

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**SOLDAGEM DE TUBOS CENTRIFUGADOS BRUTOS DE FUNDIÇÃO E  
CARBURIZADOS DA LIGA 35Cr45NiNb: MICROESTRUTURA E  
PROPRIEDADES MECÂNICA EM TRAÇÃO E FLUÊNCIA**

Waleska Laisa Corsi

São Carlos-SP  
2024

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**SOLDAGEM DE TUBOS CENTRIFUGADOS BRUTOS DE FUNDIÇÃO E  
CARBURIZADOS DA LIGA 35Cr45NiNb: MICROESTRUTURA E  
PROPRIEDADES MECÂNICA EM TRAÇÃO E FLUÊNCIA**

Waleska Laisa Corsi

Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e  
Engenharia de Materiais como requisito  
parcial à obtenção do título de MESTRA EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Guilherme Yuuki Koga

Coorientador: Dr. Guilherme Zepon

São Carlos-SP

2024

## DEDICATÓRIA

Aos meus pais e irmãos que sempre acreditaram em mim e me ensinaram a nunca desistir dos meus sonhos.

## VITAE

Bacharel em Engenharia de Materiais pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná campus Londrina (2022)



## UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

---

### Folha de Aprovação

---

Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Waleska Laisa Corsi, realizada em 18/07/2024.

#### Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Guilherme Yuuki Koga (UFSCar)

Prof. Dr. Carlos Alberto Della Rovere (UFSCar)

Profa. Dra. Sílvia Midori Higa (UTFPR)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus pelas oportunidades e pelas pessoas que colocou em minha vida, as quais, de alguma forma, contribuíram para o meu desenvolvimento pessoal, profissional e acadêmico, concedendo-me força e resiliência.

Aos meus pais, expresso minha profunda gratidão por terem abdicado de tantas coisas para que eu pudesse alcançar meus objetivos, tratando meus sonhos como se fossem seus.

Aos meus irmãos, João Victor Corsi, Talita Cristina Corsi Milanez, Julio Cesar Coelho e Ingrid Thaisa Corsi, que são minhas referências, agradeço pelo incentivo e apoio constantes.

Aos meus orientadores, Dr. Guilherme Yuuki Koga e Dr. Guilherme Zepón, sou grata pela confiança, parceria e excelente orientação.

À Engemasa Engenharia e Materiais LTDA., agradeço por fornecer as amostras, disponibilizar toda a infraestrutura e colaboradores necessários para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus amigos e parceiros de trabalho, Gabriel Fernandes Freitas de Jesus, Gustavo de Brito Kenes, João Guilherme Dessi, Wellington Anjos da Silva, Antonio Carlos Cortines, Caio Pedroso Turssi, Danielli de Brito, Antonio Rafael de Andrade, Marcelo Martins, especialmente ao Chan Chao Xin e Celso Donizetti de Souza Filho, agradeço por acreditarem no meu potencial para conduzir esta pesquisa, pelo conhecimento compartilhado, todo o suporte técnico e emocional, e pela contribuição para minha formação profissional.

Às minhas grandes amigas, Daiane Motta e Barbara Guimarães, agradeço por estarem ao meu lado em todos os momentos da minha vida, por me incentivarem a persistir na realização dos meus objetivos e sonhos, pelo companheirismo, tornando a minha trajetória mais leve.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

## RESUMO

A liga 35Cr45NiNb é amplamente utilizada em fornos de craqueamento de hidrocarbonetos em função da sua excelente resistência à oxidação e fluência. No entanto, esse material está susceptível à carburização, que causa deterioração de propriedades mecânicas e torna necessária a substituição das seções carburizadas. Os tubos remanescentes no equipamento, eventualmente, encontram-se na condição envelhecida e/ou carburizada, portanto, possuem baixa soldabilidade, dificultam a união de tubos novos, e comprometem o desempenho mecânico da solda. O objetivo deste trabalho foi avaliar os efeitos do processo de soldagem nas propriedades mecânicas em tração e fluência de tubos brutos de fundição e carburizados de 35Cr45NiNb. A união dos segmentos brutos (B) e tubos com aproximadamente seis anos de operação (C) foi promovida por meio da técnica *Gas Tungsten Arc Welding* (GTAW), resultando nas uniões B-B, B-C e C-C. As micrografias das juntas soldadas obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) revelou o crescimento de precipitados nas zonas termicamente afetadas (ZTAs), principalmente, nas localizadas entre segmentos C e a zona fundida (ZF), que adquiriram tamanhos relativamente superiores aos do metal de base (MB). Essas heterogeneidades microestruturais, aliadas às pré-existentes no MB devido ao envelhecimento e carburização, ocasionaram a redução gradual no limite de resistência e alongamento em tração a temperatura ambiente, além de uma diminuição no tempo de ruptura por fluência (TRF) a 1100 °C e 16 MPa.

**Palavras-chave:** Ligas Resistentes ao Calor; Soldagem; Fluência; Carburização; Microestrutura.

## ABSTRACT

### WELDING OF AS CAST AND CARBURIZED CENTRICAL TUBES OF 35Cr45NiNb ALLOY: MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES IN TENSILE AND CREEP

The 35Cr45NiNb alloy is widely used in hydrocarbon cracking furnaces due to its excellent resistance to oxidation and creep. However, this material is susceptible to carburization, which causes deterioration of mechanical properties and makes it necessary to replace the carburized sections. The remaining tubes in the equipment are eventually in an aged and/or carburized condition, therefore, they have low weldability, making it difficult to join new tubes, and compromising the mechanical performance of the weld. The objective of this work was to evaluate the effects of the welding process on the mechanical properties in tensile and creep of as cast and carburized 35Cr45NiNb tubes. The joining of the as cast segments (B) and tubes with approximately six years of use (C) was carried out using the Gas Tungsten Arc Welding (GTAW) technique, resulting in the joints B-B, B-C and C-C. The micrographs of the weld joint obtained by scanning electron microscopy (SEM) showed the growth of precipitates in the heat affected zones (HAZs), mainly in those located between segments C and the weld metal (WM), which acquired sizes relatively larger than those of the base metal (BM). These microstructural heterogeneities, combined with those pre-existing in the BM due to aging and carburization, caused a gradual reduction in the tensile strength and elongation at room temperature, as well as a decrease in the creep failure time (CFT) at 1100 °C and 16 MPa.

**Keywords:** Heat Resistant Alloys; Welding; Creep; Carburization; Microstructure.

## ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO .....	i
AGRADECIMENTOS .....	ii
RESUMO.....	iii
ABSTRACT .....	iv
ÍNDICE DE TABELAS .....	vii
ÍNDICE DE FIGURAS .....	viii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xxii
1 INTRODUÇÃO .....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	3
2.1 Fornos de Pirólise de Etano.....	3
2.1.1 Pirólise de Etano.....	7
2.2 Fundição por Centrifugação Horizontal.....	9
2.3 Aços e Ligas Resistentes ao Calor .....	14
2.3.1 Liga 35Cr45NiNb.....	16
2.4 Carburização.....	20
2.4.1 Evolução Microestrutural dos Tubos de Pirólise de 35Cr45NiNb Durante o Envelhecimento e Carburização.....	24
2.4.2 Efeito do Envelhecimento e Carburização nas Propriedades Mecânicas da Liga 35Cr45NiNb.....	28
2.5 Evolução Microestrutural da Superfície Externa dos Tubos de 35Cr45NiNb em Serviço .....	31
2.6 Evolução Microestrutural da Superfície Interna dos Tubos de 35Cr45NiNb em Serviço .....	33
2.7 Soldagem em Componentes de 35Cr45NiNb-MA.....	36
3 MATERIAIS E MÉTODOS .....	41
3.1 Materiais .....	42
3.2 Análise Química.....	43
3.3 Soldagem GTAW dos Tubos Centrifugados de 35Cr45NiNb.....	44
3.4 Ensaaios Não-Destrutivos.....	48
3.5 Ensaaios Mecânicos .....	50

3.5.1	Ensaio de Tração a Temperatura Ambiente .....	50
3.5.2	Ensaio de Ruptura por Fluência.....	51
3.5.3	Fractografia .....	53
3.6	Análise Macroestrutural .....	55
3.7	Análise Microestrutural.....	55
3.7.1	Microscopia Ótica (MO) .....	55
3.7.2	Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise de Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS) das amostras soldadas .....	56
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	58
4.1	Análise Química .....	58
4.2	Ensaio Não-Destrutivos (ENDs).....	59
4.3	Análise Macroestrutural .....	62
4.4	Análise Microestrutural.....	65
4.4.1	Microscopia Ótica (MO) .....	65
4.4.2	Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise de Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS) das amostras soldadas .....	67
4.5	Ensaio de Tração a Temperatura Ambiente .....	100
4.6	Ensaio de Ruptura por Fluência.....	108
4.7	Fractografia.....	116
4.7.1	Ensaio de Ruptura por Fluência.....	116
4.7.2	Ensaio de Tração a Temperatura Ambiente .....	143
5	CONCLUSÕES .....	174
6	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS .....	175
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	176

## ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 2.1 – Características da zona de radiação dos fornos de pirólise SRT V [6, 7]. .....	7
Tabela 2.2 - Composição química das ligas HK40, HP40Nb e 35Cr45NiNb. Adaptado de [4]. .....	17
Tabela 2.3 – Propriedades mecânicas em tração da liga 35Cr45NiNb obtida por centrifugação na condição bruta de fundição. ....	20
Tabela 2.4 – Tempo de ruptura por fluência a 1100 °C e 16 MPa da liga 35Cr45NiNb obtida por centrifugação na condição bruta de fundição. ....	20
Tabela 3.1 – Nomenclatura atribuída aos segmentos de tubos. ....	42
Tabela 3.2 – Nomenclatura das amostras soldadas e a condição dos segmentos de tubos.....	42
Tabela 3.3 – Características dimensionais dos segmentos de tubos.....	43
Tabela 3.4 – Composição química dos segmentos de tubos B e C. ....	43
Tabela 3.5 – Composição química do metal de adição de acordo com o fabricante das varetas de solda. ....	45
Tabela 3.6 – Parâmetros de corrente, polaridade, tensão, temperaturas de pré-aquecimento e interpasse da soldagem das amostras B-B, B-C e C-C. ....	46
Tabela 3.7 – Informações e parâmetros empregados no ensaio de gamagrafia. ....	49
Tabela 4.1 – Composição química dos segmentos de tubos B e C. ....	58
Tabela 4.2 – Resultados da análise de EDS realizada no ponto A da ZLP identificada na amostra C-C e mostrada na Figura 4.29. ....	89

## ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1 - Desenho esquemático de um forno de pirólise [7]. .....	4
Figura 2.2 – Esquema da distribuição de uma serpentina de radiação do forno SRT-V. Adaptado de [6, 7]. .....	5
Figura 2.3 – Tubos de Venturi do forno SRT-V. Cortesia da ENGEMASA Engenharia e Materiais LTDA. ....	6
Figura 2.4 – Desenho 3D dos componentes da seção radiante do forno SRT-V. Cortesia da ENGEMASA Engenharia e Materiais LTDA. ....	6
Figura 2.5 – Diagrama esquemático de um forno típico de craqueamento de etano. Adaptado de [3]. .....	8
Figura 2.6 – Sistema utilizado no equipamento de fundição centrífuga horizontal [13]. .....	10
Figura 2.7 – Equipamento de fundição centrífuga horizontal real durante a centrifugação de um tubo. Cortesia da ENGEMASA Engenharia e Materiais LTDA. ....	10
Figura 2.8 – Equipamento de usinagem empregado no acabamento superficial do diâmetro interno dos tubos centrifugados. (a) Locais de fixação dos tubos. (b) Eixo que movimenta a (c) ferramenta de usinagem e as (d) pastilhas empregadas na remoção de material. Cortesia da ENGEMASA Engenharia e Materiais LTDA. ....	12
Figura 2.9 – Tipos de estruturas fundidas encontradas em ligas ferrosas fundidas por centrifugação. (a) Região com grãos colunares muito finos, região adjacente com grãos colunares bem orientados e região com grãos equiaxiais. (b) Estrutura completamente equiaxial. (c) Bandas de grãos equiaxiais. [11]. ....	13
Figura 2.10 – Macroestrutura de um tubo centrifugado de 35Cr-45NiNb com grãos 100% colunares. Cortesia da ENGEMASA Engenharia e Materiais LTDA. ....	14
Figura 2.11 – Composição nominal de cromo e níquel de acordo a <i>Steel Founders' Society of America</i> , antiga ACI, para aços fundidos resistentes à corrosão e ao calor. Adaptado de [16]. .....	15

Figura 2.12 - Diagrama de fases de equilíbrio da liga 35Cr45NiNb obtido pelo software JMatPro. Adaptado de [19]. .....	18
Figura 2.13 – Micrografias de um tubo centrifugado bruto de fundição de 35Cr45NiNb obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com detector de elétrons retroespalhados (a) com menor e (b) maior magnificação. Adaptado de [20]. .....	19
Figura 2.14 – Perfil de penetração do carbono durante o processo de carburização [5]. .....	21
Figura 2.15 – Ilustração do processo <i>metal dusting</i> em ligas resistentes ao calor do sistema Ni-Cr-Fe. (a) Defeito na camada permitindo o ingresso de carbono. (b) Precipitação de carbonetos $M_{23}C_6$ e $M_7C_3$ . (c) Supersaturação com carbono dissolvido que induz à nucleação e crescimento de grafite no interior do material. (d) Crescimento externo de coque, composto por filamentos de carbono grafite, partículas metálicas, de carbonetos e óxidos. Adaptado de [25]. .....	22
Figura 2.16 – Tubo de pirólise contendo coque aderido em sua superfície interna que trincou devido ao resfriamento brusco do forno causado por uma queda de energia [5]. .....	23
Figura 2.17 – Micrografias obtidas por elétrons secundários acompanhadas de imagens de elétrons retroespalhados no canto inferior esquerdo de tubos de 35Cr-45NiNb na condição (a) bruta de fundição, e expostos a temperaturas próximas de 1000 °C por (b) 13.100 horas, (c) 21.900 horas e (d) 52.500 horas em uma planta petroquímica [19]. .....	26
Figura 2.18 – Micrografias MEV da zona carburizada da liga 35Cr-45NiNb. (a) Após 4 anos em serviço com (a) menor e (b) maior magnificação. Após 6 anos em serviço com (c) menor e (d) maior ampliação. Adaptado de [20]. .....	27
Figura 2.19 - Hipótese da evolução da microestrutura dos tubos de pirólise de 35Cr45NiNb em serviço. Adaptado de [20]. .....	28
Figura 2.20 – Propriedades mecânicas em tração a temperatura ambiente de corpos de prova retirados de tubos de 35Cr45NiNb com diferentes tempos de serviço. Resultados de (a) Tensão de escoamento 0,2% e (b) alongamento de corpos de prova retirados de tubos de 35Cr45NiNb na condição bruta de fundição, entre 1 e 2, 4 e 6 anos em serviço. Adaptado de [20]. .....	29

Figura 2.21 – Tempo de ruptura por fluência de corpos de prova retirados de tubos de 35Cr45NiNb na condição bruta de fundição, entre 1 e 2, 4 e 6 anos em serviço. Adaptado de [20].	30
Figura 2.22 - Representação esquemática da microestrutura da parede externa dos tubos de 35Cr-45NiNb após longos períodos em serviço. Adaptado de [30].	32
Figura 2.23 – Análise elementar de raios X da (a) superfície externa e (b) da interface entre o óxido e o carboneto [30].	33
Figura 2.24 - Representação esquemática da microestrutura da parede interna dos tubos de pirólise após longos períodos em serviço. Adaptado de [30].	35
Figura 2.25 - Análise elementar de raios X da (a) superfície interna e (b) da interface entre o óxido e o carboneto [30].	36
Figura 2.26 – Micrografias óticas da zona fundida de amostras de 35Cr-45NiNb soldadas empregando (a) eletrodo revestido (E-CrNiCoMo1) e (b) TIG (ER-35/45 Nb). Adaptado de [18].	38
Figura 2.27 – Micrografias óticas da microestrutura dendrítica da zona fundida de amostras de 35Cr-45NiNb soldadas empregando (a) eletrodo revestido (E-CrNiCoMo1) e (b) TIG (ER-35/45 Nb). Adaptado de [18].	39
Figura 3.1 – Fluxograma das análises e ensaios realizados.	41
Figura 3.2 – Equipamento Bruker, modelo Q4 TASMÁN. Cortesia da ENGEMASA Engenharia e Materiais LTDA.	44
Figura 3.3 – Segmento de tubo (a) antes e (b) após o preparo do bisel.	45
Figura 3.4 – (a) Esboço dos chanfros de solda, parâmetros, metal de base, vareta de solda e (b) a sequência de passes empregada na soldagem das amostras.	47
Figura 3.5 – Ilustração das regiões de retirada de amostras para as análises de macrografia, MO, MEV/EDS, ensaio de tração a temperatura ambiente e ruptura por fluência.	48
Figura 3.6 – (a) Líquido Penetrante Metal-Check VP30 e (b) Revelador Metal-Check D70.	49

Figura 3.7 – (a) Dimensões do corpo de prova do ensaio tração. (b) Indicação da região da solda na área útil do corpo de prova. Cortesia da ENGEMASA Engenharia e Materiais LTDA. ....	50
Figura 3.8 - Equipamento de ensaio universal Mohr-Federhaff-Losenhausen, modelo D6800, do laboratório da ENGEMASA Engenharia e Materiais LTDA.	51
Figura 3.9 – (a) Dimensões do corpo de prova do ensaio de ruptura por fluência. (b) Indicação da região da solda na área útil do corpo de prova. Cortesia da ENGEMASA Engenharia e Materiais LTDA. ....	52
Figura 3.10 - Equipamentos de ensaio de ruptura por fluência do laboratório da ENGEMASA Engenharia e Materiais LTDA. ....	53
Figura 3.11 – Ilustração da preparação dos corpos de prova após a execução dos ensaios mecânicos para a análise por MEV. ....	54
Figura 3.12 – Microscópio Eletrônico de Varredura FEI Inspect S50 equipado com analisador EDS do Laboratório de Caracterização de Estrutural (LCE). ..	55
Figura 3.13 – Microscópio Ótico Leica DMi8 do laboratório da ENGEMASA Engenharia e Materiais LTDA. ....	56
Figura 3.14 – Microscópio Eletrônico de Varredura Philips XL 30 FEG equipado com analisador EDS do Laboratório de Caracterização de Estrutural (LCE). ..	57
Figura 4.1 – Filmes radiográficos da junta soldada da amostra B-B. Posições (a) 0-1, (b) 1-2, (c) 2-3 e (d) 3-0. ....	59
Figura 4.2 – Filmes radiográficos da junta soldada da amostra B-C. Posições (a) 0-1, (b) 1-2, (c) 2-3 e (d) 3-0. ....	60
Figura 4.3 – Filmes radiográficos da junta soldada da amostra C-C. Posições (a) 0-1, (b) 1-2, (c) 2-3 e (d) 3-0. ....	61
Figura 4.4 – Ensaio de líquido penetrante. Amostras soldadas (a) com o líquido e (b) o revelador aplicado na região da solda. ....	62
Figura 4.5 – Macroestrutura da amostra B com grãos 100% colunares. ....	63
Figura 4.6 - Macroestrutura do segmento de tubo bruto utilizado na amostra B-B. ....	64
Figura 4.7 – Macroestrutura do segmento de tubo carburizado utilizado na amostra B-C. ....	65
Figura 4.8 – MO da junta soldada B-B. ....	66

Figura 4.9 – MO da junta soldada B-C.....	66
Figura 4.10 – MO da junta soldada C-C.....	67
Figura 4.11 – MEV da amostra B-B. (a) MB da amostra B-B. Mapeamentos de EDS em (b), (c), (d), (e), (f), (g) e (h) mostrando a distribuição dos elementos Cr, Ni, Fe, Nb, Si, C e Mn, respectivamente. (i) Análise de EDS dos pontos A, B e C indicados em (a).....	69
Figura 4.12 – MEV da amostra B-C. (a) MB na condição bruta de fundição da amostra B-C. Mapeamentos de EDS em (b), (c), (d), (e), (f), (g) e (h) mostrando a distribuição dos elementos Cr, Ni, Fe, Nb, Si, C e Mn, respectivamente. (i) Análise de EDS dos pontos A, B e C indicados em (a).....	71
Figura 4.13 – MEV das amostras B-B e B-C. ZTA e ZF com aumento de (a) 200X, (b) 500X e (c) 1000X da amostra B-B. ZTA próxima ao MB adjacente ao segmento B da amostra B-C com magnificação de (d) 100X, (e) 200X e (f) 500X. ....	73
Figura 4.14 – (a) MEV da ZF amostra B-B. Mapeamentos de EDS em (b), (c), (d), (e), (f), (g) e (h) mostrando a distribuição dos elementos Cr, Ni, Fe, Nb, Si, C e Mn, respectivamente. ....	74
Figura 4.15 – (a) MEV da ZF da amostra B-C. Mapeamentos de EDS em (b), (c), (d), (e), (f), (g) e (h) mostrando a distribuição dos elementos Cr, Ni, Fe, Nb, Si, C e Mn, respectivamente. ....	75
Figura 4.16 – MEV da superfície interna do MB na condição carburizada da amostra B-C. (a) Superfície interna carburizada. Mapeamentos de EDS em (b), (c), (d), (e), (f), (g) e (h) mostrando a distribuição dos elementos Cr, Ni, Fe, Nb, Si, C e O, respectivamente.....	76
Figura 4.17 – MEV do MB na condição carburizada da amostra B-C. (a) Superfície interna contendo precipitados grosseiros. (b) Análise de EDS dos pontos A, B, e C. ....	77
Figura 4.18 – MEV da ZF e ZTA próxima ao MB na condição carburizada da amostra B-C. Microestrutura da ZF, ZTA e a interface entre essas regiões com menor (a) e maior magnificação (b). Interface com carbonetos finos ao redor de carbonetos de cromo grosseiros e isolados com diferentes aumentos em (c) e	

(d). Carbonetos de cromo espessos da ZTA cercados por pequenas partículas de carbonetos de nióbio em menor (e) e maior aumento em (f).....	79
Figura 4.19 – MEV da superfície interna oxidada e carburizada do MB da amostra C-C.....	80
Figura 4.20 – MEV da superfície interna oxidada do MB da amostra C-C referente à região 1 mostrada na Figura 4.19. ....	80
Figura 4.21 – MEV da superfície interna carburizada e oxidada do MB da amostra C-C referente à região 2 mostrada na Figura 4.19 (a) com menor e (b) maior aumento. ....	81
Figura 4.22 – (a) Micrografia da superfície interna do MB da amostra C-C. Mapeamentos de EDS em (b), (c), (d), (e), (f), (g) e (h) mostrando a distribuição dos elementos Cr, Ni, Fe, Nb, Si, C, e O, respectivamente. ....	82
Figura 4.23 – MEV da superfície interna carburizada do MB da amostra C-C referente à região 3 mostrada na Figura 4.19 (a).....	83
Figura 4.24 – (a) Micrografia da superfície interna carburizada referente à região 3 do MB da amostra C-C. Mapeamentos de EDS em (b), (c), (d), (e), (f), (g) e (h) mostrando a distribuição dos elementos Cr, Ni, Fe, Nb, Si, C, e O, respectivamente. ....	84
Figura 4.25 – MEV da superfície interna carburizada referente à região central do MB da amostra C-C.....	85
Figura 4.26 – (a) Micrografia da superfície interna carburizada referente à região central do MB da amostra C-C. (b) Mapeamentos de EDS em (b), (c), (d), (e), (f), (g) e (h) mostrando a distribuição dos elementos Cr, Ni, Fe, Nb, Si, C, e O, respectivamente. ....	86
Figura 4.27 – MEV da superfície interna do MB da amostra C-C contendo a ZLP. ....	87
Figura 4.28 – (a) ZLP da superfície interna do MB da amostra C-C. Mapeamentos de EDS em (b), (c), (d), (e), (f), (g) e (h) mostrando a distribuição dos elementos Cr, Ni, Fe, Nb, Si, C, e O, respectivamente.....	88
Figura 4.29 – MEV da superfície interna do MB da amostra C-C contendo a ZLP. Região analisada por EDS indicada pelo ponto A.....	89

Figura 4.30 – MEV da ZTA e ZF da amostra C-C. ZTA e ZF próxima à superfície com diferentes ampliações de (a) a (d). ZTA e ZF da região adjacente à superfície interna com (e) menor e (f) maior ampliação. ....	90
Figura 4.31 – MEV da ZTA e ZF da região central da amostra C-C com (a) menor e (b) maior ampliação. ....	91
Figura 4.32 – MEV do MB na condição carburizada da amostra C-C com diferentes ampliações de (a) a (d). (e) Análise de EDS dos pontos A, B, C e D indicados em (d). Mapeamentos de EDS em (f), (g), (h), (i), (j) e (k) mostrando a distribuição dos elementos Cr, Ni, Fe, Nb, Si e C, respectivamente. ....	93
Figura 4.33 – Superfície externa da amostra B-B. Região próxima ao cordão de solda analisada por MEV indicada em (a) com ampliação de (b) 100X, (c) 200X e (d) 500X. ....	94
Figura 4.34 - Superfície externa da amostra B-B. Região do MB distante do cordão de solda analisada por MEV indicada em (a) com ampliação de (b) 100X, (c) 200X e (d) 500X. ....	95
Figura 4.35 – Superfície externa da amostra B-C. Região do MB na condição carburizada próxima ao cordão de solda analisada por MEV com aumentos de (b) 100X, (c) 200X e (d) 500X. (e) Ilustração da morfologia dos carbonetos presentes na ZTA antes e após a soldagem. ....	96
Figura 4.36 – Superfície externa da amostra B-C. Região do MB na condição carburizada distante do cordão de solda analisada por MEV (b) com menor e (c) maior ampliação. (d) Carbonetos da região adjacente à ZLP. (e) Resultados de EDS dos pontos A, B, C e D indicados em (d). ....	98
Figura 4.37 - Superfície externa da amostra C-C. Região do cordão de solda analisada por MEV indicada em (a) com ampliação de (b) 100X, (c) 200X e (d) 500X. Precipitados da ZTA e ZF com menor (e) e (f) maior ampliação. ....	99
Figura 4.38 – Superfície externa da amostra C-C. Região do MB distante do cordão de solda analisada por MEV indicada em (a) com ampliação de (b) 100X, (c) 200X e (d) 500X. ....	100
Figura 4.39 – Propriedades de limite de resistência e alongamento em tração a temperatura ambiente dos corpos de prova da amostra B. ....	101

Figura 4.40 – Propriedades de limite de resistência e alongamento em tração a temperatura ambiente dos corpos de prova da amostra C. ....	102
Figura 4.41 – Propriedades de limite de resistência e alongamento em tração a temperatura ambiente dos corpos de prova da amostra B-B. ....	103
Figura 4.42 – Propriedades de limite de resistência e alongamento em tração a temperatura ambiente dos corpos de prova da amostra B-C. ....	104
Figura 4.43 – Propriedades de limite de resistência e alongamento em tração a temperatura ambiente dos corpos de prova da amostra C-C. ....	105
Figura 4.44 – Valores médios de (a) limite de resistência e (b) alongamento em tração a temperatura ambiente das amostras B, C, B-B, B-C e C-C. ....	106
Figura 4.45 – Corpos de prova das amostras sem solda (a) B e (b) C após o ensaio de tração a temperatura ambiente. ....	107
Figura 4.46 – Corpos de prova das amostras soldadas (a) B-B e (b) B-C e (c) C-C após o ensaio de tração a temperatura ambiente. ....	108
Figura 4.47 – Tempo de ruptura por fluência e alongamento dos corpos de prova da amostra B ensaiados a 1100°C e 16MPa. ....	109
Figura 4.48 – Tempo de ruptura por fluência e alongamento dos corpos de prova da amostra C ensaiados a 1100°C e 16MPa. ....	110
Figura 4.49 – Tempo de ruptura por fluência e alongamento dos corpos de prova da amostra B-B ensaiados a 1100°C e 16MPa. ....	111
Figura 4.50 – Tempo de ruptura por fluência e alongamento dos corpos de prova da amostra B-C ensaiados a 1100°C e 16MPa. ....	112
Figura 4.51 – Tempo de ruptura por fluência e alongamento dos corpos de prova da amostra C-C ensaiados a 1100°C e 16MPa. ....	113
Figura 4.52 - Valores médios de (a) tempo de ruptura por fluência e (b) alongamento das amostras B, C, B-B, B-C e C-C obtidos no ensaio realizado a 1100°C e 16MPa. ....	114
Figura 4.53 – Corpos de prova das amostras sem solda (a) B e (b) C após o ensaio de ruptura por fluência a 1100 °C e 16 MPa. ....	115
Figura 4.54 - Corpos de prova das amostras soldadas (a) B-B, (b) B-C e (c) C-C após o ensaio de ruptura por fluência a 1100 °C e 16 MPa. ....	116

- Figura 4.55 – MEV das superfícies de fratura dos corpos de prova ensaiados a 1100°C e 16 MPa das amostras (a) B, (b) C, (c) B-B, (d) B-C e (e) C-C..... 117
- Figura 4.56 - MEV da superfície de fratura do corpo de prova da amostra B, ensaiado a 1100°C e 16 MPa até a fratura, contendo (a) *dimples* (microvazios) e (b) partículas facetadas, caracterizando uma falha mista. .... 118
- Figura 4.57 – MEV da superfície de fratura do corpo de prova da amostra C, ensaiado a 1100°C e 16 MPa até a fratura. Superfície interna (a) com menor e (b) maior magnificação. Região central (c) com menor e (d) maior magnificação. Superfície externa (e) com menor e (f) maior magnificação..... 119
- Figura 4.58 – MEV da região central da superfície de fratura do corpo de prova da amostra C, ensaiado a 1100°C e 16 MPa até a fratura, com elevada concentração de microvazios. .... 120
- Figura 4.59 – MEV da superfície de fratura do corpo de prova da amostra C, ensaiado a 1100°C e 16 MPa até a fratura. Superfície externa contendo partículas facetadas acompanhadas de *dimples* na matriz com (a) menor e (b) maior magnificação. .... 121
- Figura 4.60 – MEV da superfície de fratura do corpo de prova da amostra C, ensaiado a 1100°C e 16 MPa até a fratura. Superfície interna na condição carburizada contendo elevada quantidade de partículas facetadas..... 122
- Figura 4.61 – MEV da superfície de fratura do corpo de prova da amostra B-B, ensaiado a 1100°C e 16 MPa até a fratura. Superfície interna (a) com menor e (b) maior magnificação. Região central (c) com menor e (d) maior magnificação. Superfície externa (e) com menor e (f) maior magnificação..... 123
- Figura 4.62 – MEV da região central da superfície de fratura do corpo de prova da amostra B-B, ensaiado a 1100°C e 16 MPa até a fratura, indicando a presença de partículas facetadas e poucos *dimples*. .... 124
- Figura 4.63 – MEV da superfície de fratura do corpo de prova da amostra B-B, ensaiado a 1100°C e 16 MPa até a fratura. Superfície interna contendo uma trinca e vários microvazios na matriz com (a) maior e (b) menor magnificação, indicando estruturas facetadas entre as áreas contendo *dimples*..... 125
- Figura 4.64 – MEV da superfície de fratura do corpo de prova da amostra B-B, ensaiado a 1100°C e 16 MPa até a fratura. Superfície externa contendo dendritas

orientadas preferencialmente e <i>dimples</i> com (a) menor e (b) maior magnificação. .....	126
Figura 4.65 – MEV da superfície de fratura do corpo de prova da amostra B-C, ensaiado a 1100°C e 16 MPa até a fratura. Superfície interna (a) com menor e (b) maior magnificação. Região central (c) com menor e (d) maior magnificação. Superfície externa (e) com menor e (f) maior magnificação.....	127
Figura 4.66 – MEV da região central da superfície de fratura do corpo de prova da amostra B-C, ensaiado a 1100°C e 16 MPa até a fratura, indicando modo misto de fratura com a presença de partículas facetadas e <i>dimples</i> com (a) menor e (b) maior magnificação.....	128
Figura 4.67 – MEV da superfície de fratura do corpo de prova da amostra B-C, ensaiado a 1100°C e 16 MPa até a fratura. Superfície externa contendo paredes lisas, sem indícios de deformação plástica considerável e poucos <i>dimples</i> na matriz com (a) menor e (b) maior magnificação.....	129
Figura 4.68 – MEV da superfície de fratura do corpo de prova da amostra B-C, ensaiado a 1100°C e 16 MPa até a fratura. Superfície interna contendo estruturas facetadas e <i>dimples</i> com (a) menor e (b) maior magnificação.....	130
Figura 4.69 – MEV da superfície de fratura do corpo de prova da amostra C-C, ensaiado a 1100°C e 16 MPa até a fratura. Superfície interna (a) com menor e (b) maior magnificação. Região central (c) com menor e (d) maior magnificação. Superfície externa (e) com menor e (f) maior magnificação.....	131
Figura 4.70 – MEV da superfície de fratura por fluência a 1100°C e 16 MPa da região central da amostra C-C com poucos <i>dimples</i> e a predominância de estruturas facetadas.....	132
Figura 4.71 – MEV da superfície de fratura do corpo de prova da amostra C-C, ensaiado a 1100°C e 16 MPa até a fratura. Superfície externa contendo grãos colunares constituídos por dendritas orientadas direcionalmente e <i>dimples</i> na matriz. ....	133
Figura 4.72 – MEV da superfície de fratura do corpo de prova da amostra C-C, ensaiado a 1100°C e 16 MPa até a fratura. Superfície interna com (a) menor e (b) maior magnificação.....	134

Figura 4.73 – MEV da seção longitudinal dos corpos de prova das amostras (a) B, (b) C, (c) B-B, (d) B-C e (e) C-C ensaiados a 1100°C e 16 MPa até a fratura. ....	136
Figura 4.74 – MEV da seção longitudinal do corpo de prova da amostra B ensaiado a 1100°C e 16 MPa até a fratura. ....	137
Figura 4.75 – MEV da seção longitudinal do corpo de prova da amostra C ensaiado a 1100°C e 16 MPa até a fratura. Região da superfície externa (a) com menor e (b) maior magnificação. Região da superfície interna (c) com menor e (d) maior magnificação. ....	138
Figura 4.76 – MEV da seção longitudinal do corpo de prova da amostra B-B ensaiado a 1100°C e 16 MPa até a fratura. Região central com magnificação de (a) 200X, (b) 500X, (c) 1000X e (d) 2000X. ....	139
Figura 4.77 – MEV da seção longitudinal do corpo de prova da amostra B-C ensaiado a 1100°C e 16 MPa até a fratura. (a) Região da superfície externa. (b) Região da superfície interna. ....	140
Figura 4.78 – MEV da seção longitudinal do corpo de prova da amostra C-C ensaiado a 1100°C e 16 MPa até a fratura. (a) Região da superfície externa. (b) Região da superfície interna. ....	142
Figura 4.79 – MEV da seção longitudinal do corpo de prova da amostra C-C ensaiado a 1100°C e 16 MPa até a fratura. Regiões da (a) superfície externa e (b) interna contendo precipitados com morfologia alongada ao redor das trincas. ....	143
Figura 4.80 – MEV das superfícies de fratura dos corpos de prova das amostras (a) B, (b) C, (c) B-B, (d) B-C e (e) C-C após o ensaio de tração a temperatura ambiente. ....	144
Figura 4.81 – MEV da superfície de fratura do corpo de prova da amostra B, após o ensaio de tração a temperatura ambiente. Superfície interna (a) com menor e (b) maior magnificação. Região central (c) com menor e (d) maior magnificação. Superfície externa (e) com menor e (f) maior magnificação. ....	145
Figura 4.82 – MEV da superfície de fratura da região central do corpo de prova B submetido ao ensaio de tração a temperatura ambiente com (a) menor e (b) maior magnificação. ....	146

Figura 4.83 – MEV da superfície de fratura da região externa do corpo de prova B submetido ao ensaio de tração a temperatura ambiente. ....	147
Figura 4.84 – MEV da superfície de fratura da região interna do corpo de prova B submetido ao ensaio de tração a temperatura ambiente. ....	148
Figura 4.85 – MEV da superfície de fratura do corpo de prova da amostra C submetido ao ensaio de tração a temperatura ambiente. Superfície interna (a) com menor e (b) maior magnificação. Região central (c) com menor e (d) maior magnificação. Superfície externa (e) com menor e (f) maior magnificação....	149
Figura 4.86 – MEV da superfície de fratura da região central do corpo de prova C após o ensaio de tração a temperatura ambiente.....	150
Figura 4.87 – MEV da superfície de fratura da região externa do corpo de prova C submetido ao ensaio de tração a temperatura ambiente com (a) menor e (b) maior magnificação. ....	151
Figura 4.88 – MEV da superfície de fratura da região interna do corpo de C submetido ao ensaio de tração a temperatura ambiente com (a) menor e (b) maior magnificação. ....	152
Figura 4.89 – MEV da superfície de fratura do corpo de prova da amostra B-B, após o ensaio de tração a temperatura ambiente. Superfície interna (a) com menor e (b) maior magnificação. Região central (c) com menor e (d) maior magnificação. Superfície externa (e) com menor e (f) maior magnificação....	153
Figura 4.90 – MEV da superfície de fratura da região central do corpo de prova B-B submetido ao ensaio de tração a temperatura ambiente. ....	154
Figura 4.91 – MEV da superfície de fratura da região externa do corpo de prova B-B submetido ao ensaio de tração a temperatura ambiente. ....	155
Figura 4.92 – MEV da superfície interna da fratura do corpo de prova B-B após o ensaio de tração a temperatura ambiente com (a) menor e (b) maior magnificação. ....	156
Figura 4.93 – MEV da superfície de fratura do corpo de prova da amostra B-C, após o ensaio de tração a temperatura ambiente. Superfície interna (a) com menor e (b) maior magnificação. Região central (c) com menor e (d) maior magnificação. Superfície externa (e) com menor e (f) maior magnificação....	157

Figura 4.94 – MEV da superfície de fratura da região central do corpo de prova B-C submetido ao ensaio de tração a temperatura ambiente com (a) menor e (b) maior magnificação. ....	158
Figura 4.95 – MEV da superfície externa da fratura do corpo de prova B-C após o ensaio de tração a temperatura ambiente. ....	159
Figura 4.96 – MEV da superfície de fratura da região interna do corpo de prova B-C submetido ao ensaio de tração a temperatura ambiente. ....	160
Figura 4.97 – MEV da superfície de fratura do corpo de prova da amostra C-C, após o ensaio de tração a temperatura ambiente. Superfície interna (a) com menor e (b) maior magnificação. Região central (c) com menor e (d) maior magnificação. Superfície externa (e) com menor e (f) maior magnificação....	161
Figura 4.98 – MEV da superfície de fratura região central do corpo de prova C-C submetido ao ensaio de tração a temperatura ambiente. ....	162
Figura 4.99 – MEV da superfície de fratura da região externa do corpo de prova C-C submetido ao ensaio de tração a temperatura ambiente. ....	163
Figura 4.100 – MEV da superfície de fratura da região interna do corpo de prova C-C submetido ao ensaio de tração a temperatura ambiente com (a) menor e (b) maior magnificação. ....	164
Figura 4.101 – MEV da seção longitudinal dos corpos de prova das amostras (a) B, (b) C, (c) B-B, (d) B-C e (e) C-C após o ensaio de tração a temperatura ambiente.....	165
Figura 4.102 – MEV da seção longitudinal do corpo de prova da amostra B submetido ao ensaio de tração a temperatura ambiente. ....	166
Figura 4.103 - MEV da seção longitudinal do corpo de prova da amostra C submetida ao ensaio de tração a temperatura ambiente. (a) Região da superfície interna. (b) Região da superfície externa. ....	167
Figura 4.104 – MEV da seção longitudinal do corpo de prova da amostra B-B submetido ao ensaio de tração a temperatura ambiente. Região da superfície interna (a) com menor e (b) maior magnificação.....	168
Figura 4.105 – MEV da seção longitudinal do corpo de prova da amostra B-B submetido ao ensaio de tração a temperatura ambiente. (a) Região central. (b) Superfície externa. ....	169

Figura 4.106 – MEV da seção longitudinal do corpo de prova da amostra B-C submetido ao ensaio de tração a temperatura ambiente. Região da superfície interna (a) com menor e (b) maior magnificação.....	170
Figura 4.107 – MEV da seção longitudinal do corpo de prova da amostra B-C submetido ao ensaio de tração a temperatura ambiente. (a) Região central. (b) Superfície externa.....	171
Figura 4.108 – MEV da seção longitudinal do corpo de prova da amostra C-C submetido ao ensaio de tração a temperatura ambiente. (a) Região da superfície interna. (b) Região central.....	172
Figura 4.109 – MEV da seção longitudinal do corpo de prova da amostra C-C submetido ao ensaio de tração a temperatura ambiente. Região externa (a) com menor e (b) maior magnificação.....	173

**SÍMBOLOS E ABREVIATURAS**

<b>ACI</b>	<i>Alloy Casting Institute</i>
<b>AL</b>	Alongamento
<b>ASME</b>	<i>American Society of Mechanical Engineers</i>
<b>ASTM</b>	<i>American Society for Testing and Materials</i>
<b>B</b>	Segmento de Tubo Bruto de Fundição
<b>B-B</b>	Segmento de Tubo Bruto de Fundição e Segmento de Tubo Bruto de Fundição
<b>B-C</b>	Segmento de Tubo Bruto de Fundição e Segmento de Tubo Carburizado
<b>BM</b>	<i>Base Metal</i>
<b>C</b>	Segmento de Tubo Carburizado
<b>C-C</b>	Segmento de Tubo Carburizado e Segmento de Tubo Carburizado
<b>CFC</b>	Cúbica de Face Centrada
<b>CFT</b>	<i>Creep Failure Time</i>
<b>DRX</b>	Difração de Raios X
<b>EDS</b>	Espectroscopia de Energia Dispersiva
<b>ENDs</b>	Ensaio não-destrutivo
<b>EPS</b>	Especificação de Procedimento de Soldagem
<b>GTAW</b>	<i>Gas Tungsten Arc Welding</i>
<b>HAZ</b>	<i>Heat Affected Zone</i>
<b>LCE</b>	Laboratório de Caracterização de Estrutural
<b>LE</b>	Limite de escoamento
<b>LP</b>	Líquido Penetrante
<b>LRT</b>	Limite de Resistência à Tração
<b>MB</b>	Metal de Base
<b>MEV</b>	Microscopia Eletrônica de Varredura
<b>MET</b>	Microscopia Eletrônica de Transmissão
<b>MO</b>	Microscopia Ótica
<b>PFZ</b>	<i>Precipitate Free Zone</i>
<b>RQPS</b>	Registro e Qualificação de Procedimento de Soldagem
<b>SEM</b>	<i>Scanning Electron Microscopy</i>

<b>SMAW</b>	<i>Shielded Metal Arc Welding</i>
<b>SRT</b>	<i>Short Residence Time</i>
<b>TIG</b>	<i>Tungsten Inert Gas</i>
<b>TLE</b>	<i>Transfer Line Exchanger</i>
<b>TRF</b>	Tempo de Ruptura por Fluência
<b>WM</b>	<i>Weld Metal</i>
<b>ZF</b>	Zona Fundida
<b>ZLP</b>	Zona Livre de Precipitação
<b>ZTA</b>	Zona Termicamente Afetada

## 1 INTRODUÇÃO

Os materiais utilizados em conexões e serpentinas de pirólise de etano são submetidos a condições operacionais severas em termos de ambiente e temperatura de serviço. Durante o processo de pirólise, a matéria-prima na forma de hidrocarbonetos, como etano, propano, butano, nafta ou gasóleo é misturada com vapor d'água e circula pelos tubos e conexões das serpentinas, que são aquecidas externamente entre 1000 °C e 1150 °C [1 - 3].

O craqueamento dos hidrocarbonetos produz olefinas como etileno, propileno e butenos, com deposição de coque nas superfícies internas dos tubos das serpentinas. O coque depositado é removido periodicamente por um processo conhecido como decoque, no qual uma mistura de ar e vapor é adicionada ao forno entre 650 °C e 800 °C por um determinado período [1 - 3]. Nesse contexto, as ligas dos componentes dos fornos são expostas a altas temperaturas e, ao entrar em contato com o ambiente carburizante, sofrem alterações químicas e microestruturais, com deterioração de propriedades mecânicas ao longo de sua utilização.

Para resistir ao ambiente e às elevadas temperaturas impostas durante o craqueamento dos hidrocarbonetos, geralmente são empregadas ligas resistentes ao calor, como a 35Cr-45NiNb, que possui teores relativamente altos de cromo e níquel, 35% e 45%, respectivamente, microestrutura austenítica contendo carbonetos de cromo e nióbio, e excelentes propriedades de resistência à oxidação e à fluência. Entretanto, essas ligas estão susceptíveis à carburização, um fenômeno que está associado ao ingresso de carbono no material através da superfície exposta ao ambiente carburizante. As propriedades mecânicas são deterioradas com a carburização, podendo reduzir a vida útil do equipamento, bem como tornar necessária a substituição prematura das seções carburizadas [4, 5].

A substituição dos tubos que compõem as serpentinas e conexões de fornos de pirólise deve ser feita quando ocorre a falha desses componentes ou quando há indícios de que o material irá falhar, e muitas vezes, as causas raízes estão relacionadas aos mecanismos de dano por carburização e fluência. As seções que necessitam ser retiradas são substituídas por tubos brutos de

fundição, que são unidos aos fornos por meio de soldagem. Os tubos que permanecem no equipamento, eventualmente, se encontram no estado carburizado e/ou envelhecido, sobretudo se estiverem em operação por longos períodos, e por isso, podem dificultar o processo de união, já que possuem baixa soldabilidade nessa condição, além de comprometer o desempenho mecânico da solda. Entretanto, não há trabalhos sobre a soldabilidade de reparo de tubos carburizados, bem como as características microestruturais e mecânicas das juntas soldadas.

O objetivo deste trabalho foi avaliar os efeitos do processo de soldagem nas propriedades mecânicas em tração a temperatura ambiente e ruptura por fluência de tubos brutos de fundição e carburizados da liga 35Cr45NiNb. Para isso, foi promovida a união por meio de soldagem *Gas Tungsten Arc Welding* (GTAW) de segmentos de tubos no estado bruto de fundição (B) e tubos com aproximadamente seis anos de operação (C), com as seguintes uniões: B-B, B-C e C-C. Os ensaios de líquido penetrante (LP) e gamagrafia evidenciaram a ausência de descontinuidades nos cordões de solda. As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostraram que os precipitados das zonas termicamente afetadas (ZTAs) cresceram, adquirindo tamanhos relativamente maiores que os do metal de base (MB), sobretudo, os das ZTAs posicionadas entre um segmento C e a zona fundida (ZF), e que nas ZTAs próximas às superfícies carburizadas e oxidadas foram formados precipitados complexos. Essas alterações microestruturais, em conjunto com as mudanças que ocorreram no MB em função do envelhecimento e carburização, causaram redução progressiva no limite de resistência e alongamento em tração a temperatura ambiente, bem como a diminuição no tempo de ruptura por fluência (TRF) a 1100 °C e 16 MPa. As fractografias dos corpos de prova de ruptura por fluência evidenciaram o modo misto de fratura, com a presença de *dimples* e estruturas facetadas, enquanto os de tração apresentaram modo de fratura frágil com superfícies facetadas, sem indícios de deformação plástica.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Fornos de Pirólise de Etano

O etileno é utilizado para produzir diversos produtos industriais de maior valor agregado, como polímeros, copolímeros, óxido de etileno e etilbenzeno. Em vista disso, é considerado um insumo valioso para a indústria petroquímica, sendo obtido comercialmente por meio do craqueamento térmico ou pirólise de hidrocarbonetos gasosos como etano, propano, butano, gás liquefeito de petróleo e uma combinação desses componentes com matérias-primas líquidas como nafta ou gasóleo [1 - 3, 5 - 8].

Os fornos que possuem a finalidade de realizar o craqueamento de etano na presença de vapor para produzir etileno podem ser divididos basicamente em duas regiões, a zona de radiação e de convecção. Na zona de radiação ou câmara de combustão ocorre a queima do gás combustível que fornece energia para o processo, majoritariamente por radiação. Já no interior das serpentinas, reatores tubulares constituídos por ligas resistentes ao calor do sistema cromo-níquel, ocorrem as reações de craqueamento. Na seção convectiva, parte da energia liberada na combustão é transferida por convecção ao processo para o pré-aquecimento e vaporização da carga de hidrocarbonetos, antes de entrar na câmara de combustão, e à geração de vapor [3, 5 - 7].

Esses fornos possuem uma chaminé, que permite que os gases de combustão sejam liberados para a atmosfera, e queimadores de chão e de parede na zona de radiação, que realizam a combustão e o aquecimento. O resfriamento dos gases que saem das serpentinas é promovido pelos trocadores de calor da linha de transferência ou *Transfer Line Exchanger* (TLE) com o propósito de finalizar as reações, de forma que não ocorram reações secundárias e de coqueamento. Após a passagem pelo TLE, os gases seguem para as próximas etapas, que envolvem a separação e tratamento do etileno, e dos subprodutos [5 - 9]. A Figura 2.1 apresenta um desenho esquemático de um forno de pirólise.

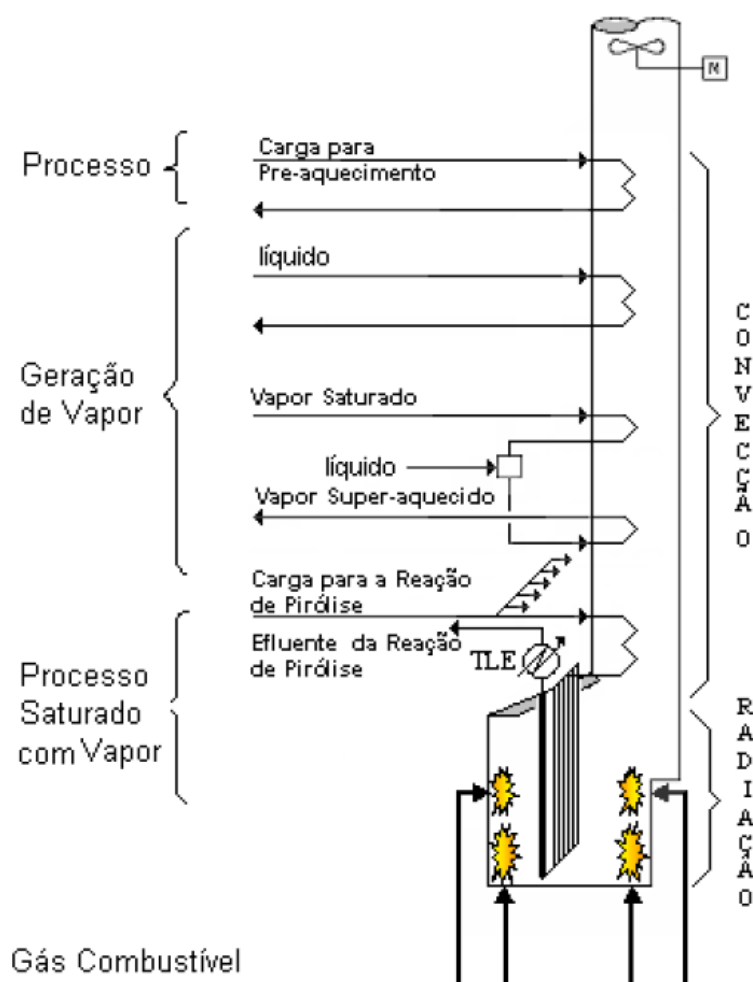


Figura 2.1 - Desenho esquemático de um forno de pirólise [7].

As variações dos fornos de pirólise estão associadas basicamente às configurações da sua zona de radiação, onde ocorrem as reações de craqueamento [6]. O modelo de forno de curto tempo de residência SRT (*Short Residence Time*) foi introduzido pela Lummus Technology na década de 1960. Desde então, várias gerações de serpentinhas foram desenvolvidas, incluindo o SRT-I, primeiro design do SRT, até o SRT-X. A serpentina de radiação do modelo SRT-I possui diâmetro uniforme. Muitos fornos SRT-I ainda estão em operação em plantas petroquímicas para craquear, principalmente, etano, propano ou butano. Todos os outros modelos de fornos da linha SRT possuem serpentinhas de entrada com diâmetro menor que as serpentinhas de saída da zona de radiação. Os designs mais recentes, como o SRT-V, SRT-VI e SRT-VII,

são constituídos de serpentinas radiantes que proporcionam um tempo de residência entre 0,15 e 0,20 segundos [10].

A zona de radiação do forno SRT-V, modelo de forno no qual foram retiradas amostras para a realização deste trabalho, possui seis serpentinas, cada uma delas dispostas em dois passes. O primeiro contém dezesseis tubos na direção descendente e o segundo dois tubos na direção ascendente. Os dezesseis tubos do primeiro passe são divididos de modo que cada metade esteja conectada a um distribuidor inferior, sendo este ligado a um dos tubos do segundo passe. Esse conjunto de serpentina é interligado a outro adjacente, conectando-se a um TLE, conforme mostrado na Figura 2.2. Em adição, as serpentinas da zona de radiação possuem restrições de orifício do tipo Venturi, a fim de garantir uma distribuição uniforme de vazão nos tubos [6, 7].

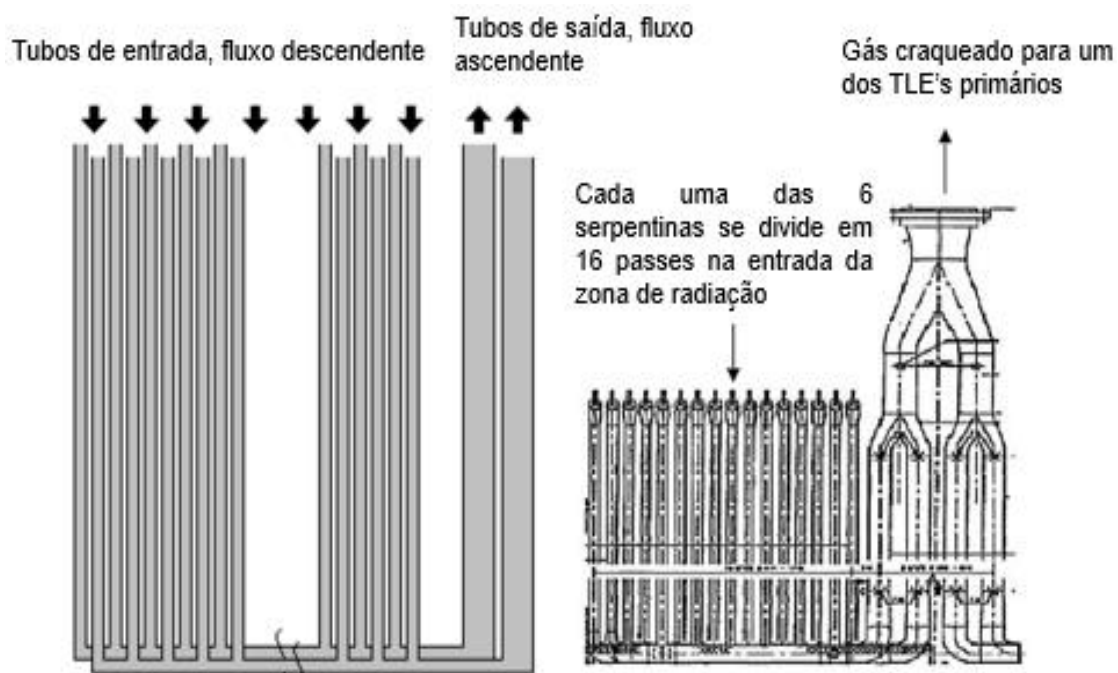


Figura 2.2 – Esquema da distribuição de uma serpentina de radiação do forno SRT-V. Adaptado de [6, 7].

Os tubos de Venturi, que controlam o fluxo dos gases que entram nas serpentinas radiantes são apresentados na Figura 2.3.

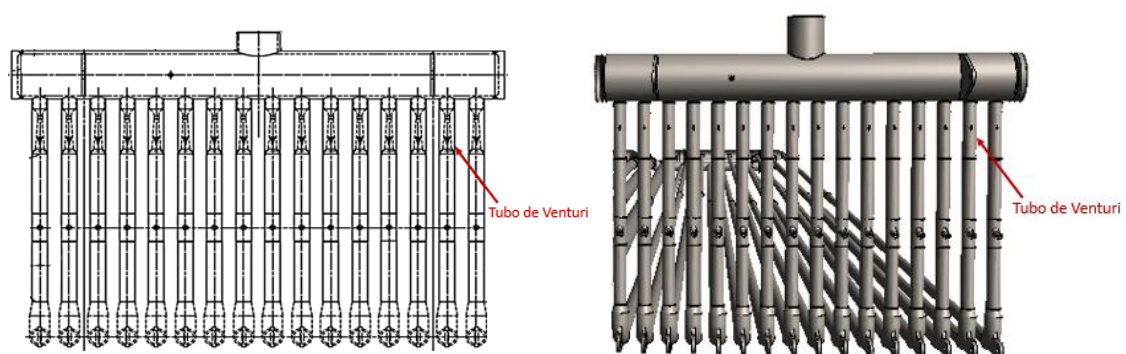


Figura 2.3 – Tubos de Venturi do forno SRT-V. Cortesia da ENGEMASA Engenharia e Materiais LTDA.

A Figura 2.4 apresenta uma imagem tridimensional dos componentes da seção de radiação do forno SRT-V.

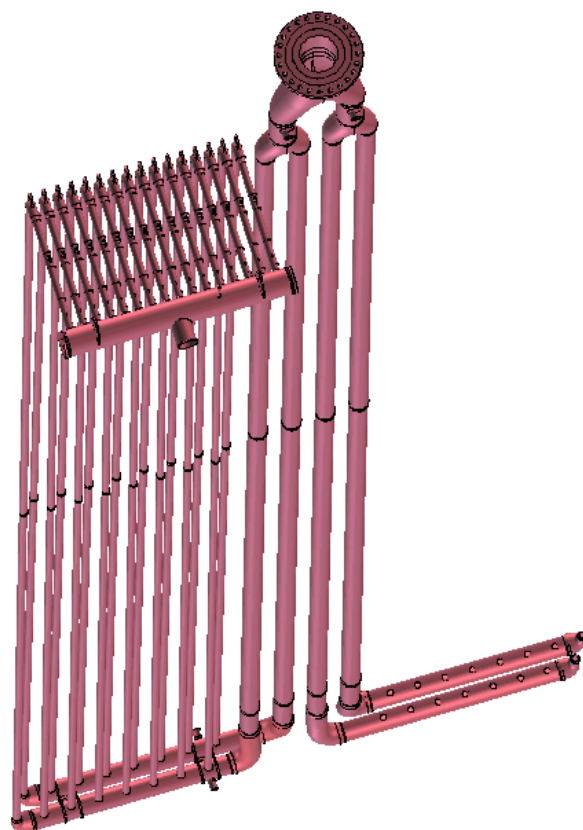


Figura 2.4 – Desenho 3D dos componentes da seção radiante do forno SRT-V. Cortesia da ENGEMASA Engenharia e Materiais LTDA.

As principais características da zona de radiação dos fornos SRT-V são apresentadas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Características da zona de radiação dos fornos de pirólise SRT V [6, 7].

Características dos Fornos	Zona de Radiação	
	Descendente	Ascendente
	(Entrada)	(Saída)
Número de passes por forno	96	12
Comprimento da serpentina de radiação (m)	13,7	13,7
Comprimento da serpentina de convecção (m)	0,4	0,4
Comprimento da serpentina adiabático (m)	-	2,7
Área superficial (m <sup>2</sup> )	262,7	80,4
Diâmetro externo (mm)	63,5	155,5
Espessura de parede (mm)	6,4	7,9
Temperatura máxima de parede (°C)	1110	1125

Cada forno de pirólise possui em média 5,5 anos de campanha e as paradas operacionais estão relacionadas, principalmente, às falhas das serpentinas de radiação. Essas unidades de craqueamento por operar em condições específicas, as causas raízes das falhas são características das serpentinas das seções radiantes [9].

### 2.1.1 Pirólise de Etano

O processo de produção de etileno é iniciado na seção convectiva dos fornos de pirólise com a mistura da matéria-prima e vapor, seguida do pré-aquecimento em temperaturas abaixo da temperatura de reação que variam entre 500 °C e 650 °C. A utilização do vapor de diluição possui a finalidade de reduzir a pressão parcial dos hidrocarbonetos e evitar a ocorrência de reações colaterais indesejáveis. A proporção entre vapor e matéria-prima varia entre 0,2 e 1,0 kg de vapor/kg de hidrocarboneto. Os gases pré-aquecidos são então

transportados até a seção radiante onde a temperatura da mistura aumenta rapidamente até 750 e 900 °C, intervalo no qual as reações de craqueamento ocorrem, e o hidrocarboneto é craqueado em uma combinação de olefinas, aromáticos, óleo combustível de pirólise e produtos mais pesados. O controle da temperatura de reação é feito por um termopar e controlador na saída do reator. Por fim, o gás craqueado altamente reativo sai das serpentinas radiantes em temperaturas próximas de 780 °C e 890 °C e é rapidamente resfriado pelos trocadores de calor do TLE, de modo a evitar que ocorram outras reações que produzem coque a partir da decomposição de olefinas, além de proporcionar maior rendimento. Os principais produtos da reação de craqueamento são etileno e propileno. Parte do hidrogênio e o gás metano obtido no processo são reutilizados como combustível [1 - 3, 6].

A Figura 2.5 apresenta um diagrama esquemático de um forno típico de pirólise de etano, destacando as zonas convectiva, radiante e de resfriamento, bem como os insumos utilizados no processo.

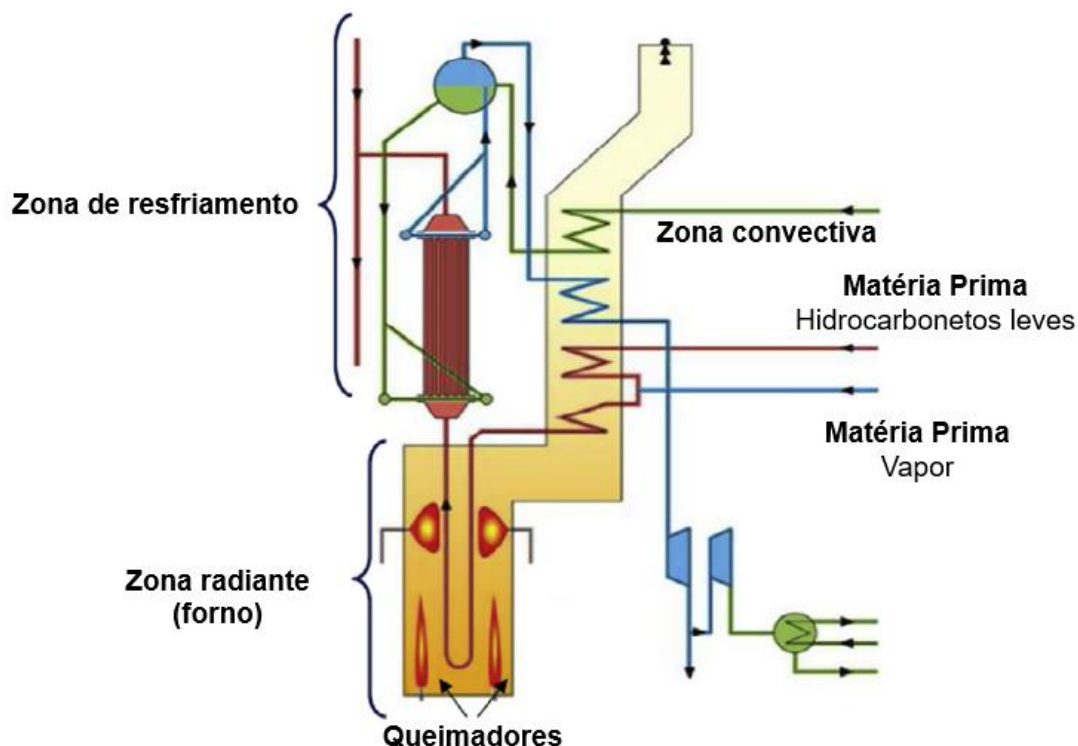


Figura 2.5 – Diagrama esquemático de um forno típico de craqueamento de etano. Adaptado de [3].

As colunas das serpentinas radiantes são constituídas por dois ou mais segmentos de tubos obtidos pelo processo de fundição centrífuga horizontal. A quantidade de segmentos varia de acordo com o comprimento da coluna e a limitação dos moldes metálicos empregados na centrifugação. Os tubos centrifugados possuem, em média, entre 2 e 5 metros de comprimento. De forma geral, quanto maior o diâmetro externo e a espessura de parede, menor será o comprimento do tubo devido à capacidade do ferramental. Após serem inspecionados e aprovados por ensaios não destrutivos (ENDs), os segmentos fundidos são soldados entre si até atingir o comprimento da coluna estabelecido pelo projetista do forno, e as extremidades das colunas são soldadas aos demais componentes da serpentina de radiação.

## **2.2 Fundição por Centrifugação Horizontal**

A primeira patente para um processo de fundição centrífuga foi registrada na Inglaterra em 1809. Depois de aproximadamente quarenta anos, em 1848, em Baltimore, esse processo foi utilizado pela primeira vez para produzir tubos em ferro fundido. Na década de 1890, os princípios conhecidos e comprovados para líquidos em rotação em torno de um eixo foram aplicados para metais fundidos, que possibilitou o desenvolvimento da teoria matemática da fundição centrífuga em 1920 [11].

Apesar do processo de centrifugação ter sido empregado inicialmente para fabricar tubos de ferro fundido cinzento com espessura de parede fina, ferro fundido dúctil e latão, o aprimoramento dos equipamentos e ligas para fundição possibilitou o desenvolvimento de um processo flexível, confiável, econômico e capaz de atender a rigorosos requisitos metalúrgicos e dimensionais [11]. A limitação desta técnica está na geometria das peças centrifugadas, visto que há necessidade de os componentes possuírem um eixo de revolução.

O método de fundição por centrifugação consiste em vaziar um metal líquido na cavidade de um molde dotado de movimento de rotação, que pode variar de 300 a 3000 rpm dependendo do diâmetro, de forma que a força centrífuga gere uma pressão acima da gravidade e suficiente para forçar o metal fundido contra as paredes do molde e solidificar. O equipamento empregado na

centrifugação horizontal é constituído por um molde metálico cilíndrico disposto em roletes onde é aplicado o movimento de rotação [11 - 13].

Na Figura 2.6 é apresentado o sistema utilizado em uma centrífuga horizontal.

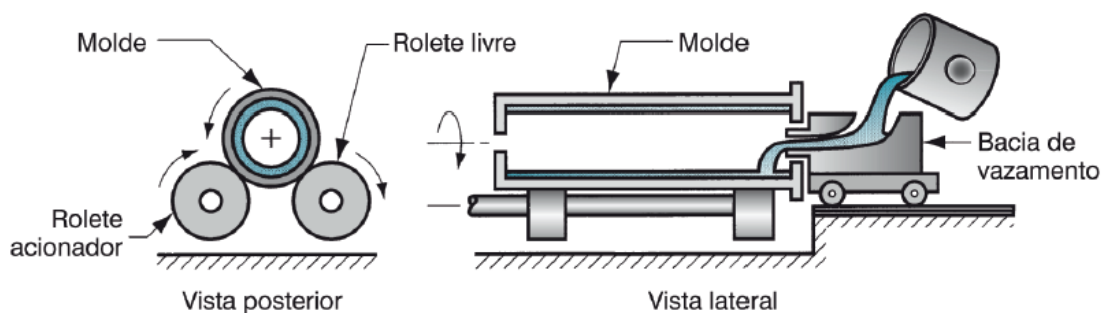


Figura 2.6 – Sistema utilizado no equipamento de fundição centrífuga horizontal [13].

A Figura 2.7 apresenta o equipamento de fundição centrífuga horizontal real durante a centrifugação de um tubo.



Figura 2.7 – Equipamento de fundição centrífuga horizontal real durante a centrifugação de um tubo. Cortesia da ENGEMASA Engenharia e Materiais LTDA.

As peças fundidas por centrifugação possuem elevada densificação, sobretudo, na região externa onde a força centrífuga é maior. Em contraste com outros métodos de fundição, como a fundição em molde em areia, a contração de solidificação é irrelevante, uma vez que a força centrífuga durante o processo realoca continuamente o metal líquido em direção à parede do molde, evitando porosidades. Em termos de densidade e propriedades mecânicas, os tubos centrifugados são superiores às peças obtidas por fundição estática e comparáveis aos forjados. Em adição, devido aos gradientes de densidades no material fundido, impurezas, escória e fragmentos do revestimento refratário tendem a se acumular na superfície interna da peça e nas extremidades, podendo ser removidas posteriormente por corte e usinagem, caso necessário [12 - 14].

A superfície externa dos tubos não recebe nenhum tipo de acabamento superficial após a solidificação, uma vez que a rugosidade fornecida pelo processo de centrifugação, que varia entre 1,6 e 12,5  $\mu\text{m}$ , propicia maior área de contato para troca de calor com os queimadores da zona de radiação.

A Figura 2.8 mostra o equipamento de usinagem, conhecida como “alargadora de tubos”, utilizada para remover o material presente na superfície interna dos tubos e que contém as impurezas geradas pelo processo de centrifugação, bem como fornecer a rugosidade e o dimensional final. Durante a etapa de acabamento superficial, a ferramenta de usinagem desloca-se horizontalmente no interior do tubo por todo o seu comprimento, enquanto o tubo é rotacionado. O sobremetal removido varia de 10 a 20 mm, dependendo das dimensões dos diâmetros interno e externo. Na imagem (a), as posições 1 e 2 correspondem aos locais de fixação do tubo a ser desbastado. Em (b) é mostrado na posição 3, o eixo que movimenta a ferramenta de usinagem, que é apresentada em (c) na posição 4. Os materiais abrasivos empregados, conhecidos como pastilhas de usinagem, são mostrados na posição 5.



Figura 2.8 – Equipamento de usinagem empregado no acabamento superficial do diâmetro interno dos tubos centrifugados. (a) Locais de fixação dos tubos. (b) Eixo que movimenta a (c) ferramenta de usinagem e as (d) pastilhas empregadas na remoção de material. Cortesia da ENGENMASA Engenharia e Materiais LTDA.

Durante a solidificação na centrífuga horizontal, o calor é removido do fundido através das paredes do molde, que geralmente é resfriado a água. O metal líquido em contato com o molde começa a solidificar no diâmetro externo e avança em direção ao diâmetro interno. A solidificação nesse processo depende de fatores como composição química do material, espessura e temperatura inicial do molde, condutividade térmica e espessura do recobrimento do molde, condições de fundição como grau de superaquecimento, taxa de vazamento e velocidade de rotação, bem como a adição de inoculantes [11, 17].

As estruturas brutas de fundição obtidas na centrifugação horizontal de aços variam de acordo com a composição, no entanto, independentemente das fases que solidificam primeiro, algumas características são comuns. Para essas ligas, a macroestrutura comumente encontrada consiste em uma região com grãos colunares muito finos, a região adjacente é composta por grãos colunares bem orientados, e por último, uma região com grãos equiaxiais, conforme é

apresentado na Figura 2.9 (a). Para os aços que solidificam como ferrita, se o superaquecimento e a espessura do recobrimento do molde forem baixos, as áreas colunares podem não existir, conforme é mostrado na Figura 2.9 (b). No caso de aços que solidificam como austenita, estruturas 100% colunares facilmente são obtidas. Nesse caso, a baixa condutividade térmica do ar em contato com o diâmetro interno faz com que haja pouca perda de calor nessa direção, assim é possível ter uma solidificação direcional perfeita de fora para dentro. Na Figura 2.9 (c) são apresentadas bandas de grãos equiaxiais que podem ser formadas pela recirculação do metal fundido durante a solidificação em função de vibrações do equipamento de centrifugação [11, 14, 17].

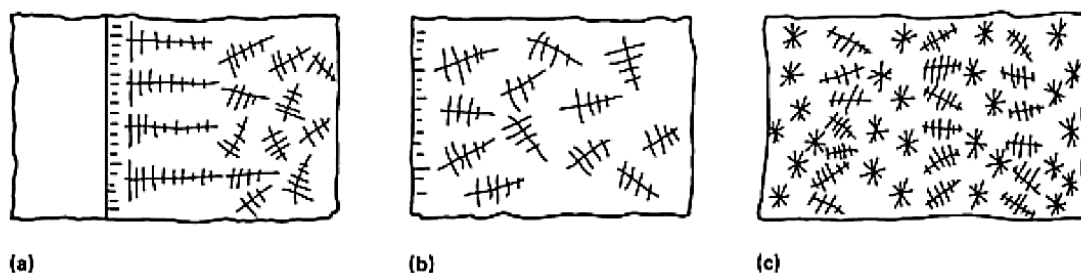


Figura 2.9 – Tipos de estruturas fundidas encontradas em ligas ferrosas fundidas por centrifugação. (a) Região com grãos colunares muito finos, região adjacente com grãos colunares bem orientados e região com grãos equiaxiais. (b) Estrutura completamente equiaxial. (c) Bandas de grãos equiaxiais. [11].

A Figura 2.10 mostra a macroestrutura de um tubo centrifugado da liga 35Cr-45NiNb, que solidifica como austenita, com grãos 100% colunares revelados após ataque químico com solução ácida água régia (ácido clorídrico e ácido nítrico na proporção (3:1).



Figura 2.10 – Macroestrutura de um tubo centrifugado de 35Cr-45NiNb com grãos 100% colunares. Cortesia da ENGEMASA Engenharia e Materiais LTDA.

### 2.3 Aços e Ligas Resistentes ao Calor

Os aços inoxidáveis fundidos podem ser classificados como resistentes à corrosão quando aplicados em ambientes aquosos e em temperaturas inferiores a 650 °C, ou resistentes ao calor quando adequados para aplicações nas quais as temperaturas de serviço ultrapassam 650 °C. Em termos de aplicação, na faixa de 480 a 650 °C, a distinção nem sempre é evidente. Usualmente a diferenciação entre aços fundidos resistentes ao calor e resistentes à corrosão é feita com base no teor de carbono [16].

A denominação dos aços inoxidáveis fundidos, frequentemente, é feita com base em sua composição, utilizando o sistema de nomenclatura da antiga

ACI (*Alloy Casting Institute*), que administrava essas designações e que atualmente foi substituída pela *Steel Founders' Society of America*. Nesse sistema, a primeira letra da denominação C (*Corrosion*) ou H (*High-temperature*) indica se a liga é apropriada para ambientes susceptíveis à corrosão eletroquímica ou ambientes de exposição à alta temperatura, respectivamente. A segunda letra revela a composição nominal de cromo e níquel da liga, conforme é representado na Figura 2.11. A numeração presente após as duas primeiras letras indica o percentual máximo de carbono multiplicado por cem. Na sequência são colocadas uma ou mais letras como sufixo, caso outros elementos de liga estejam presentes [5, 16].

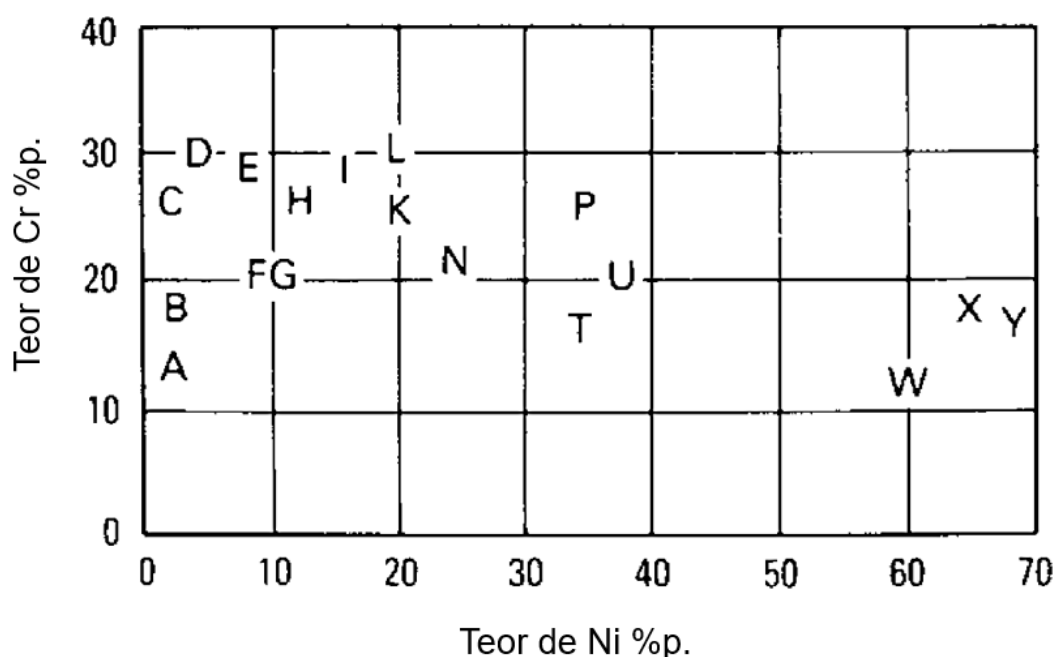


Figura 2.11 – Composição nominal de cromo e níquel de acordo a *Steel Founders' Society of America*, antiga ACI, para aços fundidos resistentes à corrosão e ao calor. Adaptado de [16].

Utilizando como exemplo o aço fundido ASTM A351 Gr. HK40, comumente empregado na fabricação de componentes da zona convectiva, como suportes de tubos de fornos petroquímicos, de acordo com o sistema de nomenclatura da antiga ACI, esse termo refere-se a uma liga adequada para

ambientes de exposição a altas temperaturas, com composição nominal 25Cr-20Ni e teor máximo de carbono de 0,4%.

### **2.3.1 Liga 35Cr45NiNb**

O material 35Cr45NiNb foi desenvolvido a partir da liga resistente ao calor HK40 e produzido pela primeira vez por volta de 1990 com o propósito de aprimorar a liga HP40Nb, outro material baseado no HK40, em especial no desempenho em fluência, resistência à oxidação e carburização, por meio do aumento dos teores de cromo e níquel. Essa liga foi projetada para operar continuamente por longos períodos em temperaturas de até 1150 °C, que é o limite superior prático para a maioria das ligas resistentes ao calor que podem ser fabricadas com razoável facilidade, e fornecer benefícios em relação à HP40Nb que justifiquem o custo adicional, como a melhora da resistência à oxidação e 50% da resistência à carburização. Em temperaturas abaixo de 1000 °C, a liga 35Cr45NiNb não oferece nenhuma melhoria real na vida útil de 100.000 horas, por outro lado, pode-se esperar um aumento de 30% na tensão de ruptura a 1100 °C. A liga 35Cr45NiNb é utilizada quase que exclusivamente em serpentinas de pirólise, nas quais as cargas de hidrocarbonetos como etano, propano, nafta, entre outros, são craqueados termicamente na presença de vapor d'água a baixas pressões e em temperaturas de próximas de 900 °C. No entanto, as seções radiantes de alguns fornos de craqueamento modernos são submetidos no final de operação a temperaturas que podem chegar a 1150 °C [4].

A Tabela 2.2 apresenta a composição química das ligas HK40, HP40Nb e 35Cr45NiNb.

Tabela 2.2 - Composição química das ligas HK40, HP40Nb e 35Cr45NiNb. Adaptado de [4].

Liga	% em massa								
	C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Nb	Fe
<b>HK40</b>	0,45	2,00	1,00	<0,01	<0,02	25	20	-	Balanço
<b>HP40Nb</b>	0,45	2,00	1,00	<0,01	<0,02	25	35	1,5	Balanço
<b>35Cr45NiNb</b>	0,45	2,00	1,00	<0,01	<0,02	35	45	1,5	Balanço

A microestrutura do material 35Cr45NiNb é caracterizada por uma matriz austenítica contendo carbonetos eutéticos nas regiões interdendríticas. Elementos como nióbio, titânio, vanádio e zircônio são frequentemente adicionados com o intuito de formar precipitados estáveis nas temperaturas operacionais e, com isso, conferir maior resistência à fluência, visto que são capazes de inibir a ocorrência de mecanismos de deformação por fluência, como a movimentação de discordâncias e deslizamento de contornos de grãos. O nióbio, que está presente na composição em até 1,5%, promove a formação de carbonetos do tipo MC, que são mais resistentes ao crescimento do que os carbonetos ricos em cromo. O silício e o manganês são utilizados para aumentar a resistência. Além disso, pequenas adições de elementos terras raras como zircônio, cério e ítrio auxiliam na estabilização do filme de óxido na superfície, contribuindo para maior resistência à oxidação e à carburização. Os tubos e conexões de 35Cr45NiNb, geralmente, são fabricados somente por fundição, uma vez que essa liga apresenta elevado percentual de carbono, em torno de 0,45%, que impede a sua conformação mecânica [4, 17 - 21].

O diagrama de fases de equilíbrio da liga 35Cr45NiNb, apresentado na Figura 2.12, prevê a formação da austenita, precipitados MC,  $M_{23}C_6$  e fase G ( $Nb_3Ni_2Si$ ), em condições de equilíbrio termodinâmico. A precipitação dos carbonetos  $M_{23}C_6$  e MC ocorre quando a temperatura atinge 1300 °C e 1288 °C, respectivamente, e a transformação do MC em fase G ( $Nb_3Ni_2Si$ ) é iniciada em 1030 °C e termina em torno de 1000 °C, sob condições de resfriamento em equilíbrio. No entanto, a microestrutura bruta de fundição dos tubos centrifugados de 35Cr45NiNb é inconsistente com esse diagrama. Como há

diferença significativa de composição entre as regiões dendríticas e interdendríticas, sendo as regiões interdendríticas formadas no último estágio da solidificação, estas estão enriquecidas com cromo e carbono. O nióbio possui maior afinidade pelo carbono que o cromo, sendo capaz de substituí-lo durante a formação dos carbonetos, para teores menores de Nb nas regiões interdendríticas, há mais C disponível para interagir com o Cr, resultando em uma menor relação Cr/C, com isso os carbonetos eutéticos primários  $M_7C_3$  serão precipitados fora do equilíbrio termodinâmico, já que na fundição centrífuga há um tempo menor para que ocorra a difusão. Além disso, a solidificação fora das condições de equilíbrio impede a formação de fase G, visto que para que haja precipitação dessa fase é necessária a incorporação de elementos de liga e a liberação de carbono, e nas condições de resfriamento rápido não há tempo suficiente para a difusão dos elementos [19, 22-23].

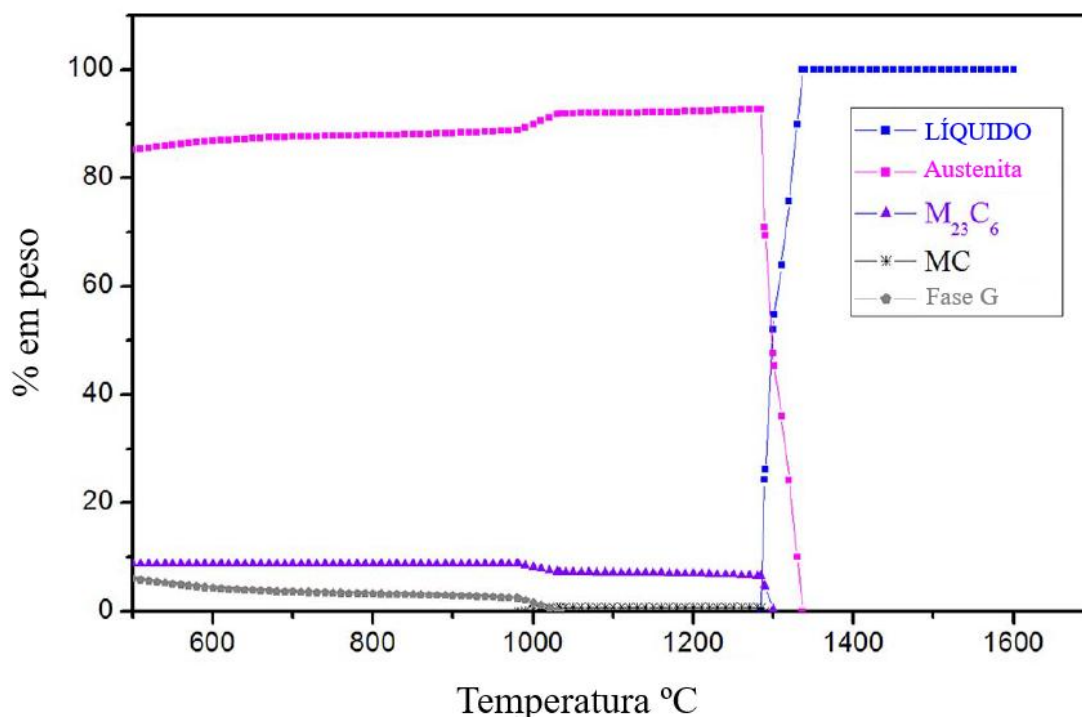


Figura 2.12 - Diagrama de fases de equilíbrio da liga 35Cr45NiNb obtido pelo software JMatPro. Adaptado de [19].

A Figura 2.13 mostra a microestrutura de um tubo bruto de fundição de 35Cr45NiNb, obtido por centrifugação horizontal. Nessa imagem, são observados dois tipos de carbonetos eutéticos na matriz austenítica, o mais escuro corresponde ao  $M_7C_3$ , onde M é principalmente Cr, e o mais claro NbC.

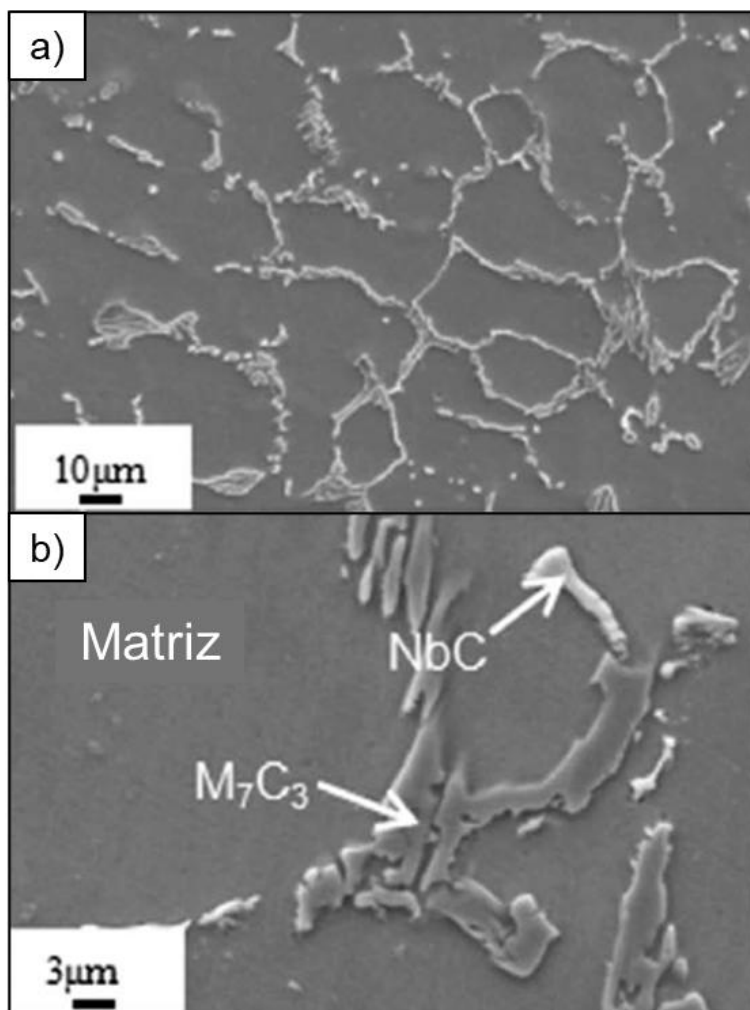


Figura 2.13 – Micrografias de um tubo centrifugado bruto de fundição de 35Cr45NiNb obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com detector de elétrons retroespalhados (a) com menor e (b) maior magnificação. Adaptado de [20].

A Tabela 2.3 apresenta as propriedades mecânicas em tração a temperatura ambiente da liga 35Cr45NiNb obtida por centrifugação na condição bruta de fundição reportadas por HU, B. *et al.* [20] e os valores mínimos

estabelecidos pelos projetistas de fornos para limite de escoamento (LE), limite de resistência à tração (LRT) e alongamento (AL).

Tabela 2.3 – Propriedades mecânicas em tração da liga 35Cr45NiNb obtida por centrifugação na condição bruta de fundição.

Liga	LE 0,2% (MPa)	LRT (MPa)	AL (%)	Referência
35Cr45NiNb	289 - 321	581 - 616	10 - 14	Hu, B. <i>et al.</i> [20]
	≥ 235	≥ 440	≥ 5	Projetistas de fornos

A Tabela 2.4 mostra a faixa de tempo de ruptura por fluência (TRF) a 1100 °C e tensão constante de 16 MPa obtido por HU, B. *et al.* [20] para o material 35Cr45NiNb centrifugado e na condição bruta de fundição, bem como o tempo mínimo exigido pelos projetistas de fornos nessas mesmas condições.

Tabela 2.4 – Tempo de ruptura por fluência a 1100 °C e 16 MPa da liga 35Cr45NiNb obtida por centrifugação na condição bruta de fundição.

Liga	TRF (h)	Referência
35Cr45NiNb	186 - 236	Hu, B. <i>et al.</i> [20]
	≥ 100	Projetistas de fornos

## 2.4 Carburização

A reação de craqueamento de etano libera carbono livre durante o processo de pirólise, que aliado às características dos fluidos presentes, induz à difusão de carbono para o interior dos tubos a partir da superfície interna até a externa, resultando em um fenômeno de corrosão em alta temperatura, conhecido como carburização [5, 24].

No caso da liga 35Cr-45NiNb, a difusão do carbono para o interior do material é iniciada em regiões específicas da superfície onde a camada protetora

de óxido constituída por  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  é rompida. Em vista disso, a difusão não ocorre de maneira uniforme e são formadas várias regiões com alta concentração de carbono, denominadas carburizadas, em diferentes níveis e espessuras, conforme é ilustrado na Figura 2.14, que mostra o perfil de penetração do carbono durante o processo de carburização, após o rompimento da camada passiva de óxido na superfície interna [5,18].

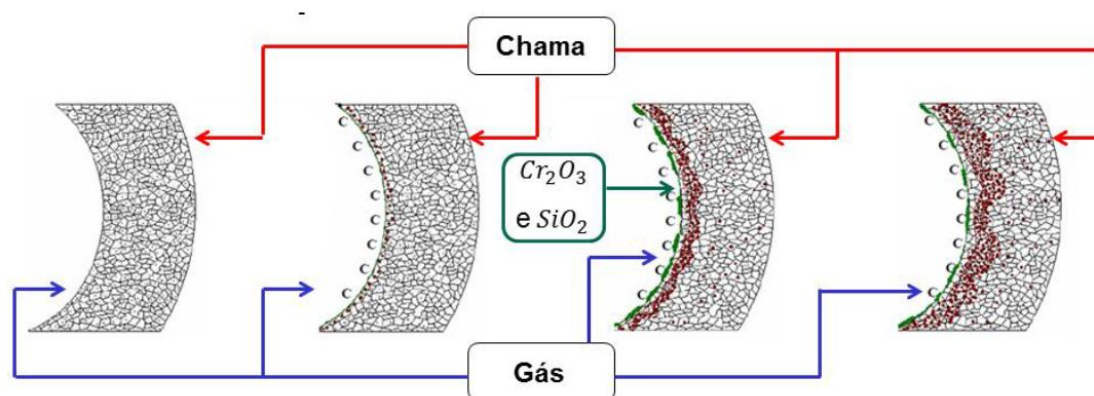


Figura 2.14 – Perfil de penetração do carbono durante o processo de carburização [5].

Em altas temperaturas, os mecanismos que levam à falha da camada protetora e à carburização envolvem a conversão de óxidos de cromo em carbonetos, fenômeno conhecido como *metal dusting* ou erosão metálica, e a presença de descontinuidades estruturais na camada de óxido. Na Figura 2.15 é ilustrado o processo de *metal dusting*. Em (a) a camada protetora de óxido falha em algum ponto da superfície e o carbono é transferido para a fase metálica, tendo acesso à superfície desprotegida. O carbono então difunde para o interior do material, reagindo com os elementos de liga formando carbonetos estáveis  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  e  $\text{M}_7\text{C}_3$ , principalmente com o Cr, e  $\text{MC}$  com o Ti, Zr, V e Nb. Em (b) é mostrada a região contendo precipitados finos na faixa de temperatura de ocorrência do *metal dusting*, que varia entre 400 e 800 °C. A região interna contendo os carbonetos precipitados então torna-se supersaturada com carbono dissolvido e após a supersaturação, a matriz remanescente se desintegra e partículas finas de metal são formadas. Essas partículas causam elevada

deposição de carbono e crescimento de coque no pite, que começa a crescer a partir desse local, conforme é indicado em (c). Se a camada de óxido for consideravelmente fraca, surgem pites largos e planos e, no caso de camadas de óxido substancialmente estáveis, os pites podem ser quase hemisféricos. Quando ocorre a desintegração da matriz, os carbonetos  $M_{23}C_6$ ,  $M_7C_3$  e MC são oxidados, formando espinélios e outros óxidos até chegar no coque, conforme é apresentado em (d) [5, 18, 25].

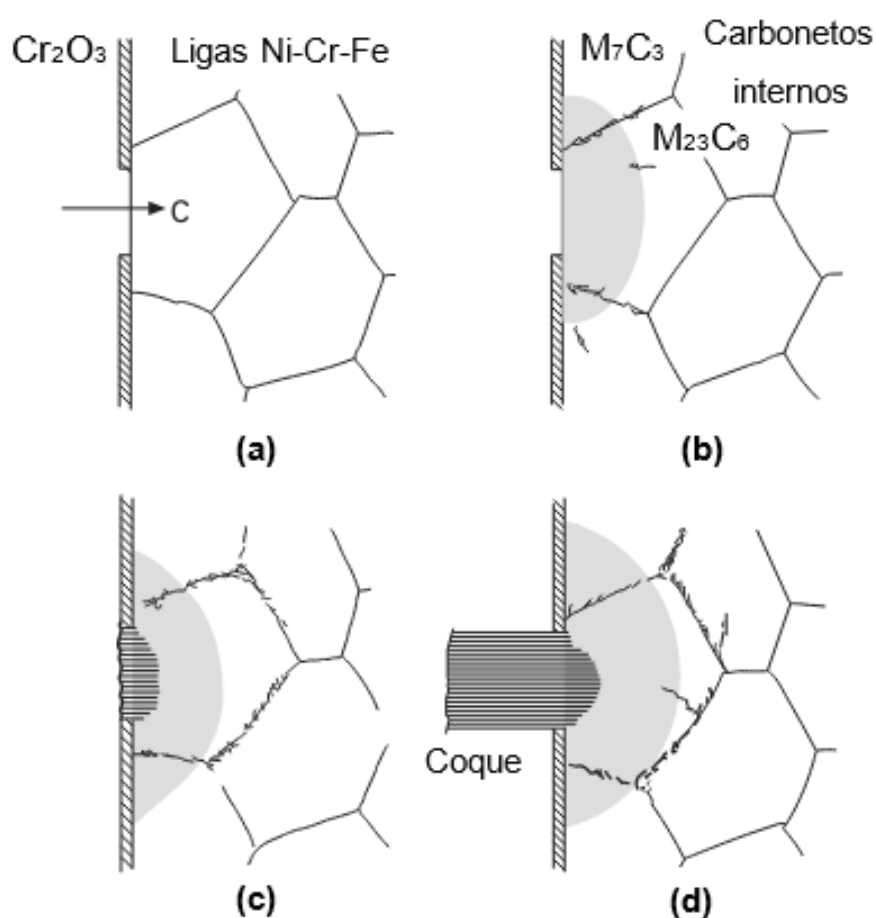


Figura 2.15 – Ilustração do processo *metal dusting* em ligas resistentes ao calor do sistema Ni-Cr-Fe. (a) Defeito na camada permitindo o ingresso de carbono. (b) Precipitação de carbonetos  $M_{23}C_6$  e  $M_7C_3$ . (c) Supersaturação com carbono dissolvido que induz à nucleação e crescimento de grafite no interior do material. (d) Crescimento externo de coque, composto por filamentos de carbono grafite, partículas metálicas, de carbonetos e óxidos. Adaptado de [25].

A formação e acúmulo de coque na superfície interna reduz o rendimento dos fornos, uma vez que diminui o fluxo de matéria-prima durante a pirólise, e induz ao aumento da temperatura do forno para que ocorra o craqueamento dos hidrocarbonetos, já que esse material atua como isolante térmico, gerando um gradiente de temperatura entre as regiões interna e externa dos tubos. A concentração de calor fora do componente e o superaquecimento propicia a precipitação prematura de carbonetos secundários frágeis, e desse modo, ao endurecimento e fragilização. Ademais, devido ao menor coeficiente de expansão térmica do coque em relação ao das ligas resistentes ao calor, se houver variações de temperatura, como no caso de quedas de energia, a parede do tubo pode fraturar por não resistir às tensões térmicas produzidas [5, 18, 26].

A Figura 2.16 mostra um tubo de uma liga resistente ao calor contendo coque aderido em sua superfície interna e que apresentou fratura em serviço devido do rápido resfriamento do forno.



Figura 2.16 – Tubo de pirólise contendo coque aderido em sua superfície interna que trincou devido ao resfriamento brusco do forno causado por uma queda de energia [5].

A remoção do coque das serpentinas de pirólise é realizada periodicamente em uma atmosfera oxidante e temperaturas que variam de 650 °C a 700 °C. Esse processo, conhecido como decoque, que ocorre em média a

cada trinta dias e possui duração de 24 a 36 horas. Apesar de eliminar o coque aderido na superfície dos tubos, o decoque torna o material mais propício à carburização, visto que durante o resfriamento dos fornos para a realização desse procedimento, o material 35Cr-45NiNb contrai mais do que o coque, em função do seu maior coeficiente de dilatação térmica, gerando tensões nas paredes das colunas e podem ocasionar trincas. A presença dessas descontinuidades na camada superficial de óxido facilita a penetração do carbono no material e, desse modo, contribui para a carburização [5].

#### **2.4.1 Evolução Microestrutural dos Tubos de Pirólise de 35Cr45NiNb Durante o Envelhecimento e Carburização**

A exposição da liga 35Cr-45NiNb a temperaturas elevadas causa a precipitação de várias partículas de carbonetos secundários que ficam dispersas na matriz e tendem a agregar-se entre as dendritas. Isso ocorre porque o carbono da matriz austenítica está supersaturado devido às condições de solidificação fora do equilíbrio termodinâmico associado à fundição centrífuga, desse modo, durante a fase inicial em alta temperatura a taxa de difusão aumenta e os átomos de carbono são combinados com elementos de liga para formar carbonetos  $M_{23}C_6$ . Esses pequenos precipitados formados e dispersos na matriz, ainda durante o estágio de envelhecimento, são dissolvidos ou migram para os contornos de grão gradualmente até o seu desaparecimento. Ademais, no estágio de envelhecimento, os carbonetos  $M_7C_3$  são transformados em  $M_{23}C_6$ , e o NbC em  $Nb_3Ni_2Si$  na faixa de temperatura de 700 a 1000 °C. Esse composto intermetálico é, frequentemente, denominado de fase G, embora já tenha sido identificado e designado como fase  $\eta$  [18 - 20, 23, 27 - 28].

O siliceto contendo níquel e nióbio  $Nb_3Ni_2Si$ , que possui estrutura cúbica de face centrada (CFC) e parâmetro de rede entre 1,11 e 1,13 nm, atua como região propícia para a nucleação de trincas durante processos de soldagem devido à sua fragilidade, e que são capazes de crescer através dos carbonetos  $M_{23}C_6$ , enquanto a interface entre a matriz austenítica e a fase G é um local preferencial para a formação de trincas devido à fluência [18 - 20, 27, 30].

A mudança dos carbonetos  $M_7C_3$  para  $M_{23}C_6$  ocorre, principalmente, porque os tubos de 35Cr45NiNb são produzidos por fundição centrífuga, processo no qual a solidificação é conduzida por altas taxas de resfriamento, portanto, fora das condições de equilíbrio, e por isso, os carbonetos do tipo  $M_{23}C_6$  não podem precipitar. No entanto, durante a utilização dos tubos, em temperaturas próximas de 1000 °C, os carbonetos  $M_7C_3$  que não estão em equilíbrio, progressivamente são transformados em carbonetos de equilíbrio  $M_{23}C_6$  [19 - 20, 30].

A Figura 2.17 apresenta micrografias da região central de tubos de 35Cr-45NiNb na condição bruta de fundição e expostos em uma planta petroquímica a 1000 °C, aproximadamente, por 13.100, 21.900 e 52.500 horas. Os carbonetos  $M_7C_3$  e NbC, presentes na Figura 2.17 (a) e que caracterizam a microestrutura bruta de fundição dos tubos centrifugados de 35Cr-45NiNb, foram transformados em  $M_{23}C_6$  e fase G, respectivamente, no estágio inicial em alta temperatura, juntamente com o aparecimento de várias partículas de carbonetos dispersas ao redor dos contornos dendríticos, que são evidentes na Figura 2.17 (b). Com o aumento do tempo de serviço, as principais fases precipitadas, assim como as partículas dispersas, adquiriram aspecto mais grosseiro, de acordo com a Figura 2.17 (c), no entanto, a conversão do NbC em fase G não foi finalizada, pois algumas fases claras ainda podem ser observadas. No estágio final de envelhecimento mostrado na Figura 2.17 (d), os precipitados apresentaram a morfologia de blocos e os carbonetos NbC foram totalmente convertidos em fase G. Em adição, alguns vazios devido ao processo de fluência na matriz podem ser visualizados.

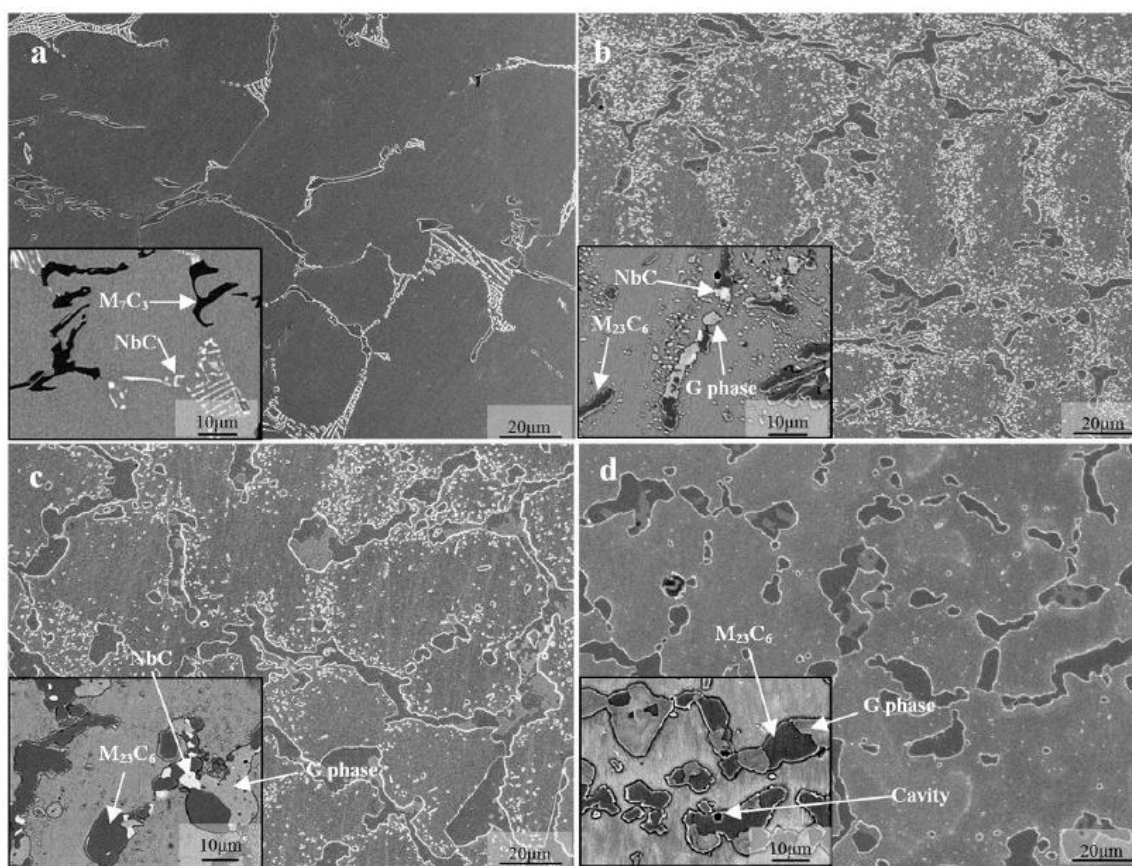


Figura 2.17 – Micrografias obtidas por elétrons secundários acompanhadas de imagens de elétrons retroespalhados no canto inferior esquerdo de tubos de 35Cr-45NiNb na condição (a) bruta de fundição, e expostos a temperaturas próximas de 1000 °C por (b) 13.100 horas, (c) 21.900 horas e (d) 52.500 horas em uma planta petroquímica [19].

Com o aumento do tempo de serviço, após a fase de envelhecimento, os tubos começam a apresentar carburização na região próxima da parede interna. Durante esse processo, os átomos de carbono difundem na matriz, aumentando a concentração desse elemento, e os carbonetos ricos em cromo tornam-se mais grosseiros. Com a diminuição da relação Cr/C, os carbonetos de maior razão Cr/C  $M_{23}C_6$  são transformados em carbonetos  $M_7C_3$  de menor relação Cr/C. Enquanto isso, o nióbio na fase G é combinado com o carbono para formar NbC granular e os átomos de Si e Ni são liberados na matriz. Embora a fase G seja estável à temperatura de serviço, o aumento da concentração de carbono causado pela carburização torna o NbC mais estável [20].

As microestruturas das zonas carburizadas de tubos de 35Cr45NiNb que ficaram em serviço por 4 e 6 anos são apresentadas na Figura 2.18. A coexistência das fases G,  $M_7C_3$  e NbC na região próxima da parede interna do tubo em utilização por 4 anos, destacadas na Figura 2.18 em (a) e (b), caracteriza o estágio inicial de carburização com os carbonetos grosseiros e a transformação parcial de fase G em NbC. A Figura 2.18 (c) e (d), que correspondem ao tubo que ficou em operação por 6 anos, mostra que a fase G precipitada durante o envelhecimento foi completamente transformada em NbC, e que essas partículas estão localizadas no interior dos carbonetos  $M_7C_3$ , denotando o estágio mais avançado de carburização.

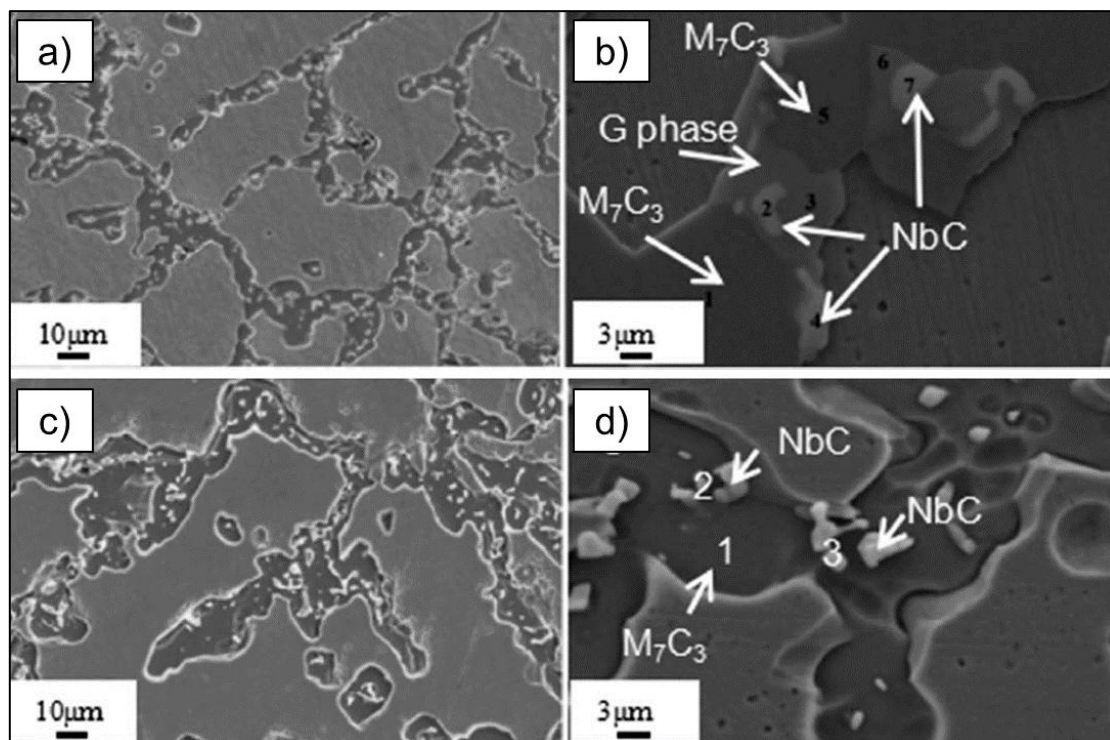


Figura 2.18 – Micrografias MEV da zona carburizada da liga 35Cr-45NiNb. (a) Após 4 anos em serviço com (a) menor e (b) maior magnificação. Após 6 anos em serviço com (c) menor e (d) maior ampliação. Adaptado de [20].

A Figura 2.19 apresenta a hipótese da evolução da microestrutura dos tubos de pirólise de 35Cr45NiNb em serviço durante os estágios de envelhecimento e carburização com base nas alterações microestruturais

observadas por Hu, B. *et al.* [20] em tubos de craqueamento de etileno que ficaram em operação por 1, 2, 4 e 6 anos em plantas petroquímicas.



Figura 2.19 - Hipótese da evolução da microestrutura dos tubos de pirólise de 35Cr45NiNb em serviço. Adaptado de [20].

#### 2.4.2 Efeito do Envelhecimento e Carburização nas Propriedades Mecânicas da Liga 35Cr45NiNb

As alterações microestruturais devido à exposição prolongada em altas temperaturas e à carburização, que envolvem a precipitação e transformação dos carbonetos, formação de compostos intermetálicos e mudanças na morfologia das fases, causam diminuição dos parâmetros de limite de escoamento (LE), limite de resistência à tração (LRT) e alongamento (AL) dos tubos de 35Cr-45NiNb. A deterioração dessas propriedades foi constatada por Hu, B. *et al.* [20] e é mostrada na Figura 2.20, que apresenta os resultados do ensaio de tração a temperatura ambiente de corpos de prova retirados de tubos de 35Cr-45NiNb brutos de fundição e com diferentes tempos de serviço. A Figura 2.20 (a) evidencia que, de forma geral, o LE e o LRT dos tubos diminuem gradativamente à medida que aumenta o tempo de permanência nas condições de serviço. Em comparação com os tubos brutos de fundição, a faixa de valores de LE diminuiu de 289 – 321 para 167 – 259 MPa, enquanto a faixa de LRT

variou de 581 – 616 para 357 – 490 MPa após 6 anos de utilização dos tubos. Outra propriedade que é significativamente afetada pelo envelhecimento e carburização é o AL. Os dados da Figura 2.20 (b) apontam que a faixa de AL dos tubos diminuiu de 10 – 14% para 2 – 4% após 6 anos em altas temperatura e em ambiente carburizante.

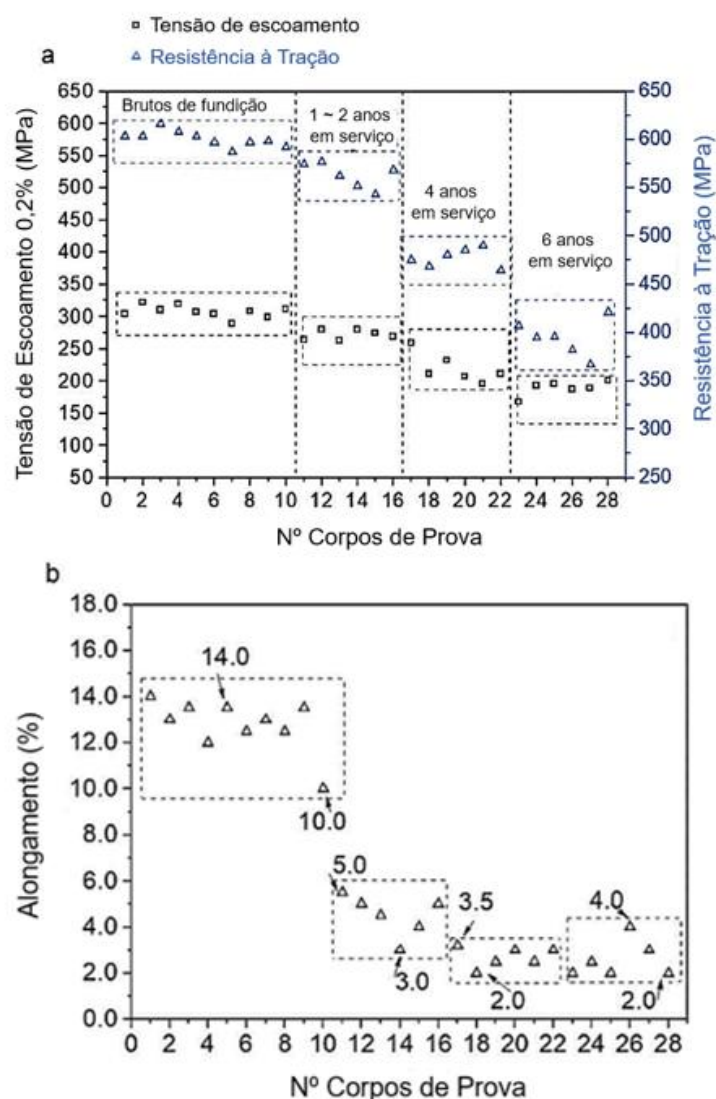


Figura 2.20 – Propriedades mecânicas em tração a temperatura ambiente de corpos de prova retirados de tubos de 35Cr45NiNb com diferentes tempos de serviço. Resultados de (a) Tensão de escoamento 0,2% e (b) alongamento de corpos de prova retirados de tubos de 35Cr45NiNb na condição bruta de fundição, entre 1 e 2, 4 e 6 anos em serviço. Adaptado de [20].

Hu, B. *et al.* [20] verificaram que além das propriedades em tração a temperatura ambiente, o comportamento em fluência também é afetado pelas condições de serviço. Os resultados dos autores, mostrados na Figura 2.21, indicam que o tempo de ruptura por fluência a 1100 °C e 16 MPa é reduzido significativamente com o aumento do tempo de serviço dos tubos. A faixa de tempo de ruptura diminuiu de 186 – 236 para 45,8 – 62,9 horas após 6 anos de utilização do material.

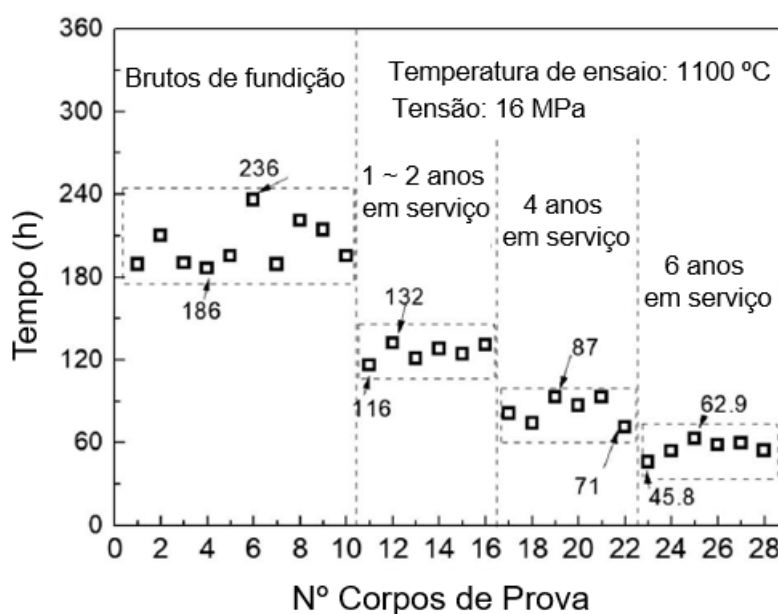


Figura 2.21 – Tempo de ruptura por fluência de corpos de prova retirados de tubos de 35Cr45NiNb na condição bruta de fundição, entre 1 e 2, 4 e 6 anos em serviço. Adaptado de [20].

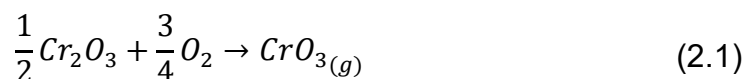
A redução significativa das propriedades mecânicas em fluência e tração a temperatura ambiente dos tubos carburizados de 35Cr-45NiNb está associada à transformação dos carbonetos  $M_{23}C_6$  em  $M_7C_3$  durante o processo de carburização. Hu, B. *et al.* [20] observou por meio de microscopia eletrônica de transmissão (MET) que o carboneto  $M_7C_3$  formado na zona carburizada após 6 anos em serviço possuía estrutura ortorrômbica com alta densidade de defeitos planares, como falhas de empilhamento e maclas. Além disso, a alteração na

morfologia dos precipitados de carbonetos finos e contínuos para blocos descontínuos, causam a deterioração da tenacidade e ductilidade [19 -20, 29].

## 2.5 Evolução Microestrutural da Superfície Externa dos Tubos de 35Cr45NiNb em Serviço

Durante o processo de craqueamento a superfície externa dos tubos de 35Cr-45NiNb é exposta ao gás de combustão oxidante em temperaturas que podem ultrapassar 1000 °C, desse modo, óxidos de silício, cromo, ferro e níquel começam a nuclear na superfície externa formando diferentes tipos de óxidos [30].

Apesar do átomo de silício possuir maior força de ligação com o oxigênio, seguido do cromo, ferro e níquel, o crescimento mais lento das partículas de SiO<sub>2</sub> faz com que a camada de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cresça rapidamente e cubra a superfície externa. Considerando que os tubos empregados na pirólise de etano são utilizados na faixa de 950 a 1100 °C, a reação mostrada em (2.1) ocorre rapidamente. Como o CrO<sub>3</sub> é um óxido volátil, a camada de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é instável acima de 1000 °C, portanto, o processo oxidativo é acelerado e o cromo da matriz difunde até a superfície para regenerar a camada de óxido, levando à formação de uma região depletada de cromo na parede externa, que é conhecida como zona livre de precipitação (ZLP) ou PFZ (*Precipitate Free Zone*) [19, 30 - 32]



A ZLP é formada quando o teor de cromo da matriz diminui e os carbonetos começam a ser dissolvidos em alta temperatura. Quando o teor de cromo na subsuperfície não é suficiente para restaurar a camada de óxido, ocorre a oxidação interna e à medida que esse fenômeno avança em direção ao interior do tubo, as pressões parciais de oxigênio são menores, por isso, geralmente apenas óxidos SiO<sub>2</sub> são formados na interface entre os óxidos e os carbonetos. A difusão do cromo para a superfície diminui a proporção de cromo

e carbono, com isso, o  $M_7C_3$  sob a zona depletada de Cr não pode ser transformado em  $M_{23}C_6$  [19, 30, 31].

A Figura 2.22 mostra a representação esquemática da microestrutura da parede externa dos tubos de 35Cr-45NiNb após longos períodos em serviço.

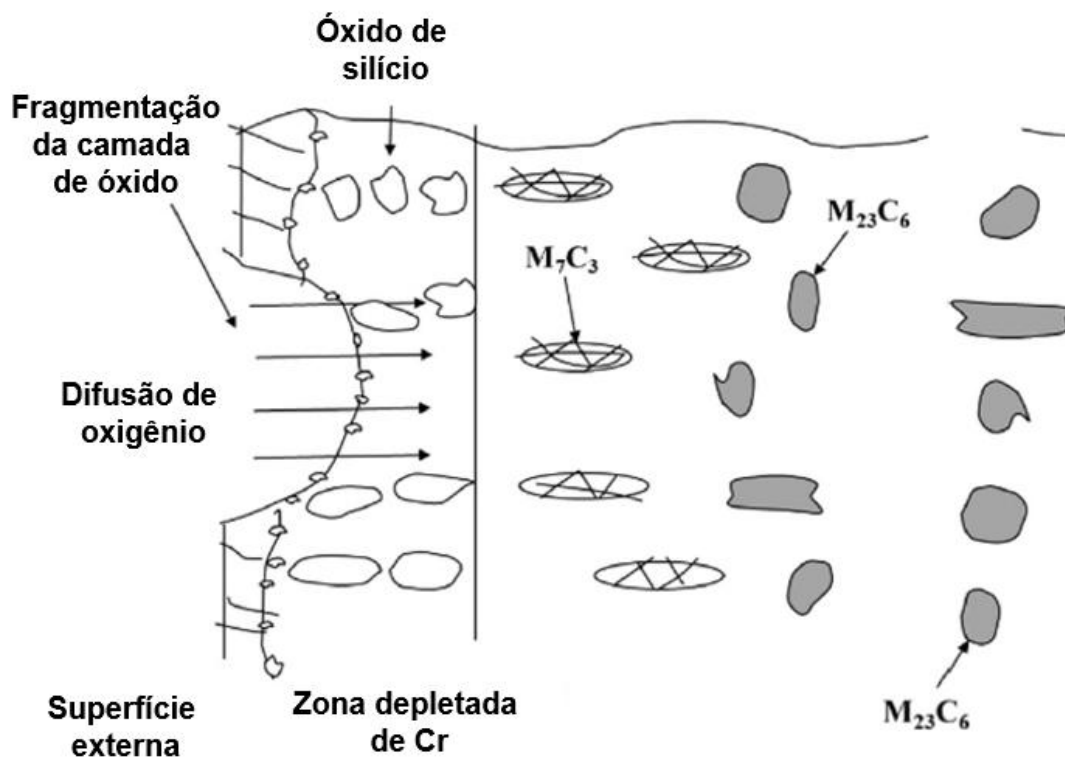


Figura 2.22 - Representação esquemática da microestrutura da parede externa dos tubos de 35Cr-45NiNb após longos períodos em serviço. Adaptado de [30].

GUO, J. *et al.* [30], ao analisar a microestrutura de um tubo de pirólise de etano de 35Cr-45NiNb que ficou em operação por cinco anos, constataram que a parede externa estava coberta por uma camada de  $Cr_2O_3$  e  $SiO_2$ , com os óxidos  $SiO_2$  formando uma cadeia sob a camada contínua de  $Cr_2O_3$ , e a oxidação interna progrediu até a ZLP. Os óxidos ao longo dos contornos dendríticos eram compostos por  $Cr_2O_3$  e  $SiO_2$ , sendo que o óxido  $Cr_2O_3$  diminuía gradativamente com o aumento da profundidade da oxidação. Na interface entre o óxido e o carboneto apenas óxidos  $SiO_2$  foram formados, com os óxidos substituindo os carbonetos ao longo dos contornos dendríticos. Essas observações envolvendo

a camada de óxido, bem como a interface entre o óxido e o carboneto na superfície externa foram feitas a partir da análise elemental de raios X mostrado na Figura 2.23 (a) e (b).

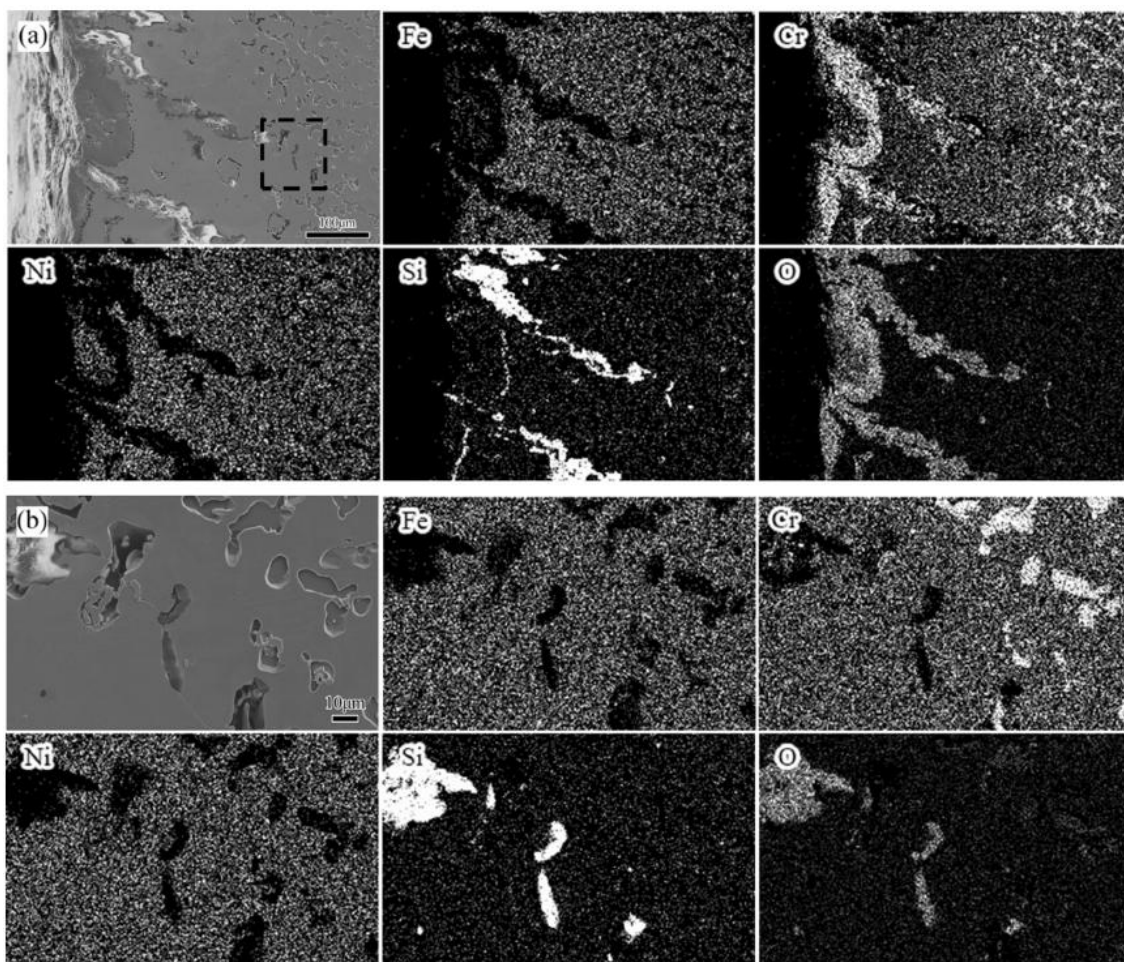


Figura 2.23 – Análise elemental de raios X da (a) superfície externa e (b) da interface entre o óxido e o carboneto [30].

## 2.6 Evolução Microestrutural da Superfície Interna dos Tubos de 35Cr45NiNb em Serviço

A superfície interna dos tubos de 35Cr45NiNb é submetida periodicamente a ciclos de carburização e oxidação em função da operação de craqueamento e do procedimento de decoque. A etapa de decoque, que é conduzida por meio da injeção de vapor de água no interior dos tubos em temperaturas que variam entre 650 °C e 700 °C, induz à oxidação superficial e à

morfologia de óxido em duas camadas. Nessas condições, uma camada contínua de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  é formada pelo crescimento lateral de partículas de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , enquanto o  $\text{SiO}_2$  pode ser formado como partículas oxidadas internas abaixo da camada de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [5, 29 - 31].

A formação da ZLP na superfície interna está associada à introdução de um ambiente com alta atividade de carbono. Devido ao processo de decoque e à operação irregular, o filme superficial de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  cresce e é rompido periodicamente, com isso a matriz abaixo da superfície perde cromo a uma taxa maior. Em função da redução da atividade do cromo em solução, ocorre a depleção contínua na região subsuperficial e os carbonetos de cromo tendem a serem dissolvidos, com isso, a ZLP é formada e avança gradativamente para o interior do tubo. Quando os carbonetos se dissolvem, o cromo é liberado e difunde em direção à superfície da liga para regenerar a camada de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  enquanto o carbono difunde para o interior da liga [31, 33].

A espessura da ZLP é controlada pela difusão da matriz e pode atingir um valor máximo de 300  $\mu\text{m}$ . Carbonetos refratários, como NbC e TiC, continuam estáveis nessa região devido às estabilidades termodinâmicas muito altas desses carbonetos [33].

Após vários processos de decoque, o teor de cromo na subsuperfície não é suficiente para formar uma película protetora e evitar que o carbono difunda no tubo, desse modo, as descontinuidades da camada protetora não são regeneradas e o material começa a apresentar carburização. Nesse estágio, tanto o oxigênio quanto o carbono do ambiente penetram com muita facilidade na liga. No entanto, a difusividade do carbono é geralmente muito maior que a do oxigênio, e nessa circunstância, a maior taxa de difusão do carbono faz com que os carbonetos do tipo  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  sejam transformados em  $\text{M}_7\text{C}_3$  na região abaixo da zona depleta de cromo [29 – 31, 33].

A Figura 2.23 mostra a representação esquemática da microestrutura da parede interna dos tubos de 35Cr-45NiNb após longos períodos em serviço.

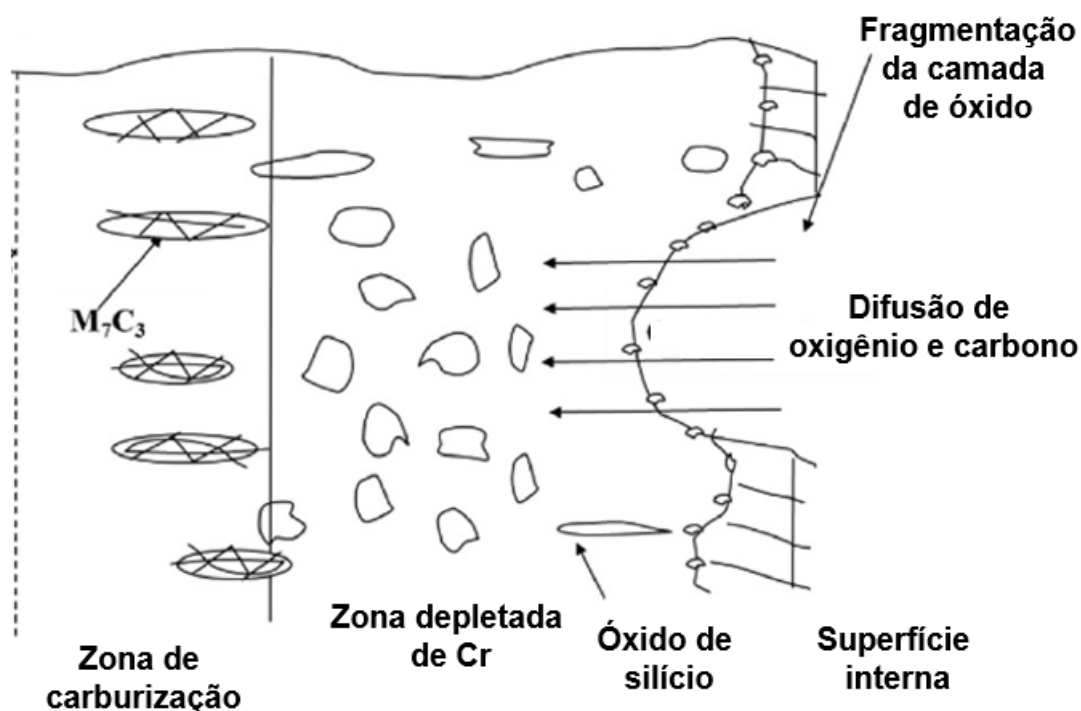


Figura 2.24 - Representação esquemática da microestrutura da parede interna dos tubos de pirólise após longos períodos em serviço. Adaptado de [30].

A Figura 2.25 apresenta a análise elementar de raios X da superfície interna de um tubo de pirólise de etano de 35Cr-45NiNb que ficou em operação por cinco anos. Nessa imagem, é destacado o desprendimento da camada de  $Cr_2O_3$  da parede interna e que sob ela estão diversas partículas finas de  $SiO_2$ . Como resultado da oxidação interna, muitos óxidos de cromo e silício estão localizados ao longo dos contornos de grão. Em adição, a quantidade de óxidos na ZLP da superfície interna é superior à da superfície externa, sendo os óxidos predominantes  $Cr_2O_3$ .

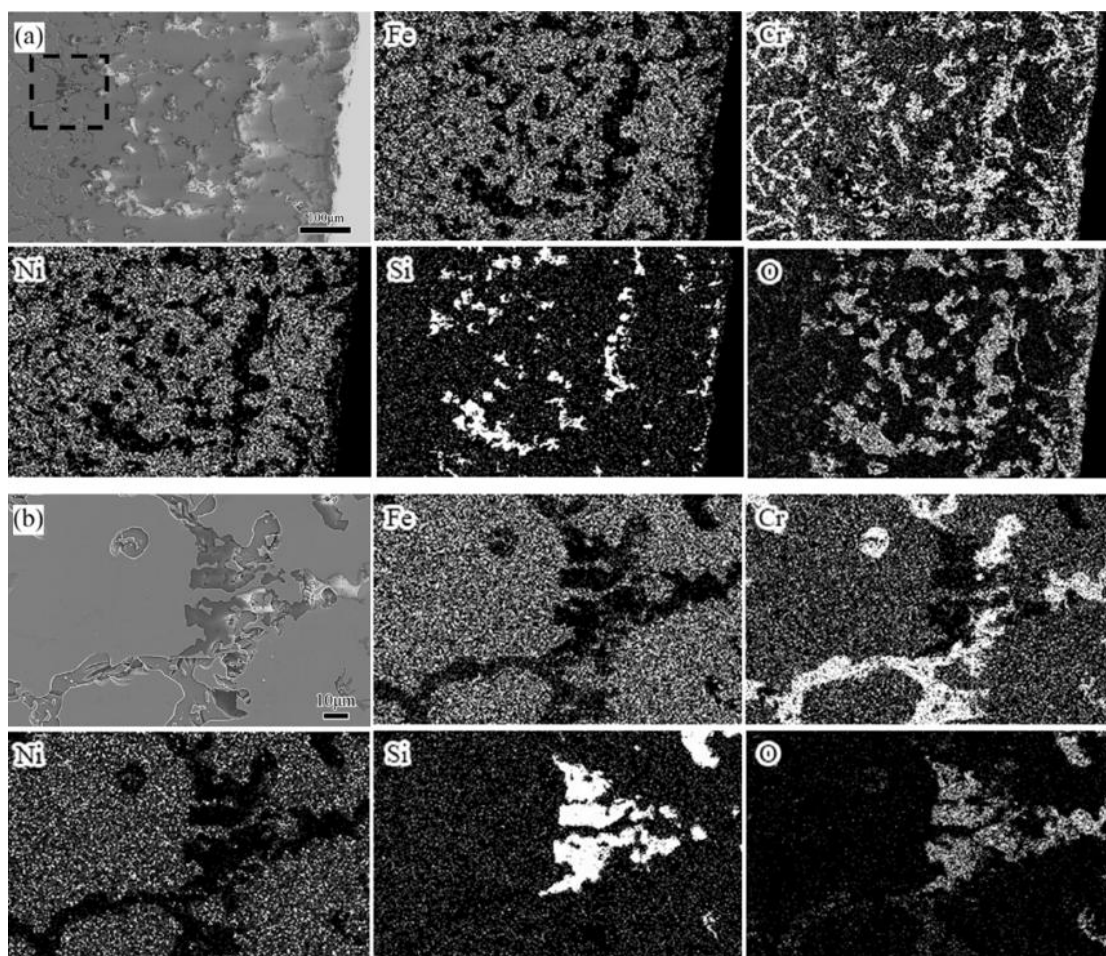


Figura 2.25 - Análise elemental de raios X da (a) superfície interna e (b) da interface entre o óxido e o carboneto [30].

## 2.7 Soldagem em Componentes de 35Cr45NiNb-MA

Nos componentes de fornos de pirólise constituídos de 35Cr-45NiNb são realizadas soldas na montagem ou durante a operação do equipamento para execução de reparos. No entanto, esse processo é muito difícil devido à dificuldade do material em acomodar as tensões térmicas geradas pela soldagem por meio de deformação plástica proporcional, ocorrendo, frequentemente, a nucleação e propagação de trincas. Para que a soldagem ocorra sem o risco de trincas, é recomendado que o material apresente no mínimo 4% de alongamento, que pode ser avaliado pelo AL obtido no ensaio de tração [18 – 19, 29, 33].

Os tubos que estão em operação e foram expostos por longos períodos em temperaturas elevadas, ou seja, acima de 900 °C, certamente não possuem ductilidade suficiente para garantir que os reparos por solda sejam executados sem a ocorrência de trincas, em função da precipitação de carbonetos secundários que a exposição a altas temperaturas propicia e das alterações microestruturais causadas pela oxidação e carburização. Nesse caso, pode ser feito tratamento térmico de solubilização com a finalidade de dissolver os carbonetos secundários presentes e, desse modo, aumentar a ductilidade da liga. Entretanto, a temperatura de tratamento deve ser muito elevada para permitir a dissolução completa, isto é, aquecimento acima de 1200 °C. Uma alternativa é utilizar a técnica conhecida como “amanteigamento”, que consiste em depositar uma camada intermediária com material dúctil, que é capaz de acomodar as deformações térmicas e liberar as tensões, mas essa técnica nem sempre evita o aparecimento de trincas [18, 33].

A soldagem de ligas resistentes ao calor é desafiadora devido à segregação dos elementos de liga durante a solidificação, à formação de compostos eutéticos e fases secundárias, e à baixa ductilidade que pode resultar em trincas. Além disso, a susceptibilidade à degradação em altas temperaturas reforça a necessidade crítica de escolher o método de soldagem mais apropriado para assegurar a qualidade e integridade da junta soldada [18, 33].

O processo de soldagem a arco com eletrodo de tungstênio e proteção gasosa GTAW (*Gas Tungsten Arc Welding*), conhecido como TIG (*Tungsten Inert Gas*), é um dos mais aplicados na indústria em virtude do controle independente da fonte de calor e do metal de adição, que permite controlar a quantidade de energia transferida para a peça. Esse tipo de soldagem é indicado para componentes com pequena espessura e, por apresentar eficiente proteção contra a contaminação, possibilita a união de materiais com difícil soldabilidade. Além disso, o processo GTAW permite que a poça de fusão resfrie rapidamente, que é interessante para evitar formação de fases frágeis, como Laves e fase G na liga 35Cr-45NiNb [18, 34].

A Figura 2.26 apresenta micrografias óticas da zona fundida (ZF) de amostras de 35Cr-45NiNb soldadas a arco com eletrodo revestido (*Shielded*

*Metal Arc Welding - SMAW*) em (a) e de tungstênio (TIG) em (b), com tratamento térmico de solubilização a 1150 °C por 1 hora antes da soldagem. Na amostra soldada com eletrodo revestido, além dos carbonetos de cromo e nióbio, é observada a fase de Laves, que é um composto intermetálico com estequiometria  $A_2B$ , onde “A” designa os elementos Co, Cr, Fe e Ni, e “B” Mo, Si, Ti e Nb, com morfologia de placas, alta dureza e que causa fratura frágil. Por outro lado, na solda realizada com eletrodo de tungstênio são identificados apenas carbonetos nos contornos de grão, incluindo o NbC, e não há indícios de formação da fase de Laves devido à alta taxa de resfriamento associada ao processo TIG [18].

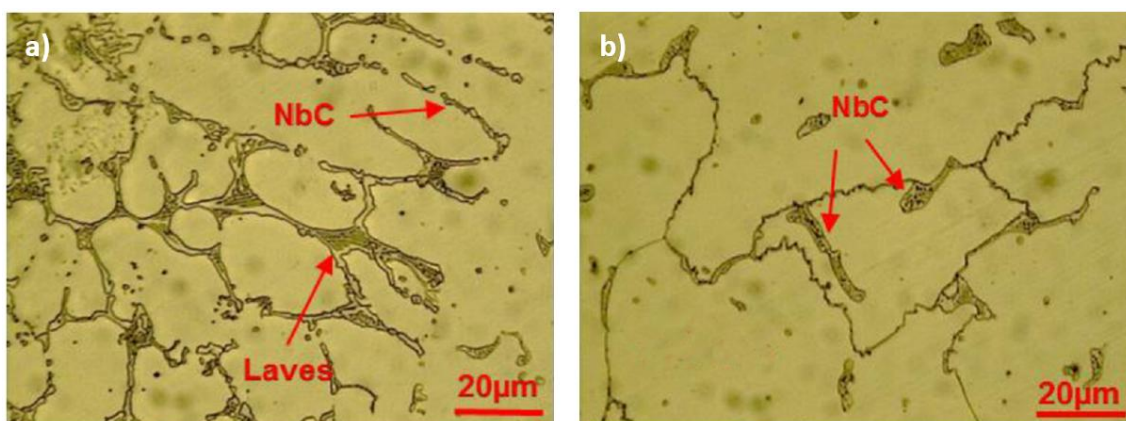


Figura 2.26 – Micrografias óticas da zona fundida de amostras de 35Cr-45NiNb soldadas empregando (a) eletrodo revestido (E-CrNiCoMo1) e (b) TIG (ER-35/45 Nb). Adaptado de [18].

A Figura 2.27, que mostra as micrografias óticas da microestrutura da ZF de amostras de 35Cr-45NiNb soldadas com eletrodo revestido em (a) e de tungstênio em (b), revela que a soldagem TIG, além de evitar a formação de fases deletérias, fornece uma microestrutura dendrítica mais refinada que o processo SMAW, devido ao menor *input* de calor. Adicionalmente, em função da maior quantidade de elementos de liga no metal de adição empregado na soldagem TIG, estes são acumulados na frente de solidificação, e com isso, as fases interdendríticas são mais finas e melhor distribuídas.

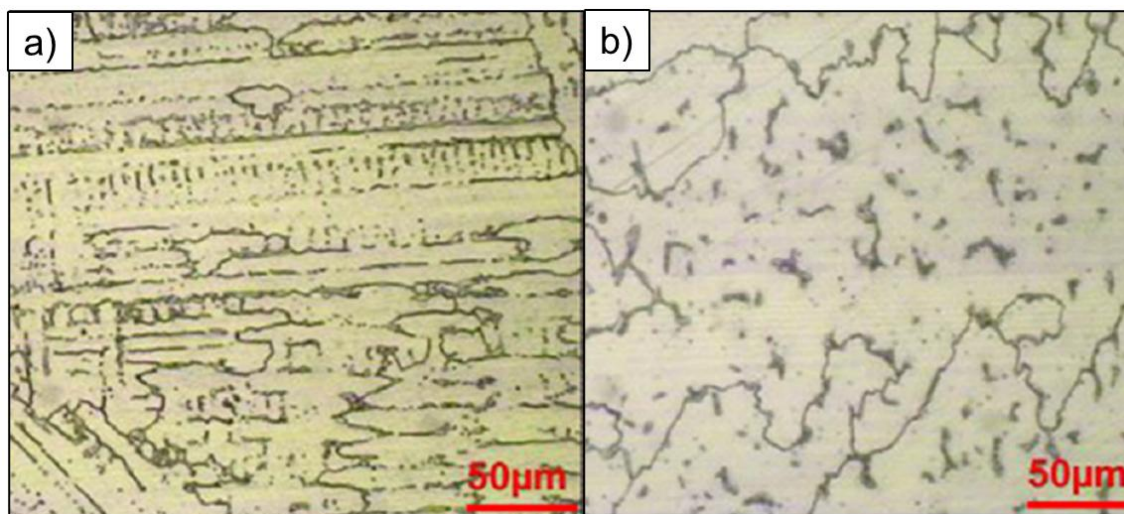


Figura 2.27 – Micrografias óticas da microestrutura dendrítica da zona fundida de amostras de 35Cr-45NiNb soldadas empregando (a) eletrodo revestido (E-CrNiCoMo1) e (b) TIG (ER-35/45 Nb). Adaptado de [18].

Como o processo GTAW permite que a poça de fusão durante a solda do material 35Cr-45NiNb resfrie rapidamente de modo que não sejam formadas fases indesejadas que possam comprometer a integridade do componente, esse método pode ser utilizado para promover a união de tubos centrifugados brutos de fundição e tubos na condição envelhecida e/ou carburizada. Com isso, é possível simular o procedimento de reparo por solda executado pelos usuários dos fornos de pirólise e investigar a soldabilidade das diferentes regiões formadas na liga 35Cr-45NiNb durante o craqueamento de hidrocarbonetos em função do envelhecimento, carburização e oxidação em altas temperaturas. Esses processos resultam em uma microestrutura heterogênea, onde o material exposto a longos períodos de serviço, frequentemente, apresenta alta concentração de óxidos próximos às superfícies internas e externas. Nas ZLPs adjacentes às paredes dos tubos, há depleção de cromo sem precipitados, enquanto na seção intermediária envelhecida predominam carbonetos grosseiros como  $M_{23}C_6$  e fase G. Além disso, na ZLP da parede interna há carburização com blocos de carbonetos NbC e  $M_7C_3$ . Portanto, o presente trabalho permitirá, além de compreender as dificuldades encontradas pelos usuários dos fornos na execução de reparos por solda, avaliar a influência da soldagem no comportamento mecânico em tração a temperatura ambiente e

ruptura por fluência de segmentos de tubos de 35Cr-45NiNb brutos e carburizados, já que não foi encontrado trabalhos na literatura sobre a soldagem de tubos carburizados.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 3.1 apresenta o fluxograma das análises e ensaios realizados nos metais de base e amostras soldadas.

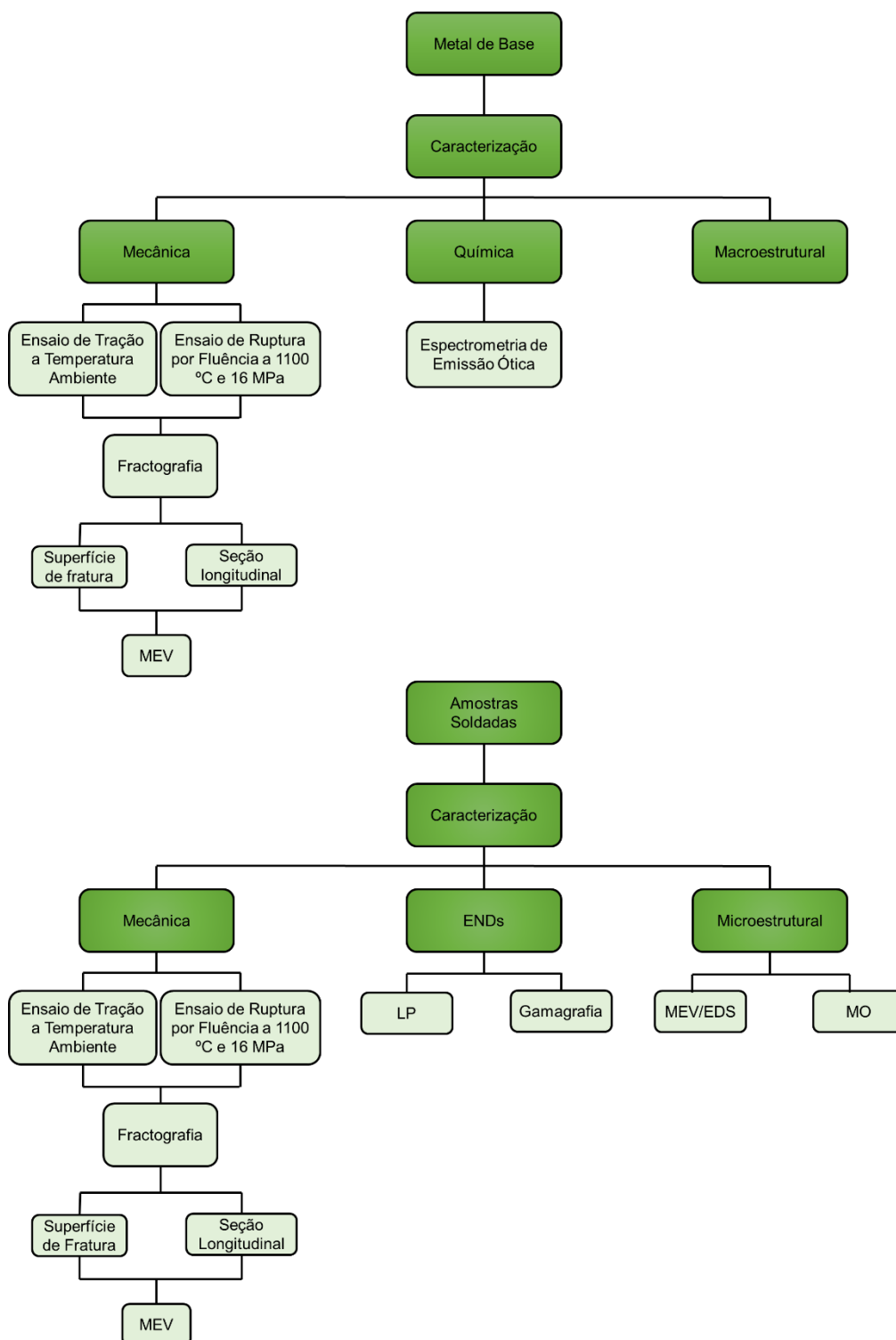


Figura 3.1 – Fluxograma das análises e ensaios realizados.

### 3.1 Materiais

Foram selecionadas para análise e soldagem amostras de tubos centrifugados de 35Cr45NiNb retirados de um forno de pirólise de etano, operando por cerca de seis anos. Além disso, foram utilizados segmentos brutos de fundição de 35Cr45NiNb, que não passaram por tratamento térmico após a solidificação e resfriamento, sendo apenas usinados para remover impurezas concentradas na região próxima ao diâmetro interno durante a fundição por centrifugação.

A nomenclatura atribuída aos segmentos de tubos de acordo com a sua condição e histórico é apresentada na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Nomenclatura atribuída aos segmentos de tubos.

<b>Nomenclatura</b>	<b>Condição</b>	<b>Histórico</b>
B	bruto de fundição	novo
C	carburizado	6 anos em operação

Na Tabela 3.2 estão descritas as nomenclaturas das amostras soldadas e a condição de cada segmento de tubo.

Tabela 3.2 – Nomenclatura das amostras soldadas e a condição dos segmentos de tubos.

<b>Nomenclatura</b>	<b>Condição segmento 1</b>	<b>Condição segmento 2</b>
B-B	bruto de fundição	bruto de fundição
B-C	bruto de fundição	carburizado
C-C	carburizado	carburizado

As características dimensionais dos segmentos de tubos são apresentadas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Características dimensionais dos segmentos de tubos.

<b>Diâmetro externo (mm)</b>	<b>Espessura de parede (mm)</b>	<b>Comprimento (mm)</b>
63,5	6,0	200

### 3.2 Análise Química

A composição química do material 35Cr45NiNb conforme o datasheet da ENGEMASA – Engenharia e Materiais Ltda. é apresentada na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Composição química dos segmentos de tubos B.

<b>Elemento</b>	<b>(% em massa)</b>
	<b>Datasheet</b>
<b>C</b>	0,40 – 0,50
<b>Si</b>	1,20 – 1,80
<b>Mn</b>	1,50
<b>Cr</b>	33,00 – 37,00
<b>Ni</b>	43,00 – 47,00
<b>Mo</b>	0,50
<b>Nb</b>	0,50 – 1,50
<b>P</b>	0,030
<b>S</b>	0,030
<b>Cu</b>	0,25
<b>Al</b>	0,05
<b>Pb, Sn, Zn, As</b>	0,010
<b>Fe</b>	Balanço

Nota: valores máximos, exceto onde o intervalo é indicado.

As amostras B e C foram analisadas por meio da técnica de espectrometria de emissão óptica, utilizando o equipamento Bruker, modelo Q4 TASMEN, mostrado na Figura 3.2.

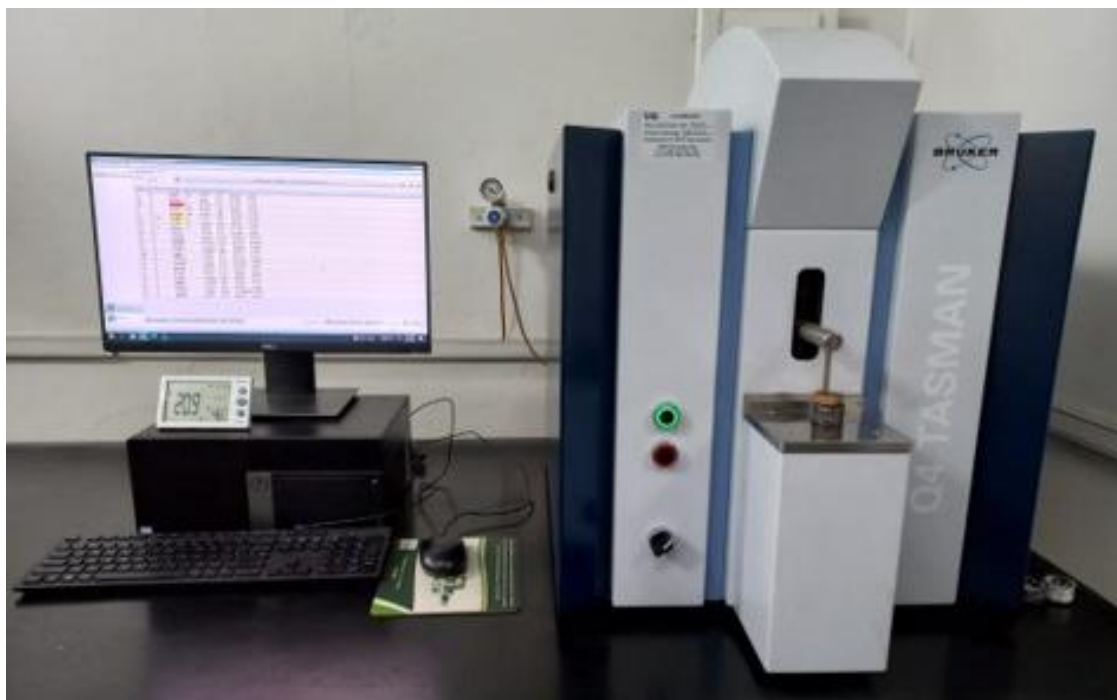


Figura 3.2 – Equipamento Bruker, modelo Q4 TASMAR. Cortesia da ENGEMASA Engenharia e Materiais LTDA.

### 3.3 Soldagem GTAW dos Tubos Centrifugados de 35Cr45NiNb

Os tubos selecionados para a soldagem foram cortados em seções de 200 mm, aproximadamente, e soldados utilizando a técnica GTAW, visto que esse o processo de soldagem é utilizado pelos usuários dos fornos de pirólise durante o reparo das serpentinas de radiação. Além disso, esse método garante alta taxa de solidificação, que é interessante para evitar a formação de fases deletérias e adequado para peças de pequena espessura.

A preparação dos chanfros de solda das amostras foi feita por meio de uma lixadeira manual com o intuito de reproduzir o procedimento de reparo realizado durante a manutenção nas plantas petroquímicas e seguindo as instruções da Especificação de Procedimento de Soldagem (EPS) e Registro de Qualificação de Procedimento de Soldagem (RQPS) 010/2008 REV. 0 da Engemasa Engenharia e Materiais LTDA para o material 35Cr45NiNb.

A Figura 3.3 um segmento de tubo (a) antes e (b) após o procedimento de preparação do chanfro.

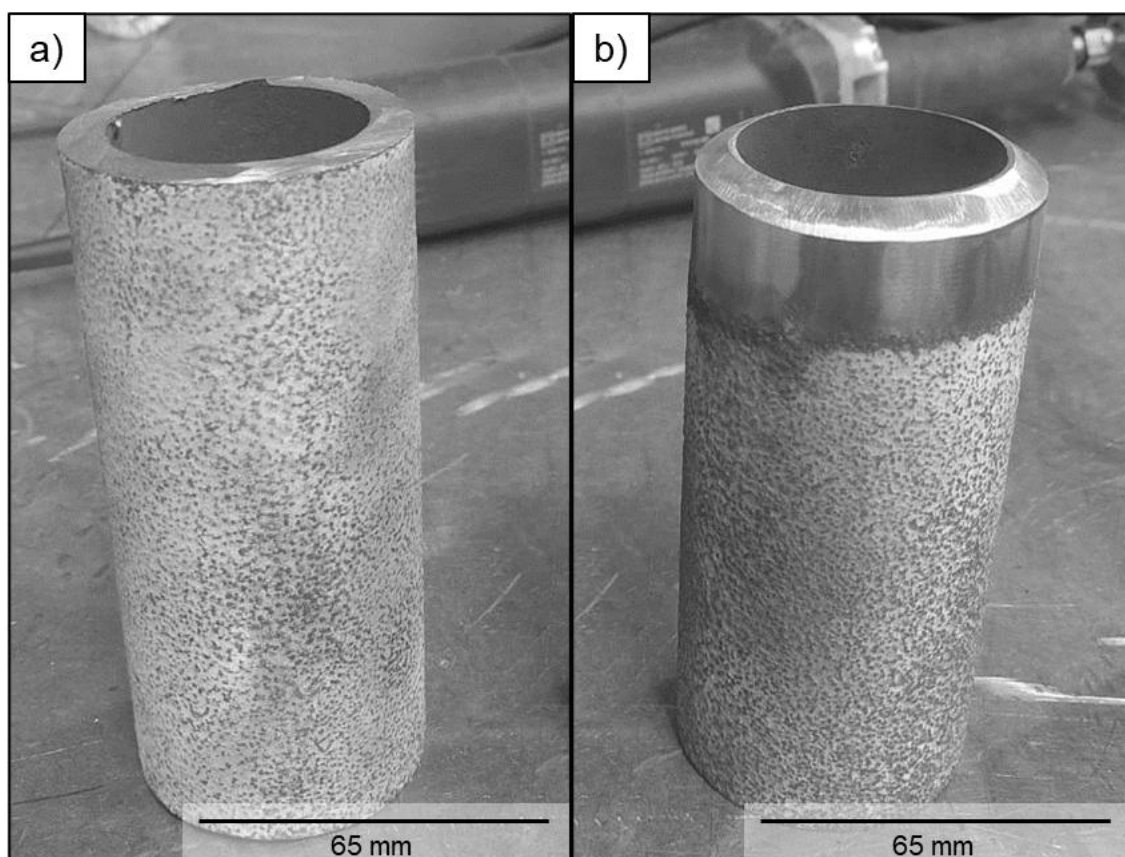


Figura 3.3 – Segmento de tubo (a) antes e (b) após o preparo do chanfro.

Para preencher toda a região da junta foi utilizado metal de adição na forma de varetas de 35Cr45NiNb com diâmetro de 2,4 mm. A composição química do metal de adição fornecida pelo fabricante é mostrada na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 – Composição química do metal de adição de acordo com o fabricante das varetas de solda.

% em massa											
C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Ti	Nb	Fe	Zr
0,43	1,45	1,1	0,012	0,001	35,0	<0,1	44,9	0,057	0,79	16,1	0,117

A soldagem dos segmentos foi executada com a deposição do material em quatro camadas. As três primeiras foram obtidas por meio de um único passe de solda por camada, enquanto que para a quarta e última camada, conhecida como camada de acabamento, foram necessários dois passes de solda.

Os parâmetros de corrente, polaridade, tensão, velocidade de soldagem e aporte térmico empregados estão descritos na Tabela 3.6. A escolha dessas variáveis foi feita com base na EPS e RQPS 010/2008 REV. 0 da Engemasa Engenharia e Materiais LTDA para solda de união de tubos centrifugados de 35Cr45NiNb, empregando metal de adição com composição química similar à do metal de base.

Tabela 3.6 – Parâmetros de corrente, polaridade, tensão, temperaturas de pré-aquecimento e interpasse da soldagem das amostras B-B, B-C e C-C.

Camada	Corrente (A)		Tensão (V)	Velocidade (mm/min)	Aporte térmico (kJ/mm)
	Faixa	Polaridade			
1	50 - 100		8 - 13	30 - 50	
2					
3	50 - 180	CC-	8 - 14	60 - 160	≤ 1,4
4					

A Figura 3.4 apresenta um esboço dos chanfros, bem como os parâmetros, metal de base e de adição empregados na soldagem das amostras.

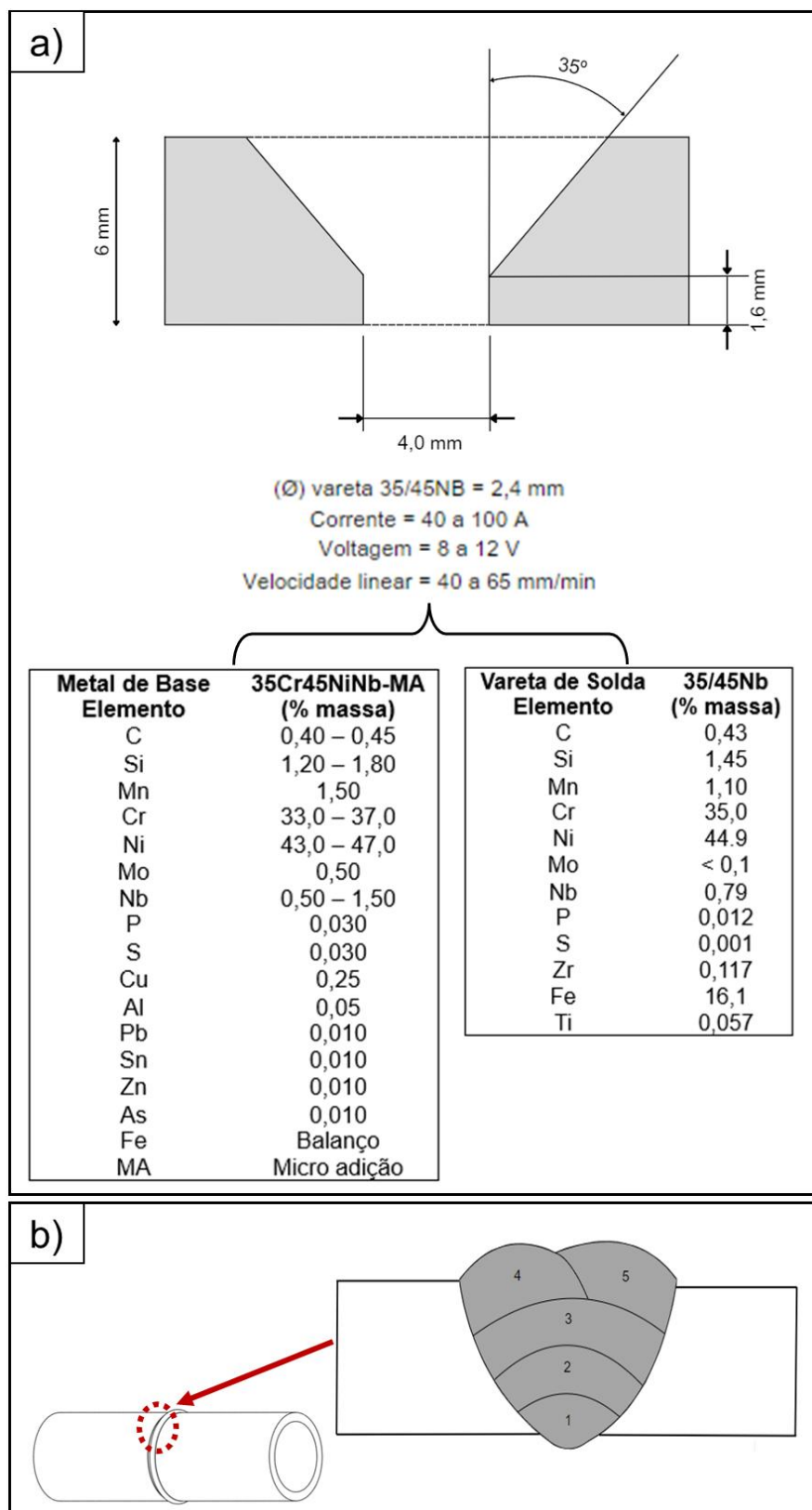


Figura 3.4 – (a) Esboço dos chanfros de solda, parâmetros, metal de base, vareta de solda e (b) a sequência de passes empregada na soldagem das amostras.

A Figura 3.5 ilustra as regiões de retirada de amostra dos tubos soldados para as análises de macrografia, MO, MEV/EDS, ensaio de tração a temperatura ambiente e ruptura por fluência.

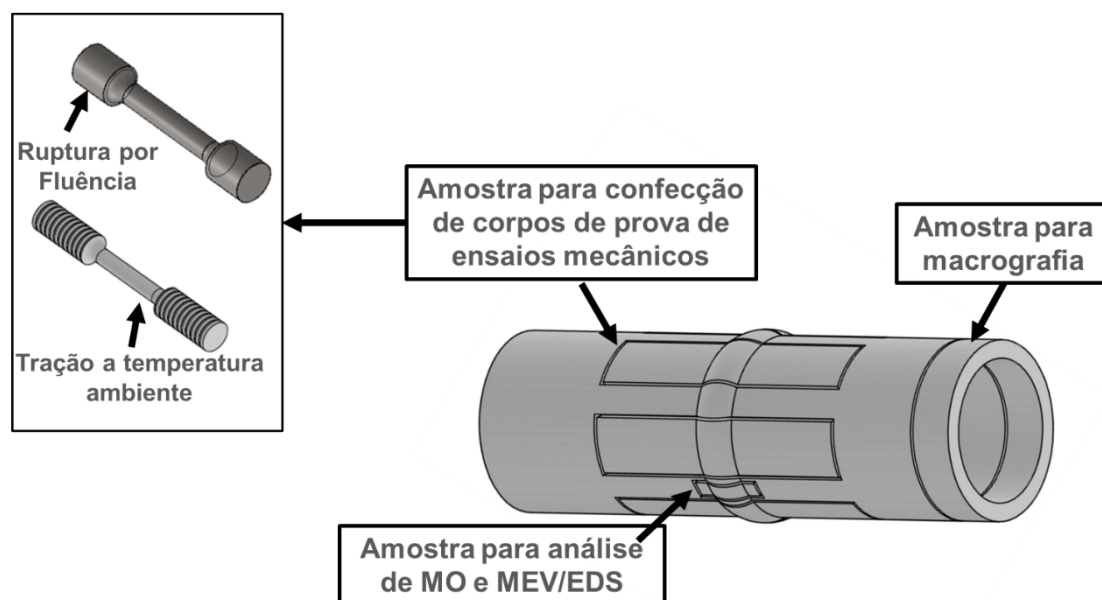


Figura 3.5 – Ilustração das regiões de retirada de amostras para as análises de macrografia, MO, MEV/EDS, ensaio de tração a temperatura ambiente e ruptura por fluência.

### 3.4 Ensaios Não-Destrutivos

Após a soldagem, foram realizadas as inspeções de líquido penetrante (LP) e gamagrafia nas amostras B-B, B-C e C-C, com o objetivo de identificar eventuais descontinuidades que possam ter sido geradas durante o processo de união.

O ensaio de LP foi feito mediante a aplicação do líquido por todo o cordão de solda utilizando um pincel. As amostras ficaram em contato com o líquido por, aproximadamente, 30 minutos. Em seguida, foi feita a remoção do líquido com água. Após a secagem, o revelador foi aplicado e mantido em contato com a região da solda por cerca de 20 minutos. Por fim, as áreas testadas foram inspecionadas visualmente. A Figura 3.6 mostra o líquido penetrante e o revelador utilizados em (a) e (b), respectivamente.



Figura 3.6 – (a) Líquido Penetrante Metal-Check VP30 e (b) Revelador Metal-Check D70.

O ensaio de gamagrafia foi realizado conforme a norma ASME IX por uma empresa prestadora de serviços da Engemasa Engenharia e Materiais Ltda. As informações e parâmetros empregados no teste são mostrados na Tabela 3.7.

Tabela 3.7 – Informações e parâmetros empregados no ensaio de gamagrafia.

Tipo de Radiação	Gama	
Fonte de Radiação	Ir-192	
Atividade (Kv)	18 Ci	
Dimensão do Foco (mm)	2,0 x 2,31	
Quantidade de Filmes por Amostra	4	
Dimensões dos Filmes (pol)	3,5 x 5,5	
Marca do Filme	Fuji – Classe I	
Espessura do Ecran (pol)	Frontal	0,005
	Posterior	0,010
Distância Fonte-Objeto (mm)	550,0	
Distância da Superfície Objeto ao Filme (mm)	6,0	

### 3.5 Ensaios Mecânicos

#### 3.5.1 Ensaio de Tração a Temperatura Ambiente

A fim de avaliar as propriedades mecânicas em tração a temperatura ambiente das amostras soldadas B-B, B-C e C-C, foram confeccionados três corpos de prova por amostra por meio de eletroerosão nas medidas apresentadas na Figura 3.7 (a), conforme a norma ASTM A370, mantendo a região da solda centralizada na área útil dos corpos de prova, como indicado na Figura 3.7 (b).

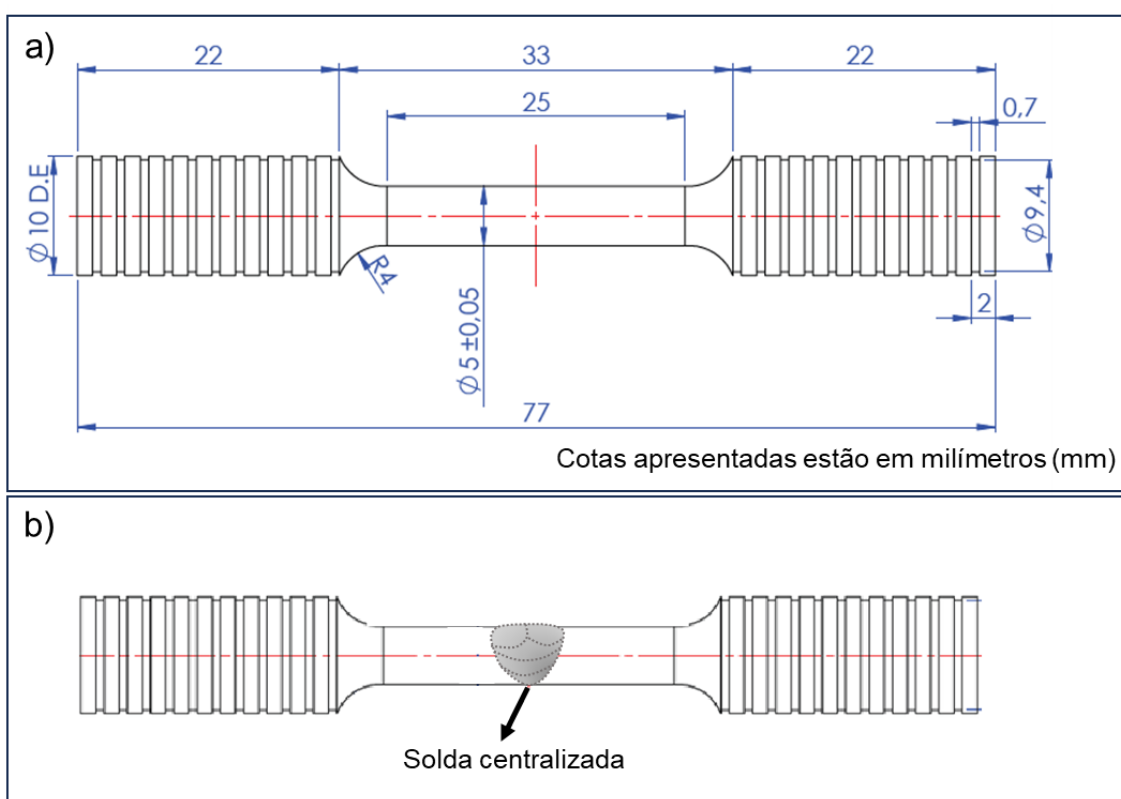


Figura 3.7 – (a) Dimensões do corpo de prova do ensaio tração. (b) Indicação da região da solda na área útil do corpo de prova. Cortesia da ENGEMASA Engenharia e Materiais LTDA.

Para efeitos de comparação, as propriedades em tração a temperatura ambiente das amostras B e C, sem solda, foram avaliadas em triplicata. Os corpos de prova foram confeccionados nas dimensões indicadas na Figura 3.7 (a) empregando a técnica de eletroerosão.

Os corpos de prova foram ensaiados até a sua ruptura no equipamento de ensaio universal Mohr-Federhaff-Losenhausen, modelo D6800, mostrado na Figura 3.8.



Figura 3.8 - Equipamento de ensaio universal Mohr-Federhaff-Losenhausen, modelo D6800, do laboratório da ENGEMASA Engenharia e Materiais LTDA.

### 3.5.2 Ensaio de Ruptura por Fluência

Com a finalidade de verificar o comportamento de ruptura por fluência das amostras soldadas B-B, B-C e C-C, foram usinados três corpos de prova para

cada amostra por meio de eletroerosão nas dimensões mostradas na Figura 3.9 (a), conforme a norma ASTM A370, mantendo a região da solda centralizada na área útil dos corpos de prova, como ilustrado na Figura 3.9 (b).

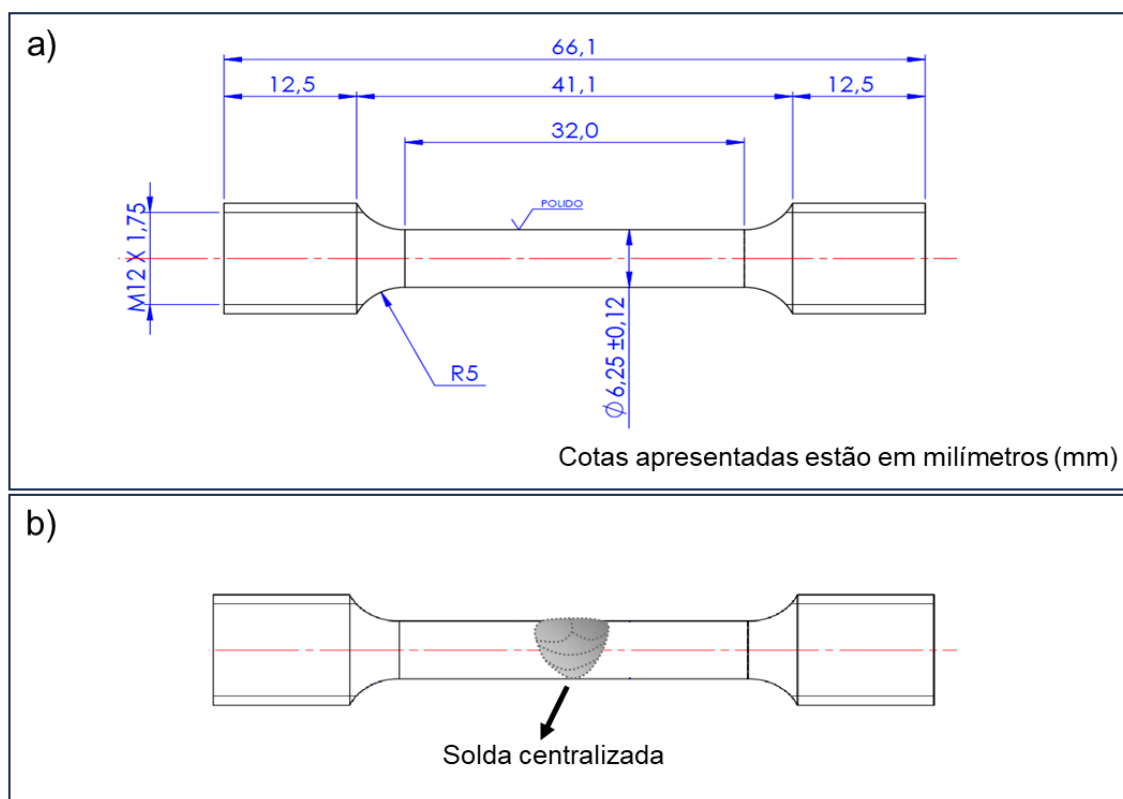


Figura 3.9 – (a) Dimensões do corpo de prova do ensaio de ruptura por fluência. (b) Indicação da região da solda na área útil do corpo de prova. Cortesia da ENGEMASA Engenharia e Materiais LTDA.

Para efeitos de comparação, foram confeccionados corpos de prova das amostras B e C, sem solda, por meio de eletroerosão nas medidas indicadas na Figura 3.9 e realizado o ensaio de ruptura por fluência em triplicata.

Os corpos de prova foram ensaiados a 1100 °C e 16 MPa, até a ruptura nos equipamentos apresentados na Figura 3.10, que consistem em máquinas de carga uniaxial constante equipadas a um forno de resistência.



Figura 3.10 - Equipamentos de ensaio de ruptura por fluência do laboratório da ENGEMASA Engenharia e Materiais LTDA.

### 3.5.3 Fractografia

As análises de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDS) foram realizadas nos corpos de prova após a execução dos ensaios com a finalidade de visualizar a superfície de fratura e o mecanismo de dano. Para isso, foi selecionado um corpo de prova de cada ensaio e condição B, B-B, B-C, C-C e C. A seleção foi feita com base nas propriedades mecânicas obtidas, de modo que o corpo de prova escolhido tivesse os resultados mais próximos dos valores médios.

Os corpos de prova selecionados foram cortados, e a menor seção teve a superfície de fratura protegida para a análise fractográfica, enquanto a outra, de maior dimensão, foi preparada para análise por meio de embutimento em resina poliéster, lixamento na direção longitudinal até, aproximadamente, metade da sua espessura, utilizando lixas de granulometria 80, 120, 220, 320, 400, 600, 1200 e 1500, seguido de polimento em suspensão de alumina de 1  $\mu\text{m}$ . Por fim, para tornar a amostra condutora, foi feito o contato elétrico entre o

corpo de prova e o suporte da amostra com tinta de prata. A Figura 3.11 ilustra o procedimento de preparação dos corpos de prova para a análise por MEV.

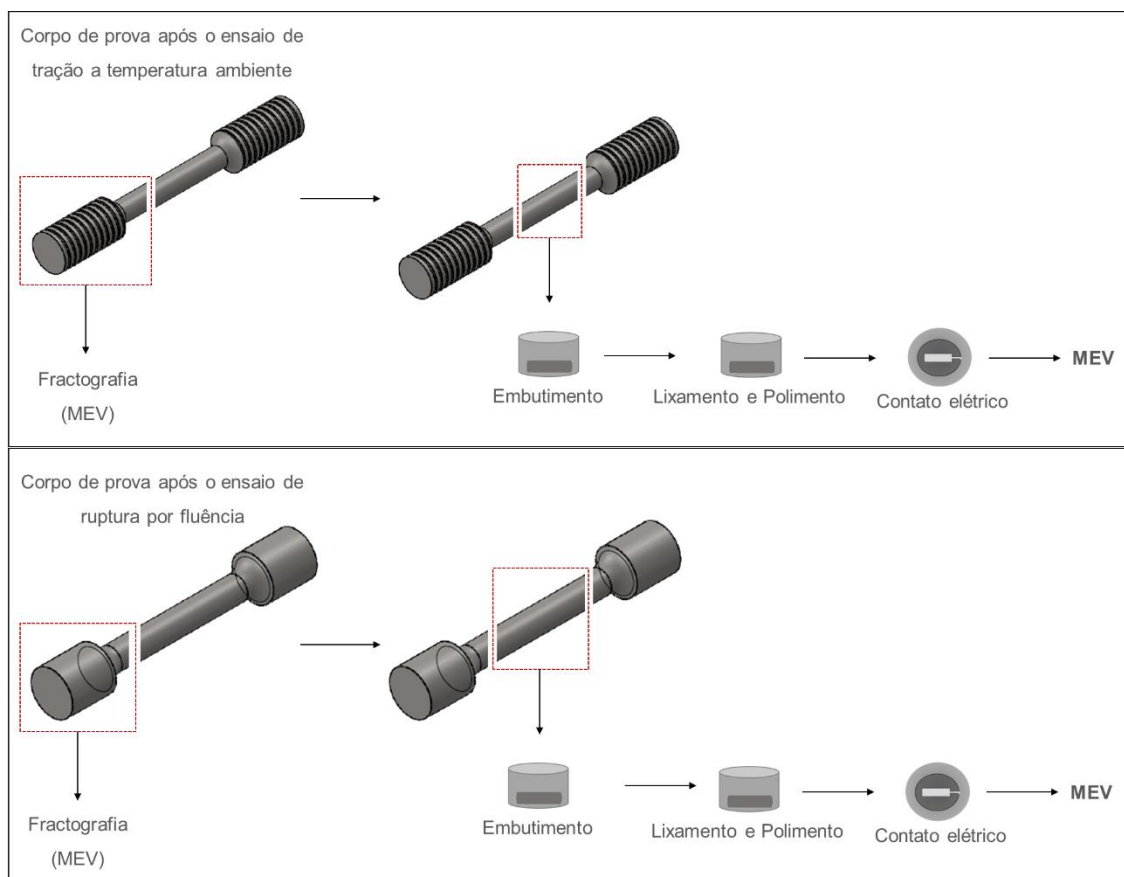


Figura 3.11 – Ilustração da preparação dos corpos de prova após a execução dos ensaios mecânicos para a análise por MEV.

A análise por MEV/EDS da superfície de fratura e da seção longitudinal dos corpos de prova foi realizada no equipamento FEI Inspect S50, equipado com analisador de EDS, mostrado na Figura 3.12, utilizando os detectores de elétrons secundários (SE) e elétrons retroespalhados (BSE).



Figura 3.12 – Microscópio Eletrônico de Varredura FEI Inspect S50 equipado com analisador EDS do Laboratório de Caracterização de Estrutural (LCE).

### 3.6 Análise Macroestrutural

Foram retirados anéis de cada segmento de tubo selecionado para constituir as amostras com o objetivo de visualizar a macroestrutura formada durante o processo de centrifugação. Após o corte, foi realizado o faceamento dos anéis por meio de usinagem, seguido de ataque químico por imersão em água régia preparada pela mistura de ácido clorídrico e ácido nítrico na proporção 3:1.

### 3.7 Análise Microestrutural

#### 3.7.1 Microscopia Ótica (MO)

As amostras soldadas foram lixadas com lixas de granulometria 120, 220, 320, 400, 600, 1200 e 1500, e polidas em suspensão de alumina de 1  $\mu\text{m}$ . Após a preparação foi feita análise no microscópio ótico, mostrado na Figura 3.13, com o objetivo de visualizar e obter imagens das juntas soldadas.

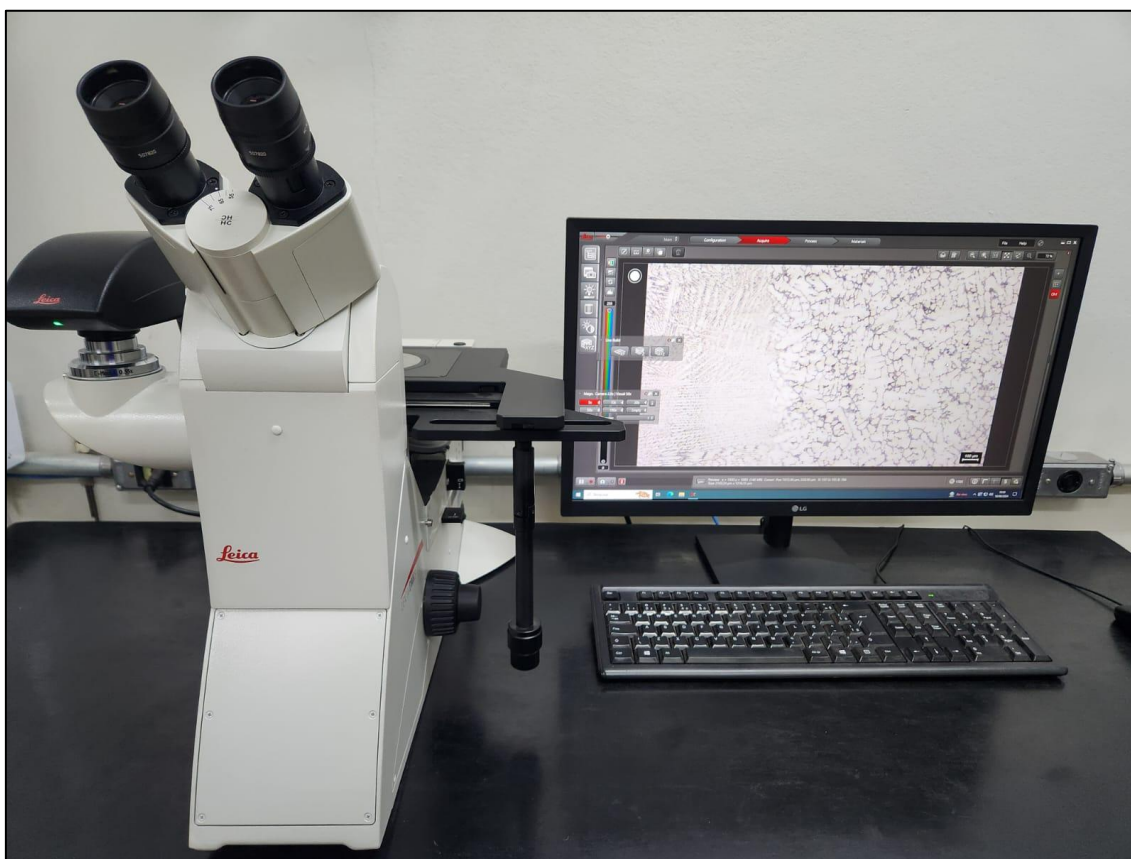


Figura 3.13 – Microscópio Ótico Leica DMi8 do laboratório da ENGEMASA Engenharia e Materiais LTDA.

### **3.7.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise de Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS) das amostras soldadas**

Dos segmentos de tubos soldados B-B, B-C e C-C foram cortadas seções de aproximadamente 40 x 40 mm, sendo a solda mantida centralizada. As amostras seccionadas foram submetidas ao processo de lixamento empregando lixas de granulometria 120, 220, 320, 400, 600 e 1200, e polimento com suspensão de alumina de 1  $\mu\text{m}$ .

Após a preparação das amostras, foi realizada a análise por MEV/EDS no equipamento Philips XL 30 FEG, utilizando os detectores SE e BSE, mostrado na Figura 3.14, com o intuito de caracterizar os microconstituintes formados durante o processo soldagem na ZF, ZTA e MB.

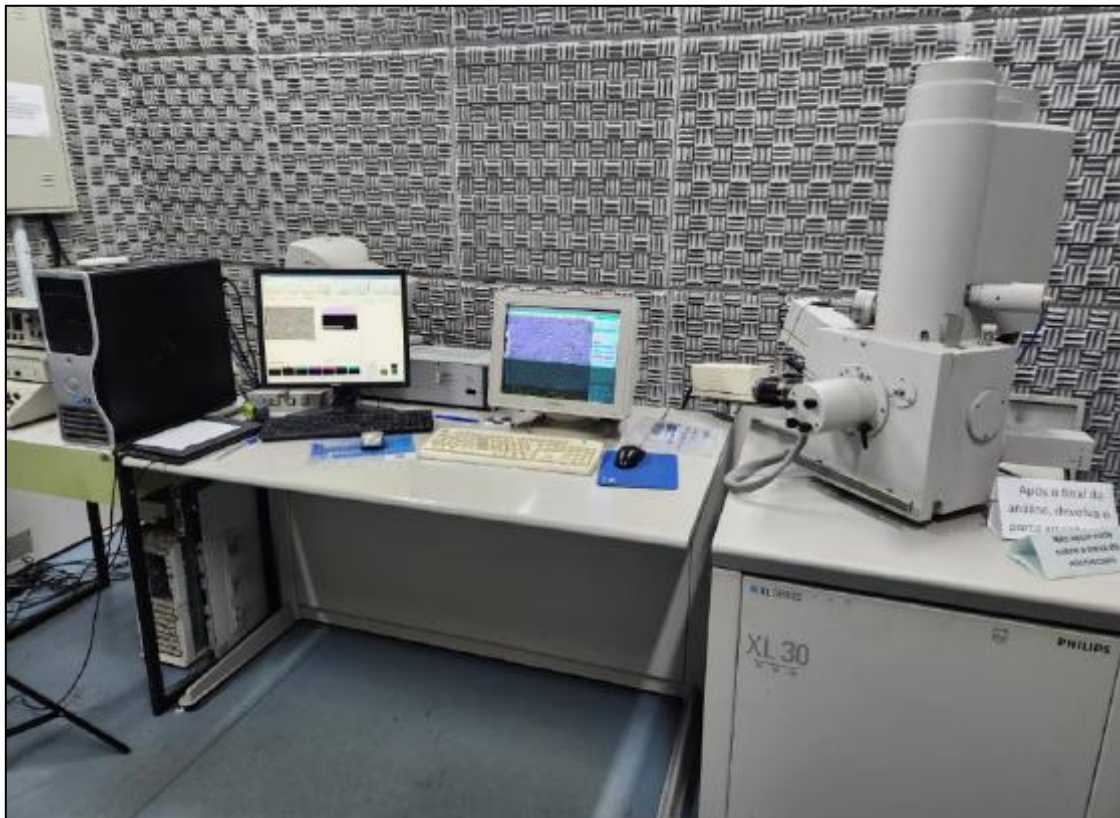


Figura 3.14 – Microscópio Eletrônico de Varredura Philips XL 30 FEG equipado com analisador EDS do Laboratório de Caracterização de Estrutural (LCE).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Análise Química

Os resultados da análise de espectrometria de emissão ótica das amostras B e C são mostrados na Tabela 4.1. Com exceção do carbono e silício da amostra C, todos os elementos quantificados estão dentro do intervalo previsto pelo datasheet do material 35Cr45NiNb.

Apesar de ter sido feita a remoção de material por usinagem para tornar as amostras planas, as regiões analisadas estavam próximas à superfície externa, desse modo, os teores elevados de carbono e silício da amostra C podem estar associados à ocorrência dos fenômenos de oxidação e carburização durante o período em que o tubo ficou em operação na planta petroquímica, uma vez que após longos períodos em utilização, há formação de óxidos na superfície externa dos tubos, como o óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ), e ocorre a precipitação de carbonetos devido à exposição a altas temperaturas.

Tabela 4.1 – Composição química dos segmentos de tubos B e C.

Elemento	% em massa	
	B	C
<b>C</b>	0,44	0,64
<b>Si</b>	1,45	1,88
<b>Mn</b>	1,00	1,23
<b>Cr</b>	34,21	32,96
<b>Ni</b>	43,83	46,86
<b>Nb</b>	0,99	0,97
<b>P</b>	0,01	0,01
<b>S</b>	0,005	0,005
<b>Ti</b>	0,08	0,009
<b>Zr</b>	0,002	0,008
<b>Fe</b>	Balanço	14,92

## 4.2 Ensaios Não-Destrutivos (ENDs)

A Figura 4.1 apresenta os filmes radiográficos da junta soldada da amostra B-B. As imagens (a), (b), (c) e (d), que correspondem às posições 0-1, 1-2, 2-3 e 3-0 da amostra, respectivamente, mostram que não há indicações de descontinuidades na região da solda.

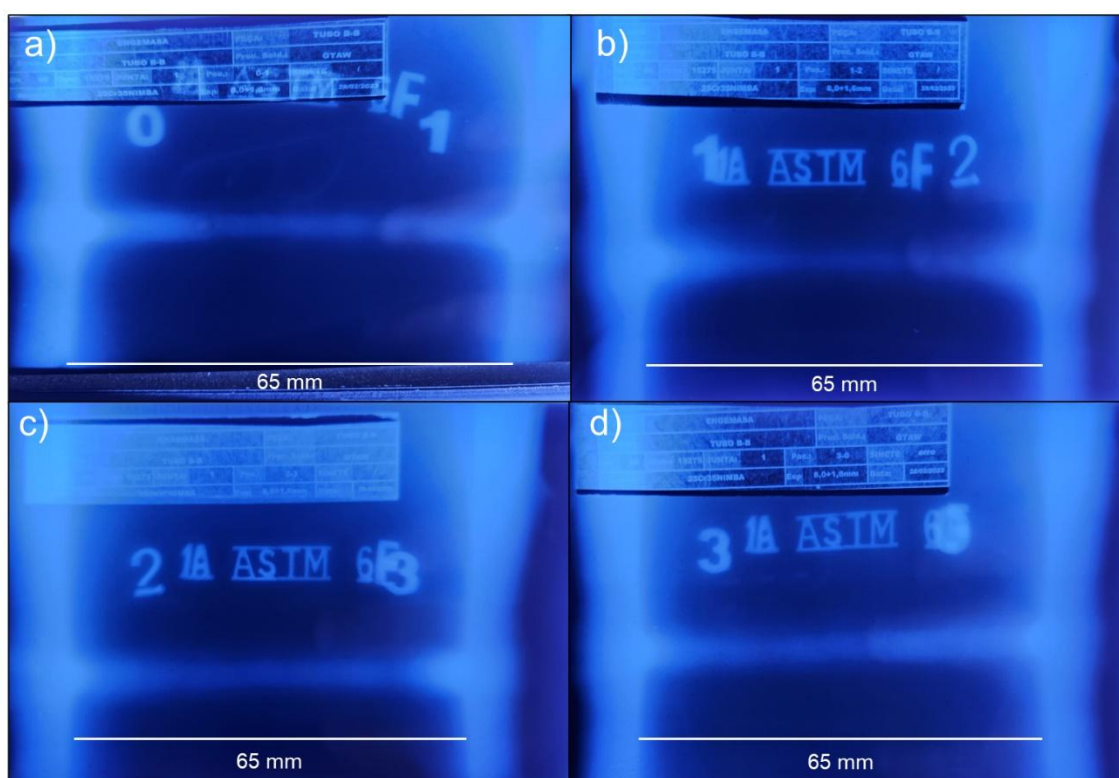


Figura 4.1 – Filmes radiográficos da junta soldada da amostra B-B. Posições (a) 0-1, (b) 1-2, (c) 2-3 e (d) 3-0.

Os filmes radiográficos da junta soldada da amostra B-C são apresentados na Figura 4.2. Os filmes nas imagens (a), (b), (c) e (d) correspondem às posições 0-1, 1-2, 2-3 e 3-0 da amostra, respectivamente, e apontam que não há indícios de descontinuidades na região da junta soldada.

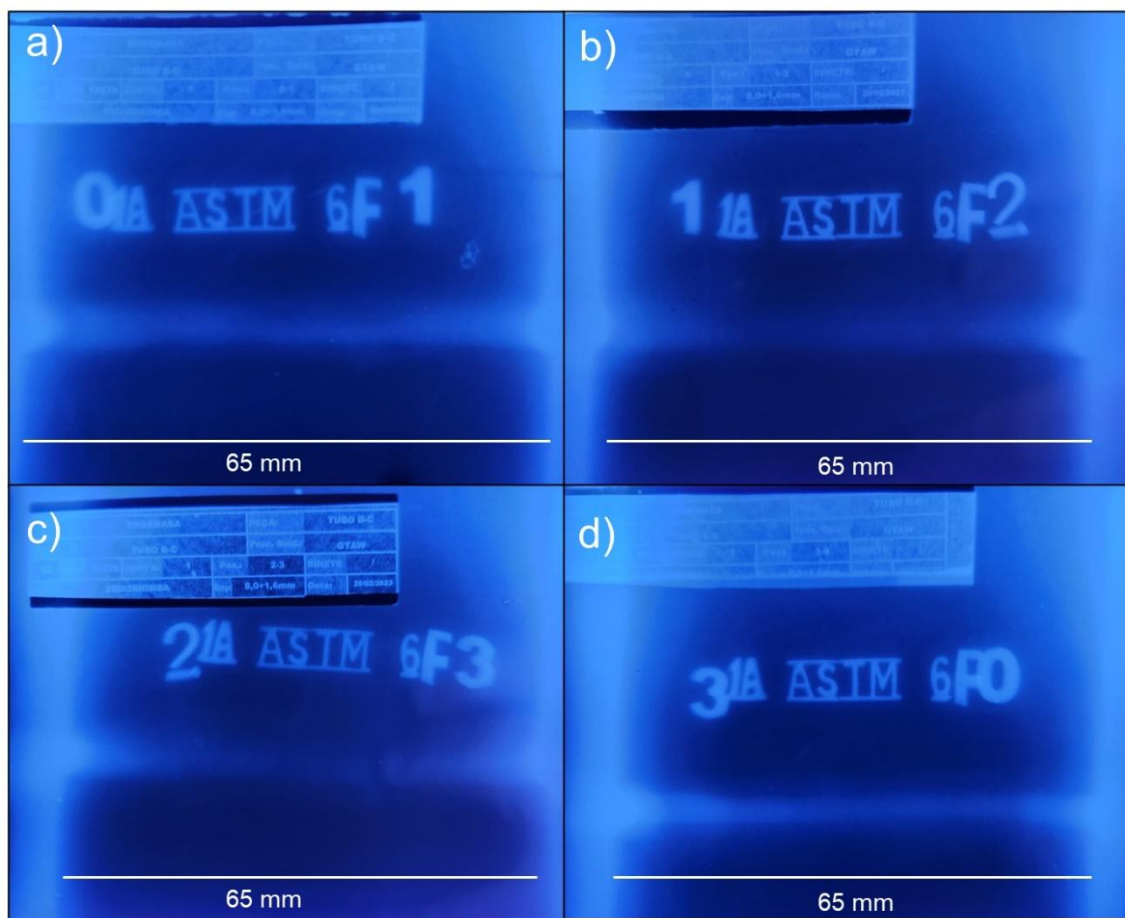


Figura 4.2 – Filmes radiográficos da junta soldada da amostra B-C. Posições (a) 0-1, (b) 1-2, (c) 2-3 e (d) 3-0.

A Figura 4.3 apresenta os filmes radiográficos da junta soldada da amostra C-C. Nas imagens (a), (b), (c) e (d), que correspondem às posições 0-1, 1-2, 2-3 e 3-0 da amostra, respectivamente, não há indicações de descontinuidades na região da solda.

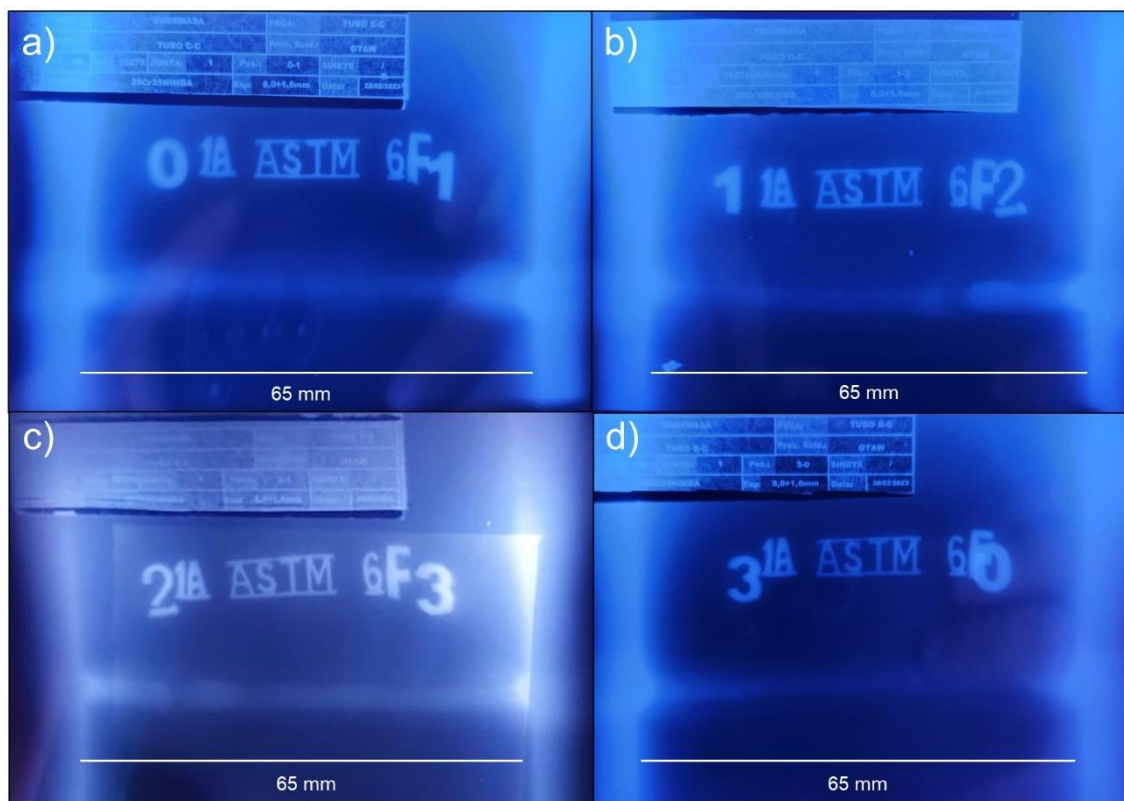


Figura 4.3 – Filmes radiográficos da junta soldada da amostra C-C. Posições (a) 0-1, (b) 1-2, (c) 2-3 e (d) 3-0.

A Figura 4.4 mostra as amostras soldadas durante a execução do ensaio de líquido penetrante. As imagens (a) e (b) correspondem às amostras após a aplicação do líquido e do revelador, respectivamente. Na etapa de inspeção visual, não foi detectada nenhuma descontinuidade superficial na região das soldas.

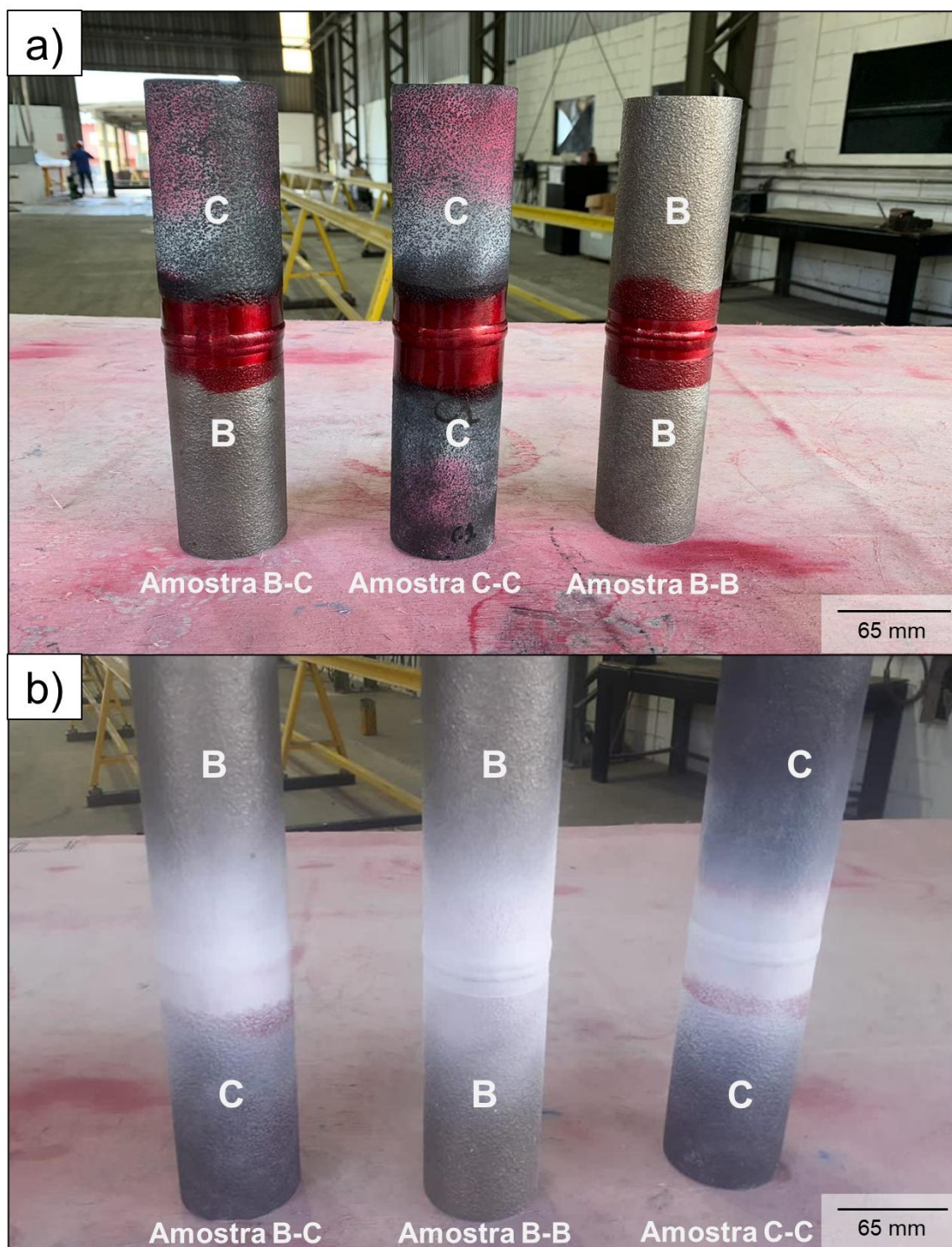


Figura 4.4 – Ensaio de líquido penetrante. Amostras soldadas (a) com o líquido e (b) o revelador aplicado na região da solda.

#### 4.3 Análise Macroestrutural

A Figura 4.5 apresenta da macroestrutura da amostra B com os grãos 100% colunares.

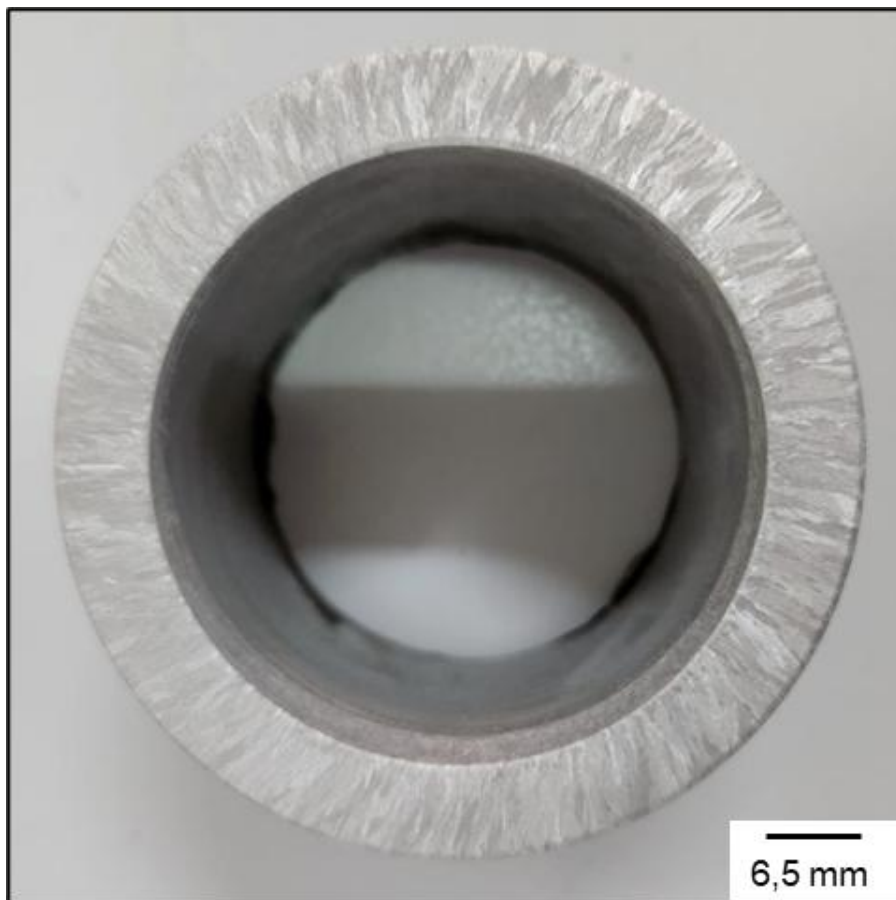


Figura 4.5 – Macroestrutura da amostra B com grãos 100% colunares.

A Figura 4.6 apresenta a macroestrutura do segmento de tubo bruto utilizado na amostra B-B com os grãos colunares finos que cresceram a partir da superfície externa até a região central, onde é iniciada a região com grãos equiaxiais que se estendem até a superfície interna.



Figura 4.6 - Macroestrutura do segmento de tubo bruto utilizado na amostra B-B.

A Figura 4.7 apresenta a macroestrutura do segmento de tubo carburizado utilizado nas amostras C, B-C e C-C com os grãos colunares finos e equiaxiais na proporção 50%-50%, semelhante ao do segmento bruto mostrado na Figura 4.6.



Figura 4.7 – Macroestrutura do segmento de tubo carburizado utilizado nas amostras C, B-C e C-C.

#### **4.4 Análise Microestrutural**

##### **4.4.1 Microscopia Ótica (MO)**

Na Figura 4.8 é apresentada a micrografia ótica da região da solda da amostra B-B. Os grãos refinados da ZF permitem a visualização e fácil identificação dessa região em relação ao MB. Como os dois segmentos utilizados na soldagem encontravam-se na condição bruta de fundição, as regiões das ZTAs não podem ser identificadas. Em adição, na ZF foi identificado um poro, que devido ao seu tamanho relativamente pequeno, não foi possível detectá-lo no ensaio de gamagrafia.



Figura 4.8 – MO da junta soldada B-B.

A Figura 4.9 apresenta a micrografia ótica da junta soldada da amostra B-C. A microestrutura refinada da ZF é destacada em relação a das ZTAs e do MB, permitindo facilmente a identificação dessa região. Em adição, a presença dos carbonetos grosseiros na ZTA do segmento carburizado faz com que a microestrutura dessa região seja mais pronunciada na imagem.



Figura 4.9 – MO da junta soldada B-C.

A Figura 4.10 apresenta a micrografia ótica da junta soldada da amostra C-C. Assim como no foi observado nas micrografias das amostras B-B e B-C, a microestrutura refinada da ZF é facilmente identificada em relação a do MB, nesse caso, principalmente por ambos os segmentos que compõe a amostra estarem na condição carburizada. Além disso, ambas as ZTA's são destacadas na imagem, já que os microconstituintes dessas regiões cresceram significativamente com o aquecimento promovido pela soldagem e o material já possuir precipitados grosseiros em função da carburização.

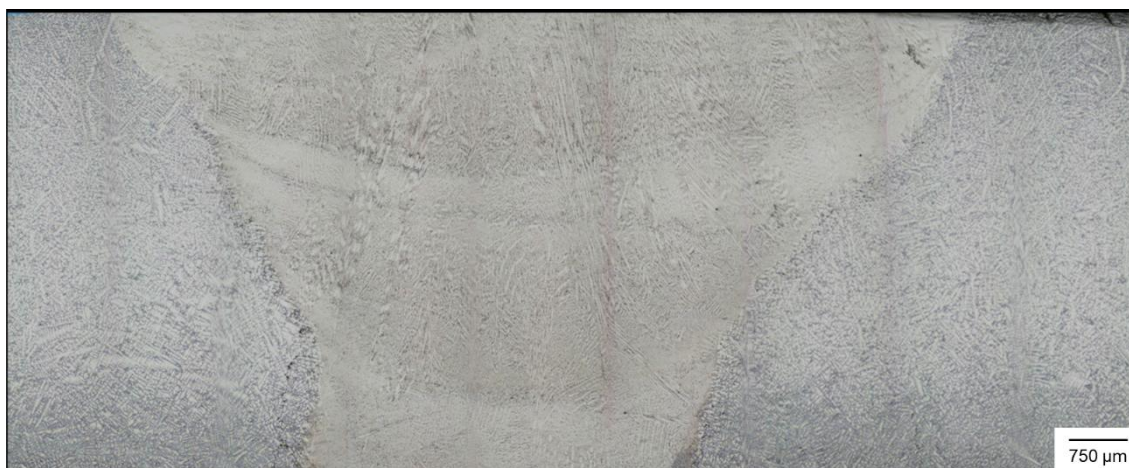


Figura 4.10 – MO da junta soldada C-C.

#### **4.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise de Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS) das amostras soldadas**

A micrografia do MB da amostra B-B, apresentada na Figura 4.11 (a), mostra a microestrutura bruta de fundição do 35Cr45NiNb com os carbonetos precipitados nos contornos dendríticos da matriz austenítica. Os mapeamentos de EDS de (b) a (h) revelam que os elementos Cr, Ni, Fe, Nb, Si, C e Mn estão uniformemente distribuídos na matriz, e que na região dos precipitados mais escuros há elevada concentração de Cr, enquanto nos mais claros o elemento predominante é o Nb. Os resultados da análise de EDS da imagem (i), realizada nos pontos A, B e C indicados em (a), confirmam pontualmente os carbonetos

$\text{Cr}_7\text{C}_3$  e  $\text{NbC}$ , bem como o percentual de Cr e Ni que caracterizam a composição nominal da matriz de 35%Cr e 45%Ni.

Os microconstituintes identificados são os mesmos reportados por Reihani, A. *et al.* [18], Song, R. e Wu, S. [19], Hu, B. *et al.* [20], Sustaita-Torres, I. A. *et al.* [21] e Guo, J. *et al.* [22] ao caracterizar o material 35Cr45NiNb na condição bruta de fundição por meio das técnicas MEV, EDS, difração de raios X e difração de elétrons retroespalhados.

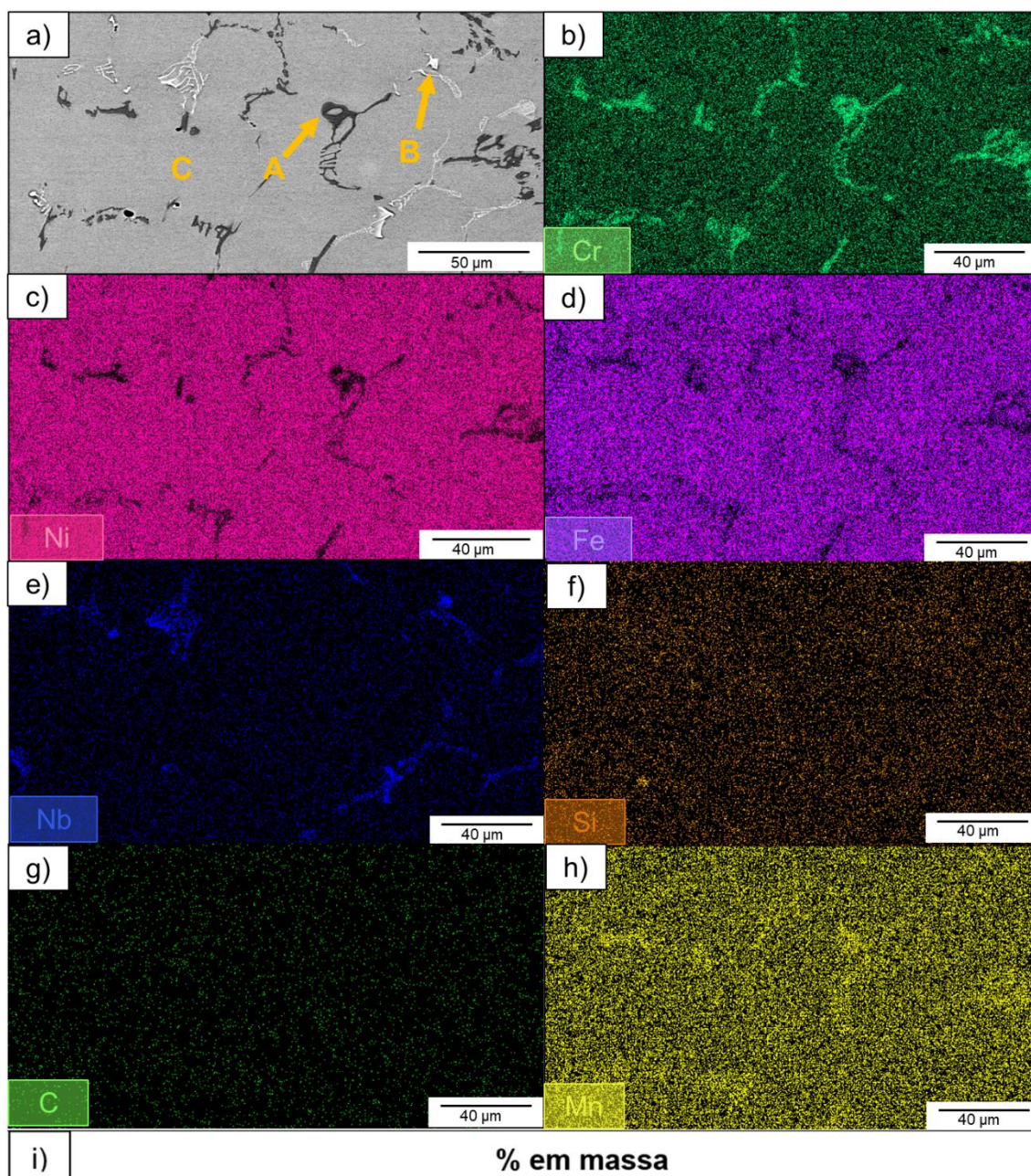


Figura 4.11 – MEV da amostra B-B. (a) MB da amostra B-B. Mapeamentos de EDS em (b), (c), (d), (e), (f), (g) e (h) mostrando a distribuição dos elementos Cr, Ni, Fe, Nb, Si, C e Mn, respectivamente. (i) Análise de EDS dos pontos A, B e C indicados em (a).

A micrografia da Figura 4.12 (a) mostra a microestrutura bruta de fundição do MB na condição bruta de fundição da amostra B-C. A microestrutura observada possui as mesmas características do material analisado na Figura 4.11 (a), visto que ambos não foram submetidos a processos térmicos que poderiam alterar a morfologia e composição das fases após a solidificação. Desse modo, os carbonetos escuros e mais claros precipitados na matriz tratam-se de  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  e  $\text{NbC}$ , respectivamente. A identificação desses microconstituintes é confirmada pelos mapeamentos de EDS de (b) a (h), que além de mostrar a distribuição uniforme dos elementos Cr, Ni, Fe, Nb, Si, C e Mn na matriz, apontam que as fases precipitadas mais escuras são constituídas principalmente por Cr, e as mais claras essencialmente por Nb, assim como pelos resultados da análise de EDS dos pontos A, B e C, indicados em (a), e apresentados na figura (i), que caracterizaram pontualmente os elementos principais dos precipitados e da matriz.

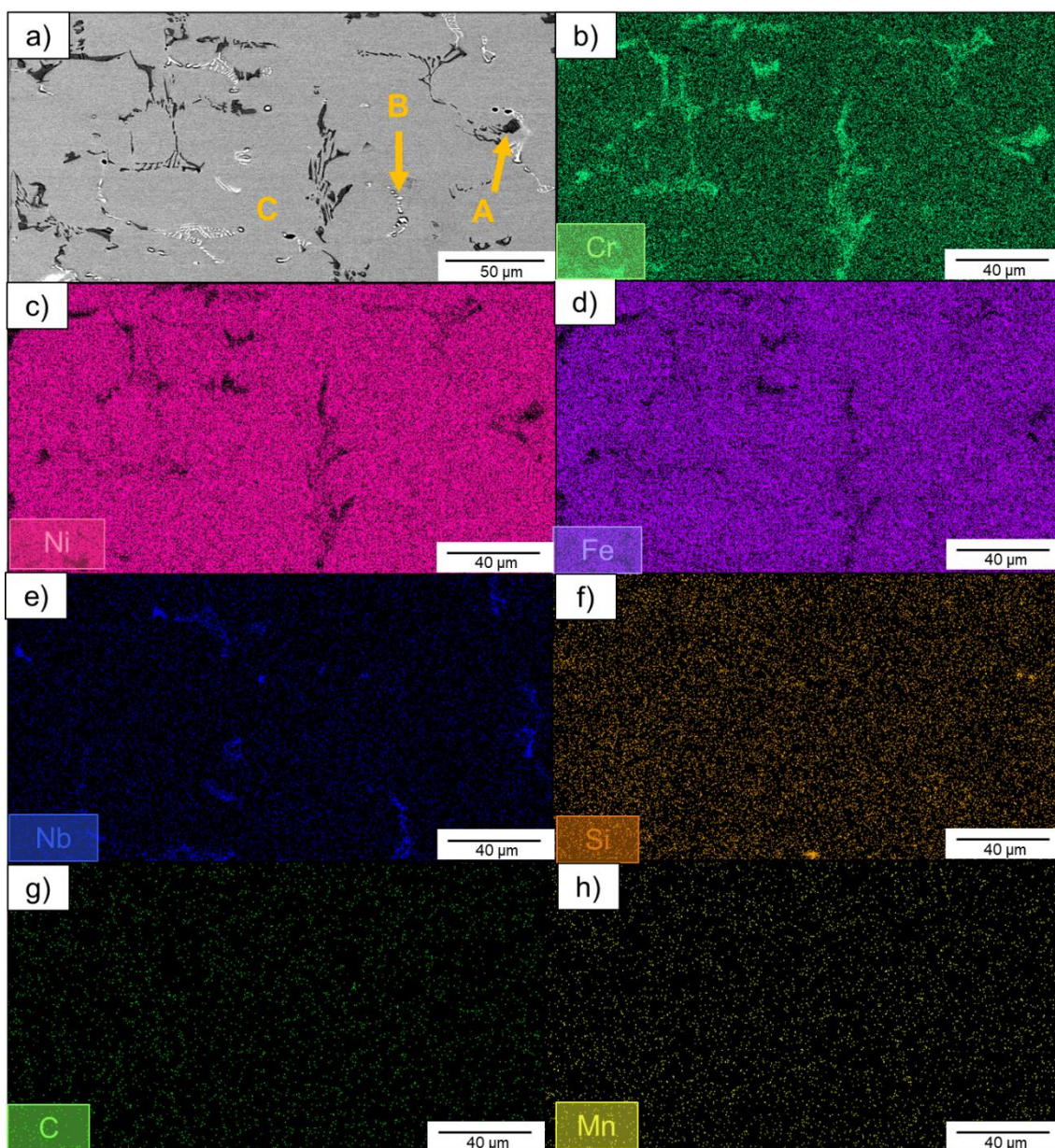


Figura 4.12 – MEV da amostra B-C. (a) MB na condição bruta de fundição da amostra B-C. Mapeamentos de EDS em (b), (c), (d), (e), (f), (g) e (h) mostrando a distribuição dos elementos Cr, Ni, Fe, Nb, Si, C e Mn, respectivamente. (i) Análise de EDS dos pontos A, B e C indicados em (a).

Na Figura 4.13 (a), (b) e (c) são apresentadas micrografias da ZTA e ZF da amostra B-B com diferentes ampliações. A ZF é caracterizada por uma microestrutura de carbonetos refinados precipitados na matriz austenítica. Na ZTA são observados carbonetos de cromo que passaram por um processo de crescimento pela difusão de Cr para essas regiões devido ao aquecimento proveniente da soldagem. Ademais, esses precipitados estão acompanhados de pequenas partículas mais claras de NbC. As micrografias (d), (e) e (f), que mostram a ZTA adjacente ao segmento B e a ZF da amostra B-C com diferentes magnificações, indicam aspectos da microestrutura similares ao observado na amostra B-B com os carbonetos refinados na ZF e precipitados relativamente mais grosseiros na região da ZTA, uma vez que as ZTAs analisadas fazem interface entre um MB de 35Cr45NiNb na condição bruta de fundição e a ZF.

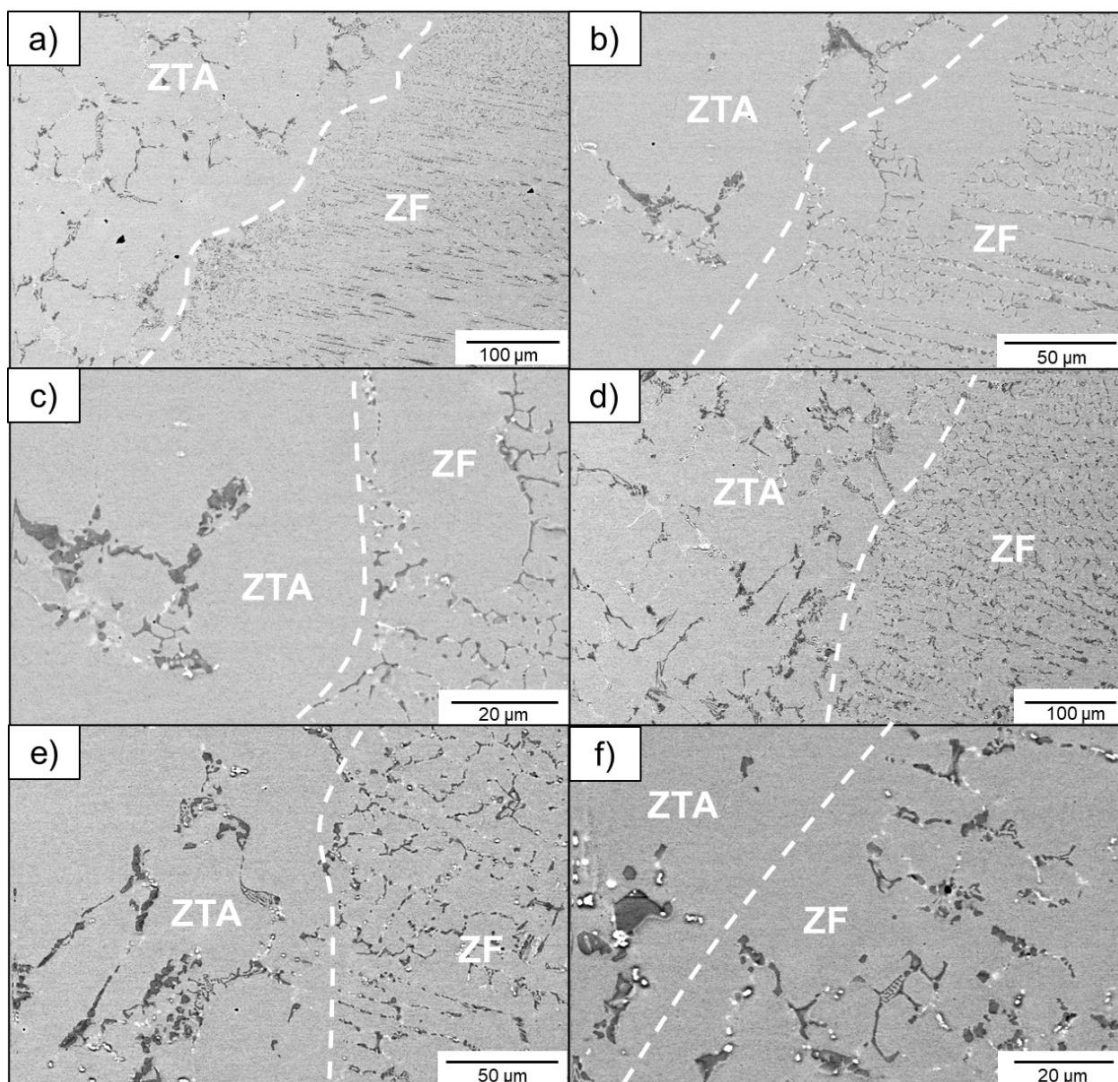


Figura 4.13 – MEV das amostras B-B e B-C. ZTA e ZF com aumento de (a) 200X, (b) 500X e (c) 1000X da amostra B-B. ZTA próxima ao MB adjacente ao segmento B da amostra B-C com magnificação de (d) 100X, (e) 200X e (f) 500X.

Na micrografia da Figura 4.14 (a) podem ser visualizados os finos precipitados formados durante a fusão e solidificação do processo de soldagem da amostra B-B. Os mapeamentos de EDS mostrados de (b) a (h) apontam a distribuição uniforme dos elementos Cr, Ni, Fe, Nb, Si, C e Mn na matriz e que os precipitados escuros e mais claros da ZF tratam-se de carbonetos de cromo e nióbio, respectivamente.

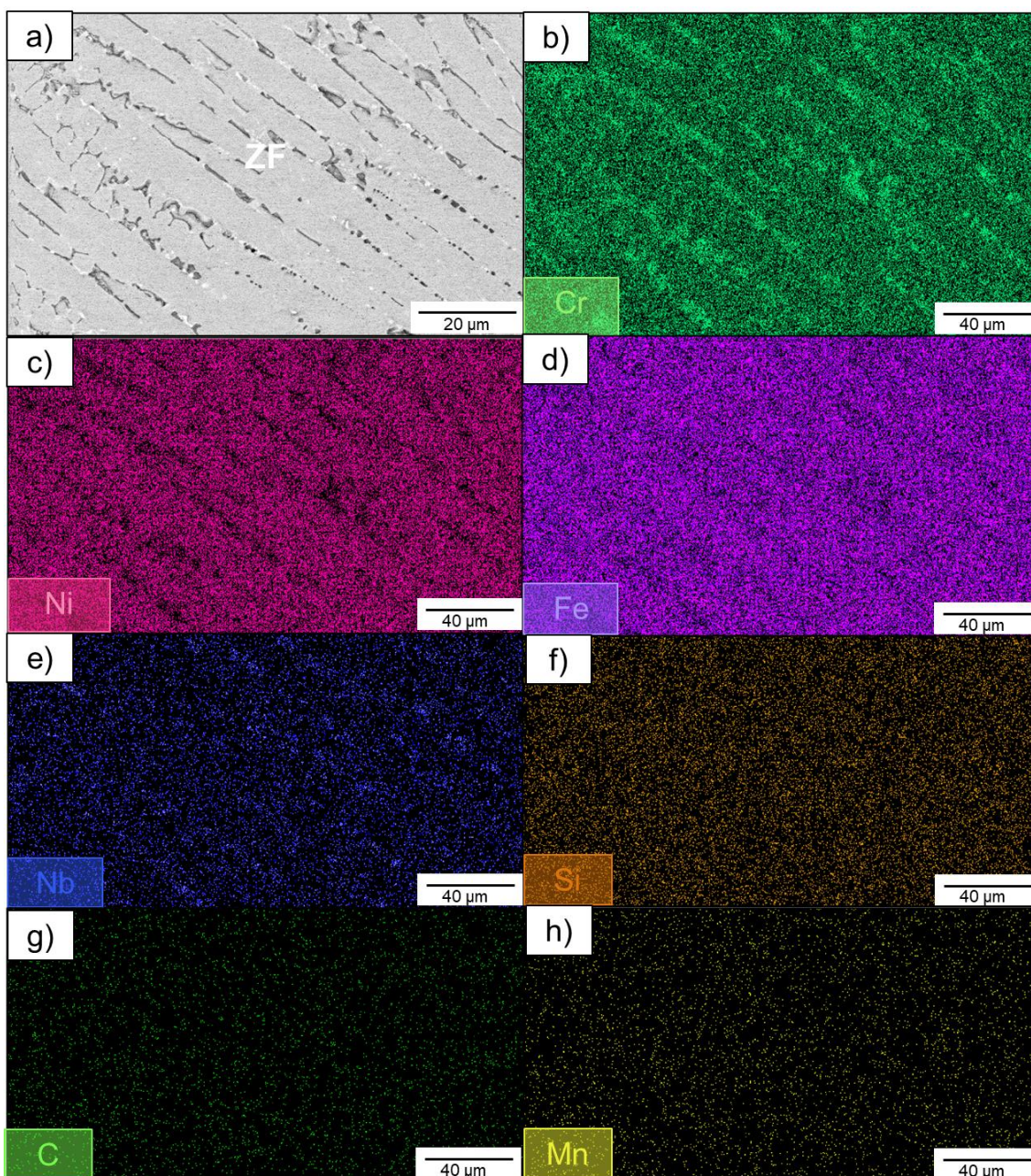


Figura 4.14 – (a) MEV da ZF amostra B-B. Mapeamentos de EDS em (b), (c), (d), (e), (f), (g) e (h) mostrando a distribuição dos elementos Cr, Ni, Fe, Nb, Si, C e Mn, respectivamente.

A micrografia da Figura 4.15 (a) mostra que as fases precipitadas na ZF da amostra B-C são similares às observadas na Figura 4.14 (a). Os mapeamentos de EDS de (b) a (h), que indicam a distribuição uniforme dos elementos Cr, Ni, Fe, Nb, Si, C e Mn na matriz, confirmam que os precipitados

escuros e mais claros da ZF tratam-se de carbonetos de cromo e nióbio, respectivamente.

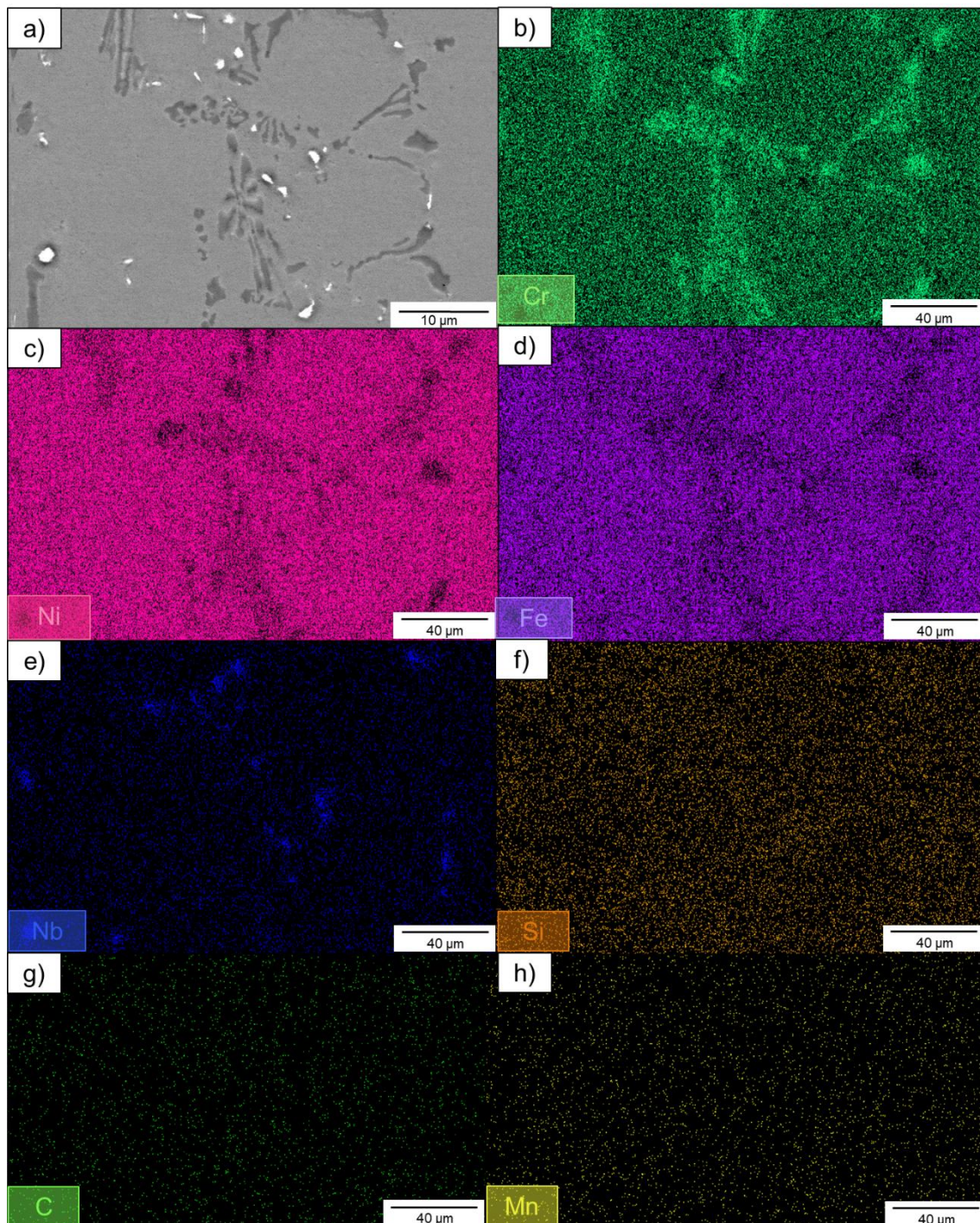


Figura 4.15 – (a) MEV da ZF da amostra B-C. Mapeamentos de EDS em (b), (c), (d), (e), (f), (g) e (h) mostrando a distribuição dos elementos Cr, Ni, Fe, Nb, Si, C e Mn, respectivamente.

A micrografia da Figura 4.16 (a), correspondente à superfície interna do MB carburizado da amostra B-C, mostra que há elevada quantidade de precipitados na zona carburizada com morfologia granular semelhante à identificada por Hu, B. *et al.* [20]. Os mapeamentos de EDS de (b) a (h) para os elementos Cr, Ni, Fe, Nb, Si, C e O, respectivamente, comprovam que os precipitados predominantes trata-se de carbonetos de cromo com pequenas partículas de NbC e fase G precipitadas em seu interior.

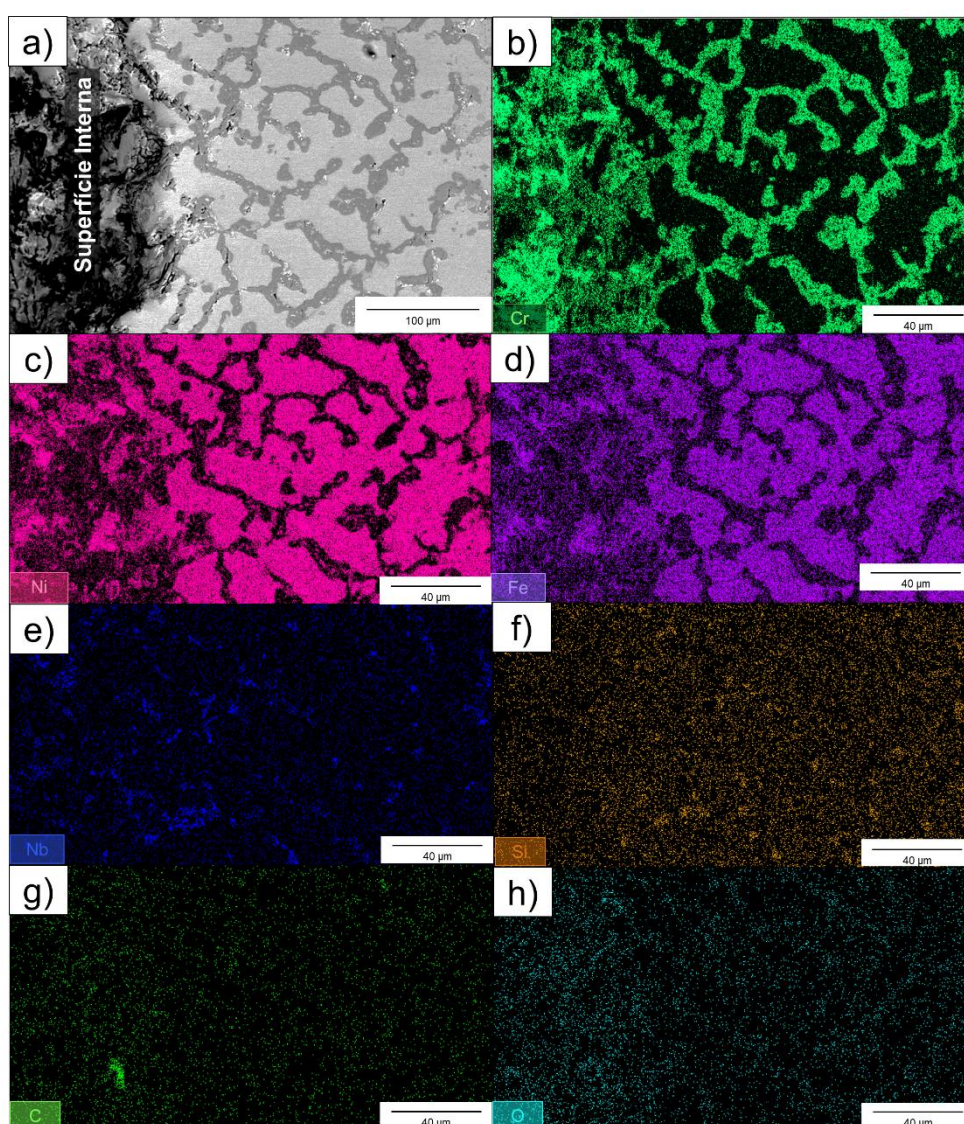


Figura 4.16 – MEV da superfície interna do MB na condição carburizada da amostra B-C. (a) Superfície interna carburizada. Mapeamentos de EDS em (b), (c), (d), (e), (f), (g) e (h) mostrando a distribuição dos elementos Cr, Ni, Fe, Nb, Si, C e O, respectivamente.

A Figura 4.17 apresenta em (a) a micrografia da superfície interna do MB carburizado da amostra B-C com elevada formação de precipitados, sobretudo, nas proximidades da superfície e em (b) os resultados da análise de EDS nos pontos A, B e C em diferentes distâncias da parede interna. Esses resultados revelam que à medida que a análise pontual se aproxima do diâmetro interno, menor é o percentual de cromo na matriz, devido à difusão de Cr para a formação e crescimento dos carbonetos. O percentual de Cr no MB carburizado reduziu de 25,53% para 19,55% do ponto A para B e diminuiu para 13,22% no ponto C, que está mais próximo à superfície interna.

O teor de Cr nessa região é importante, visto que para que haja regeneração da camada protetora de óxido, o teor de cromo da matriz adjacente deve ser superior a 10% em massa, de acordo com Petkovic-Luton, R. e Ramanarayanan, T. A. [24].

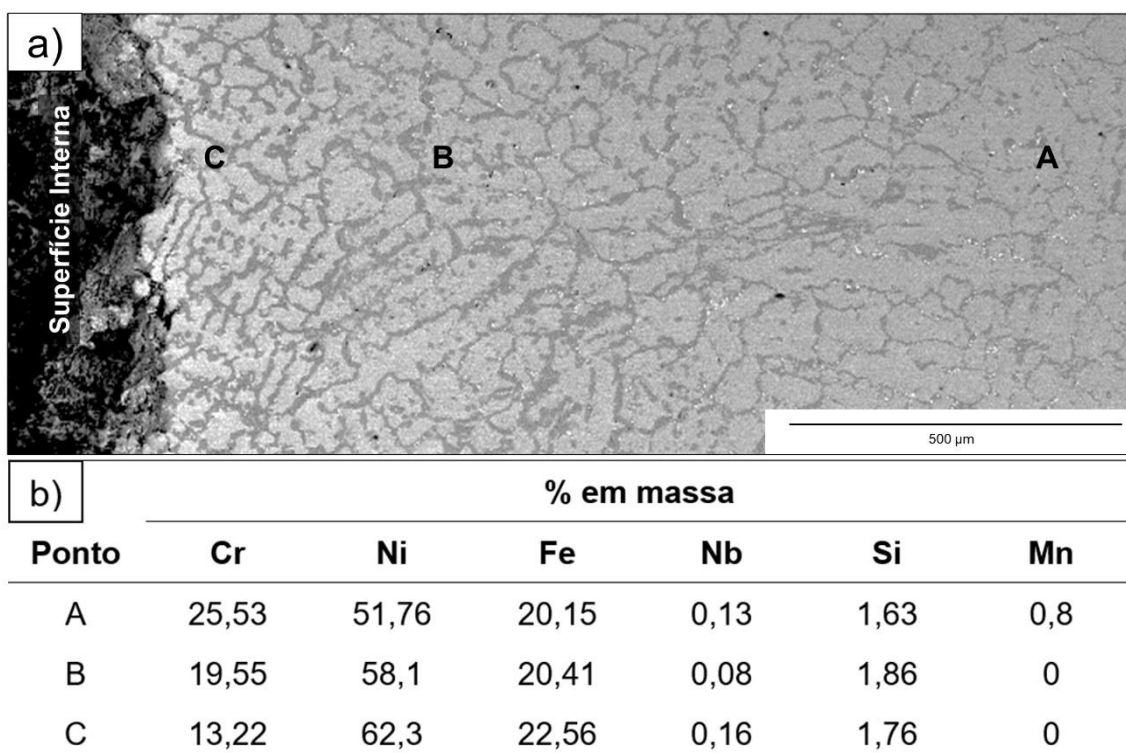


Figura 4.17 – MEV do MB na condição carburizada da amostra B-C. (a) Superfície interna contendo precipitados grosseiros. (b) Análise de EDS dos pontos A, B, e C.

Na Figura 4.18 são apresentadas as micrografias da ZF e ZTA próxima ao MB carburizado da amostra B-C. Os finos precipitados da ZF e grosseiros da ZTA, assim como a interface entre essas duas regiões são mostrados com menor e maior aumento em (a) e (b), respectivamente. A interface, mostrada com diferentes magnificações em (c) e (d), é composta por carbonetos interdendríticos finos precipitados durante a fusão localizada e posterior solidificação rápida promovida pela soldagem. Além disso, nessa região são observadas partículas isoladas e grosseiras de carbonetos, que não foram fundidas e solidificadas durante o processo e não adquiriram o aspecto refinado similar ao dos precipitados característicos da microestrutura bruta de fundição. Esses precipitados cresceram por meio do mecanismo de difusão de átomos de Cr da matriz, que foi termicamente ativado com a energia proveniente da soldagem GTAW, semelhante ao crescimento dos carbonetos presentes na região da ZTA mostrados em (e) e (f) em diferentes ampliações.

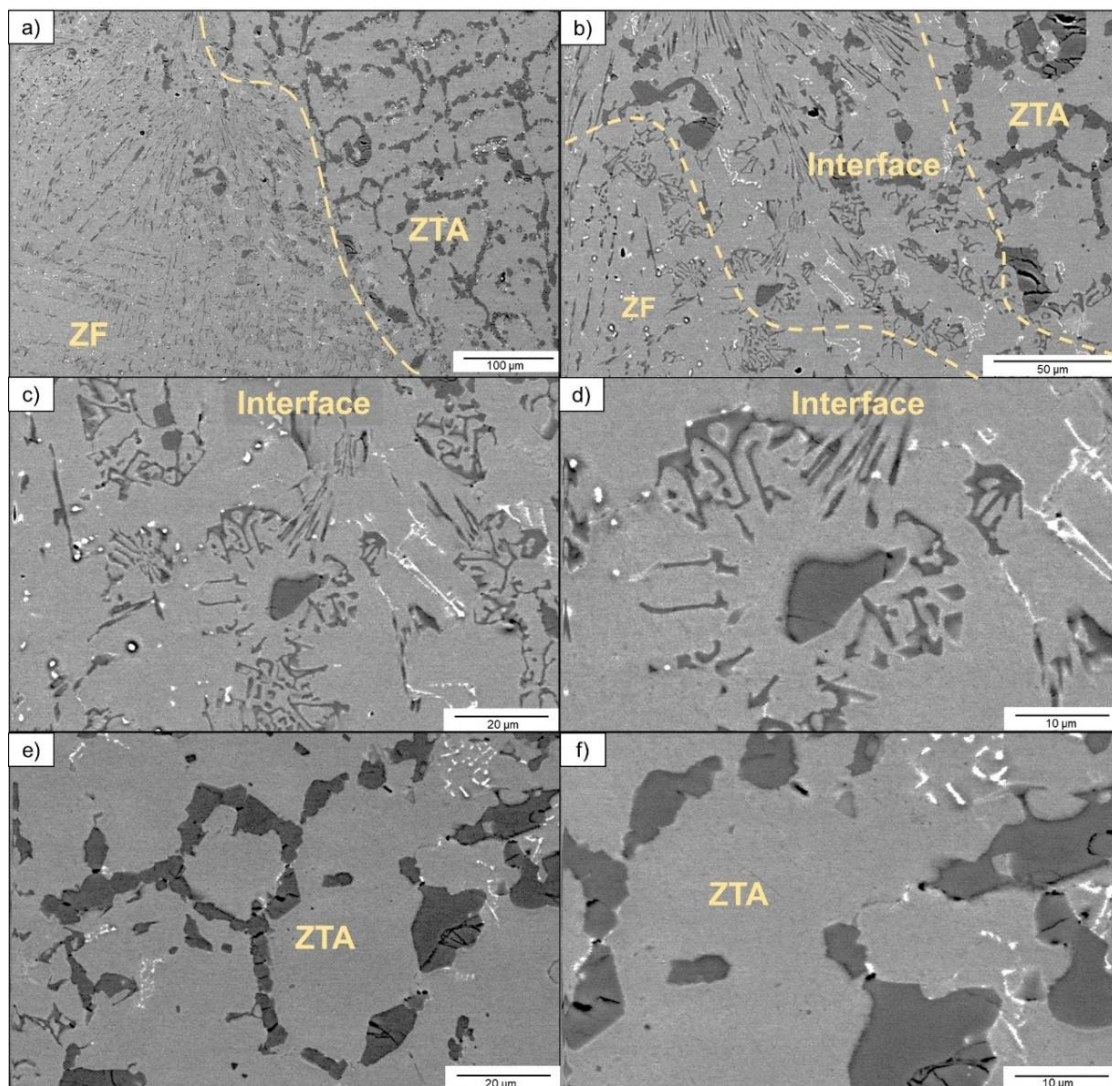


Figura 4.18 – MEV da ZF e ZTA próxima ao MB na condição carburizada da amostra B-C. Microestrutura da ZF, ZTA e a interface entre essas regiões com menor (a) e maior magnificação (b). Interface com carbonetos finos ao redor de carbonetos de cromo grosseiros e isolados com diferentes aumentos em (c) e (d). Carbonetos de cromo espessos da ZTA cercados por pequenas partículas de carbonetos de nióbio em menor (e) e maior aumento em (f).

A Figura 4.19 mostra a micrografia da superfície interna do MB da amostra C-C com uma região oxidada bem próxima à superfície e várias regiões carburizadas com precipitados de diferentes morfologias.

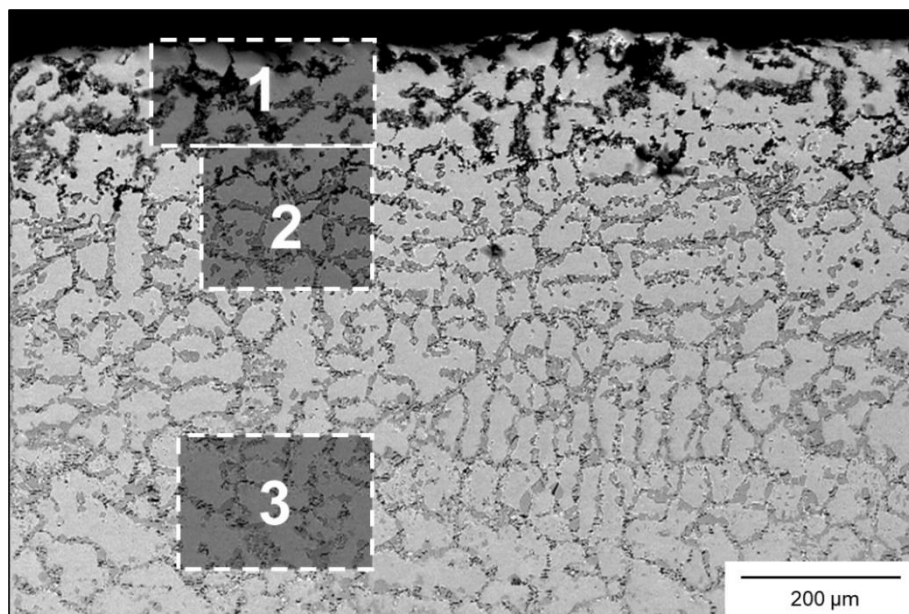


Figura 4.19 – MEV da superfície interna oxidada e carburizada do MB da amostra C-C.

A área demarcada e numerada por 1 na Figura 4.19 é apresentada na Figura 4.20 com maior magnificação, onde é possível visualizar as áreas oxidadas e que foram destacadas durante a utilização do material devido aos sucessivos processos de decoque.

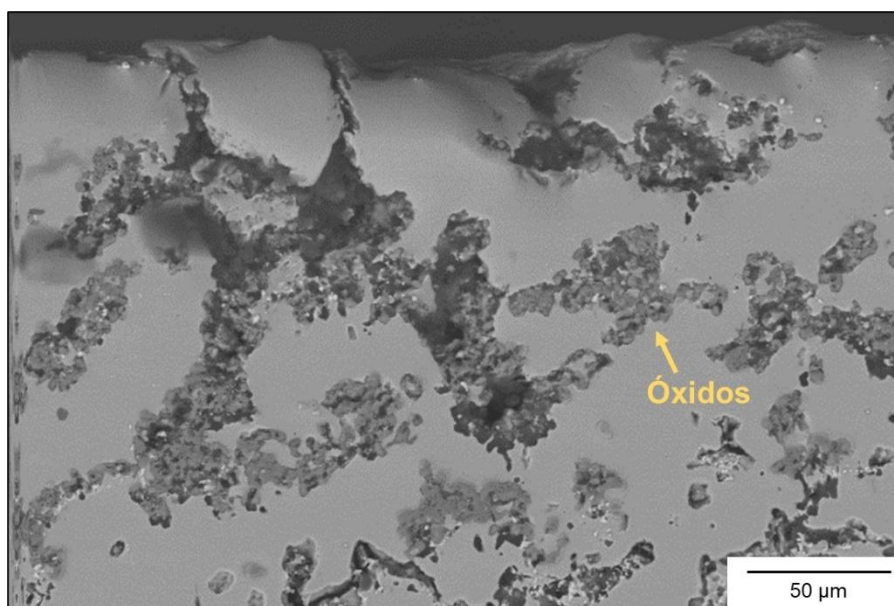


Figura 4.20 – MEV da superfície interna oxidada do MB da amostra C-C referente à região 1 mostrada na Figura 4.19.

Na Figura 4.21 é mostrada a região 2, destacada na Figura 4.19, com diferentes magnificações em (a) e (b). Essas micrografias evidenciam os carbonetos  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  mais escuros e com morfologia de blocos contendo partículas claras de  $\text{NbC}$  precipitadas em seu interior.

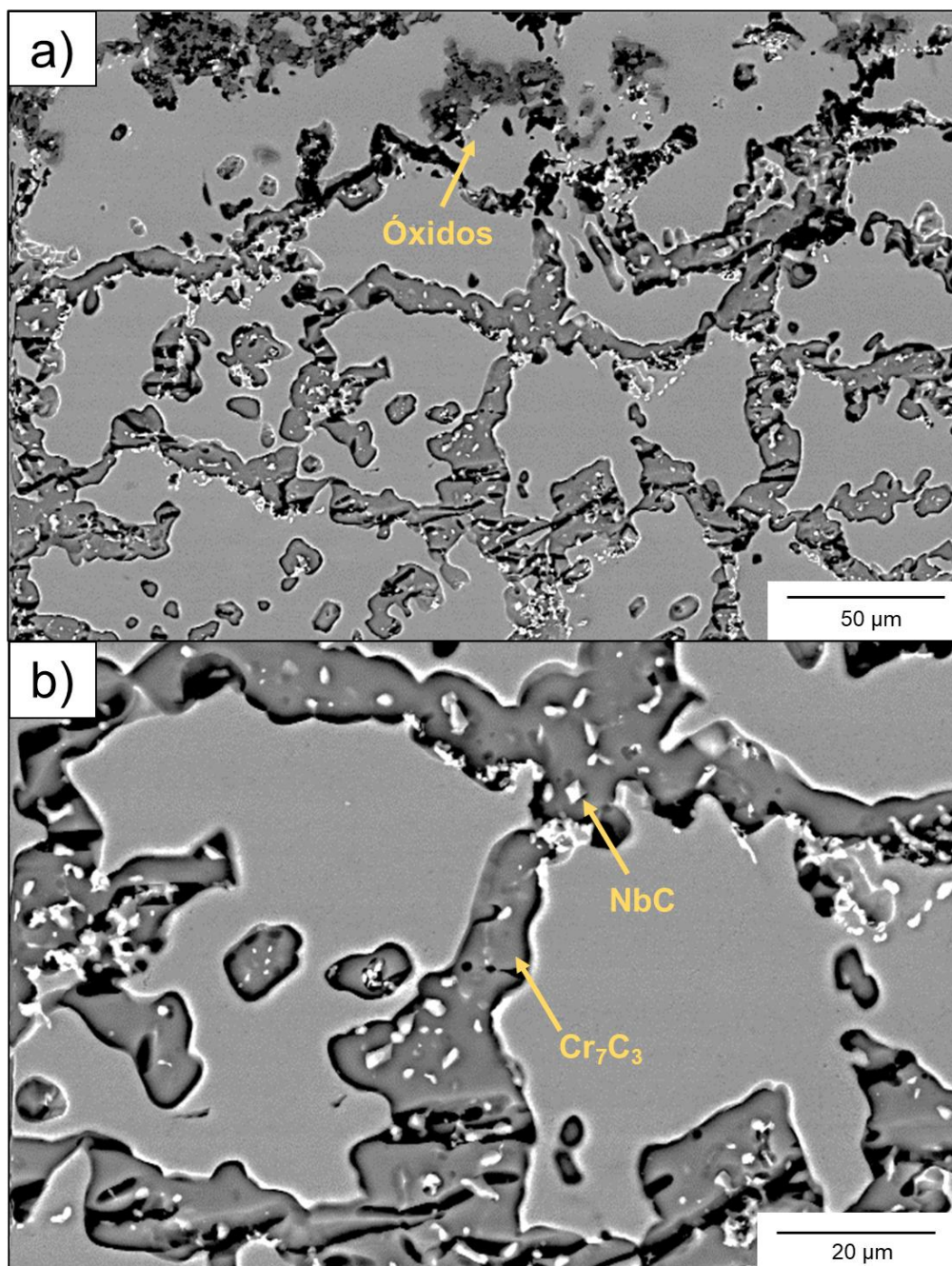


Figura 4.21 – MEV da superfície interna carburizada e oxidada do MB da amostra C-C referente à região 2 mostrada na Figura 4.19 (a) com menor e (b) maior aumento.

Os mapeamentos de EDS da Figura 4.22 (b), (c), (d), (e), (f), (g) e (h), mostram a distribuição dos elementos Cr, Ni, Fe, Nb, Si, C, e O, respectivamente, na Figura 4.21 (a).

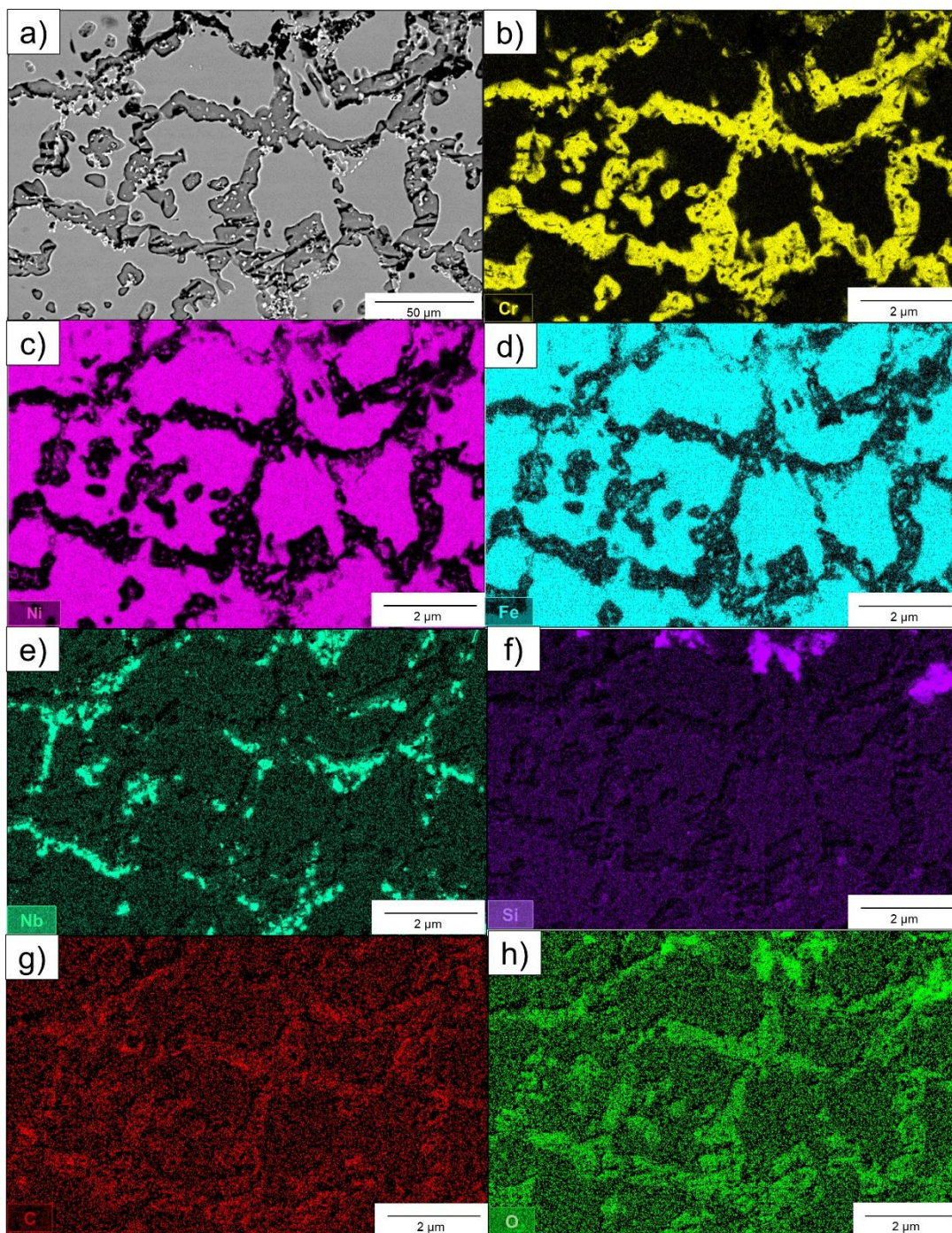


Figura 4.22 – (a) Micrografia da superfície interna do MB da amostra C-C. Mapeamentos de EDS em (b), (c), (d), (e), (f), (g) e (h) mostrando a distribuição dos elementos Cr, Ni, Fe, Nb, Si, C, e O, respectivamente.

A região 3, delimitada e numerada na Figura 4.19 , é apresentada com maior aumento na Figura 4.23, mostrando os carbonetos  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  espessos contornados por precipitados menores de  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  e  $\text{NbC}$ , bem como Fase G. Essa região da amostra estava no estágio anterior ao da carburização quando foi retirada do forno, isto é, antes dos carbonetos adquirirem a morfologia de blocos, como os das micrografias da Figura 4.21.

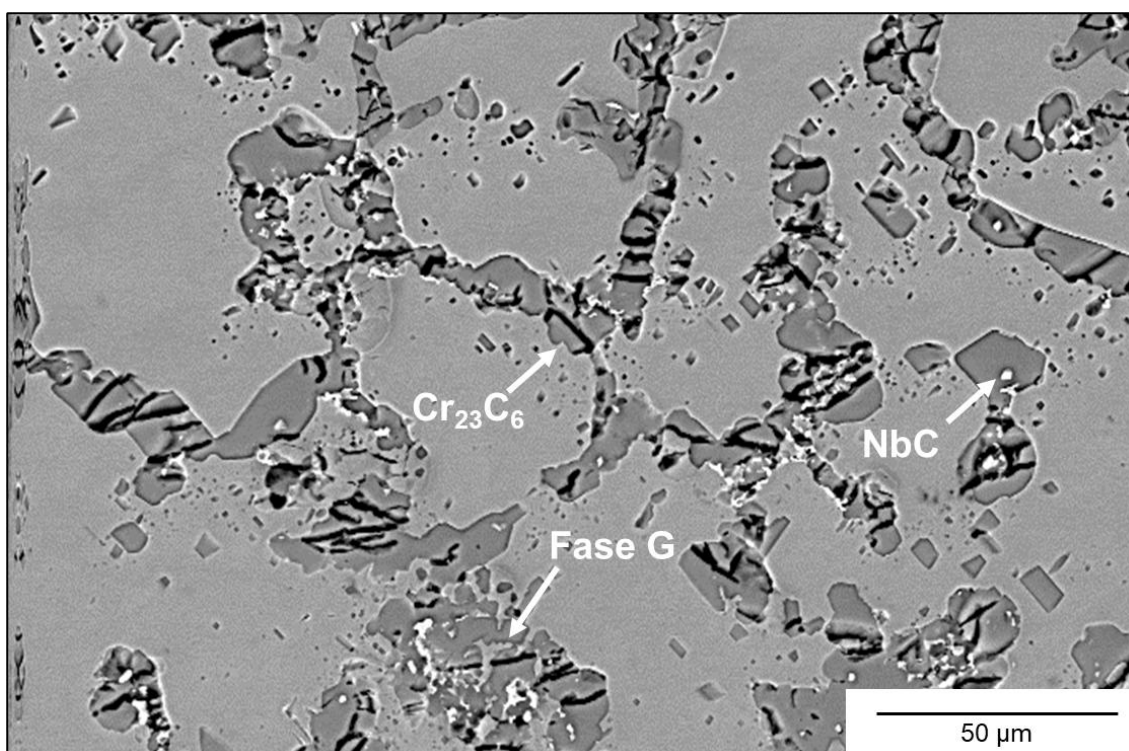


Figura 4.23 – MEV da superfície interna carburizada do MB da amostra C-C referente à região 3 mostrada na Figura 4.19 (a).

Os mapeamentos de EDS da Figura 4.24 (b), (c), (d), (e), (f), (g) e (h), mostram a distribuição dos elementos Cr, Ni, Fe, Nb, Si, C, e O, respectivamente, na Figura 4.23.

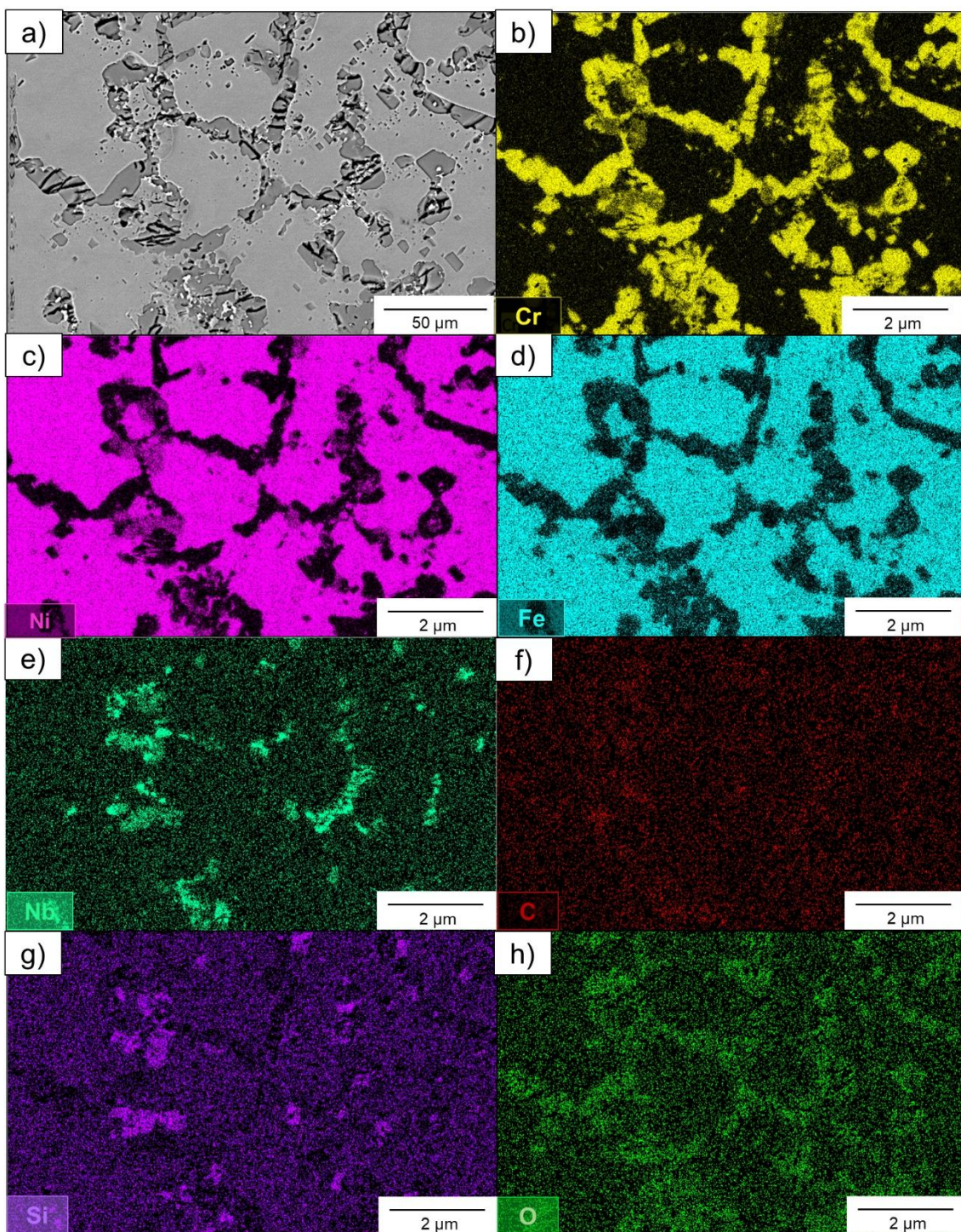


Figura 4.24 – (a) Micrografia da superfície interna carburizada referente à região 3 do MB da amostra C-C. Mapeamentos de EDS em (b), (c), (d), (e), (f), (g) e (h) mostrando a distribuição dos elementos Cr, Ni, Fe, Nb, Si, C, e O, respectivamente.

A micrografia da Figura 4.25, correspondente à região central do MB da amostra C-C, apresenta a microestrutura com os precipitados característicos do estágio de envelhecimento, anterior ao de carburização, que contém carbonetos grosseiros de  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ , com pequenos precipitados ao redor e elevada quantidade de fase G.

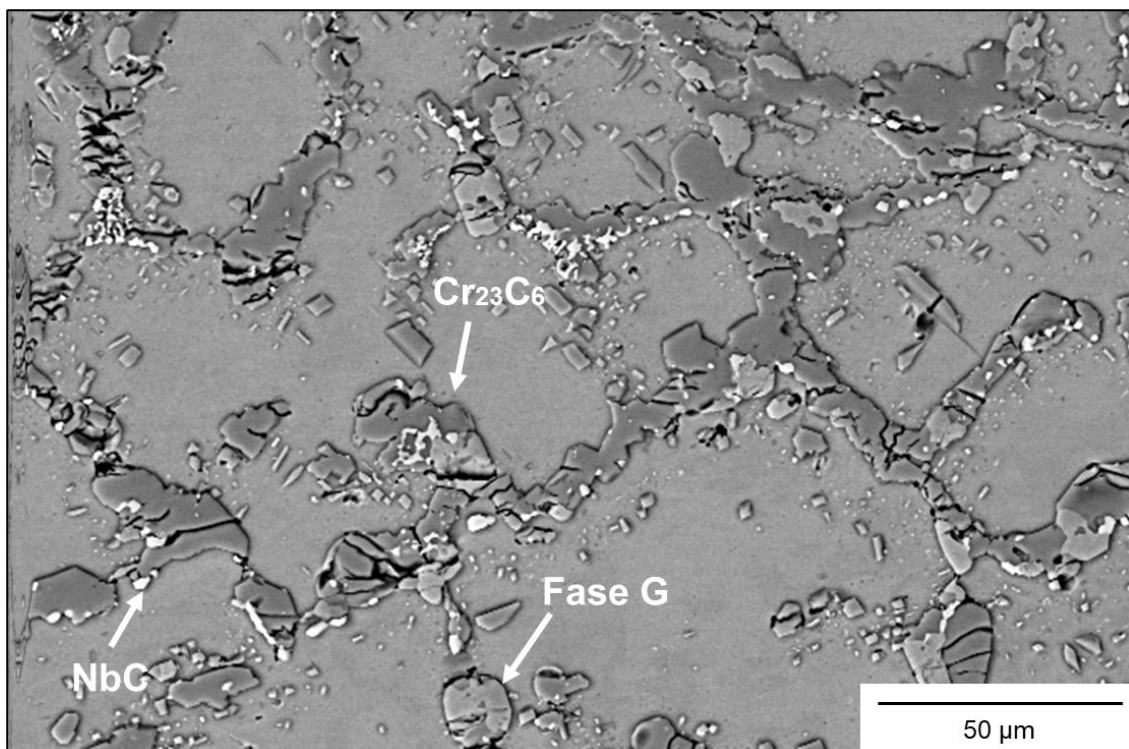


Figura 4.25 – MEV da superfície interna carburizada referente à região central do MB da amostra C-C.

Os mapeamentos de EDS da Figura 4.26 (b), (c), (d), (e), (f), (g) e (h) mostram a distribuição dos elementos Cr, Ni, Fe, Nb, Si, C, e O, respectivamente, na Figura 4.25.

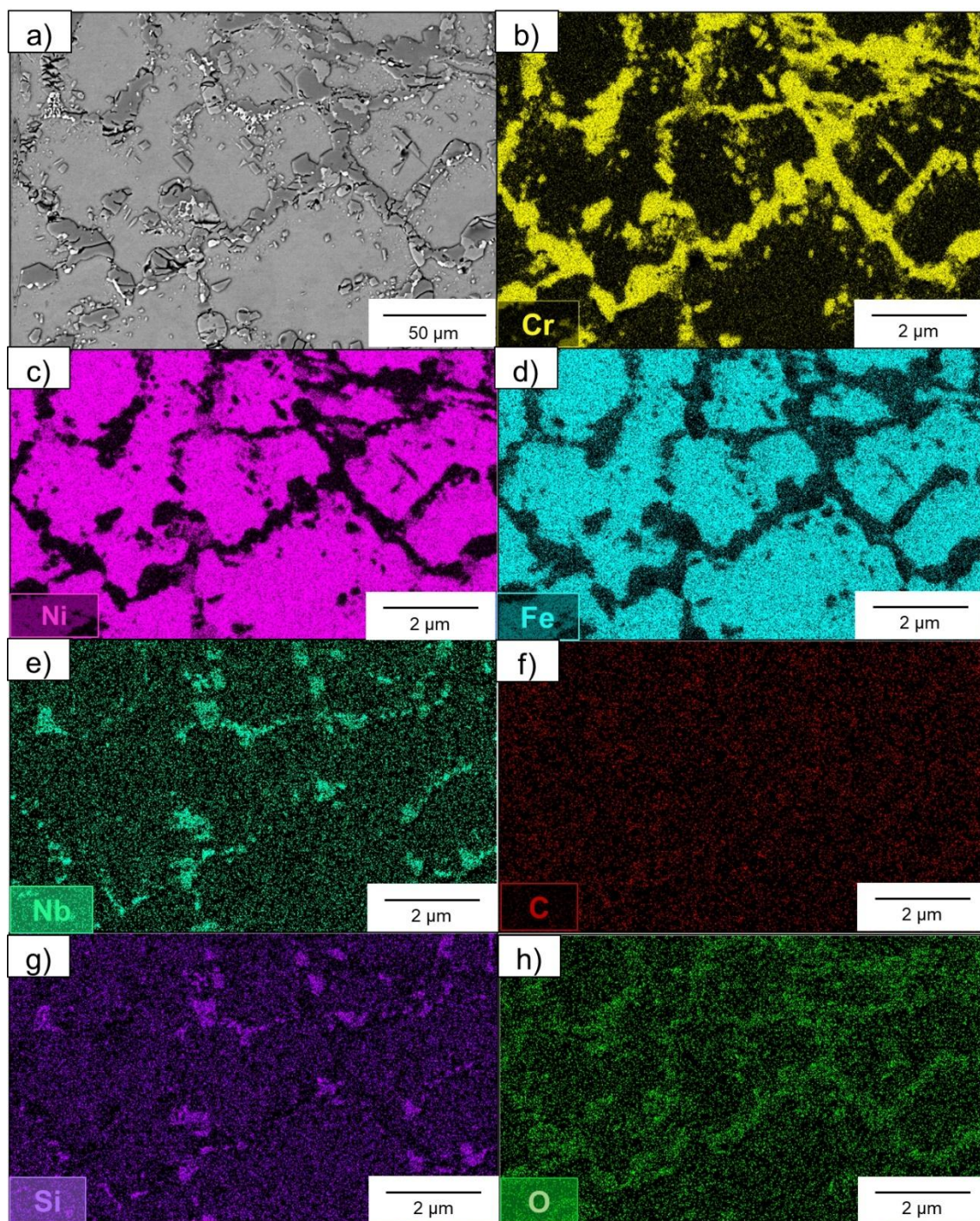


Figura 4.26 – (a) Micrografia da superfície interna carburizada referente à região central do MB da amostra C-C. (b) Mapeamentos de EDS em (b), (c), (d), (e), (f), (g) e (h) mostrando a distribuição dos elementos Cr, Ni, Fe, Nb, Si, C, e O, respectivamente.

Os segmentos de tubos C selecionados para constituir o MB da amostra C-C, por terem sido retirados de um forno de pirólise que ficou em operação cerca de seis anos, apresentou elevado grau de degradação, com microestrutura envelhecida na região central, carburizada e oxidada nas áreas próximas à superfície interna. Além disso, na zona carburizada foi constatada a presença da ZLP, formada pela dissolução dos carbonetos devido à difusão de Cr para a superfície para regenerar a camada de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , rompida sucessivamente durante os processos periódicos de decoque. A Figura 4.27 apresenta a micrografia da ZLP identificada na superfície interna do MB da amostra C-C.

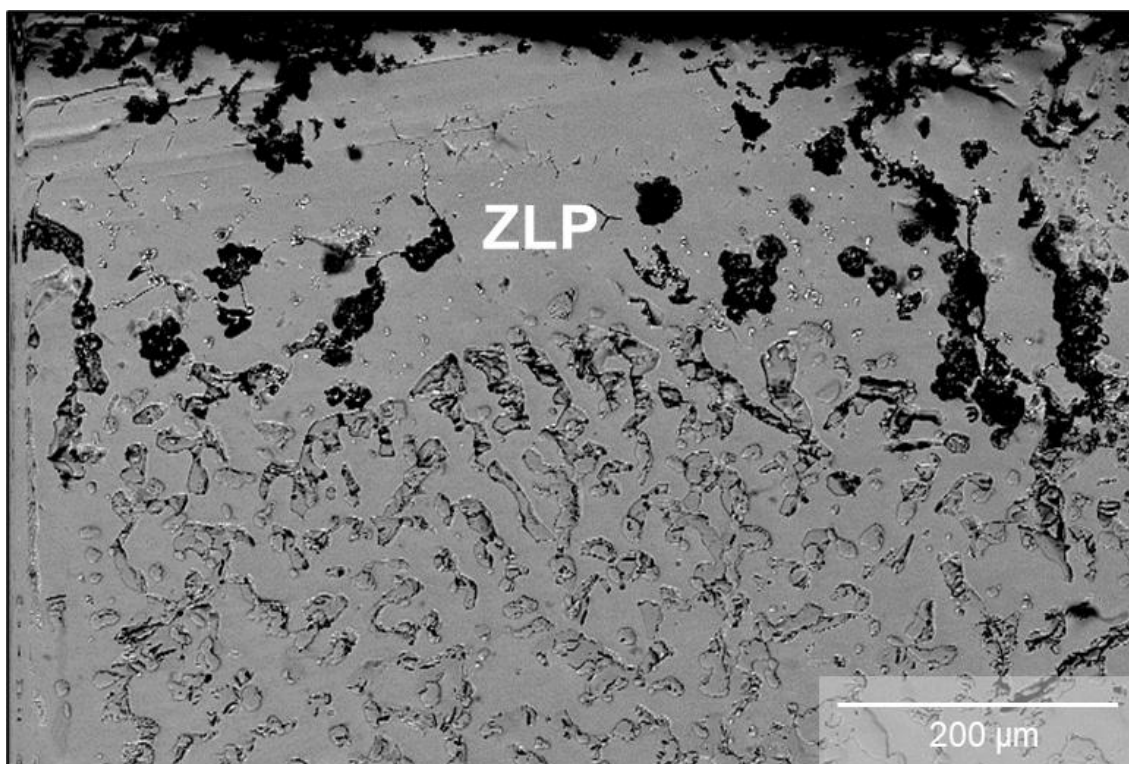


Figura 4.27 – MEV da superfície interna do MB da amostra C-C contendo a ZLP.

Os mapeamentos de EDS da Figura 4.28 (b), (c), (d), (e), (f), (g) e (h) que mostram a distribuição dos elementos Cr, Ni, Fe, Nb, Si, C, e O, respectivamente, na Figura 4.27, evidenciam a presença de óxido de cromo e de silício na região da ZLP, que foram formados devido à difusão de oxigênio para o interior do material a partir do rompimento localizado da camada protetora de óxido da superfície.

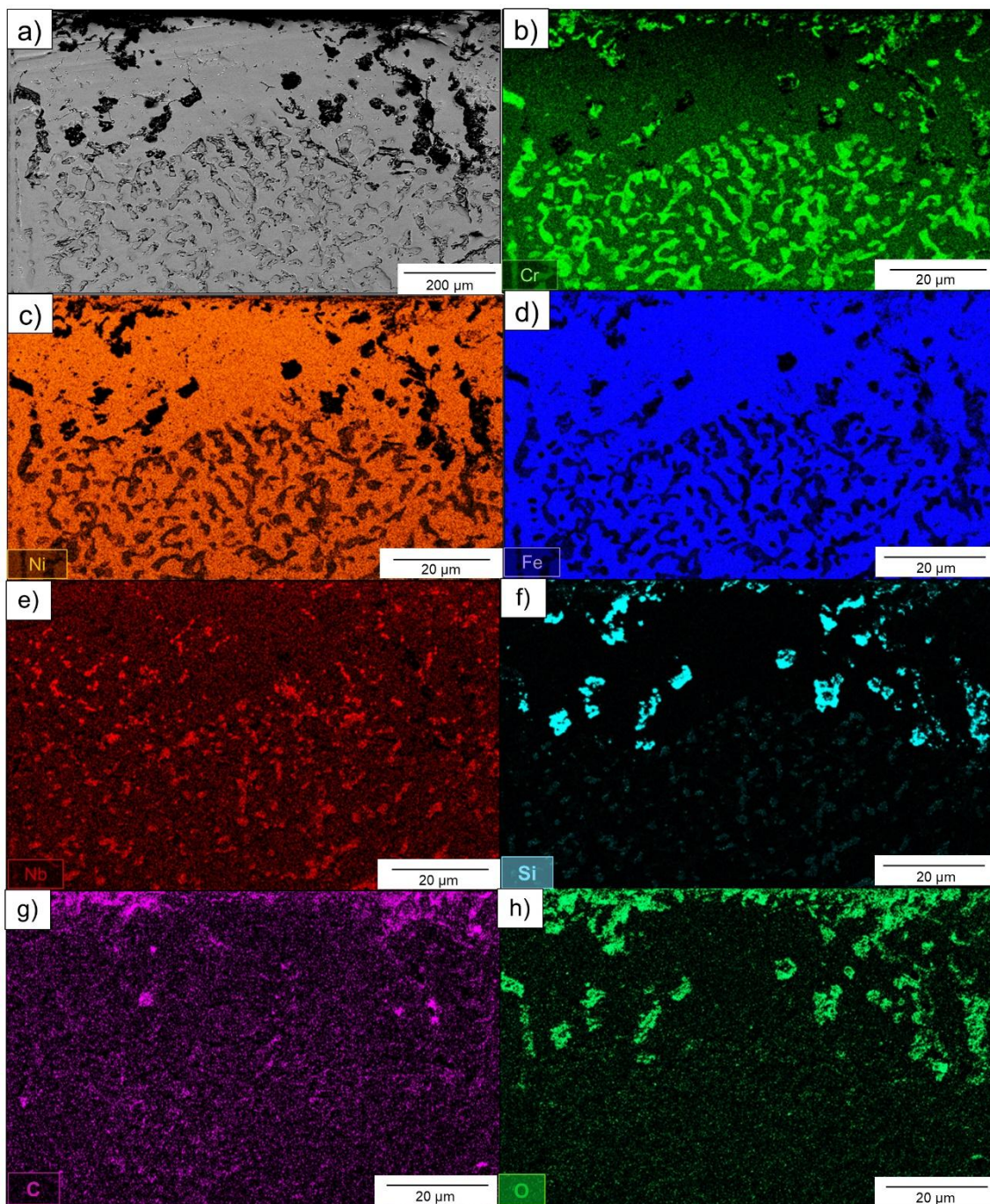


Figura 4.28 – (a) ZLP da superfície interna do MB da amostra C-C. Mapeamentos de EDS em (b), (c), (d), (e), (f), (g) e (h) mostrando a distribuição dos elementos Cr, Ni, Fe, Nb, Si, C, e O, respectivamente.

A ZLP da superfície interna do MB da amostra C-C é mostrada na Figura 4.29 com maior magnificação. Essa micrografia destaca a ausência de

carbonetos de cromo na região da ZLP. Apenas pequenas partículas claras de NbC permanecem precipitadas no interior e ao redor das fases escuras constituídas por óxidos.

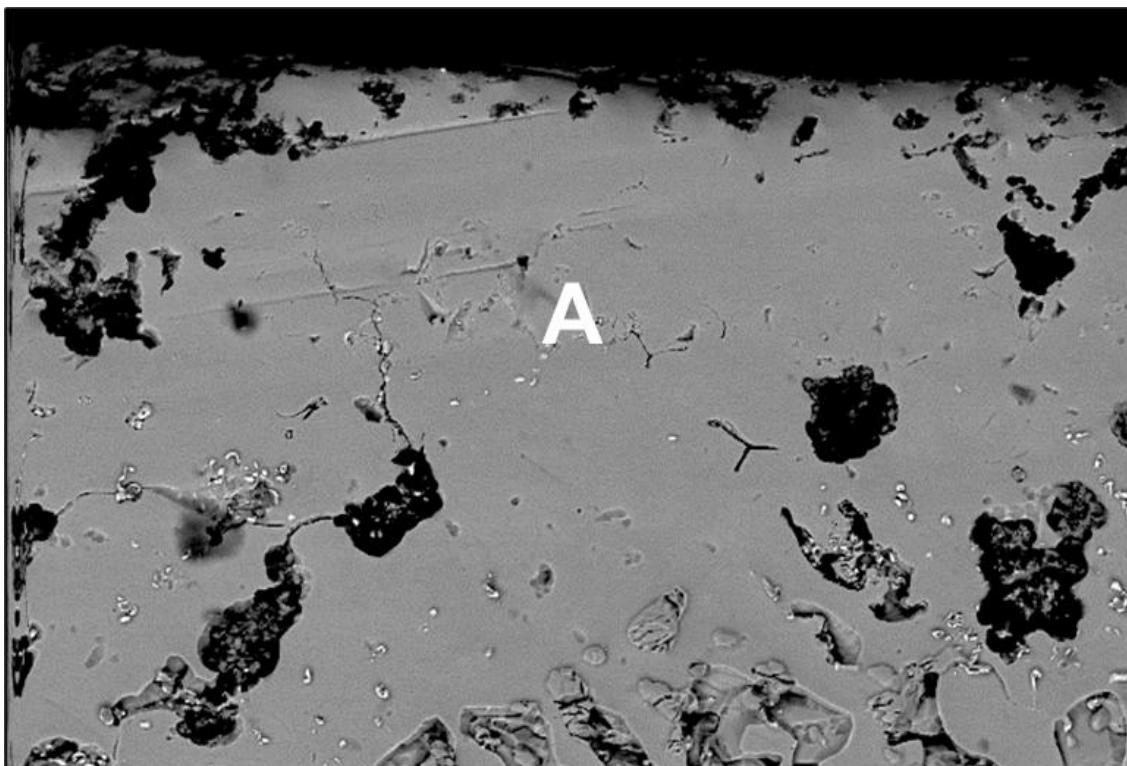


Figura 4.29 – MEV da superfície interna do MB da amostra C-C contendo a ZLP. Região analisada por EDS indicada pelo ponto A.

Os resultados da análise de EDS do ponto A, indicado na ZLP da Figura 4.29, são apresentados na Tabela 4.2. Os teores de Cr e Ni são similares aos obtidos por PENG, Y. *et al.* [35] na ZLP da liga 35Cr45NiNb na condição carburizada, em torno de 18% e 63%, respectivamente.

Tabela 4.2 – Resultados da análise de EDS realizada no ponto A da ZLP identificada na amostra C-C e mostrada na Figura 4.29.

Ponto	% em massa				
	Cr	Ni	Fe	Nb	Si
A	19,53	57,85	21,82	0,33	1,47

A Figura 4.30 mostra a ZTA e a ZF da amostra C-C próxima à superfície interna com diferentes ampliações de (a) a (d). Na ZTA ocorreu a formação de precipitados grosseiros e complexos devido à presença de óxidos, carbonetos e fase G na microestrutura dessa região, enquanto na ZF carbonetos de cromo refinados são observados. Em (e) e (f) são apresentadas micrografias da ZTA e ZF da região adjacente à superfície interna da amostra C-C com diferentes magnificações. Essas imagens mostram elevada quantidade de precipitados finos ao redor dos carbonetos de cromo grosseiros da ZTA.

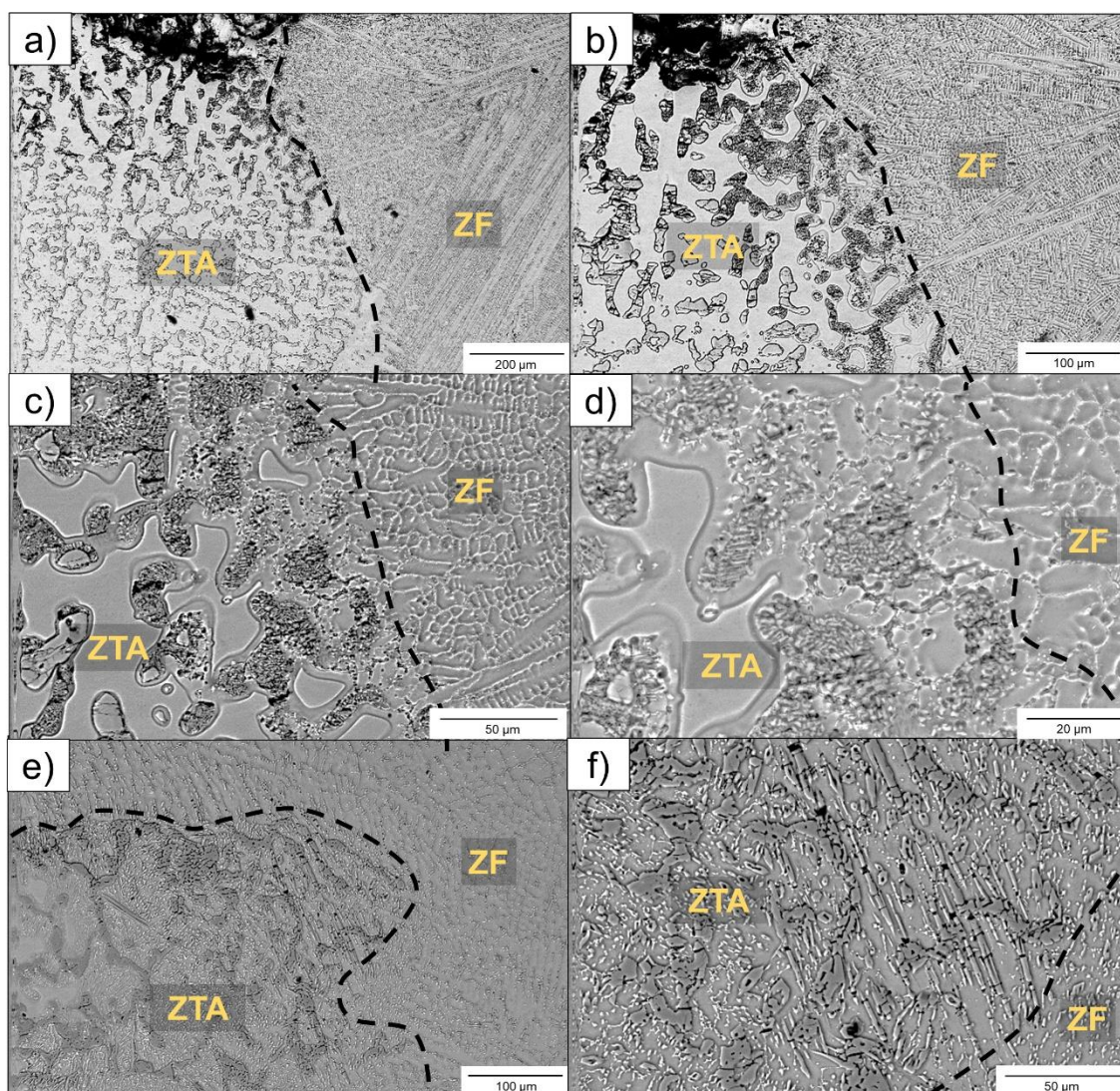


Figura 4.30 – MEV da ZTA e ZF da amostra C-C. ZTA e ZF próxima à superfície interna com diferentes magnificações de (a) a (d). ZTA e ZF da região adjacente à superfície interna com (e) menor e (f) maior magnificação.

A ZTA e ZF da região central da amostra C-C são mostradas na Figura 4.31 com diferentes aumentos em (a) e (b). Nessas micrografias, podem ser visualizados carbonetos finos na ZF, que foram precipitados durante a solidificação, constatada a presença de trincas na ZF, conforme indicado em (a). Essas descontinuidades, que não foram detectadas na inspeção radiográfica por serem muito pequenas, da ordem de 100  $\mu\text{m}$ , podem ter sido nucleadas e propagadas durante a soldagem devido à dificuldade do material em acomodar às tensões térmicas na condição envelhecida e carburizada. Em adição, na ZTA são observados precipitados com morfologia e fases características do estágio de envelhecimento da liga 35Cr45NiNb.

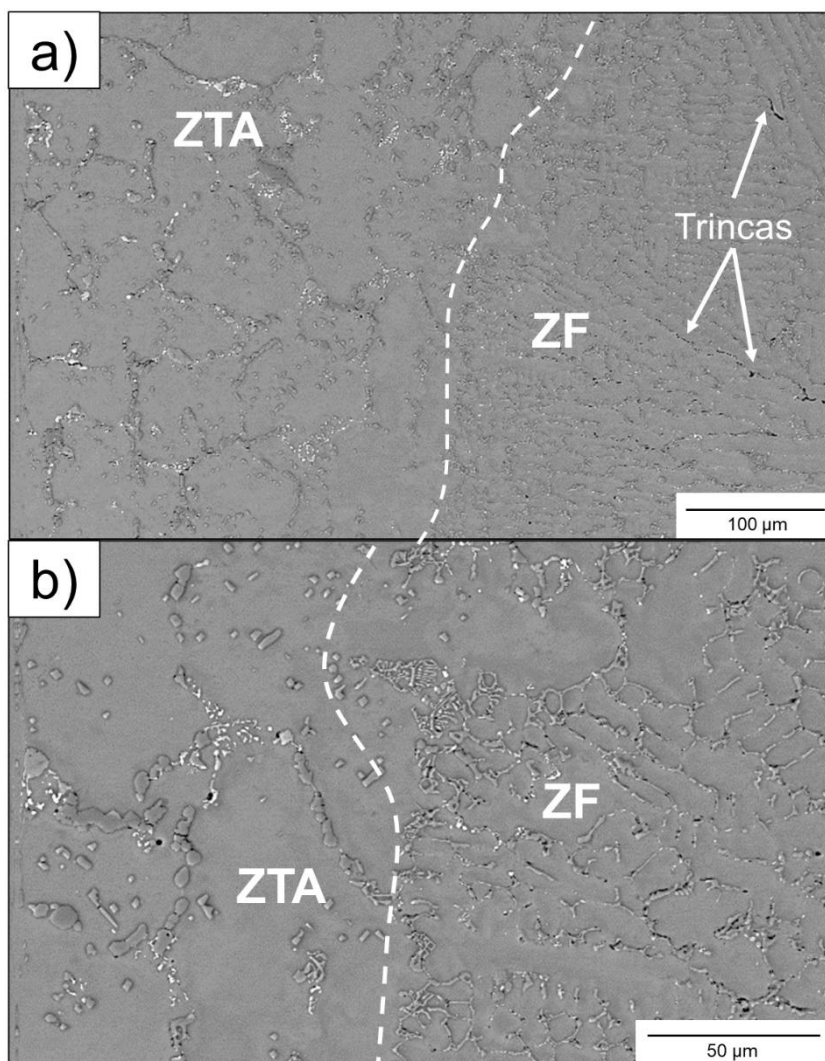


Figura 4.31 – MEV da ZTA e ZF da região central da amostra C-C com (a) menor e (b) maior magnificação.

As micrografias do MB da região central da amostra C-C são apresentadas na Figura 4.32 de (a) a (d) em diferentes magnificações. A microestrutura envelhecida da liga 35Cr45NiNb contém precipitados formados durante a solidificação por centrifugação exibindo um espessamento e a precipitação de várias partículas ao redor dos precipitados maiores em função da utilização do material em altas temperaturas. Os resultados da análise de EDS, realizada nos pontos A, B, C e D, indicados em (d), são mostrados em (e). O ponto A é composto majoritariamente pelos elementos Cr, Ni e Fe, com teores de 30,83%, 48,04%, e 18,44%, respectivamente, caracterizando a matriz austenítica da liga 35Cr45NiNb, que possui composição nominal de 35%Cr, 45%Ni e 20% Fe. O ponto B, que possui 90,92% de Cr, corresponde ao carboneto  $M_{23}C_6$ . O ponto C, que possui 20,85% de Nb, refere-se ao NbC, apesar de possuir 49,04% de Ni e 8,11% de Si, que são teores relativamente elevados e que podem ter sido quantificados nesses percentuais devido à análise pontual ter sido realizada muito próxima da matriz ou de alguma partícula de fase G. O NbC nas imagens são os precipitados mais claros e brilhantes, visto que são as fases com maior número atômico, e desse modo, retroespalham mais elétrons. O ponto D, que possui 32,43% de Ni, 14,37% de Nb e 7,34% de Si, trata-se de fase G ( $Nb_3Ni_2Si$ ), embora tenha sido quantificado 44,28% de Cr, que pode estar associado ao fato de que o composto intermetálico está envolvido por um carboneto  $M_{23}C_6$ . Os mapeamentos de EDS de (h) a (k), que mostram a distribuição dos elementos Cr, Ni, Fe, Nb, Si e C na micrografia (d), respectivamente, confirmam a presença dos elementos quantificados na análise pontual de EDS, bem como os microconstituintes caracterizados.

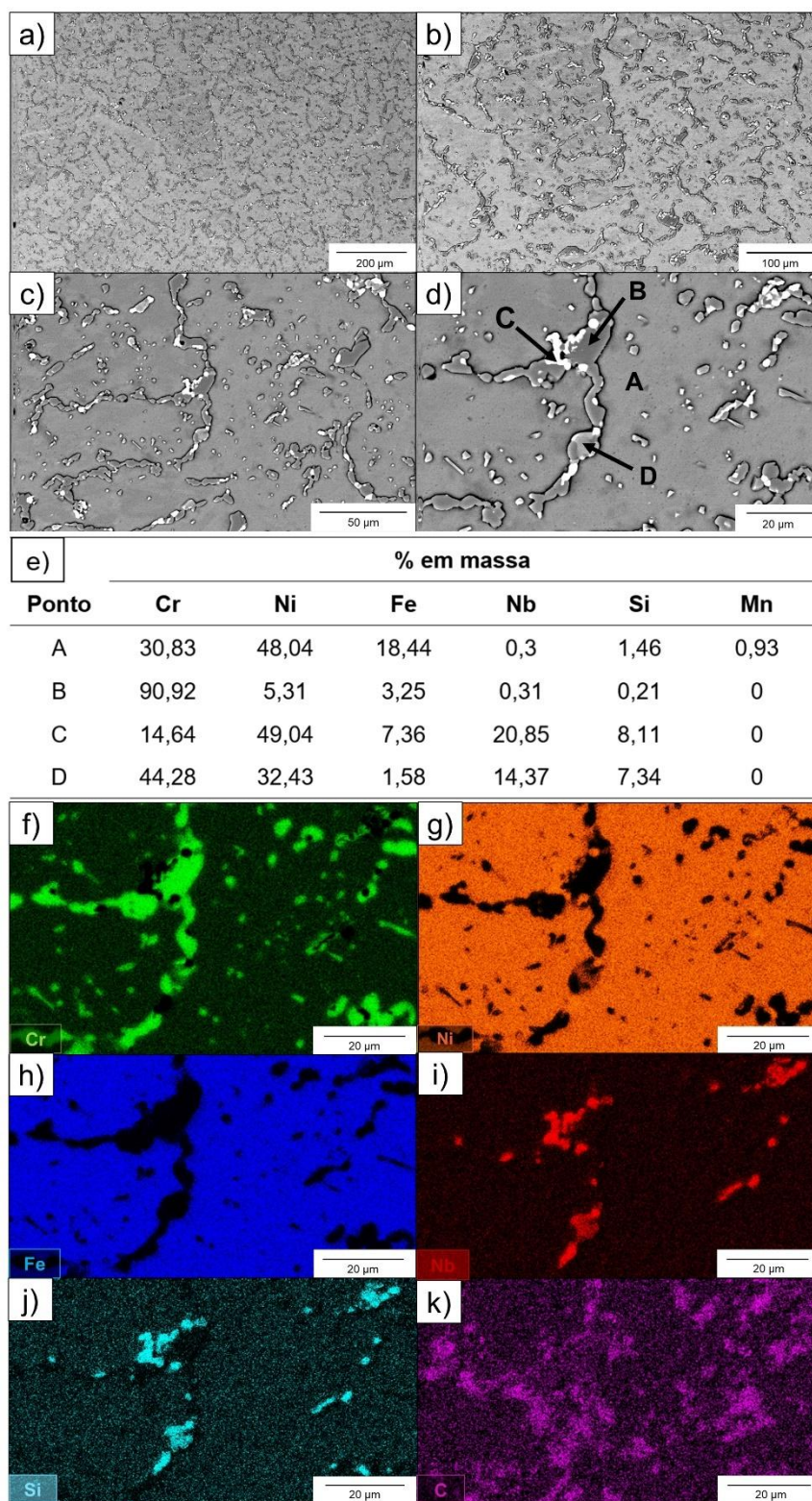


Figura 4.32 – MEV do MB na condição carburizada da amostra C-C com diferentes magnificações de (a) a (d). (e) Análise de EDS dos pontos A, B, C e D indicados em (d). Mapeamentos de EDS em (f), (g), (h), (i), (j) e (k) mostrando a distribuição dos elementos Cr, Ni, Fe, Nb, Si e C, respectivamente.

A Figura 4.33 (a) ilustra a região da superfície externa da amostra B-B analisada por MEV. Como a região analisada está muito próxima ao cordão de solda, as micrografias (b), (c) e (d), que mostram a microestrutura do MB, ZTA e ZF com diferentes magnificações, são similares às da Figura 4.13, ou seja, a ZF possui carbonetos finos precipitados na matriz austenítica, enquanto a ZTA contém carbonetos que cresceram devido à difusão de Cr promovida pelo aquecimento durante a soldagem. O MB mantém a microestrutura bruta de fundição com os carbonetos finos e eutéticos  $Cr_7C_3$  e NbC precipitados na austenita.

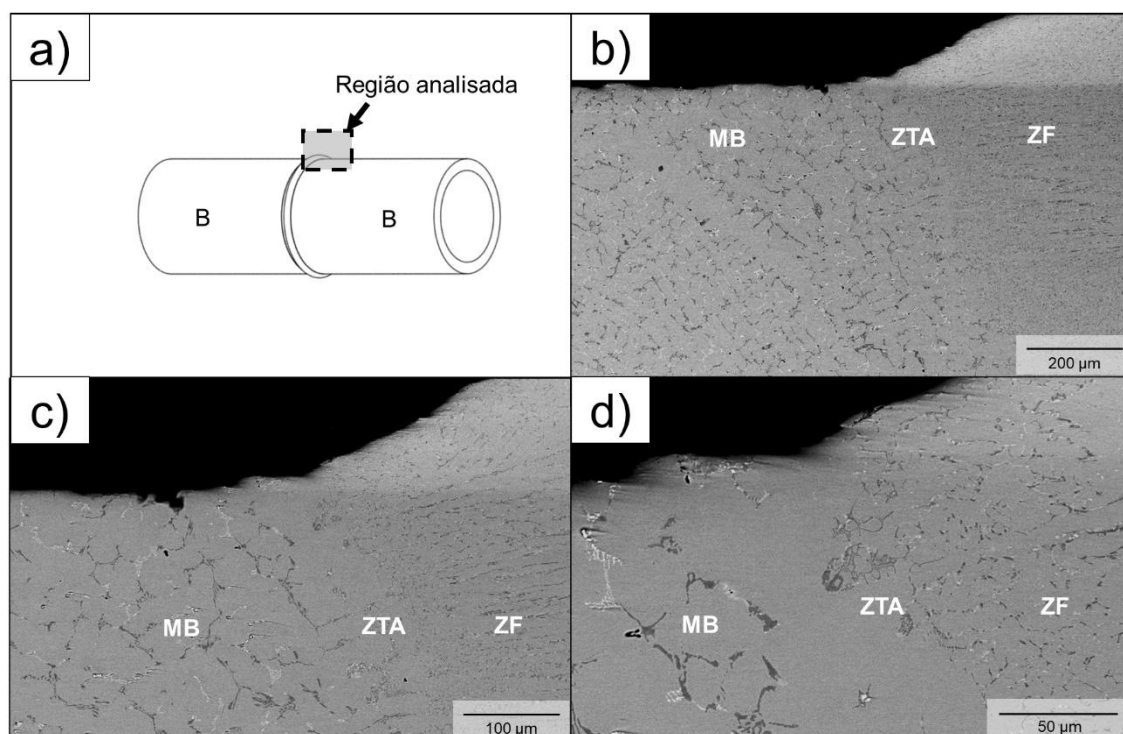


Figura 4.33 – Superfície externa da amostra B-B. Região próxima ao cordão de solda analisada por MEV indicada em (a) com magnificação de (b) 100X, (c) 200X e (d) 500X.

Na Figura 4.34 (a) é indicada a região da superfície externa da amostra B-B analisada por MEV. As micrografias (b), (c) e (d) apresentam a microestrutura do MB com diferentes magnificações. Os microconstituintes visualizados são os mesmos da Figura 4.4 (a) e da Figura 4.11 (a), isto é, matriz austenítica contendo finos precipitados de  $Cr_7C_3$  e NbC. Em adição, nota-se que

os precipitados estão orientados na direção da solidificação, ou seja, na direção do crescimento dendrítico. A macrografia do segmento B evidenciou que a região próxima à parede externa dos tubos é constituída por grãos colunares. Essas macroestruturas nos tubos centrifugados de 35Cr45NiNb são formadas por dendritas, contendo os carbonetos eutéticos que cresceram, aproximadamente, na mesma direção.

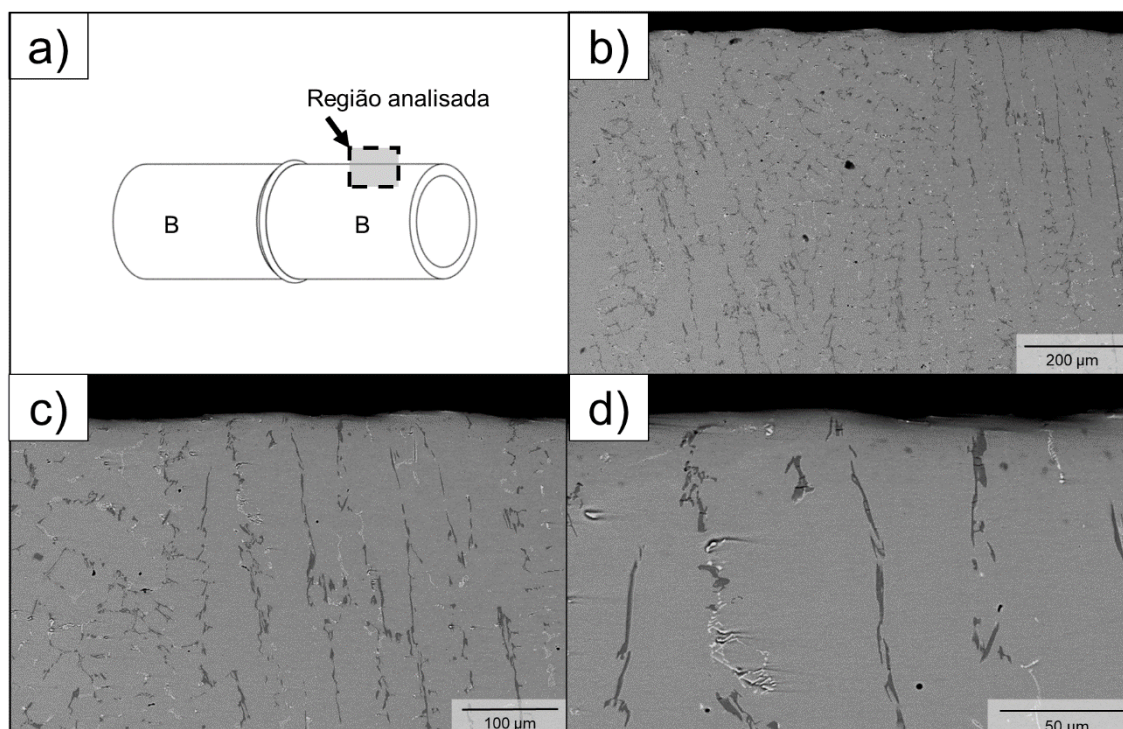


Figura 4.34 - Superfície externa da amostra B-B. Região do MB distante do cordão de solda analisada por MEV indicada em (a) com magnificação de (b) 100X, (c) 200X e (d) 500X.

A Figura 4.35 (a) indica a região da superfície externa da amostra B-C analisada por MEV, que envolve o cordão de solda, a ZTA e MB do segmento C. As micrografias (b) e (c), que contém o MB, a ZTA e ZF, com menor e maior aumento, respectivamente, mostram os carbonetos refinados na ZF, várias partículas de carbonetos precipitadas na ZTA em áreas, que antes da soldagem, continham precipitados compostos por uma única partícula grande de carboneto, semelhantes aos observados no MB, e óxidos na ZLP que se estendem até a região dos carbonetos da ZTA e MB. A ZLP da superfície externa, que é

apresentada com maior aumento em (d), foi formada durante a utilização dos tubos devido à difusão de átomos de Cr para a superfície para regenerar a camada de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , que continuamente é rompida em função do contato entre a parede externa das serpentinas e o gás de combustão oxidante, que leva à formação de  $\text{CrO}_3$ , que é um óxido volátil. Em (e) é ilustrado a morfologia dos carbonetos da ZTA antes e após a soldagem.

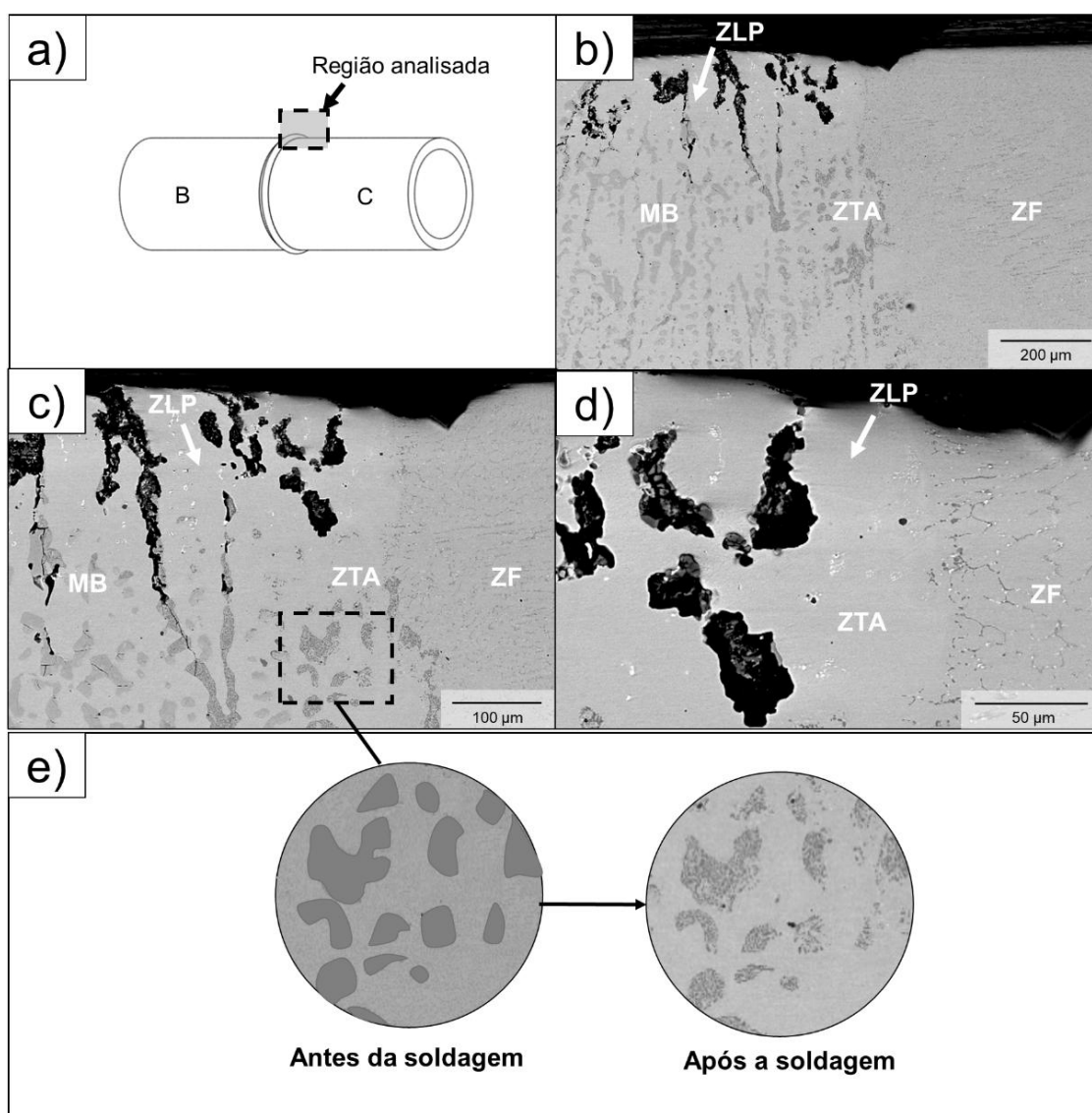


Figura 4.35 – Superfície externa da amostra B-C. Região do MB na condição carburizada próxima ao cordão de solda analisada por MEV com aumentos de (b) 100X, (c) 200X e (d) 500X. (e) Ilustração da morfologia dos carbonetos presentes na ZTA antes e após a soldagem.

A Figura 4.36 (a) mostra a região da superfície externa do MB carburizado da amostra B-C analisada por MEV. As micrografias (b) e (c), que apresentam com diferentes ampliações a superfície externa, indicam a presença de óxidos desde a superfície, percorrendo todo o comprimento da ZLP, até a área com elevada concentração de precipitados grosseiros, que são mostrados com maior magnificação em (d). Os resultados da análise de EDS, realizada nos pontos A, B, C e D, indicados em (d), são mostrados em (e). Os pontos A e B são constituídos majoritariamente por Cr, com teores de 63,18% e 75,97%, respectivamente, que permitem caracterizá-los como carbonetos de cromo. A coloração e brilho diferente desses dois precipitados pode estar associada aos tipos de carbonetos, como o  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  e  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ . O ponto C, que possui 38,05% de Ni, 6,93% de Nb e 8,26% de Si, corresponde à fase G. O ponto D, que possui 32,56% de Ni, 13,59% de Nb e 7,40% de Si, trata-se de NbC, embora tenha sido quantificado 44,66% de Cr devido ao precipitado estar localizado no interior da fase G e do carboneto de cromo.

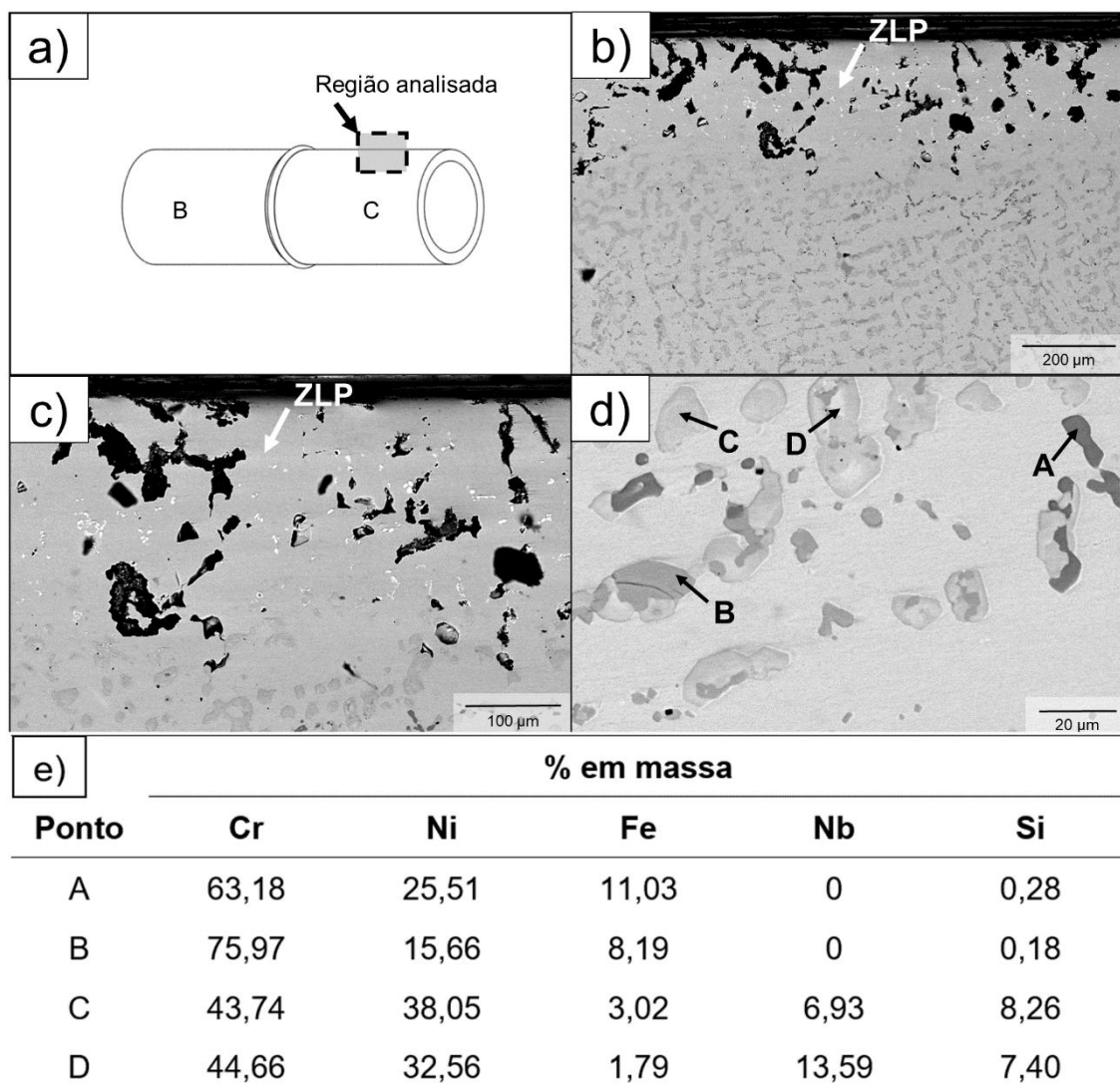


Figura 4.36 – Superfície externa da amostra B-C. Região do MB na condição carburizada distante do cordão de solda analisada por MEV (b) com menor e (c) maior magnificação. (d) Carbonetos da região adjacente à ZLP. (e) Resultados de EDS dos pontos A, B, C e D indicados em (d).

A Figura 4.37 (a) indica a região da superfície externa da amostra C-C analisada por MEV. As micrografias contendo o MB, a ZTA e a ZF, mostradas em (b), (c) e (d) em magnificações diferentes, são similares às da Figura 4.35, visto que as regiões analisadas são as mesmas e o MB de ambas as amostras estão na condição carburizada. Na ZF são observados carbonetos finos, enquanto a ZTA é composta por várias partículas de carbonetos precipitadas em áreas que anteriormente à soldagem eram formadas por precipitados espessos

integrados por uma única partícula. Além disso, podem ser visualizados óxidos na ZLP desde a superfície até a região dos carbonetos da ZTA e MB. Na região superficial da ZF, próxima à ZTA também é constatada a presença de óxidos. Os precipitados da ZTA, formados por várias partículas de carbonetos, e os refinados da ZF são apresentados em (e) e (f) com menor e maior aumento, respectivamente.

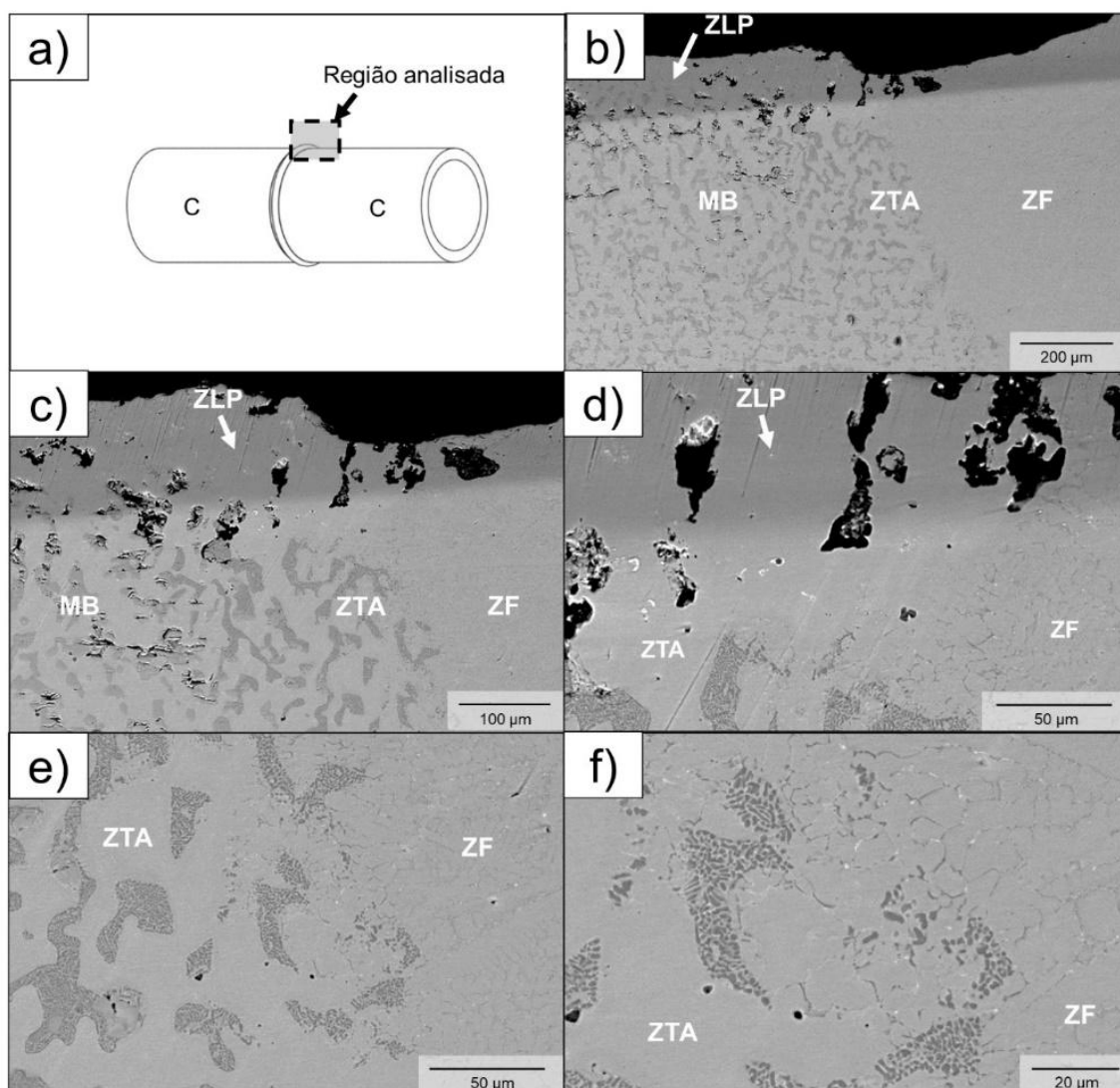


Figura 4.37 - Superfície externa da amostra C-C. Região do cordão de solda analisada por MEV indicada em (a) com magnificação de (b) 100X, (c) 200X e (d) 500X. Precipitados da ZTA e ZF com menor (e) e (f) maior magnificação.

A Figura 4.38 (a) aponta a região da superfície externa do MB carburizado da amostra C-C analisada por MEV. As micrografias (b) e (c) da superfície externa do MB em diferentes aumentos mostram que os óxidos presentes nas proximidades da superfície estão distribuídos por toda a ZLP e avançam até a região do MB onde a microestrutura é caracterizada pela elevada concentração de precipitados grosseiros. A micrografia (d), que apresenta a ZLP com maior magnificação, mostra que apenas carbonetos NbC estão presentes nessa região, devido à alta estabilidade termodinâmica dessa fase.

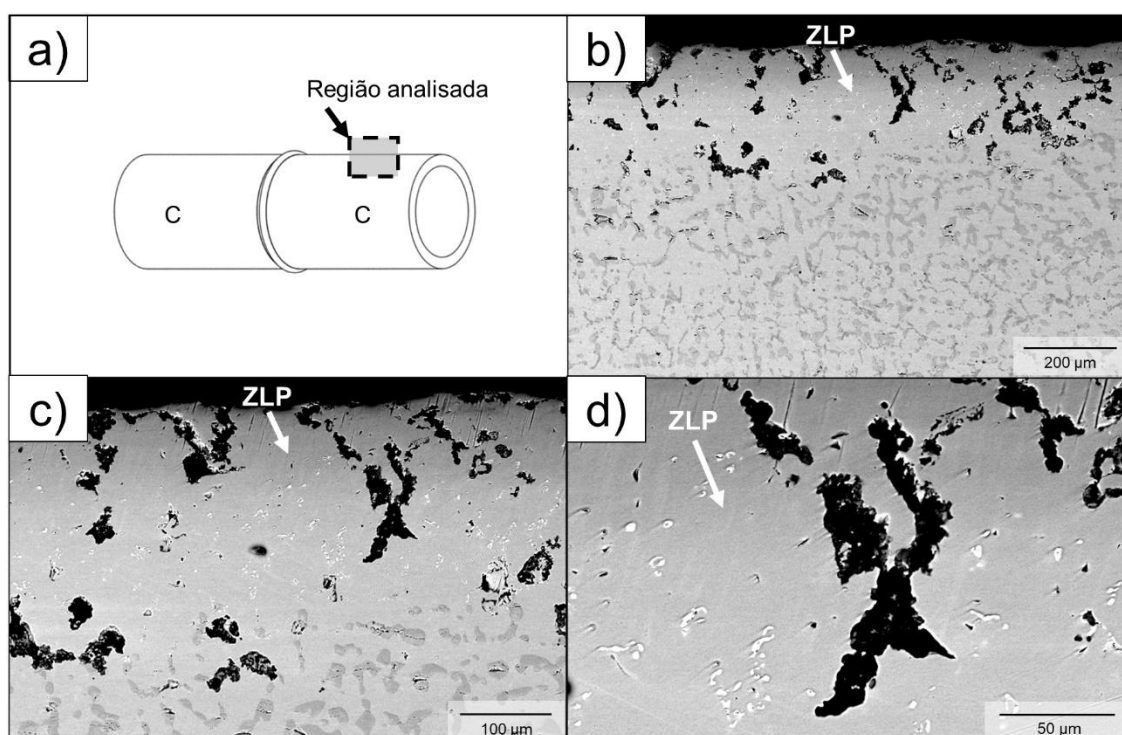


Figura 4.38 – Superfície externa da amostra C-C. Região do MB distante do cordão de solda analisada por MEV indicada em (a) com magnificação de (b) 100X, (c) 200X e (d) 500X.

#### 4.5 Ensaio de Tração a Temperatura Ambiente

A Figura 4.39 apresenta os dados de limite de resistência e alongamento em tração a temperatura ambiente dos corpos de prova da amostra B. Os valores de LRT e AL que variaram de 558 a 566 MPa e 13 a 14%, respectivamente, estão acima dos valores mínimos estabelecidos pela especificação técnica do

projetista do forno SRT V e pelo datasheet da ENGEMASA – Engenharia e Materiais Ltda para o material 35Cr45NiNb.

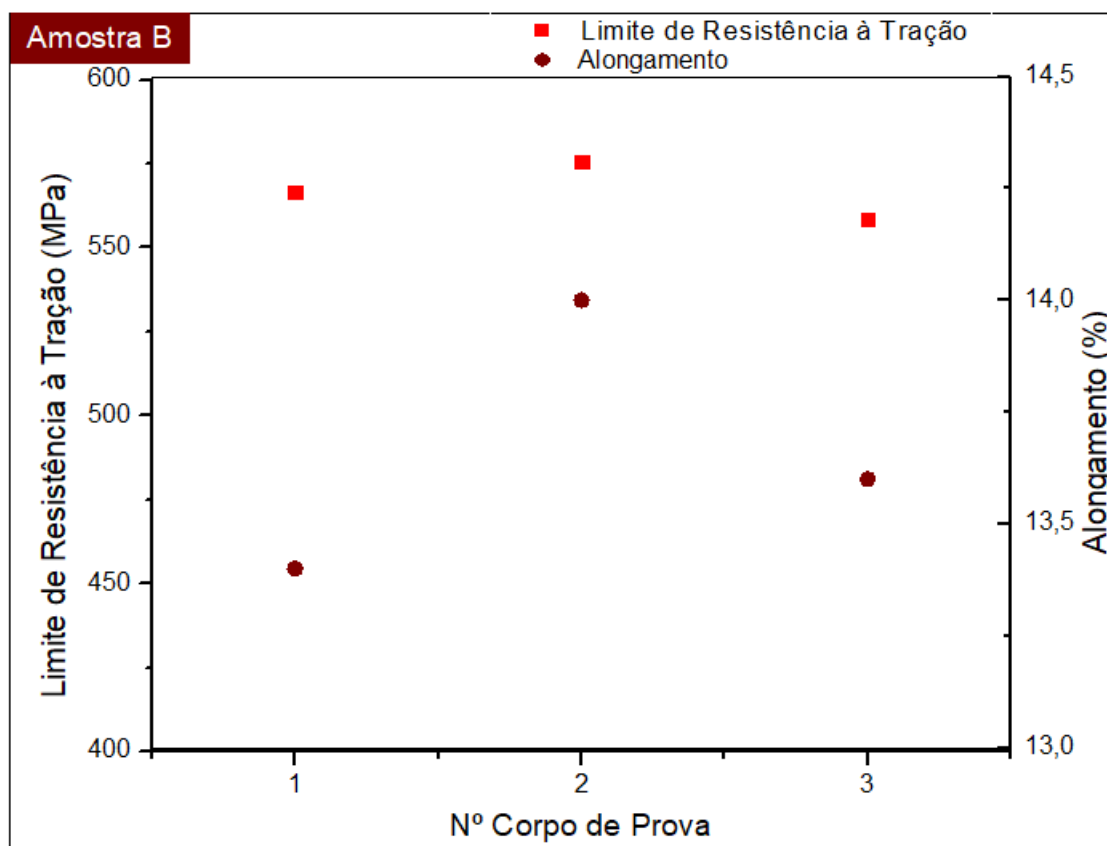


Figura 4.39 – Propriedades de limite de resistência e alongamento em tração a temperatura ambiente dos corpos de prova da amostra B.

Na Figura 4.40 são mostrados os dados de limite de resistência e alongamento em tração a temperatura ambiente dos corpos de prova da amostra C. Os valores de LRT e AL, que variaram de 420 a 441 MPa e 2 a 6,5%, respectivamente, foram reduzidos significativamente, principalmente em termos de AL, quando comparados aos da amostra na condição bruta de fundição B. Essa redução ocorreu devido às alterações microestruturais causadas pela utilização do material em altas temperaturas, que envolvem a precipitação de carbonetos e crescimento dos precipitados, bem como o aparecimento de fases intermetálicas, como a fase G. Em adição, a variação substancial nos valores de AL pode estar associada ao fenômeno de carburização, que não ocorre de maneira uniforme.

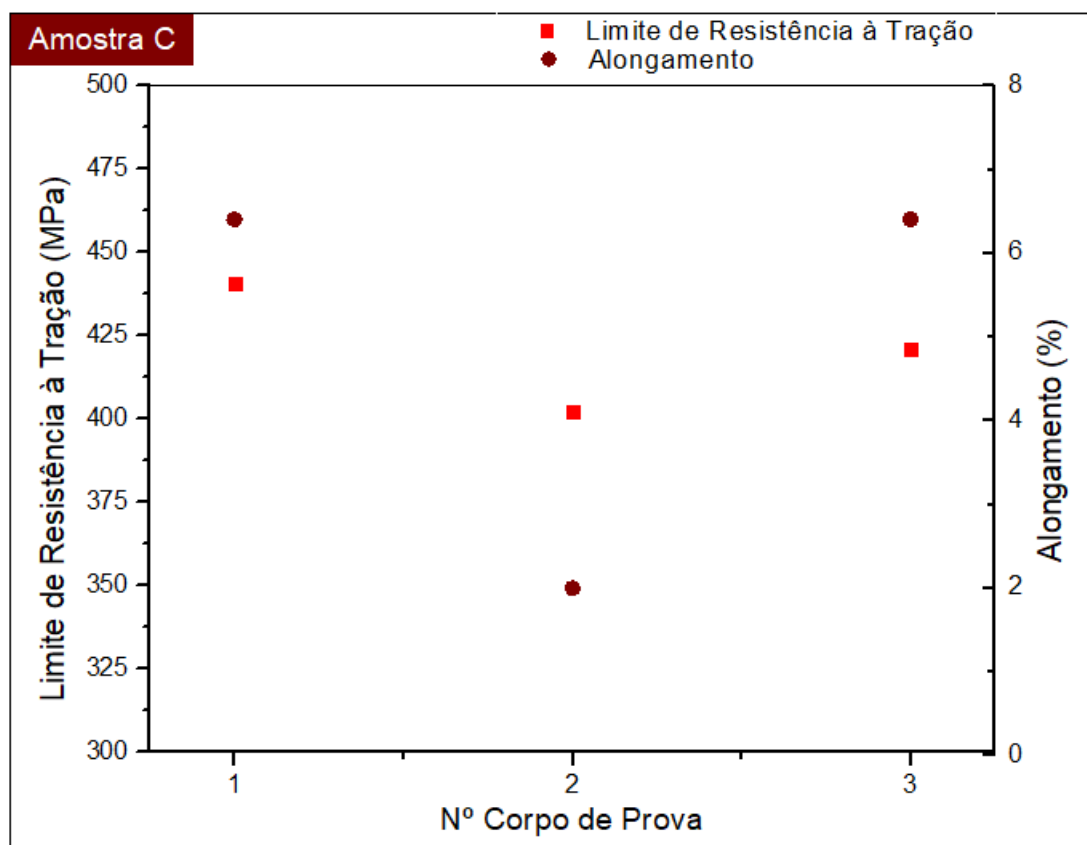


Figura 4.40 – Propriedades de limite de resistência e alongamento em tração a temperatura ambiente dos corpos de prova da amostra C.

Os dados de limite de resistência e alongamento em tração a temperatura ambiente dos corpos de prova da amostra soldada B-B são apresentados na Figura 4.41. Os valores de LRT e AL variaram de 582 a 588 MPa e 6 a 10%, respectivamente. Em termos de LRT, os corpos de prova tiveram comportamento ligeiramente maior ao da amostra na condição bruta de fundição B e sem solda, devido ao refinamento da microestrutura na região da ZF. Além disso, os carbonetos finos e precipitados descontínuos na ZF atuam como barreiras para propagação de trincas, e desse modo, maiores tensões são necessárias para causar a fratura dos corpos de prova testados. Por outro lado, os valores de AL diminuíram, justamente em função do refino microestrutural da ZF que dificulta a movimentação das discordâncias.

Apesar do AL ter sido reduzido, os valores obtidos para a amostra B-B foram superiores aos mínimos estabelecidos pela especificação técnica do projetista do forno SRT V e pelo datasheet da ENGEMASA – Engenharia e

Materiais Ltda para o material 35Cr45NiNb, assim como LRT. Adicionalmente, a variação significativa nos valores de AL pode estar associada à presença da solda de união no material.

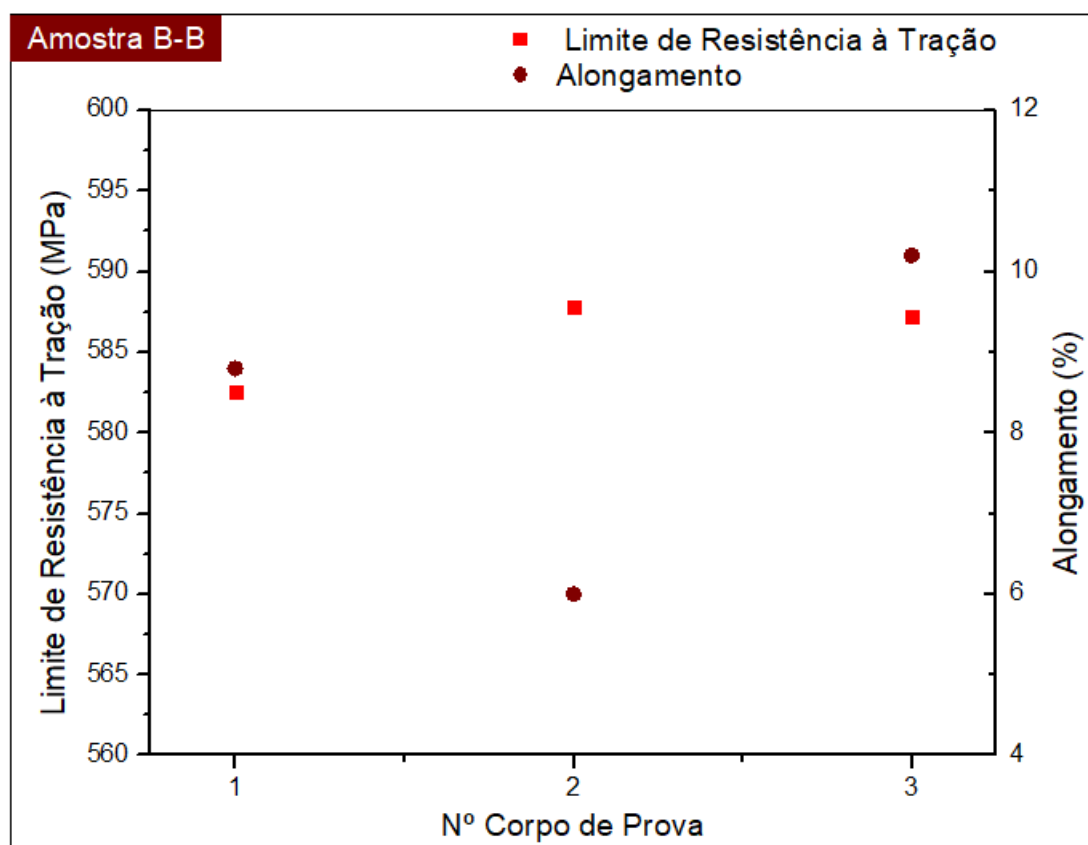


Figura 4.41 – Propriedades de limite de resistência e alongamento em tração a temperatura ambiente dos corpos de prova da amostra B-B.

Na Figura 4.42 são mostrados os dados de limite de resistência e alongamento em tração a temperatura ambiente dos corpos de prova da amostra B-C. O LRT e o AL variaram de 430 a 490 MPa e 1 a 4%, respectivamente. A redução dessas propriedades foi similar à da amostra C em relação à B. Os três corpos de prova testados romperam no MB ou na região da ZTA do segmento carburizado. Conforme foi evidenciado pelas micrografias MEV, essas duas regiões contêm carbonetos grosseiros e fases deletérias precipitadas, que atuam como pontos concentradores de tensão, e com isso, podem ter sido responsáveis pelo início da falha durante o ensaio. Adicionalmente, a variação

substancial nos valores de LRT e AL pode estar associada ao fenômeno de carburização não ocorrer de maneira uniforme no material.

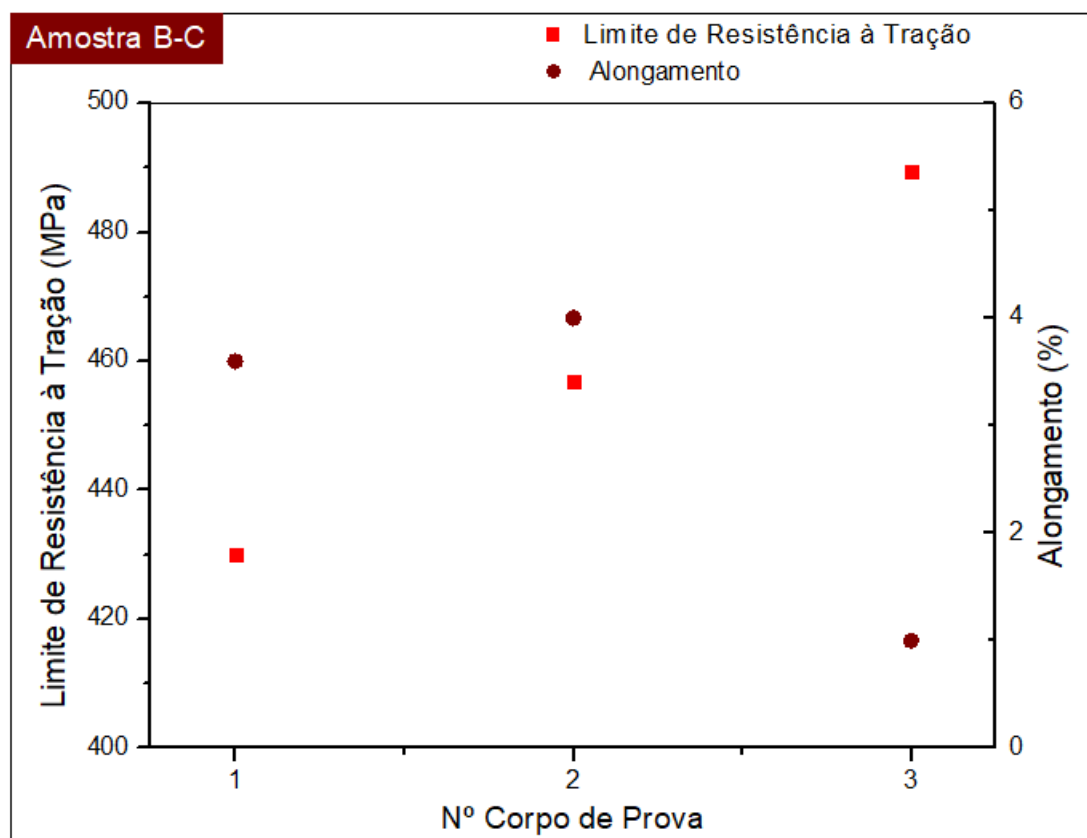


Figura 4.42 – Propriedades de limite de resistência e alongamento em tração a temperatura ambiente dos corpos de prova da amostra B-C.

A Figura 4.43 apresenta os dados de limite de resistência e alongamento em tração a temperatura ambiente dos corpos de prova da amostra C-C. Os valores de LRT e AL que variaram de 390 a 458 MPa e 0,4 a 0,6%, respectivamente, apontam uma redução significativa de propriedades. As micrografias obtidas por MEV mostraram que há heterogeneidade na microestrutura das regiões do MB e da ZTA, ou seja, a morfologia, tamanho e composição das fases variam de acordo com as regiões analisadas (superfície interna, região central e superfície externa), e foi justamente no MB que ocorreu a falha dos corpos de prova testados. Desse modo, os precipitados grosseiros e a presença de fases deletérias, que são pontos concentradores de tensão, podem ter sido a origem da falha. Em adição, a variação substancial nos valores

de LRT pode estar relacionada à carburização não ocorrer de forma uniforme no material.

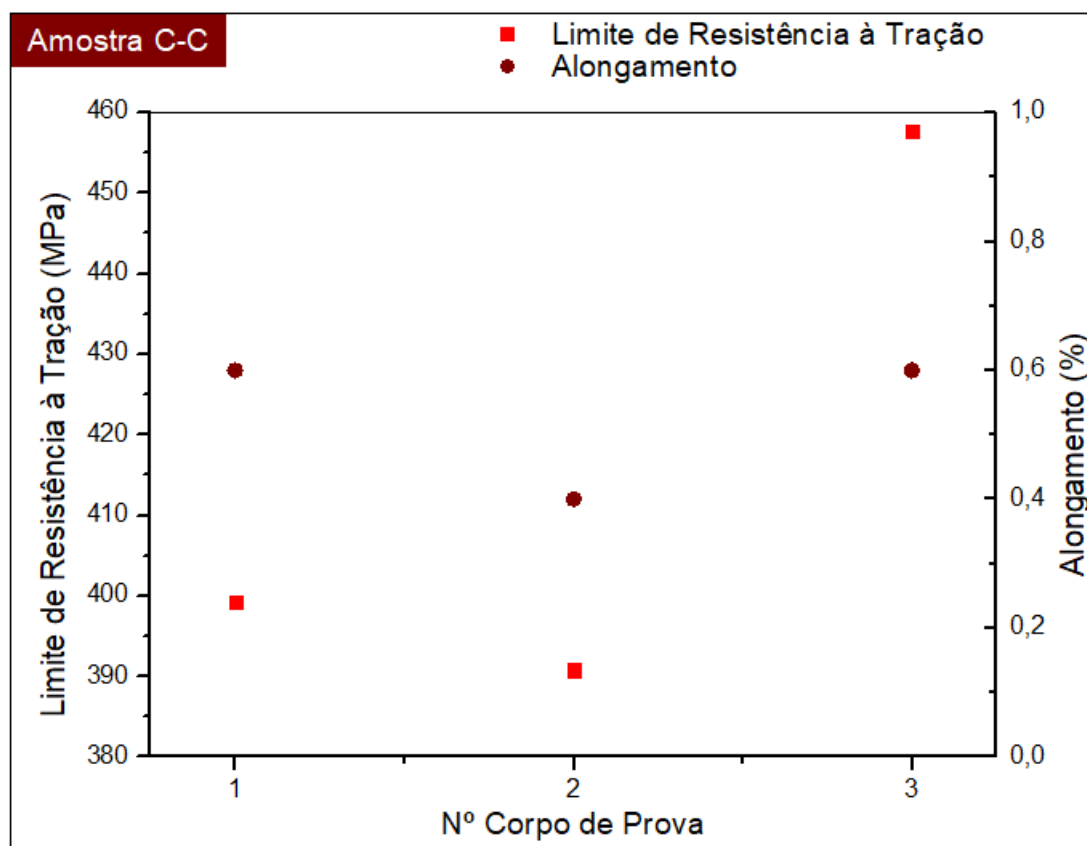


Figura 4.43 – Propriedades de limite de resistência e alongamento em tração a temperatura ambiente dos corpos de prova da amostra C-C.

A Figura 4.44 apresenta os valores médios de limite de resistência e alongamento em tração a temperatura ambiente obtidos para as amostras B, C, B-B, B-C e C-C.

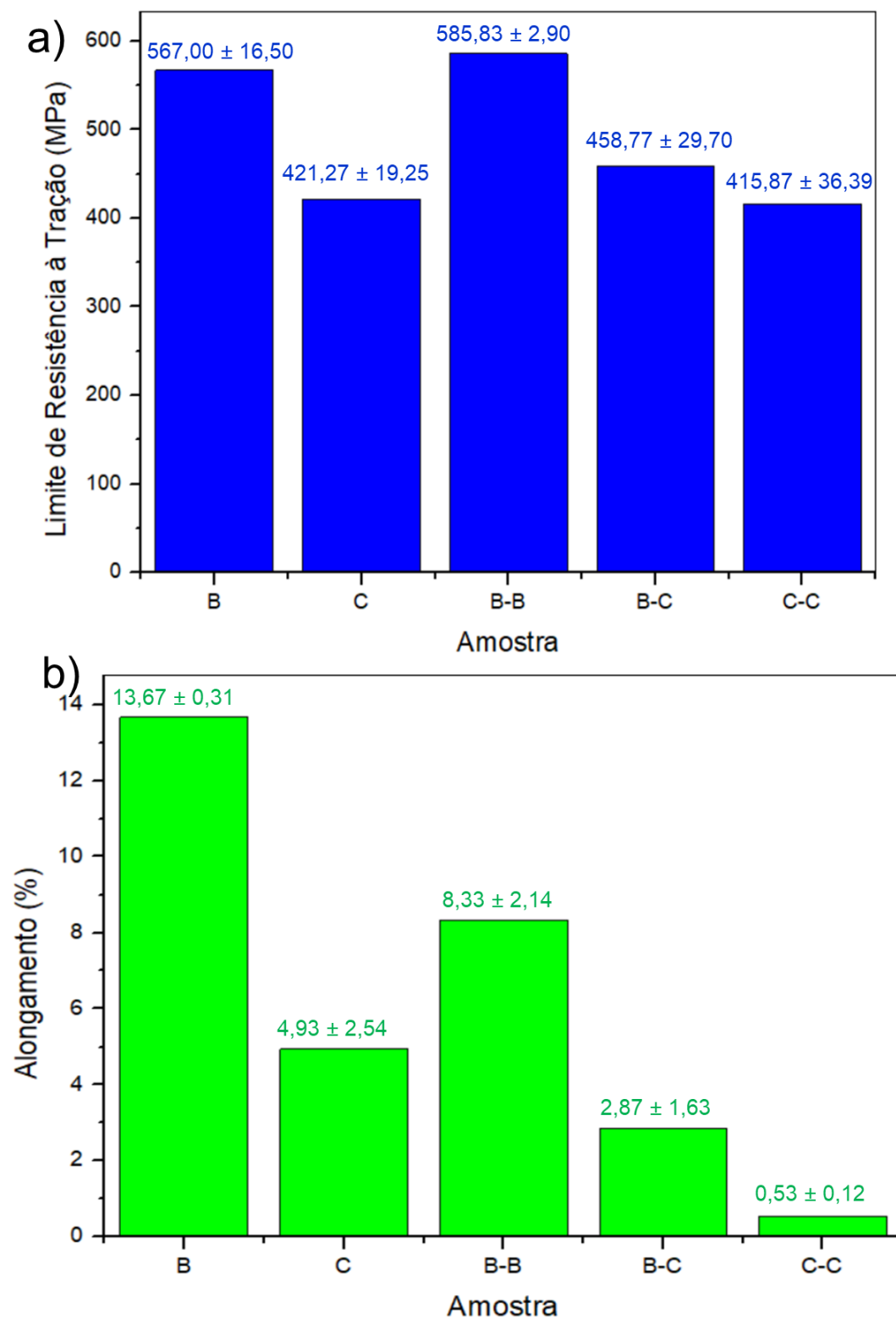


Figura 4.44 – Valores médios de (a) limite de resistência e (b) alongamento em tração a temperatura ambiente das amostras B, C, B-B, B-C e C-C.

A Figura 4.45 mostra os corpos de prova das amostras B e C, sem solda, em (a) e (b), respectivamente, após a realização do ensaio de tração a temperatura ambiente.

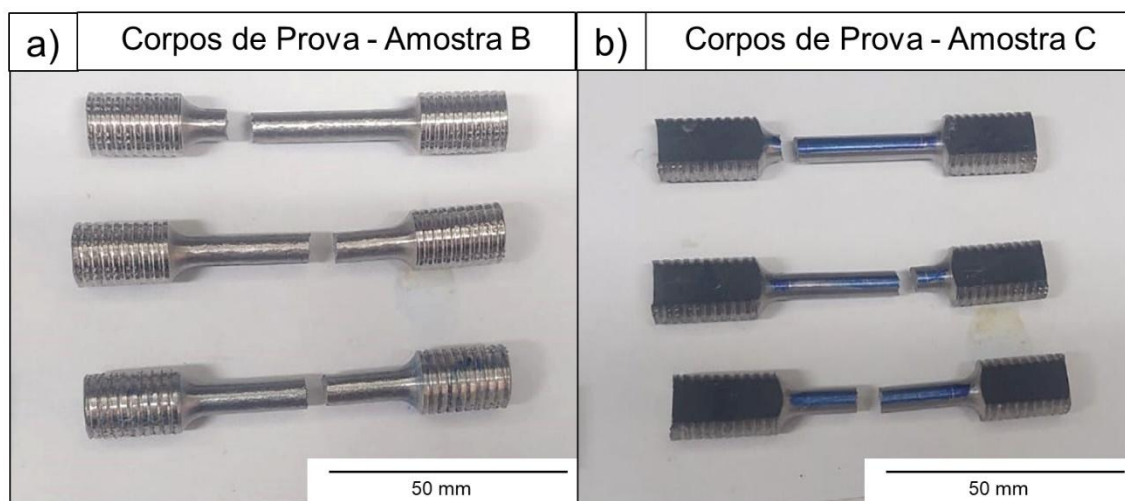


Figura 4.45 – Corpos de prova das amostras sem solda (a) B e (b) C após o ensaio de tração a temperatura ambiente.

A Figura 4.46 apresenta os corpos de prova das amostras soldadas B-B, B-C e C-C após a realização do ensaio de tração a temperatura ambiente. Os corpos de prova da amostra B-B (a) romperam na ZTA, enquanto os corpos de prova das amostras B-C (b) e (c) C-C falharam na região do MB na condição carburizada.

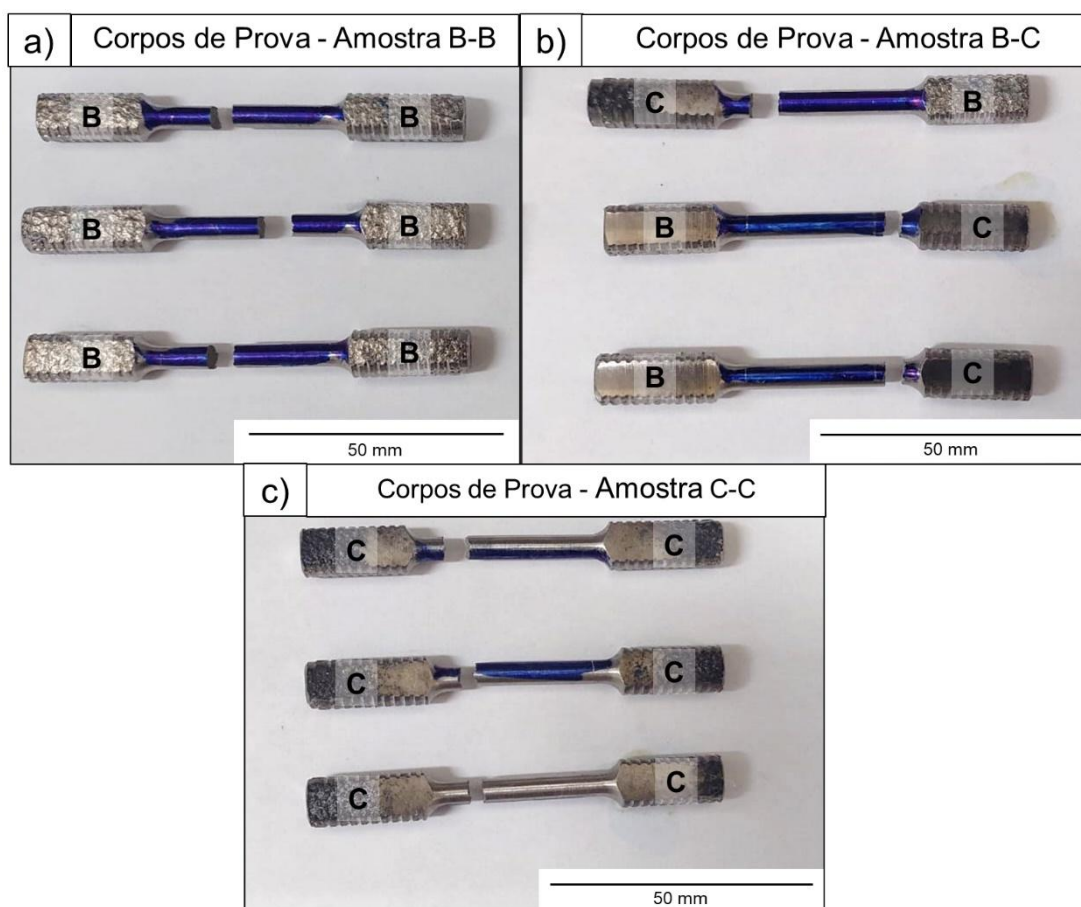


Figura 4.46 – Corpos de prova das amostras soldadas (a) B-B e (b) B-C e (c) C-C após o ensaio de tração a temperatura ambiente.

#### 4.6 Ensaio de Ruptura por Fluência

A Figura 4.47 apresenta os resultados do ensaio de ruptura por fluência a 1100 °C e 16 MPa dos corpos de prova da amostra B. Os valores de tempo de ruptura por fluência (TRF) e AL variaram de 102 a 111 horas e 4 a 12%, respectivamente. O tempo mínimo exigido pela especificação técnica do projetista do forno SRT V para o material 35Cr45NiNb é 100 horas, portanto, todos os resultados obtidos foram satisfatórios.

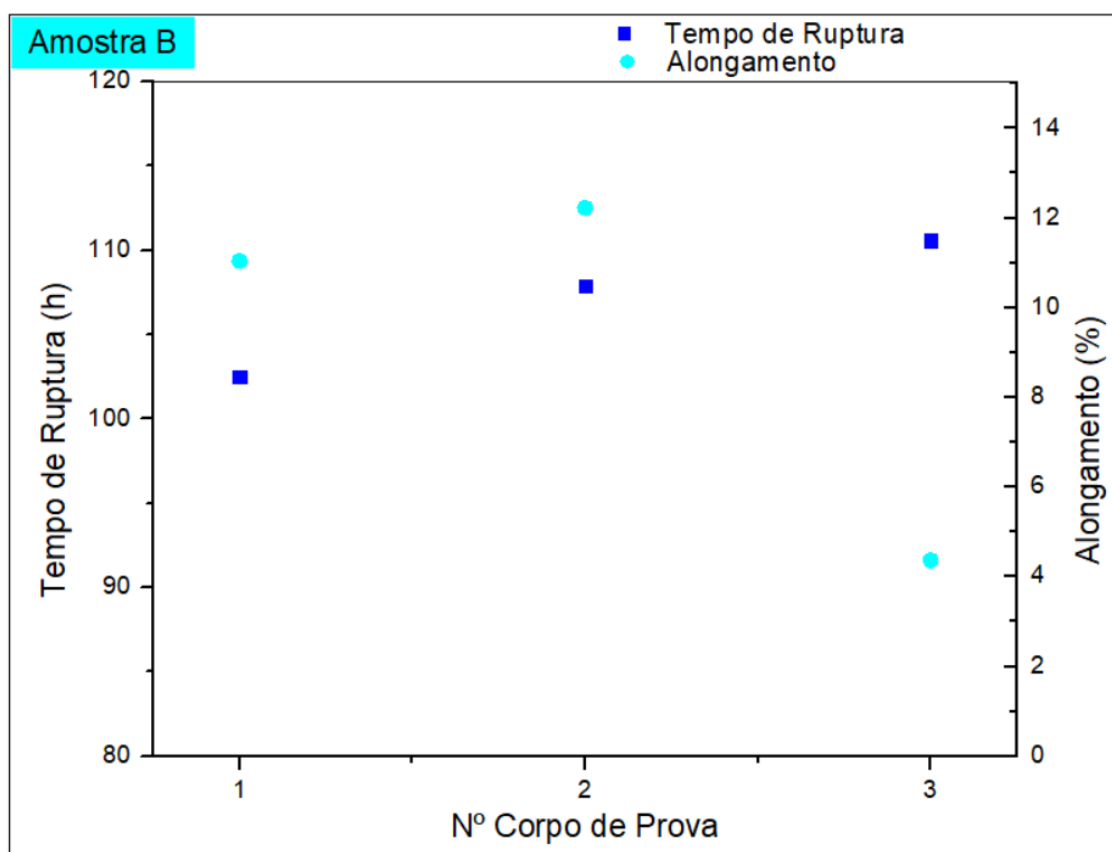


Figura 4.47 – Tempo de ruptura por fluência e alongamento dos corpos de prova da amostra B ensaiados a 1100°C e 16MPa.

A Figura 4.48 apresenta os resultados do ensaio de ruptura por fluência a 1100 °C e 16 MPa dos corpos de prova da amostra C. Os valores de TRF e AL variaram de 47 a 102 horas e 18 a 49%, respectivamente. Apesar de dois corpos de prova terem atingido o tempo mínimo 100 horas estabelecido pela especificação técnica do projetista do forno SRT V para o material 35Cr45NiNb, ambos apresentaram alongamento relativamente alto, enquanto o outro corpo de prova rompeu com 47 horas. A grande variação entre os resultados dos corpos de prova retirados da mesma amostra está relacionada à condição carburizada do material, visto que a carburização não ocorre de forma uniforme.

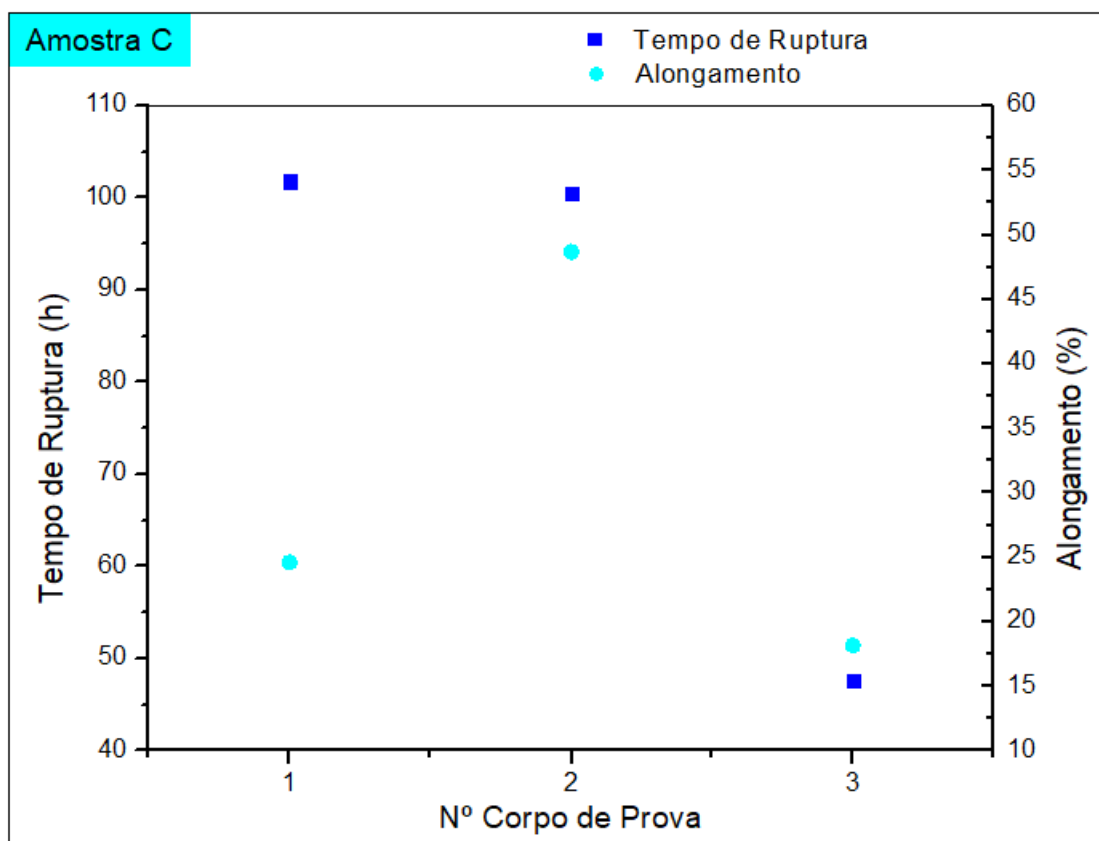


Figura 4.48 – Tempo de ruptura por fluência e alongamento dos corpos de prova da amostra C ensaiados a 1100°C e 16MPa.

Na Figura 4.49 são mostrados os resultados do ensaio de ruptura por fluência a 1100 °C e 16 MPa dos corpos de prova da amostra B-B. Os valores de TRF e AL variaram de 55 a 75 horas e 0,7 a 5%, respectivamente. Apesar da amostra possuir apenas segmentos na condição bruta de fundição, a presença da solda diminuiu significativamente o tempo para ocorrência da falha por fluência.

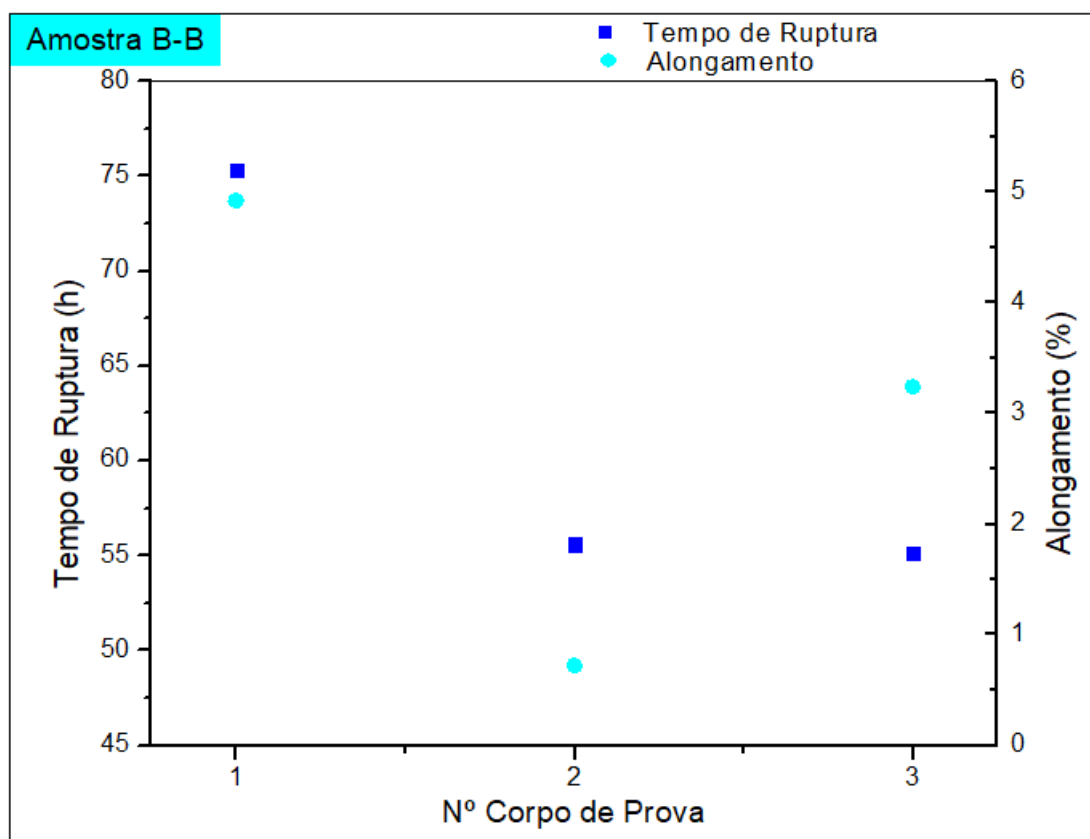


Figura 4.49 – Tempo de ruptura por fluência e alongamento dos corpos de prova da amostra B-B ensaiados a 1100°C e 16MPa.

A Figura 4.50 mostra os resultados do ensaio de ruptura por fluência a 1100 °C e 16 MPa dos corpos de prova da amostra B-C. Os valores de TRF e AL variaram de 13 a 55 horas e 2 a 3%, respectivamente. Assim como ocorreu no caso da amostra B-B, a presença da solda nos corpos de prova diminuiu significativamente o tempo de falha por fluência.

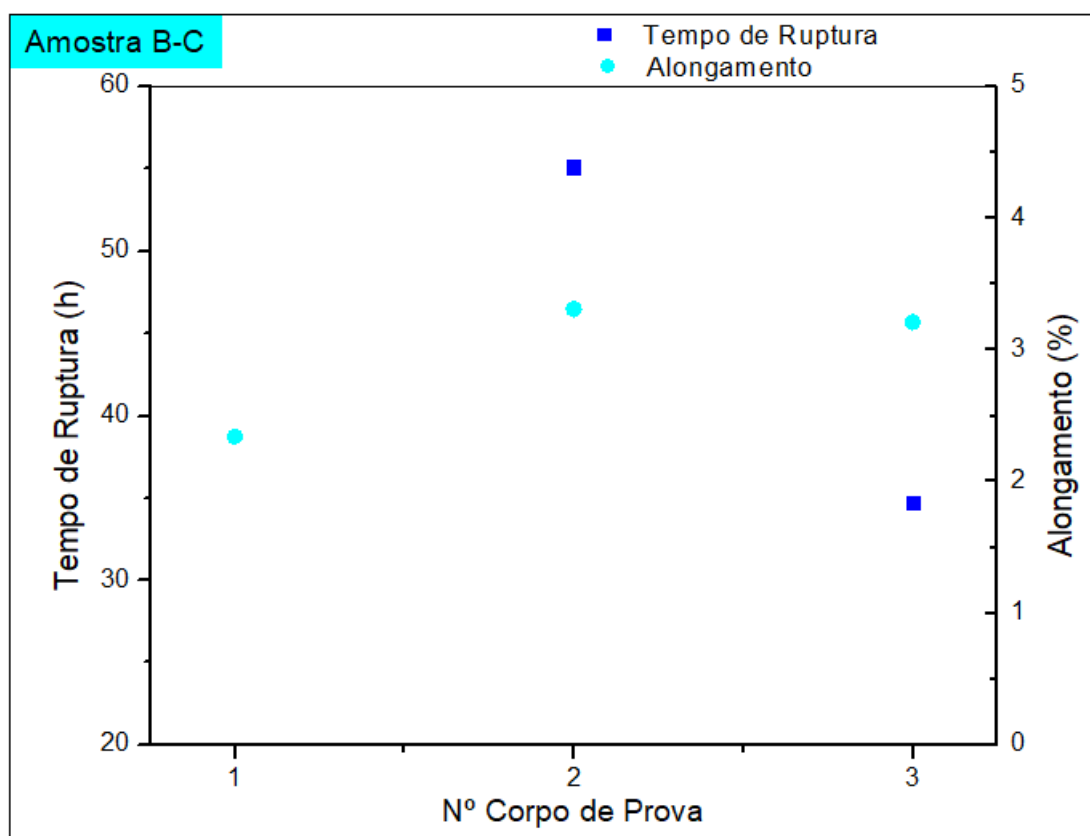


Figura 4.50 – Tempo de ruptura por fluência e alongamento dos corpos de prova da amostra B-C ensaiados a 1100°C e 16MPa.

A Figura 4.51 apresenta os resultados do ensaio de ruptura por fluência a 1100 °C e 16 MPa dos corpos de prova da amostra C-C. Os valores de TRF e AL variaram de 21 a 25 horas e 3 a 5%, respectivamente. Nesse caso, além da presença da solda, a condição carburizada do MB dos segmentos soldados foi responsável pelos corpos de prova apresentarem 25%, aproximadamente, do tempo de ruptura exigido pelo projetista do forno SRT V.

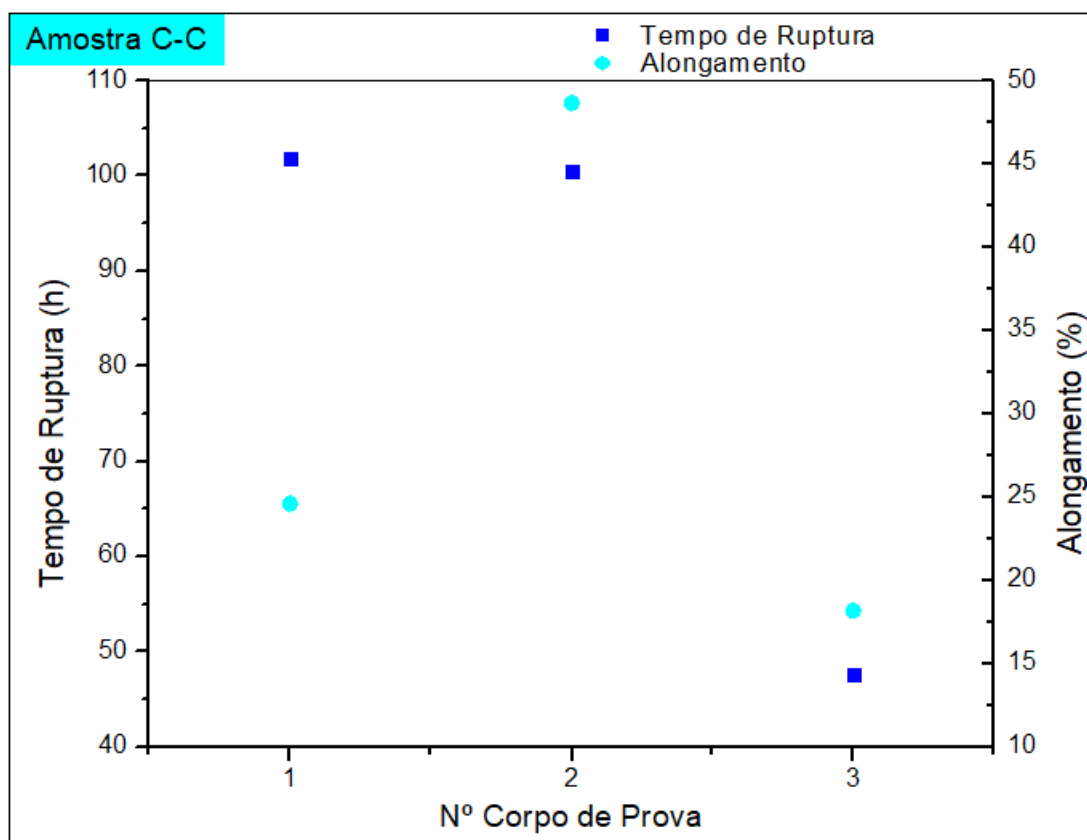


Figura 4.51 – Tempo de ruptura por fluência e alongamento dos corpos de prova da amostra C-C ensaiados a 1100°C e 16MPa.

A Figura 4.52 mostra os valores médios de tempo de ruptura por fluência e alongamento a 1100 °C e 16 MPa obtidos para as amostras B, C, B-B, B-C e C-C. A junta soldada B-B, apesar de ser constituída por materiais novos, apresentou tempo de ruptura inferior ao da amostra na condição carburizada C. Esse comportamento pode estar associado à presença de precipitados relativamente grosseiros no MB e, sobretudo, na ZTA, que atuam como pontos concentradores de tensão e potencializam a formação de vazios de fluência. No caso das amostras B-C e C-C, o tempo de ruptura médio diminuiu progressivamente em relação à B-B conforme segmentos na condição carburizada foram empregados nas juntas soldadas.

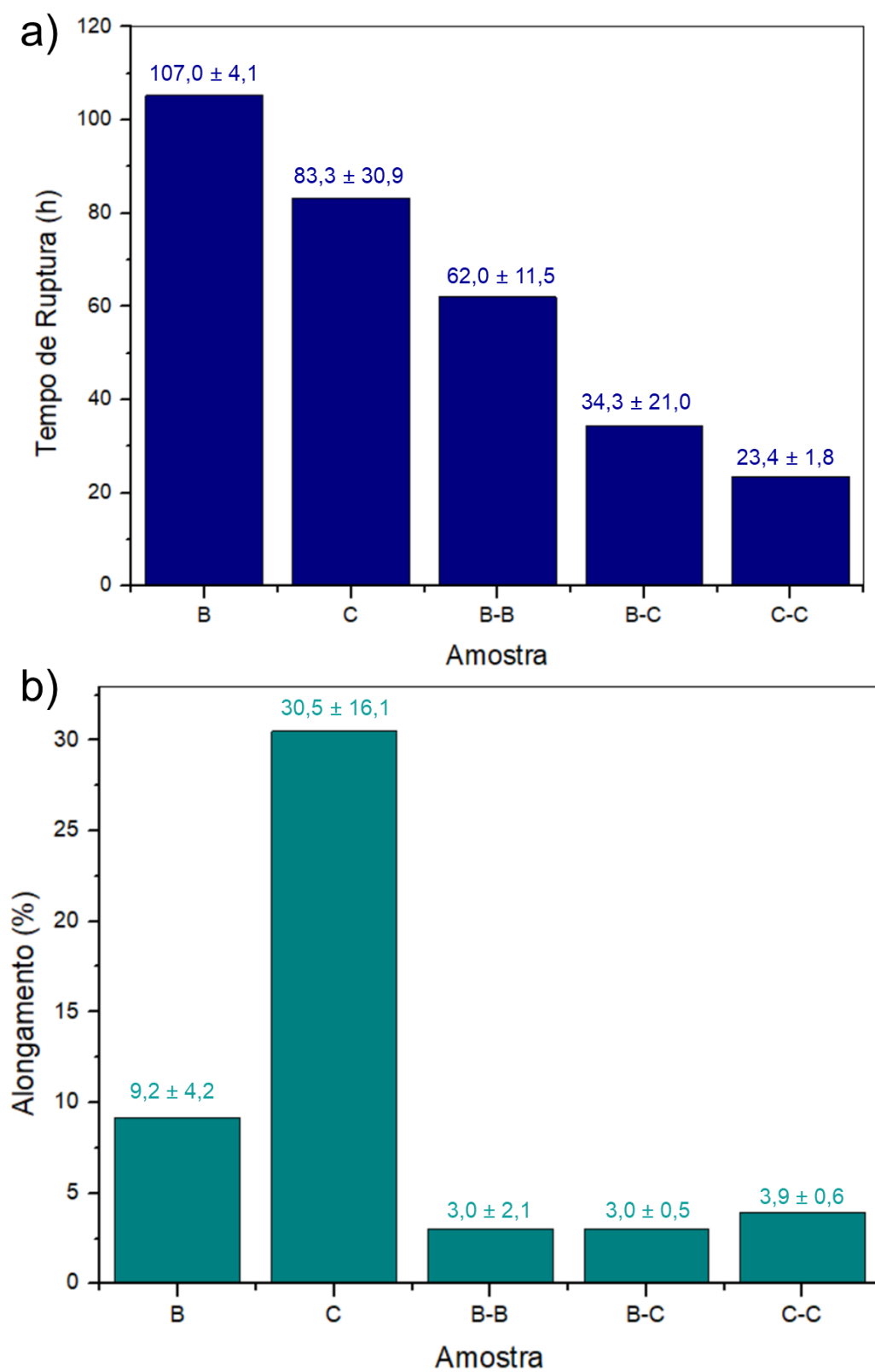


Figura 4.52 - Valores médios de (a) tempo de ruptura por fluência e (b) alongamento das amostras B, C, B-B, B-C e C-C obtidos no ensaio realizado a 1100°C e 16MPa.

A Figura 4.53 mostra os corpos de prova das amostras B e C, sem solda, em (a) e (b), respectivamente, após a realização do ensaio de ruptura por fluência a 1100 °C e 16 MPa.

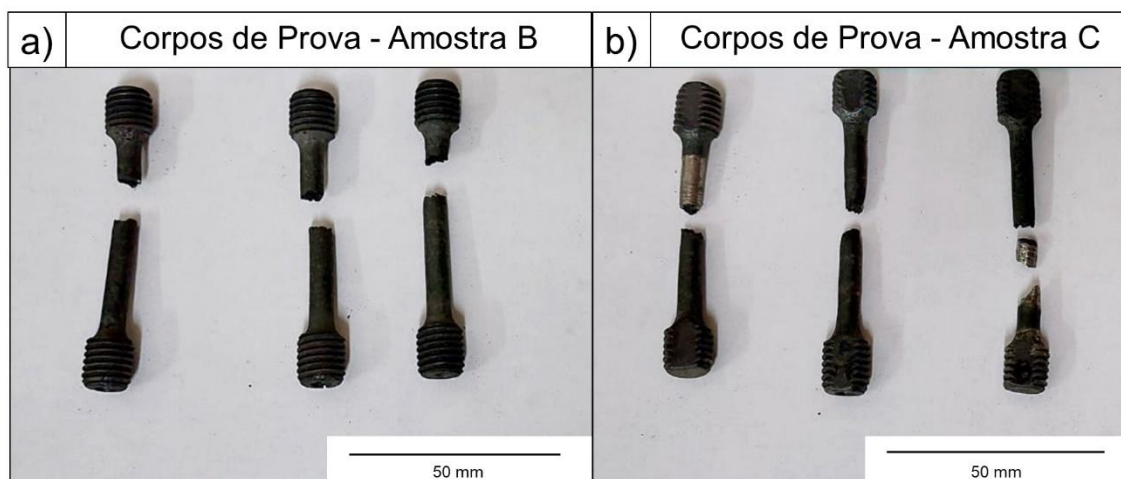


Figura 4.53 – Corpos de prova das amostras sem solda (a) B e (b) C após o ensaio de ruptura por fluência a 1100 °C e 16 MPa.

Na Figura 4.54 são apresentados os corpos de prova das amostras soldadas B-B, B-C e C-C em (a), (b) e (c), respectivamente, após a realização do ensaio de ruptura por fluência a 1100 °C e 16 MPa.

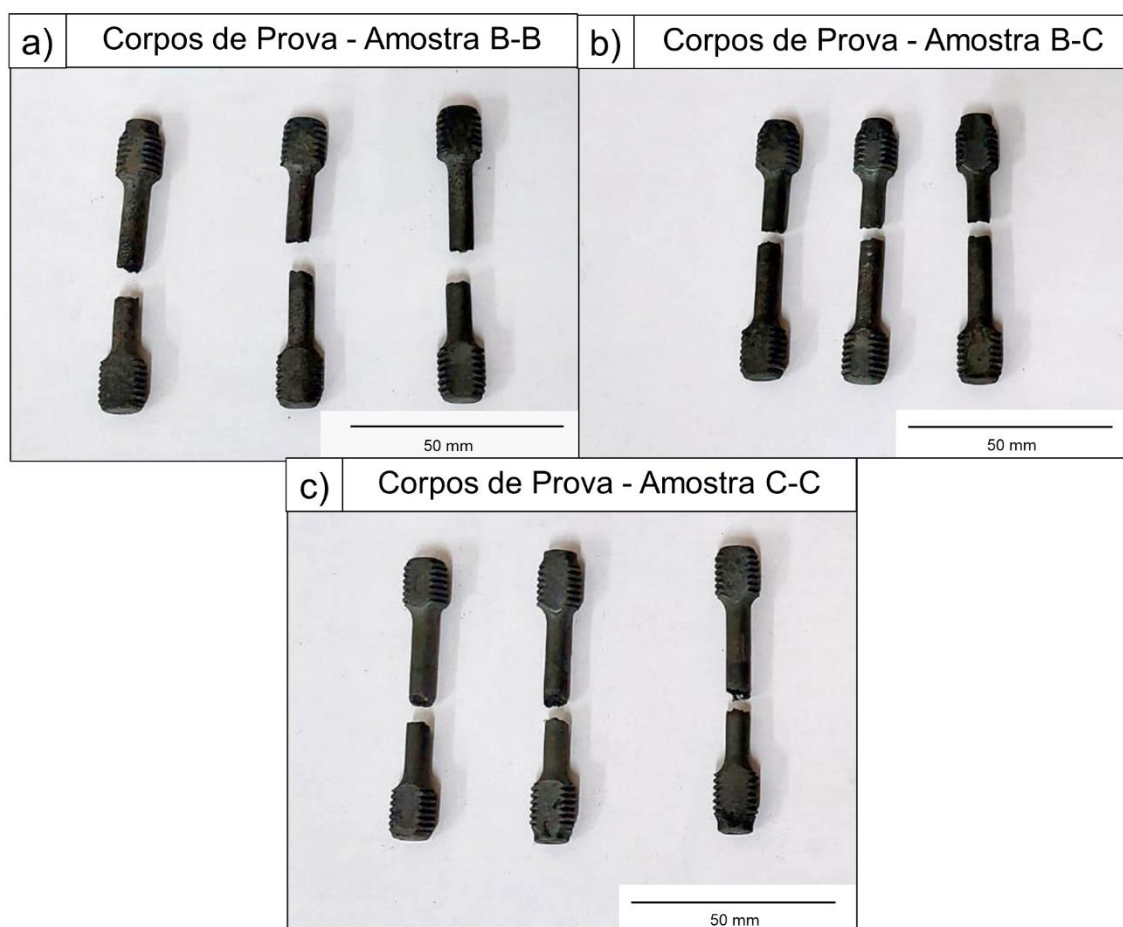


Figura 4.54 - Corpos de prova das amostras soldadas (a) B-B, (b) B-C e (c) C-C após o ensaio de ruptura por fluência a 1100 °C e 16 MPa.

## 4.7 Fractografia

### 4.7.1 Ensaio de Ruptura por Fluência

As superfícies dos corpos de prova ensaiados a 1100 °C e 16 MPa até a fratura são mostradas na Figura 4.55. No canto inferior esquerdo de cada micrografia são indicados os valores médios de tempo de ruptura por fluência (TRF) e alongamento (AL). Com exceção do corpo de prova B, as superfícies de fratura das amostras C, B-B, B-C e C-C revelam comportamentos distintos nas regiões interna, central e externa dos corpos de prova.

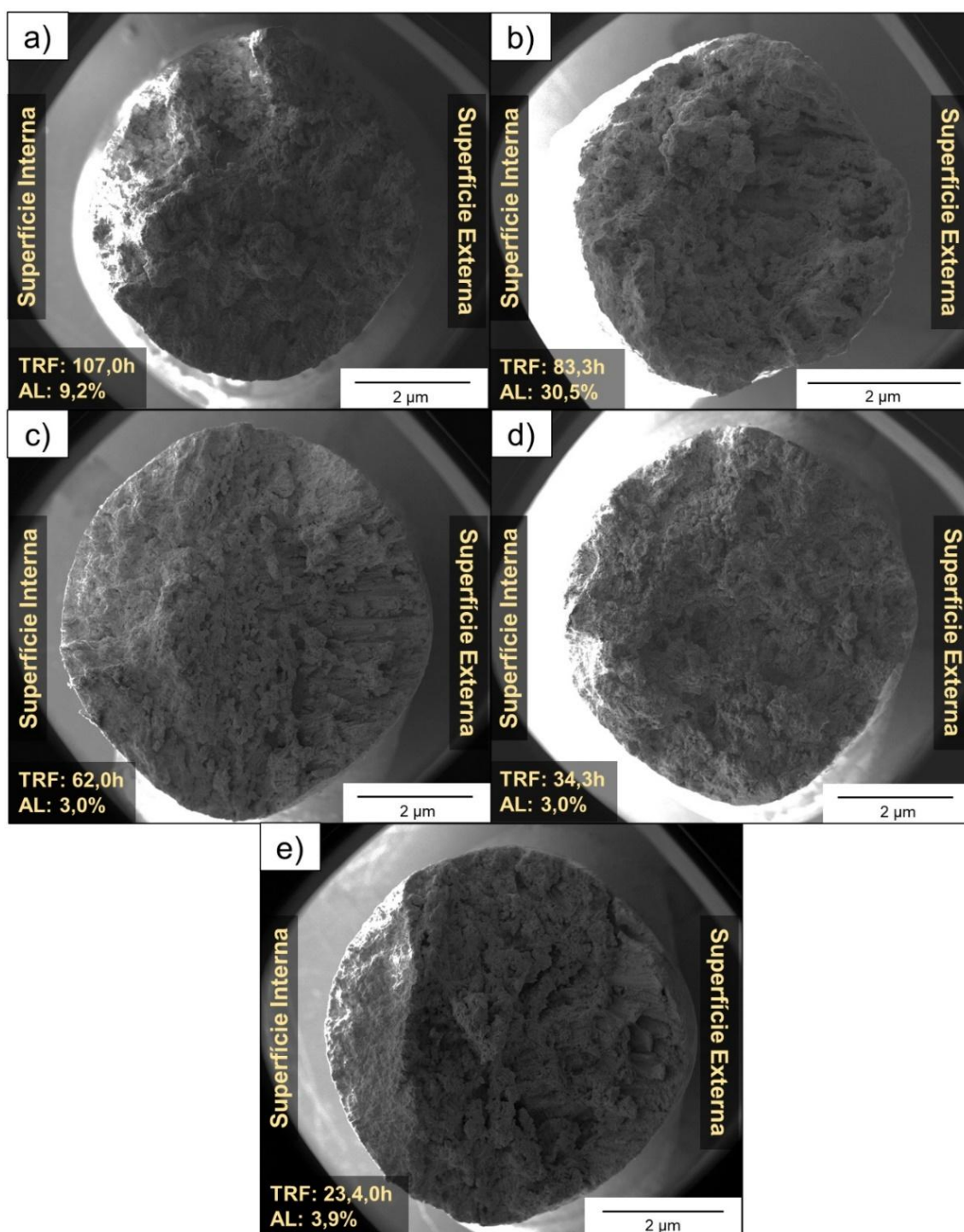


Figura 4.55 – MEV das superfícies de fratura dos corpos de prova ensaiados a 1100°C e 16 MPa das amostras (a) B, (b) C, (c) B-B, (d) B-C e (e) C-C.

As micrografias da superfície de fratura do corpo de prova da amostra B, apresentadas na Figura 4.56, indicam uma falha mista, caracterizada por elementos tanto dúcteis como frágeis. Em (a) são observados *dimples*

(microvazios), que são indicativos de fratura dúctil, enquanto em (b) são identificadas estruturas facetadas, associadas à fratura frágil. A presença de *dimples* em quantidade relativamente baixa na superfície de fratura reflete o baixo alongamento da amostra, em torno de 9%. Além disso, vazios relativamente maiores, formados pelo destacamento de precipitados da matriz, são evidentes, conforme é indicado em (b).

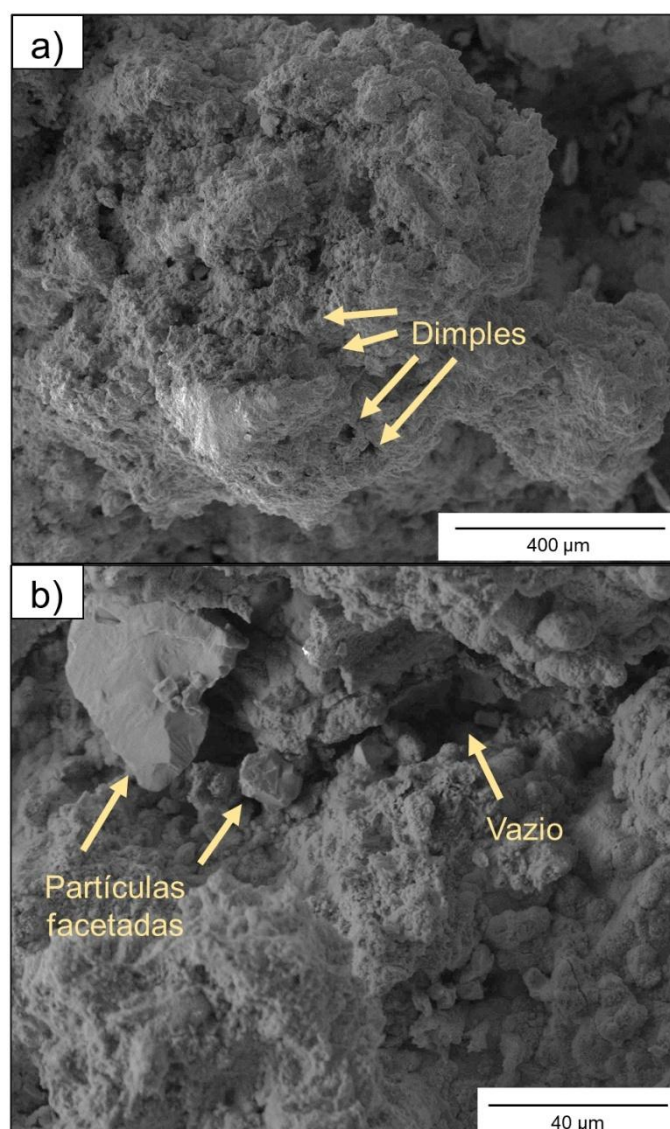


Figura 4.56 - MEV da superfície de fratura do corpo de prova da amostra B, ensaiado a 1100°C e 16 MPa até a fratura, contendo (a) *dimples* (microvazios) e (b) partículas facetadas, caracterizando uma falha mista.

As micrografias da superfície de fratura do corpo de prova da amostra C são apresentadas na Figura 4.57. Tanto nas regiões interna, central e externa são observados grandes vazios formados pelo destacamento de precipitados das estruturas dendríticas. Em adição, é possível visualizar as dendritas orientadas no sentido da solidificação, caracterizando os grãos colunares que cresceram a partir da superfície externa.

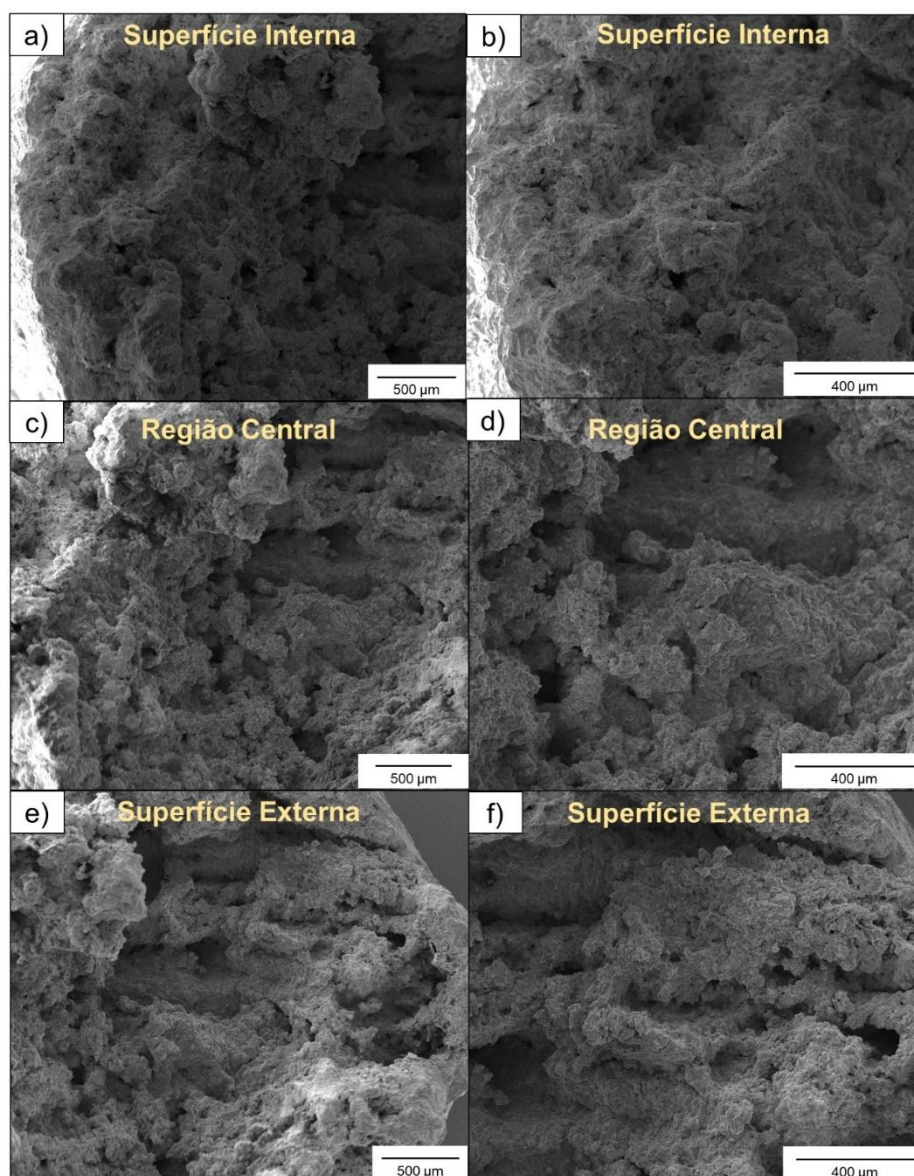


Figura 4.57 – MEV da superfície de fratura do corpo de prova da amostra C, ensaiado a 1100°C e 16 MPa até a fratura. Superfície interna (a) com menor e (b) maior magnificação. Região central (c) com menor e (d) maior magnificação. Superfície externa (e) com menor e (f) maior magnificação.

O corpo de prova C exibiu características de falha mista, com elementos de fratura dúctil e frágil. O comportamento dúctil é evidenciado pelos *dimples* presentes na região central, conforme mostrado na Figura 4.58. A elevada concentração de microvazios corrobora o alongamento médio significativo, aproximadamente 30%, apresentado pela amostra C.

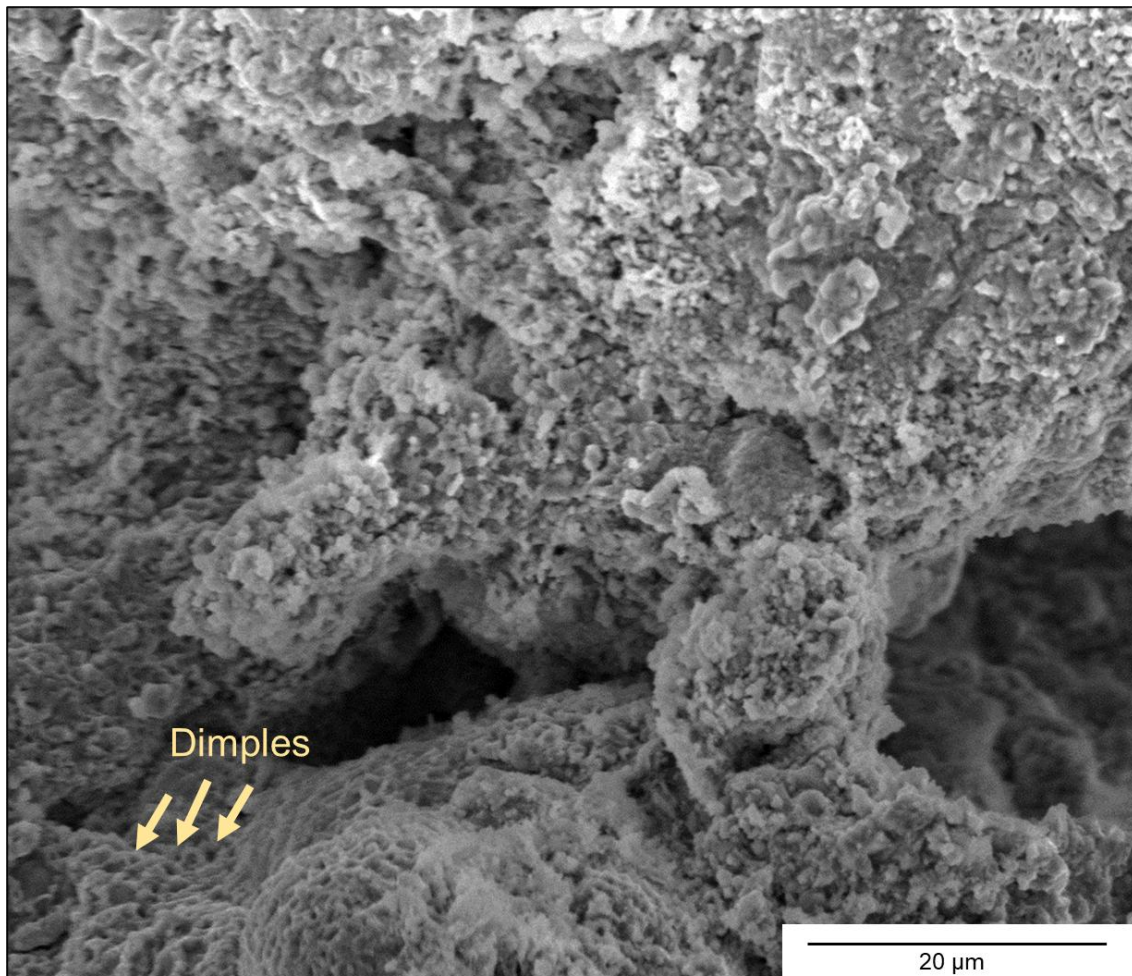


Figura 4.58 – MEV da região central da superfície de fratura do corpo de prova da amostra C, ensaiado a 1100°C e 16 MPa até a fratura, com elevada concentração de microvazios.

Os indicativos de fratura frágil do corpo de prova C é revelado pela presença de partículas facetadas indicadas na micrografia da superfície externa da Figura 4.59 (a), que são acompanhadas de *dimples* na matriz, conforme mostra a micrografia com maior magnificação na Figura 4.59 (b).

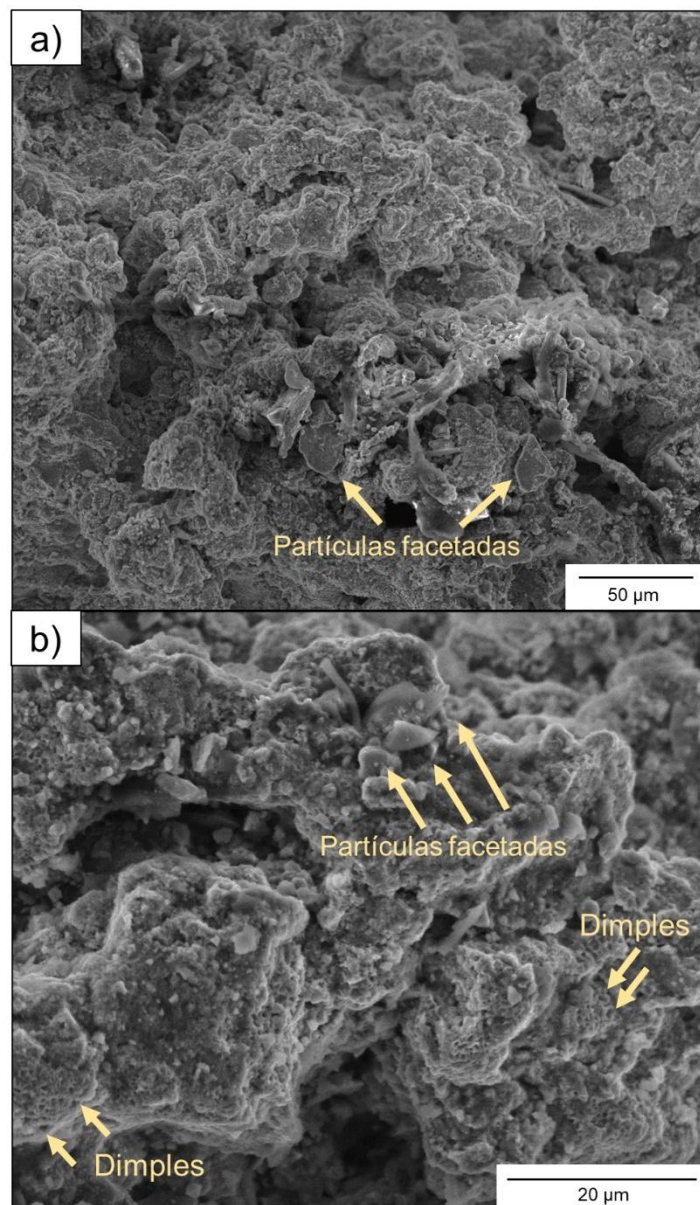


Figura 4.59 – MEV da superfície de fratura do corpo de prova da amostra C, ensaiado a 1100°C e 16 MPa até a fratura. Superfície externa contendo partículas facetadas acompanhadas de *dimples* na matriz com (a) menor e (b) maior magnificação.

A superfície interna do corpo de prova C, mostrada na Figura 4.60, apresentou comportamento predominantemente frágil, caracterizado pela presença de várias partículas facetadas e em quantidade substancialmente maior do que as demais regiões analisadas. A fragilidade dessa região está associada à carburização, uma vez que a microestrutura na condição

carburizada possui quantidade significativa de carbonetos precipitados e com morfologia de blocos.

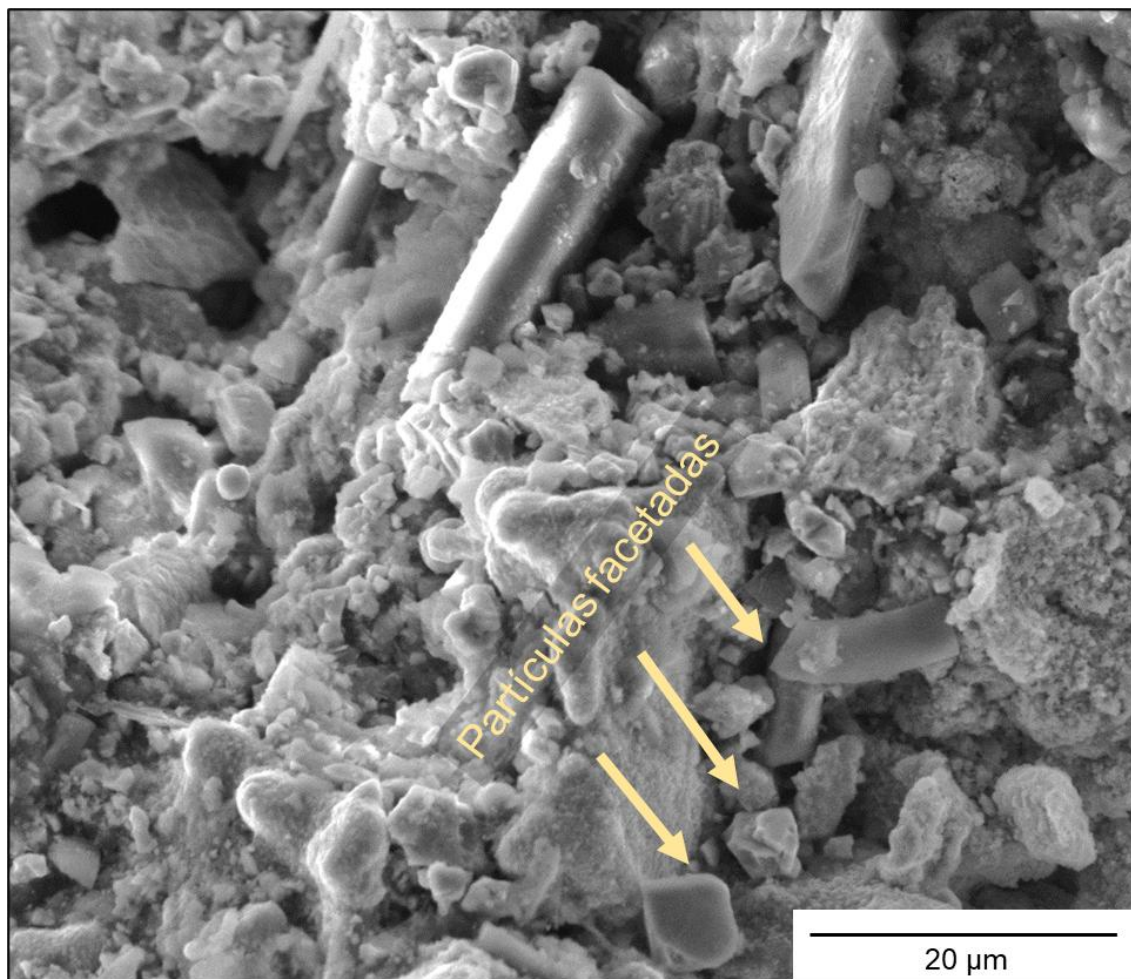


Figura 4.60 – MEV da superfície de fratura do corpo de prova da amostra C, ensaiado a 1100°C e 16 MPa até a fratura. Superfície interna na condição carburizada contendo elevada quantidade de partículas facetadas.

As micrografias da superfície de fratura do corpo de prova da amostra B-B com diferentes magnificações são apresentadas na Figura 4.61. As imagens mostram grandes vazios nas dendritas deixados pelo destacamento de precipitados. Na superfície externa, pode ser observada a morfologia e orientação das dendritas devido à presença de grãos colunares.

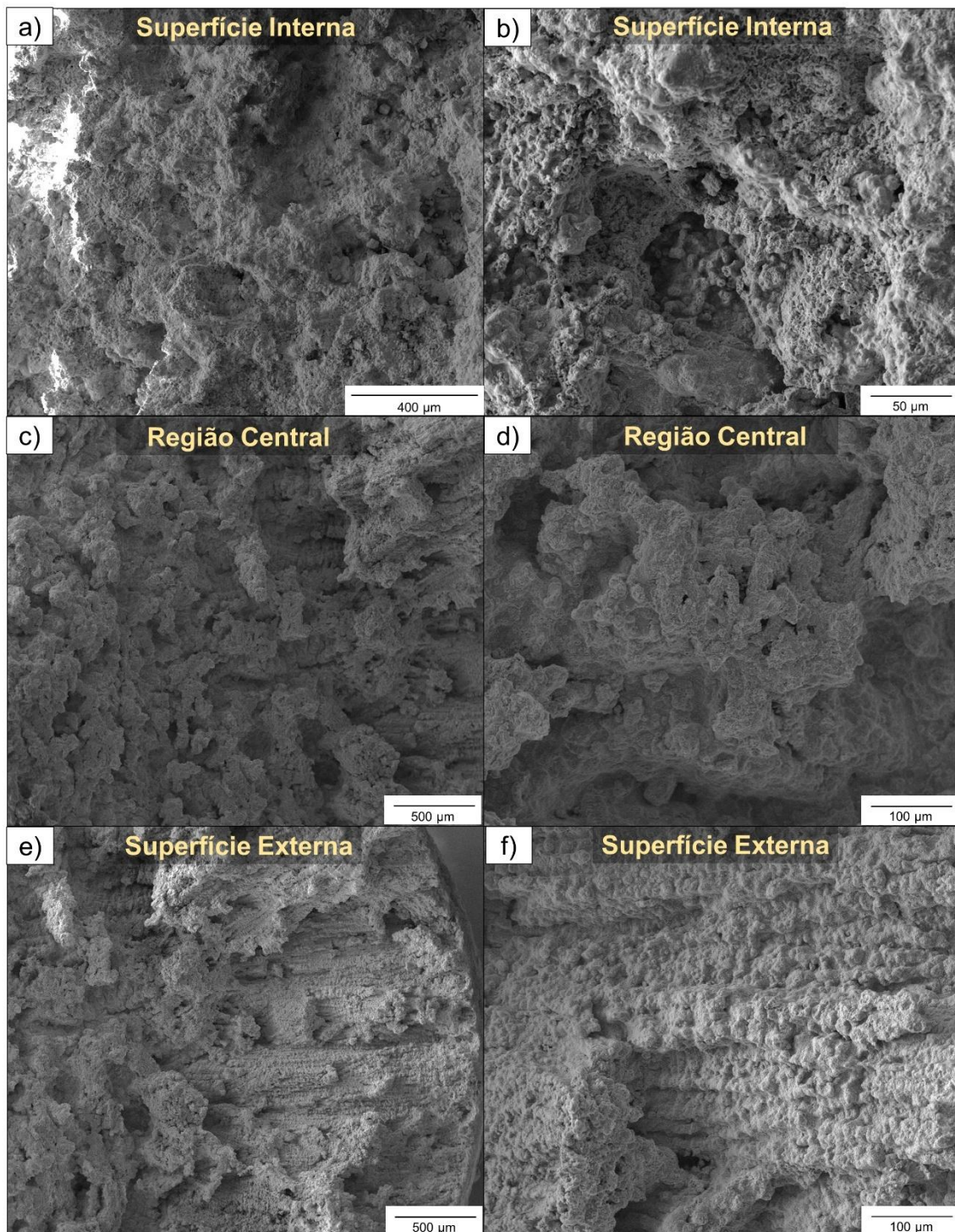


Figura 4.61 – MEV da superfície de fratura do corpo de prova da amostra B-B, ensaiado a 1100°C e 16 MPa até a fratura. Superfície interna (a) com menor e (b) maior magnificação. Região central (c) com menor e (d) maior magnificação. Superfície externa (e) com menor e (f) maior magnificação.

Na região central do corpo de prova B-B, apresentado na Figura 4.62, é observado um modo misto de fratura. A maior parte da micrografia revela aspecto de fratura frágil, com a presença de estruturas bem facetadas e poucos *dimples*, indicando que houve pouca deformação plástica antes da fratura, validando o alongamento médio relativamente baixo da amostra, em torno de 3%.

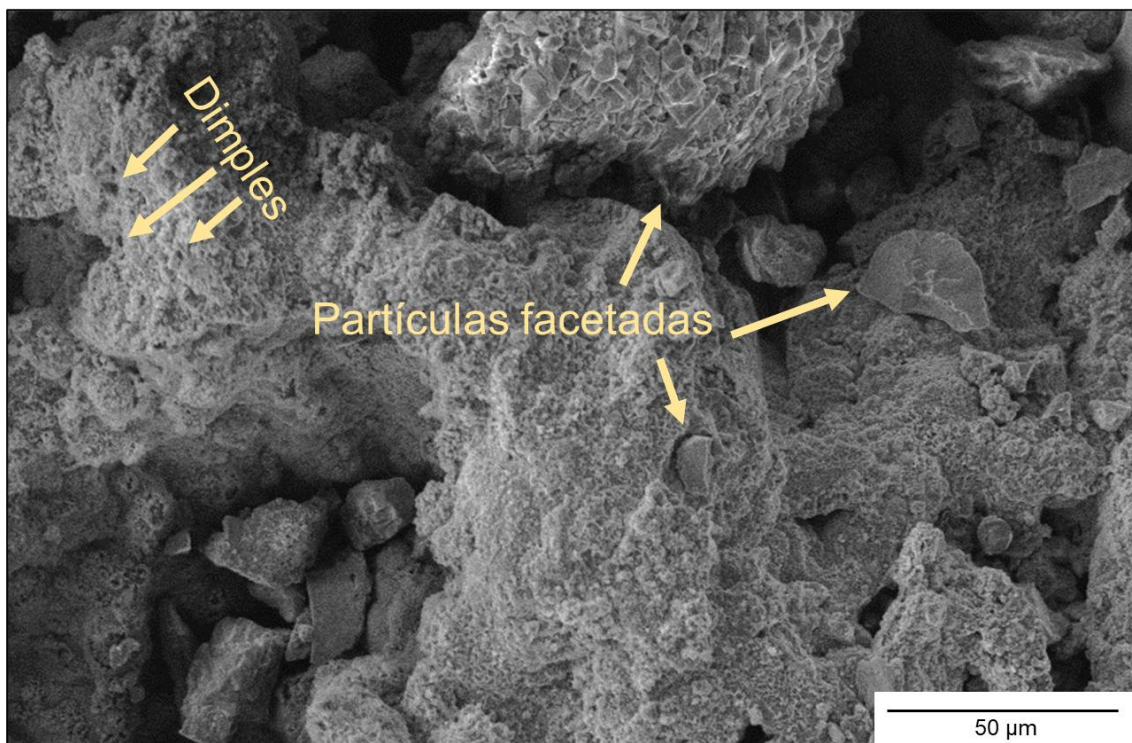


Figura 4.62 – MEV da região central da superfície de fratura do corpo de prova da amostra B-B, ensaiado a 1100°C e 16 MPa até a fratura, indicando a presença de partículas facetadas e poucos *dimples*.

Na superfície interna do corpo de prova B-B foi identificada uma trinca e vários *dimples* na matriz dendrítica, conforme é indicado na Figura 4.63 (a). A Figura 4.63 (b) apresenta a área ao redor da trinca com menor magnificação, revelando estruturas facetadas, típicas de fratura frágil.

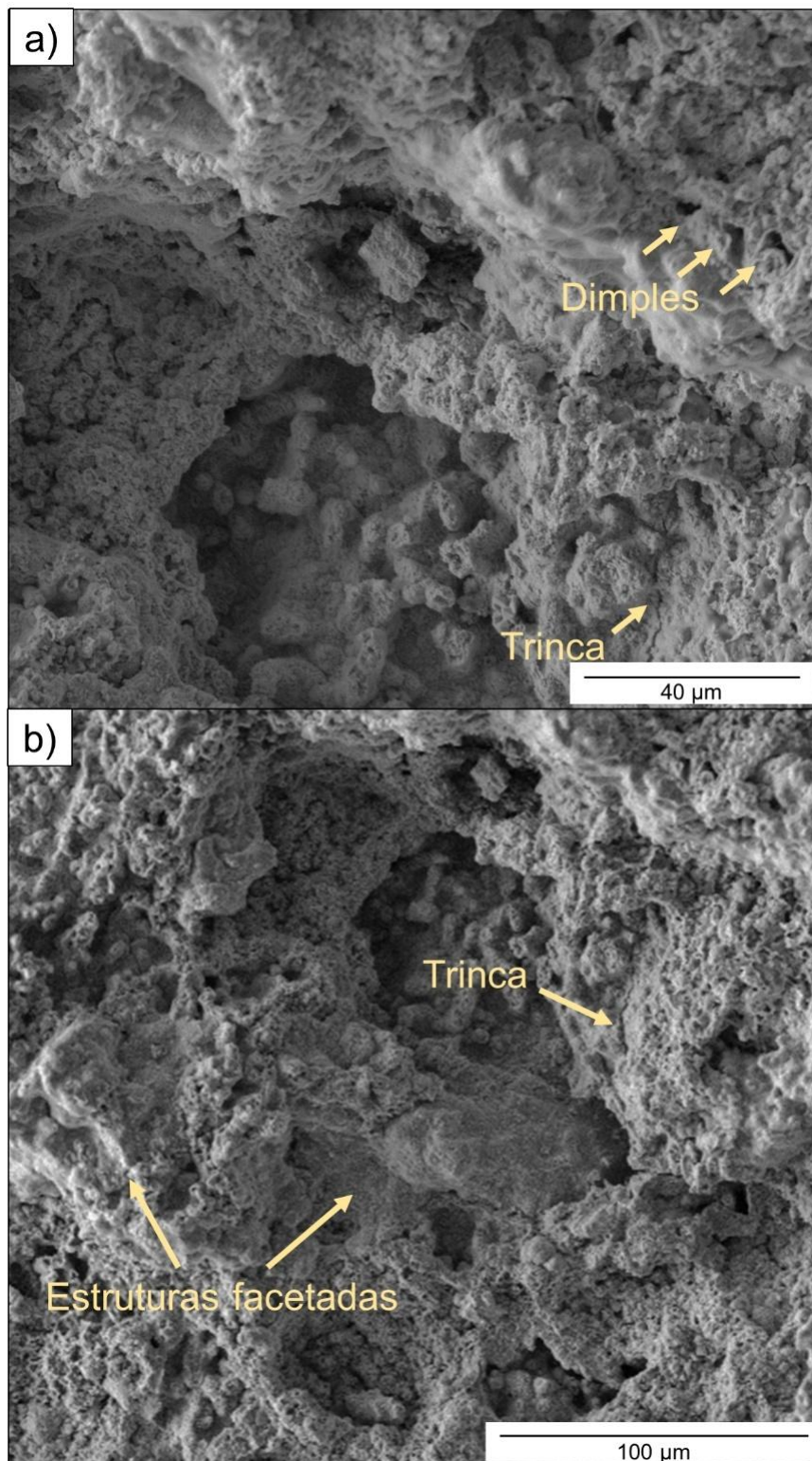


Figura 4.63 – MEV da superfície de fratura do corpo de prova da amostra B-B, ensaiado a 1100°C e 16 MPa até a fratura. Superfície interna contendo uma trinca e vários microvazios na matriz com (a) maior e (b) menor magnificação, indicando estruturas facetadas entre as áreas contendo *dimples*.

A superfície externa do corpo de prova B-B é apresentada com menor e maior magnificação na Figura 4.64 (a) e (b), respectivamente. As micrografias evidenciam a morfologia das dendritas orientadas preferencialmente na direção da solidificação, caracterizando os grãos colunares e a presença de *dimples*, típicos de falha dúctil.

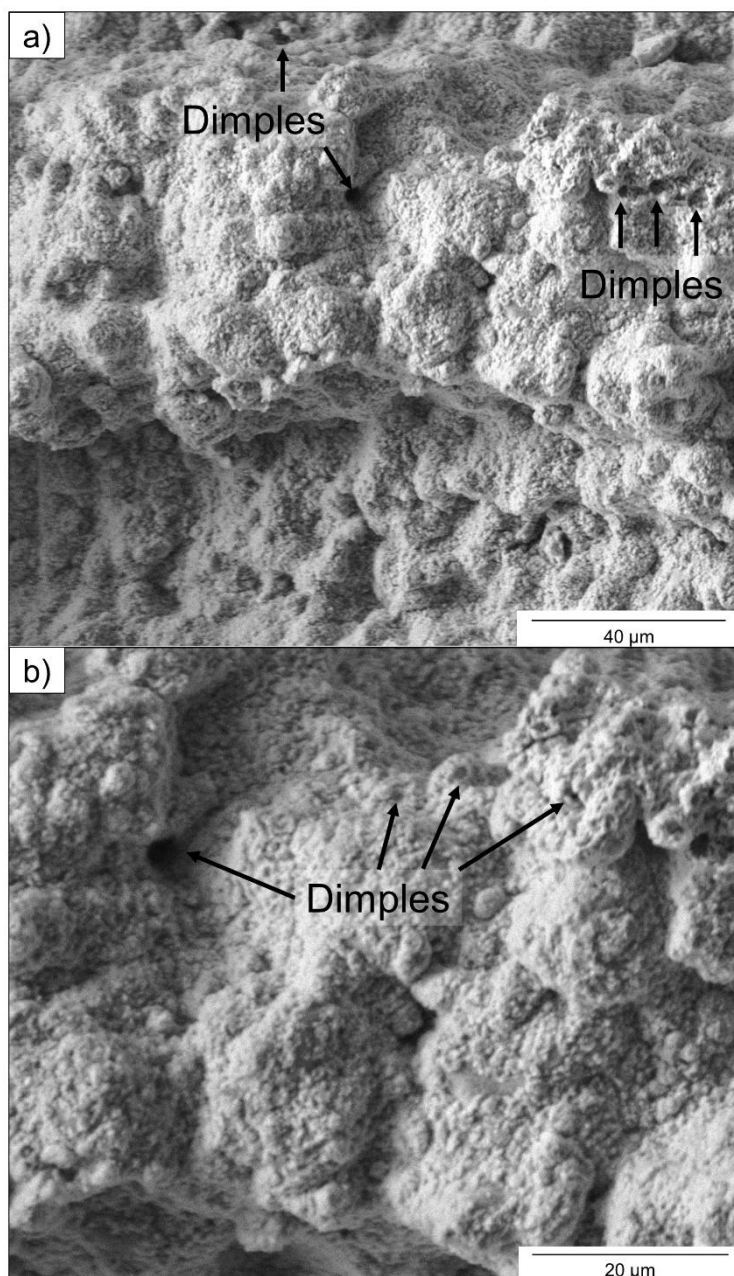


Figura 4.64 – MEV da superfície de fratura do corpo de prova da amostra B-B, ensaiado a 1100°C e 16 MPa até a fratura. Superfície externa contendo dendritas orientadas preferencialmente e *dimples* com (a) menor e (b) maior magnificação.

A Figura 4.65 apresenta as micrografias da superfície de fratura do corpo de prova da amostra B-C. As imagens mostram grandes vazios nas dendritas deixados pelo destacamento de precipitados nas regiões interna, central e externa.

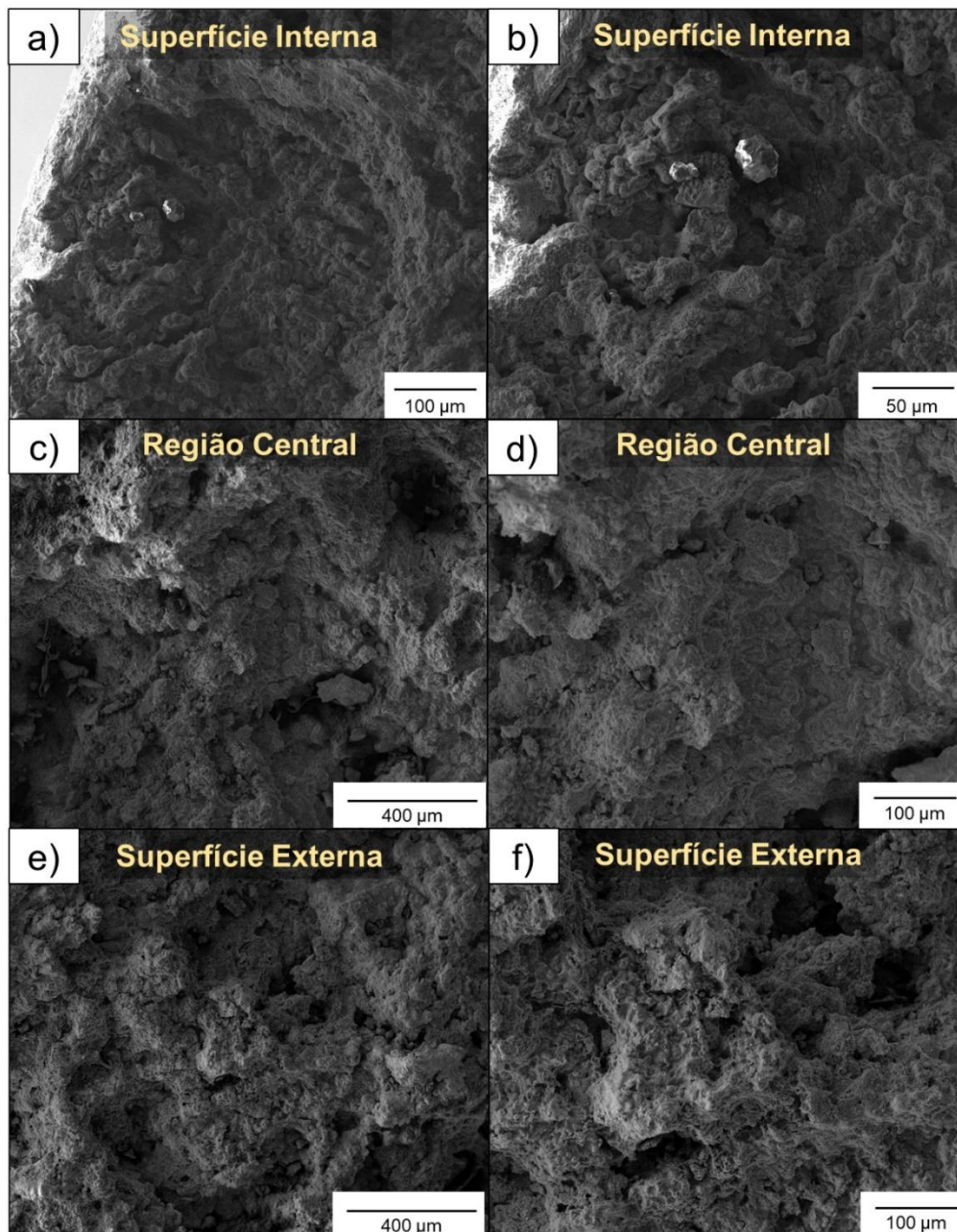


Figura 4.65 – MEV da superfície de fratura do corpo de prova da amostra B-C, ensaiado a 1100°C e 16 MPa até a fratura. Superfície interna (a) com menor e (b) maior magnificação. Região central (c) com menor e (d) maior magnificação. Superfície externa (e) com menor e (f) maior magnificação.

A região central do corpo de prova B-C, mostrada na Figura 4.66 (a) e (b), com menor e maior magnificação, respectivamente, exibiu um modo de falha misto, com a presença várias partículas facetadas e poucos *dimples*. Essas características validam o alongamento médio relativamente baixo apresentado pela amostra de aproximadamente 3%.

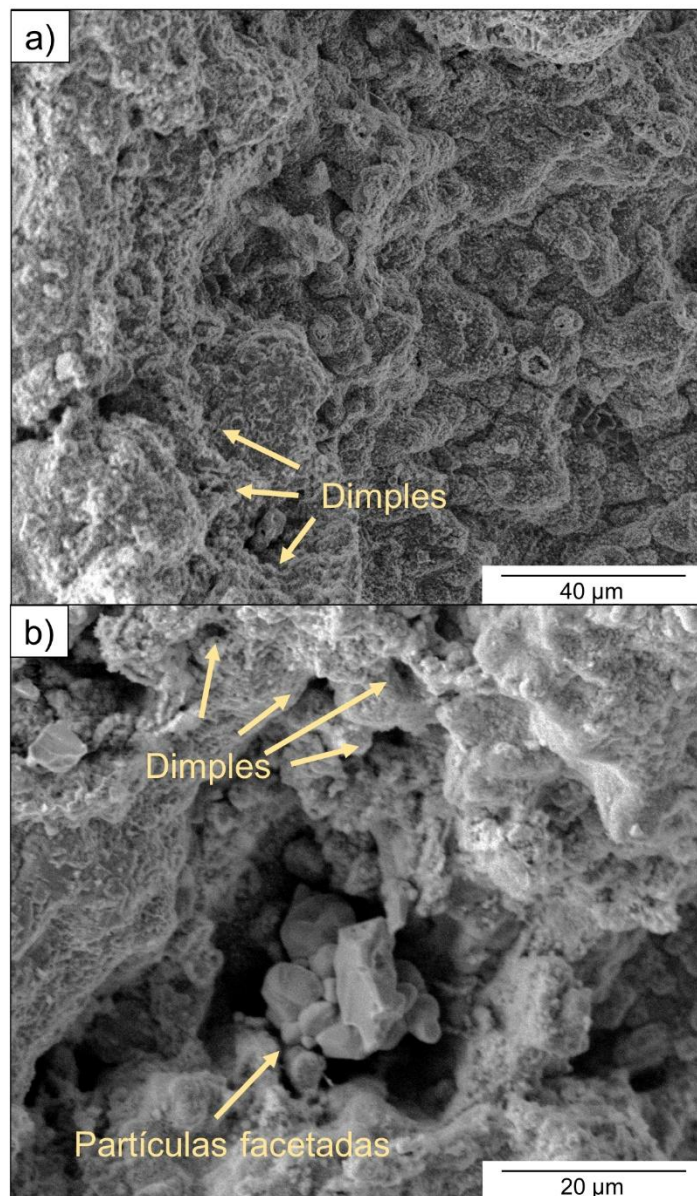


Figura 4.66 – MEV da região central da superfície de fratura do corpo de prova da amostra B-C, ensaiado a 1100°C e 16 MPa até a fratura, indicando modo misto de fratura com a presença de partículas facetadas e *dimples* com (a) menor e (b) maior magnificação.

A Figura 4.67 mostra a superfície externa do corpo de prova B-C, com menor e maior magnificação em (a) e (b), respectivamente. As micrografias evidenciam o modo de falha misto, com predominância do comportamento frágil devido às superfícies lisas, que revelam ocorrência de fratura sem deformação plástica considerável, e poucos *dimples* na matriz. Nas imagens grandes vazios formados pelo destacamento de precipitados são observados.

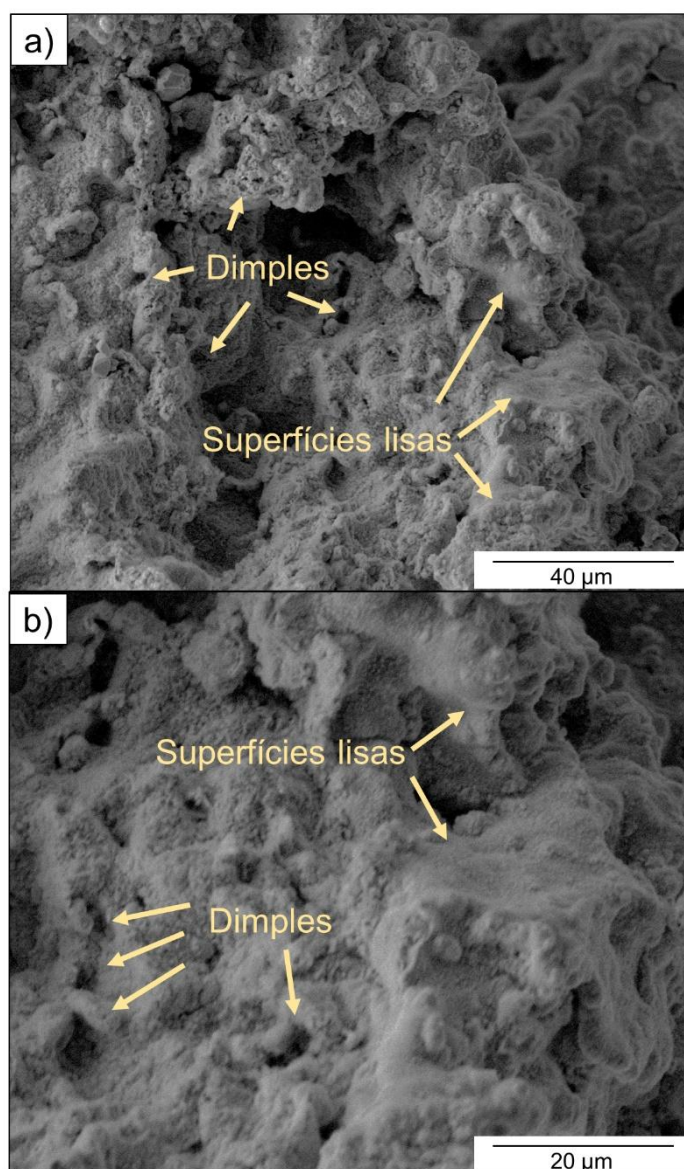


Figura 4.67 – MEV da superfície de fratura do corpo de prova da amostra B-C, ensaiado a 1100°C e 16 MPa até a fratura. Superfície externa contendo paredes lisas, sem indícios de deformação plástica considerável e poucos *dimples* na matriz com (a) menor e (b) maior magnificação.

A superfície interna do corpo de prova B-C é mostrada na Figura 4.68 com diferentes magnificações em (a) e (b), respectivamente. As micrografias indicam ocorrência do modo misto de fratura, com a estruturas facetadas e *dimples* que são evidentes na imagem obtida com maior ampliação.

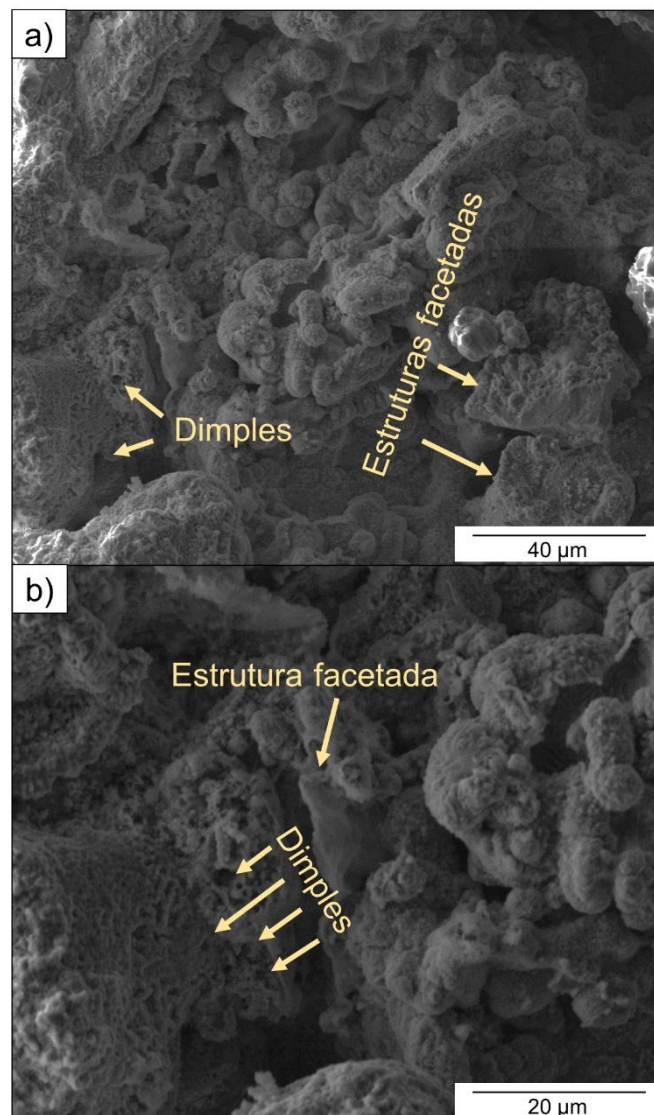


Figura 4.68 – MEV da superfície de fratura do corpo de prova da amostra B-C, ensaiado a 1100°C e 16 MPa até a fratura. Superfície interna contendo estruturas facetadas e *dimples* com (a) menor e (b) maior magnificação.

As micrografias da superfície de fratura do corpo de prova da amostra C-C são apresentadas na Figura 4.69. As imagens da superfície externa com diferentes magnificações em (a) e (b) evidenciam a fragilidade da região

contendo superfícies de aspecto liso, sem indicações de deformação plástica. Na região central são observados os vazios formados nas estruturas dendríticas devido à remoção de precipitados na região central, mostradas em (c) e (d) diferentes ampliações. A superfície externa é caracterizada pelos grãos colunares constituídos por dendritas orientadas direcionalmente na direção da solidificação, conforme revela as imagens (e) e (f) com menor e maior magnificação, respectivamente.

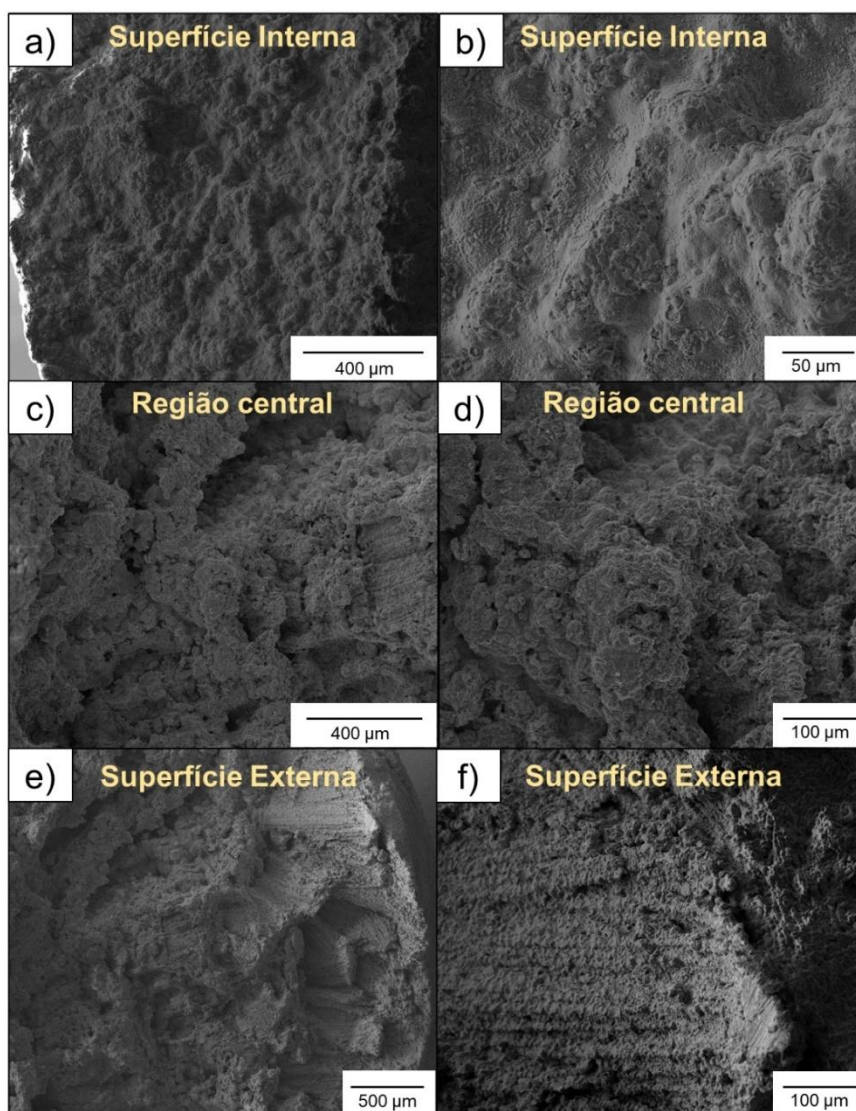


Figura 4.69 – MEV da superfície de fratura do corpo de prova da amostra C-C, ensaiado a 1100°C e 16 MPa até a fratura. Superfície interna (a) com menor e (b) maior magnificação. Região central (c) com menor e (d) maior magnificação. Superfície externa (e) com menor e (f) maior magnificação.

A região central do corpo de prova C-C é apresentada na Figura 4.68. A micrografia revela a presença de poucos *dimples* e a predominância de estruturas facetadas, manifestando um comportamento frágil no ensaio de ruptura por fluência, caracterizado pelo alongamento médio de 3%, aproximadamente.

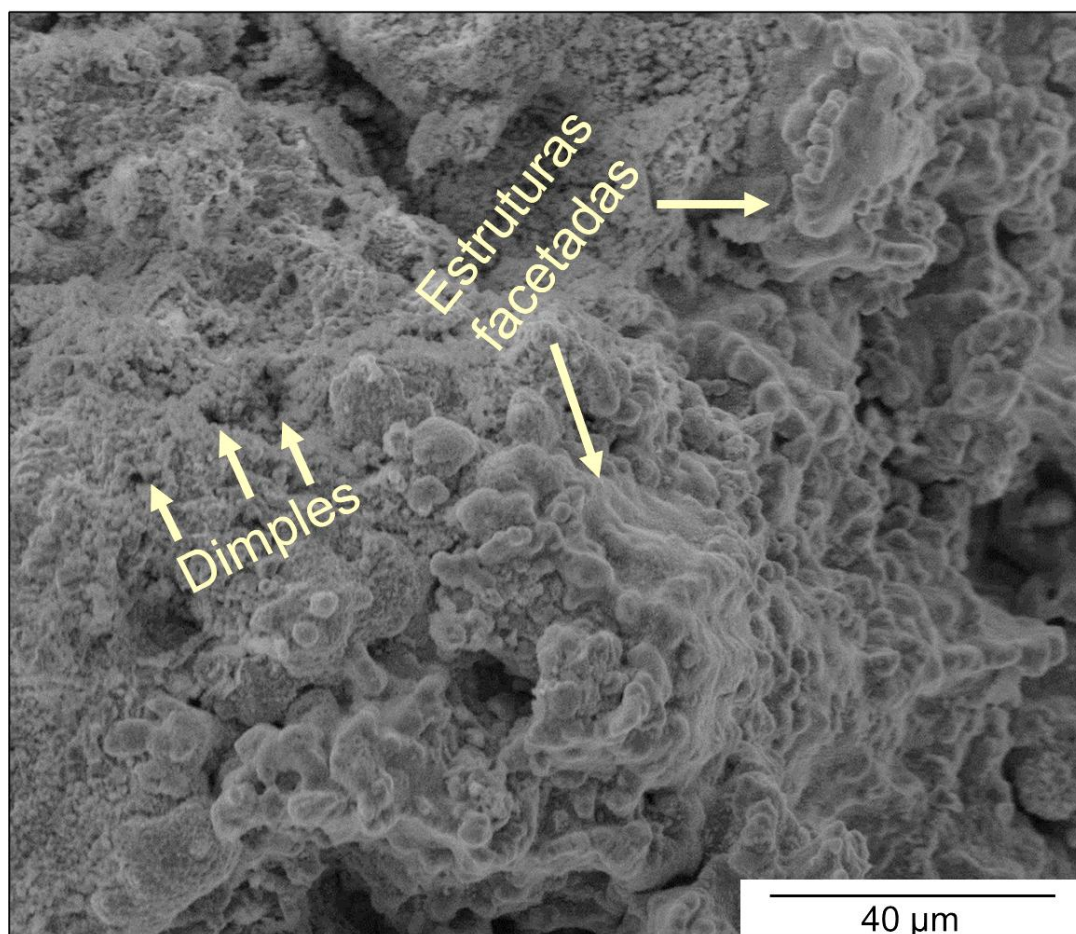


Figura 4.70 – MEV da superfície de fratura por fluência a 1100°C e 16 MPa da região central da amostra C-C com poucos *dimples* e a predominância de estruturas facetadas.

A superfície externa do corpo de prova C-C, apresentada na Figura 4.71, evidencia a presença de *dimples* na matriz constituída por dendritas orientadas direcionalmente.

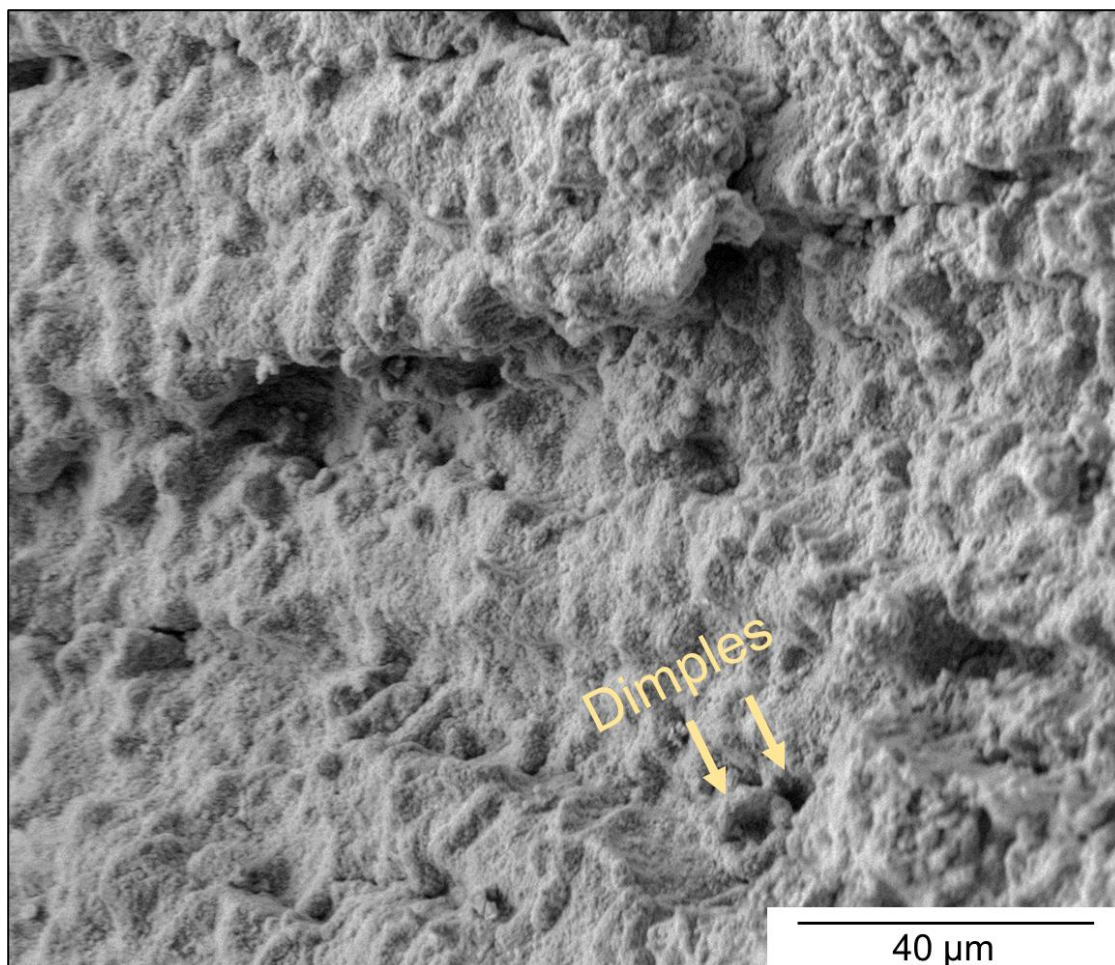


Figura 4.71 – MEV da superfície de fratura do corpo de prova da amostra C-C, ensaiado a 1100°C e 16 MPa até a fratura. Superfície externa contendo grãos colunares constituídos por dendritas orientadas direcionalmente e *dimples* na matriz.

A superfície interna do corpo de prova C-C, apresentada na Figura 4.72 (a), possui características de fratura majoritariamente frágil com várias partículas facetadas, apesar de algumas regiões conter microvazios indicando que houve deformação plástica antes da fratura. As estruturas facetadas, mostradas com maior magnificação na Figura 4.72 (b), tratam-se de carbonetos  $M_7C_3$  com morfologia *quasi-octahedral* e, geralmente, são encontrados em regiões com elevado grau de carburização. Carbonetos com essa forma geométrica foram caracterizados e reportados por PENG, Y. *et al.* [35] ao analisar a superfície interna de amostras de 35Cr45NiNb fortemente carburizadas, como a da amostra C utilizada como MB.

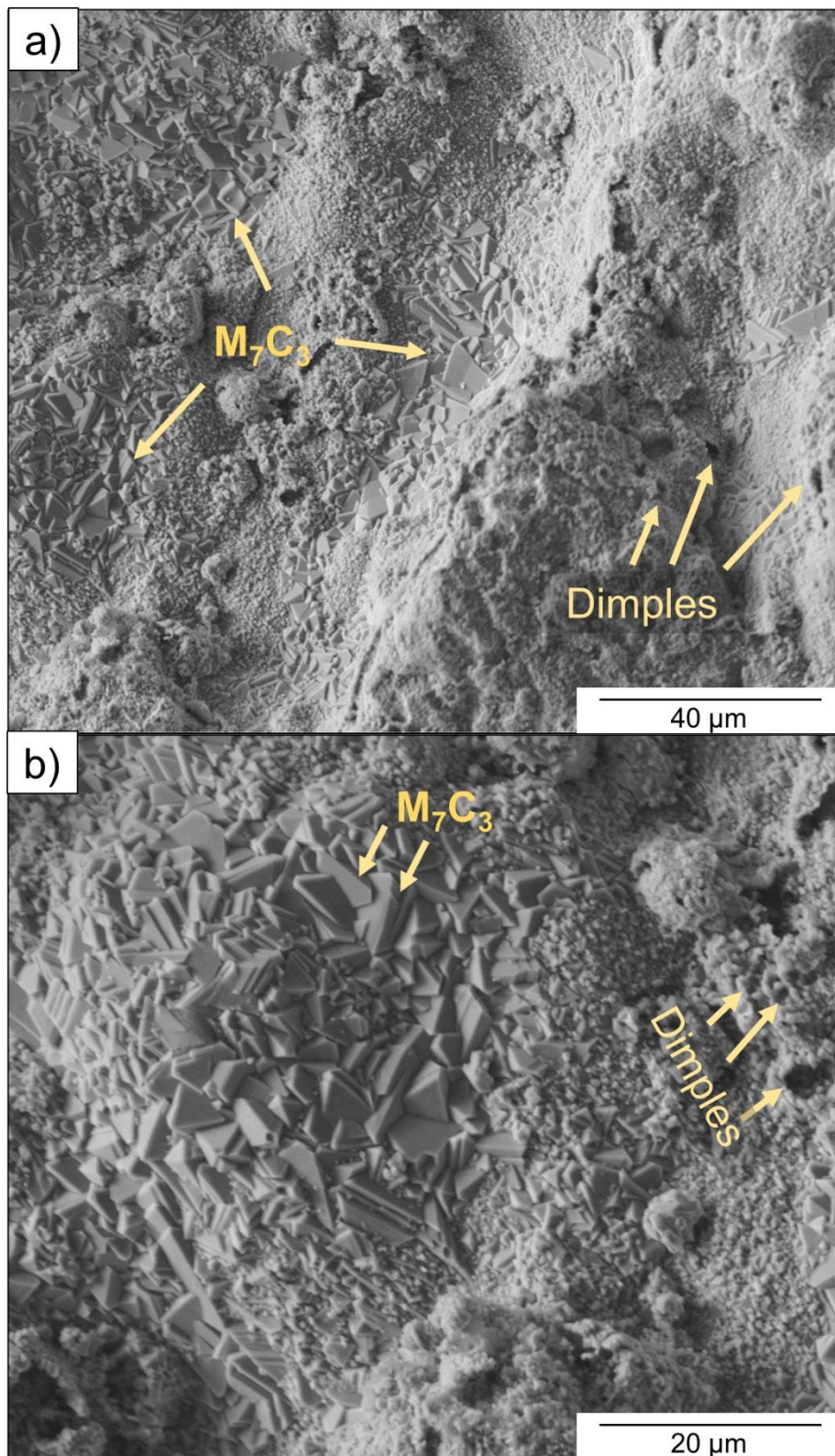


Figura 4.72 – MEV da superfície de fratura do corpo de prova da amostra C-C, ensaiado a 1100°C e 16 MPa até a fratura. Superfície interna com (a) menor e (b) maior magnificação.

As micrografias da seção longitudinal dos corpos de prova ensaiados a 1100 °C e 16 MPa até a fratura são mostradas na Figura 4.73. No canto inferior esquerdo de cada micrografia estão indicados os valores médios de TRF e AL. O corpo de prova B, mostrado em (a), exibiu trincas em toda a superfície, enquanto no C, apresentado em (b), as trincas estão concentradas na superfície interna, que é a região de maior fragilidade devido à carburização. A micrografia (c), correspondente ao corpo de prova B-B, mostrou o aparecimento de trincas somente na região central, próxima à superfície de fratura. O corpo de prova B-C, apresentado em (d), possui trincas, sobretudo, na superfície interna. A micrografia (e), referente ao corpo de prova C-C, mostra que as trincas estão presentes tanto na superfície interna quanto na externa.

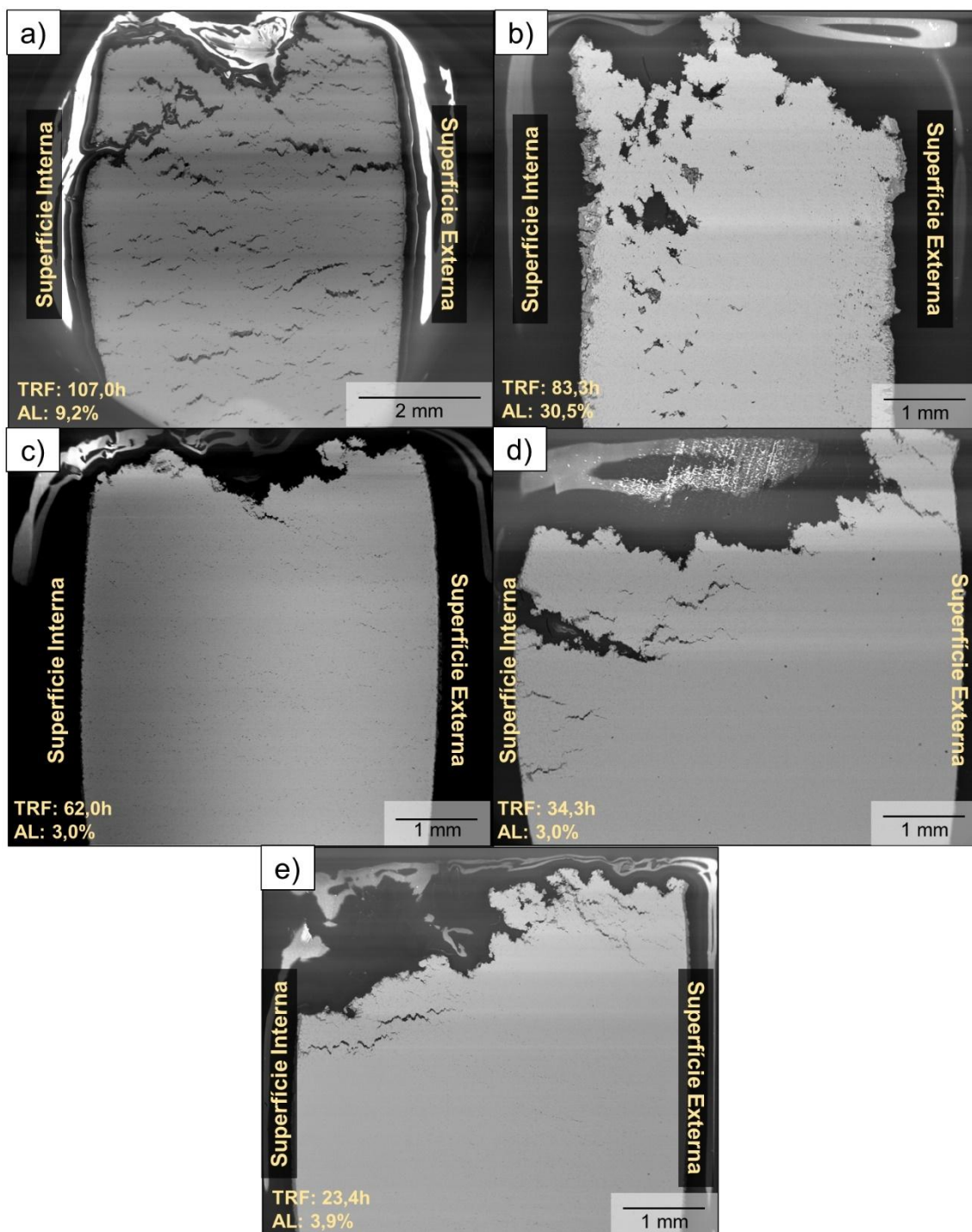


Figura 4.73 – MEV da seção longitudinal dos corpos de prova das amostras (a) B, (b) C, (c) B-B, (d) B-C e (e) C-C ensaiados a 1100°C e 16 MPa até a fratura.

A micrografia da região central da seção longitudinal do corpo de prova B, mostrada na Figura 4.74, revela que ao redor das microtrincas há a precipitação de carbonetos com morfologia alongada. Essa precipitação pode ter ocorrido

devido à difusão de Cr do carboneto para a matriz, visto que parte da interface do carboneto foi destacada na nucleação ou propagação da trinca.

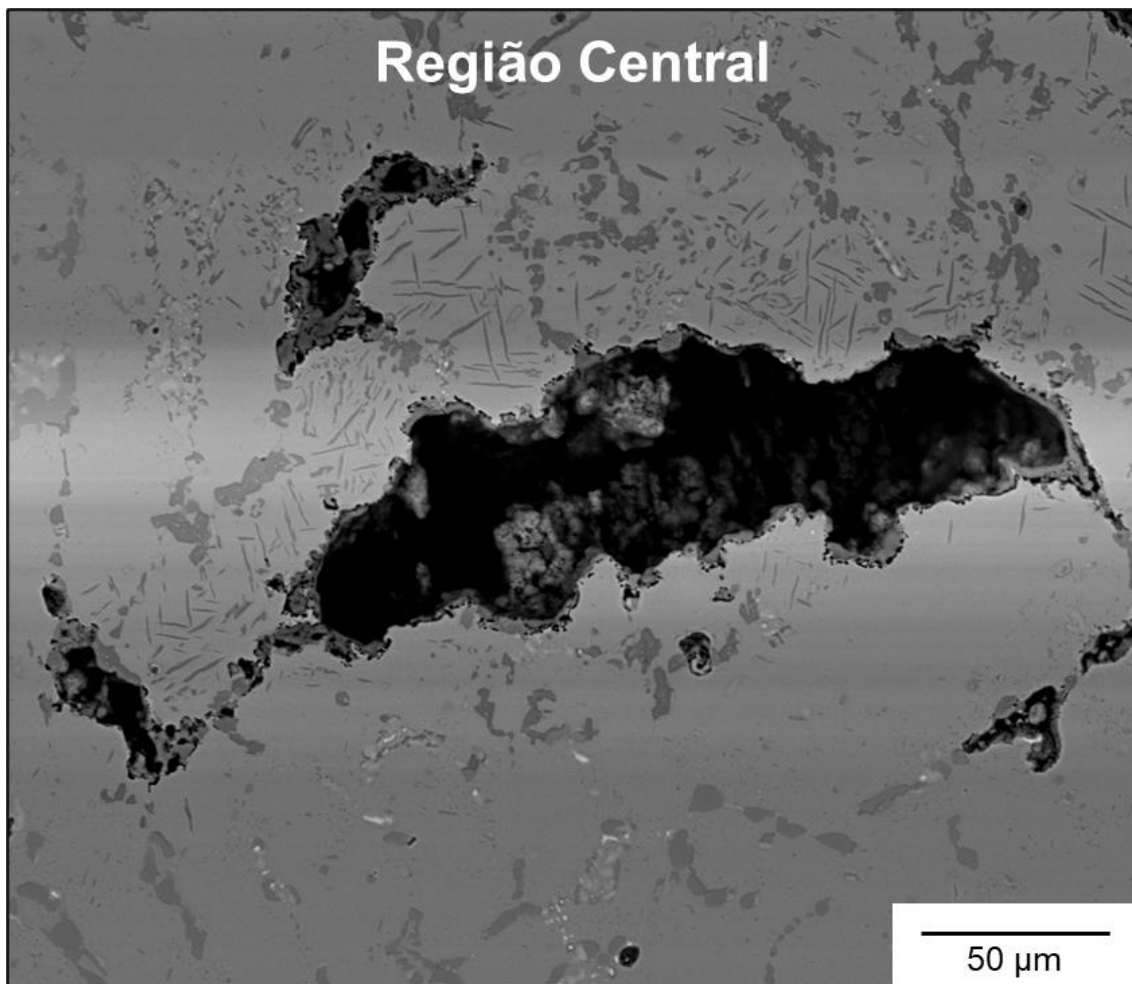


Figura 4.74 – MEV da seção longitudinal do corpo de prova da amostra B ensaiado a 1100°C e 16 MPa até a fratura.

As micrografias da superfície interna e externa do corpo de prova C, onde foram localizadas trincas, são apresentadas na Figura 4.75. As imagens (a) e (b), que correspondem à superfície externa com diferentes magnificações, revelam que as trincas estão localizadas em uma região contendo precipitados grosseiros. Além disso, podem ser identificados vazios de fluência na interface entre a matriz e os precipitados. Nas micrografias da superfície interna, mostradas em (c) e (d) com diferentes magnificações, é observado que as trincas estão concentradas nas proximidades dos precipitados grosseiros. Em adição,

os carbonetos com morfologia alongada, além de estarem presente ao redor das trincas, foram formados na região próxima à superfície de fratura.

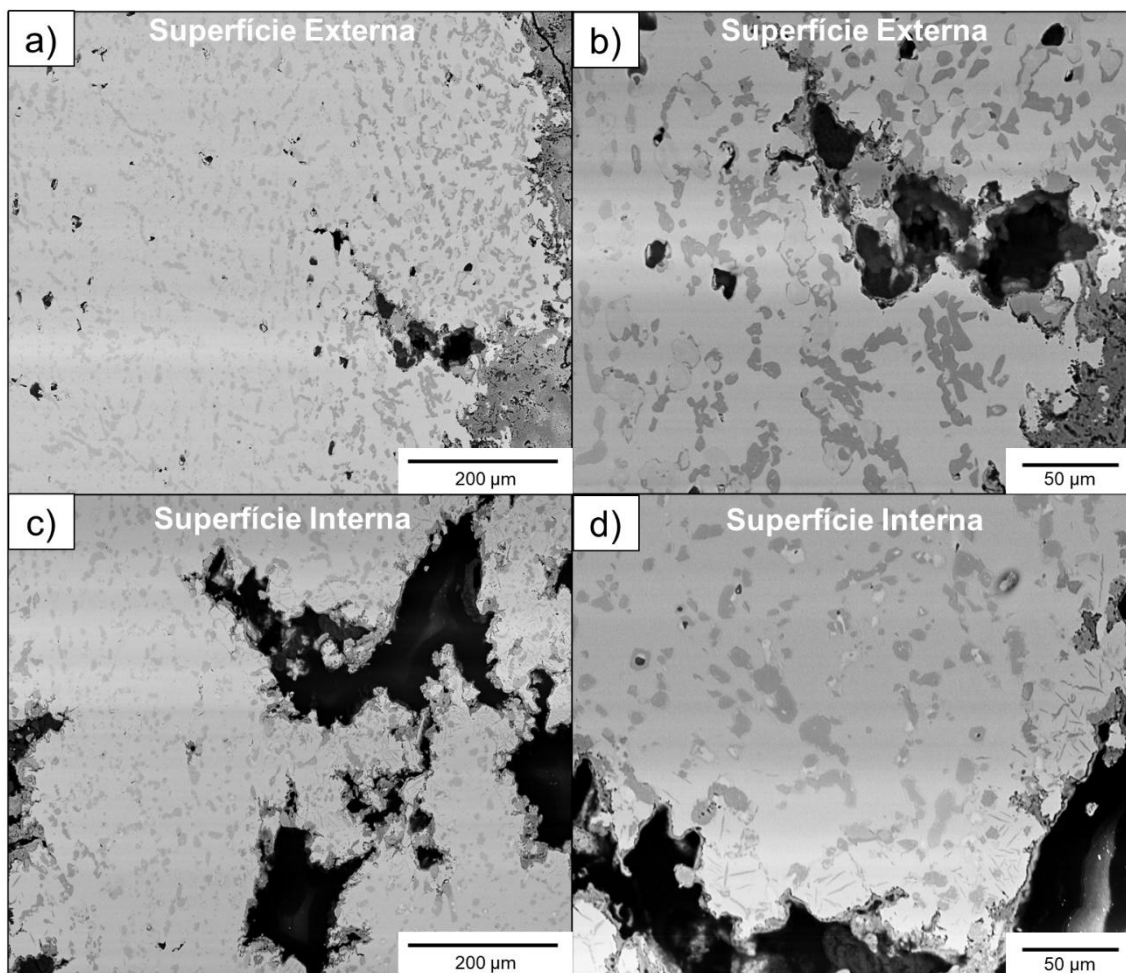


Figura 4.75 – MEV da seção longitudinal do corpo de prova da amostra C ensaiado a 1100°C e 16 MPa até a fratura. Região da superfície externa (a) com menor e (b) maior magnificação. Região da superfície interna (c) com menor e (d) maior magnificação.

A Figura 4.76 mostra as micrografias das trincas presentes na região central do corpo de prova B-B, com diferentes magnificações. Nas imagens (a) e (b) nota-se a presença de carbonetos interdendríticos com morfologia semelhante à da condição bruta de fundição, indicando que a fratura do corpo de prova ocorreu na região do MB, apesar da exposição a altas temperaturas durante o ensaio. Além disso, podem ser visualizados vários microvazios de

fluência na microestrutura. Essas descontinuidades surgiram preferencialmente na interface entre a matriz e os carbonetos de cromo eutéticos, conforme é mostrado nas micrografias (c) e (d) com maiores magnificações. Ademais, ao redor das microtrincas e da superfície de fratura é constatada a precipitação de carbonetos com morfologia alongada.

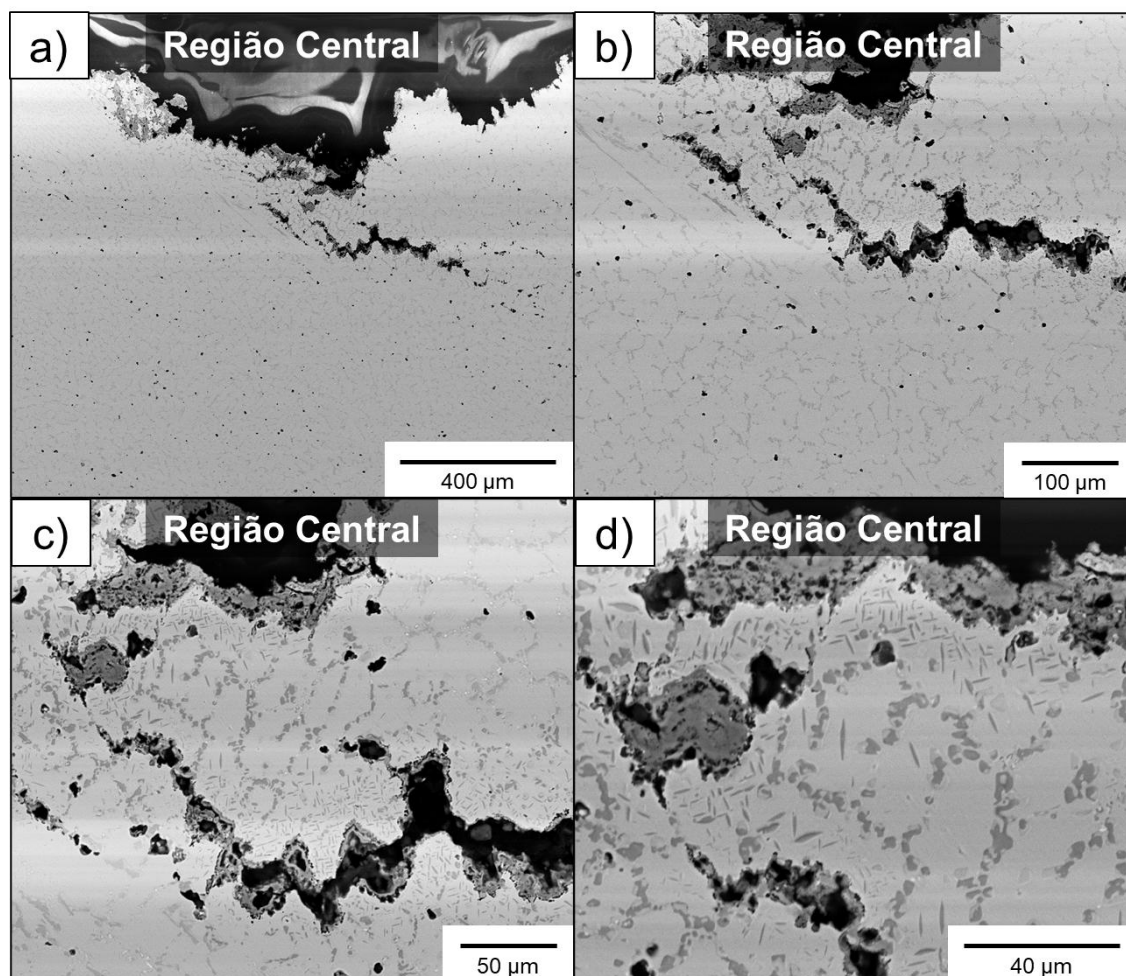


Figura 4.76 – MEV da seção longitudinal do corpo de prova da amostra B-B ensaiado a 1100°C e 16 MPa até a fratura. Região central com magnificação de (a) 200X, (b) 500X, (c) 1000X e (d) 2000X.

A Figura 4.77 apresenta as micrografias da superfície externa e interna do corpo de prova B-C em (a) e (b), respectivamente. As imagens evidenciam a presença de trincas na região do MB do segmento carburizado, indicando que a fratura ocorreu nessa área. Na superfície interna é possível visualizar trincas que

foram propagadas do MB até a região da ZTA, sendo interrompidas pela interface entre a ZTA e a ZF. Isso revela que a microestrutura refinada da região soldada atuou como barreira para a propagação da descontinuidade. Além disso, são observados microvazios de fluência na interface entre a matriz e os precipitados em ambas as regiões.

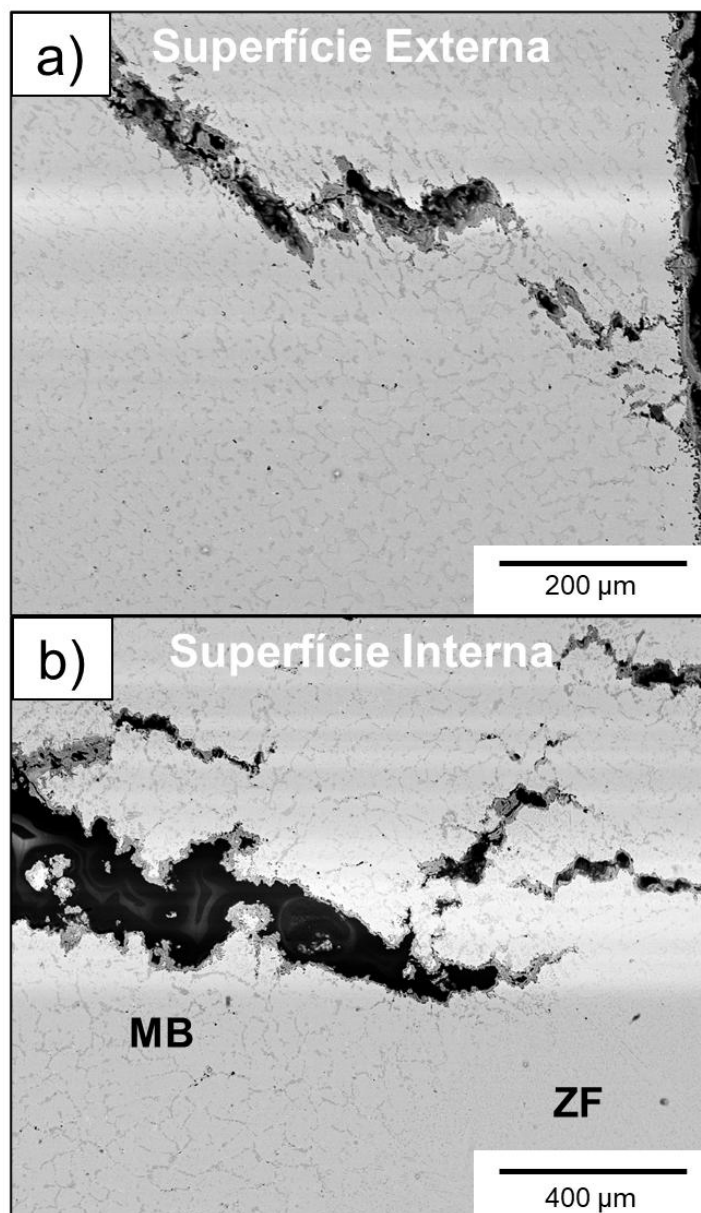


Figura 4.77 – MEV da seção longitudinal do corpo de prova da amostra B-C ensaiado a 1100°C e 16 MPa até a fratura. (a) Região da superfície externa. (b) Região da superfície interna.

A Figura 4.78 apresenta as micrografias da seção longitudinal do corpo de prova C-C. Na superfície externa, a fratura ocorreu na região do MB, onde estão localizados os precipitados grosseiros, e várias trincas foram propagadas a partir da superfície de fratura até a ZTA, sendo barradas pela interface entre a ZTA e a ZF, conforme mostra a imagem (a). Adicionalmente, vazios de fluência foram observados nos precipitados do MB, bem como nos carbonetos da ZF, próximos à parede externa, que não estão orientados na direção da solicitação mecânica imposta durante o ensaio. A micrografia (b) da superfície interna aponta que a fratura ocorreu na região do MB, onde nota-se a presença de vazios de fluência e trincas que foram propagadas a partir das microcavidades nucleadas nos precipitados. Em contraste com a região externa, na superfície interna não foram formados vazios de fluência nos precipitados da ZF que estão orientados no sentido da solicitação mecânica.

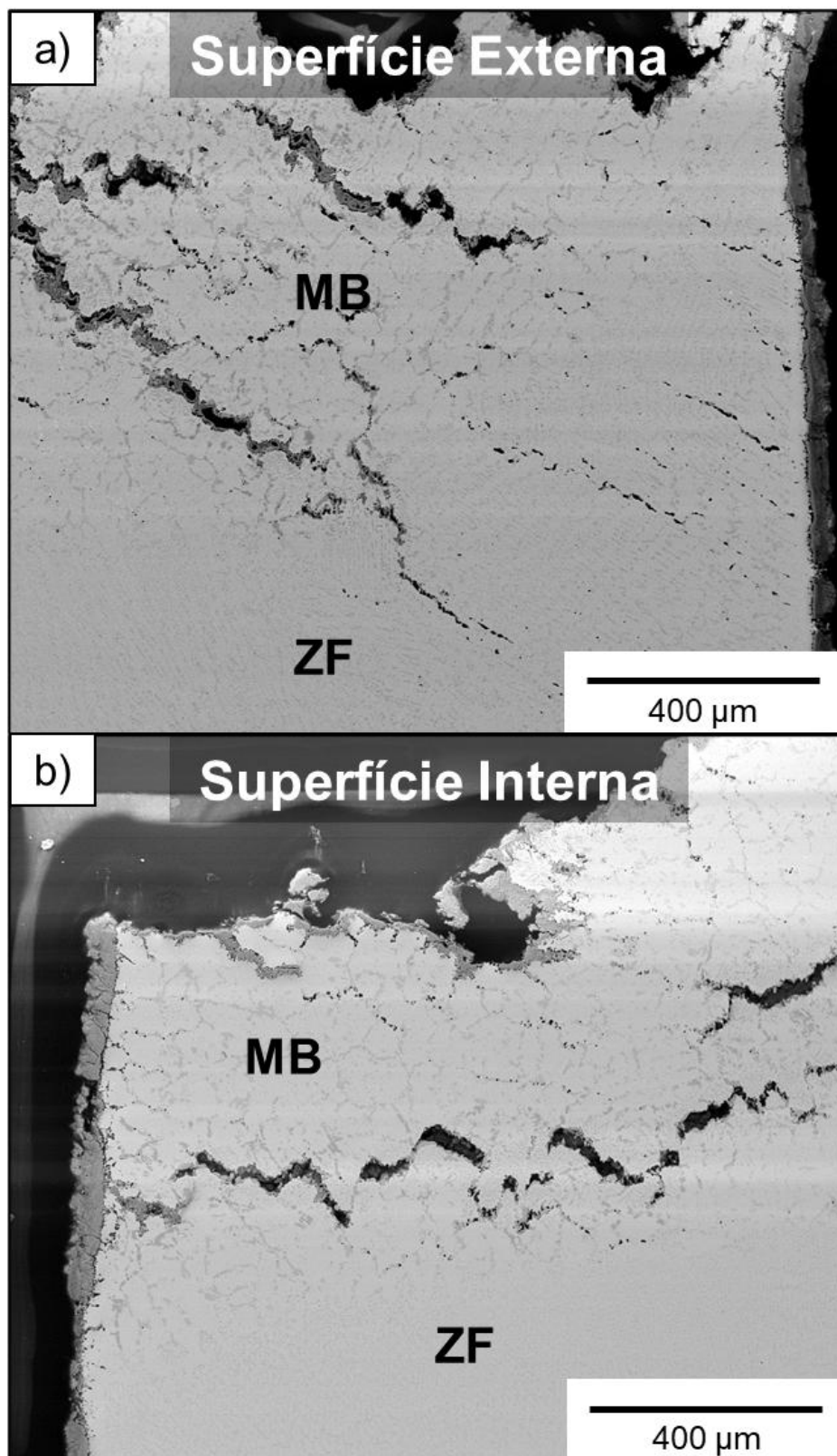


Figura 4.78 – MEV da seção longitudinal do corpo de prova da amostra C-C ensaiado a 1100°C e 16 MPa até a fratura. (a) Região da superfície externa. (b) Região da superfície interna.

As micrografias da superfície externa e interna obtidas com maior magnificação, apresentadas na Figura 4.79 em (a) e (b) respectivamente, indicam a precipitação de carbonetos com morfologia alongada ao redor das microtrincas.

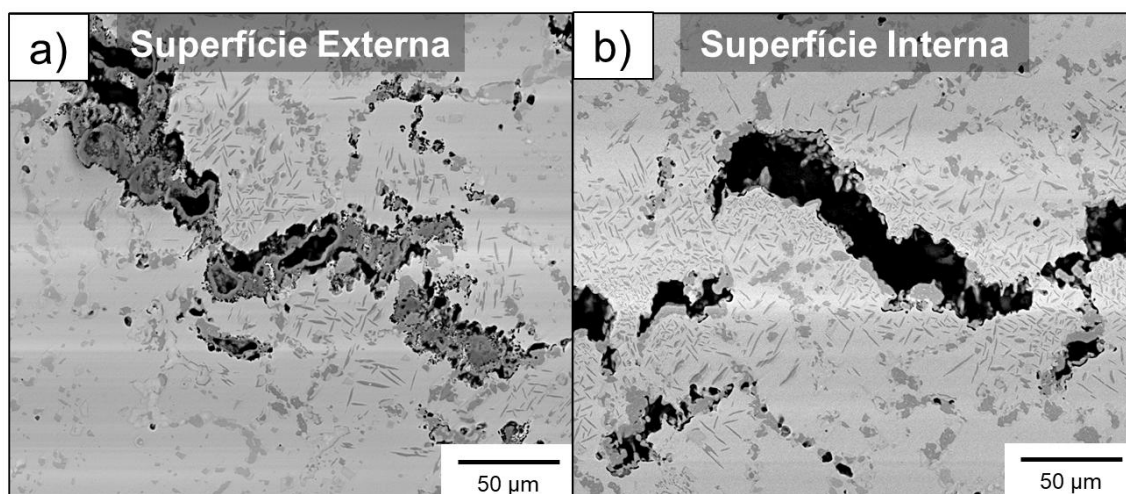


Figura 4.79 – MEV da seção longitudinal do corpo de prova da amostra C-C ensaiado a 1100°C e 16 MPa até a fratura. Regiões da (a) superfície externa e (b) interna contendo precipitados com morfologia alongada ao redor das trincas.

#### 4.7.2 Ensaio de Tração a Temperatura Ambiente

As superfícies dos corpos de prova após o ensaio de tração a temperatura ambiente são mostradas na Figura 4.80. No canto inferior esquerdo de cada micrografia estão indicados os valores médios de limite de resistência à tração (LRT) e alongamento (AL).

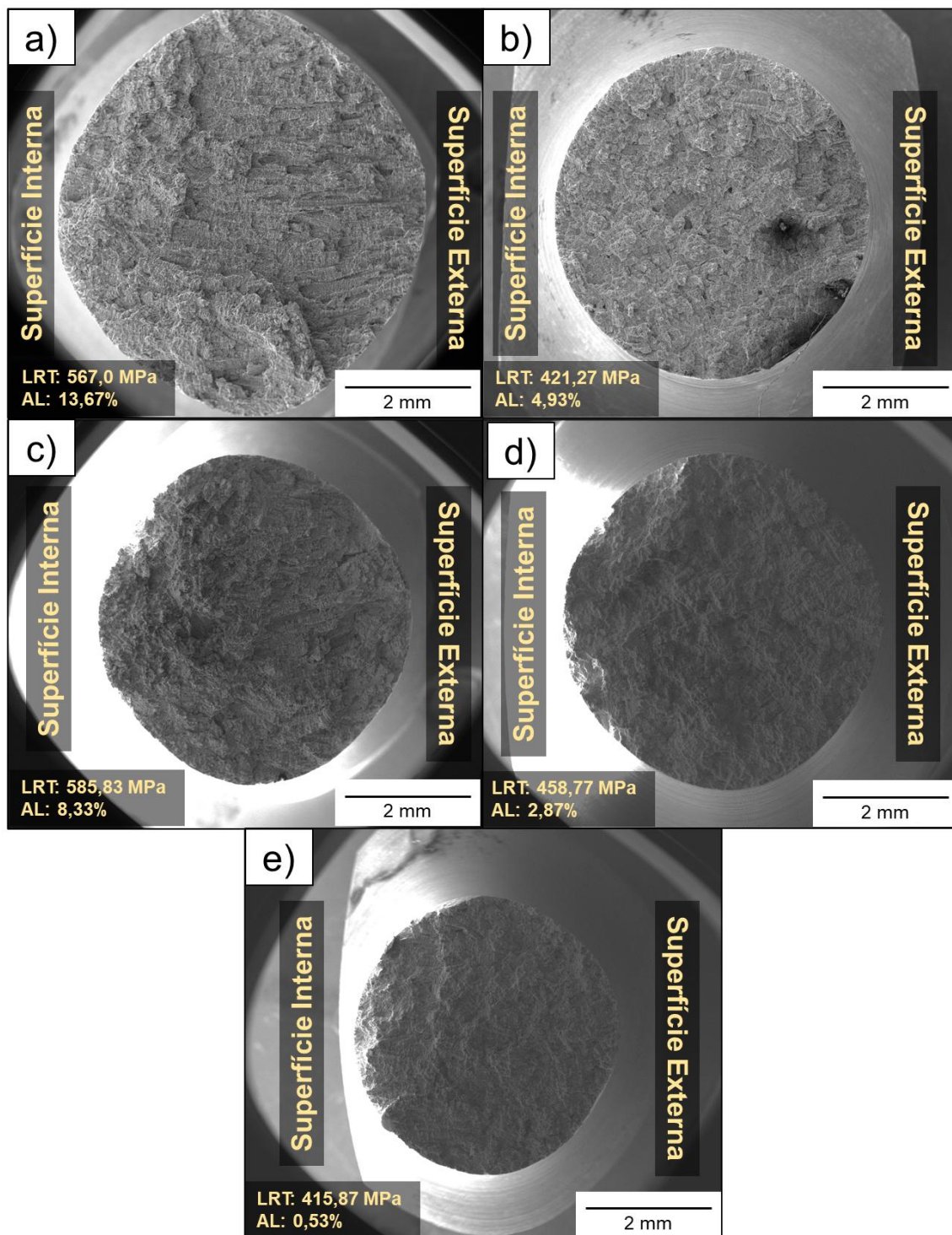


Figura 4.80 – MEV das superfícies de fratura dos corpos de prova das amostras (a) B, (b) C, (c) B-B, (d) B-C e (e) C-C após o ensaio de tração a temperatura ambiente.

Na Figura 4.81 é mostrada a superfície de fratura do corpo de prova B submetido ao ensaio de tração a temperatura ambiente. Tanto as regiões interna, central e externa, apresentadas com diferentes magnificações, possuem características de fratura frágil com estruturas facetadas.

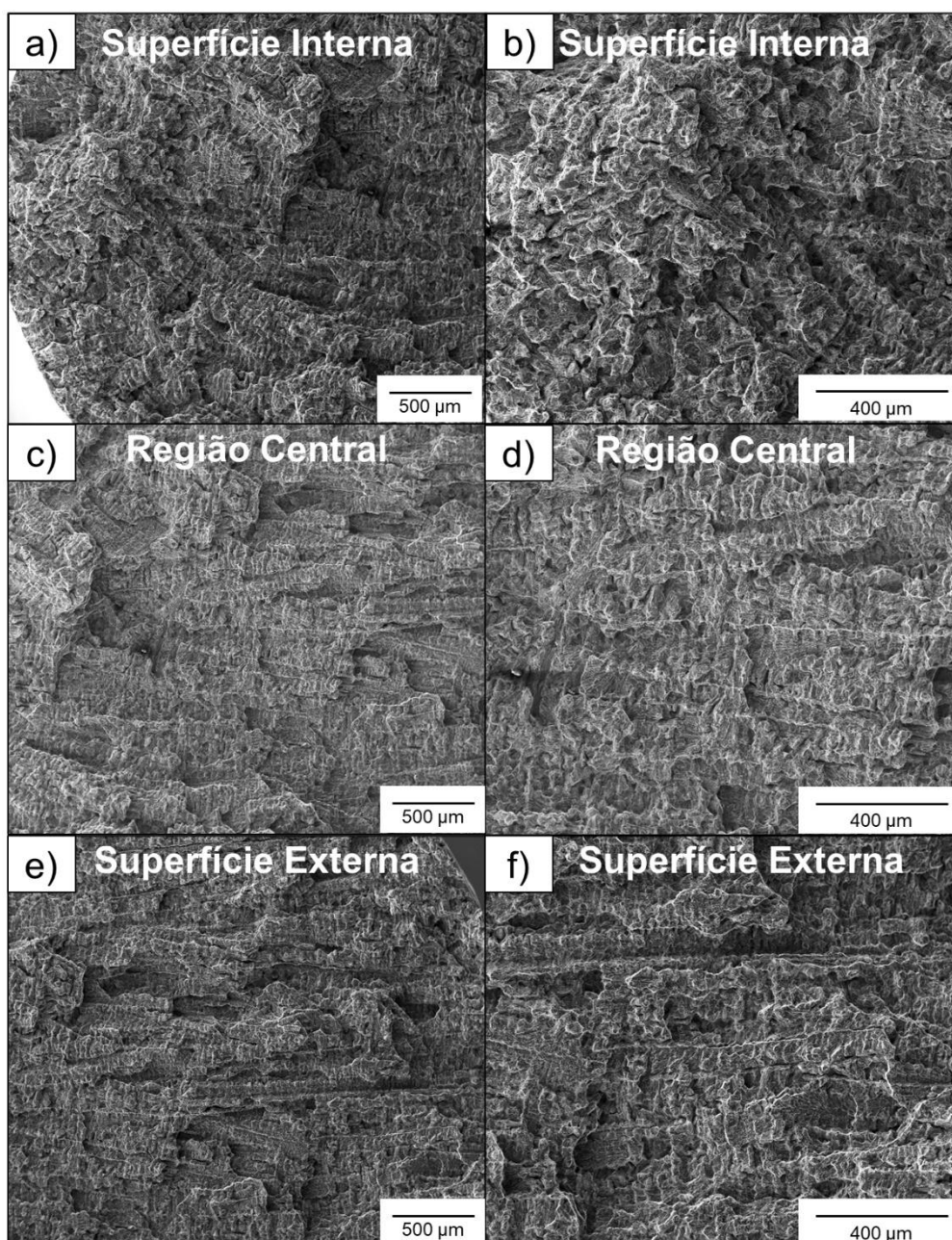


Figura 4.81 – MEV da superfície de fratura do corpo de prova da amostra B, após o ensaio de tração a temperatura ambiente. Superfície interna (a) com menor e (b) maior magnificação. Região central (c) com menor e (d) maior magnificação. Superfície externa (e) com menor e (f) maior magnificação.

A superfície de fratura da região central do corpo de prova B submetido ao ensaio de tração a temperatura ambiente revela um modo de falha frágil, caracterizado pelas estruturas facetadas, sem indicativos de deformação plástica antecedendo a fratura, conforme mostra a Figura 4.82 com diferentes ampliações em (a) e (b). Além disso, foram identificados vazios e trincas na microestrutura, indicados pelas setas nas imagens.

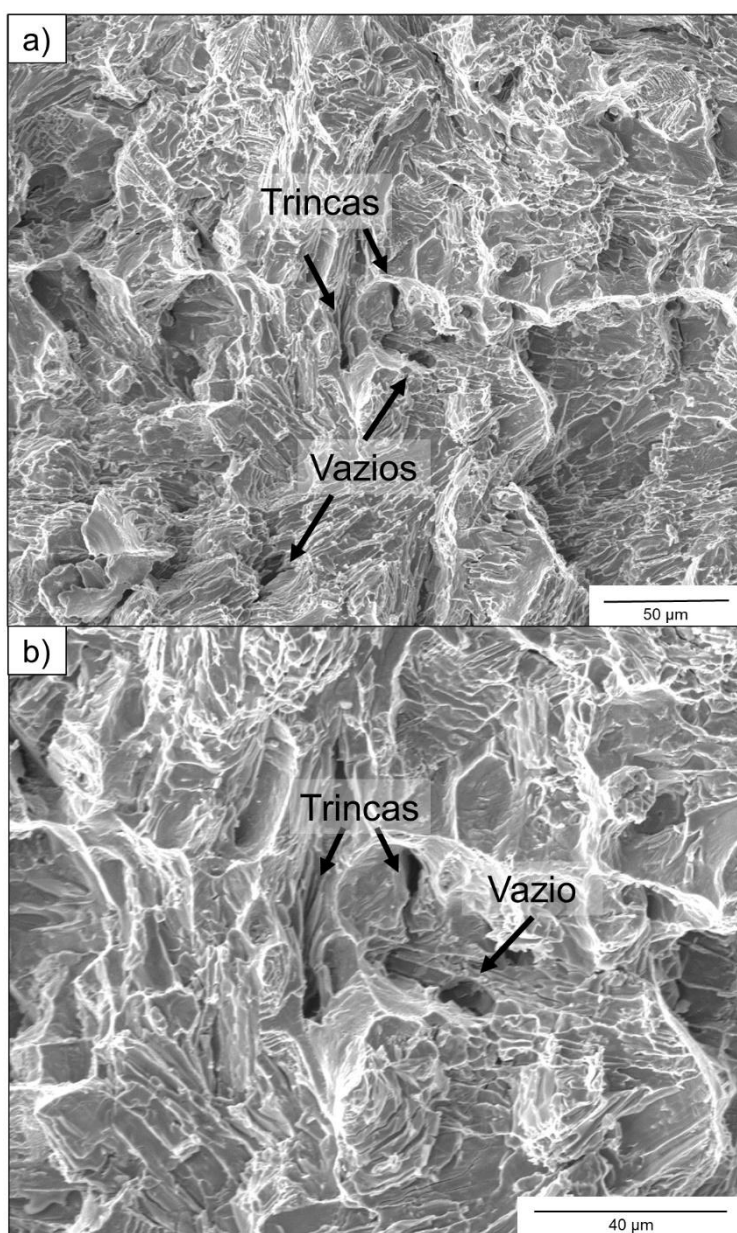


Figura 4.82 – MEV da superfície de fratura da região central do corpo de prova B submetido ao ensaio de tração a temperatura ambiente com (a) menor e (b) maior magnificação.

Na Figura 4.83 é apresentada a superfície de fratura da região externa do corpo de prova B submetido ao ensaio de tração a temperatura ambiente. Na micrografia são identificadas estruturas facetadas, típicas de fratura frágil, trincas na matriz e nas regiões interdendríticas, e poucos vazios.

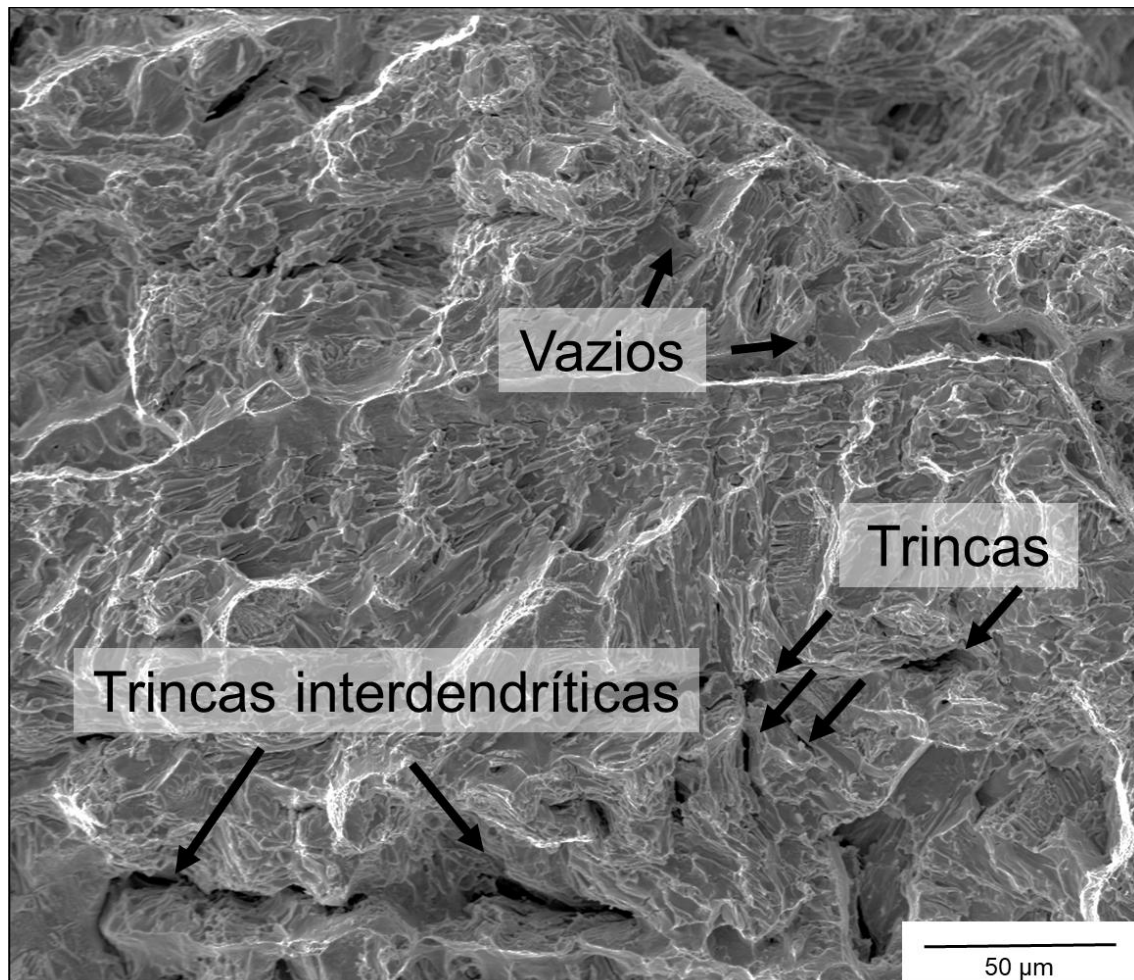


Figura 4.83 – MEV da superfície de fratura da região externa do corpo de prova B submetido ao ensaio de tração a temperatura ambiente.

Na Figura 4.84 é apresentada a região interna da superfície de fratura do corpo de prova B submetido ao ensaio de tração a temperatura ambiente. Na micrografia nota-se a presença de estruturas facetadas, que caracterizam o modo de falha frágil, trincas na matriz e vazios na matriz.

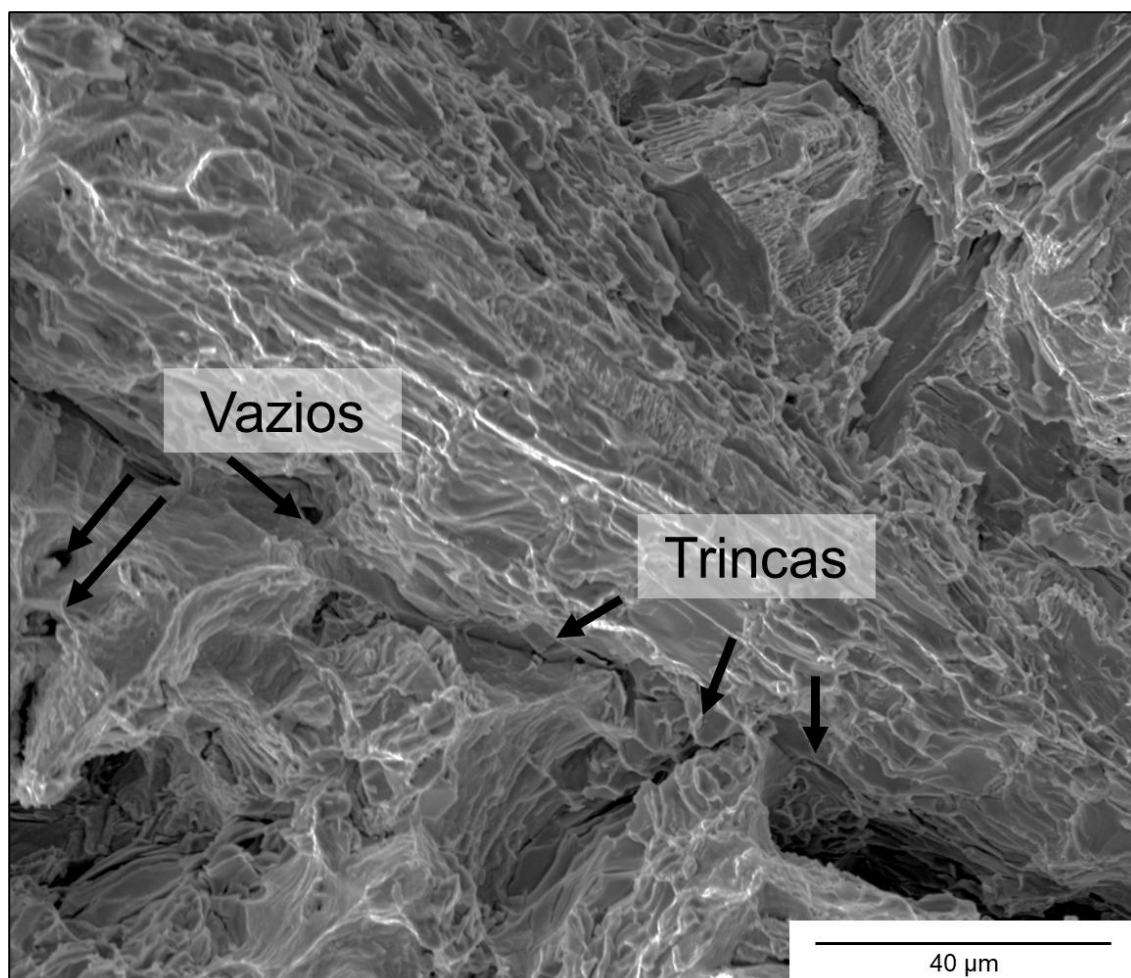


Figura 4.84 – MEV da superfície de fratura da região interna do corpo de prova B submetido ao ensaio de tração a temperatura ambiente.

A Figura 4.85 mostra as regiões interna, central e externa com diferentes ampliações da superfície de fratura do corpo de prova C submetido ao ensaio de tração a temperatura ambiente. As micrografias evidenciam o modo de falha frágil pela presença de estruturas facetadas.

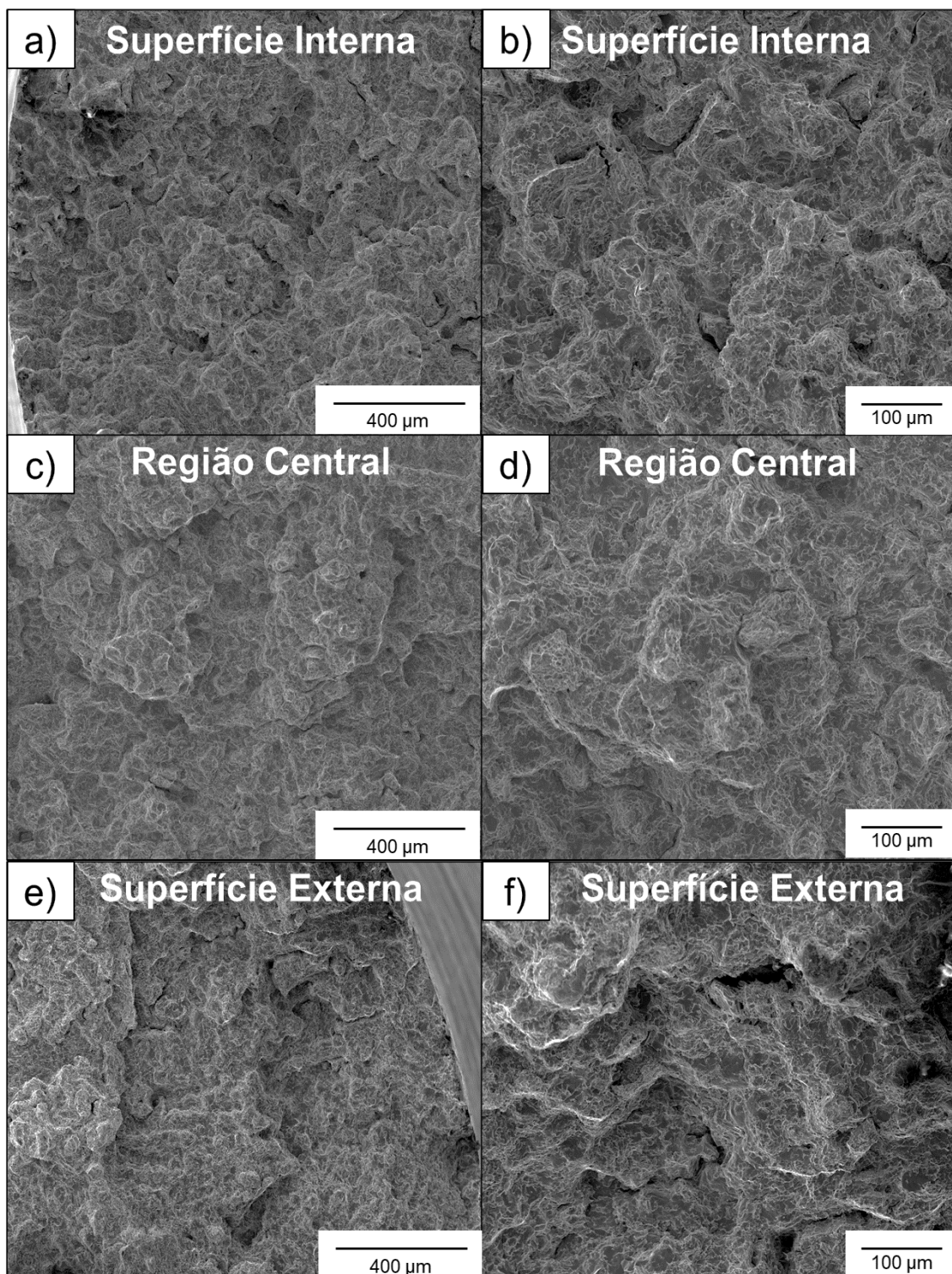


Figura 4.85 – MEV da superfície de fratura do corpo de prova da amostra C submetido ao ensaio de tração a temperatura ambiente. Superfície interna (a) com menor e (b) maior magnificação. Região central (c) com menor e (d) maior magnificação. Superfície externa (e) com menor e (f) maior magnificação.

A região central do corpo de prova C submetido ao ensaio de tração a temperatura ambiente, mostrada na Figura 4.86, exibiu um modo de falha frágil, caracterizado pelas estruturas facetadas, sem indicativos de deformação plástica antes da fratura.

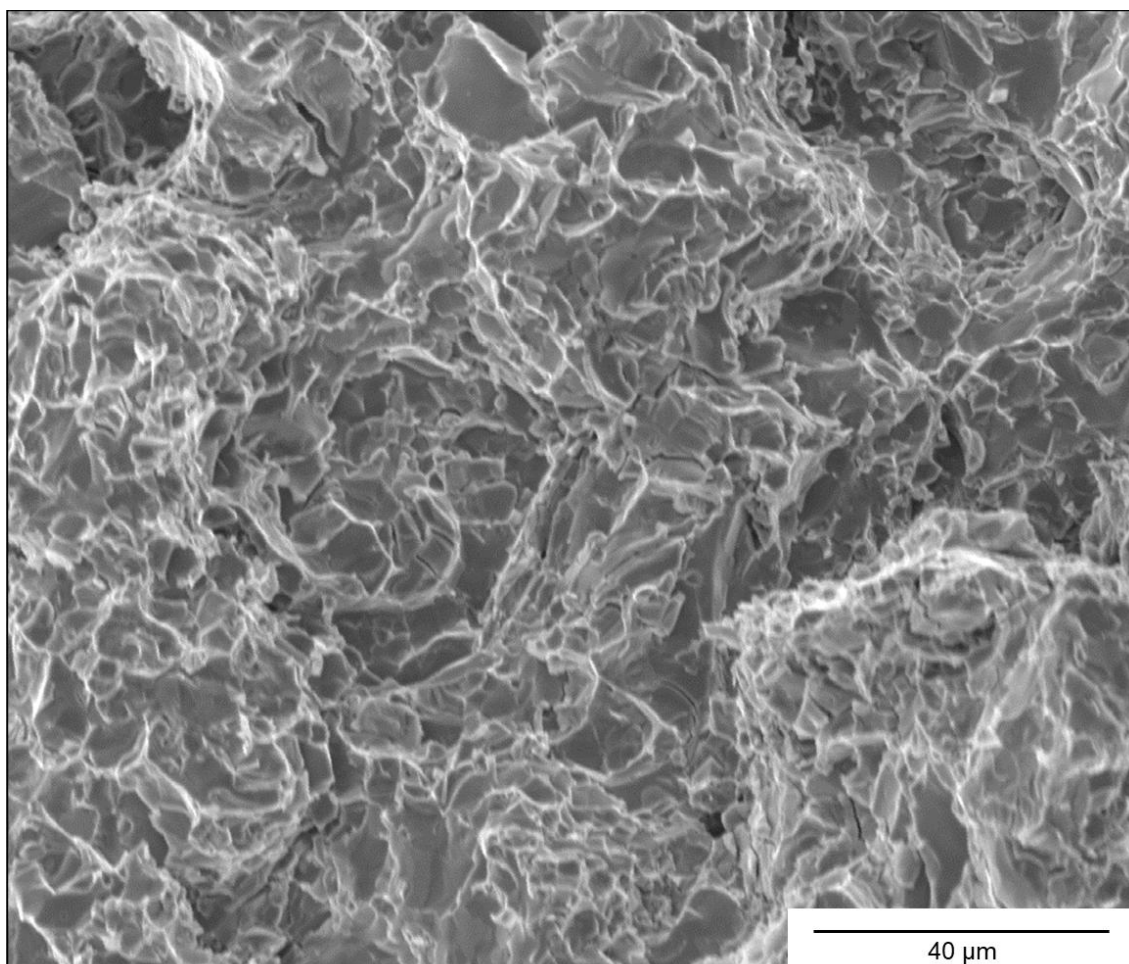


Figura 4.86 – MEV da superfície de fratura da região central do corpo de prova C após o ensaio de tração a temperatura ambiente.

A Figura 4.87, que apresenta a superfície de fratura da região externa do corpo de prova C submetido ao ensaio de tração a temperatura ambiente, mostra a presença de estruturas facetadas, que caracterizam o modo de fratura frágil, trincas na matriz e nas regiões interdendríticas, e vazios, conforme indicado pelas setas na imagem (a) e (b) com diferentes ampliações.

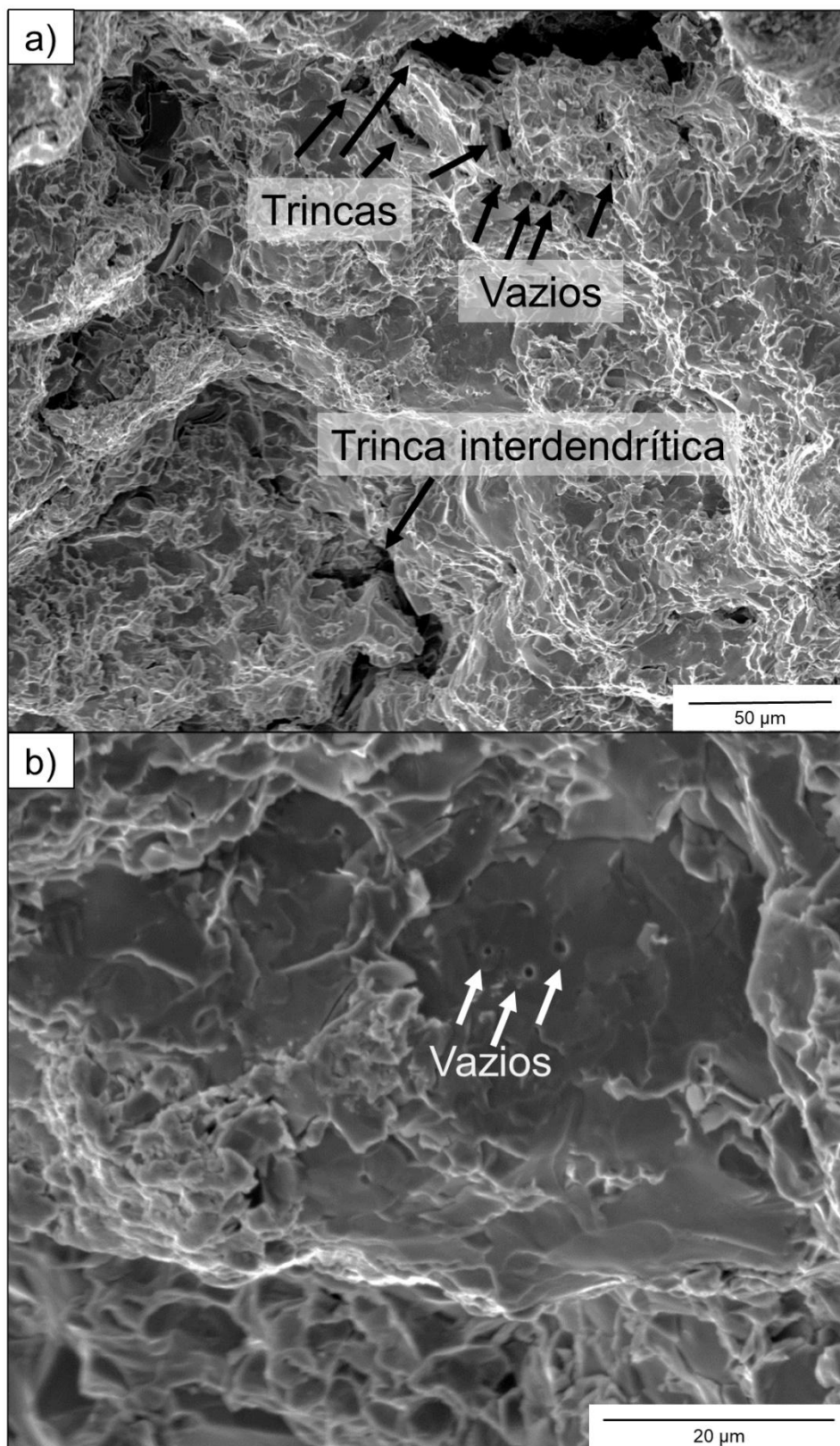


Figura 4.87 – MEV da superfície de fratura da região externa do corpo de prova C submetido ao ensaio de tração a temperatura ambiente com (a) menor e (b) maior magnificação.

Na Figura 4.88 são apresentadas micrografias da superfície de fratura da região interna do corpo de prova C, submetido ao ensaio de tração a temperatura ambiente, com diferentes magnificações em (a) e (b). As imagens são contendo estruturas facetadas, trincas e vazios na matriz evidenciam o comportamento frágil da fratura.

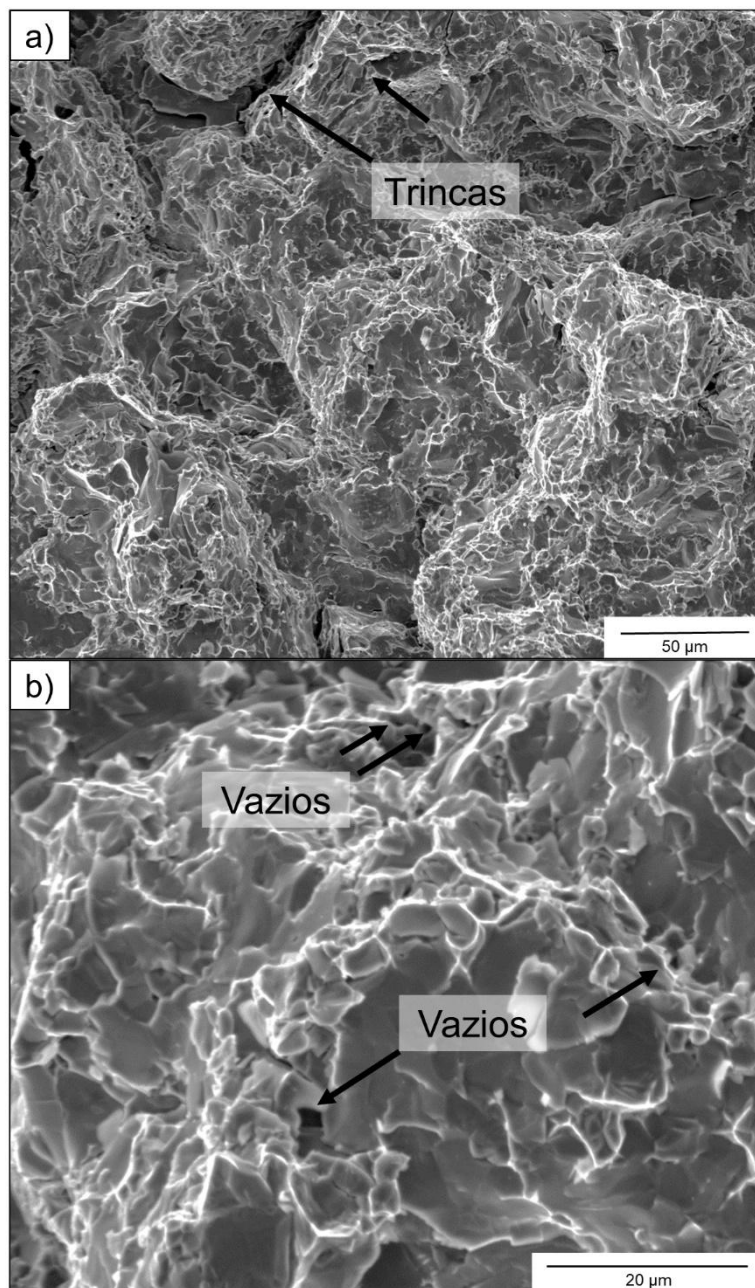


Figura 4.88 – MEV da superfície de fratura da região interna do corpo de C submetido ao ensaio de tração a temperatura ambiente com (a) menor e (b) maior magnificação.

A Figura 4.89 mostra a superfície de fratura das regiões interna, central e externa do corpo de prova da amostra B-B, submetido ao ensaio de tração a temperatura ambiente, com diferentes magnificações. As micrografias evidenciam o modo de falha frágil, que é caracterizado pela presença de estruturas facetadas.

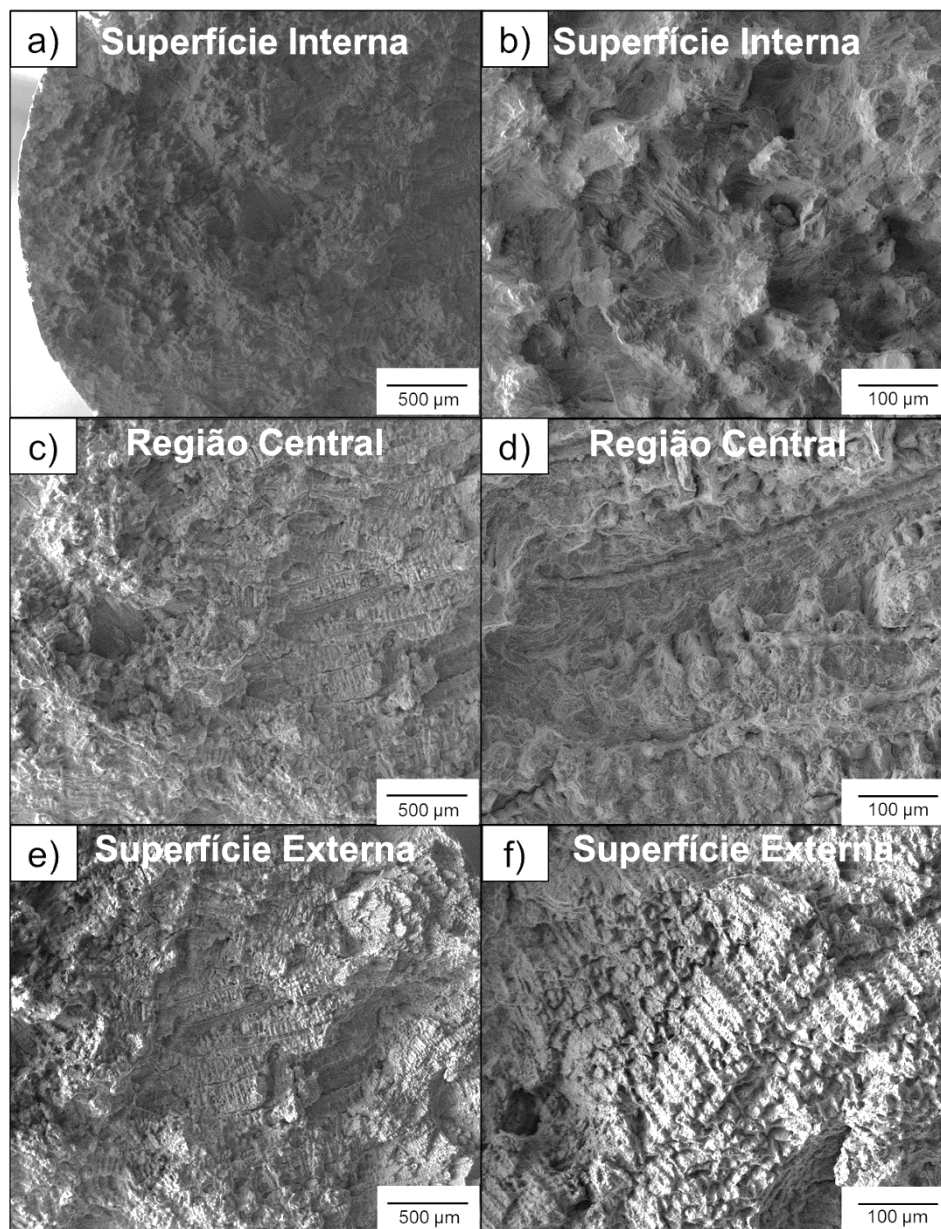


Figura 4.89 – MEV da superfície de fratura do corpo de prova da amostra B-B, após o ensaio de tração a temperatura ambiente. Superfície interna (a) com menor e (b) maior magnificação. Região central (c) com menor e (d) maior magnificação. Superfície externa (e) com menor e (f) maior magnificação.

A superfície de fratura da região central do corpo de prova B-B, submetido ao ensaio de tração a temperatura ambiente, apresentada na Figura 4.90, revela um modo de falha frágil, caracterizado pelas estruturas facetadas, sem indícios de deformação plástica precedendo a fratura. Em adição, foram identificados vazios e trincas, conforme é indicado pelas setas na micrografia.

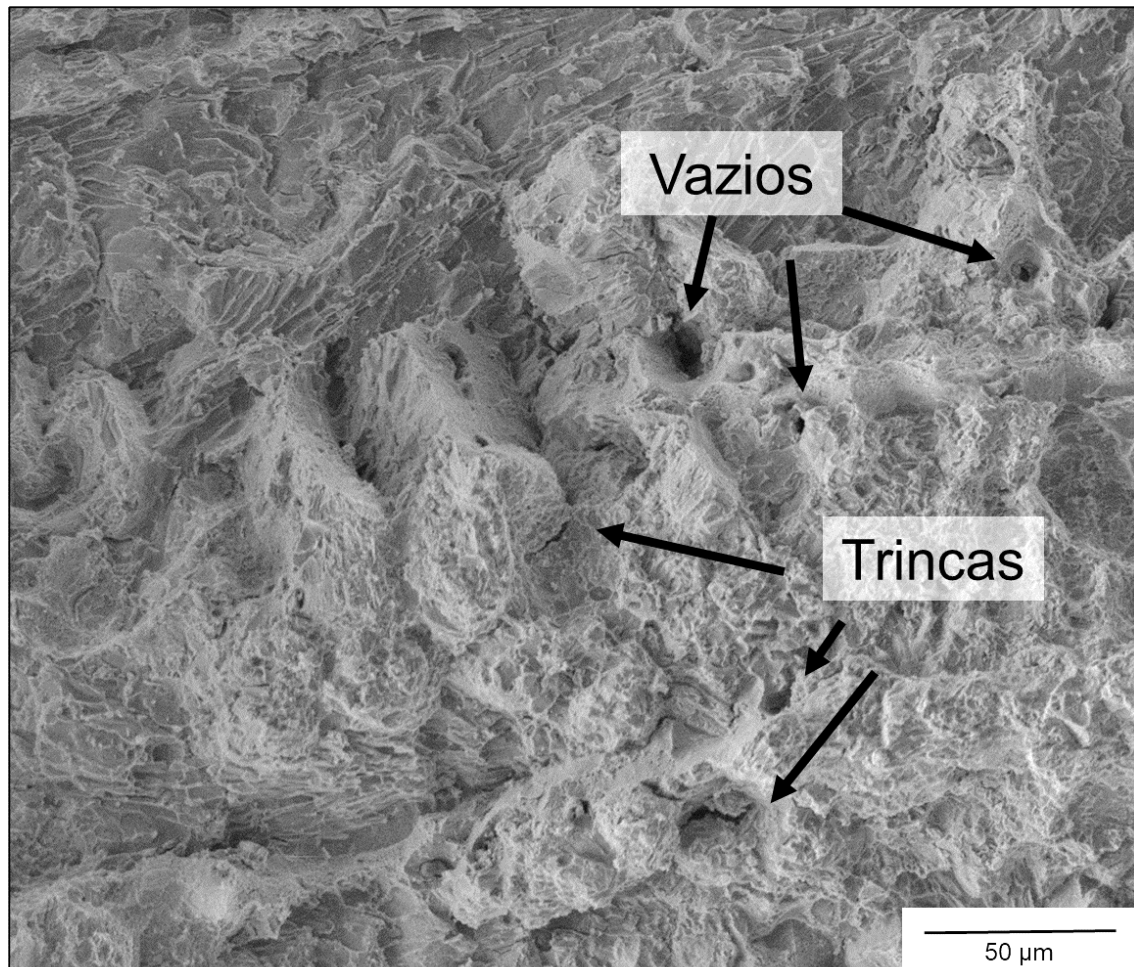


Figura 4.90 – MEV da superfície de fratura da região central do corpo de prova B-B submetido ao ensaio de tração a temperatura ambiente.

A Figura 4.91 mostra a superfície de fratura da região externa do corpo de prova B-B submetido ao ensaio de tração a temperatura ambiente. Na micrografia são observadas estruturas facetadas, caracterizando o modo de fratura frágil e trincas na matriz.

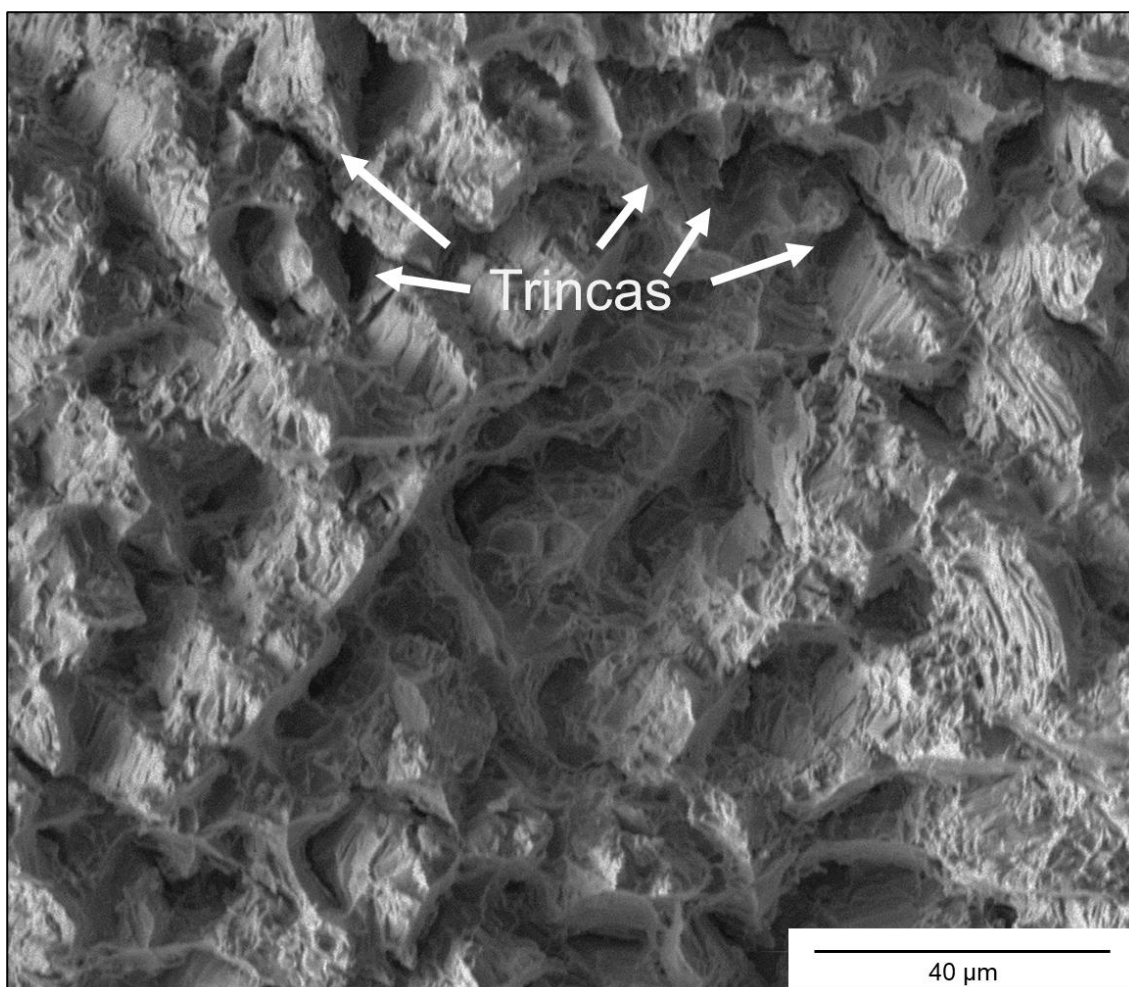


Figura 4.91 – MEV da superfície de fratura da região externa do corpo de prova B-B submetido ao ensaio de tração a temperatura ambiente.

Na Figura 4.92 é apresentada a superfície de fratura da região interna do corpo de prova B-B, submetido ao ensaio de tração a temperatura ambiente. A imagem revela a presença de estruturas bem facetadas, que caracterizam a fragilidade da fratura.

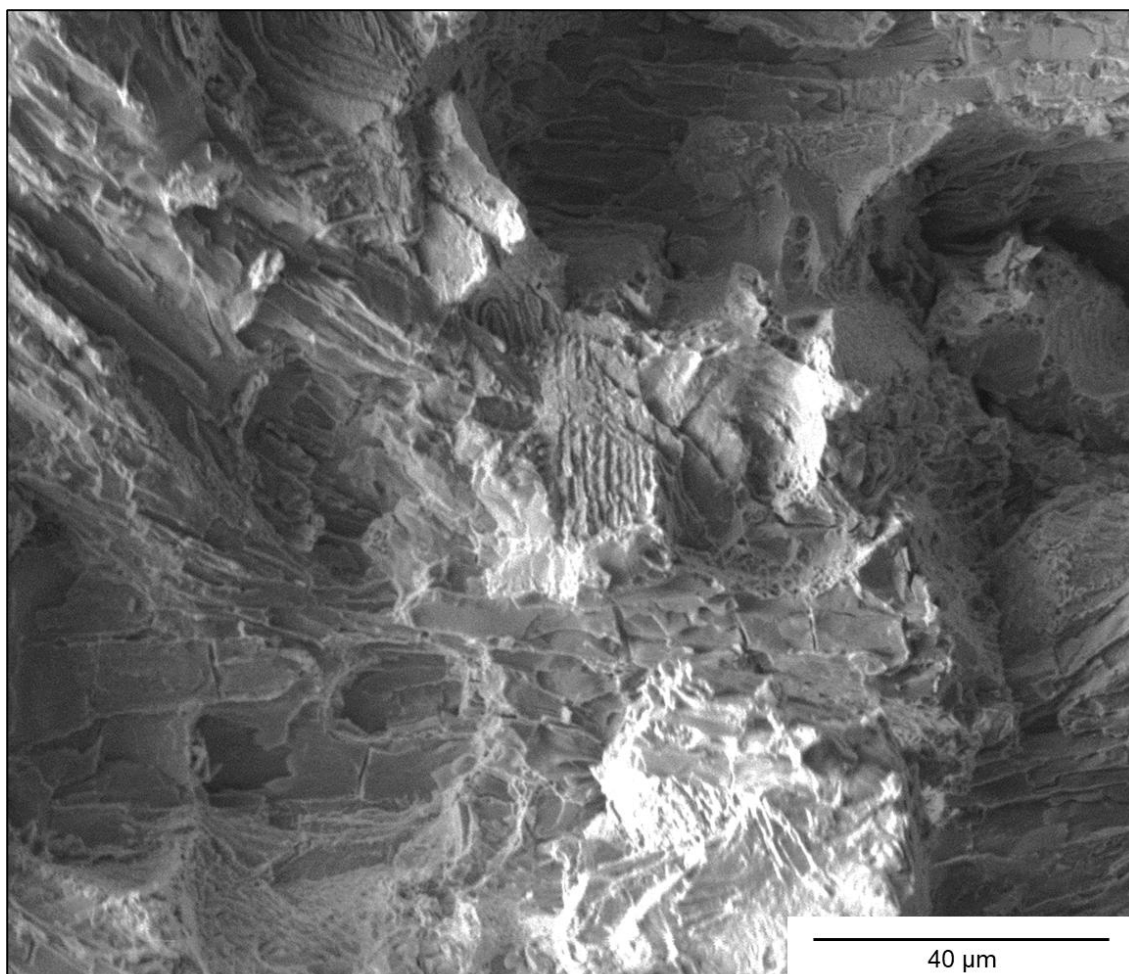


Figura 4.92 – MEV da superfície interna da fratura do corpo de prova B-B após o ensaio de tração a temperatura ambiente com (a) menor e (b) maior magnificação.

A Figura 4.93 apresenta a superfície de fratura das regiões interna, central e externa do corpo de prova da amostra B-C, submetido ao ensaio de tração a temperatura ambiente, com diferentes magnificações. Nas micrografias são observadas estruturas facetadas, típicas de fratura frágil.

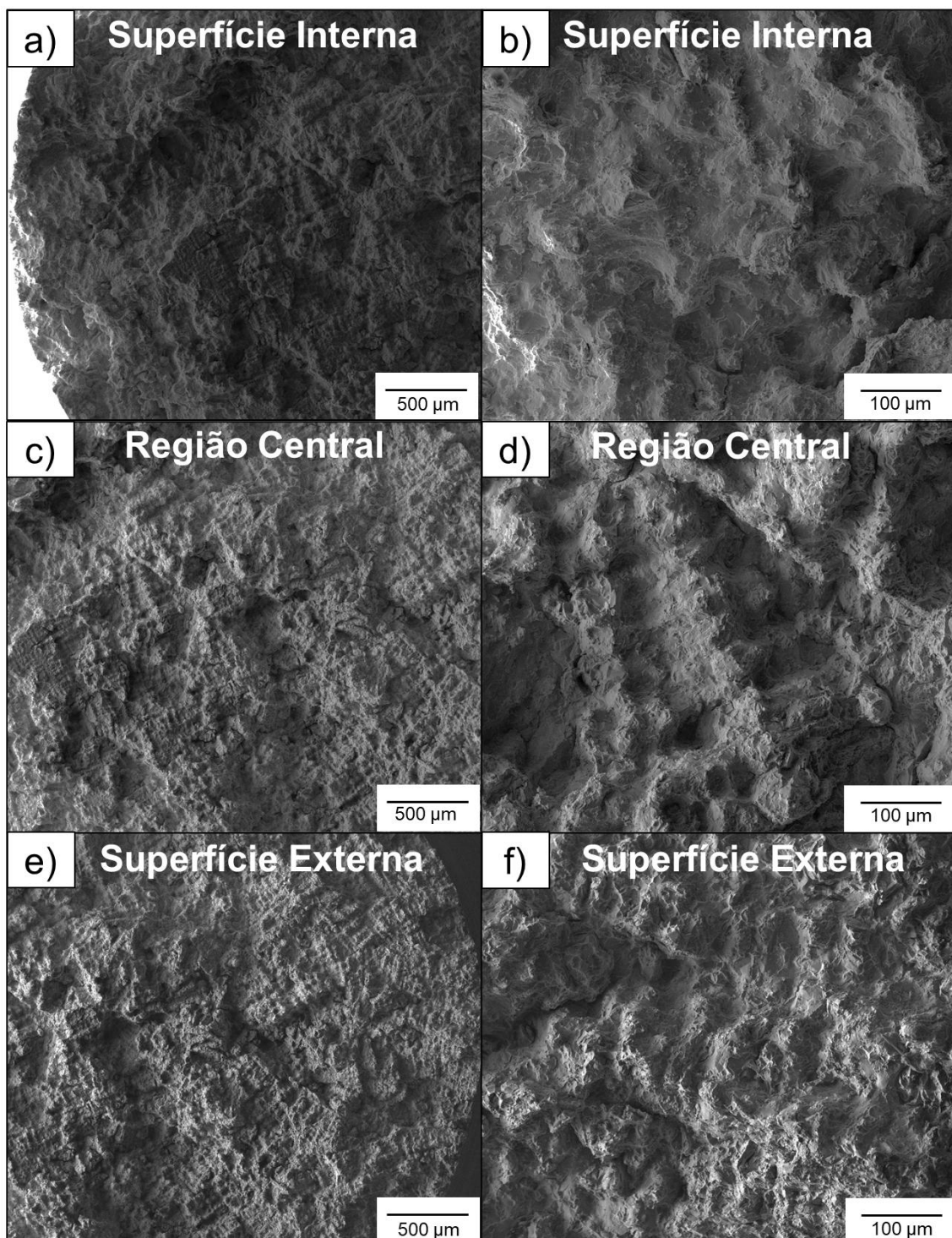


Figura 4.93 – MEV da superfície de fratura do corpo de prova da amostra B-C, após o ensaio de tração a temperatura ambiente. Superfície interna (a) com menor e (b) maior magnificação. Região central (c) com menor e (d) maior magnificação. Superfície externa (e) com menor e (f) maior magnificação.

A Figura 4.94 apresenta superfície de fratura da região central do corpo de prova B-C, submetido ao ensaio de tração a temperatura ambiente, com diferentes magnificações em (a) e (b). As micrografias indicam um modo de falha frágil, caracterizado pelas estruturas facetadas, sem indícios de deformação plástica antes da fratura.

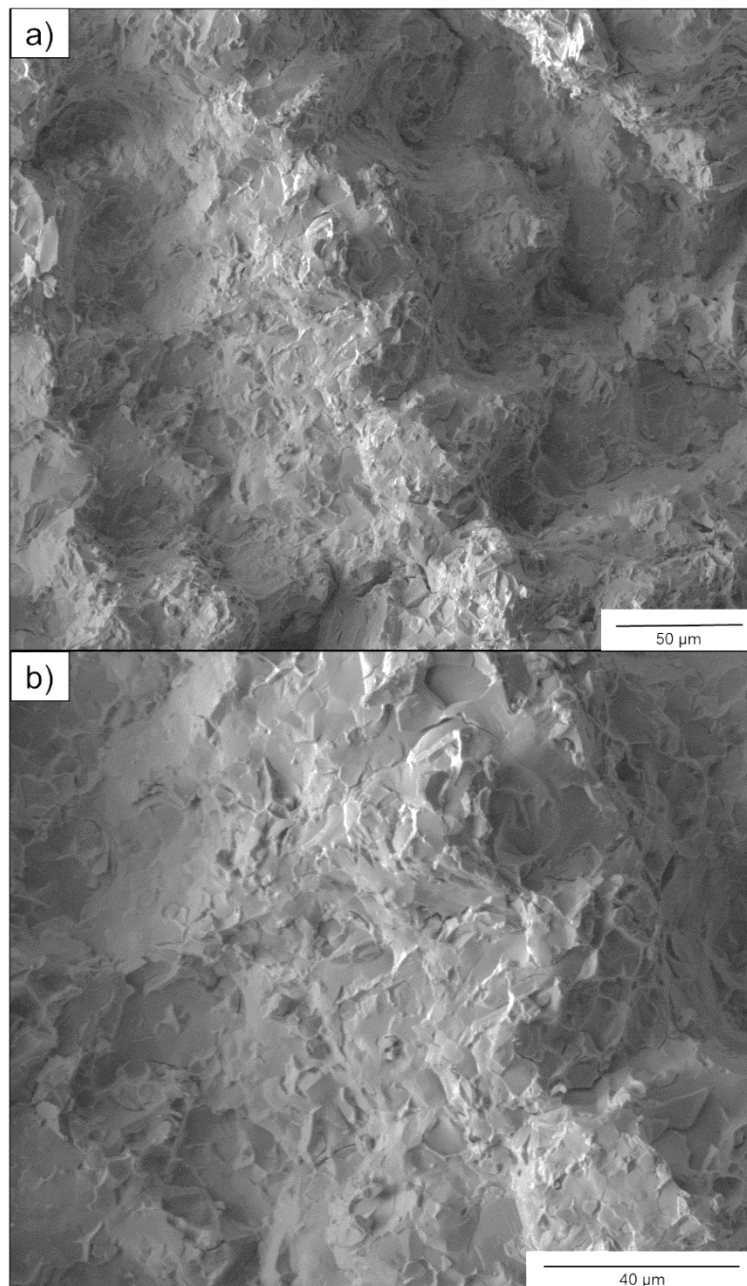


Figura 4.94 – MEV da superfície de fratura da região central do corpo de prova B-C submetido ao ensaio de tração a temperatura ambiente com (a) menor e (b) maior magnificação.

A Figura 4.95 mostra a superfície de fratura da região externa do corpo de prova B-C, submetido ao ensaio de tração a temperatura ambiente. A presença de estruturas facetadas apontam que não houve deformação plástica antes da fratura e caracterizam o modo de falha frágil. Na imagem foram detectadas trincas, conforme indicado pelas setas.

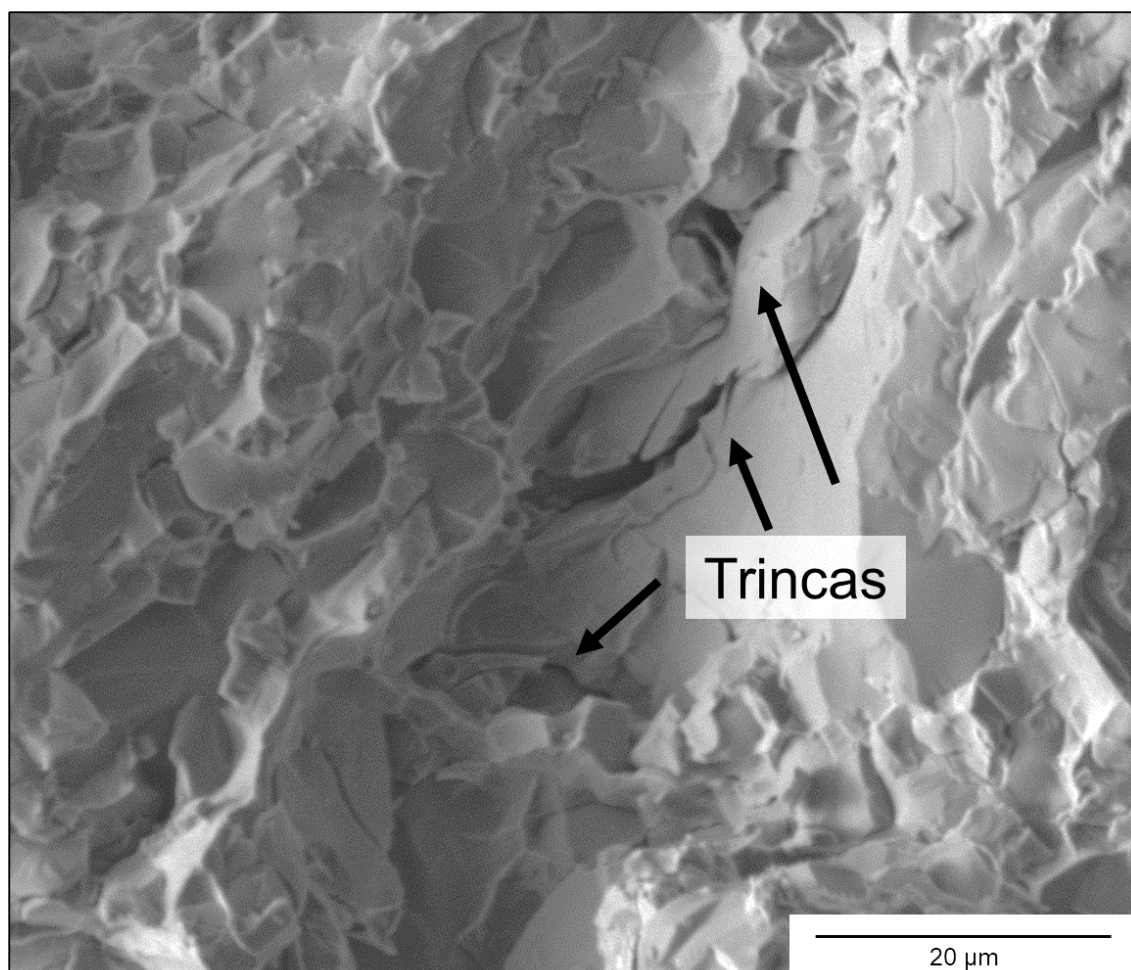


Figura 4.95 – MEV da superfície externa da fratura do corpo de prova B-C após o ensaio de tração a temperatura ambiente.

Na Figura 4.96 é mostrada a superfície de fratura da região interna do corpo de prova B-C, submetido ao ensaio de tração a temperatura ambiente. A micrografia revela que a fratura possui característica de fratura frágil, como estruturas facetadas e trincas, conforme indicado pela seta.

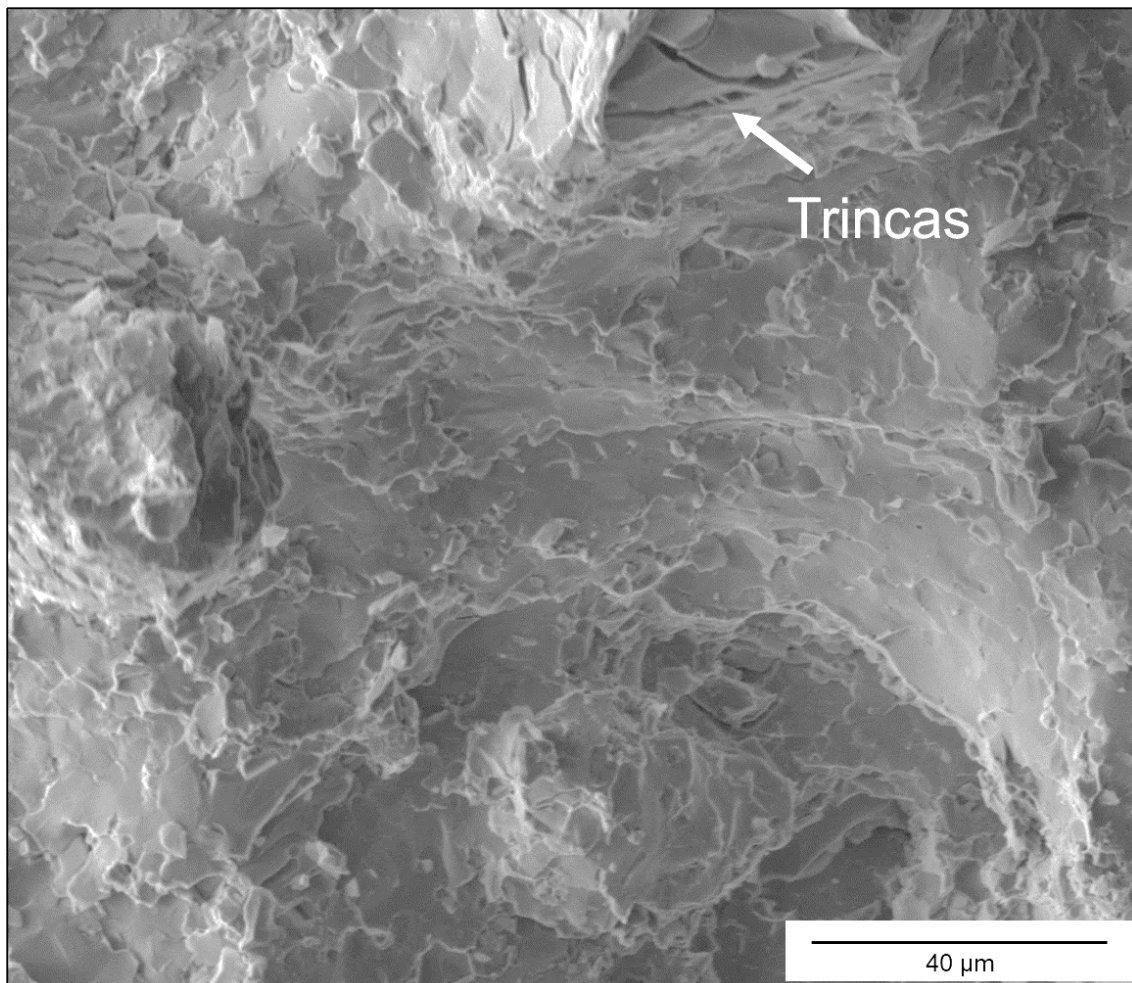


Figura 4.96 – MEV da superfície de fratura da região interna do corpo de prova B-C submetido ao ensaio de tração a temperatura ambiente.

A Figura 4.97 apresenta a superfície de fratura das regiões interna, central e externa do corpo de prova da amostra C-C, submetido ao ensaio de tração a temperatura ambiente, com diferentes magnificações. Nas micrografias são observadas estruturas facetadas, que caracterizam o modo de fratura frágil.

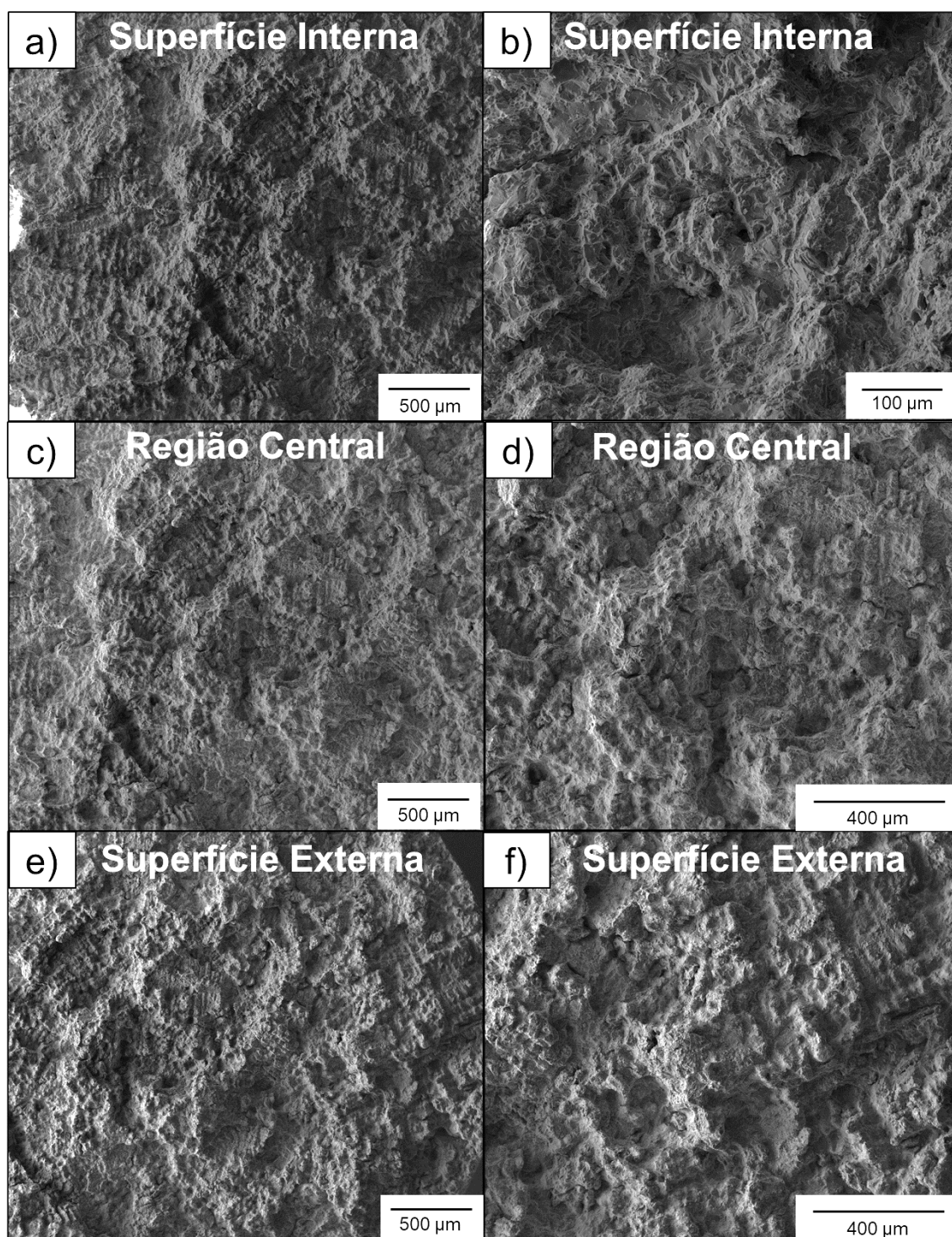


Figura 4.97 – MEV da superfície de fratura do corpo de prova da amostra C-C, após o ensaio de tração a temperatura ambiente. Superfície interna (a) com menor e (b) maior magnificação. Região central (c) com menor e (d) maior magnificação. Superfície externa (e) com menor e (f) maior magnificação.

Na Figura 4.98 é mostrada a superfície de fratura da região central do corpo de prova C-C, submetido ao ensaio de tração a temperatura ambiente. A imagem revela a presença de estruturas facetadas, sem indícios de deformação plástica antes da fratura, e trincas conforme é apontado pelas setas.

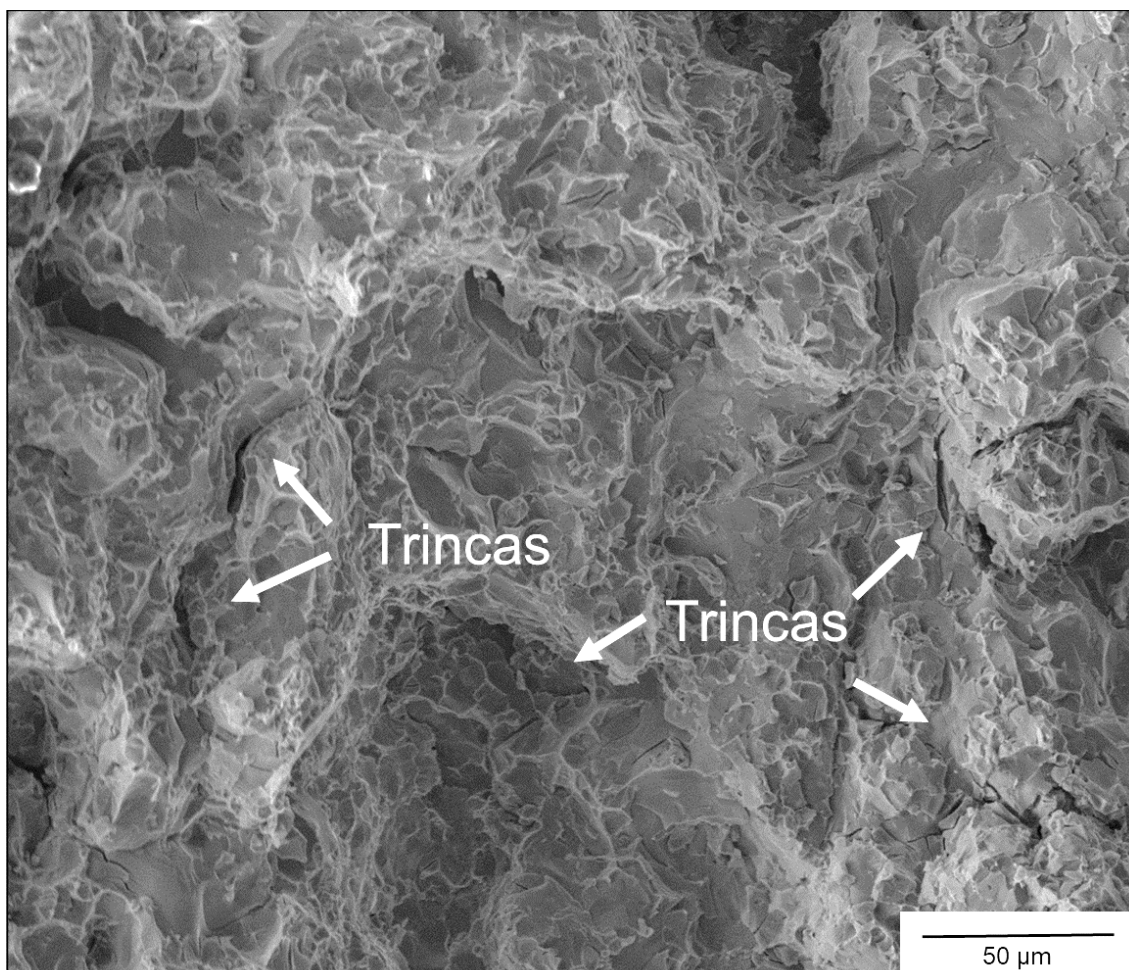


Figura 4.98 – MEV da superfície de fratura região central do corpo de prova C-C submetido ao ensaio de tração a temperatura ambiente.

A Figura 4.99 apresenta a superfície de fratura da região externa do corpo de prova C-C, submetido ao ensaio de tração a temperatura ambiente. As estruturas facetadas observadas revelam um modo de fratura frágil. Na micrografia foram identificados trincas e vazios, conforme é indicado pelas setas.

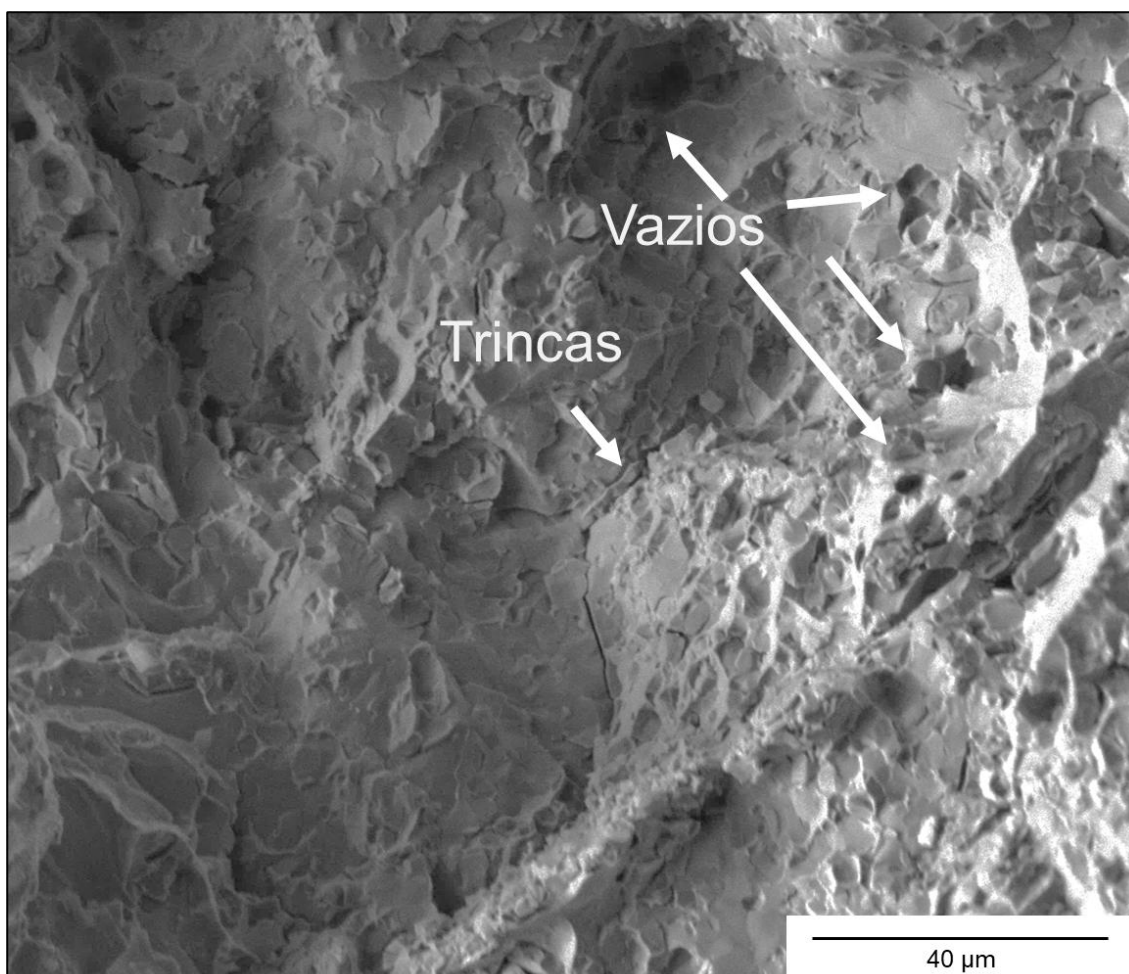


Figura 4.99 – MEV da superfície de fratura da região externa do corpo de prova C-C submetido ao ensaio de tração a temperatura ambiente.

A Figura 4.100 apresenta a superfície de fratura da região interna, do corpo de prova C-C, submetido ao ensaio de tração a temperatura ambiente, com diferentes ampliações em (a) e (b). Nas micrografias são observadas estruturas facetadas, que caracterizam o modo de fratura frágil, e trincas indicadas pelas setas.

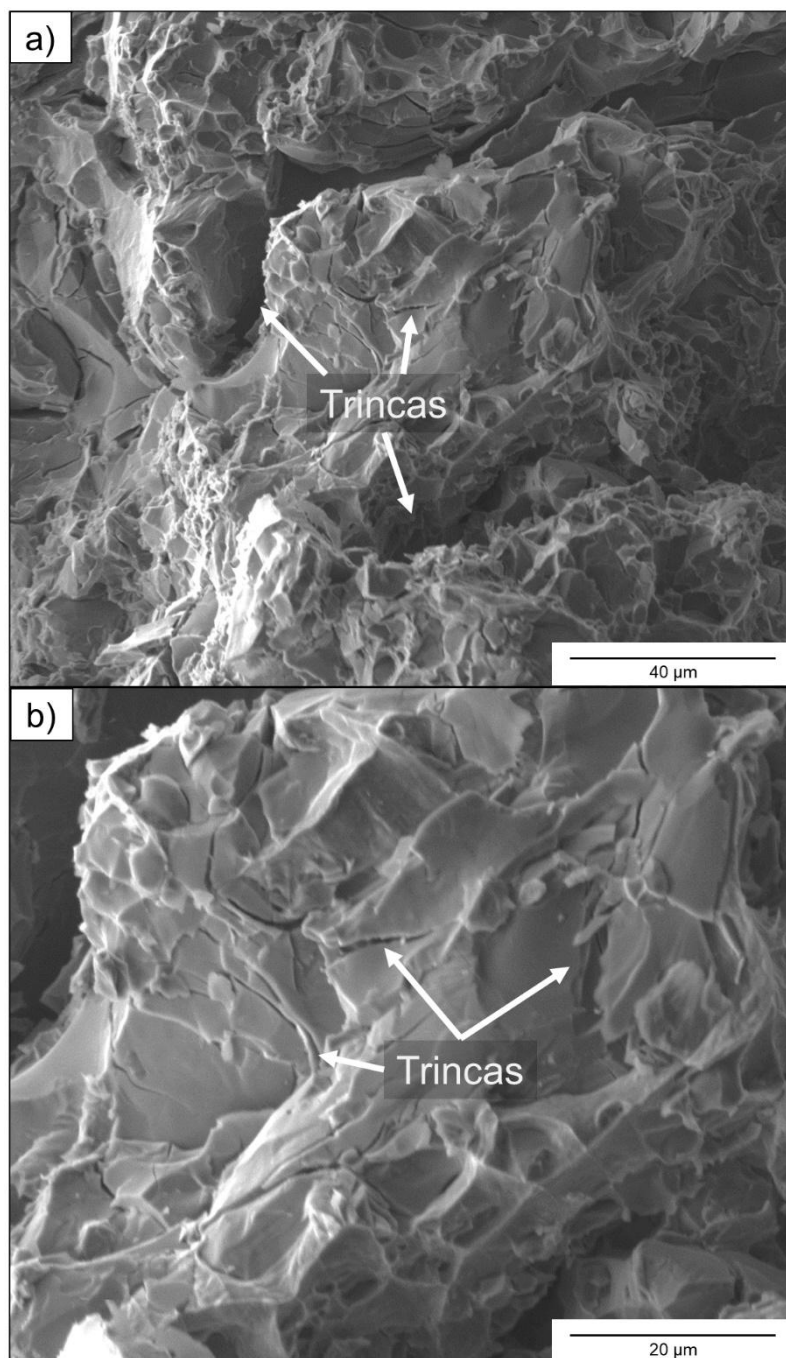


Figura 4.100 – MEV da superfície de fratura da região interna do corpo de prova C-C submetido ao ensaio de tração a temperatura ambiente com (a) menor e (b) maior magnificação.

As micrografias da seção longitudinal dos corpos de prova de tração a temperatura ambiente são mostradas na Figura 4.101. No canto inferior esquerdo de cada micrografia estão indicados os valores médios de LRT e AL.

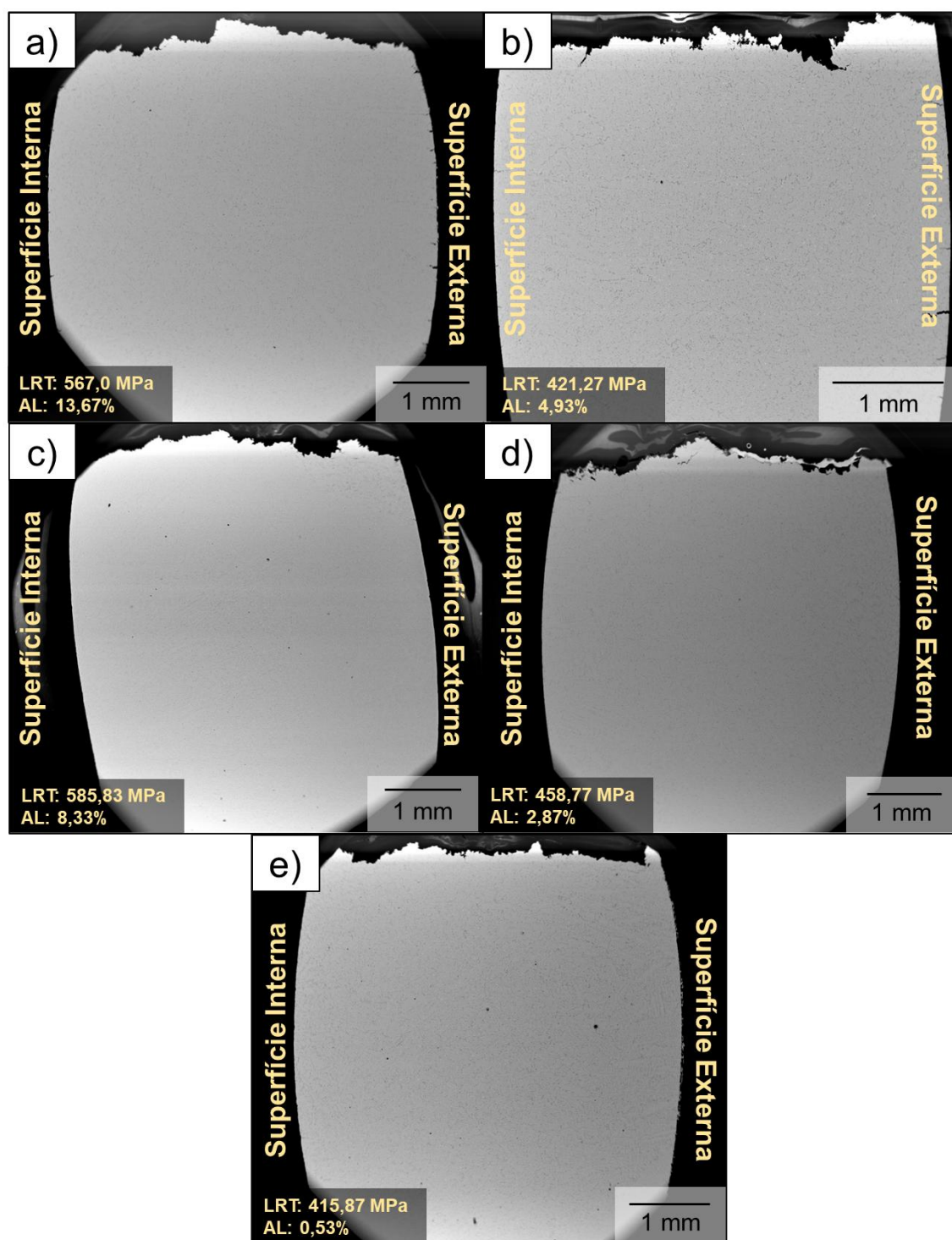


Figura 4.101 – MEV da seção longitudinal dos corpos de prova das amostras (a) B, (b) C, (c) B-B, (d) B-C e (e) C-C após o ensaio de tração a temperatura ambiente.

A Figura 4.102 mostra a seção longitudinal do corpo de prova B, submetido ao ensaio de tração a temperatura ambiente. A micrografia revela que os microconstituintes preferencialmente afetados pela sollicitação de tração são os carbonetos de cromo eutéticos. Esses precipitados apresentaram trincas em seu interior, devido à sua natureza frágil que impede a sua deformação, bem como acompanhar a deformação plástica da matriz.

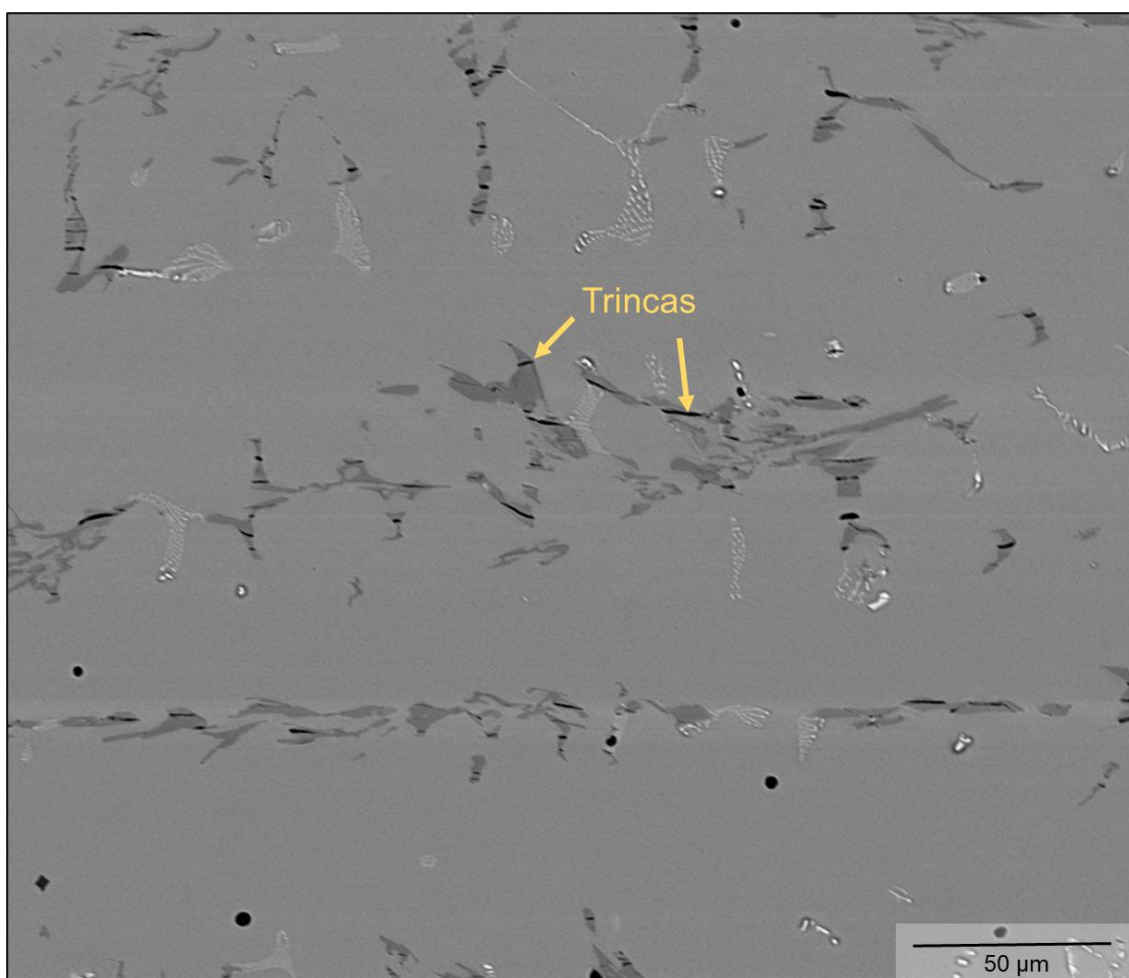


Figura 4.102 – MEV da seção longitudinal do corpo de prova da amostra B submetido ao ensaio de tração a temperatura ambiente.

As micrografias da superfície interna e externa da seção longitudinal do corpo de prova da amostra C, submetido ao ensaio de tração a temperatura ambiente, apresentadas na Figura 4.103 (a) e (b), respectivamente, mostram que os precipitados presentes na microestrutura apresentaram trincas em seu

interior em função da sua fragilidade. Esse comportamento é similar ao observado nos carbonetos eutéticos do corpo de prova B.

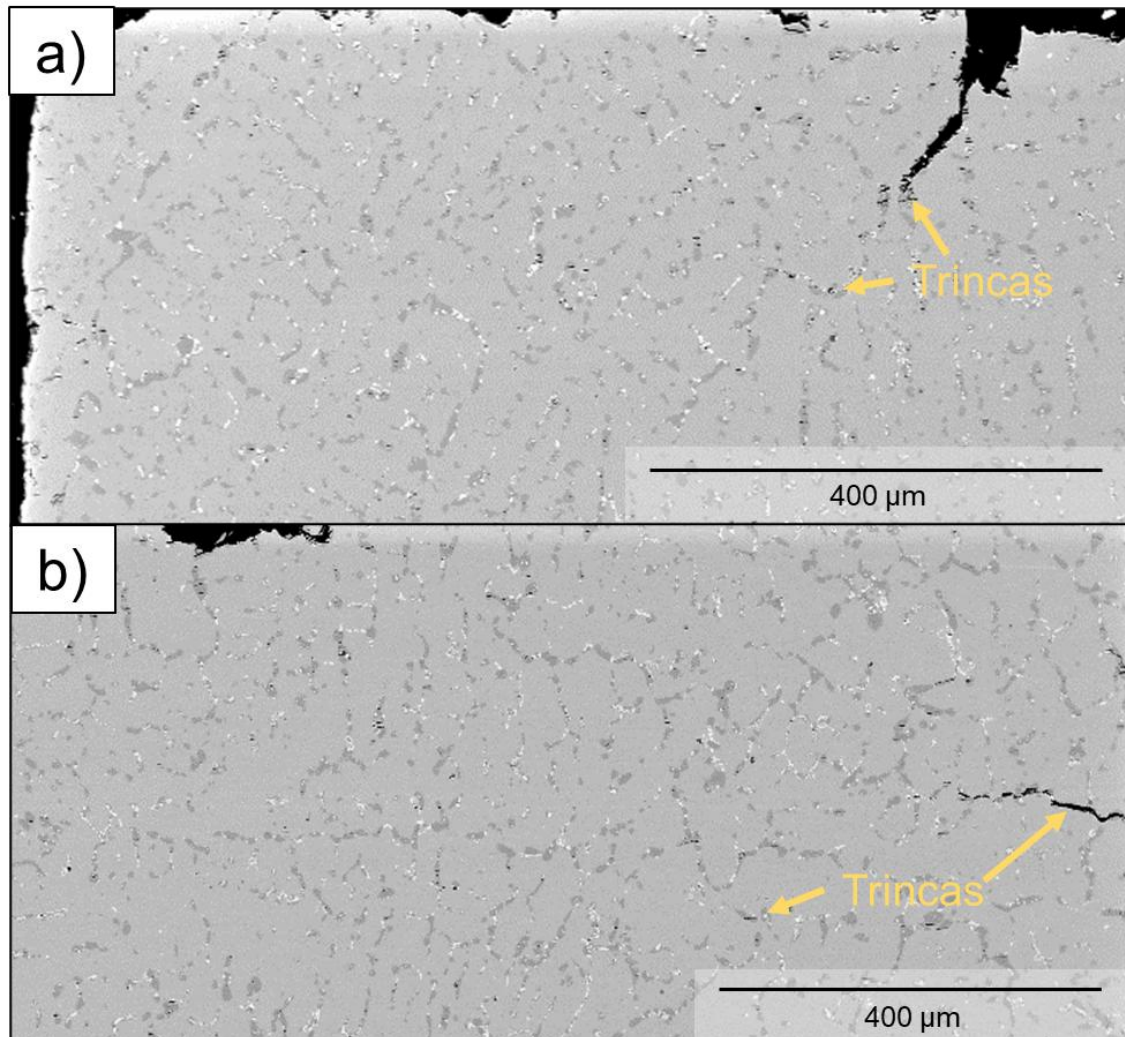


Figura 4.103 - MEV da seção longitudinal do corpo de prova da amostra C submetida ao ensaio de tração a temperatura ambiente. (a) Região da superfície interna. (b) Região da superfície externa.

A Figura 4.104 as micrografias da região interna da seção longitudinal do corpo de prova B-B, submetido ao ensaio de tração a temperatura ambiente, com diferentes magnificações. A microestrutura refinada mostrada em (a) indica que a fratura próxima à parede interna ocorreu na ZF. Os precipitados dessa região, que são apresentados com maior magnificação em (b), possuem trincas em seu

interior associadas à natureza frágil dessas fases que impede a sua deformação e acompanhar à da matriz.

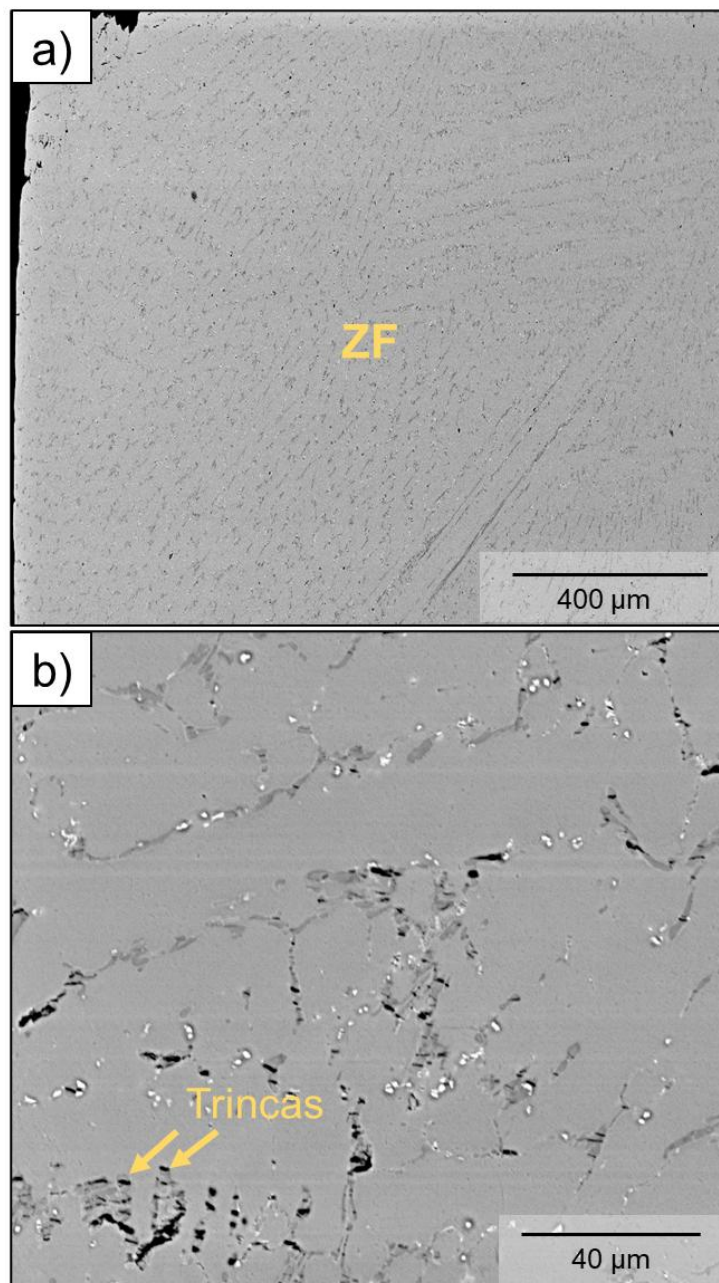


Figura 4.104 – MEV da seção longitudinal do corpo de prova da amostra B-B submetido ao ensaio de tração a temperatura ambiente. Região da superfície interna (a) com menor e (b) maior magnificação.

Na Figura 4.105 são apresentadas as micrografias da região central e externa da seção longitudinal do corpo de prova B-B, submetido ao ensaio de

tração a temperatura ambiente. A micrografia (a) mostra a microestrutura da ZF e ZTA, indicando que a fratura na região central ocorreu na ZTA. Em (b) é mostrada, além da ZTA e ZF, a região do MB, demonstrando que a falha próxima à parede externa ocorreu no MB. Portanto, o corpo de prova B-B possui fratura em três áreas distintas, na ZF, ZTA e MB, correspondendo às regiões interna, central e externa do corpo de prova, respectivamente.

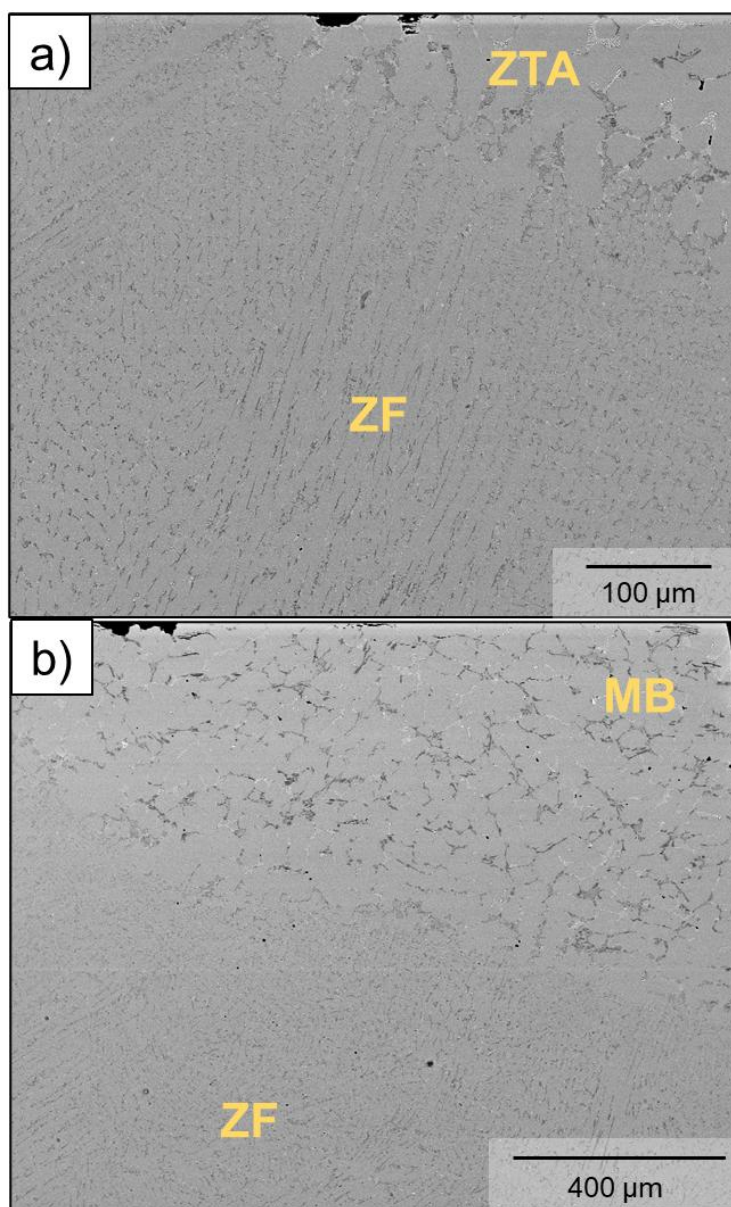


Figura 4.105 – MEV da seção longitudinal do corpo de prova da amostra B-B submetido ao ensaio de tração a temperatura ambiente. (a) Região central. (b) Superfície externa.

A Figura 4.106 mostra as micrografias da região interna da seção longitudinal do corpo de prova B-C, submetido ao ensaio de tração a temperatura ambiente. A microestrutura contendo precipitados grosseiros, mostrada em (a) e (b) com diferentes magnificações, revela que a fratura próxima à parede interna ocorreu no MB do segmento carburizado. Os precipitados dessa região, conforme é destacado em (b), apresentam trincas devido à fragilidade desses microconstituintes, que impede a sua deformação, assim como acompanhar à da matriz.

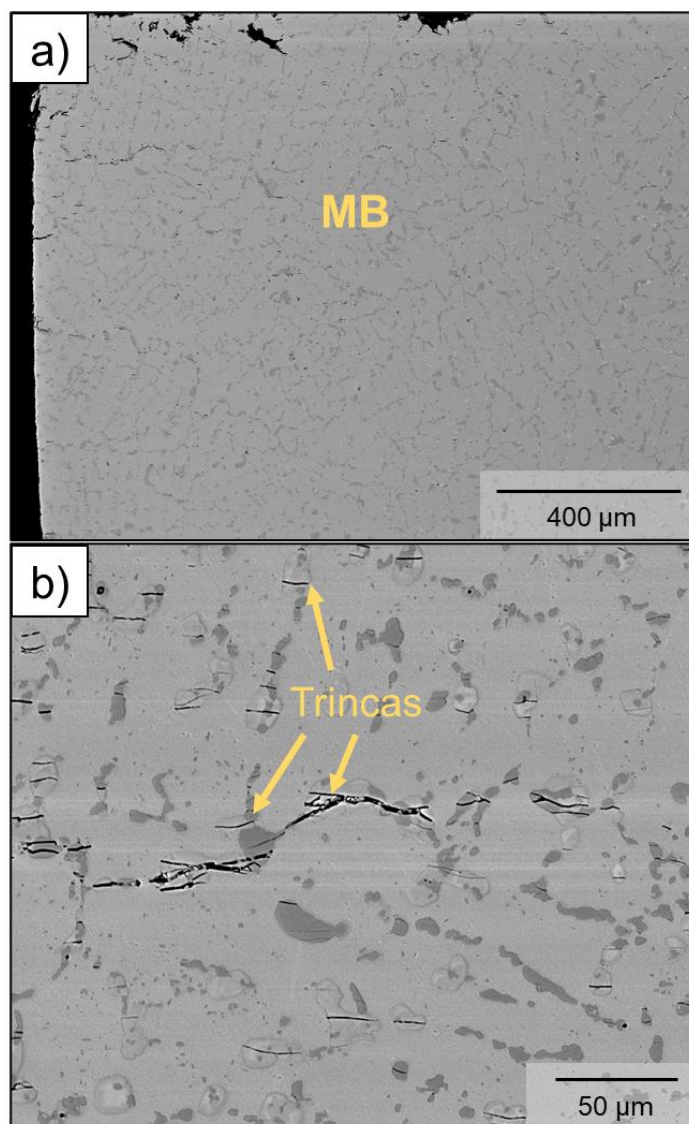


Figura 4.106 – MEV da seção longitudinal do corpo de prova da amostra B-C submetido ao ensaio de tração a temperatura ambiente. Região da superfície interna (a) com menor e (b) maior magnificação.

As micrografias (a) e (b) da Figura 4.107 correspondem à região central e externa da seção longitudinal do corpo de prova B-C, submetido ao ensaio de tração a temperatura ambiente, respectivamente. Os precipitados grosseiros presentes em ambas as regiões demonstram que a fratura na área central e externa, assim como na superfície interna, ocorreu no MB do segmento carburizado.

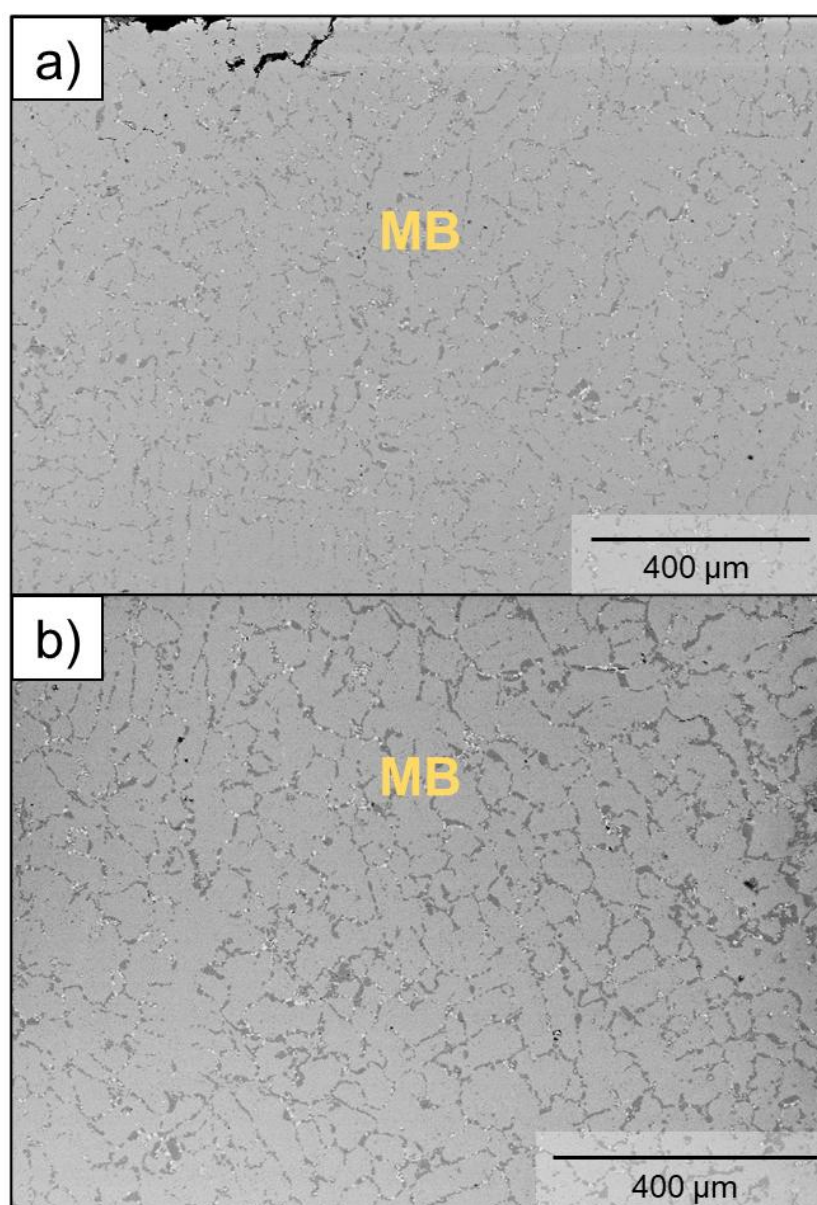


Figura 4.107 – MEV da seção longitudinal do corpo de prova da amostra B-C submetido ao ensaio de tração a temperatura ambiente. (a) Região central. (b) Superfície externa.

A Figura 4.108 apresenta as micrografias da região interna e central da seção longitudinal do corpo de prova C-C, submetido ao ensaio de tração a temperatura ambiente, em (a) e (b), respectivamente. Os precipitados espessos evidentes nas imagens apontam que a fratura nessas regiões ocorreu no MB.

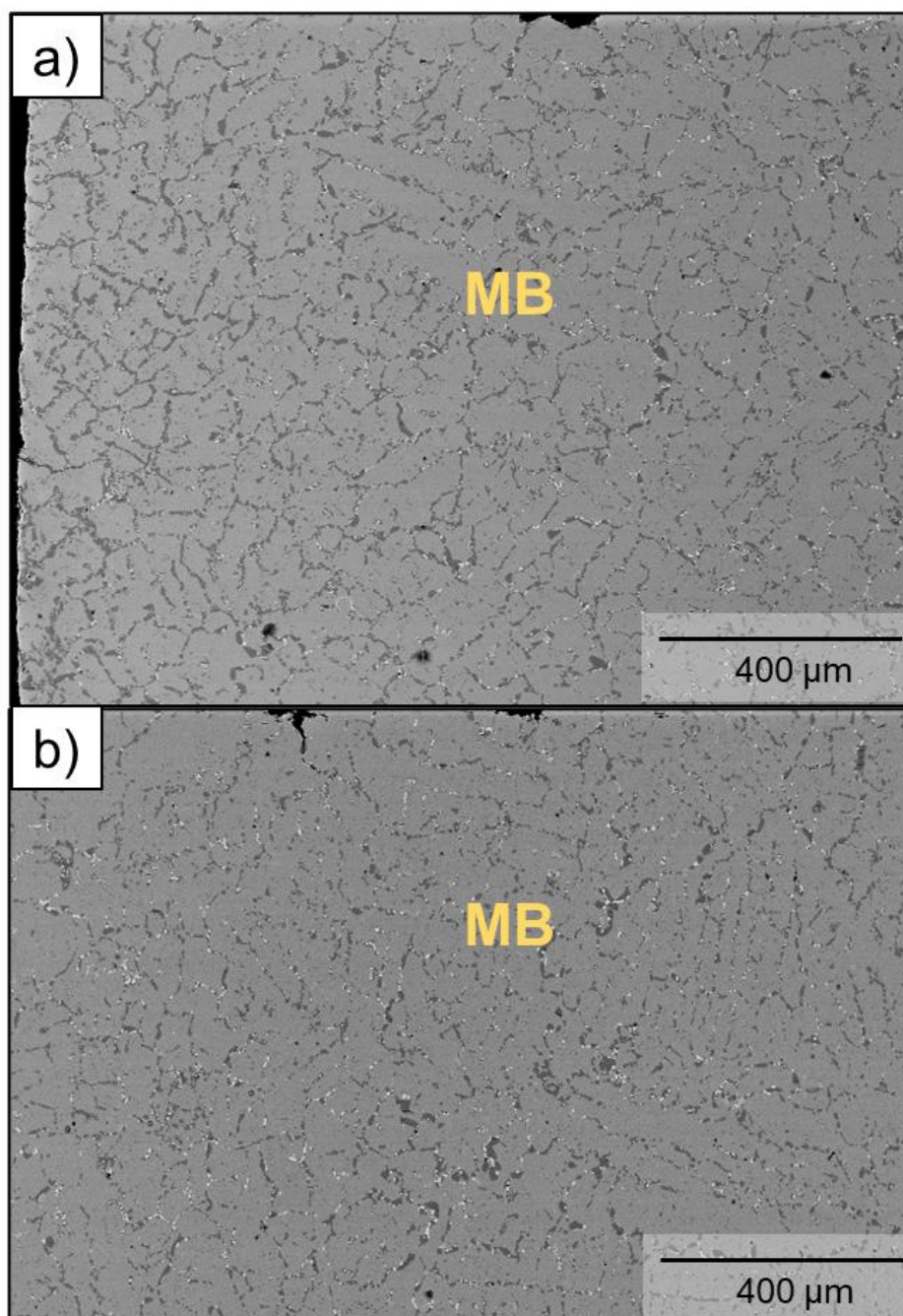


Figura 4.108 – MEV da seção longitudinal do corpo de prova da amostra C-C submetido ao ensaio de tração a temperatura ambiente. (a) Região da superfície interna. (b) Região central.

A Figura 4.109 apresenta a região externa da seção longitudinal do corpo de prova de prova C-C, submetido ao ensaio de tração a temperatura ambiente com diferentes magnificações em (a) e (b). A microestrutura contendo precipitados grosseiros indicam que a fratura na região externa ocorreu no MB do segmento carburizado.

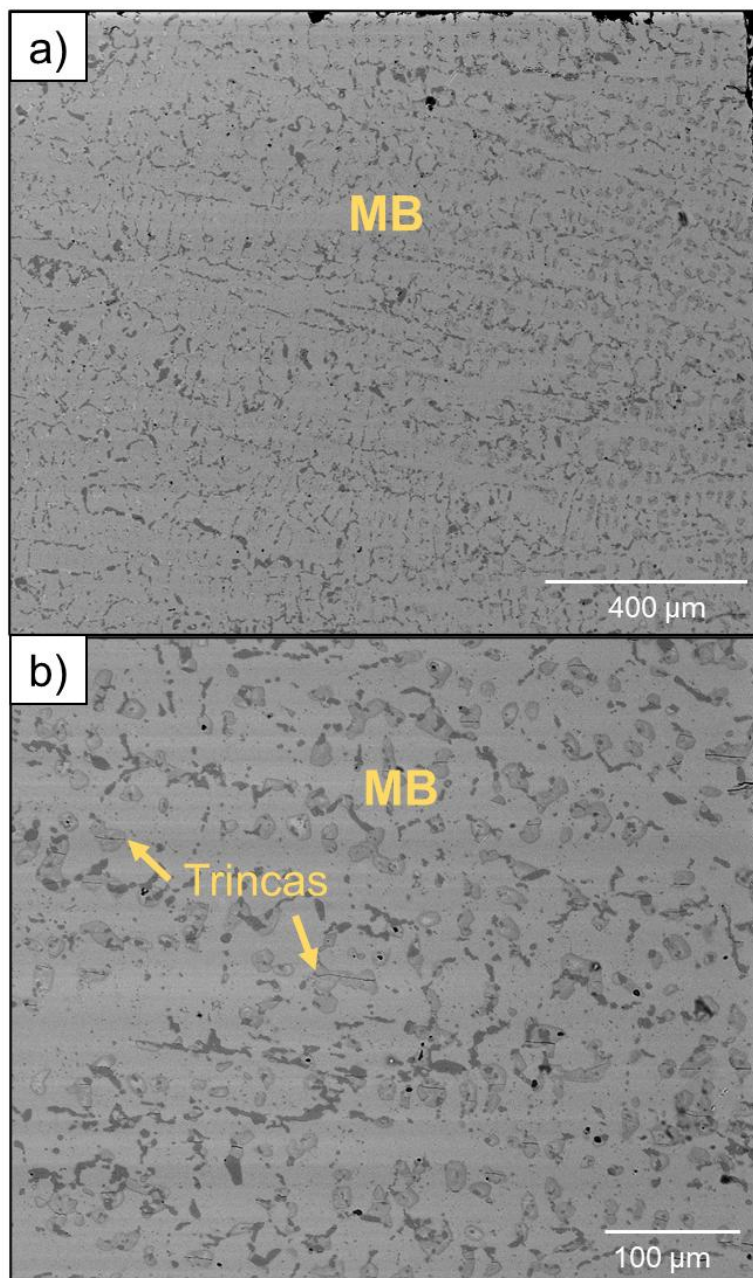


Figura 4.109 – MEV da seção longitudinal do corpo de prova da amostra C-C submetido ao ensaio de tração a temperatura ambiente. Região externa (a) com menor e (b) maior magnificação.

## 5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi realizada a soldagem GTAW de segmentos de tubos de 35Cr45NiNb nas condições bruta de fundição e carburizada com as seguintes uniões: B-B, B-C e C-C. As juntas soldadas foram caracterizadas, resultando nas seguintes conclusões:

- A ZTA que faz interface entre um segmento na condição bruta de fundição e a ZF (amostras B-B e B-C), possui carbonetos de cromo e nióbio relativamente maiores que os do MB;
- A ZTA que faz interface entre um segmento na condição carburizada e a ZF (amostras B-C e C-C) possui precipitados substancialmente grosseiros. Adicionalmente, a morfologia e a composição dos precipitados são alteradas em função da posição analisada. Nas regiões próximas às superfícies carburizadas e/ou oxidadas, precipitados complexos foram formados na ZTA;
- As heterogeneidades microestruturais geradas durante a soldagem das amostras, combinadas com as pré-existentes no MB devido ao envelhecimento e carburização, causaram redução gradual no limite de resistência e alongamento em tração a temperatura ambiente conforme segmentos na condição carburizada foram adicionados às juntas soldadas, bem como a diminuição no tempo de ruptura por fluência (TRF) a 1100 °C e 16 MPa.

## **6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS**

- Caracterizar os precipitados complexos formados nas ZTA que fazem interface entre o MB na condição carburizada e a ZF nas regiões próximas às superfícies carburizadas e/ou oxidadas;
- Selecionar e realizar tratamentos térmicos nos materiais carburizados antes da soldagem, bem como avaliar os efeitos nas propriedades mecânicas em tração a temperatura ambiente e de ruptura por fluência.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] DEUIS, R.L. et al. Hot erosion wear and carburization in petrochemical furnaces. *Novel Approaches To Improving High Temperature Corrosion Resistance*, p. 445-473, 2008.
- [2] CABALLERO, D. Y. et al. Simulation and Optimization of the Ethane Cracking Process to Produce Ethylene. *12Th International Symposium On Process Systems Engineering And 25Th European Symposium On Computer Aided Process Engineering*, p. 917-922, 2015.
- [3] SADRAMELI, S.M. et al. Thermal/catalytic cracking of hydrocarbons for the production of olefins: a state-of-the-art review i. *Fuel*, v. 140, p. 102-115, jan. 2015.
- [4] FARRAR, J.C.M. Group H Heat-resistant stainless steels. p. 117-143. *The Alloy Tree*, 2004.
- [5] SOUZA FILHO, C. D. Carburização na Liga HP Modificada Utilizada em Fornos de Pirólise. *Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo. São Carlos*, 2012.
- [6] ALMEIDA, I. N. C. Modelagem e Simulação de uma Unidade Industrial de Produção de Eteno. *Monografia (Bacharelado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro*, 2009.
- [7] JESUS, N. J. C de. Otimização em Tempo Real em um Processo Industrial de Produção de Etileno. *Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro*, 2011.
- [8] AMORIM, M. F. de. Modelagem de Fornos de Pirólise. *Previsão do Tempo de Campanha. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Universidade Federal da Bahia. Salvador*, 2001.
- [9] COSTA, A. C. Metodologia para Aumento da Vida Útil de Serpentinhas de Fornos de Pirólise de uma Unidade de Produção de Olefinas Leves. *Dissertação (Mestrado em Engenharia Química de Biocombustíveis e*

- Petroquímica). Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2019.
- [10] ZIMMERMAN, H.; WALZL, R. Ethylene, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH: Weinheim, 2009.
- [11] ASM INTERNATIONAL. ASM Handbook, vol. 15. Castings. p. 632-636, 1988.
- [12] SWIFT, K.G.; BOOKER, J.D. Casting Processes. **Manufacturing Process Selection Handbook**, p. 61-91, 2013.
- [13] CHIAVERINI, V. Tecnologia mecânica. 2 ed. vol. 2. p. 32. São Paulo, 1986.
- [14] GROOVER, M. P. Introdução aos processos de fabricação. p. 131-132. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos SA, 2014.
- [15] JANCO, N. Centrifugal Casting. p. 3 American Foundrymen's Society, 1988.
- [16] ASM INTERNATIONAL. ASM Handbook vol. 1. Properties and Selection: Irons, Steels, and High-performance Alloys. 1998.
- [17] ANDRADE, A. R. Influência da Adição de Nb, Ti e Zr nas Propriedades de Fluência da Liga HP Fundida por Centrifugação. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2014.
- [18] REIHANI, A. et al. Failure analysis and weld ability improvement of 35%Cr–45%Ni heat resistant alloy. *Engineering Failure Analysis*, v. 52, p. 97-108, jun. 2015.
- [19] SONG, R; WU, S. Microstructure evolution and residual life assessment of service exposed Cr35Ni45 radiant tube alloy. *Engineering Failure Analysis*, v. 88, p. 63-72, jun. 2018.
- [20] HU, B. et al. Study on microstructure and properties of centrifugal casting 35Cr45NiNb+MA furnace tubes during service. *Materials At High Temperatures*, v. 36, n. 6, p. 489-498, 11 jul. 2019.

- [21] GUO, J. *et al.* Effects of W and Ce micro addition in filler metal on microstructure and creep strength of Cr35Ni45NbM alloy weld joint. **Materials Today Communications**, v. 28, p. 102600, set. 2021.
- [22] KENIK, E. *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, jul. 2003.
- [23] SOARES, G. D. de A. *et al.* Niobium additions in HP heat-resistant cast stainless steels. **Materials Characterization**, v. 29, n. 3, p. 387-396, out. 1992.
- [24] 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, out. 2018.
- [25] GRABKE, H J. Metal dusting. **Corrosion By Carbon And Nitrogen**, p. 1-24, 2007.
- [26] GUO, J. *et al.* Mechanism of  $M_{23}C_6 \rightarrow M_7C_3$  carbides reaction of Cr35Ni45Nb type alloy during carburization. **Materials Research Express**, v. 8, n. 9, p. 096528, 1 set. 2021.
- [27] BARBABELA, Gloria Dulce *et al.* Phase characterization in two centrifugally cast HK stainless steel tubes. **Materials Characterization**, v. 26, n. 1, p. 1-7, jan. 1991
- [28] IBAÑEZ, Raul Alejandro Pedro *et al.* Effects of Si content on the microstructure of modified-HP austenitic steels. **Materials Characterization**, v. 30, n. 4, p. 243-249, jun. 1993.
- [29] 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, abr. 2012. Elsevier BV.

- [30] GUO, J. et al. Microstructural analysis of Cr35Ni45Nb heat-resistant steel after a five-year service in pyrolysis furnace. *Engineering Failure Analysis*, v. 79, p. 625-633, set. 2017.
- [31] PETKOVIC-LUTON, R.; RAMANARAYANAN, T. A. Mixed-oxidant attack of high-temperature alloys in carbon- and oxygen-containing environments. *Oxidation Of Metals*, v. 34, n. 5-6, p. 381-400, dez. 1990.
- [32] YOUNG, David J.. Oxidation of Alloys I. **High Temperature Oxidation And Corrosion Of Metals**, p. 193-260, 2016.
- [33] BRANZA, T. et al. Study and prevention of cracking during weld-repair of heat-resistant cast steels. *Journal Of Materials Processing Technology*, v. 209, n. 1, p. 536-547, jan. 2009.
- [34] MARQUES, P. V; MODENESI, P, J; BRACARENSE, A, Q. Soldagem: fundamentos e tecnologia. 3º ed. UFMG, 2009.
- [35] PENG, Y. *et al.* Investigations on carburizing mechanisms of Cr35Ni45Nb subjected to different service conditions in a high-temperature vacuum environment. *Journal Of Materials Research*, v. 30, n. 6, p. 841-851, 20 mar. 2015.