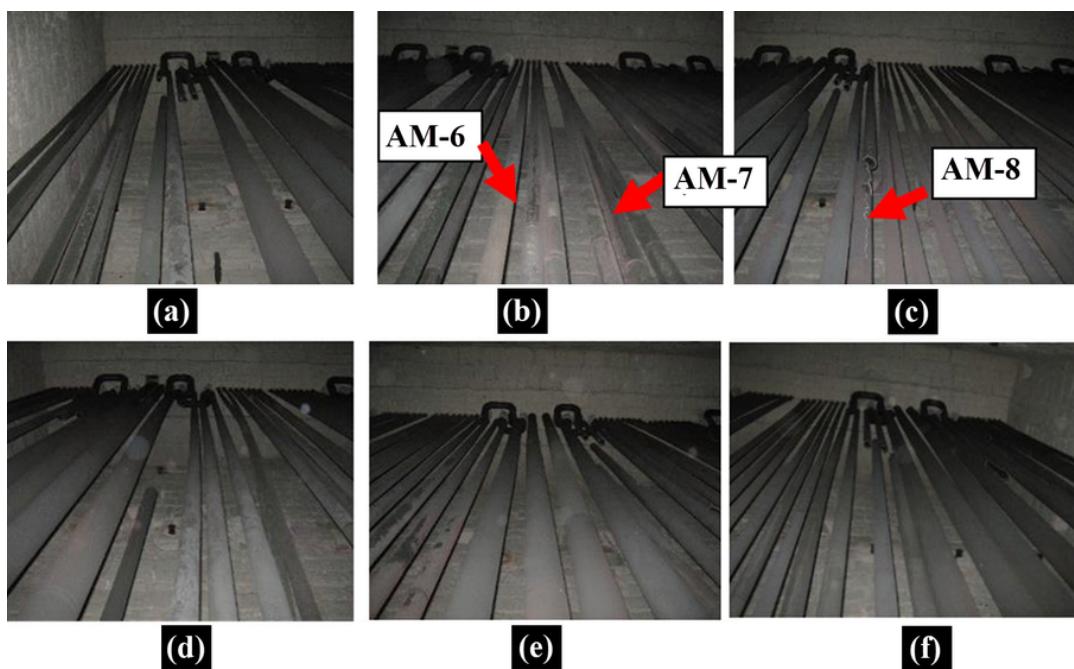


Figura 53 – Aspecto visual geral das serpentinas, as setas em vermelho indicam a localização em que foram removidas a três amostras deste estudo.

Fonte: Autoria própria

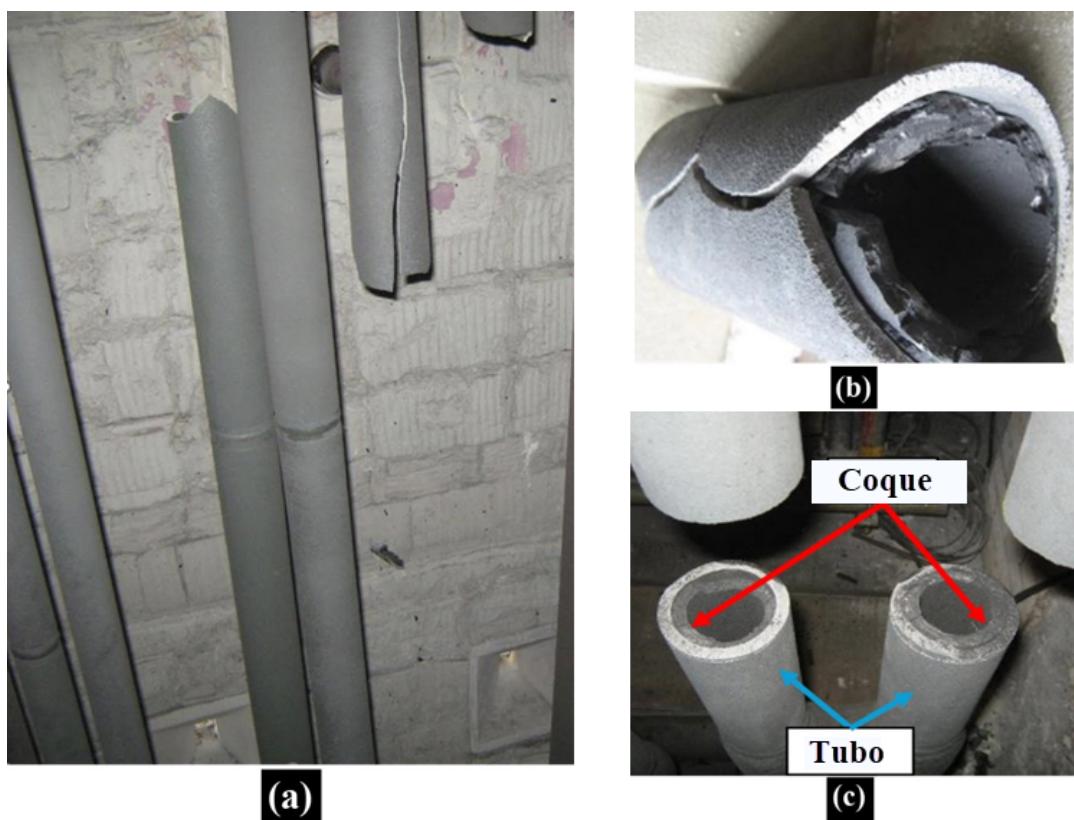


Figura 54 – Vista mais próxima das fraturas nas serpentinhas rompidas, indicando os pontos com presença de coque.

Fonte: Autoria própria

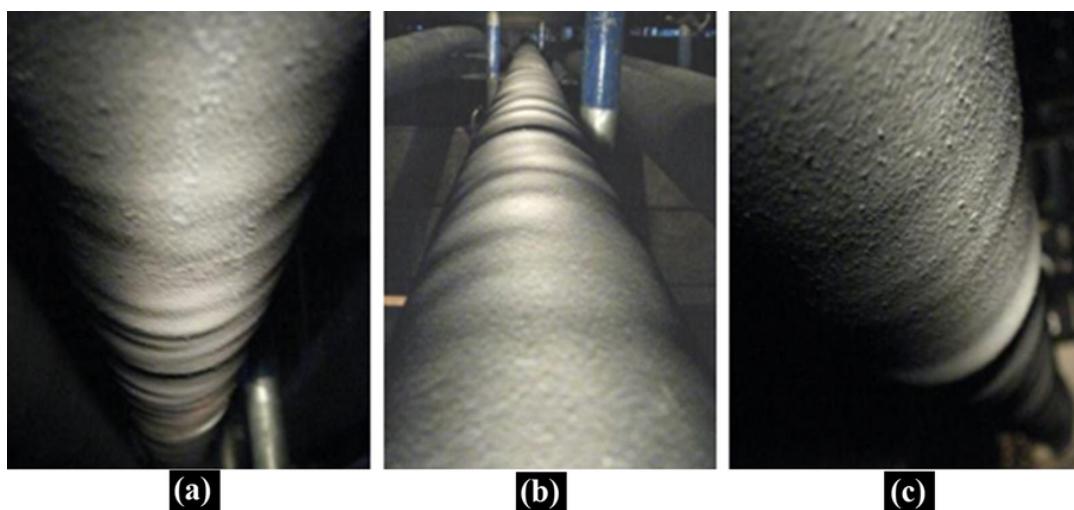


Figura 55 – Aspecto visual das deformações encontradas na serpentina 3

Fonte: Autoria própria

4.1.3 CORRELAÇÃO DO NÍVEL DE CARBURIZAÇÃO COM A TEMPERATURA DE MELTAL NOS TUBOS

A Figura. 56 mostra o resultado da medição de carburização realizada nos tubos de todas as serpentineas. Esses resultados indicam que os maiores valores de espessura carburizada foram detectados nos tubos intermediários e, em geral, o menor percentual de espessura carburizada foi identificado na serpentina 3, sendo o maior valor registrado nessa serpentina de 42%.

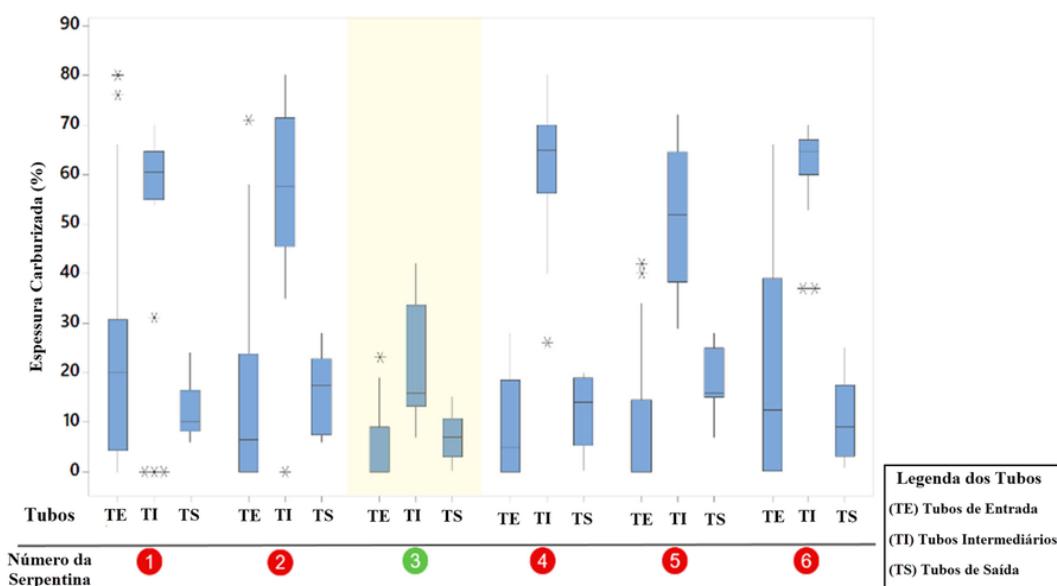


Figura 56 – Resultado da medição de carburação realizada em todos os tubos das seis serpentineas.

Fonte: Autoria própria

A Figura 57 apresenta os resultados das medições de temperatura realizadas, nos tubos intermediários (centrais) e nos tubos de saída, do último ciclo operacional do forno. Observa-se que a serpentina 3 operou a uma temperatura abaixo de 1000 °C, enquanto as demais serpentineas operaram em uma temperatura mais alta. Essa condição é consistente com o menor nível de carburização detectado nessa serpentina, como mostrado na Figura. 56. Com base nos resultados da avaliação visual e da medição de carburização, diferentes regiões foram selecionadas para caracterizar o nível de alteração metalúrgica existente. Para isso, foram selecionadas três amostras: duas em uma região sem falha e uma em uma região com ruptura. Essas amostras foram retiradas visando viabilizar uma avaliação comparativa das três condições metalúrgicas e seus respectivos comportamentos estruturais sob diferentes morfologias de dano, conforme identificado na Figura 58.

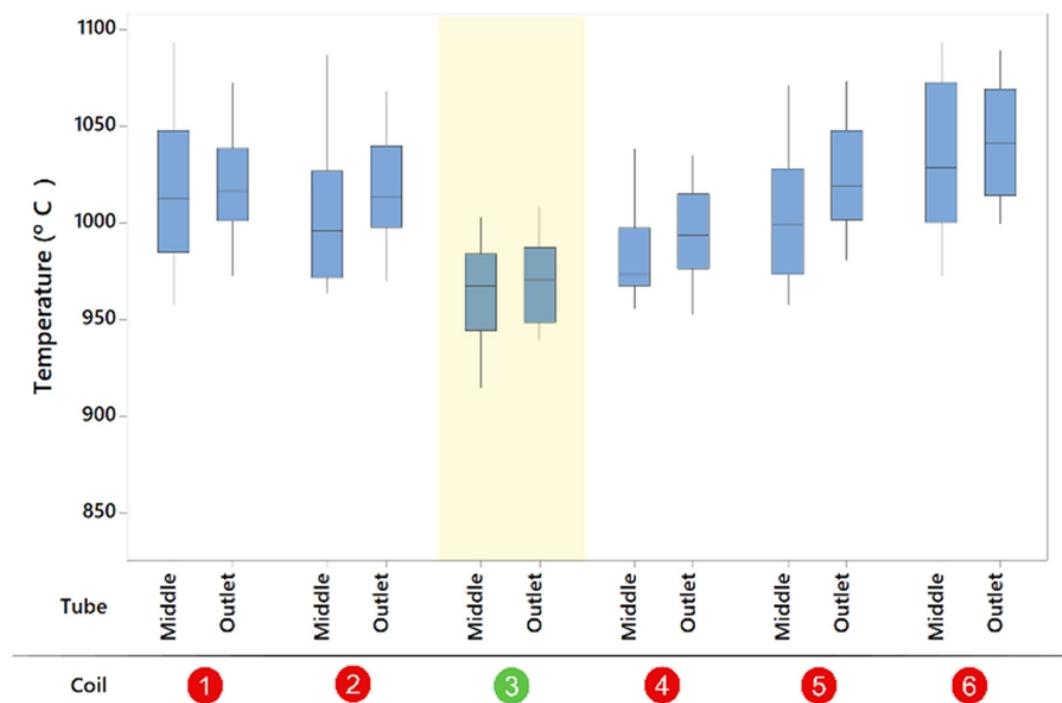


Figura 57 – Resultado da medição de temperatura de metal realizada no ultimo ciclo operacional

Fonte: Autoria própria



Figura 58 – Detalhes das três amostras removidas para análise de falhas.

4.1.4 ANÁLISE MICROESTRUTURAL COM MICROSCOPIA ÓTICA

A Figura 57 mostra o material em condição nova, caracterizado por uma matriz γ e pela presença de carbonetos eutéticos primários. Em contraste, as Figuras 58-60 apresentam microestruturas envelhecidas em serviço, em que os carbonetos se coalesceram e formaram uma rede contínua de carbonetos secundários, típica de material HPNb com algum nível de carburização. Esse efeito da carburização na estrutura da liga HPNb, após exposição em um forno de pirólise, foi observado por vários autores (GUO, 2020; MCLOAD, 2015).

As micrografias das Figuras 59-62, particularmente nas regiões próximas às superfícies interna e externa das amostras, revelam a presença de alguns vazios de Fluência dispersos e áreas de oxidação ao longo dos contornos interdendríticos (indicados por setas vermelhas). Essa condição é consistente com o processo de degradação nessas regiões, especialmente nas amostras AM-7 e AM-8. A Figura 58(a) mostra a menor degradação na amostra AM-6, localizada próxima à superfície interna do tubo. Essa degradação torna-se mais evidente na amostra AM-7, como ilustrado na Figura 61(a) e atinge seu pico na amostra AM-8, como mostrado na Figura 62(a). Esses resultados são consistentes com as observações feitas por Guo et al.(2020) em seu estudo sobre danos metalúrgicos em tubos HPNb carburizados.

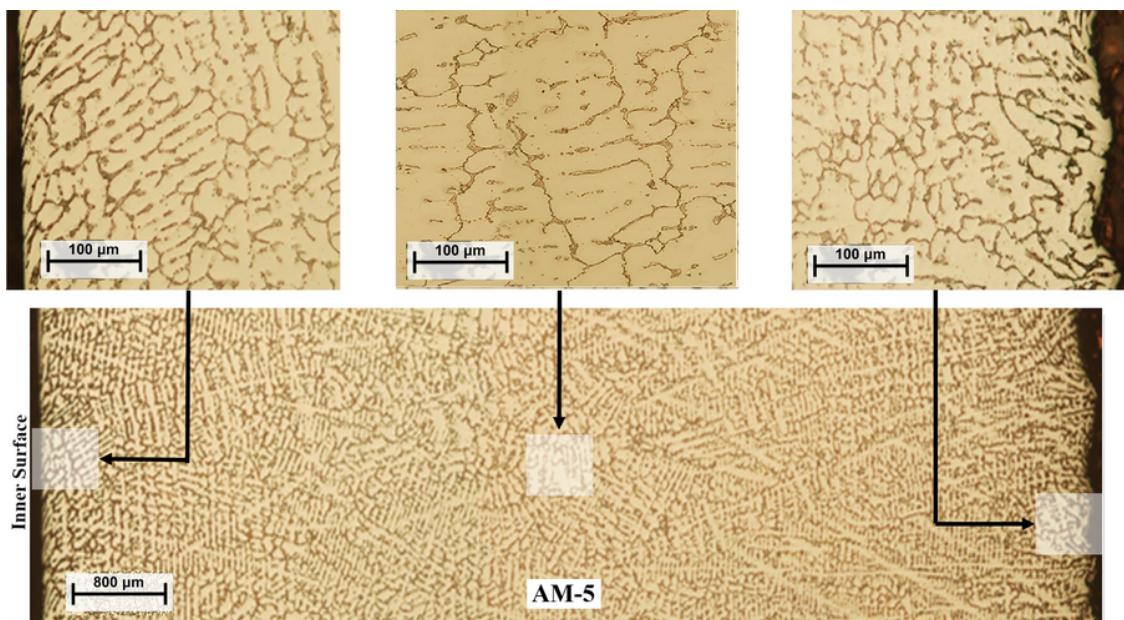


Figura 59 – Micrografia da seção transversal obtida por microscopia ótica na amostra AM-5 (Material Novo). (a) Próximo à superfície interna do tubo; (b) Na meia espessura do tubo. (c) Próximo à superfície interna do tubo.

Fonte: Autoria própria

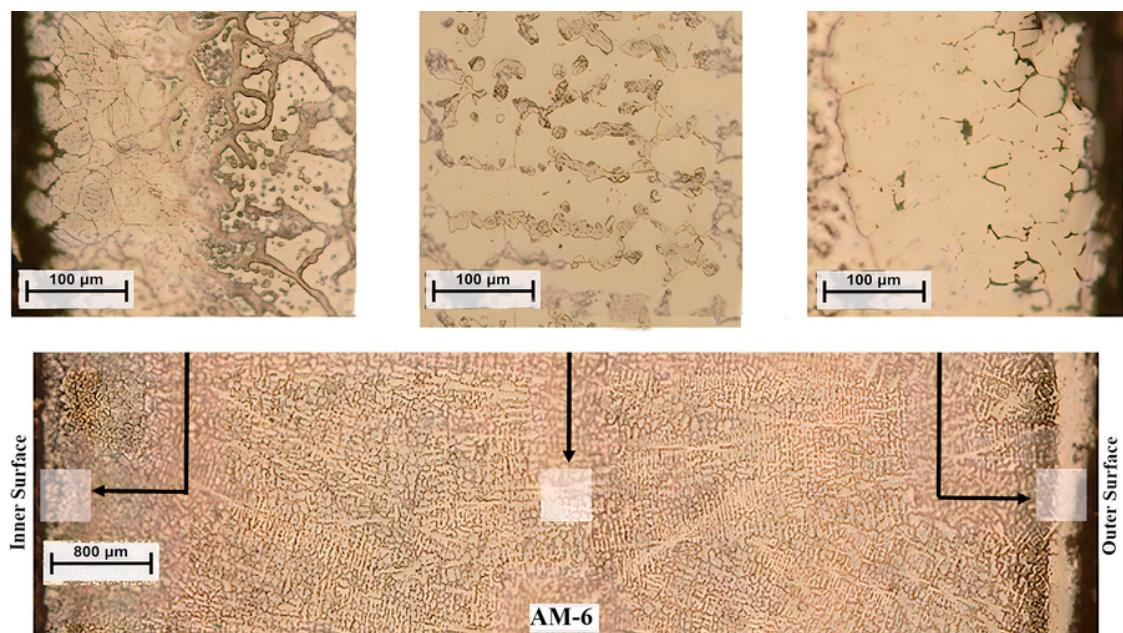


Figura 60 – Micrografia da seção transversal obtida por microscopia ótica na amostra AM-6(Serpentina 3). (a) Próximo à superfície interna do tubo; (b) Na meia espessura do tubo. (c) Próximo à superfície externa do tubo.

Fonte: Autoria própria

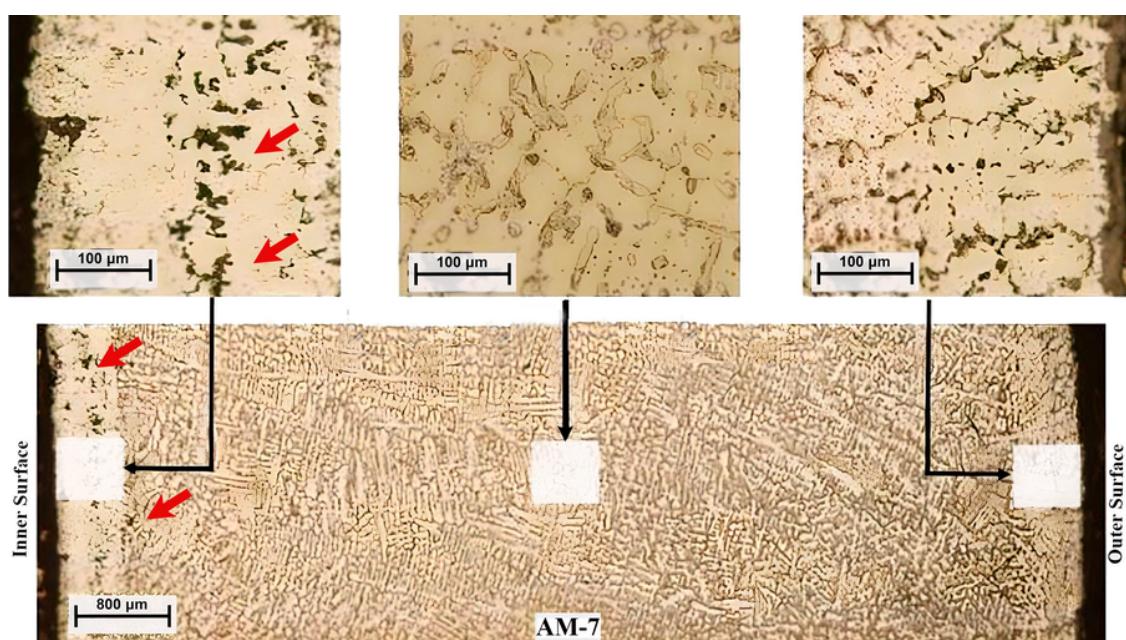


Figura 61 – Micrografia da seção transversal obtida por microscopia ótica na amostra AM-7 (Serpentina 3). (a) Próximo à superfície interna do tubo; (b) Na meia espessura do tubo. (c) Próximo à superfície interna do tubo.

Fonte: Autoria própria

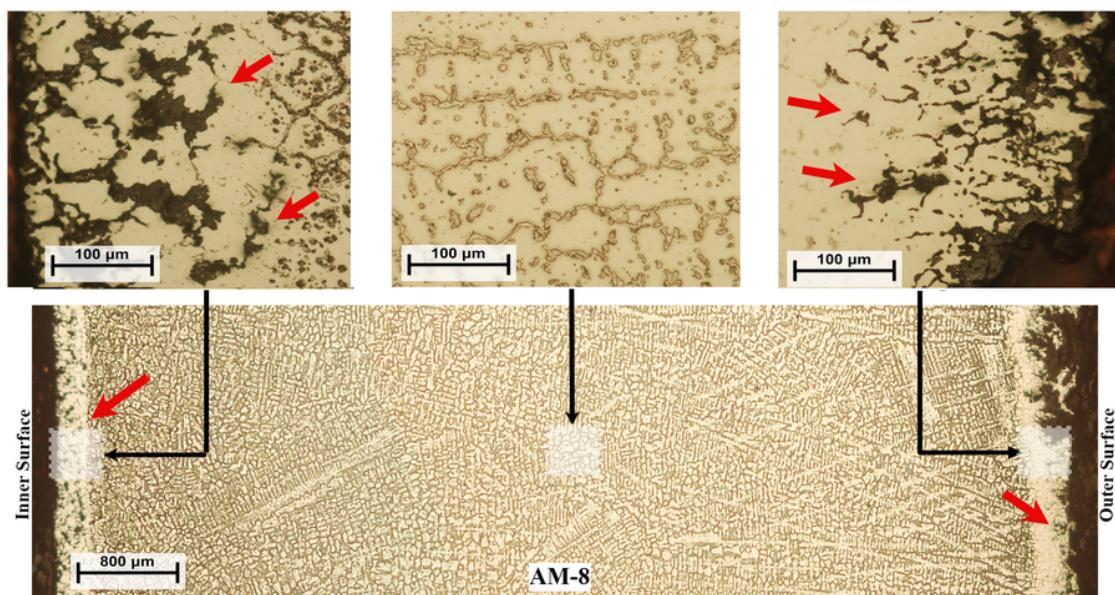


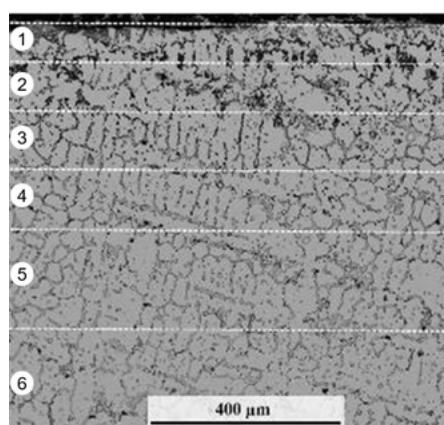
Figura 62 – Micrografia da seção transversal obtida por microscopia ótica na amostra AM-8 (Serpentina 5). (a) Próximo à superfície interna do tubo; (b) Na meia espessura do tubo. (c) Próximo à superfície interna do tubo.

Fonte: Autoria própria

4.1.5 ANÁLISE MICROESTRUTURAL COM MEV - EDS

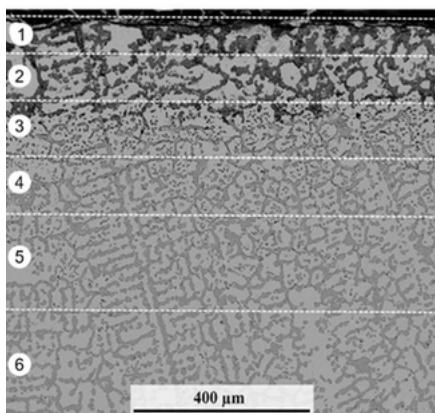
Para uma avaliação mais precisa da microestrutura, as amostras foram analisadas, utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS). Essa análise foi realizada tanto de forma abrangente, em uma determinada área, quanto de maneira específica, permitindo uma investigação detalhada da composição química nessas regiões.

Os resultados da análise de área são apresentados na sequência de imagens mostradas na Figura 63, oferecendo uma visão geral da distribuição dos elementos químicos na região avaliada das três amostras.



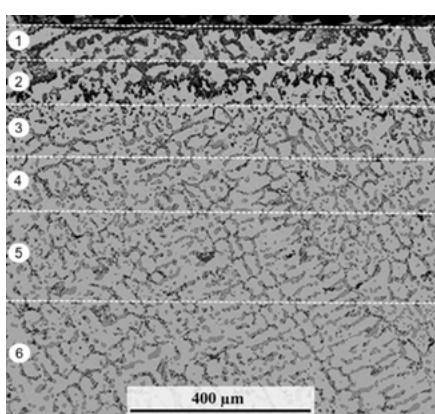
(a)

Region	Cr	Si	Ni	Nb	Mn	Fe
1	11.26	7.34	35.99	1.21	0.24	32.04
2	13.09	2.21	39.93	1.85	0.31	35.93
3	17.74	1.39	36.82	1.70	0.90	35.46
4	19.68	1.41	33.62	1.80	0.94	34.51
5	18.59	1.42	33.77	1.57	1.13	34.12
6	20.86	1.55	34.23	1.65	0.91	34.31



(b)

Region	Cr	Si	Ni	Nb	Mn	Fe
1	19.81	3.20	33.99	1.25	0.22	20.76
2	13.27	3.16	36.14	2.15	0.36	32.48
3	19.05	1.25	36.29	1.89	0.80	34.65
4	20.76	1.34	35.01	1.60	0.85	34.68
5	21.41	1.35	34.04	1.81	0.86	34.17
6	22.01	1.46	34.35	1.72	1.00	34.71



(c)

Region	Cr	Si	Ni	Nb	Mn	Fe
1	13.46	6.73	33.32	1.21	0.24	27.15
2	12.57	2.38	39.94	1.85	0.31	35.68
3	19.18	1.07	35.77	1.70	0.90	34.73
4	20.98	1.33	34.46	1.80	0.94	34.46
5	21.47	1.36	33.85	1.57	1.13	33.85
6	22.18	1.30	34.35	1.65	0.91	33.86

Figura 63 – Micrografias da seção transversal obtida em MEV com resultado da microanálise por EDS, realizada em cada uma das três amostras, em uma região distante 0,8 mm da superfície interna do tubo; (a) Amostra AM-6; (b) Amostra AM-7; (c) Amostra AM-8;

Fonte: Autoria própria

Essa análise revela a extensão e o padrão da degradação química ao longo da espessura próxima à superfície interna. Além disso, uma análise específica foi realizada por EDS, buscando identificar a variação na concentração de cromo solúvel na matriz austenítica do metal em quatro regiões próximas à superfície interna. Os resultados obtidos nessa análise são apresentados no gráfico da Figura. 64.

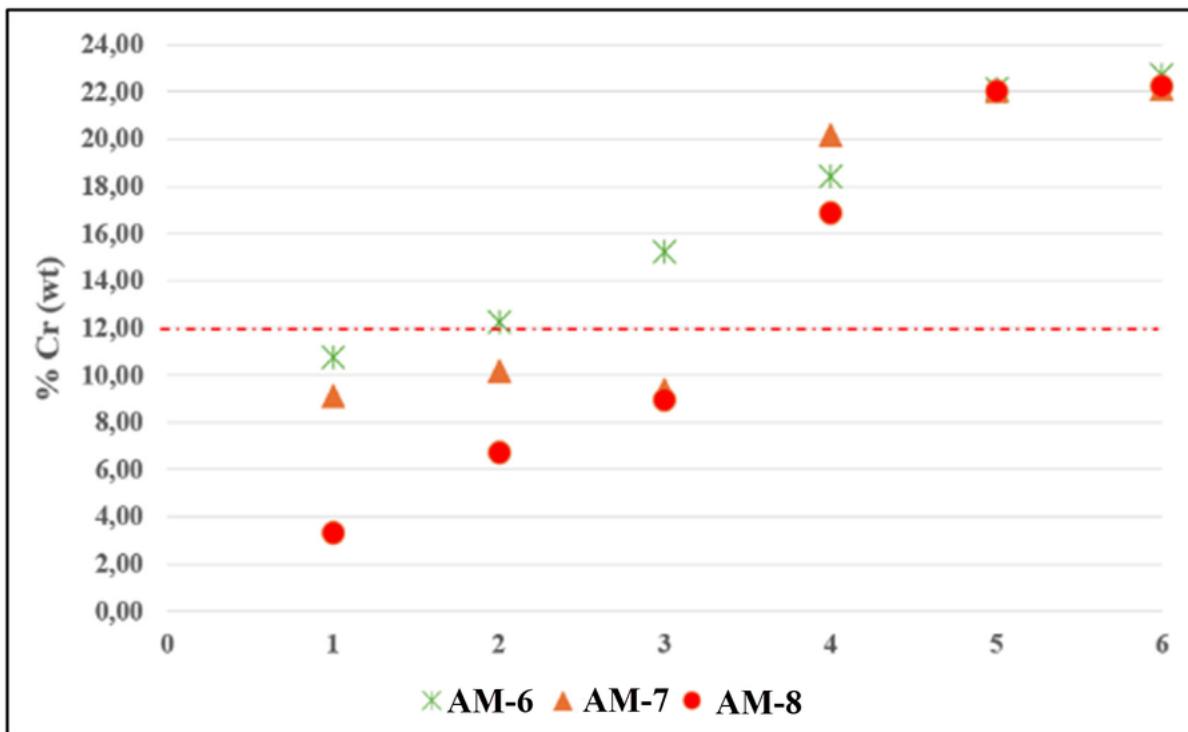


Figura 64 – Gráfico mostrando valores médios dos resultados obtidos por microanálise pontual de EDS, para o elemento Cr, realizada na matriz metálica de cada uma das três amostras nas seis regiões indicadas na Figura 42.

Fonte: Autoria própria

No gráfico apresentado na Figura 62, observa-se que o percentual de cromo em solução sólida, na matriz da amostra, está abaixo do limite necessário (12 -16% em peso), para a formação e repassivação contínua da camada de óxido de cromo, conforme mencionado na literatura (RAMANARAYANAN et al., 1998)

Essa observação é mais significativa nas amostras AM-7 e, principalmente, AM-8. O cromo insuficiente disponível na superfície compromete a capacidade de formar essa camada protetora, permitindo a penetração de átomos de carbono na estrutura metálica. Esse fenômeno induz a carburização do material e, provavelmente, facilitou a formação de coque catalítico, intensificando assim a taxa de carburização observada nessas amostras.

Os resultados apresentados, na Figura 64, mostram que, na amostra AM-5, o teor de Cr excede 12% em peso a uma distância aproximada de 1,0 mm da parede interna do tubo. No entanto, nas amostras AM-7 e AM-8, o teor de Cr só excede 12% em peso a uma distância aproximada de 2,0 mm da parede interna. Esse comportamento indica que, nas amostras AM-7 e AM-8, a formação da camada protetora à base de Cr encontra mais dificuldade pela menor quantidade de Cr disponível próximo à superfície interna do tubo. Esse comportamento também foi observado por McLeod et al. (2016), que analisaram amostras de uma liga HPNb submetidas a diferentes níveis de carburização, após exposição por quatro anos, em um forno de pirólise. Segundo os autores, a amostra com maior grau

de carburização apresentou maior crescimento de carbonetos M_7C_3 , resultando em um empobrecimento mais significativo de Cr em todo o volume da liga.

A sequência de imagens, mostrada na Figura. 65, ilustra os resultados da análise tipo mapeamento por EDS do elemento químico Cromo, realizada na seção transversal de uma região até 400 μm da superfície interna do tubo. Essa análise revela que, nas amostras AM-7 e AM-8, ao contrário da amostra AM-6, não houve formação contínua da camada de óxido de Cromo na superfície interna do tubo nessa região.

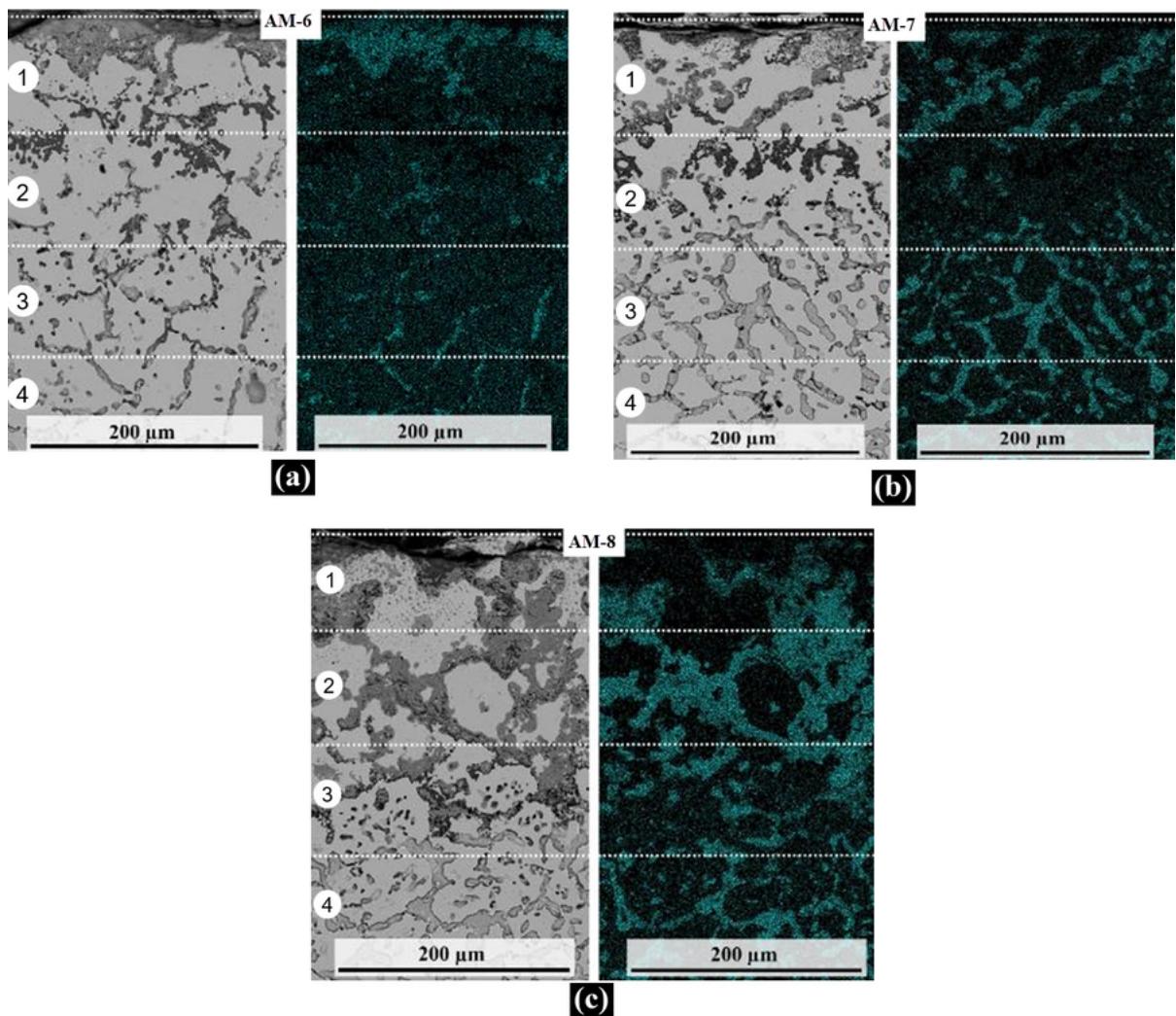


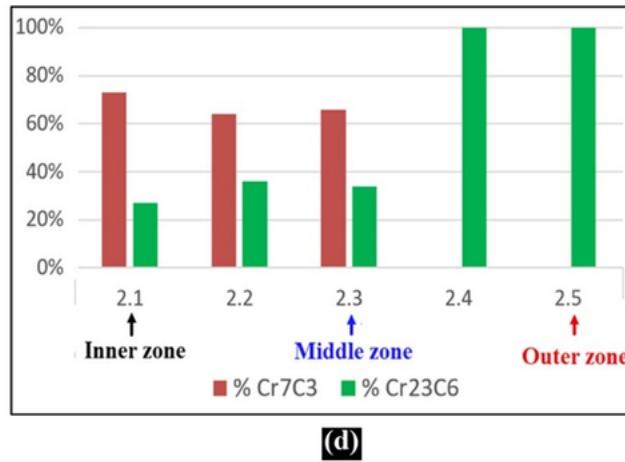
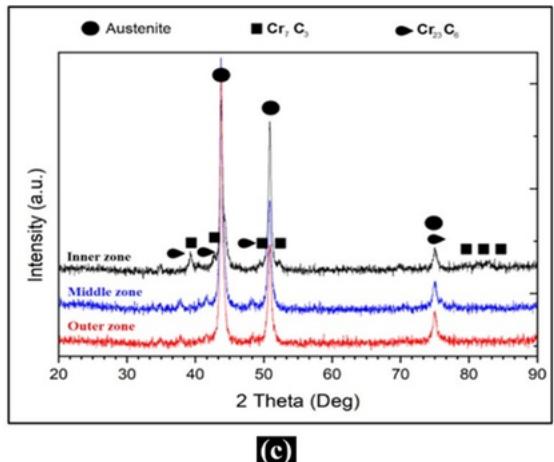
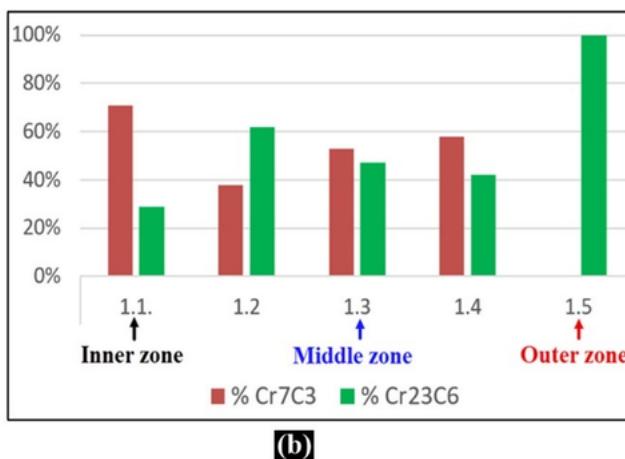
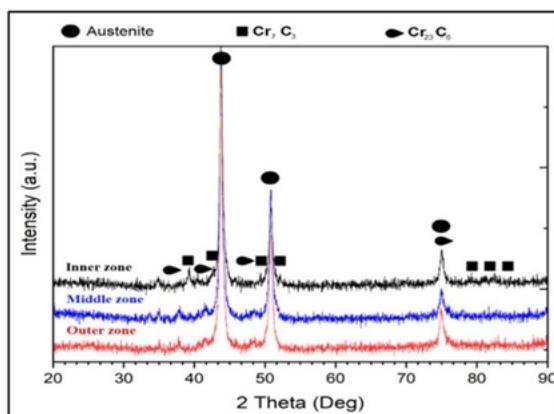
Figura 65 – Microanálise obtida por mapeamento de EDS para o elemento Cr, realizado na região da seção transversal, a partir da superfície interna do tubo até 0,4 mm; (a) Amostra AM-6; (b) Amostra AM-7; (c) Amostra AM-8.

Fonte: Autoria própria

4.1.6 IDENTIFICAÇÃO DE FASES COM DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (XRD)

A Figura 66 apresenta os difratogramas de Raios-X e os percentuais de carbonetos Cr_7C_3 e Cr_{23}C_6 obtidos, ao longo da espessura das amostras AM-6, AM-7 e AM-8, a partir da superfície interna do tubo. Esses difratogramas mostram a presença dos carbonetos

$M_{23}C_6$ e M_7C_3 , além de austenita. Como discutido na introdução, espera-se que carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ tipicamente se formem em ligas HPNb, em temperaturas acima de 700 °C, com M_7C_3 ocorrendo em pequenas quantidades. Carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ se formam primeiro e, como o teor de carbono dessa liga é limitado a 0,5%, a formação do carboneto M_7C_3 é minimizada (SANTANA et al., 2024). No entanto, em operação, com a ocorrência de carburização, os carbonetos $M_{23}C_6$ se convertem em M_7C_3 à medida que a atividade local de carbono aumenta (GRABKE, 1987; RAMANARAYANAN et al., 1988).



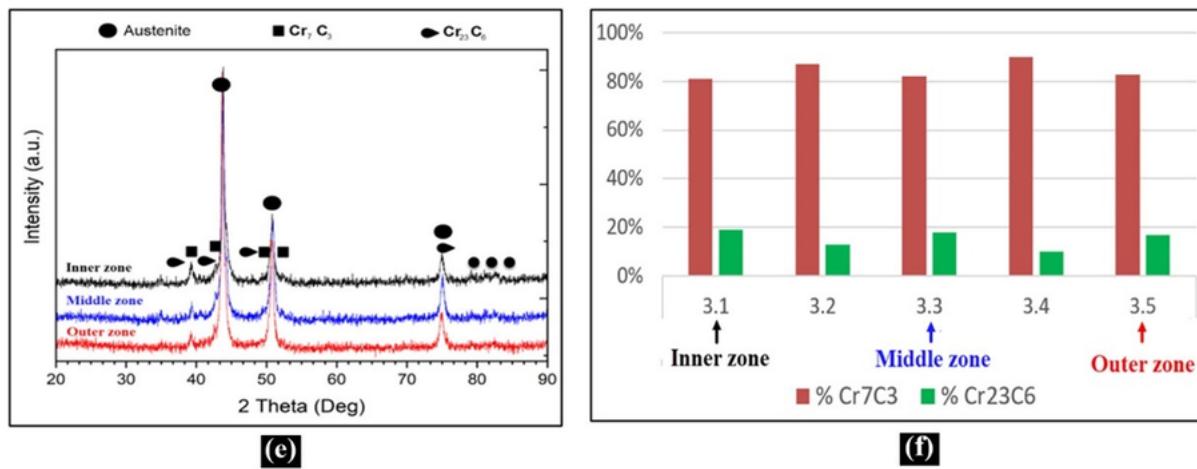


Figura 66 – Padrões de difração de Raios-X e quantidade de carbonetos de CrC e CrC obtidos, ao longo da espessura das três amostras; Figuras 66(a) e (b) Obtidos na amostra AM-6; Figuras 66(c) e (d) Obtidos na amostra AM-6; Figuras 66(e) e (f) Obtidos na amostra AM-8.

Fonte: Autoria própria

Na Figura 66, observa-se que todas as amostras apresentam uma maior quantidade de carbonetos Cr_7C_3 próximos à superfície interna dos tubos. No entanto, na amostra AM-8, esse carboneto é encontrado, em maiores quantidades, ao longo de toda a espessura da amostra. Esse resultado é consistente com o maior nível de carburização observado nessa amostra.

Em relação à presença dos carbonetos M_{23}C_6 e M_7C_3 , observa-se, na Figura 84, que, nas amostras AM-6 e AM-7, a transformação de M_{23}C_6 para M_7C_3 está relacionada à difusão de carbono no metal. Na amostra AM-6, submetida a um nível mais baixo de carburização, essa transformação ocorre a uma distância aproximada de 1,5 mm da superfície interna, enquanto, na amostra AM-7, pelo maior nível de carburização. Essa distância alcança aproximadamente 2,3 mm da superfície interna. McLeod et al.(2016) também observaram a ocorrência da transformação de M_{23}C_6 para M_7C_3 , ao longo da espessura de amostras carburizadas de uma liga HPNb, indicando que essa transformação ocorre, conforme o nível de carburização, ao qual a amostra foi submetida.

Na amostra AM-8, o nível de carburização foi suficientemente alto para apresentar apenas a presença de Cr_7C_3 em toda a espessura da amostra. Numa análise conjunta nas Figuras 60, 63a, 64, 65a, 66a e 66b, foi percebido que a amostra AM-6 apresenta uma menor quantidade de carbonetos Cr_7C_3 e um maior teor de Cr na matriz em comparação com as outras amostras avaliadas. Esse resultado é consistente com McLeod et al.(2016), que constataram que, em regiões ao longo da espessura do tubo, em que Cr_{23}C_6 predomina, há uma maior quantidade de Cr em solução sólida. Essa observação indica que a quantidade de carboneto Cr_7C_3 depende da quantidade de Cr em solução sólida e, principalmente, da quantidade de carbono presente, conforme o nível de carburização do metal.

4.1.7 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CARBONO AO LONGO DA ESPESSURA DAS AMOSTRAS

A Figura 67 mostra o teor de carbono ao longo da espessura das amostras AM-6, AM-7 e AM-8. Essa figura indica que todas as amostras apresentam um aumento no teor de carbono em distâncias de 0,5 mm a 1,0 mm da superfície interna do tubo, indicando que todas passaram por carburização nessa região, embora em níveis diferentes. Como a amostra AM-8 está 100% carburizada e possui um valor de 1% como o menor teor de carbono, adotamos esse valor como referência para definir o percentual de espessura carburizada em cada amostra.

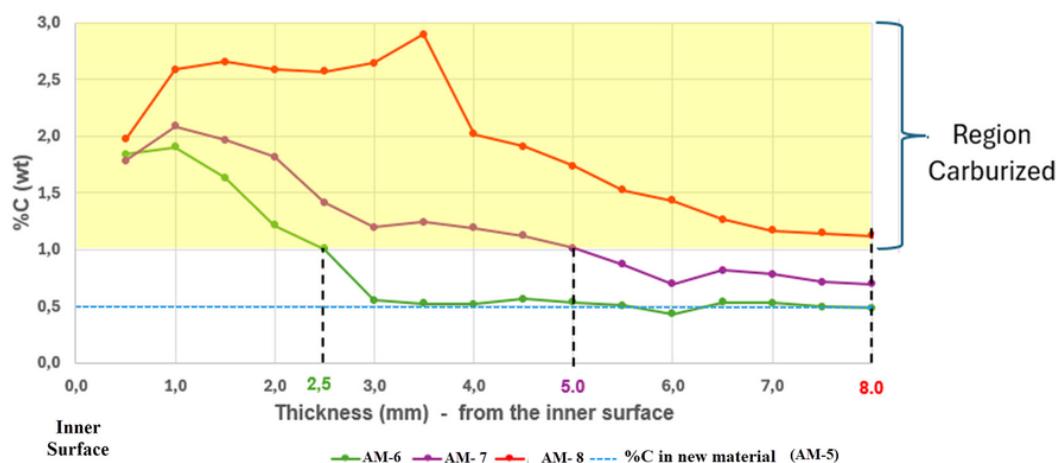


Figura 67 – Gráfico mostrando ao percentual de carbono ao longo da espessura, das três amostras, a partir da superfície interna do tubo.

Fonte: Autoria própria

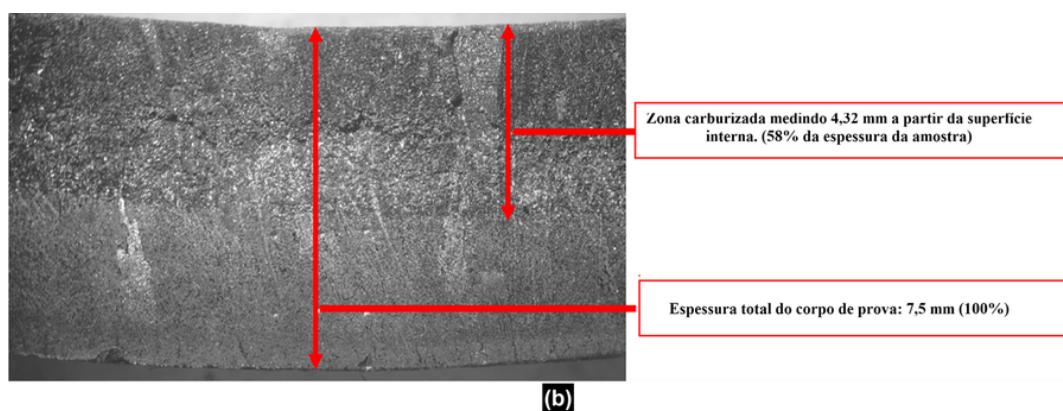
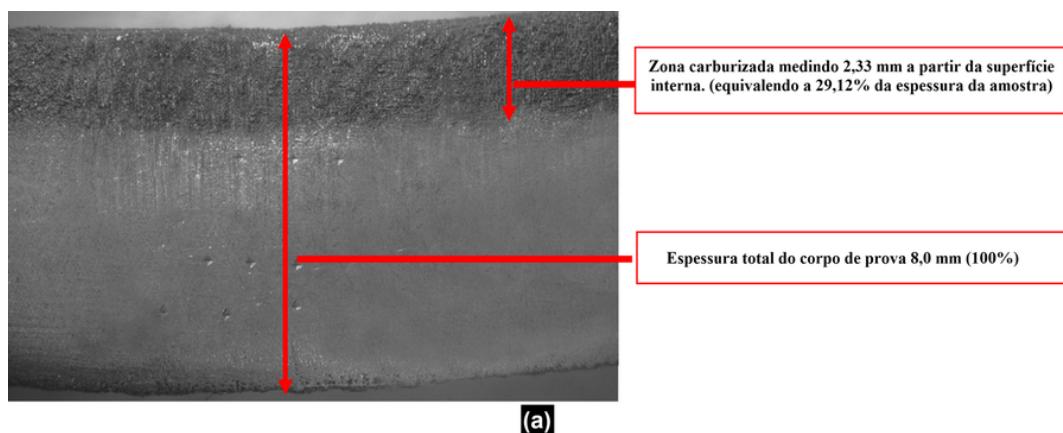
A Tabela 17 lista o percentual de espessura na região das amostras que estão carburizadas e o teor máximo de carbono identificado. Esses resultados mostram que a amostra AM-6 (tubo sem danos) tem 31,2% de sua espessura carburizada e um teor de carbono menor em comparação com as outras amostras. A amostra AM-7 (tubo com deformação plástica localizada) está 62,5% carburizada. Finalmente, a amostra AM-8 (tubo rompido) está completamente carburizada, sendo consistente com que essa amostra apresenta um teor de carbono mais alto em relação às outras amostras.

Tabela 17 – Espessura das amostras que se apresentam carburizadas e o valor máximo do teor de carbono presente nessa camada.

Amostras	Espessura Carburizada mm (%)	Carbono Máximo (%)
AM-6	2,5 (31,2%)	1,90
AM-7	5,0 (62,5%)	2,09
AM-8	8,0 (100%)	2,92

4.1.8 MACROGRÁFICA PARA AVALIAR ESPESSURA CARBURIZADA - MÉTODO NACE TM 498

A avaliação da seção transversal da amostra AM-6, após o teste NACE TM 498, revelou, por meio de exame macroscópico, utilizando um estereo-microscópio com ampliação de 25x, a presença de uma região de cor escura, característica de danos por carburização, em uma zona que se estende por 2,33 mm da superfície interna, correspondendo a 29,12% da espessura da amostra, como mostrado na Figura 68a.



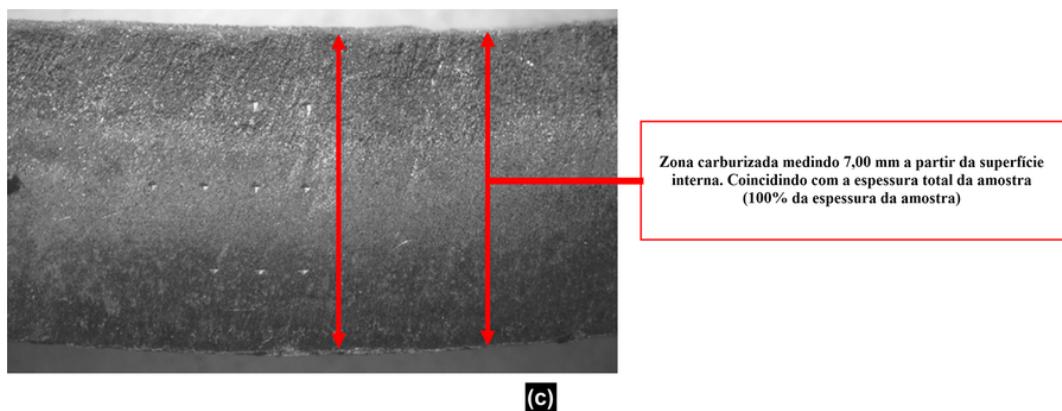


Figura 68 – Macrografia mostrando as secções transversais das três amostras, ensaiadas pelo método TM 498, evidenciando o grau de carburação de cada amostra; (a) Amostra AM-6; (b) Amostra AM-7; (c) AM-8.

Fonte: Autoria própria

A amostra AM-7 apresentou uma zona carburizada de 4,32 mm (50%), conforme mostrado na Figura 68b. Por outro lado, a amostra AM-8 apresentou 100% de espessura carburizada (7,00 mm), conforme mostrado na Figura 68c. Esses resultados foram consistentes com os níveis crescentes de danos por carburação nas amostras e alinhados com a avaliação de difração de raios-X (XRD) e a análise de carbono descritas anteriormente.

4.1.9 AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES MECÂNICAS POR ENSAIO DE DUREZA

O gráfico, na Figura 69, apresenta o Mapa de Calor de Dureza, ao Longo da Espessura da Amostra, mostrando os resultados do ensaio de dureza. Ele revela que a amostra AM-5, correspondente ao material novo, exibe dureza relativamente constante ao longo de toda a espessura. Em contraste, as amostras AM-6, AM-7 e AM-8 mostram um aumento progressivo na dureza, nas regiões mais próximas à superfície interna dos tubos (SI), à medida que o nível de carburação aumenta.

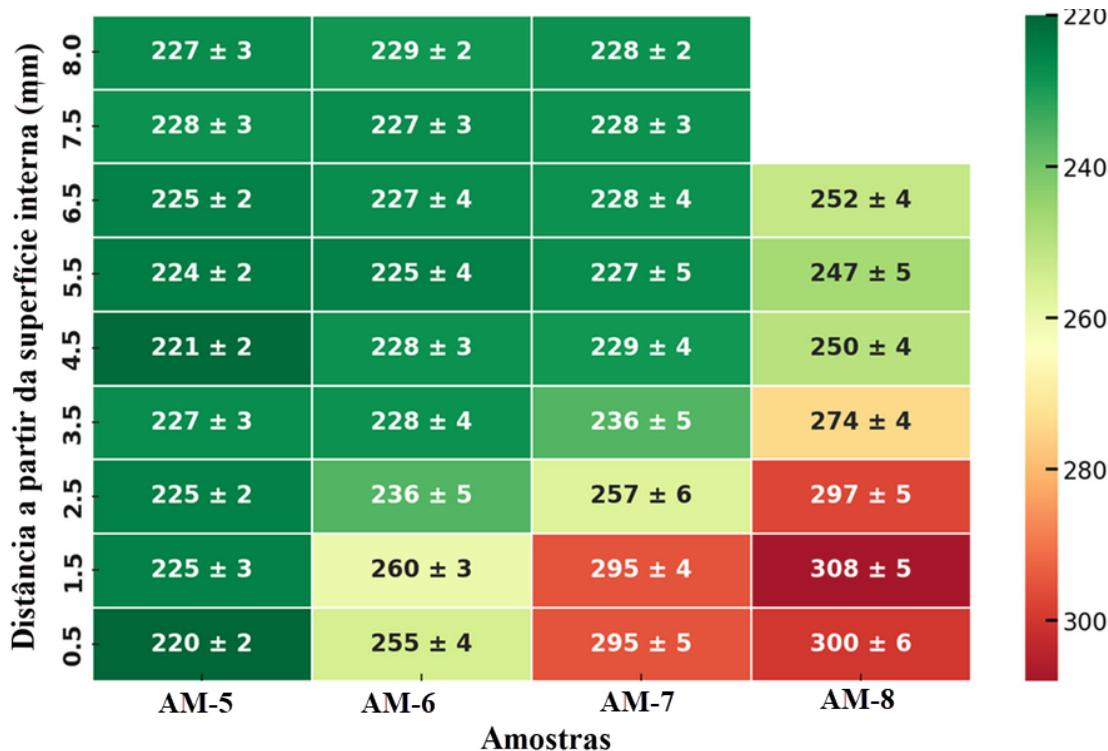


Figura 69 – Mapa de calor mostrando a distribuição média dos valores do ensaio de dureza, obtidos ao longo da espessura das amostras com diferentes níveis de carburização (AM-5, AM-6, AM-7, AM-8). Os valores apresentados representam a dureza média (HV-10), em cada ponto e o erro é mostrado como desvio-padrão para cada condição ensaiada.

Fonte: Autoria própria

Esses resultados estão em total concordância com outras análises de caracterização, como macrografia, micrografia e análise de carbono, descritas ao longo deste artigo, que demonstram a transformação dos carbonetos $M_{23}C_6$ em M_7C_3 . Esse comportamento também foi observado por McLeod et al.(2016) em estudos anteriores.

Nas amostras AM-6 e AM-7, submetidas a diferentes níveis de carburização, os picos de dureza ocorrem, em distâncias variadas da superfície interna, sendo 1,5 mm para a AM-6 e 2,3 mm para a AM-7. Na amostra AM-8, que passou por um processo de carburização mais intenso, a alta dureza é predominante, ao longo de toda a espessura, refletindo o grau avançado de carburização nessa amostra.

4.1.10 AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES MECÂNICAS POR ENSAIO TRAÇÃO EM DIFERENTES TEMPERATURAS

Figura 70 apresenta as curvas tensão–deformação obtidas à temperatura ambiente (27 °C) e em altas temperaturas (800 °C e 1000 °C), para corpos de prova de tubos no estado novo (AM-5) e para as amostras carburizadas AM-6, AM-7 e AM-8.

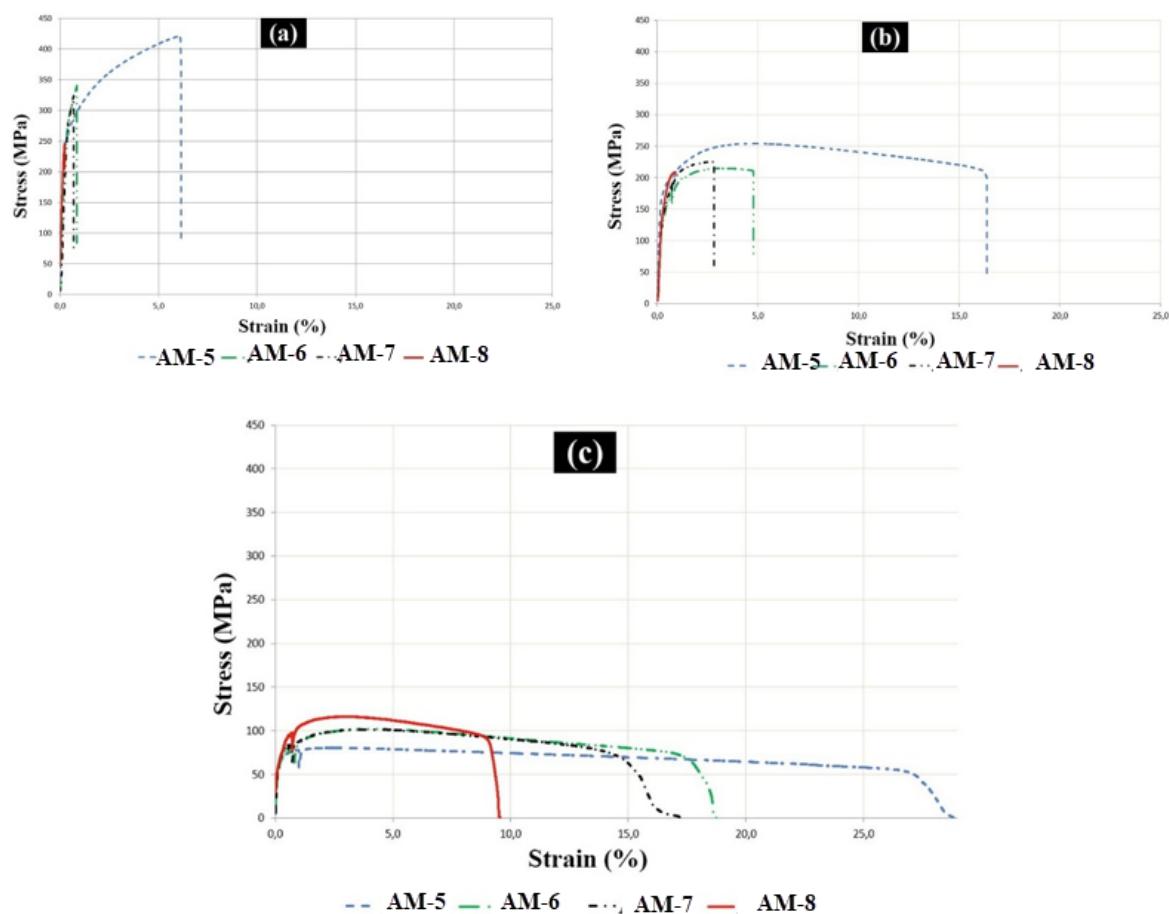


Figura 70 – Curvas mostrando os valores médios obtidos nos ensaios de tração a quente, com três corpos de prova para cada condição. (a) Teste realizado em temperatura ambiente, 27 °C; (b) Teste realizado a 800°C; (c) Teste realizado a 1000°C.

Fonte: Autoria própria

Os valores médios, para resistência à tração e alongamento, obtidos a partir dessas curvas estão listados na Tabela 18. O erro dos testes foi calculado, com base no desvio-padrão do grupo de três testes realizados para cada condição.

Tabela 18 – Resumo dos resultados obtidos nos ensaios de tração a quente, realizados em diferentes temperaturas, calculados a partir dos gráficos mostrados na Figura 68.

Amostras	27(°C)	27(°C)	800(°C)	800(°C)	1000(°C)	1000(°C)
	α LRT (MPa)	EI (%)	α LRT (MPa)	EI (%)	α LRT (MPa)	EI (%)

	27(°C)	27(°C)	800(°C)	800(°C)	1000(°C)	1000(°C)
AM-6	345 ± 7,1	1,0 ± 0,1	224 ± 6,9	5,0 ± 0,3	104 ± 3,6	17 ± 1,5
AM-7	330 ± 4,5	1,0 ± 0,1	229 ± 3,3	4,0 ± 0,8	104 ± 2,4	17 ± 0,7
AM-8	235 ± 5,7	0,2 ± 0,1	213 ± 4,1	1,0 ± 0,1	114 ± 1,6	11 ± 1,0
AM-5 (Novo)	425 ± 5,4	4,0 ± 0,1	272 ± 7,8	15,0 ± 1,4	82 ± 4,8	27 ± 1,4

Tabela 19 apresenta os índices que indicam a redução no alongamento à tração das amostras de tubos expostas ao ambiente carburante, em comparação com a amostra de referência (AM-5). Observa-se que a exposição ao ambiente carburante diminui o alongamento à tração (ductilidade) em todas as temperaturas analisadas (ambiente, 800 °C e 1000 °C).

Tabela 19 – Comparação de Indicadores da ductilidade relativa entre amostras ensaiadas, em diferentes temperaturas, cálculo obtido, a partir dos das mostrados na Tabela 20, utilizando a amostra AM-5 como parâmetro de referência.

Temperatura (°C)	AM-5	AM-6	AM-7	AM-8
Ambiente (27)	1	5	6	18
800	1	3	4	10
1000	1	1,6	1,6	2,5

Especificamente para a temperatura de 1000 °C, há um aumento na resistência à tração dos materiais analisados, exceto para o tubo AM-8. Em temperaturas mais baixas (ambiente e 800 °C), a resistência à tração dos tubos diminui significativamente, indicando que, nessas condições, a degradação estrutural causada pela carburização influencia o resultado do teste.

Essa diferença quantitativa é evidenciada pelo índice de redução, que alcança um fator 18 vezes menor para o material AM-8, submetido a uma carburização mais intensa, em relação ao material novo. Esse resultado destaca a degradação significativa das propriedades de ductilidade em virtude do processo de carburização. Os resultados obtidos nos ensaios de tração estão consistentes com os relatados na literatura (GUO et al., 2020; ROY, 2015), que mostram que a carburização da liga HPNb, após exposição em um forno de pirólise, diminui a resistência mecânica da liga à temperatura ambiente (GUO et al., 2020;; DU et al. 2023; ROY, 2015), mas aumenta sua resistência a 900 °C. Segundo Guo et al.(2020), esse comportamento é atribuído a mudanças na morfologia dos carbonetos primários e secundários causadas pela carburização, levando a um aumento da resistência à tração a 900 °C. No entanto, a redução na tenacidade compromete esse desempenho à temperatura ambiente. Esse efeito está intimamente relacionado à quantidade de carbonetos Cr₇C₃, que apresentam comportamento mais frágil.

Permanece incerto, entretanto como a influência da carburização varia com a temperatura. É possível que o efeito da carburização, na diminuição da resistência à tração à

temperatura ambiente e a 800 °C, esteja relacionado a tensões residuais entre as regiões carburizadas e não carburizadas nos tubos, principalmente por mudanças na morfologia dos carbonetos causadas pela carburização. Além disso, como discutido nos itens 2.8, 2.9 e 2.10, tensões térmicas causadas pela formação de uma camada de coque, na superfície dos tubos, geram tensões circunferenciais, agravando esse cenário.

A 1000 °C, o efeito de carbonetos primários mais grosseiros, nos contornos de grão e carbonetos secundários em blocos, torna-se predominante, dificultando o movimento de discordâncias e resultando em um aumento na resistência à tração. Como observado nas Figuras 59–62, a carburização promove a coalescência dos carbonetos primários e a formação de uma rede contínua de carbonetos secundários. A presença desses carbonetos frágeis, em grandes quantidades e dimensões relativamente grandes, provavelmente causa a redução do alongamento à tração das amostras carburizadas em comparação com a amostra AM-5.

Também é possível que a redução, no alongamento à tração, esteja relacionada às tensões térmicas causadas pela formação da camada de coque nas amostras carburizadas. Em relação às amostras carburizadas, os resultados obtidos indicam que o alongamento à tração está diretamente relacionado ao nível de carburização das amostras. Observa-se uma maior degradação dessas propriedades com o aumento do nível de carburização. A amostra AM-8, submetida a uma carburização mais intensa (Figura 70c), apresenta menor ductilidade, nas temperaturas analisadas, o que pode estar relacionado à maior presença de carbonetos Cr_7C_3 em grandes dimensões nessa amostra, como observado nas Figuras 59–62.

Às temperaturas de 27 °C e 800 °C, a amostra AM-8 apresenta uma menor resistência à tração, indicando uma diminuição da resistência mecânica com o aumento do nível de carburização. No entanto, a 1000 °C, a resistência à tração da amostra AM-8 é maior que a das outras amostras, sugerindo que o efeito da carburização na resistência à tração da liga depende da temperatura.

Utilizando a área sob as curvas obtidas nos ensaios de tração, foi calculado um índice qualitativo de tenacidade relativa dos materiais testados em relação ao material novo. Os resultados dessa comparação são apresentados na Tabela 20.

Tabela 20 – Comparação de Indicadores da tenacidade relativa às amostras ensaiadas em diferentes temperaturas, cálculo obtido, a partir dos das mostrados na Tabela 20, utilizando a amostra AM5 como parâmetro de referência.

Temperatura (°C)	AM-5	AM-6	AM-7	AM-8
------------------	------	------	------	------

Temperatura (°C)	AM-5	AM-6	AM-7	AM-8
Ambiente (27)	1	11	14	55
800	1	4	7	27
1000	1	1,2	1,4	1,9

É importante destacar que os ensaios de tração foram realizados a uma baixa taxa de deformação, portanto a tenacidade obtida, a partir desses testes, será válida apenas nessas condições. A Tabela 20 mostrou que a tenacidade relativa dos materiais diminui significativamente com o aumento do nível de carburização. Observa-se que, à temperatura ambiente (27 °C), o índice de tenacidade do material AM-8 é 55 vezes menor que o do material novo. Esse padrão de redução de tenacidade é repetido nas temperaturas de 800 °C e 1000 °C, destacando o impacto negativo da carburização na capacidade de absorção de energia dos materiais testados.

4.1.11 FRACTOGRAFIA DA SEÇÃO FRATURADA DO CORPO DE PROVA OBTIDOS NOS ENSAIOS DE TRAÇÃO

A Figura 71 apresenta os aspectos do relevo da superfície de fratura dos corpos de prova dos ensaios de tração realizados à temperatura ambiente, observados em um microscópio eletrônico de varredura, revelando facetas de clivagem em todas às três amostras. No entanto, às amostras AM-7 e, especialmente, AM-8 mostram a presença de trincas secundárias, indicando maior fragilização, condição consistente com os níveis crescentes de carburização nessas amostras.

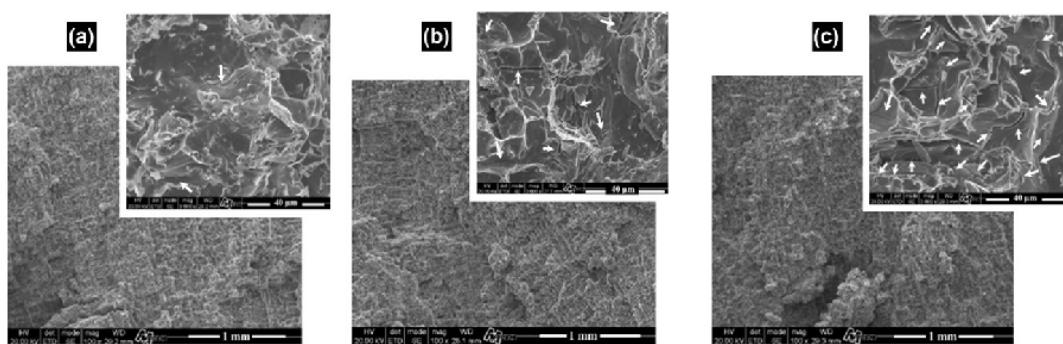


Figura 71 – Registro das Fractografia realizados nas secções transversais, na região da fratura de cada amostra obtida, nos ensaios de tração, realizados em temperatura ambiente. (a) AM-6 (b) AM-7 (C) AM-8. As setas em branco indicam as trincas secundárias existentes.

Fonte: Autoria própria

4.1.12 AVALIAÇÃO DOS COEFICIENTES DE EXPANSÃO TÉRMICA PELA ANÁLISE DILATOMÉTRICA

A análise dilatométrica foi realizada em corpos de prova obtidos da região metálica e do coque. As amostras AM-5 e AM-8 correspondem, respectivamente, à região metálica do tubo no estado novo e ao tubo totalmente carburizado. As amostras C-03 e C-04 correspondem, respectivamente, ao coque.

Os resultados da análise dilatométrica, mostrados na Figura 72 e na Tabela 21, revelam diferenças significativas nos coeficientes de expansão térmica entre os materiais estudados. Observou-se que o coeficiente de expansão da amostra (AM-5) é ligeiramente maior que o do material carburizado (AM-8) e consideravelmente maior em comparação ao coque depositado dentro do tubo (C-03 e C-04).

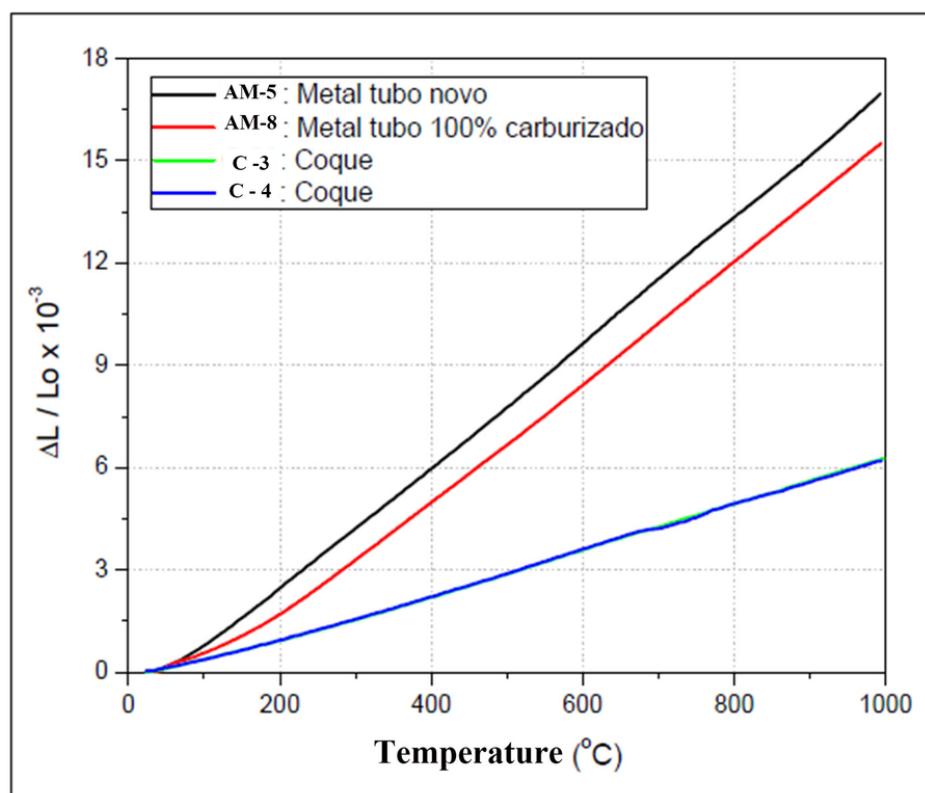


Figura 72 – Gráfico mostrando a variação dilatométrica obtida no ensaio.

Fonte: Autoria própria

Tabela 21 – Resultado dos coeficientes de expansão térmica (α) entre 25 °C e 1000 °C, obtidos nos ensaios de dilatometria.

Amostra	α 25-1000 (°C ⁻¹)
---------	--------------------------------------

Amostra	α 25-1000 ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)
AM-5/ Metal Tubo Novo	$17,5 \times 10^{-6}$
AM-8: Metal Tubo 100% Carburizado	$16,1 \times 10^{-6}$
C-03: Coque	$6,4 \times 10^{-6}$
C0-4: Coque	$6,4 \times 10^{-6}$

4.1.13 ANÁLISE DE TENSÕES POR ELEMENTOS FINITOS

Quando os tubos são submetidos a uma variação de temperatura, tensões térmicas ocorrem por contração ou expansão não uniforme ao longo da espessura do tubo. Com a presença da camada de coque na superfície interna do tubo, as tensões térmicas aumentam, uma vez que o coeficiente de expansão térmica do coque é diferente do metal.

Para avaliar o efeito da variação de temperatura no tubo contendo a camada de coque, os valores de tensão foram determinados na amostra AM-8, submetida a diferentes variações de temperatura. A amostra AM-8 foi escolhida, ao apresentar o maior nível de carburização e, consequentemente, uma camada de coque mais espessa, resultando em níveis de tensão mais elevados.

Na Tabela 22, estão listados os resultados de deformação e tensões efetivas obtidos, por meio da análise de tensões, utilizando o Método dos Elementos Finitos, considerando as dimensões da amostra AM-8 e uma redução de temperatura a partir de 1100 °C.

Tabela 22 – Resultado dos valores obtidos na análise de tensões pelo método dos elementos finitos (Cenário: Tensões geradas pela restrição causada pelo coque).

Redução de Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Deformação no Modo Elástico (mm/mm)	Tensão - Modo Elástico (MPa)
100	$8,4 \times 10^{-4}$	96
150	$1,3 \times 10^{-3}$	150
200	$1,7 \times 10^{-3}$	210
500	$4,0 \times 10^{-3}$	580
1000	$9,0 \times 10^{-5}$	1300

Adicionalmente, a Figura 73 apresenta uma sequência de imagens que ilustra o resultado gráfico da análise de tensões. Essas imagens demonstram visualmente a distribuição das tensões, ao longo do tubo, oferecendo uma representação clara de como as tensões variam em resposta às mudanças estruturais e térmicas no material.

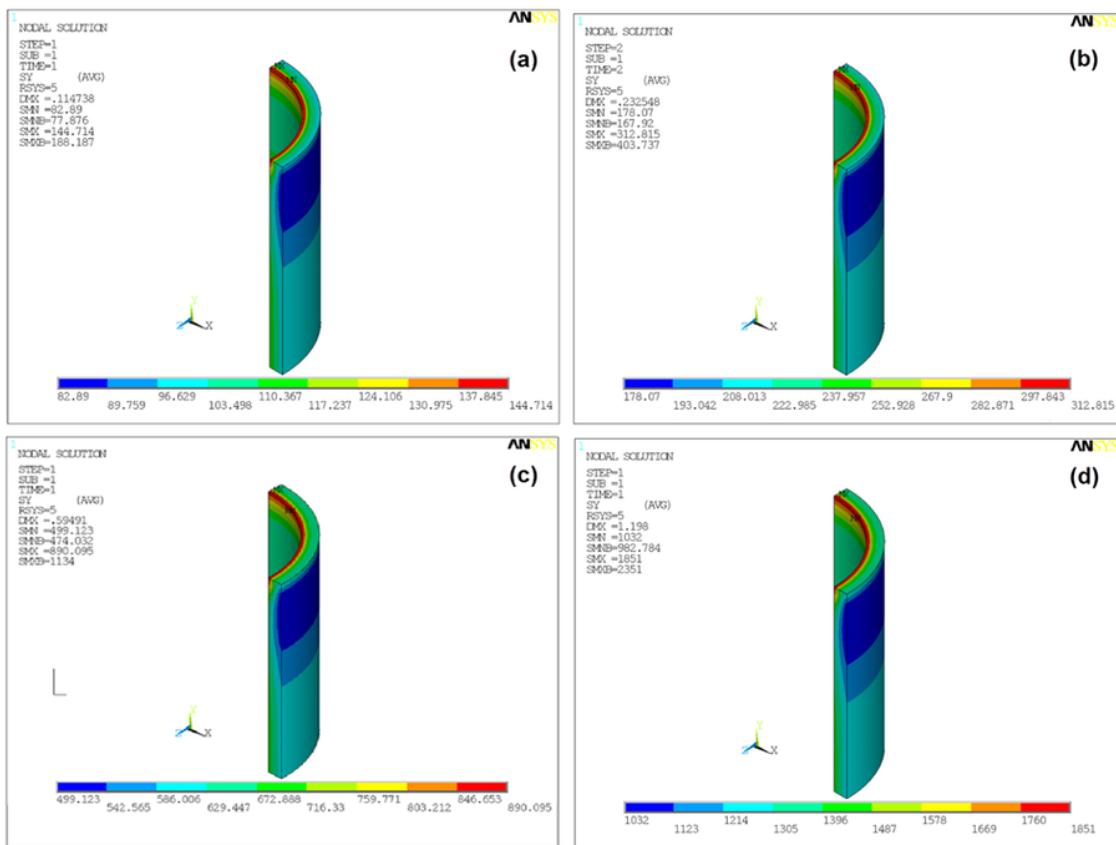


Figura 73 – Tensões equivalentes, obtidas por análise de Elementos Finitos. (a) cenário considerando resfriamento de 1100 °C até 1000 °C. (b) cenário considerando resfriamento de 1100 °C até 900 °C. (c) cenário considerando resfriamento de 1100 °C a 600 °C (d) cenário considerando resfriamento de 1100 °C até 100 °C.

Fonte: Autoria própria

As tensões térmicas, mostradas na Tabela 23, foram obtidas, segundo a Equação 2.3 (item 2.10), calculadas em função do coeficiente de expansão térmica.

Tabela 23 – Resultado dos valores obtidos e cálculo pela Equação (2.3) (Cenário: Tensões térmicas geradas pela restrição causada pelo coque).

Redução de Temperatura (°C)	Deformação no Modo Elástico (mm/mm)	Tensão - Modo Elástico (MPa)
100	$1,1 \times 10^{-3}$	100

Redução de Temperatura (°C)	Deformação no Modo Elástico (mm/mm)	Tensão - Modo Elástico (MPa)
150	$1,7 \times 10^{-3}$	158
200	$2,2 \times 10^{-3}$	233
500	$5,6 \times 10^{-3}$	722
1000	$1,1 \times 10^{-2}$	1887

A expansão térmica, o módulo de elasticidade e a variação de temperatura foram considerados nos cálculos. Por outro lado, os valores apresentados na Tabela 10 foram obtidos por simulação utilizando o Método dos Elementos Finitos. A proximidade entre os valores de tensões térmicas, apresentados nas Tabelas 23 e 24, sugere uma boa aproximação e confirma a coerência da análise realizada, reforçando a precisão do modelo de simulação adotado.

Ao comparar os dados obtidos da análise de tensões (Tabelas 22 e 23) com os resultados médios dos ensaios de tração (Tabela 18), surgem implicações importantes sobre o comportamento estrutural do tubo em diferentes condições térmicas. Os resultados indicam que, para uma variação de temperatura superior a 500 °C, as tensões induzidas podem exceder o limite de resistência do material, levando a um possível colapso do tubo, em razão da fratura frágil, mesmo quando o tubo está à temperatura ambiente.

Esses dados indicam que, para uma variação de temperatura inferior a 500 °C, mas superior a 200 °C, pode não ser suficiente, para causar uma ruptura imediata do material, mas pode contribuir para a degradação por danos acumulados por fluência ao longo do tempo.

Portanto, com base na análise por elementos finitos e nos outros resultados obtidos, é proposta uma sequência de eventos, para a ocorrência de danos por carburização, observados nos tubos das serpentinas analisadas no presente trabalho. Essa sequência está esquematizada na Figura 74.

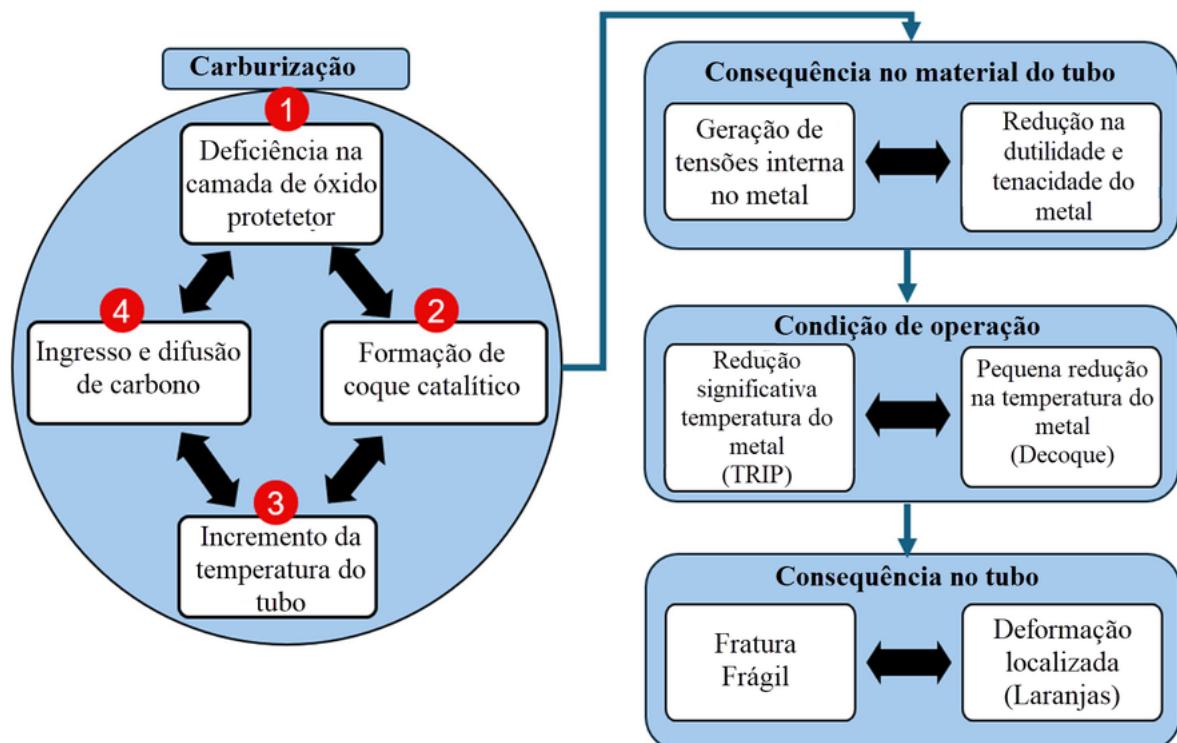


Figura 74 – Fluxograma indicando como ocorre o processo de danos nos tubos .

Fonte: Autoria própria

A pressão de falha de tubos, durante a operação, depende da combinação de cargas às quais o tubo está submetido, como pressão interna, momento de flexão e forças axiais, incluindo força axial de compressão e força axial de tração. A pressão de falha de um tubo submetido a essas cargas pode ser calculada teoricamente com alta precisão, por meio de uma equação baseada na teoria do critério de escoamento unificado (UYC) (SUM et al., 2024). A força axial é resultado da variação de temperatura à qual o tubo é submetido, correspondendo, portanto, às tensões térmicas.

No presente trabalho, a pressão interna máxima, à qual o tubo está submetido, é de 0,1 MPa. Portanto, considerando que essa pressão interna é significativamente inferior às tensões térmicas calculadas, para as diferentes variações de temperatura, é possível afirmar que a pressão interna não tem um efeito significativo na ruptura dos tubos analisados.

Um achado importante dos resultados obtidos neste estudo é que o efeito da carburização, nas propriedades mecânicas da liga HPNb e, consequentemente, na vida útil dessas ligas não está relacionado apenas às mudanças nas estruturas dos carbonetos, mas também à formação da camada de coque. Portanto, é importante, na operação do forno de pirólise, buscar mitigar as causas da formação de coque e, assim, reduzir seus efeitos nas tensões térmicas atuantes.

4.2 PARTE 2 - AVALIAÇÃO DO EFEITO DA ADIÇÃO DE Al, Ti e Zr NAS LIGAS HPNB

Esta seção explora os resultados obtidos na investigação da adição dos elementos alumínio, titânio e zircônio em uma liga austenítica à base de Ni-Cr-Nb. A pesquisa detalha os efeitos desses elementos na microestrutura, resistência à carburização e fluência. O manuscrito foi publicado na **Journal of Materials Research and Technology**, conforme indicado abaixo:

- Título original: *Evaluation of the effects of the addition of Al, Ti, and Zr on microstructure, carburization and creep resistance of the HPNb alloy*
- Publicação online: 13/03/2024
- Número de páginas: 11
- DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2024.02.234>

Parâmetros de indexação:

- CiteScore (2023): 20
- CiteScore Tracker (novembro 2024): 23,8
- Impact Factor: 6,2
- CiteScore Rank (Metals and Alloys): #4/176 (98th Percentile)

4.2.1 ESCOLHA DAS CONDIÇÕES DE TESTE

A definição dos parâmetros experimentais, bem como a seleção dos elementos de liga e das condições de ensaio, foi baseada em critérios técnicos alinhados às necessidades práticas da operação em ambientes severos. Esses critérios foram estabelecidos visando proporcionar contribuições relevantes tanto para o entendimento dos mecanismos de degradação quanto para a otimização de ligas metálicas empregadas em serpentinas de radiação de fornos de pirólise. Dois aspectos principais nortearam o desenvolvimento deste estudo.

O primeiro aspecto foi a seleção dos elementos de liga: alumínio (Al), alumínio e titânio (Al + Ti) e alumínio e zircônio (Al + Zr). A adição conjunta desses elementos às ligas Ni-Cr-Nb representa uma abordagem inovadora, com poucas referências disponíveis na literatura. A escolha desses elementos foi fundamentada em suas propriedades químicas e metalúrgicas conhecidas, especialmente sua influência na resistência à carburização e à fluência. Entretanto, devido à escassez de dados experimentais sobre seu impacto em ligas Ni-Cr-Nb, foi necessário realizar ensaios complementares de tração a quente. Esses ensaios

foram essenciais para validar os parâmetros experimentais definidos e compreender como esses elementos influenciam o desempenho das ligas em condições de alta temperatura.

O segundo aspecto foi a definição das condições de ensaio, incluindo temperaturas, tensões aplicadas e tempos de exposição. As condições foram escolhidas para representar, de maneira acelerada, as condições reais de operação, permitindo a avaliação da interação entre os principais mecanismos de degradação. Além de embasamento teórico e dados fornecidos por projetistas e fabricantes, a análise foi complementada por ensaios de tração a quente conduzidos nas quatro ligas avaliadas. A aplicação da equação de Larson-Miller desempenhou um papel fundamental na determinação dos parâmetros de temperatura e tensão nos ensaios de fluência, assim como na definição da temperatura ideal para os testes de resistência à carburização.

4.2.2 CONDIÇÕES DE TESTE: TEMPERATURA E TENSÕES

O estabelecimento das condições experimentais seguiu práticas consolidadas na indústria, complementadas por ensaios específicos para as ligas avaliadas. Como critério principal, foi adotado um tempo de ruptura de 100 horas, um parâmetro amplamente utilizado por projetistas e fabricantes para validar ligas comerciais aplicadas em fornos de pirólise.

A Figura 75 apresenta os resultados dos ensaios de tração a quente realizados nas quatro ligas (AM-01, AM-02, AM-03 e AM-04) na condição TT-1, com temperaturas variando entre 950 °C e 1100 °C

TQ_N°	Amostr.	CP	Lc/ms	T[°C]	t/mm/m	t ₁₀₀ [s]	LRT [MF]	0,2 [M]	Ar (%)	R.A (%)	É	PLM	c ₀₀	LOG(LRT)	LOG(É)	LOG(t ₁₀₀)
956	AM-01	3040/01	30,00	950	20	4,30	196,19	155	30,8	46,9	1,111E-02	20,885	2,293	1,954242509	2,923	
960	AM-01	3040/03	30,07	1000	0,5	124	78,82	66,5	46,8	75,1	2,771E-04	23,598	1,897	3,557314674	1,463	
962	AM-01	3040/04	30,19	1050	0,5	138	64,32	56,6	56,0	68,4	2,760E-04	24,586	1,808	3,559044359	1,416	
964	AM-01	3040/05	30,09	1050	0,01	56,00	33,12	30,6	34,9	48,1	5,539E-06	26,714	1,520	5,256573438	0,192	
966	AM-01	3040/06	30,70	1100	0,5	64,00	24,84	23	30,7	43,2	2,714E-04	27,803	1,395	3,566319622	0,250	
943	AM-02	3040.A/01	29,38	950	20	4,46	189,30	154	13,0		1,135E-02	20,905	2,277	1,945173046	2,907	
945	AM-02	3040.A/02	30,00	1000	20	3,62	141,49	117	31,7		1,111E-02	21,644	2,151	1,954242509	2,998	
947	AM-02	3040.A/03	29,96	1000	0,5	138,0	68,11	58,5	36,9		2,781E-04	23,657	1,833	3,555723055	1,416	
949	AM-02	3040.A/04	30,16	1050	0,5	148,0	52,50	46,3	31,2		2,763E-04	24,626	1,720	3,558612583	1,386	
951	AM-02	3040.A/05	29,68	1050	0,01	63,50	25,38	23,6	26,4		5,615E-06	26,786	1,404	5,250615147	0,246	
953	AM-02	3040.A/06	30,26	1100	0,005	89,00	18,12	16,5	31,2		2,754E-06	28,000	1,258	5,56005017	0,393	
944	AM-03	3040.AL.T/01	30,01	950	20	3,58	187,47	156	35,9		1,111E-02	20,788	2,273	1,95438725	3,002	
946	AM-03	3040.AL.T/02	29,48	1000	20	3,54	139,36	118	28,6		1,131E-02	21,632	2,144	1,946648734	3,007	
948	AM-03	3040.AL.T/03	29,99	1000	0,5	133,0	67,75	61	38,4		2,779E-04	23,636	1,831	3,556157712	1,432	
950	AM-03	3040.AL.T/04	30,39	1050	0,5	168,0	53,96	48,1	32,1		2,742E-04	24,699	1,732	3,561911946	1,331	
952	AM-03	3040.AL.T/05	30,44	1050	0,01	55,00	32,41	31	19,8		5,475E-06	26,704	1,511	5,261595898	0,184	
954	AM-03	3040.AL.T/06	29,55	1100	0,005	67,00	20,84	20,5	22,0		2,820E-06	27,830	1,319	5,549738731	0,270	
955	AM-04	3040.AL.Zr/01	29,99	950	20	3,90	171,89	147	27,7	34,8	1,111E-02	20,834	2,235	1,95409772	2,965	
957	AM-04	3040.AL.Zr/02	30,50	1000	20	3,78	126,94	107	40,7	61,8	1,093E-02	21,668	2,104	1,951421094	2,979	
959	AM-04	3040.AL.Zr/03	30,05	1000	0,5	103	61,91	56	37,5	56,8	2,773E-04	23,495	1,792	3,557025722	1,543	
961	AM-04	3040.AL.Zr/04	30,14	1050	0,5	139	45,95	42	23,9	84,3	2,765E-04	24,590	1,662	3,558324494	1,413	
963	AM-04	3040.AL.Zr/05	30,82	1050	0,01	44,50	24,12	23	32,1	40,7	5,408E-06	26,582	1,382	5,266983885	0,092	
965	AM-04	3040.AL.Zr/06	29,77	1100	0,01	71,00	17,89	16,5	29,2	28,6	5,598E-06	27,865	1,253	5,251930085	0,295	

Figura 75 – Resultados obtidos nos ensaios de tração a quente das quatro ligas nas temperaturas

950°C, 1000°C e 1100°C.

Autoria própria

A Figura 76 ilustra a extrapolação desses resultados, representando o logaritmo da tensão em função do parâmetro de Larson-Miller (LMP), adotando C = 20. A partir das curvas ajustadas para cada material, foram obtidas equações representativas, permitindo

prever as tensões necessárias para provocar a ruptura em 100 horas nas temperaturas entre 950 °C e 1100 °C. Essas previsões foram fundamentais para validar as condições de ensaio e a adequação das ligas ao ambiente operacional.

COMPARAÇÃO DAS LIGAS - CONDIÇÃO TT-1

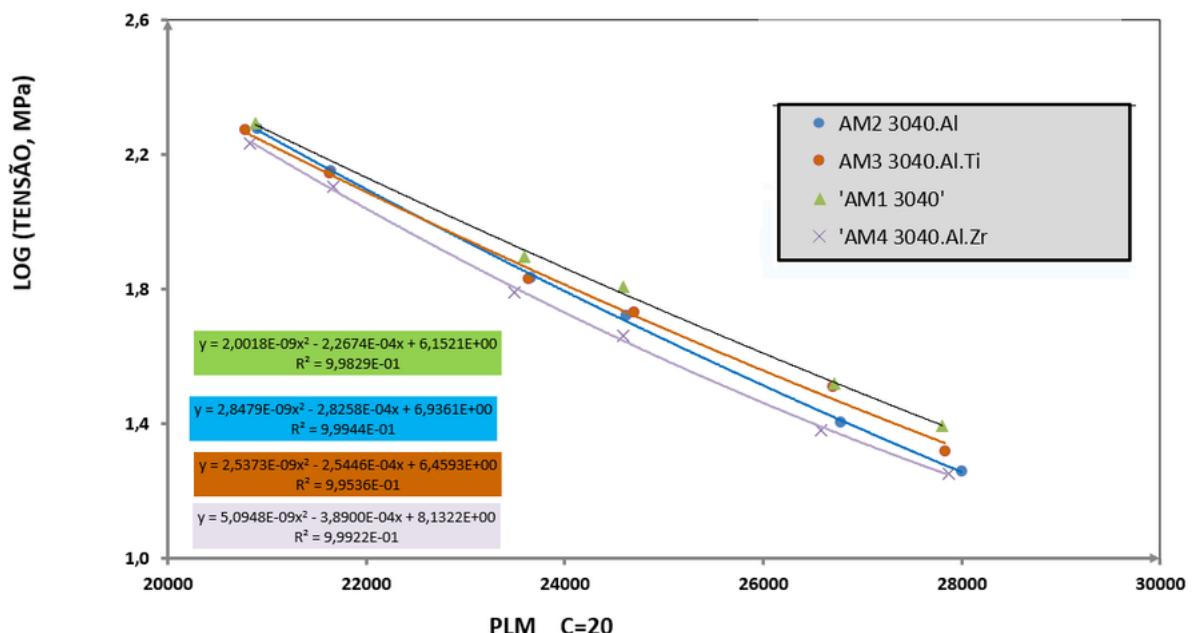


Figura 76 – Resultados obtidos nos ensaios de tração a quente plotados em função do Log (limite de resistência) x Parâmetro de Larson-Miller.

Fonte: Autoria própria

Com base nesses dados, os ensaios de fluência foram conduzidos a 1150 °C sob uma tensão constante de 17 MPa. Os resultados indicaram que, sob essas condições, os materiais entram no estágio secundário de fluência, permitindo uma análise detalhada do comportamento mecânico. Para os testes de resistência à carburização, também foi adotada a temperatura de 1150 °C, visando acelerar os mecanismos de difusão de carbono e maximizar a formação de camadas carburizadas.

A aplicação da equação de Larson-Miller e os critérios de equivalência entre os ensaios de tração a quente e fluência possibilitaram uma avaliação mais precisa dos mecanismos de dano, incluindo a interação entre fluência e carburização. Essa abordagem assegura que as condições experimentais selecionadas são representativas dos desafios enfrentados por serpentinas de radiação em serviço, fornecendo subsídios valiosos para o desenvolvimento de materiais mais resistentes e duráveis.

A combinação dos dados experimentais obtidos nos ensaios de tração a quente e fluência permitiu avaliar não apenas os mecanismos individuais de degradação, mas também a interação cooperativa entre carburização e fluência. Essa abordagem garante que os resultados deste estudo sejam diretamente aplicáveis a cenários industriais, contribuindo para a otimização de materiais e estratégias operacionais.

Os resultados dos ensaios e análises são apresentados em duas partes, organizadas com base nos dados experimentais e discussões desenvolvidas a partir de artigos científicos previamente publicados em revistas de alto impacto. Embora os artigos completos não possam ser anexados devido a restrições de direitos autorais, suas principais contribuições foram incorporadas e devidamente referenciadas ao longo deste trabalho.

4.2.3 MODELAGEM TERMODINÂMICA COM DIAGRAMAS DE FASE

A Figura 77 apresenta a modelagem termodinâmica das transformações de fases decorrentes da adição dos elementos Ni, Cr, Nb, Al, Ti e Zr realizada, visando prever e validar a precipitação de carbonetos. Os resultados confirmaram a presença dos carbonetos $M_{23}C_6$ e NbC nas quatro ligas analisadas. No entanto, a resolução da modelagem empregada não foi suficiente para identificar com precisão os efeitos das microadições de Ti e Zr, indicando a necessidade de análises experimentais complementares para esclarecer sua influência na microestrutura. Além disso, nas ligas enriquecidas com alumínio, foi observada a formação das fases intermetálicas NiAl e NiAl, conforme indicado nos diagramas de equilíbrio de fases apresentados na Figura 77. Essas fases desempenham um papel fundamental na estabilidade térmica e mecânica das ligas, podendo impactar significativamente suas propriedades em altas temperaturas.

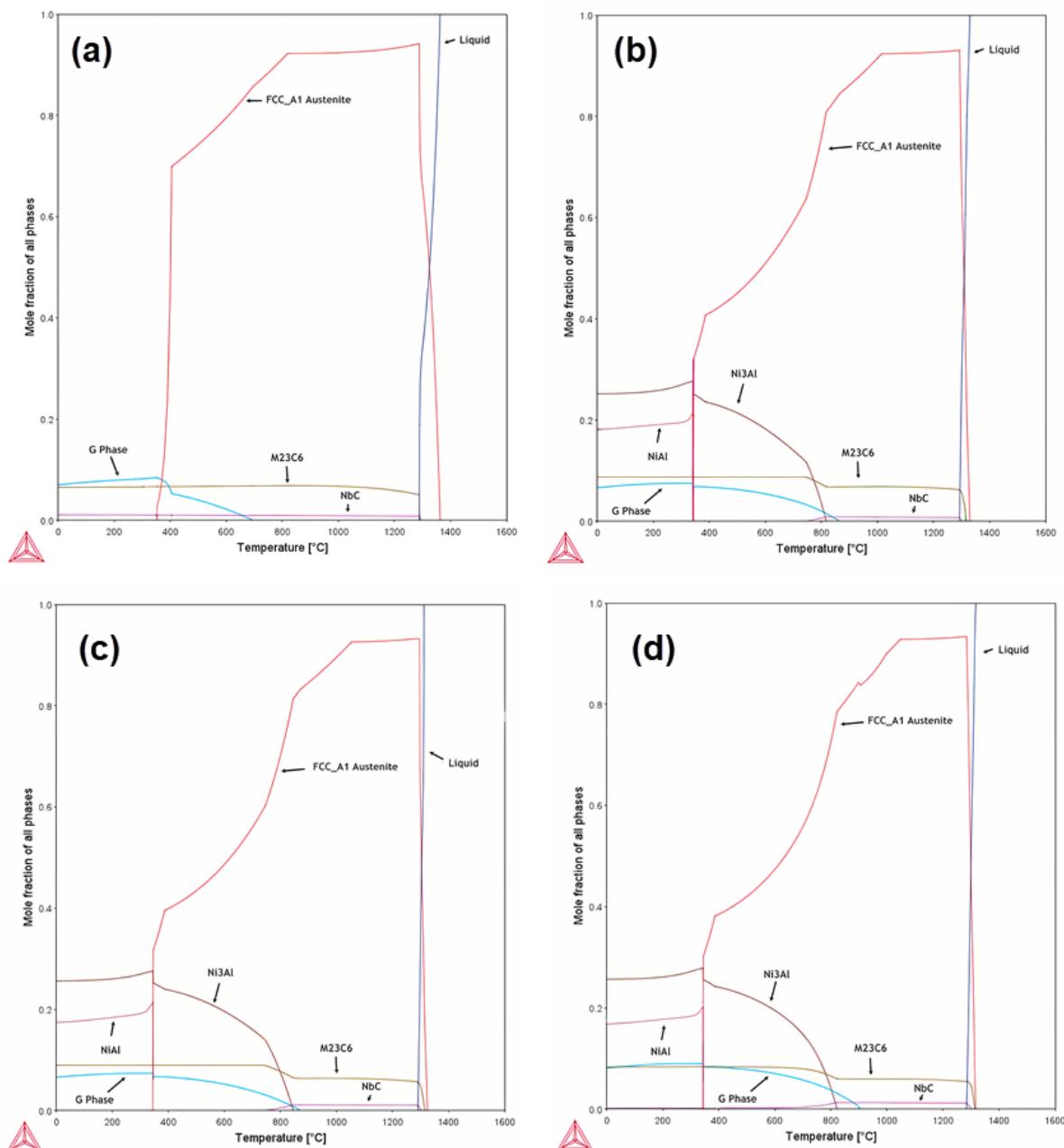


Figura 77 – Diagramas de fases gerados pela metodologia Calphad no software Thermo-Calc com base de dados TTNI8: (a) 30Cr40NiNb; (b)30Cr40NiNbAl; (c)30Cr40NiNbAlTi; e (d) 30Cr40NiNbAlZr.

Fonte: Autoria própria

4.2.4 CARACTERIZAÇÃO METALÚRGICA COM MICROSCOPIA ÓTICA

A Figura 78 apresenta micrografias ópticas típicas de ligas em sua condição “como fundida”. As imagens mostram precipitados alongados, característicos de carbonetos primários. A adição de alumínio (Al) promove maior fragmentação desses carbonetos primários, efeito que é particularmente evidente nas Figuras 78-b, 78-c e 78-d, todas contendo Al. Em

contraste, a liga com adição de zircônio (Zr) exibe uma distribuição uniforme de carbonetos interdendríticos entre as ligas contendo Al.

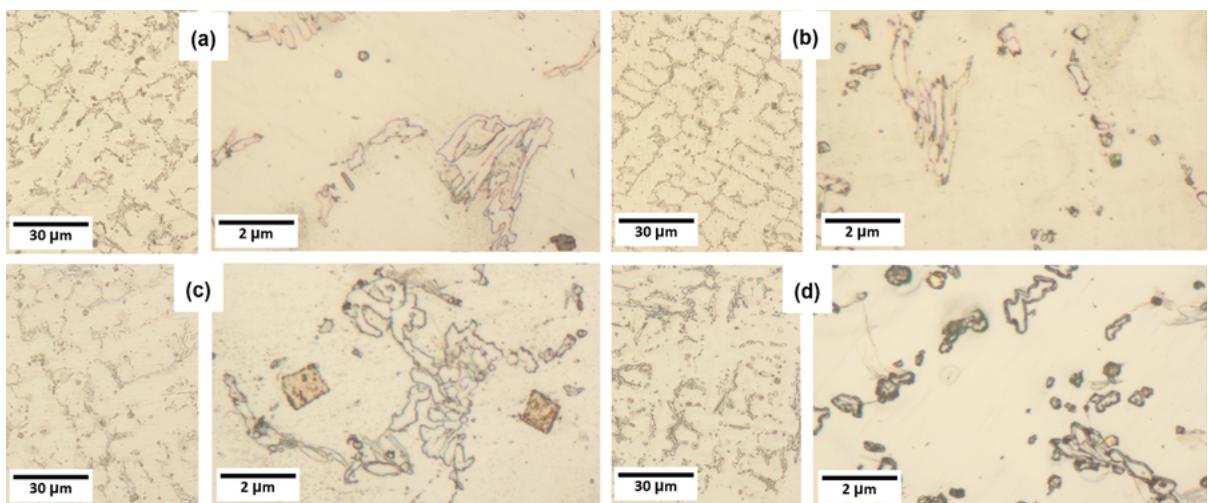


Figura 78 – Micrografias representativas de amostras na condição nova em baixa e alta ampliação: (a) 30Cr40NiNb; (b) 30Cr40NiNb3Al; (c) 30Cr40NiNb3Al02Ti; e (d) NiNb3Al02Zr.30Cr40

Fonte: Autoria própria

A Figura 79 mostra micrografias ópticas típicas obtidas em amostras na condição TT-1. Na liga sem alumínio, observam-se carbonetos tanto intradendríticos quanto interdendríticos. Já nas ligas contendo Al, os precipitados são predominantemente interdendríticos.

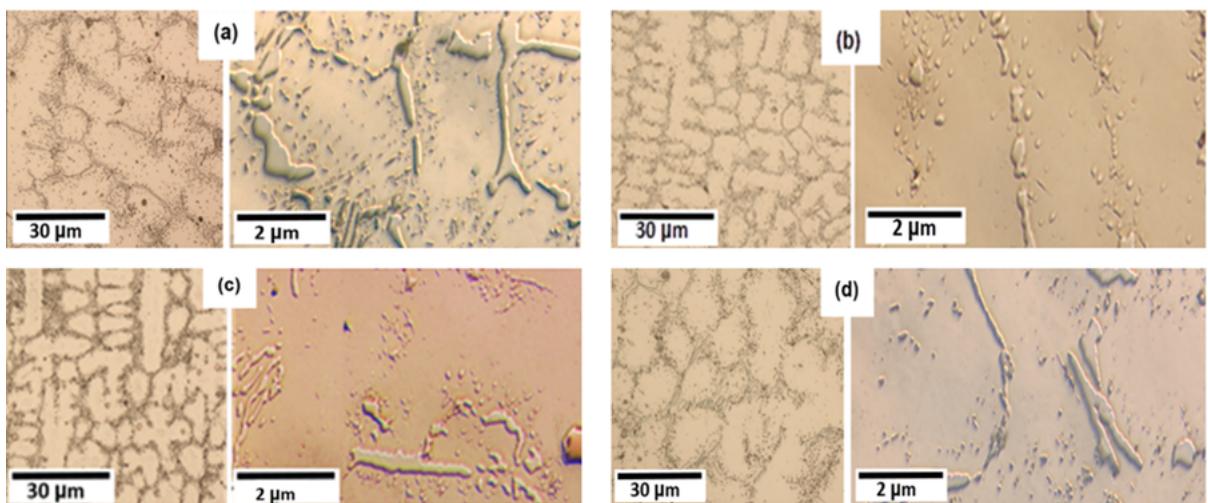


Figura 79 – Micrografias representativas de amostras de liga TT-1, apóis tratamento a 1000 °C, por 24 horas em baixa e alta ampliação: (a) 30Cr40NiNb; (b) 30Cr40NiNb3Al; (c) 0NiNb3Al02Ti; e (d) 30Cr40NiNb3Al02Zr.

Fonte: Autoria própria

Uma avaliação micrográfica qualitativa, realizada com o software *Image J* nas amostras em condição TT-1, revelou que a liga 30Cr40Ni (sem Al) apresenta carbonetos secundários, localizados principalmente próximos aos contornos de grão e nos núcleos dendríticos

(Figura 78-a). Em contrapartida, nas ligas contendo Al, a quantidade de carbonetos secundários é reduzida e sua localização está majoritariamente nos núcleos dendríticos, como ilustrado nas Figuras 80-b, 80-c e 80-d.

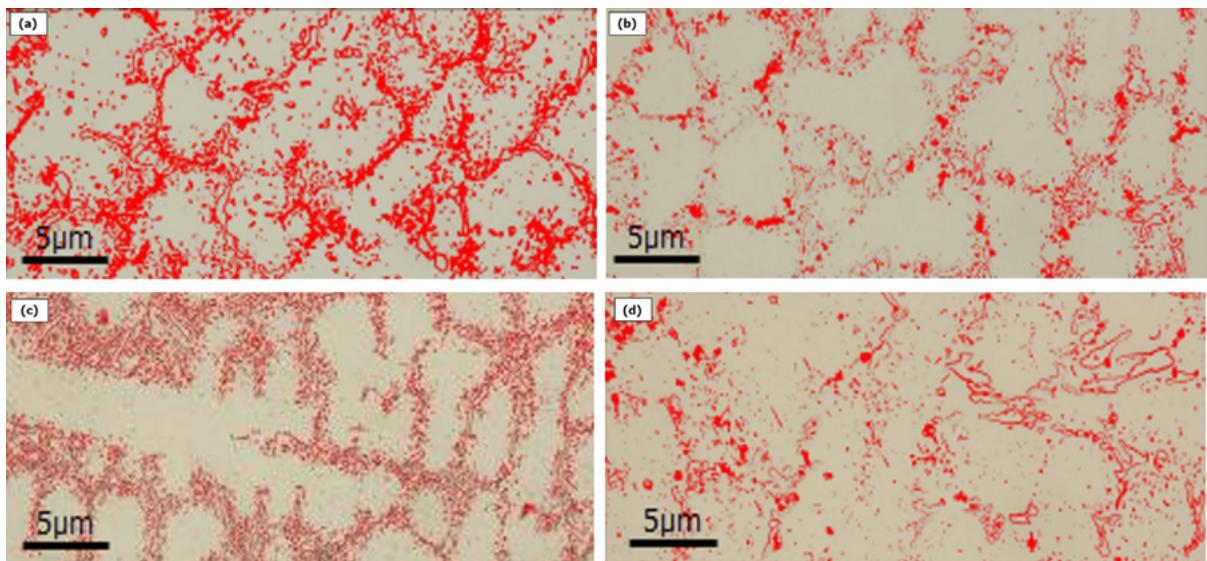


Figura 80 – Micrografias quantitativas obtidas utilizando o software Image J nas quatro amostras na condição TT-1. (a) 30Cr40NiNb; (b)30Cr40NiNb3Al; (c) iNb3Al02Ti; e (d) 30Cr40NiNb3Al02Zr.30Cr40N.

Fonte: Autoria própria

A simulação termodinâmica, mostrada na Figura 77, prevê a formação de carbonetos de Cr e Nb nas quatro ligas analisadas. As micrografias das Figuras 76 e 77 indicam que um ciclo térmico a 1000 °C por 24 horas (condição TT-1) é suficiente para a precipitação de fases e homogeneização microestrutural na liga 30Cr40Ni (sem Al). No entanto, fica evidente que, sob essas condições, não houve precipitação significativa nas ligas contendo Al.

Por fim, a Figura 81 resume os resultados da avaliação quantitativa, realizada com o *Image J*, confirmando os padrões observados na Figura 80.

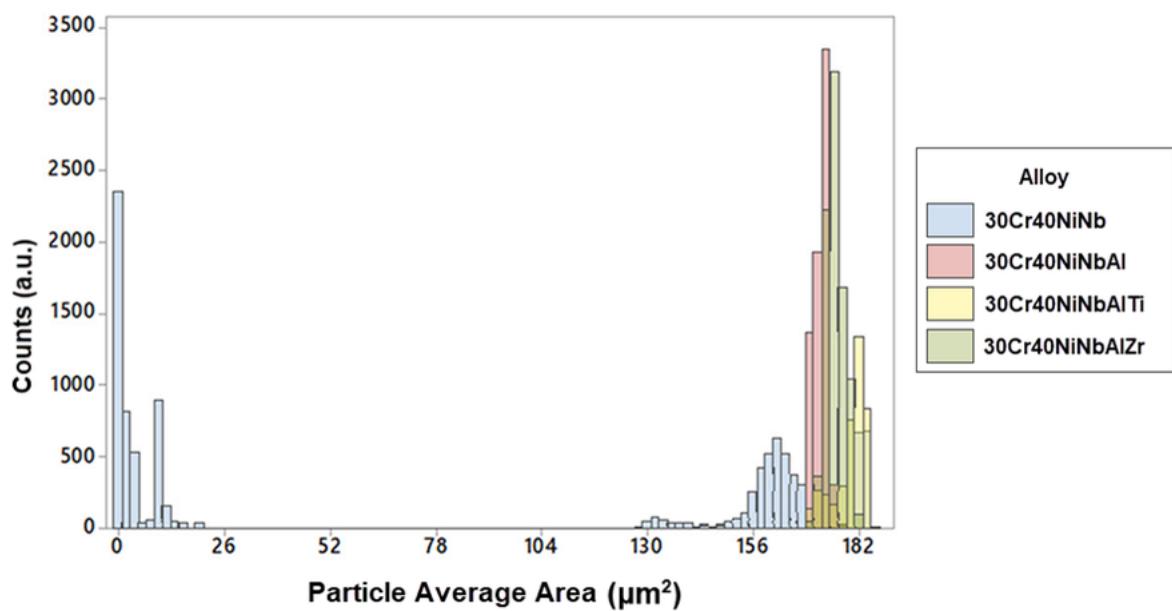


Figura 81 – Distribuição comparativa dos tamanhos dos precipitados nas quatro ligas da condição TT-1.

Fonte: Autoria própria

4.2.5 AVALIAÇÃO DO NÍVEL DE CARBURIZAÇÃO

4.2.5.1 ANÁLISE DE CARBONO

A Figura 82 apresenta os resultados da análise química realizada, para identificar variações no teor de carbono, ao longo da espessura das quatro ligas analisadas. A liga sem adição de Al (30Cr40NiNb) exibiu o maior aumento no teor de carbono, indicando maior suscetibilidade à carburização. Em contraste, as ligas contendo Al mostraram apenas um leve aumento nesse aspecto, sugerindo que o Al aumenta significativamente a resistência das ligas à carburização. Além disso, os resultados indicam que a adição de Ti na liga (30Cr40NiNbAlTi) e Zr na liga (30Cr40NiNbAlZr) resultaram em um aumento modesto na resistência à carburização.

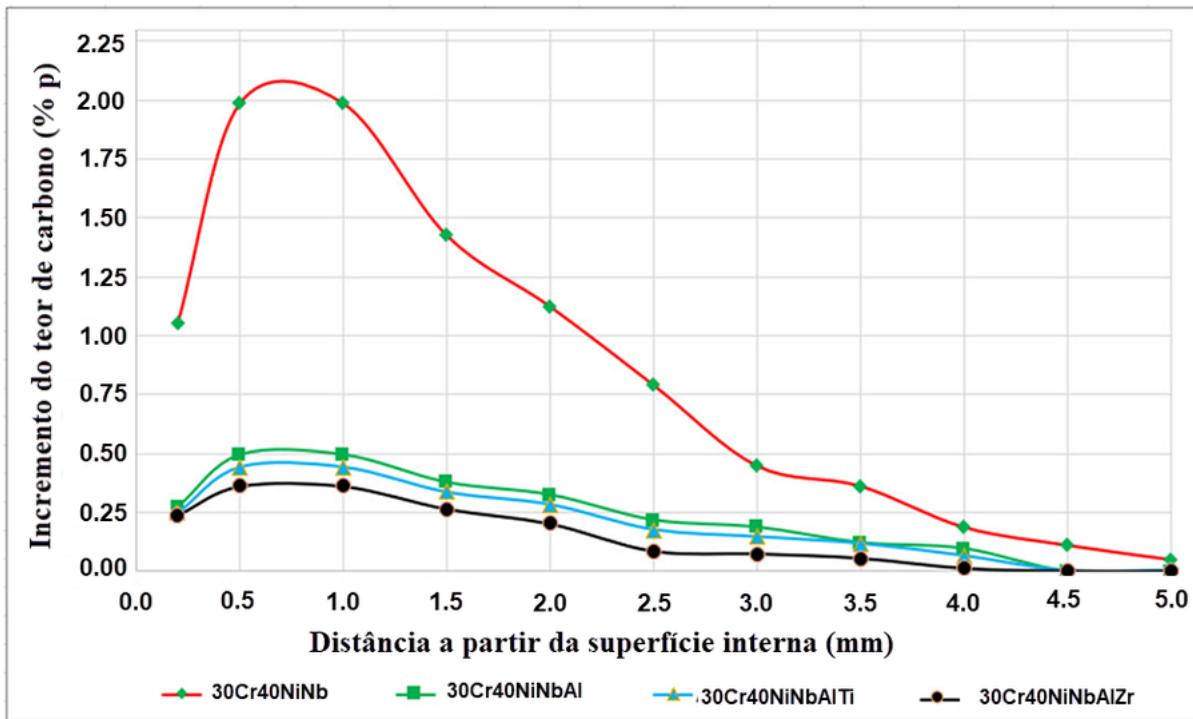


Figura 82 – Incremento no teor de carbono, ao longo da espessura, a partir da superfície interna, nas quatro ligas analisadas, após carburização na condição TT-2.

Fonte: Autoria própria

Uma redução no teor de carbono superficial foi observada, em todas as amostras, atribuída ao fenômeno de descarbonetização, que ocorre quando o carbono superficial reage com a atmosfera oxidante do forno de aquecimento. Estudos prévios destacam a eficácia do Al, em melhorar a resistência das ligas NiCrNb à carburização, em temperaturas elevadas, especialmente com adições de 2,7% a 3,3% em peso (SMITH, 1982; ANDO, 1989). Essa resistência é atribuída à formação de Al_2O_3 na superfície metálica, que impede a penetração de carbono. Assim, em ligas contendo Al, além da camada de Cr_2O_3 , forma-se também uma camada de Al_2O_3 , ambas atuando como barreiras contra a entrada de carbono (MITCHELL, 1989; KOCHMANSKA, 2012). A difusão excessiva de carbono pode levar à formação excessiva de carbonetos, gerando tensões internas no metal (GUONING, 2022). Além disso, a formação de carbonetos pode esgotar as regiões da matriz adjacente ao Cr, prejudicando a capacidade da liga de regenerar sua camada passiva de Cr_2O_3 . No entanto, como o Al não forma carbonetos, a difusão de carbono não degrada o óxido de Al_2O_3 .

Embora a literatura avaliada seja insuficiente, para compreender o efeito do Ti e do Zr, na resistência à carburização de ligas NiCrNb, é possível que a adição desses elementos, principalmente Zr, interfira na taxa de difusão do carbono, cuja redução tende a favorecer a resistência à carburização (CABALLERO et al., 2007). A adição de elementos de liga pode inibir a taxa de carburização, por meio da formação de produtos, como carbonetos, que dificultam a difusão interna do carbono. A análise de fraturas por microscopia eletrônica de varredura realizada por Takeshi et al. (2006) revelou que pequenas adições de titânio (1%

em peso) em ligas de molibdênio podem reduzir significativamente a distância de difusão do carbono durante a carburização. Esse efeito foi atribuído à forte interação preferencial entre átomos de carbono e titânio, favorecendo a formação de compostos estáveis em detrimento da livre difusão do carbono pela matriz da liga. De maneira análoga, nas ligas avaliadas neste estudo, é plausível que, durante a carburização, os átomos de carbono apresentem uma tendência similar de interação preferencial com titânio (Ti) e zircônio (Zr). Essa afinidade química pode dificultar a difusão do carbono na matriz da liga, reduzindo sua penetração e, consequentemente, minimizando a formação excessiva de carbonetos indesejáveis. Além disso, há a possibilidade de que os elementos adicionados, Ti e Zr, permaneçam em solução sólida na matriz metálica, onde interagem diretamente com o carbono dissolvido. Esse efeito pode influenciar a distribuição e morfologia dos carbonetos, contribuindo para a estabilidade microestrutural e a resistência do material em ambientes carburantes.

A adição simultânea de Ti e Zr à liga contendo alumínio, provavelmente, intensifica a inibição da difusão de átomos de carbono, mas que quando esses elementos são adicionados separadamente. Esse efeito sinérgico deve aumentar a resistência da liga à carburização, uma propriedade que merece investigação detalhada. Assim, futuras pesquisas focarão, em um exame abrangente do comportamento de carburização das ligas 30Cr40NiNbAlZrTi, incluindo a determinação dos coeficientes de transferência de massa e das difusividades de carbono, para compreender a influência de Ti e Zr na resistência à carburização dessas ligas, tanto isoladamente quanto em combinação.

4.2.5.2 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL COM MEV/EDS

A Figura 83 apresenta os resultados da avaliação realizada, para as quatro amostras na condição TT-2, em uma região próxima à superfície das ligas, utilizando microanálise por EDS na forma de mapeamento de Cr. Os resultados indicam a formação de uma camada de óxido de Cr na superfície de todas as amostras. Uma região livre de precipitados, com aproximadamente 300 μm de espessura, foi evidente apenas nas amostras das ligas 30Cr40NiNbAl, 30Cr40NiNbAlTi e 30Cr40NiNbAlZr, abaixo da camada de óxido. Essa região está indicada por um retângulo tracejado na Figura 84.

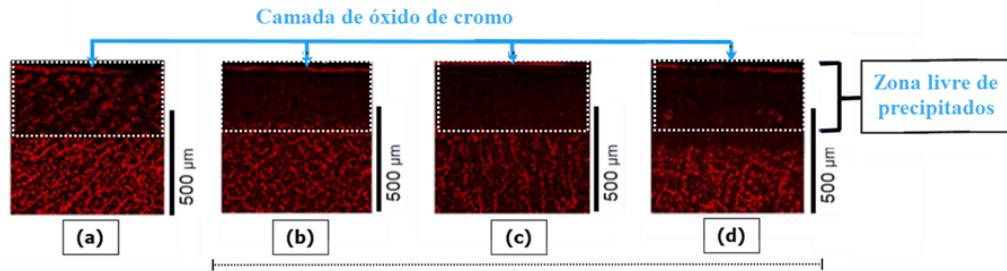


Figura 83 – Mapeamento EDS para o elemento Cr realizado nas quatro amostras carburizadas, na condição TT-2. (a) 30Cr40NiNb; (b)30Cr40NiNbAl; (c)30Cr40NiNbAlTi; e (d) 30Cr40NiNbAlZr.

Fonte: Autoria própria

4.2.5.3 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL COM MEV/EBDS

Análises complementares de EBSD forammeticulosa mente realizadas nessas quatro amostras, para verificar a distribuição de carbonetos de cromo, particularmente em uma região próxima à superfície. A Figura 84 ilustra a distribuição espacial dos carbonetos de cromo na amostra 30Cr40NiNb, obtida nesse teste.

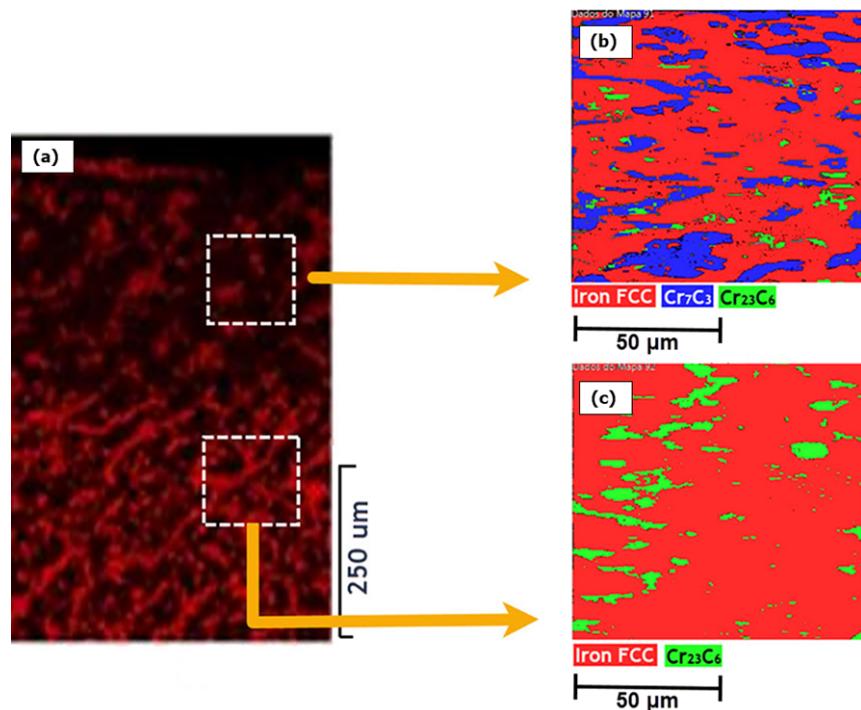


Figura 84 – Análise de MEV realizada na amostra 30Cr40NiNb carburizada na condição TT-2. (a) Imagem de mapeamento EDS para o elemento Cr, destacando a distribuição do cromo na amostra. (b) Imagem EBSD obtida em uma região próxima à superfície interna da amostra. (c) Imagem EBSD obtida em uma região mais distante da superfície interna. As fases identificadas estão representadas em cores: azul para carbonetos do tipo CrC e verde para carbonetos do tipo Cr₂₃C₆.

Fonte: Autoria própria

Os dados resumidos, na Tabela 24, apresentam um resumo quantitativo dos carbonetos avaliados pelo EBSD, na região indicada pelo retângulo tracejado na Figura 84. O resultado indicou que carbonetos ortorrômbicos do tipo CrC foram a fase mais prevalente. É notável que a adição de microelementos de liga, como titânio e zircônio, a essas ligas levou a uma redução significativa, na formação de carbonetos do tipo CrC, evidenciada pela ausência de precipitação nessa região. Essa diminuição na formação de carbonetos do tipo Cr_7C_3 é ligeiramente mais evidente com a adição de Zr.

Tabela 24 – Resultados da análise quantitativa EBSD de amostras na condição TT-2.

	Cr_7C_3	Cr_7C_3	Cr_{23}C_6	γ - Fe FCC	α - Fe BCC	Outros
Número Internacional	62	186	225	225	229	-
Base de Dados	ICSD	ICSD	ICSD	HKL	HKL	-
Sistema Cristalino	Ortorrôm- bico	Hexagonal	Cú- bico	Cúbico	Cúbico	-
30Cr40NiNb	18,43	0,39	0,25	73,62	0	7,31
30Cr40NiNbAl	0,62	0,211	0,98	91,27	0	6,92
30Cr40NiNbAlTi	0,16	0,11	0,95	95,39	0	6,22
30Cr40NiNbAlZr	0,14	0,08	0,97	91,39	0	7,42

A Figura 84 confirmou a maior quantidade de carbonetos do tipo CrC na amostra 30Cr40NiNb próxima à sua superfície. Esse resultado está conforme a Tabela 24, indicando que essa amostra apresenta um estágio mais avançado de carburização em comparação com as demais. Essa observação está alinhada com a análise química do teor de carbono, realizada nas amostras investigadas, conforme indicado na Figura 82. É, portanto, possível comparar esse resultado com o modelo de oxidação proposto por Ramanarayanan et al. (1989), para ligas Ni–Cr–Fe em atmosferas, contendo oxigênio e carbono, conforme ilustrado na Figura 85.

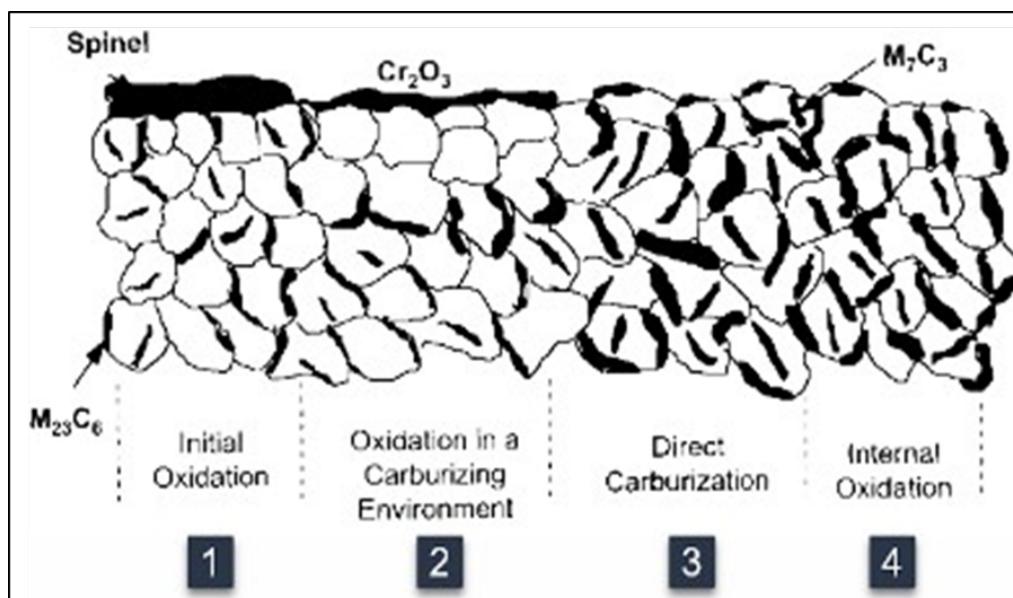


Figura 85 – Representação esquemática, indicando os quatro estágios de carburização.

Fonte: Ramanarayanan et al. (1989)

Nesse modelo, o autor demonstrou que, inicialmente, a liga contém precipitados do tipo M_{23}C_6 (estágio 1). Após a exposição ao meio carburante, forma-se uma camada protetora de óxido de Cr_2O_3 . Esse processo envolve a difusão de Cr da liga em direção à interface óxido/metal, para sustentar o crescimento da camada de óxido, resultando na dissolução da fase rica em cromo (M_{23}C_6) e criando uma região empobrecida em cromo abaixo da camada de óxido (etapa 2). À medida que o processo de carburização avança e à medida que o teor de carbono aumenta, os carbonetos do tipo M_7C_3 começam a se formar na região empobrecida em cromo (estágio 3). Na etapa final do processo de carburização (etapa 4), os precipitados de M_{23}C_6 são transformados em M_7C_3 .

Com base no modelo representado na Figura 83 e nos dados empíricos apresentados nas Figuras 78 e 79, pode-se concluir que a formação de Al_2O_3 retarda a carburização, posicionando as ligas em diferentes estágios desse fenômeno. As ligas contendo Al estão no estágio 2, enquanto a amostra sem Al progrediu para o estágio 3.

A Figura 86 ilustra os processos de difusão de Cr, Al e C, durante o tratamento de carburização, exemplificando como ocorre a formação de óxidos protetores de Al e Cr, seguidos pelo desenvolvimento de uma camada empobrecida nesses elementos.

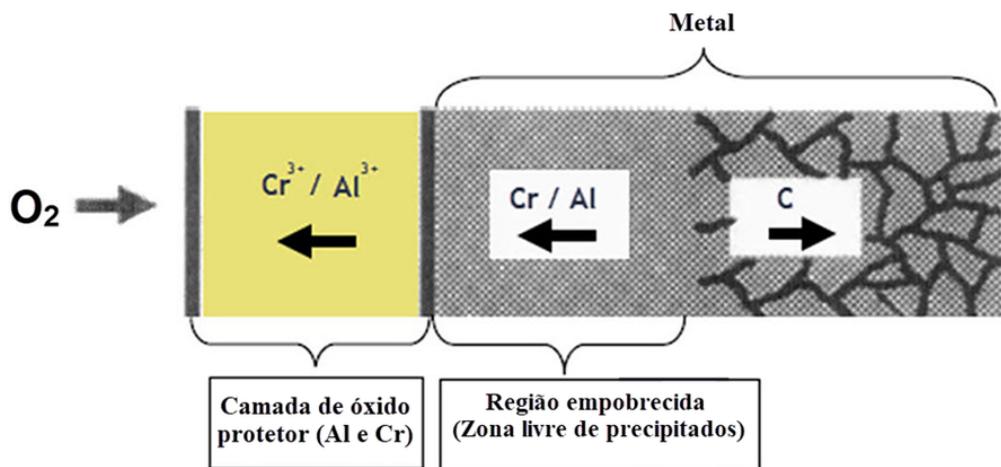


Figura 86 – Representação esquemática dos processos de difusão de Cr, Al e C que ocorrem nas ligas estudadas durante a exposição a uma atmosfera de cementação.

Fonte: Autoria própria

4.2.6 CARACTERIZAÇÃO DAS FASES PRECIPITADAS COM MEV-EDS

As Figuras 87 a 90 apresentam os resultados da análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS) das amostras na condição TT-2. A morfologia das fases observadas nas imagens de MEV, em conjunto com a composição química determinada pelo EDS, evidencia a formação de carbonetos ricos em cromo, provavelmente $Cr_{23}C_6$ e Cr_7C_3 . Além disso, a análise revelou a presença de carbonetos enriquecidos com nióbio, titânio e zircônio nas amostras 30Cr40NiNbAlTi e 30Cr40NiNbAlZr, respectivamente. Esses achados confirmam a interação do carbono com os elementos Ti e Zr, favorecendo a formação de carbonetos estáveis.

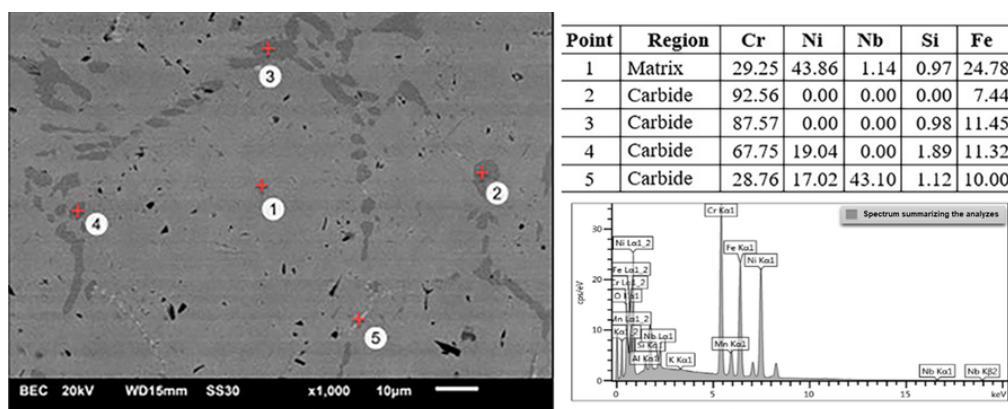


Figura 87 – Resultado da avaliação EDS pontual na amostra AM-1 (liga 30Cr40NiNb) carburizada na condição TT-2.

Fonte: Autoria própria

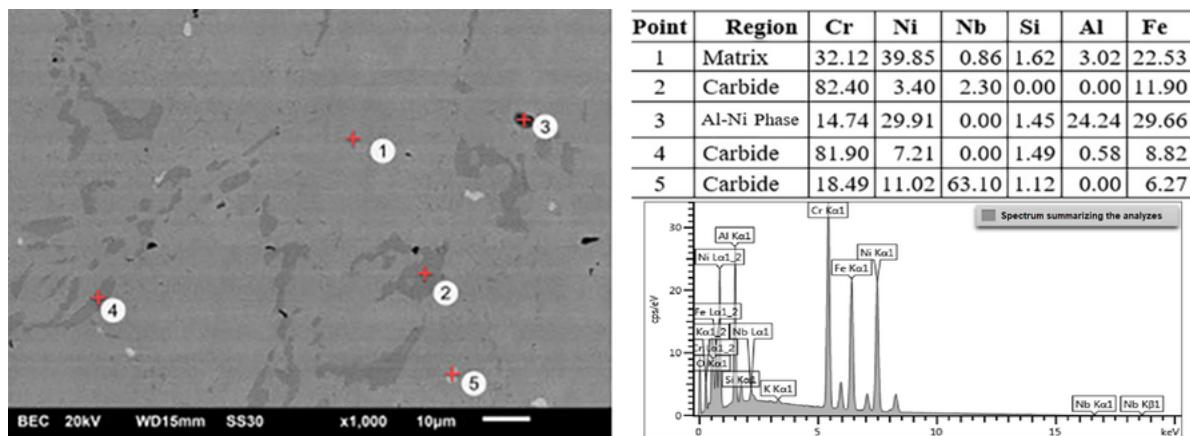


Figura 88 – Resultado da avaliação EDS pontual na amostra AM-2 (liga 30Cr40NiNb3Al) carburizada na condição TT-2.

Fonte: Autoria própria

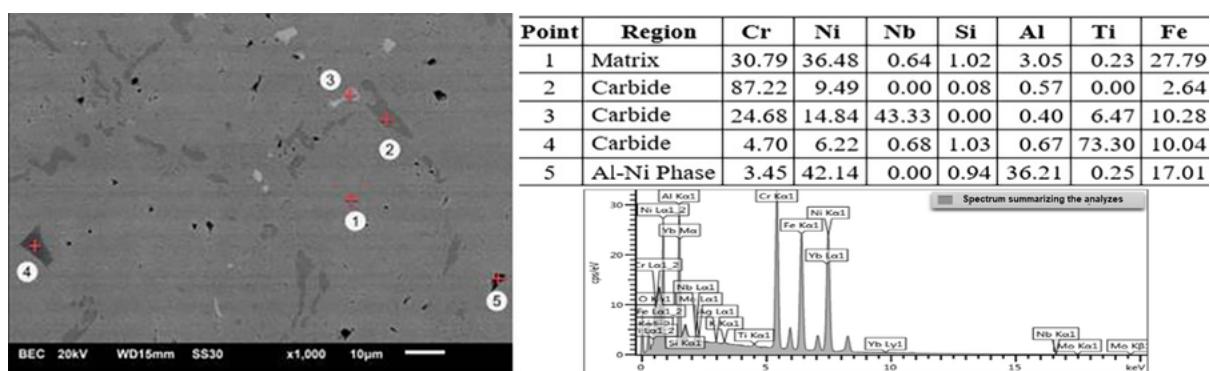


Figura 89 – Resultado da avaliação EDS pontual na amostra AM-3 (liga 30Cr40NiNb3Al0.2Ti) carburizada na condição TT-2.

Fonte: Autoria própria

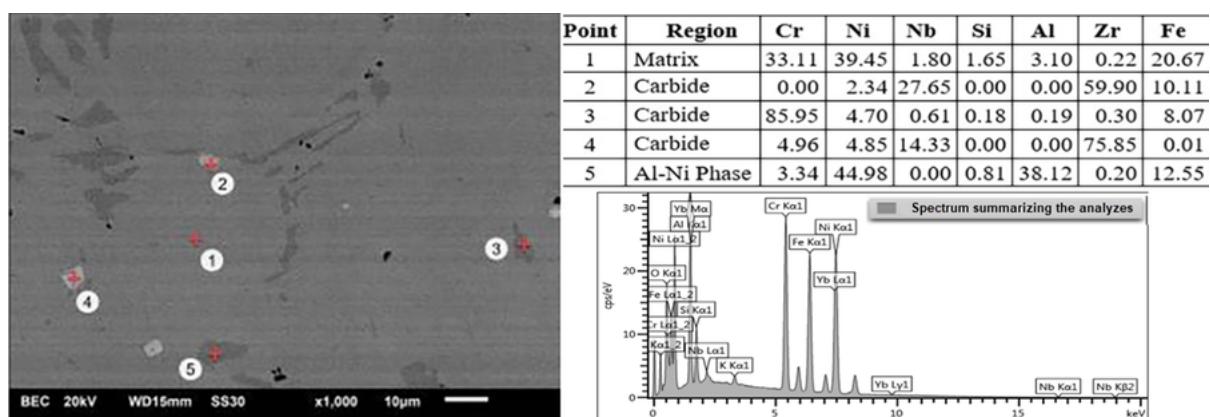


Figura 90 – Resultado da avaliação EDS pontual na amostra AM-3 (liga 30Cr40NiNb3Al0.2Ti) carburizada na condição TT-2.

Fonte: Autoria própria

A partir das Figuras (87-90), também é possível observar que a adição de alumínio leva a uma redução no teor de níquel na matriz. Apesar dessa redução de níquel, sendo

um elemento formador de γ , a matriz metálica apresenta uma estrutura γ (FCC), conforme mostrado na Tabela 24. A presença dessa estrutura é relevante, pois sugere maior resistência à fluência em comparação com a estrutura α (Fe-BCC) (KLOCK, 2001). A diminuição do teor de níquel na matriz com a adição de alumínio pode estar associada à formação da fase Ni-Al. Esse desenvolvimento reduz efetivamente a quantidade de níquel disponível em solução sólida. Previsões sobre a formação dessas fases já haviam sido descritas, nos diagramas de fases apresentados na Figura 77, corroborando os achados neste estudo.

4.2.7 AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES MECÂNICAS

4.2.7.1 AVALIAÇÃO EM TEMPERATURA AMBIENTE COM ENSAIO DE DUREZA

Para compreender o impacto da adição de Al, Zr e Ti à matriz, em temperatura ambiente foram realizados testes de microdureza pelo método Vickers, utilizando uma carga de 300 g aplicada na matriz das amostras. Imagens representativas dos locais de indentaçao e os dados obtidos estão apresentados na Figura 91-a. A carga reduzida e as microimpressões permitiram avaliar as propriedades mecânicas da matriz das quatro ligas. Os dados na Figura 91-b revelaram valores consistentes entre as ligas, indicando que a adição de Al, Ti e Zr não afetou significativamente a matriz. Assim, o endurecimento por solução sólida, em função desses elementos, não alterou de forma relevante a dureza da matriz.

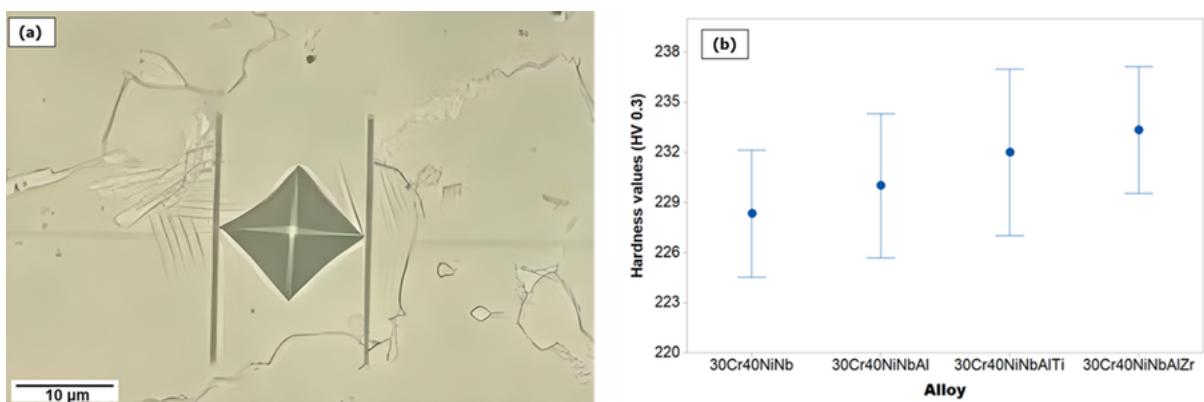


Figura 91 – Teste de microdureza Vickers (HV0,3 –95% CI para a média). (a) Imagem representativa na matriz, indicando o ponto de impressão; (b) gráfico ilustrando os resultados dos testes para todas as quatro ligas na condição TT-1.

Fonte: Autoria própria

Os Testes de dureza, com carga de 10 kg, foram realizados, para avaliar a dureza composta da matriz, em conjunto com as fases presentes no material metálico. Uma imagem representativa do local de indentaçao e os resultados derivados estão mostrados nas Figuras 92-a e 92-b. Vale destacar que, enquanto a microdureza reflete principalmente o endurecimento por solução sólida na matriz, a dureza macro também considera o endurecimento por dispersão, decorrente da interação de precipitados e discordâncias. Essa

diferença explica os valores mais elevados de dureza observados nos testes de dureza macro em relação aos de microdureza.

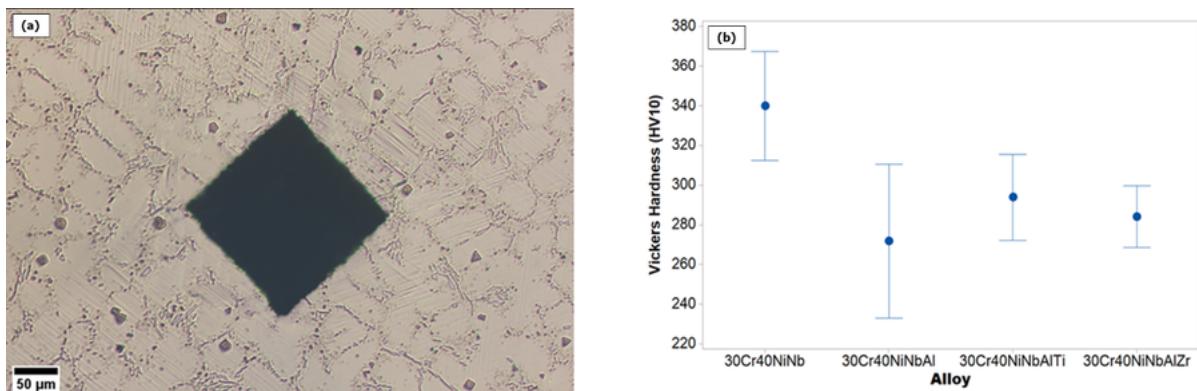


Figura 92 – Teste de dureza Vickers (HV10–95% CI para a média). (a) Imagem representativa na matriz, indicando o ponto d impressão; (b) gráfico ilustrando os resultados dos testes para todas as quatro ligas na condição TT-1.

Fonte: Autoria própria

Os resultados apresentados na Figura 92-b indicam que as ligas contendo alumínio exibiram os menores valores de dureza. Essa tendência está conforme as observações das Figuras 79 e 80, que evidenciaram uma menor fração de precipitados nessas composições. Conforme a literatura, a presença de precipitados secundários, finamente dispersos e uniformemente distribuídos, contribui significativamente para o aumento da resistência mecânica da liga Cr35Ni45Nb (CAIO, 2018). No entanto, para as ligas contendo Al, os dados apresentados na Figura 92-b estão dentro da faixa de erro experimental, sugerindo que o endurecimento por dispersão associado à incorporação de Ti e Zr não exerce influência significativa na dureza dessas ligas.

4.2.7.2 AVALIAÇÃO EM ALTA TEMPERATURA COM TESTES DE FLUÊNCIA

A Figura 93 ilustra curvas típicas de deformação por fluência para amostras em duas condições distintas: TT-1 (Figura 93-a) e TT-2 (Figura 93-b). Em ambos os casos, todas às amostras apresentam às três regiões características da fluência: primária, secundária e terciária. Inicialmente, às amostras sofrem uma deformação instantânea (ε), que inclui deformações elásticas, anelástica e plástica por aplicação súbita da carga.

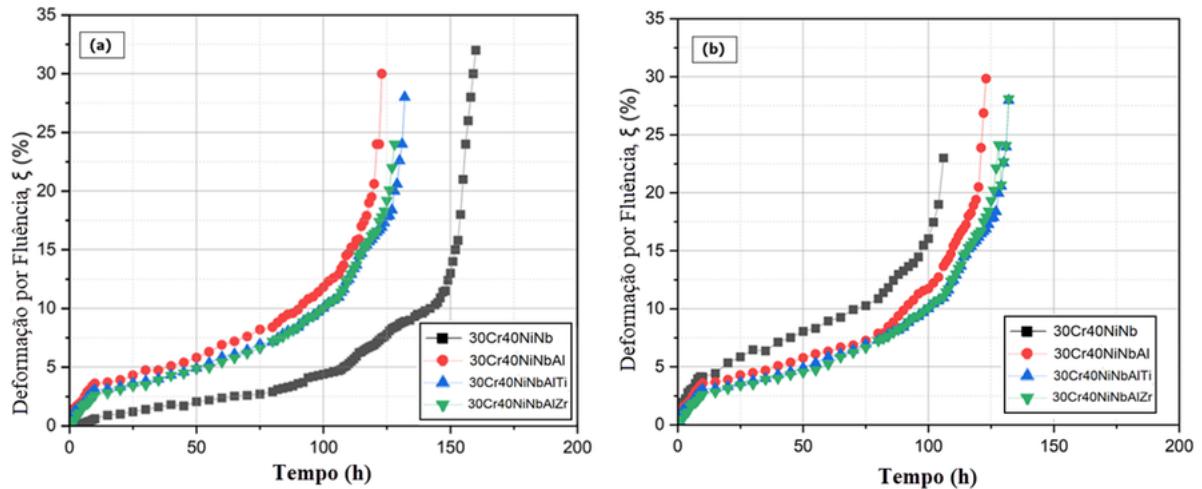


Figura 93 – Curvas de fluênci a obtidas nos ensaios de ruptura por tensão (a 1150 °C e 17 MPa), aplicados em duas condições diferentes; (a) Quatro amostras na condição TT-1; (b) Quatro amostras carburizadas na condição TT-2.

Fonte: Autoria própria

A região de fluênci a primária é caracterizada por uma taxa de deformação decrescente, atribuída ao encruamento do material. Na etapa secundária, a taxa de deformação estabiliza-se em um valor mínimo, indicando um equilíbrio entre os fenômenos de encruamento e recuperação. Esse estágio é crucial para estimar a vida útil do material em condições de fluênci a. Já a etapa terciária é marcada por uma taxa de deformação acelerada, resultado da instabilidade metalúrgica e da degradação microestrutural, culminando na fratura do material.

Parâmetros importantes derivados dessas curvas incluem a taxa mínima de fluênci a ($\dot{\epsilon}$ '), a duração da etapa secundária (t_c), e a proporção da fase secundária, em relação ao tempo total de teste (% sec), está listada de forma abrangente na Tabela 25. Para avaliar com maior precisão o impacto das condições estudadas, no tempo de ruptura por fluênci a (TR) de várias ligas, esse parâmetro foi medido em triplicata. Os resultados de TR estão representados na Figura 94 em função da composição das ligas.

Tabela 25 – Valores de taxa de fluênci a mínima ($\dot{\epsilon}$), intervalo de tempo para atingir e terminar o segundo estágio e o percentual de duração do segundo estágio, em relação ao tempo total do teste, para as amostras nas condições TT-1 e TT-2.

Ligas	Condi- ção	Taxa Mínima $\dot{\epsilon}$ (s^{-1})	Faixa da Segunda Etapa (h)	Segunda Etapa (%)
-------	---------------	--	-------------------------------	----------------------

Ligas	Condição	Taxa Mínima ε (s ⁻¹)	Faixa da Segunda Etapa (h)	Segunda Etapa (%)
30Cr40NiNb	TT-1	0,000433	30–80	31,06%
30Cr40NiNbAl	TT-1	0,000750	30–50	16,39%
30Cr40NiNbAlTi	TT-1	0,000633	30–50	15,15%
30Cr40NiNbAlZr	TT-1	0,000767	30–50	15,63%
30Cr40NiNb	TT-2	0,001320	30–50	18,87%
30Cr40NiNbAl	TT-2	0,000417	20–80	43,8%
30Cr40NiNbAlTi	TT-2	0,000633	20–92	45,28%
30Cr40NiNbAlZr	TT-2	0,000817	20–96	46,06%

A análise dos resultados dos ensaios por fluênciia (Figuras 93 e 94) revela que a adição de alumínio (Al) às amostras na condição TT-1 leva a uma diminuição em τ_r e a um aumento na taxa mínima de fluênciia (ε'), como mostra a Tabela 25. Essa tendência indica uma redução na resistência à fluênciia da liga. Na condição TT-1, a adição de titânio (Ti) ou zircônio (Zr) às ligas contendo Al não afetou significativamente a resistência à fluênciia.

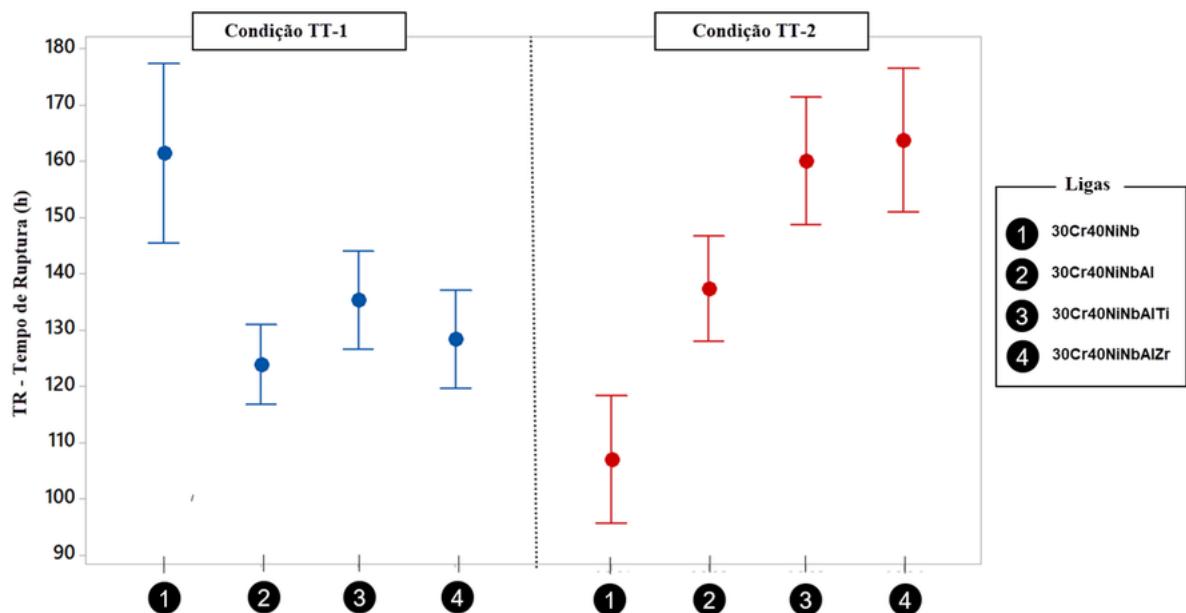


Figura 94 – Tempo de ruptura por fluênciia das ligas nas condições TT-1 e TT-2.

Fonte: Autoria própria

Por outro lado, na condição TT-2, a liga sem Al (30Cr40NiNb) apresentou uma redução substancial na resistência à fluênciia, evidenciada pela diminuição do Tempo de ruptura (Figura 94b) e aumento em ε (deformação por fluênciia) (Fig. 93-b e Tabela 25). Essa observação sugere que tubos fabricados com esse material, quando carburizados, podem falhar em serviço. No entanto, para ligas contendo Al expostas a uma atmosfera carburante, a resistência à fluênciia não foi reduzida, como indicado pelos valores mais altos de TR.

Além disso, os dados na Tabela 25 mostram que, em ligas contendo Al sob a condição TT-2, houve uma redução na taxa de fluência e um prolongamento da duração da fase secundária. Isso implica que a adição de Al na condição TT-2 atrasa o início da terceira fase de fluência.

O comportamento observado, nos testes das ligas sob a condição TT-1, em que a liga 30Cr40NiNb sem alumínio mostrou desempenho superior, pode ser atribuído à menor densidade de pequenos precipitados nas ligas contendo alumínio. Isso é evidente nas micrografias da Figura 78 e no histograma da Figura 79. Esse achado está alinhado com os resultados de Shen et al. (2011), Cao et al. (2018), Guo, (2020) e Eaton et al. (2022), que demonstraram que a presença de partículas finas de carbonetos influencia significativamente as propriedades mecânicas das ligas Cr–Ni–Nb.

Conforme discutido anteriormente na introdução, Caballero et al., (2007) observaram que a adição de 0,1% em peso de Ti a um aço HP baixo carbono 25Cr–35Ni (envelhecido a 900°C por 1000 h) melhora a resistência à fluência pela formação de precipitados secundários CrC mais finos e distribuídos uniformemente, além da maior estabilidade dos carbonetos primários contendo titânio. O entanto, sob a condição TT-1 – ausência de exposição à atmosfera carburizante, os dados das Figuras 91-a, 92-a e Tabela 25 não mostram de forma conclusiva que a adição de Ti reduz o tempo de ruptura ou aumenta a taxa mínima de fluência. Essa aparente contradição pode ser em razão da presença de Al na liga contendo Ti, cuja adição avaliada desse elemento não foi suficiente, para mitigar os efeitos adversos do Al, na resistência à fluência na condição TT-1. Por outro lado, na liga estudada por Caballero et al., (2007), Al não está presente. Além disso, embora a adição de Ti na liga deles tenha promovido a formação de precipitados de carbonetos mais finos, na condição TT-1, resulta em uma maior densidade de carbonetos maiores. Uma presença maior de carbonetos interdendríticos na liga contendo Ti (Figura 77-c), em relação à liga sem Ti (Figura 77-b), pode contrariar os benefícios do aumento do tamanho dos carbonetos. Os impactos diferentes do Ti na morfologia dos carbonetos, provavelmente, são atribuíveis às diferenças na composição e no tratamento térmico entre as ligas analisadas no presente estudo e as investigadas por Caballero et al., (2007).

Em relação ao impacto do zircônio (Zr), na resistência à fluência, observou-se que a adição de 0,2% em peso de Zr prolonga significativamente o tempo de ruptura de uma liga de aço inoxidável austenítico a 750°C (YAMAMOTO, 2008). Essa melhoria é atribuída à formação de partículas finas na matriz γ -Ni, estabilizando a fase δ -NiNb em detrimento da FeNb. No entanto, na condição TT-1, não foi observado de forma conclusiva que a adição de Zr melhora a resistência à fluência (Tabela 24). Isso pode ser pela possível ausência da fase δ -NiNb na liga 30Cr40NiNbAlZr analisada. Além disso, deve-se notar que o ciclo térmico realizado e as quantidades adicionadas de Zr e Ti podem não ter sido suficientes, para mitigar o efeito prejudicial do Al, na resistência à fluência da liga na condição TT-1.11 Para elucidar o impacto da exposição a uma atmosfera carburante, na resistência à fluência das ligas em estudo (Condição TT-2), os materiais, foram examinados

por Microscopia Óptico (Figura 95) e por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (Figura 96), nas regiões próximas à fratura. As imagens de Microscopia ótica (Figura 95a) revelaram uma presença significativamente maior de microvazios e microtrincas na liga 30Cr40NiNb, sugerindo danos por fluência mais extensos nessa composição. Em contraste, as ligas com adição de alumínio exibiram danos consideravelmente menores (Figuras 95b, 95c e 95d). Notavelmente, a adição de titânio (Ti) e zircônio (Zr) mitigou ainda mais esses danos, com o Zr apresentando o efeito mais pronunciado na redução do número de microvazios e microtrincas.

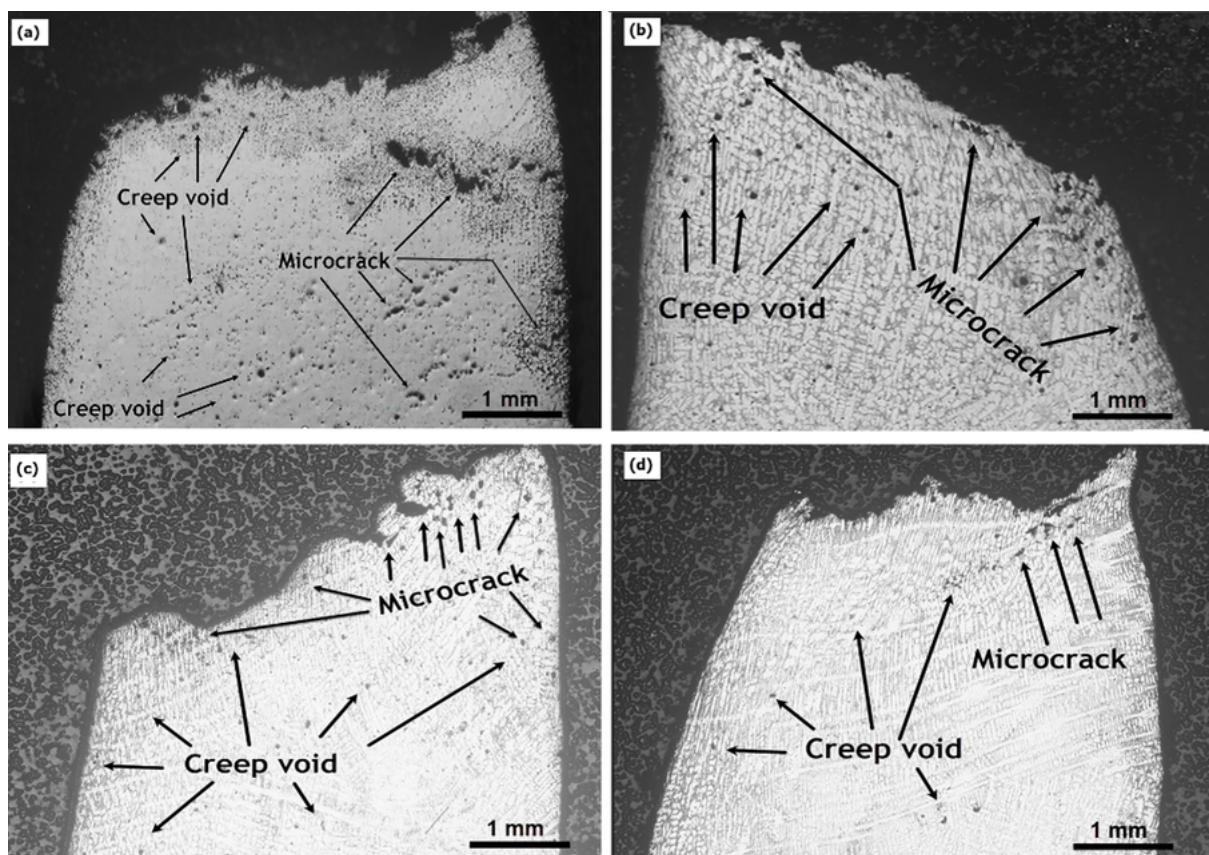


Figura 95 – Micrografias de microscópio óptico obtidas na região próxima à fratura dos corpos de prova, provenientes dos ensaios de fluência das quatro ligas, na condição TT-2; (a) 30Cr40NiNb; (b)30Cr40NiNb3Al; (c)30Cr40NiNb3Al02Ti; e (d) 30Cr40NiNb3Al02Zr.

Fonte: Autoria própria

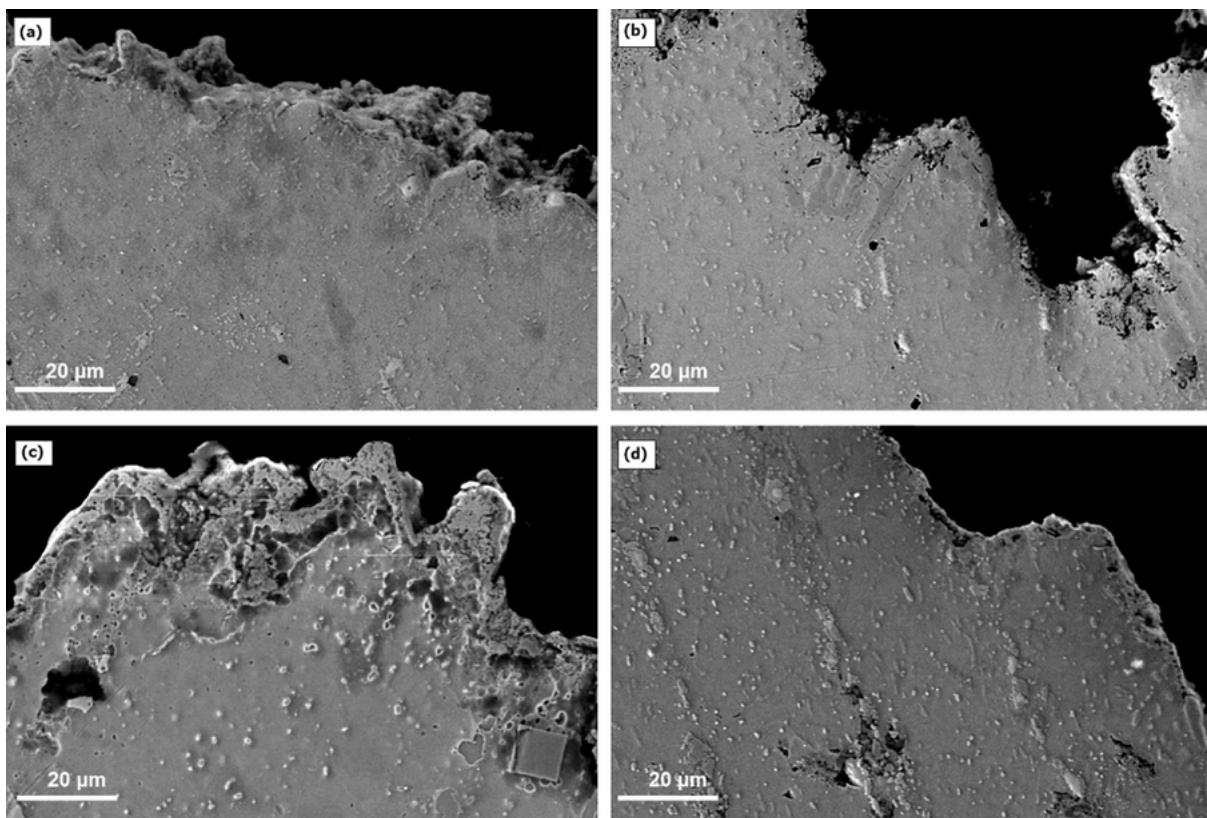


Figura 96 – Micrografias obtidas no MEV em região próxima à fratura dos corpos de prova, provenientes dos ensaios de fluênciadas quatro ligas, na condição TT-2; (a) 30Cr40NiNb; (b)30Cr40NiNbAl; (c)30Cr40NiNbAlTi; e (d) 30Cr40NiNbAlZr.

Fonte: Autoria própria

Como discutido, a carburização pode potencialmente aumentar a resistência à fluênciade uma liga (EATON, 2018; CAO, 2020; GUO et al., 2020). Esse processo fortalece a resistência à fluênciaprincipalmente, por meio da introdução de carbono e formação de carbonetos, que obstruem o movimento de discordâncias e o deslizamento, nos contornos de grão, pela formação de carbonetos nesses contornos durante a carburização (EATON, 2018). Contudo, nas condições de alta temperatura de fornos de pirólise (950 °C–1100 °C), a carburização induz mudanças morfológicas nos carbonetos, levando ao crescimento e à formação de uma rede contínua ao longo dos contornos interdendríticos. Essa rede promove a nucleação e o crescimento de microvazios e microtrincas, diminuindo a resistência à fluênciá (GUO, 2020). Essa mudança morfológica correlaciona-se com os comportamentos distintos observados nas amostras em condições TT-1 e TT-2. Como mostrado na Figura 53, a amostra 30Cr40NiNb, quando tratada na condição TT-2, apresentou um nível mais elevado de carburização, causando alterações na morfologia dos carbonetos, principalmente na forma CrC, como evidenciado nas Figuras 77-a e 78. Essa transformação metalúrgica, com a introdução de uma camada cementada, induz tensões residuais que podem levar à formação de trincas na interface com a região não cementada, reduzindo a resistência à fluênciá (EATON, 2018).

Por outro lado, a intensidade da carburização nas ligas, contendo alumínio, estudadas aqui, provavelmente foi insuficiente, para induzir a formação de trincas que impactariam significativamente sua resistência à fluência. Nessas ligas, a difusão limitada de carbono, durante a carburização, resultou na formação de carbonetos que melhoraram a resistência à fluência, em comparação com ligas não expostas, alinhando-se com os achados de Guo et al. (2020). A Figura 96 ilustra as características morfológicas próximas à região de fratura, mostrando que as ligas contendo alumínio possuem uma densidade mais alta de precipitados.

Além da presença de carbonetos, análises de EDS das ligas carburizadas, contendo Al (Figuras 87-90), também, revelaram uma fase rica em níquel e alumínio (fase Ni-Al). Pesquisas anteriores indicam que, em ligas austeníticas resistentes ao calor, a temperaturas de 1000 °C e 1050 °C, a resistência à fluência diminui com o aumento do teor de Al além de 3,5% em peso FACC et al., (2020). Essa queda é atribuída à fase NiAl, que, apesar de aumentar a ductilidade, reduz a resistência e, consequentemente, deteriora a resistência à fluência. Contudo, neste estudo, o teor de Al de aproximadamente 3% em peso provavelmente não foi alto o suficiente para produzir uma presença significativa de NiAl que anulasse os efeitos benéficos da carburização nas ligas contendo Al, preservando assim sua resistência à fluência.

A Figura 97 apresenta resumos gráficos da contagem de partículas pequenas (áreas menores que $2 \mu\text{m}^2$), analisadas usando o software Image J sob duas condições diferentes. Na condição TT-1, observou-se que a inclusão de alumínio (Al) inibiu notavelmente a precipitação de partículas finas (Figura 93a). Por outro lado, na condição TT-2, sob atmosfera carburante, o efeito inibitório do Al, na precipitação de partículas finas, não foi observado (Figura 95b). Além disso, constatou-se que a adição de titânio (Ti) e zircônio (Zr) aumentou a quantidade de precipitados. Esse aumento dificulta o movimento de discordâncias e o deslizamento nos contornos de grão, reduzindo efetivamente a formação de microvazios e microtrincas, como ilustrado na Figura 93, melhorando assim a resistência à fluência dessas ligas. Como demonstrado na Figura 91, para a condição TT-2, a incorporação de Ti e Zr está correlacionada com um tempo de ruptura prolongado, indicando maior resistência à fluência.

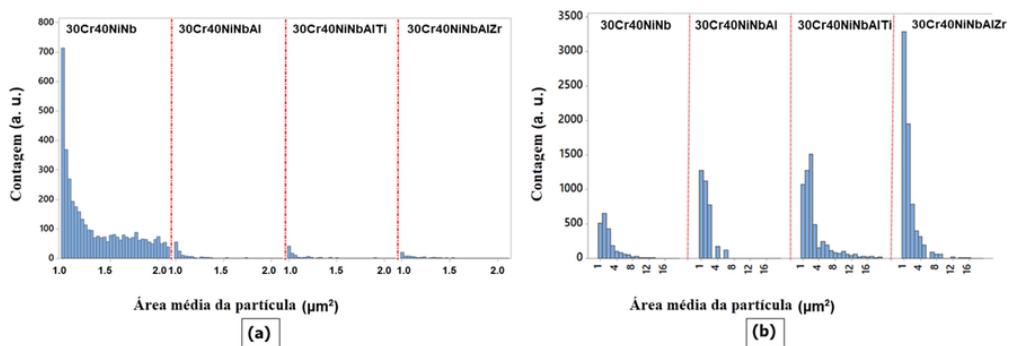


Figura 97 – Gráficos mostrando distribuição de carbonetos e fases com área inferior a $20 \mu\text{m}^2$ usando o software Image J; (a) condição TT-1; (b) Condição TT-2.

Fonte: Autoria própria

Entretanto, ao considerar ligas submetidas a uma atmosfera carburante, a adição de Ti e Zr resultou em um aumento na taxa de fluência durante o estágio secundário. A Figura 93-b mostra que a inclinação do estágio secundário na liga 30Cr40NiNbAl é ligeiramente menor em comparação com as ligas contendo Ti (30Cr40NiNbAlTi) e Zr (30Cr40NiNbAlZr). No entanto, a adição desses elementos prolonga a duração desse estágio (conforme a Tabela 24), atrasando a transição para o terceiro estágio. Esse comportamento sugere que as adições de Ti e Zr postergam o surgimento de defeitos, como vazios de fluência e microtrincas, potencialmente melhorando a resistência à fluência. Embora a incorporação de Ti e Zr não melhore significativamente a resistência à carburização e à fluência, os resultados sugerem que esses elementos impactam positivamente a resistência à fluência de ligas carburizadas nas condições examinadas.

Em resumo, a investigação revelou que, em aplicações onde a liga não é exposta a atmosferas carburantes, a liga 30Cr40NiNb, na condição TT-1, apresenta vantagens devido à sua simplicidade de composição e facilidade de preparação. No entanto, sob condições industriais que envolvem atmosferas carburantes, como em fornos de pirólise, o desempenho da liga se altera. Os resultados indicam que a adição de alumínio (Al), especialmente em combinação com zircônio (Zr) e titânio (Ti), melhora significativamente a resistência à fluência nesses ambientes, evidenciando os benefícios desses elementos de liga. Ademais, o possível efeito sinérgico entre Ti e Zr na formação de carbonetos aponta para uma direção promissora para estudos futuros. Nesse sentido, trabalhos subsequentes deverão aprofundar a análise do desempenho da liga 30Cr40NiNbAlZrTi, com foco especial na resistência à fluência em atmosferas carburantes, visando aprimorar sua aplicabilidade industrial.

5 CONCLUSÕES

Este estudo teve como ponto de partida a análise de falha em serpentinas de um forno de pirólise, cuja ruptura ocorreu após 43.370 horas de operação. Visando contribuir com estratégias voltadas ao aprimoramento da resistência dos materiais utilizados nesses componentes críticos, foram investigados os efeitos da adição de alumínio (Al), alumínio e titânio (Al+Ti), e alumínio e zircônio (Al+Zr) em ligas da família Ni-Cr-Nb, amplamente empregadas em serpentinas de radiação de fornos de pirólise. Em comparação a uma liga padrão HP-Nb, isenta desses elementos modificantes, os resultados demonstraram que a incorporação de Al promoveu melhorias significativas na resistência à carburização. Além disso, as combinações Al+Ti e Al+Zr mostraram-se eficazes na postergação da transição para estágios críticos de falha sob atmosferas carburantes, resultando no prolongamento do tempo até a ruptura em condições operacionais severas.

Além disso, o estudo também evidenciou a interação sinérgica entre os mecanismos de fluência e carburização: em serviço. A penetração de carbono induz o acúmulo de tensões residuais e a nucleação de microtrincas nas regiões de transição entre áreas carburizadas e não carburizadas, comprometendo a resistência à fluência em altas temperaturas. Por sua vez, a fluência atua na propagação dessas trincas, promovendo a degradação progressiva da ductilidade e culminando na ruptura dos tubos. O controle eficaz desses mecanismos combinados é, portanto, essencial para a preservação da integridade estrutural das serpentinas de radiação e para o aumento da confiabilidade operacional em unidades de craqueamento térmico.

Com base nessas constatações, o trabalho foi estruturado em duas etapas complementares:

5.1 PARTE 1 - PROTOCOLO DE ANÁLISE DE FALHAS EM FORNOS DE PIRÓLISE)

Estabeleceu-se um protocolo completo de análise de falhas aplicado à serpentina degradada, integrando análises metalográficas, simulação por elementos finitos, ensaios magnéticos e avaliação de carburização. As principais conclusões incluem:

- Em temperaturas acima de 1000 °C, serpentinas apresentaram danos iniciais por fluência e rupturas frágeis, enquanto serpentinas operando abaixo dessa temperatura não apresentaram sinais de falha.
- A carburização foi mais intensa em amostras operando em temperaturas elevadas, com até 100% de espessura carburada, resultando em maior fragilidade e suscetibilidade à ruptura.
- Ciclos térmicos durante resfriamentos bruscos causam tensões superiores ao limite de resistência do material, especialmente em tubos altamente carburizados.

- Manter camadas de óxidos protetores (como Cr_2O_3 e Al_2O_3) e controlar rigorosamente as temperaturas dos tubos são essenciais para mitigar os efeitos combinados de carburização e fluência

Este estudo demonstrou de forma significativa a integração entre o conhecimento acadêmico e as demandas práticas da indústria, evidenciando como a ciência aplicada pode oferecer soluções concretas para desafios complexos. O protocolo desenvolvido revelou-se uma ferramenta eficaz para identificar os principais fatores de degradação, destacando a importância de compreender e gerenciar a cinética de nucleação e o crescimento de carbonetos e microtrincas. Essas abordagens são essenciais não apenas para prolongar a vida útil dos equipamentos, mas também para assegurar maior eficiência operacional em ambientes industriais severos. A Figura 98 apresenta um resumo das contribuições obtidas pela aplicação da análise de falha realizada.

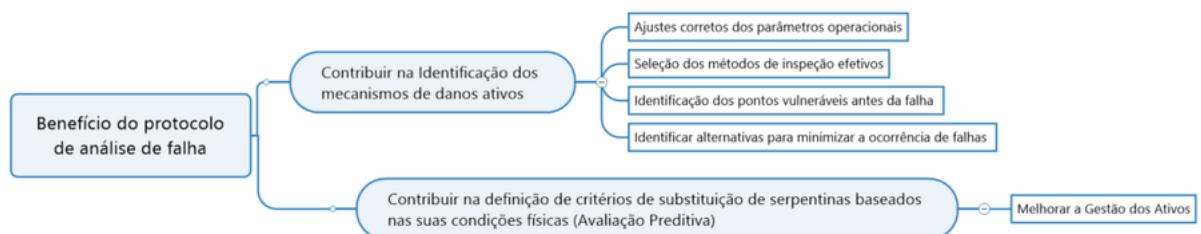


Figura 98 – Resumo do resultado da aplicação do protocolo de análise de falha.

Fonte: Autoria própria

5.2 PARTE 2 - AVALIAÇÃO DO EFEITO DA ADIÇÃO DE Al Ti Zr NAS LIGAS HPNB (Ni Cr Nb)

Para avaliar os efeitos da adição de Al, Ti e Zr, foram sintetizadas quatro ligas complementares à composição HP-Nb: 30Cr40NiNb, 30Cr40NiNb3Al, 30Cr40NiNb3Al0,2Ti e 30Cr40NiNb3Al0,2Zr. O estudo focou na resistência à fluência e à carburização dessas ligas, utilizando parâmetros que simulam realisticamente as condições operacionais de fornos de pirólise. As principais conclusões incluem:

- A adição de Al reduziu a resistência à fluência na condição não carburada (TT-1), enquanto a inclusão de Ti ou Zr não apresentou efeitos significativos nessa condição.
- A adição de Al aumentou significativamente a resistência à carburização em atmosferas carburantes a 1150 °C por 480 horas (condição TT-2), com Ti e Zr contribuindo para reduzir o incremento de carbono ao longo da espessura das amostras.

- Em atmosferas carburantes, a resistência à fluência foi reduzida na liga sem Al. No entanto, a presença de Al aumentou essa resistência, especialmente quando combinada com Ti e Zr.
- Esses resultados indicam que a adição de Al, Ti e Zr é uma estratégia promissora para reduzir falhas em serpentinas de fornos de pirólise, sugerindo potenciais sinergias entre Ti e Zr na formação de carbonetos.

A Figura 99 apresenta um resumo dos benefícios que podem ser atingidos pela adição dos elementos Al, Ti e Zr na liga 30Cr 40Ni 1,6 Nb.

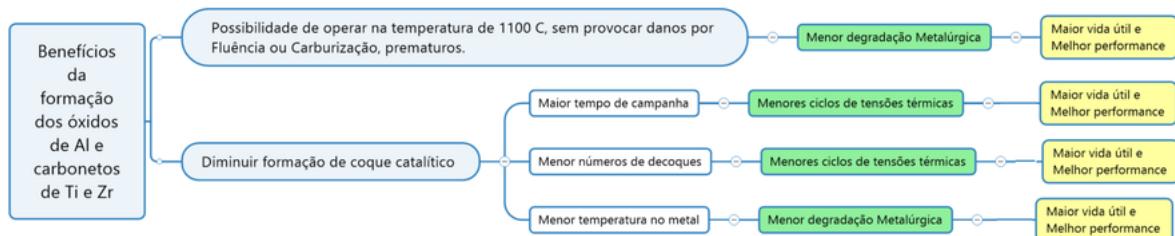


Figura 99 – Resumo do resultado da adição de Al - Ti - Zr na liga 40Ni 30Cr 1,5Nb.

Fonte: Autoria própria

Além de contribuir para o avanço científico, os resultados obtidos possuem implicações econômicas relevantes. A adoção de materiais otimizados e estratégias operacionais adequadas tem o potencial de reduzir significativamente os custos associados à manutenção e às operações, promovendo maior sustentabilidade e competitividade nos processos industriais. Assim, este estudo reforça a importância de uma abordagem integrada, em que ciência e indústria colaboram para resolver problemas de alta complexidade com impacto prático e econômico.

5.3 TRABALHOS FUTUROS

Como proposta para estudos futuros, sugere-se:

- A avaliação de uma liga contendo a adição simultânea dos três elementos: Al, Ti e Zr. Essa investigação poderá complementar a avaliação do efeito sinérgico desses elementos na resistência mecânica e à corrosão, em condições de alta temperatura, contribuindo para o desenvolvimento de materiais ainda mais resistentes e confiáveis.
- Continuar o estudo sobre Carburização em ligas utilizadas em fornos de pirolise, buscando definir os limites a partir dos quais esse mecanismo passa a influenciar negativamente nas propriedades mecânicas do material.

- Aplicar o protocolo de análise falha elaborado nesse estudo em outros fornos de pirolise, buscando identificar pontos de melhorias.

REFERENCIAS

- AGÜERO, A. et al. Metal dusting protective coatings. A literature review. *Oxidation of Metals*, v. 76, n. 1–2, p. 23–42, 2011.
- ALEKHIN, A. P. et al. Phase transformations in nickel-and titanium-based alloys during chemical heat treatment. *Journal of Physics: Conference Series*, v. 1348, n. 1, 2019.
- ALMEIDA L H, Ribeiro A F, Le May I. Microstructural characterization of modified 25Cr35Ni centrifugally cast steel furnace tubes, *Mater. Charact.* 49 219-229. [https://doi.org/10.1016/S1044-5803\(03\)00013-5](https://doi.org/10.1016/S1044-5803(03)00013-5)Get rights and content. 2023.
- AL-MESHARI, A.; AL-Rabie, M.; AL-Dajane. M. Failure analysis of furnace tube. *Journal of Failure Analysis and Prevention*, v. 13, n. 3, p. 282–291. 2013.
- ANDO S, Nakayama Y, Kimura H. Effect of aluminum oxide on carbon deposition of Fe–Al alloys in carburizing Gas. *ISIJ Int*;29(6):511–6. 1989.
- ANDRADE, A. R. et al. Influence of niobium addition on the high temperature mechanical properties of a centrifugally cast HP alloy. *Materials Science and Engineering A*, v. 628, p. 176–180, 2015b.
- ANDRADE, A. R. et al. Titanium micro addition in a centrifugally cast HPNb alloy: High temperature mechanical properties. *Materials Science and Engineering A*, v. 636, p. 48–52, 2015a.
- API-573 *Inspection of Fired Boilers and Heaters. 4 Ed. American Petroleum Institute*. 2021
- ASTM A-370-24, Standard Test Methods and Definitions for Mechanical Testing of Steel Products, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2024.
- ASTM E-021-24 Standard Test Methods for Elevated Temperature Tension Tests of Metallic Materials. ASTM International, 2024.
- ASTM E-139-18 Standard Test Methods for Conducting Creep, Creep-Rupture, and Stress-Rupture Tests of Metallic Materials. ASTM International, 2018.
- ASTM E-228-22, Standard Test Method for Linear Thermal Expansion of Solid Materials With a Push-Rod Dilatometer; ASTM International. 2022

- ASTM E-8 24 Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials. ASTM International, 2024.
- ASTM E-831-24 Standard Test Method for Linear Thermal Expansion of Solid Materials by Thermomechanical Analysis. ASTM International 2024.
- ASTM-A-297-21 Standard Specification for Steel Castings, Iron-Chromium and Iron-Chromium-Nickel, Heat Resistant, for General Application Stan, 2021.
- AZEVEDO, A. F. M. Método dos Elementos Finitos. 1a ed. 2003.
- BARBABELA G G, Almeida L H, Silveira T L, Le May I. Role of Nb in modifying the microstructure of heat-resistant cast HP steel. Mater. Charact. 26 193-19.1991
- BORJALI S, Allahkaram SR, Khosravi H. Effects of working temperature and carbon diffusion on the microstructure of high pressure heat-resistant stainless steel tubes used in pyrolysis furnaces during service condition. Mater Des;34:65–73. 2012.
- BUENO, L. Creep behaviour of 2.25Cr-1Mo steel -an equivalence between hot tensile and creep testing data. Proceedings - ECCC Creep Conference: Creep and Fracture in High Temperature Components - Design and Life Assessment Issues, v. 2005, n. September, p. 969–980, 2005.
- BUENO, L. On the equivalence between. n. 4, p. 385–388, 2006.
- CABALLERO F, Imizcoz P, Lopez V, Alvarez L, García de Andrés C. Use of titanium and zirconium in centrifugally cast heat repellent steel. Mater Sci Technol 2007.
- CAO, B. et al. Precipitation-hardened high-entropy alloys for high-temperature applications: A critical review. MRS Bulletin, v. 44, n. 11, p. 854–859, 2019.
- Carburizing Rate of Pyrolysis Furnace Tube in Long-term Service
- CHAUHAN, A. et al. Internal carburization and carbide precipitation in Fe-Ni-Cr alloy tubing retired from ethylene pyrolysis service. Journal of Phase Equilibria and Diffusion, v. 27, n. 6, p. 684–690, 2006.
- CHEN T, Chen X, Liu C, Nie JYD. Carburization of ethylene pyrolysis furnace tube in a petrochemical plant. Pressure Vessels & Piping Conference. USA: California; 2014.
- CHEN, T.; Chen, X.; Lian, X.; Wu, Z.; LIU, C.; Xiang, S. Investigation on creep behaviours of centrifugal casting 27Cr44Ni5W3Al+MA alloy used as ethylene pyrolysis furnace tube at 1050 °C. *Materials at High Temperatures*, v. 41, n. 4, p. 459-470, 2024.

- CHENYANG D, Chang L, Xiaowei L, Ce S, Jianyu L. Carburizing Rate of Pyrolysis Furnace Tube in Long-term Service. *Journal of Physics*. China Special Equipment Inspection and Research Institute, Beijing 100029. 2023
- CORTES, E. et al. Role of Titanium, Carbon, Boron, and Zirconium in Carbide and Porosity Formation during Equiaxed Solidification of Nickel-Based Superalloys. *Journal of Materials Engineering and Performance*, v. 28, n. 7, p. 4171–4186, 2019.
- CZYRSKA, A.;Ennis, P . Impact Strength and Transmission Electron Microscopy Investigations of Aged and Carburized Alloy 800H. *Nuclear Technology*, v. 66, p. 149–157, 1984.
- DAVID, A. P. *Phase Transformations in Metals and Alloys*. [s.l: s.n.]. v. 01. 1996.
- DAVIS, J. R. *ASM specialty handbook: nickel, cobalt, and their alloys*. [s.l: s.n.]. v. 38. 1996.
- DIETLIND J. Advanced materials for radiant coils. Conference AIChE. San Antonio, Texas: Spring National Meeting; (Paper Number 88b; 22 – 25). 2010.
- DIETLIND, J. Karduck, P. Behavior of High-Temperature Materials in Sulphur-Containing Steam Cracking Conditions. (NACE, Ed.)*Nace Corrosion. Anais...* Houston: 2018.
- DONACHIE, M. J.; Donachie, S. J. *Structure/Property Relationships*. [s.l: s.n.]. v. 36, 1988.
- DONG A L, C. et al. The influence of Ni loading on coke formation in steam reforming of acetic acid. *Renewable Energy*, v. 36, n. 3, p. 930–935, 2011.
- DU, C.; Liu, C.; Li, X.; Liu, B.; Lu, J.; Tan, X.; Song, C. Application of magnetic analyzers for detecting carburization of pyrolysis furnace tubes. *Frontiers in Materials*, v. 10, p. 1147125, 2023.
- Du, C.; Liu, C.; Li, X.; Song, C.; Lu, J. Carburizing Rate of Pyrolysis Furnace Tube in Long-term Service. *Journal of Physics: Conference Series*, v. 2566, n. 1, p. 012067, 2023.
- DUCKI, K. J. Analysis of the Precipitation and Growth Processes of the Intermetallic Phases in an Fe-Ni Superalloy. *Superalloys*, 2015.
- EATON MJE, Yan K, Callaghan MD, Melero EJ. Creep performance of carburized 316H stainless steel at 550 °C. *J Nucl Mater* ;558:153329. 2022.
- EVANS R C, An introduction to crystal chemistry ; Editora Cambridge University Press ; 1964.

- EZUGWU, E. O.; Wang, Z. M.; Machado, A. R. The machinability of nickel-based alloys: A review. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 86, n. 1–3, p. 1–16, 1999.
- FACCO A, Couvrat M, Magn 'e D, Roussel M, Guillet A, Pareige C. Microstructure influence on creep properties of heat-resistant austenitic alloys with high aluminum content. *Mater Sci Eng* ;783:139276. 2020.
- FAN, G.; Yuan, G.; Wang, W.; Wang, S.; Zhang, J.; Jia, Y.; Wang, J.; Lu, Y. Study on creep characteristics and the isochronous stress–strain curve of Ni-Cr-Mo superalloy. *Materials at High Temperatures*, v. 40, n. 6, p. 469-478, 2023.
- GOMMES, R. Different types of pyrolysis coil failure. European Ethylene Symposium. Anais. 2001.
- GRABKE H J, Wolf I. Carburization and Oxidation, *Mater. Sci. Eng.* 87 23-33. [https://doi.org/10.1016/0025-5416\(87\)90357-0](https://doi.org/10.1016/0025-5416(87)90357-0) .1987.
- GRABKE H. J., G. J. E. Points to be considered in carburization testing of alloys. *Materials and Corrosion*, v. 49, p. 278–281, 1998.
- GREEN D J, An Introduction to the Mechanical Properties of Ceramics, Cambridge University Press, ISSN 1943-5975. 1999.
- GUAN, K.; XU, H.; WANG, Z. Analysis of failed ethylene cracking tubes. *Engineering Failure Analysis*, v. 12, n. 3, p. 420–431, 2005.
- GUO J, Cao T, Cheng C, Meng X, Zhao J. Effect of carburization (pyrolysis furnace tube main failure factor) on the microstructure and properties of HPNb alloy tube, *Eng. Fail. Anal.* 115 104610. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2020.104610>. 2020.
- GUO, J. et al. The relationship between magnetism and microstructure of ethylene pyrolysis furnace tubes after a long-term service. *Microscopy and Microanalysis*, v. 24, n. 5, p. 478–487, 2018.
- GUONING H, Ning Z, Shiqi W, Haidong Z, Bo J, Yazheng L e Chunjing W. The Carburizing Behavior of High-Temperature Short-Time Carburizing Gear Steel: Effect of Nb Microalloying. *Steel Research International*. Volume 11, 2200427. <https://doi.org/10.1002/srin.202200427>. 2022.
- GUONING He, Ning Zhang, Shiqi Wan, Haidong Zhao, Bo Jiang, Yazheng Liu, Chunjing Wu. The carburizing behavior of high-temperature short-time carburizing gear steel: effect of Nb microalloying. *Steel Res Int*;93:2200427. 2022.

- HAN, Z. et al. Material degradation and embrittlement evaluation of ethylene cracking furnace tubes after long term service. *Engineering Failure Analysis*, v. 97, n. 2, p. 568–578, 2019.
- HARANDI AN, Eslami A, Bahrami A, Bakhtafrouz A, Mehr YM. Failure analysis of two HP-Nb heat-resistant tubes after 46000 h exposure to reformer service conditions. *MDPI J* 2023.
- HARANDI, A. N.; Eslami, A.; Bahrami, A.; Bakhtafrouz, A.; Mehr, M. Y. Failure Analysis of Two HP-Nb Heat-Resistant Tubes after 46,000 h Exposure to Reformer Service Conditions. *Metals*, v. 13, n. 2, p. 228, 2023.
- HARANDI. A N ; Abdoulmajid E.; Bahrami A ; Bakhtafrouz, A; Mehr, M Y; Failure Analysis of Two HP-Nb Heat-Resistant Tubes after 46,000 h Exposure to Reformer Service Conditions ; *Metals* ; Volume 13, 228 ; <https://doi.org/10.3390/met13020228>. 2023.
- HARSTON, F. Corrosion in Refineries. [s.l: s.n.]. 2007.
- HIN, C. Kinetics of heterogeneous grain boundary precipitation of Ni₃Al in nickel alloy. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 42, n. 22, 2009.
- JING, R. et al. Aging effects on the microstructures and mechanical properties of the Ti-20Zr-6.5Al-4V alloy. *Materials Science and Engineering A*, v. 559, p. 474–479, 2013.
- KASSNER, M. E.; Hayes, T. A. Creep cavitation in metals. *International Journal of Plasticity*, v. 19, n. 10, p. 1715–1748, 2003.
- KASSNER, M. F. Fundamentals of creep in metal and alloy. [s.l: s.n.]. 2009.
- KAYA, A. A.; Krauklis, P.; Young, D. J. Microstructure of HK40 alloy after high temperature service in oxidizing/carburizing environment: I. Oxidation phenomena and propagation of a crack. *Materials Characterization*, v. 49, n. 1, p. 11–21, 2002.
- KENIK, E. A. et al. Structure and phase stability in a cast modified-HP austenite after long-term ageing. *Scripta Materialia*, v. 49, n. 2, p. 117–122, 2003.
- KHODAMORAD, S. H. et al. Analysis of ethylene cracking furnace tubes. *Engineering Failure Analysis*, v. 21, p. 1–8, 2012a.
- KHODAMORAD, S. H.; Haghshenas, D. F. Inspection of carburization and ovalness in ethylene cracking tubes by using a semi-robot. *Engineering Failure Analysis*, v. 25, p. 81–88, 2012b.

- KLOC Luboš, Skienička Václav, Ventruba Jiří. Comparison of low stress creep properties of ferritic and austenitic creep resistant steels. Mater Sci Eng, A; 319–321:774–8. 2001.
- KLOWER, J. ; Heubner, U. ; Carburisation of nickel-base alloys and its effects on the mechanical properties. Material and Corrosion, v. 49, p. 237, 1998..
- KOCHMANSKA A. Hot corrosion resistance properties of Al-Si coatings obtained by slurry method. Defect Diffusion Forum ;326–328:273–8. 2012.
- KONDRATIEV, S Y, E ; Sviatysheva, V. ; Petrov, S N; Structural Features of Niobium Carbide Disperse Particles in the Structure of Heat-Resistant Alloys Based on Fe–25Cr–35Ni System *inorganic Materials: Applied Research*, Volume 9, No. 6, pp. 1035–1043. 10.1134/S2075113318060126. 2018.
- KONDRATIEV, S. Y.; Sviatysheva, E. V.; Petrov, S. N. Structural Features of Niobium Carbide Disperse Particles in the Structure of Heat-Resistant Alloys Based on Fe–25Cr–35Ni System. Inorganic Materials: Applied Research, v. 9, n. 6, p. 1035–1043, 2018.
- KUS, S. et al. Failures of high temperature alloys in ethylene furnaces – case studies. Corrosion 2014. Anais .2014.
- LAIGO J, Christienna F, Le Galla R, Tancreta F, Furtado J. SEM, EDS, EPMA-WDS and EBSD characterization of carbides in HP type heat resistant alloys. Materials Characterization N.59 1 5 8 0 – 1 5 8. 2008.
- LANGDON, T. G. The significance of diffusion creep and Harper-Dorn creep at low stresses. Key Engineering Materials, v. 171–174, p. 205–212, 2000.
- LARSON, F.R., Miller, J. A Time-Temperature Relationship for Rupture and Creep Stresses. General Eletric - ASME, p. 11, 1952.
- LISSARRAGUE, M. H. et al. Study of the Microstructural Evolution in a 35Ni-25Cr-Nb Heat-Resistant Alloy by Dilatometry and Electron Microscopy. Metallography, Microstructure, and Analysis, v. 7, n. 3, p. 356–362, 2018.
- LIU, S. et al. Corrosion of Fe-Ni-Cr alloys with various aluminum additions in a carburizing-oxidizing atmosphere at 900 °C. Corrosion Science, v. 135, n. February, p. 67–77, 2018.
- MAHARAJ C, Marquez A, Khan R. Failure Analysis of Incoloy 800HT and HP-Modified Alloy Materials in a Reformer, J. Fail. Anal. Prev. 19, 291–300. ISSN 1864-1245. <http://doi.org/10.1007/s11668-019-00621-1> 2019.

- MCLEOD A C, Bishop C M, Stevens K J, Kral M. V. Microstructure and Carburization Detection in HP Alloy Pyrolysis Tubes, *Metallogr. Microstruct. Anal.* 4, 273–285. DOI 10.1007/s13632-015-0210-8, 2015.
- MCLEOD, A. C. et al. Microstructural Characterization and Image Analysis in Ex-Service HP Alloy Stainless Steel Tubes for Ethylene Pyrolysis. *Metallography, Microstructure, and Analysis*, v. 5, n. 3, p. 178–187, 2016.
- MENG Y, Dong C, Zhao Z. Oxidation and carburizing behaviors of HP40Nb tube after 100,000h servissee in pyrolysis furnace, *Eng. Fail. Anal.* 154 107686. [https://doi.org/10.1016/j.englfailanal.2023.107686 \(A2-21\)](https://doi.org/10.1016/j.englfailanal.2023.107686). 2023.
- MEYER, J.; Gleeson, B. Carburization Resistance of High-Temperature Ni- and Fe-based Alloys. 2015.
- MITCHELL D, Young DJ, Kleemann W. Carburization of heat resistant steels. *Mater Corros* 49:231–6. 1998.
- MUNDHRA, G.; Hariharan, V. S.; Murty, B. S. Design of a novel Al–Ti–Zr light-weight alloy: CALPHAD and experiments. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 835, p. 155304, 2020.
- NACE TM0498-2023 AMPP StandardsEvaluation of the Carburization of Alloy Tubes Used for Ethylene Manufacture, AMPP Standard Committee SC 06, 2023.
- NORTON, J. F. et al. Factors affecting the high-temperature carburisation behaviour of chromium-nickel alloys in gaseous environments. *Materials and Corrosion*, v. 32, n. 11, p. 467–478, 1981.
- NUNES, F. C. et al. Microstructural changes caused by yttrium addition to NbTi-modified centrifugally cast HP-type stainless steels. *Materials Characterization*, v. 58, n. 2, p. 132–142, 2007.
- PARKS S.B, C.M. Schillmoller, Use alloys to improve ethylene production, *Hydrocarb Process.* 3. 53-61. 1996.
- PENNY, R. . Assessment r k penny. v. 66, n. 95, p. 263–280, 1996.
- PIEKARSKI, B. Effect of Nb and Ti additions on microstructure, and identification of precipitates in stabilized Ni-Cr cast austenitic steels. *Materials Characterization*, v. 47, n. 3–4, p. 181–186, 2001.
- PIERSON, H. O. Interstitial Carbides, Structure and Composition. *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides*, p. 17–54, 1996.

- Pierson, H. O. Interstitial Carbides, Structure and Composition. *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides*, 17–54. 1996.
- POURMOHAMMAD, H., Bahrami, A., Eslami, A., & Taghipour, M. Failure investigation on a radiant tube in an ethylene cracking unit. *Engineering Failure Analysis*, 104, 216–226, 2019.
- POURMOHAMMAD, H.; Bahrami, A.; Eslami, A.; Nazemi HARANDI, A. Gas-phase aluminizing of HP40Nb steel used in reformer tubes: Synthesis, characterization, and its implications for the microstructure and high-temperature creep resistance of the base alloy. *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, v. 200, p. 104833, 2022.
- RAJABI, M.; SHAHMIRI, M.; GHANBARI, M. The influence of B and Zr additions on microstructure, mechanical properties and oxidation behavior of cast ternary Fe-Al-Cr alloys. *Materials Research Express*, v. 6, n. 8, 2019.
- RAMANARAYANAN T A, Petkovic R A, Mumford JD, Ozekcin A. Carburization of high chromium alloys, *Mater. Corros.* 49 (1998) 226-230. <https://doi.org/10.1149/1.2114333> 3. 1998.
- ROY N, Raj A, Roy B N, Ray A K. Creep Deformation and Damage Evaluation of Service Exposed Reformer Tube, *Can. Metall. Q.* 54 205– 22. <https://doi.org/10.1179/1879139514Y.0000000175> (A2-32). 2015.
- SANTANA P M B, Rovere C A D, Albuquerque E C M, Souza C A C. Evaluation of the effects of the addition of Al, Ti, and Zr on microstructure, carburization and creep resistance of the HPNb alloy, *J. Mater. Res. Technol.* 30 (2024a) 461-472 <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2024.02.234> (A2-19). 2024a.
- SANTANA P M B, Rovere C A D, Albuquerque E C M, Souza C A C. Failure analysis in pyrolysis furnaces: Impact of carburization and thermal cycles on tube properties. *Engineering Failure Analysis*. 167. 350-6307. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2024.109000>. 2024b.
- SANTANA P.M.B., B. S. Avaliação dos danos por alta temperatura em ligas austeníticas utilizadas em fornos de pirolise 1. (ABM, Ed. Congresso ABM. Anais... Rio de Janeiro: 2012.
- SANTOS, Y. T. B.; Coelho, R. E.; da Silva, I. C.; Farias, C. T. T. Method to Determine the Thickness of the Carburized Layer of Pyrolysis Furnace Tubes Using Ultrasound Technique. *Journal of Nondestructive Evaluation*, v. 39, n. 3, p. 3, 2020.

- SHACKELFORD, J. F. Introduction to Materials Science for engineers, Eight ed. University of California, Davis 2015.
- SHEN LM, Gong JM, Jiang Y, Geng LY. Effects of aging treatment on microstructure and mechanical properties of Cr25ni35nb and Cr35ni45nb furnace tube steel. *Acta Metall Sin – Engl Lett* ;24(3):235–42. (A1-15) ; 2011.
- SHI, S.; LIPPOLD, J. C. Microstructure evolution during service exposure of two cast, heat-resisting stainless steels - HP-Nb modified and 20-32Nb. *Materials Characterization*, v. 59, n. 8, p. 1029–1040, 2008.
- SILVA, IC . Rebello, JMA Bruno AC. Jacques PJ; Nysten B; Dille J Structural and magnetic characterization of a carburized cast austenitic steel *Scripta Materialia* 59 1010–1013. 2008.
- SMITH GM, Young DJ, Trimm DL. Carburization kinetics of heat-resistant steels. *Oxid Metals*;18:229–43. (A1-27) ; 1982.
- SOLEYMANI, S. A. An Investigation of Carburization and Oxidation of Heat Resistant Cast Steels. *Corrosion* 2012. Anais. 2012.
- SOLTANI S M.; Bahrami, A.; Karimzadeh, F. Microstructure and mechanical properties of transient liquid phase (TLP)-bonded Ni₃Al intermetallic compounds. *Materials Today Communications*, v. 21, n. May, p. 100619, 2019.
- SORIANO, H. L. Método de Elementos Finitos em Análise de Estruturas. 1a ed. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2003.
- SOURMAIL, T. Precipitation in creep resistant austenitic stainless steels. *Materials Science and Technology*, v. 17, n. 1, p. 1–14, 2001.
- SOUZA L. A. F. DE. Método dos Elementos Finitos - implementação no programa Scilab. 1a ed. 2021.
- STEEN, M.; Provost, W.; DHOOGHE, A. Creep Life Assessment of Piping Materials By Low Strain Rate Tensile Testing. v. 14, p. 1121–1131, 1984.
- SUN M.M., Fang, H.Y. . Wang, N.N. Du, X.M. Zhao, H.S Zhai K.J., Limit state equation and failure pressure prediction model of pipeline with complex loading, *Nat. Communun.* 15 (2024) 4473, <https://doi.org/10.1038/s41467-024-48688-1>. 2024
- SUSTAITA-TORRES, I. A. et al. Aging of a cast 35Cr-45Ni heat resistant alloy. *Materials Chemistry and Physics*, v. 133, n. 2–3, p. 1018–1023, 2012.
- TAKESHI I, Yutaka H, Masahiro N, Jun T. Effects of Ti addition on carbon diffusion in molybdenum. *J Alloys Compd* ;414:82–7. (A1-30) ; 2006.

- TAKESHI I, Yutaka H, Masahiro N e Jun T : Effects of Ti addition on carbon diffusion in molybdenum“, de, publicado no *Journal of Alloys and Compounds*, volume 414, páginas 82-87, em 2006.
- TANCRET, F. et al. Phase transformations in Fe–Ni–Cr heat-resistant alloys for reformer tube applications. *Materials Science and Technology* (United Kingdom), v. 34, n. 11, p. 1333–1343, 2018.
- TAWANCY, H. M. Degradation of Alloy 800H Used in Ethylene Furnace Tube Application by the Combined Effects of Carburization and Thermal Fatigue. *Metallography, Microstructure, and Analysis*, v. 6, n. 4, p. 332–339, 2017.
- TAWANCY, H. M. Microstructural Characterization of the Deleterious Effects of Gaseous Carburization on Petrochemical Process Equipment. *Metallography, Microstructure, and Analysis*, v. 9, n. 1, p. 47–53, (A0) e (A1-06 2020.)
- TAWANCY, H. M. Microstructural Characterization of the Deleterious Effects of Gaseous Carburization on Petrochemical Process Equipment. *Metallography, Microstructure, and Analysis*, v. 9, n. 1, p. 47–53, 2020a.
- TAWANCY, H. M. Microstructural Characterization of the Deleterious Effects of Gaseous Carburization on Petrochemical Process Equipment. *Metallography, Microstructure, and Analysis*, v. 9, n. 1, p. 47–53, 2020b.
- TAWANCY, H. M. On the comparative degradation of selected Cr₂O₃-forming alloys by high-temperature carburization with a case study involving 310 stainless steel. *Engineering Failure Analysis*, v. 110, n. January, p. 104402, 2020c.
- TAWANCY, H. M. On the relationship between dislocation creep strength and microstructure of a solid-solution-strengthened ni-base superalloy. *Journal of Materials Engineering and Performance*, v. 28, n. 4, 2019.
- TAWANCY, H. M.; Abbas, N. M. Mechanism of carburization of high-temperature alloys. *Journal of Materials Science*, v. 27, n. 4, p. 1061–1069, 1992.
- TILLACK, D. J.; GUTHRIE, J. E. Wrought and cast heat-resistant stainless steels and nickel alloys for the refining and petrochemical industries. Nickel Development Institute, p. 1–16, 1998.
- TIMOTIJEVIĆ, M.; Erić Cekić, O.; Janjatović, P.; Dojčinović, M.; Rajnović, D. Cavitation Damage Morphology of the Centrifugally Cast Heat-resistant Alloy – HP40 Nb. *Materials Science (Medžiagotyra)*, [S.I.], v. 30, n. 4, p. 568, DOI: <http://doi.org/10.5755/j02.ms.373071>, 2024.

- VINTAIKIN, B. E. et al. Phase Transformations in a Precision 40KhNYu-VI Nickel Alloy during Heat Treatment and Nitriding. *Russian Metallurgy (Metally)*, v. 2019, n. 7, p. 680–686, 2019.
- VISWANATHAN, R.; BLAUSTEIN, A. R. Mechanisms and. ASM ed. [s.l: s.n.]. v. 73 ; 1989.
- VOICU R, Andrieu E, Poquillon D, Furtado J, Lacaze J. Microstructure evolution of HP40-Nb alloys during aging under air at 1000 °C, *Mater. Charact.* 601020–1027. <http://doi.org/10.1016/j.matchar.2009.04.007>. (A0) e (A2-25) ; 2009.
- WANG, F.; Northwood, D. O. The effect of carbon content on the microstructure of an experimental heat-resistant steel. *Materials Characterization*, v. 31, n. 1, p. 3–10, 1993.
- WANG, W. Z. et al. Effect of overheating temperature on the microstructure and creep behavior of HP40Nb alloy. *Materials and Design*, v. 32, n. 7, p. 4010–4016, 2011.
- WEN, D. H. et al. Effects of Nb/Ti/V/Ta on phase precipitation and oxidation resistance at 1073 K in alumina-forming austenitic stainless steels. *Materials Characterization*, v. 144, n. February, p. 86–98, 2018.
- WHITTAKER M, Wilshire B, Brear J. Creep fracture of the centrifugally-cast superaustenitic steels, HK40 and HP40. *Mater Sci Eng* ;580:391–6. (A0) e (A1-05); 2013
- WU XQ, Jing HM, Zheng YG, Yao ZM, Ke W, Hu ZQ. The eutectic carbides and creep rupture strength of 25Cr20Ni heat-resistant steel tubes centrifugally cast with different solidification conditions. *Mater Sci Eng* ;293(1–2):252–60. (A0) e (A1-13) ; 2000.
- YAMAMOTO Y, Takeyama M, Lu ZP, Liu CT, Evans ND, Maziasz PJ, Brady MP. Alloying effects on creep and oxidation resistance of austenitic stainless steel alloys employing intermetallic precipitates. *Intermetallics*;16:453–62. (A0) e (A1-25) ;2008.
- YOON, K. B.; Jeong, D. G. Oxidation failure of radiant heater tubes. *Engineering Failure Analysis*, v. 6, n. 2, p. 101–112, 1999.
- ZHAO, J. C.; Henry, M. F. *Calphad - Is it ready for superalloy design?* *Advanced Engineering Materials*, v. 4, n. 7, p. 501–508, 2002.
- ZHU, S. J. et al. Influence of carbon on creep crack growth

UFBA
UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA

PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL - PEI

Rua Aristides Novis, 02, 6º andar, Federação, Salvador BA

CEP: 40.210-630

Telefone: (71) 3283-9800

E-mail: pei@ufba.br

Home page: <http://www.pei.ufba.br>

