

MIGUEL CARDOSO JUNIOR

**Soldagem TIG de tubos de 6” em 35Cr 45Ni Nb com mais de cinco anos em operação na
indústria petroquímica**

São Caetano do Sul

2013

MIGUEL CARDOSO JUNIOR

Soldagem TIG de tubos de 6” em 35Cr 45Ni Nb com mais de cinco anos em operação na indústria petroquímica

Monografia apresentada ao curso de pós-graduação em Engenharia de Soldagem da Escola de Engenharia Mauá do Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia, para obtenção do certificado de Especialista.

Orientador: Prof. Dr. Louriel Vilarinho

São Caetano do Sul

2013

Cardoso , Miguel Junior

Soldagem TIG de tubos de 6” em 35Cr 45Ni Nb com mais de cinco anos em operação na indústria petroquímica / Miguel Cardoso Junior. São Caetano do Sul, SP: CEUN-IMT, 2013.

Monografia — Especialização em Engenharia de Soldagem. Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia, São Caetano do Sul, SP, 2013.

Orientador: Prof. Dr. Louriel Vilarinho

1. Soldagem I. Cardoso, Miguel Junior.

DEDICATÓRIA

Aos meus Pais – Valdelice Araujo e Miguel Cardoso e minha esposa Liliane Fagundes.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a DEUS por me proporcionar este momento, sabedoria e inteligência. Agradeço também aos meus pais por sempre acreditar em mim e ter feito todos os esforços possíveis e até impossíveis para eu ter chegado até aqui e agradeço muito a minha esposa pelo carinho, compreensão e apoio ao longo destes dois anos dedicado a este curso.

RESUMO

Este trabalho tem como finalidade apresentar os resultados de prática de soldagem de manutenção em materiais 35Cr-45Ni-Nb em seu estado envelhecido. Este material é utilizado em serpentinas de radiação de fornos de pirólise na indústria petroquímica, os quais tem a finalidade de realizar o craqueamento da nafta para a obtenção do etileno. Os fornos de pirólise são equipamentos que operam em elevadas temperaturas (até de 1050 °C) Em função das características operacionais, este material está sujeito a vários mecanismos de danos, dentre eles a carburização (mecanismo predominante) e a fluência. Neste trabalho foram estabelecidas diretrizes para o reparo por soldagem destes materiais no estado envelhecido, com mais de cinco anos de operação em fornos de pirolise que utilizam a nafta como fluido para craqueamento. Para isto, foram realizados ensaios de soldabilidade em tubos envelhecidos com diversos graus de carburização, avaliados através de medidas indiretas da permeabilidade magnética e levando em consideração o tempo de operação. Os ensaios de soldabilidade foram realizados em dois corpos de provas, sendo utilizada a união entre um tubo envelhecido e um tubo novo, com ambos composição 35Cr-45Ni-Nb.

Palavras-chave: Aços Refratários; Soldagem de Reparo; Carburização.

ABSTRACT

This work aims to present the results from the welding practice of maintenance in 35Cr-45Ni-Nb material aged in his state. This material is used in radiation streamers in pyrolysis furnaces for petrochemical industry, which aims to accomplish the naphtha cracking to obtain ethylene. The pyrolysis furnaces are devices that operate at high temperatures (up to 1050 °C) and depending on the operating characteristics, this material is subject to multiple mechanisms of damage, including the carburizing (predominant mechanism) and fluency. In this study, guidelines are established for repair by welding of such materials in the aged state, with over five years of operation in pyrolysis furnaces that use naphtha as fluid cracking. For this, weldability tests were performed in aged pipes with varying degrees of carburization, assessed by indirect measurements of the magnetic permeability and taking into consideration the operation time. The weldability tests were performed on two coupons, in which the joining is carried out between a new tube and an aged one, both with 35Cr-45Ni-Nb composition.

Keywords: Refractory Steels; Welding Repair; Carburizing.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	9
2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA.....	12
2.2 DESENVOLVIMENTO DOS AÇOS APLICADOS PARA SERPENTINAS DE RADIAÇÃO DE FORNOS DE PIRÓLISE	14
2.2.1 Composição Química.....	16
2.2.2 Microestrutura.....	18
2.2.3 Propriedades Mecânicas.....	18
2.3 FUNÇÃO DOS PRINCIPAIS ELEMENTOS DE LIGA	20
2.4 MECANISMO DE DANOS	22
2.4.1 Carburização	22
2.4.2 Fluência	25
3 MATERIAIS E MÉTODOS	26
3.1 Soldagem das serpentinas de fornos de pirólise.....	26
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	35
REFERÊNCIAS	36

1 INTRODUÇÃO

A soldabilidade de tubos em ligas 35Cr 45Ni Nb aplicados em serpentinas de fornos de pirólise na indústria petroquímica tem a sua diminuição significativa em função do aumento da carburização ao longo da vida útil da mesma.

Segundo Ferraboli (2005), a carburização é um fenômeno de difusão de carbono, oriundo do processo em contato com a superfície metálica, no interior da matriz original do material. Ainda nesta linha, entende-se que este parâmetro é o fator responsável pela diminuição da soldabilidade do material.

Existe hoje uma vasta quantidade de materiais destinados a aplicação para serviço em altas temperaturas nas indústrias petroquímicas, siderúrgicas, tratamentos térmicos, etc. Os aços ferríticos Cr-Mo e aços ao carbono são os mais empregados na área energética, porém estes materiais sofrem uma acentuada perda de resistência mecânica quando são operados em temperaturas acima dos 570 °C em atmosferas altamente corrosivas. Em função destes parâmetros, o emprego das ligas Ni-Cr-Fe são mais adequados (TOWNSEND, 1989).

Estes materiais podem ser encontrados em fornos de craqueamento de nafta na indústria petroquímica, para a obtenção principalmente de eteno (SOKOLOWSKI, 1993). As ligas HP têm um excelente resultado em ambientes altamente agressivos tendo como principais características resistência à fluência, fadiga térmica, carburização, oxidação e variadas formas de corrosão. Na área petroquímica, até 2007 aproximadamente 25.000 t de ligas HP eram usadas para a fabricação de produtos / subprodutos petroquímicos (SCHILLMOLLER, 1991).

Possuem estas ligas um elevado conteúdo de carbono, da ordem de 0,45%, e elementos formadores de carbonetos, os quais precipitam durante sua operação em serviço a altas temperaturas tanto na matriz austenítica como nos espaços interdendríticos, que são sítios

propícios para a segregação de impurezas, tanto na fabricação por fundição como na soldagem.

A soldabilidade deste material apresenta uma redução muito significativa a medida em que a mesmo é envelhecido em operação. As precipitações primárias e secundárias conferem à liga uma elevada resistência à fluência, porém quando a liga é retirada de serviço para executar um reparo, a mesma apresenta uma baixa ductilidade, o que causa grandes problemas no reparo. Um fator importante uma vez realizado o reparo, é o acompanhamento da temperatura do material durante a realização do material e a forma do chanfro a ser realizado, com a preocupação da camada carburizada, pois a evolução microestructural da solda revelará a eficácia do procedimento executado e o possível aparecimento de microestruturas indesejáveis em determinada aplicação ou até mesmo o trincamento da peça logo após a soldagem.

Nas serpentinas de fornos de pirólise constituídas de material 35Cr 45Ni Nb os danos mais predominantes que podem resultar na falha deste componente são fluência, carburização, choque térmico e aquecimento localizado. Dentre estes mecanismo de dano, o de maior importância é a carburização. As soldas de reparo de material envelhecido apresentam a tendência à propagação de trincas pré-existentes que se formaram durante o serviço se o material é envelhecido ou trincas originadas por impacto ou variações localizadas de temperatura num material novo. Desta forma, é importante uma adequada preparação da junta, eliminação de defeitos e possíveis pontos de reinício de trincas, grande cuidado na preparação dos materiais e na aplicação dos parâmetros do procedimento de soldagem com a finalidade de evitar à introdução de contaminantes e superaquecimento.

O objetivo geral deste trabalho foi o de estabelecer diretrizes para a soldagem de aços refratários do tipo 35Cr 45Ni Nb aplicados a serpentinas de fornos de pirolise, de modo a evitar a formação de trincas durante o processo de soldagem e a deterioração do seu desempenho em serviço. Os objetivos específicos foram:

- Estudar a configuração do chanfro que melhor propicie a soldagem de reparo em tubos envelhecidos com tubos novos no material 35Cr 45Ni Nb;
- Estudar a influencia do amateigamento para a realização de soldagem em tubos envelhecidos com tubos novos no material 35Cr 45Ni Nb .

- Estudar a susceptibilidade ao trincamento do aço 35Cr 45Ni Nb envelhecido em serviço e submetido à soldagem de reparo.

Como trata-se de equipamentos de alto custo para a indústria petroquímica e a sua indisponibilidade resulta em perda financeira diária de alto valor, o tempo e as soldas de reparo são os pontos críticos, logo é importante o estudo dos procedimentos de reparo para assim diminuir a concentração do nível de danos.

2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

2.1 O REFINO DO PETROLEO E SEUS DERIVADOS (NAFTA)

O refinamento do petróleo se tornou algo de grande importância econômica, pois a produção de derivados de petróleo era cada vez mais demandado no mercado, principalmente gasolina, óleos lubrificantes e nafta que é a matéria prima para a indústria petroquímica (NABUCO, 1932).

Os processos normalmente empregados nas refinarias modernas para o processamento do petróleo (óleo cru) são: destilação, cracking ou craqueamento, polimerização, alquilação, dessulfurização, dessalinização, desidratação e hidrogenação (NABUCO, 1932).

O processo de Cracking de hidrocarbonetos proporcionou a obtenção de frações de hidrocarbonetos de alto ponto de ebulição, o máximo rendimento na produção de combustível de qualidade superior, aumentando assim de forma significativa a extração de gasolina e óleos combustíveis leves do óleo cru, bem como também a nafta, a qual é matéria prima para a geração do etileno através do seu craqueamento nos fornos de pirólise (NABUCO, 1932).

Segundo Nabuco (1932) este processo de refino é aplicado na destilação de querosene, óleo para gás, óleos combustíveis, óleos crus, gasolina, nafta pesada e outras. Caracterizado como primeira grande aplicação do princípio da transformação química dos hidrocarbonetos naturais, este processo baseia-se na separação do óleo cru, desta forma o petróleo pesado é decomposto para a produção de óleos mais leves ou de interesse comercial. O processo consiste em uma série de reações químicas que produzem decomposição e polimerização.

Nelson (1949) e Nabuco (1932) afirmam que a obtenção do produto final vai resultar da combinação entre a natureza do óleo cru, a temperatura e pressão empregada, bem como do tempo de exposição ao processo.

As variáveis de temperatura, pressão e tempo de exposição, além de outras, podem influenciar no processo de cracking, tais como uma elevada temperatura aumenta a velocidade de reação. Já a pressão pode afetar no limite da temperatura do cracking e o produto final é modificado (NABUCO, 1932).

No caso do tempo do processo de cracking vai implicar diretamente no resultado final, podendo gerar um aumento da quantidade de gás fixo e coke caso o período de exposição seja mais longo (NELSON, 1949).

Ainda sobre o processo de refino do petróleo, as empresas de refino considera as seguintes informações referente a cada processo de refino propriamente dito:

Destilação atmosférica e destilação a vácuo: A primeira etapa do processo de refino é a destilação atmosférica onde o petróleo é aquecido e fracionado em uma torre que possui pratos perfurados em várias alturas. Como a parte inferior da torre é mais quente, os hidrocarbonetos gasosos sobem e se condensam ao passarem pelos pratos. Nessa etapa são extraídos, por ordem crescente de densidade, gases combustíveis, GLP, gasolina, nafta, solventes e querosenes, óleo diesel e um óleo pesado, chamado resíduo atmosférico, que é extraído do fundo da torre (NABUCO, 1932).

Esse resíduo é então reaquecido e levado para outra torre, onde o seu fracionamento ocorrerá a uma pressão abaixo da atmosfera. Nesta torre será extraída mais uma parcela de óleo diesel e um produto chamado genericamente de Gasóleo, que não constitui um produto pronto. Ele servirá como matéria-prima para produção de gases combustíveis, GLP, gasolina e outros. O resíduo de fundo da destilação a vácuo é recolhido na parte inferior da torre e será destinado à produção de asfalto ou será usado como óleo combustível pesado (NELSON, 1949).

Já o Craqueamento, é o processo de quebra das moléculas de hidrocarbonetos pesados, convertendo-as em gasolina e outros destilados com maior valor comercial. O processo de craqueamento é basicamente caracterizado por dois principais tipos: o térmico e o catalítico, sendo que em ambos os tipos de craqueamento a utilização de temperaturas relativamente altas é essencial para o processo (NABUCO, 1932).

Segundo NELSON, o valor do petróleo está em seus constituintes voláteis, os quais são extraídos ao aquecer o óleo cru, quando então começam a desprender os constituintes mais voláteis até chegar aos constituintes de maior ponto de ebulição e posteriormente o óleo restante começa a se decompor.

Os produtos derivados do petróleo podem ser reunidos nos seguintes grupos:

- Combustíveis: Gasolinas, Gás Natural e GLP, Óleo diesel, Óleo combustível, Querosene de aviação, Bunker (NELSON, 1949).
- Lubrificantes: Óleos lubrificantes minerais, Óleos lubrificantes graxos, Óleos lubrificantes sintéticos, Composição betuminosa (NELSON, 1949).
- Especiais: Solventes, Parafinas, Asfalto, Coque.
- Insumos para a Petroquímica: Gasóleo e a Nafta, que por sua vez é um líquido incolor utilizado principalmente como matéria-prima na obtenção, principalmente, de propeno, eteno e correntes aromáticas, sendo que a Petrobras é a única produtora de nafta petroquímica no Brasil, atendendo à demanda nacional com produção própria e por importações (NELSON, 1949).

Segundo empresas do segmento petrolífero, a evolução da qualidade dos derivados do petróleo nos dias atuais requer um controle das qualificações, o qual passou a ser exercido pela sociedade que se organizou através de códigos de consumidores e de leis de proteção ambiental. As empresas passaram a desenvolver tecnologias que permitissem produzir derivados de petróleo que aliassem desempenho elevado, economia e mínima agressão ao meio ambiente.

2.2 DESENVOLVIMENTO DOS AÇOS APLICADOS PARA SERPENTINAS DE RADIAÇÃO DE FORNOS DE PIRÓLISE

Na indústria petroquímica, o craqueamento da matéria prima (nafta) ocorre nos fornos de pirólise, que são equipamentos estáticos que possuem uma serpentina, a qual é responsável por conduzir a nafta em seu interior (FERRABOLLI, 2005).

Os aços refratários, destinados para trabalhos a alta temperatura, são fabricados por centrifugação ou fundição estática e designados pelo “Alloy Casting Institute” (ACI) mediante um código composto por letras e números. A primeira letra é H (de “high temperature service”, para indicar que é resistente a altas temperaturas). A segunda letra indica o tipo específico de liga, sendo que na ordem alfabética cresce, em geral, o teor de níquel da mesma, como mostra a Tabela 1.

Tabela 1 – Composições de aços H fundidos resistentes ao calor (% em peso) (JHON, 1986)

Tipo	Ni	Cr	C	Mn	Si	P	S	outros
HF	9-12	19-23	0,20-0,40	2,00	2,00	0,04	0,04	Mo \leq 0,5
HH	11-14	24-28	0,20-0,5	2,00	2,00	0,04	0,04	Mo \leq 0,5; N \leq 0,2
HI	14-18	26-30	0,20-0,50	2,00	2,00	0,04	0,04	Mo \leq 0,5
HK	18-22	24-28	0,20-0,60	2,00	2,00	0,04	0,04	Mo \leq 0,5
HL	18-22	28-32	0,20-0,60	2,00	2,00	0,04	0,04	Mo \leq 0,5
HN	23-27	19-23	0,20-0,50	2,00	2,00	0,04	0,04	Mo \leq 0,5
HP	33-37	24-28	0,35-0,75	2,00	2,00	0,04	0,04	Mo \leq 0,5
HT	33-37	15-19	0,35-0,75	2,00	2,5	0,04	0,04	Mo \leq 0,5

Nota: Valores isolados indicam teores máximos. O resto da composição, para completar 100%, corresponde ao elemento ferro.

Ao longo dos anos, a competitividade da indústria petroquímica exigiu que fosse estudados novos materiais, com maior vida útil e consequente maior resistência aos mecanismos de fluência e carburização. Desta forma, têm sido desenvolvidas ligas modificadas, com a finalidade de melhorar o desempenho a elevadas temperaturas. Tal fato é indicado por um traço seguido do símbolo químico dos elementos adicionados à composição de base. Na Tabela 2 é mostrada uma classificação de algumas ligas modificadas, usando como critérios a resistência à fluência, à carburização e à tração (KIRCHHEINER, 1994).

Tabela 2 – Propriedades relativas de ligas HP Modificadas (SCHILLMOLLER e PARKS, 1996)

Denominação genérica	Resistência à fluência	Resistência à tração	T _{máxima} serviço	Resistência à carburização	Classif. geral
35/45-NbTiSi	1	2	2	1	1
28/48-5W	3	1	1	2	2
25/35-NbTiSi	2	3	3	3	3
HP-Nb	4	4	4	4	4
HP10 mod Nb	6	6	5	5	5
HK-40	5	5	6	6	6

Nota: O primeiro número nas ligas é a porcentagem de Cr e o segundo número a de Ni.

Segundo Kirchheiner (1994), a usinagem interna dos tubos centrifugados melhoram a resistência a fluência, devido a eliminação dos poros presente na superfície interna do tubo, os quais podem ser responsáveis pela nucleação de trincas. Além da usinagem, a adição de nióbio proporcionou aos aços resistente a alta temperatura, através da formação de carbonetos eutéticos de nióbio uma diminuição no conteúdo de cromo, aumento da resistência à fluência com um menor conteúdo de carbono (na faixa de 0,3 a 0,35 %) e, diminuição da fração em volume de carbonetos de cromo.

Esta adição representa um aumento em cerca de 25% na resistência à fluência a 1000 °C e uma ductilidade após 10.000 h a 900 °C de 10%, portanto muito maior que a do aço HK40, de apenas 3% para esse mesmo tempo (KIRCHHEINER, 1994).

2.2.1 Composição Química

As ligas HP foram desenvolvidas a partir das ligas HK-40 adicionando-se a estas 1,5- 2 % de Si e 0,4- 0,5 % de C, adições de Nb, Nb+W ou W+Mo e um aumento no teor de Ni para melhorar suas características contra fluência. A partir de então, vários fabricantes passaram a lançar varias ligas no mercado com pequenas variações na composição química, fazendo que 2 ligas de diferentes marcas não sejam iguais, alterando em muitos casos as propriedades mecânicas de forma significativa (MAC NAB, 1987).

A Figura 1 apresenta no diagrama ternário Fe-Cr-Ni a 650 °C a região dos aços HP, que fica totalmente no campo austenítico. Dependendo do tipo de material de aporte e taxa de resfriamento durante a soldagem pode-se deslocar a composição do metal de solda para regiões próximas com fases austenita e ferrita.

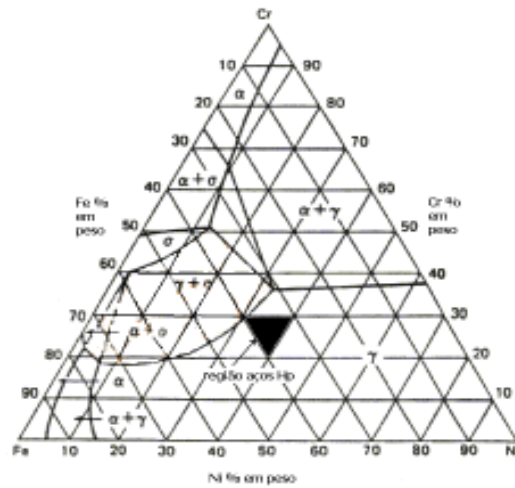


Figura 1 - Diagrama ternário Fe-Cr-Ni a 650 °C, mostrando a região para aços HP (PADILHA e GUEDES, 1994)

Já na Figura 2 observar-se no diagrama de Schaeffler a região escura dos aços HP pertence à região austenítica. Entretanto, esse diagrama não leva em conta as taxas de resfriamento que acontecem durante a soldagem e que podem promover o aparecimento de ferrita (VITEK, 2003).

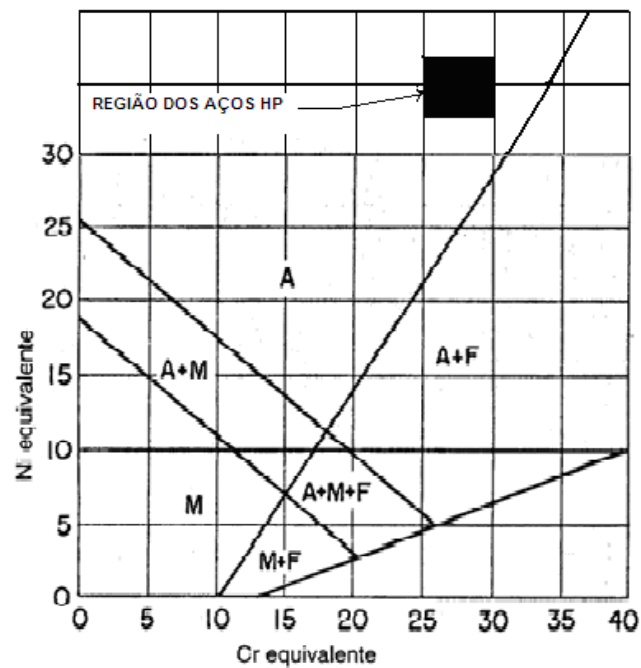


Figura 2 – Diagrama de Schaeffler (A= austenita; F= ferrita; M= martensita). A região escura pertencente à composição dos aços HP mod (PADILHA e GUEDES, 1994)

2.2.2 Microestrutura

Os aços HP usados para este tipo de aplicação, possuem elevados teores de carbono, na faixa de 0,4-0,5%, sendo o seu principal elemento o Ni (maior teor) e em seguida o Cr, elementos estes adicionados com a finalidade de maior resistência a fluência e a corrosão respectivamente. Parte do carbono quando este material é posto em operação ou até mesmo no processo de fabricação (fundição ou centrifugação), o mesmo precipita na forma de carbonetos primários dispersos na matriz austenítica que também contém carbono dissolvido em solução sólida. Estes carbonetos primários interferem no movimento das discordâncias e, portanto, melhoram a resistência à fluência (TELLES, 2003).

Os carbonetos primários quando submetidos a temperaturas elevadas, apresentam uma tendência a coalescer e os carbonetos secundários apresentam uma tendência a se redissolverem na matriz austenítica. Este fator é indesejável, desta forma, tem-se procurado adicionar elementos de liga formadores de carbonetos mais estáveis tais como o nióbio, titânio, tungstênio e molibdênio (NIDI, 1978).

2.2.3 Propriedades Mecânicas

Estes materiais tem por características, possuir resistência mecânica a altas temperaturas, mas apresentam também falta de ductilidade quando a liga resfria a temperatura ambiente durante paradas dos fornos e resistência à carburização limitada a medida em que vai passando por envelhecimento natural em função do uso. As ligas HP modificadas hoje usadas busca cada vez mais minimizar estes efeitos e aumentar a vida útil da mesma com propriedades mecânicas e resistência à corrosão em altas temperaturas. Na Figura 3 pode-se comparar as tensões médias de ruptura em altas temperaturas das ligas HP-modificada, que são maiores que os valores de projeto das ligas HK-40 (API RP530).

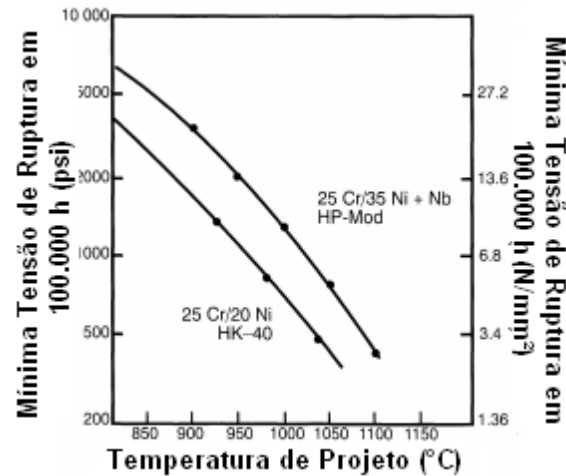


Figura 03 – Comparação das tensões mínimas de ruptura em fluência para 100.000 h para ligas HK-40 e HP-Mod (SCHILLMOLLER e PARKS, 1996)

A Figura 4 mostra o módulo de elasticidade de um material ET 45Micro (35Cr45NiNb) em função da temperatura, conforme catálogo do fabricante. Já a Figura 5 refere-se a alguns parâmetros de propriedades mecânica de um material ET 45Micro (35Cr45NiNb) em função da temperatura, conforme catálogo do fabricante.

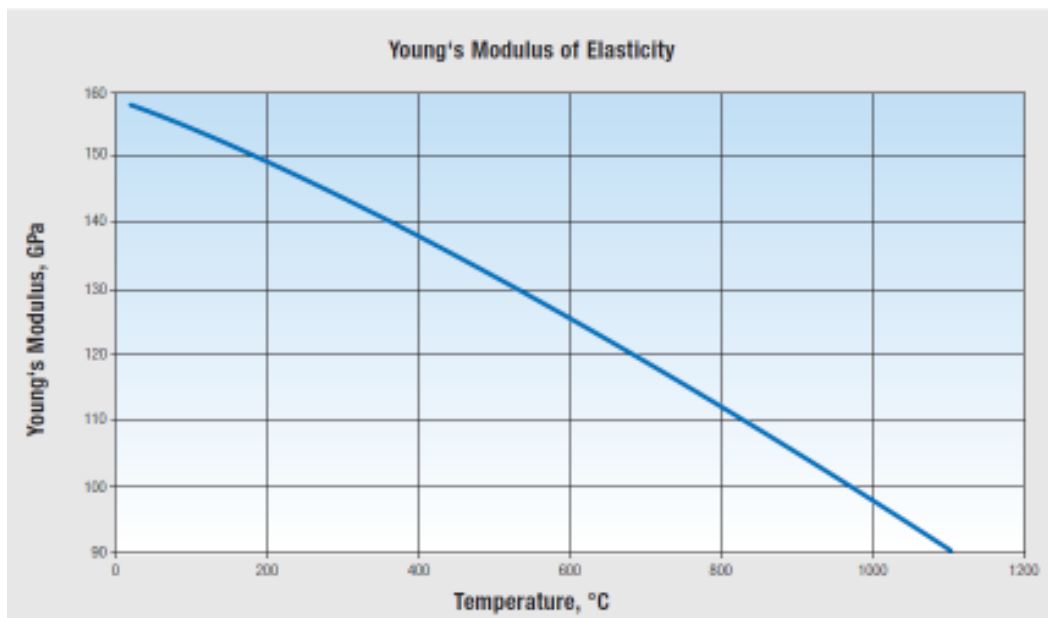


Figura 4 - Módulo de elasticidade em função da temperatura (SCHMIDT+CLEMENS, 1987)

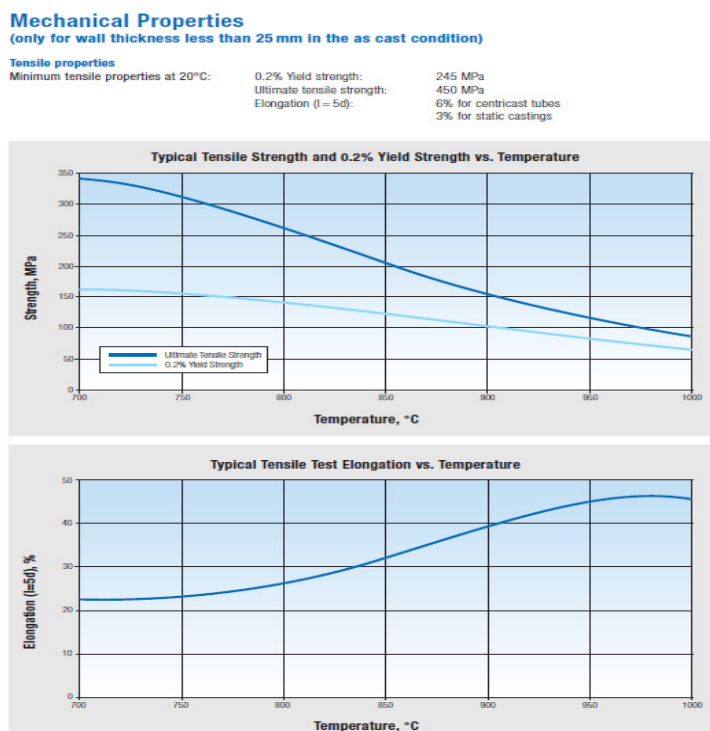


Figura 5 - Propriedades mecânica do aço ET45 (35Cr-4 5Ni-Nb) (SCHMIDT+CLEMENS, 1987)

Devido às variações de temperatura e ciclagem térmica a que são submetidas as ligas HP na operação de fornos na indústria petroquímica, a propriedade mecânica de grande importante também é a resistência à fadiga térmica e em algumas aplicações para resistir à erosão das partículas de coque que impingem na sua superfície e sofrem forte fadiga térmica.

2.3 FUNÇÃO DOS PRINCIPAIS ELEMENTOS DE LIGA

a) Carbono

Tem por finalidade aumentar a resistência por solução sólida e promover a formação de carbonetos inter e intragranulares. Outra característica importante é o fato do mesmo ser forte estabilizador da austenita, no entanto quando se tem grande teores de carbono, a ductilidade do material cai drasticamente a temperatura mais baixas (TELLES, 2003).

b) Cromo

Este elemento é responsável por formar uma camada compacta, estável e contínua de óxido que protege ao material contra a oxidação em altas temperaturas (aproximadamente 1150 °C). Para esta finalidade o teor de Cr deve ser acima de 25 % (PIPPEL et al, 1998).

A boa resistência a oxidação e carburização imposta pelo cromo se dar em função da formação de óxidos resistentes a penetração de oxigênio ou carbono na matriz do material. O cromo é também um ótimo estabilizador da ferrita, podendo formar a fase sigma em alguns materiais, geralmente após grande exposição em altas temperaturas (SHI SHU, 2006).

c) Níquel

Sua finalidade é melhorar as propriedades mecânicas a alta temperatura, principalmente a fluência e limite de escoamento. O níquel também diminui as diferenças do coeficiente de dilatação térmica entre a camada de óxido protetor e o metal, evitando a sua quebra (SORELL, 1998), contribuindo assim para melhorar a resistência à carburização. Usado também para estabilizar a austenita, diminuindo desta maneira a probabilidade de que se forme ferrita em temperaturas elevadas. A fase frágil (fase sigma) pode-se formar a partir da ferrita ou dos carbonetos de cromo. Esta transformação da ferrita em fase tem conduzido aos materiais austeníticos a rupturas de fluência de baixa ductilidade quando a junta é submetida a elevadas tensões em altas temperaturas (TSENG et al, 1994; SANKARA et al, 1996).

d) Silício

A estabilidade da camada de óxido e a resistência à carburização são melhoradas pela adição de Si na faixa de 1,5% a 5,5 %. Entretanto, o Si segrega nos espaços interdendríticos, podendo provocar trincas a quente, trincas de reaquecimento e a formação de fases frágeis, o que pode aumentar o grau de dificuldade na soldagem de tubos envelhecidos, o mesmo é também responsável por formar a ferrita. (LIPPOLD, 1984). Em função de suas propriedades, geralmente tem o percentual de no máximo de 2 %. O silício em aços austeníticos acelera a formação de carbonetos de cromo, e também forma parte do carboneto (KASPAROVA, 2004).

e) Manganês

Elemento formador de sulfetos o que diminui a fragilização causada pelo mesmo quando combinado com o ferro. É também um estabilizador da autenita e propicia o aumento do alongamento (TELLES, 2003).

f) Nióbio

Elemento formador de carbonetos e aumenta a estabilidade estrutural devido a estabilidade do carboneto NbC ser maior quando comparado com os carbonetos secundários de Cromo, o que aumenta a dificuldade do movimento das discordâncias, resultando assim no aumento da resistência a fluência e a carburização. Como fator negativo, a adição de Nióbio, pode reduzir a resistência a oxidação (TELLES, 2003 e WEN-TAI, 1985).

2.4 MECANISMO DE DANOS

Quando se pensa em mecanismo de danos associado a uma serpentina de radiação de um forno de pirólise, entende-se que a mesma pode estar sujeita ha um ou mais mecanismos de danos atuantes. Estes são funções dos parâmetros de composição da liga e condições de operação (temperatura, estado de tensões e meio ambiente). A seguir são explicados sucintamente os mais comuns encontrados para esta aplicação.

2.4.1 Carburização

De forma simples, define-se a carburização como sendo um mecanismo no qual existe a absorção de grandes quantidades de carbono do meio pela matriz do aço, para a existência do mesmo, é necessário que o material esteja submetido a altas temperaturas (em torno de 1000 °C) e em ambientes que contém gases e carbono em grandes quantidades, por exemplo o processo de craqueamento da nafta presente nas serpentinas dos fornos de pirólise. A migração do carbono acontece através da camada de óxido protetora descontínua que se forma durante a operação em altas temperaturas e é facilitado pela grande mobilidade dos átomos de carbono (DE ALMEIDA et al, 2001 e TELLES, 2003). As falhas devidas à carburização são

frequentes em fornos de pirólise para a produção de etileno, a resistência à carburização é um fator determinante na seleção da liga para operação em altas temperaturas.

As falhas por carburização são oriundas dos carbonetos formados (excedentes da solubilidade do carbono na matriz austenítica) e que ocasionam a redução da ductilidade e tenacidade do aço. O trincamento também pode acontecer no material abaixo da camada carburizada, devido às altas tensões localizadas produzidas pelas grandes mudanças de volume quando se formam estes carbonetos e variações térmicas (ciclos térmicos). Quando então ocorre a absorção do carbono para a matriz do metal, aumenta o volume e seu coeficiente de dilatação térmica, o que resulta também em tensões internas elevadas que reduzem a ductilidade e causam danos permanentes (SCHILLMOLLER e PARKS, 1996).

Quando não existe obstáculo para a difusão do carbono para a matriz do metal, a carburização é controlada por difusão e forma-se um gradiente significativo da fração volumétrica de carbonetos precipitados ao longo da espessura da parede (DA SILVA et al, 2006). Os materiais aplicados para a serpentina de radiação de um forno de pirólise tem uma estrutura austenítica e é paramagnético quando não foi submetido a operação. À medida que aumenta o tempo de operação, aumenta a intensidade da carburização, e o mesmo torna-se ferromagnético, devido à perda de cromo da matriz ao se formar o carboneto de cromo (TAKAHASHI, 2004). Desta forma, pode-se observar a carburização através do aumento da permeabilidade magnética produzindo um gradiente através da espessura da parede da serpentina. À medida que o material se carburiza, os dipolos magnéticos do material austenítico vão adquirindo uma orientação preferencial característica de materiais ferromagnéticos (DA SILVEIRA, 2002).

O envelhecimento promove avanço no nível de carburização e conseqüentemente modificações nas propriedades mecânicas, limitando a utilização da mesma ao longo de sua vida útil. Essa limitação das propriedades é considerada no projeto das serpentinas de pirólise e não compromete sua funcionalidade, razão pela qual o envelhecimento não deve ser confundido com um mecanismo de dano (GONG, 1999).

Dentre as pesquisas sobre carburização (DA SILVA, 2006) definiu, com base empírica, quatro níveis de carburização:

- Nível A – Carburização inexistente ou pouco significativa. As características microestruturais são similares ao envelhecimento simples devido à exposição a alta temperatura.
- Nível B – Carburização moderada. Observam-se carbonetos primários depositados nas bordas das dendritas, com um gradiente ao longo da espessura do tubo. Sua coalescência começa a se tornar mais intensa perto da superfície interna da tubulação.
- Nível C – Carburização severa. Além do acentuado coalescimento, a morfologia dos carbonetos interdendriticos primários muda na vizinhança da superfície interna da tubulação. A soldabilidade do material está seriamente comprometida em função do teor de carbono presente na matriz.
- Nível D – Carburização extrema. A morfologia dos carbonetos primários interdendriticos varia desde a superfície interior da tubulação até a região central da espessura. Em casos extremos de carburização os carbonetos secundários podem atingir a superfície externa da tubulação, porem antes mesmo deste estagio, geralmente ocorre o rompimento da serpentina.

O principal elemento que aumenta a resistência à carburização é o cromo que é um forte formador de carbonetos e reduz a difusão de carbono dentro da matriz austenítica sendo que conteúdos de 15 a 35% de Cr são benéficos em ligas que contém de 25-45% de Ni. Outros elementos que também ajudam são o níquel, silício, nióbio e titânio (STEEL, 1981).

A Figura 6 mostra uma curva referente a resistência de a carburização (percentual carburizado) em relação a temperatura de exposição de uma liga 35Cr45NiNb com 260 horas de teste em laboratório simulando uma condição de operação em um forno de pirólise.

Carburisation Resistance

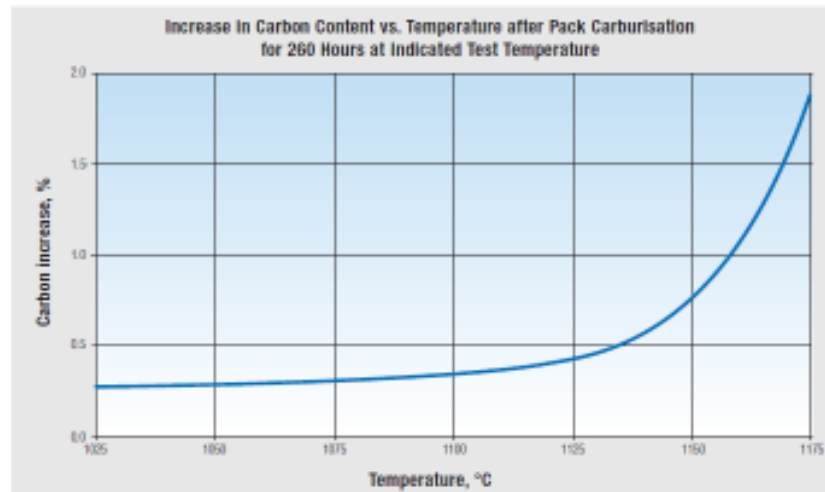


Figura 6 - Resistencia a carburização de uma liga 35Cr45NiNb (SCHMIDT+CLEMENS, 1987)

2.4.2 Fluência

Conhecida também como Creep, é um mecanismo que propicia uma deformação permanente, lenta e progressiva ocorrida ao longo do tempo em que o material esta em operação, sendo este submetido a alta temperatura e esforços de tração (TELLES, 2003).

De modo geral, as lacunas são originadas nos contornos de grão e sob efeito da tensão e deformação formam-se as cavidades, causando assim a perda da resistência mecânica e consequentemente a coesão dos grãos. Uma vez existente varias cavidades, as mesmas se coalescem e formam as trincas, principalmente em pontos de concentração de tensões como por exemplo uma solda. Este mecanismo de dano geralmente não se apresenta uniforme ao longo de uma tubulação, desta forma se faz necessário a utilização de ensaio metalografico em pontos diversos ao longo da tubulação (LE MAY, 2006).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Soldagem das serpentinas de fornos de pirólise

As serpentinas são componentes formados por tubos e curvas fabricados em aços inoxidáveis fundidos resistentes ao calor (aços refratários). Estes componentes são peças fundamentais em um forno de pirolise, bem como seu aspecto de soldabilidade de fabricação e reparo. Por se tratarem de materiais com alto teor de Carbono no seu estagio envelhecido, o mesmo apresenta maior dureza e maior dificuldade a realização de solda. Sendo o aumento do Carbono na matriz do tubo, proveniente do processo de craqueamento da matéria prima (nafta ou etano). De modo geral a soldagem da serpentina é realizada na maioria das vezes pelo processo TIG – Tungstênio Inerte Gás ou também por ER - Eletrodo Revestido, sendo então realizado manualmente ou semi-automatizada;

3.1.1 Soldagem de Manutenção: considerações gerais

A necessidade de reparo por solda de uma serpentina de um forno de pirolise geralmente se dar a partir de cinco anos de operação, quando então a mesma inicia seu estagio significativo de carburização em função de toda a sua campanha operacional anteriormente. Estes reparos são realizado em campo através do processo TIG ou ER, com a substituição do trecho comprometido. Nesta fase, a maior dificuldade é conseguir soldar a parte envelhecida do tubo (carburizada) com a parte nova a ser instalada, em função da alta concentração de carbono na matriz do tubo velho.

Então, usa-se alguns artifícios já estudados anteriormente em outros trabalhos e vivenciado em práticas de campo, o método de medição do magnetismo da matriz, a remoção da camada carburizada, a diminuição na intensidade de corrente da soldagem, bom como outros para garantir o sucesso na realização da solda.

3.1.2 Processo TIG: considerações gerais

Este processo tem como fonte de calor o arco elétrico, possui um eletrodo não consumível de tungstênio e a proteção da poça de fusão se faz através de um gás inerte (geralmente Argônio). Pode ser realizada uma solda com ou sem metal de adição, sendo ainda possível tornar este processo automático (BRANDI, 1992).

Atualmente este processo vem sendo o mais utilizado na solda de reparo em função da sua vasta aplicação, custo e portabilidade de seus equipamentos (máquina de solda, cilindro de gás, etc), bem como também a possibilidade de solda em todas as posições (fator importante quando se pensa em solda de campo em local de difícil acesso).

Uma característica muito importante deste processo é o excelente controle de energia que é transferido para a peça, isto por causa da independência entre a fonte de calor e o metal de adição (MODENESI, 2009). Esta característica por sua vez vai influenciar diretamente no aspecto do aparecimento ou não de trincas durante o processo de soldagem.

Ainda segundo MODENESI, o arco elétrico é muito estável, suave e produz em geral soldas de boa aparência e acabamento, sendo necessária pouca ou nenhuma limpeza após o término da solda.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para o desenvolvimento deste trabalho, foram usados dois corpos de provas com geometrias iguais, sendo realizado a solda de ligação pelo processo TIG. Para a realização da mesma foi necessário o desbaste da camada carburizada, sendo esta removida pela parte interna e externa da tubulação, com o auxilio de um rebolo e verificado a intensidade magnética do tubo com o auxilio de um eletroimã. Como a medição da carburização foi realizada de forma indireta pela medição qualitativa da intensidade magnetica, deve-se ter cuidado para não atingir a espessura minima de projeto (para este estudo a espessura minima é 3,8 mm). O chanfro usado foi tipo V, em função de se tratar de um componente que requer penetração total e possui acesso apenas de um lado, usando tambem purga com Argônio. Realizado processo de amanteigamento nos tubos velhos (carburizados), em ambos os corpos de prova com a finalidade de aumentar a ductilidade, tornar a metalurgia o mais similar o possivel e consequentemente aumentar a soldabilidade e diminuir o risco de possiveis problemas durante o processo de soldagem.

A Figura 7, mostra o detalhe do chanfro com o desbaste para remoção da camada carburizada, bem como tambem a camada de amanteigamento no tubo carburizado. Durante a confecção do chafro, deve-se utilizar um sistema de resfriamento para não ocorrer o surgimento de trincas por alta temperatura.

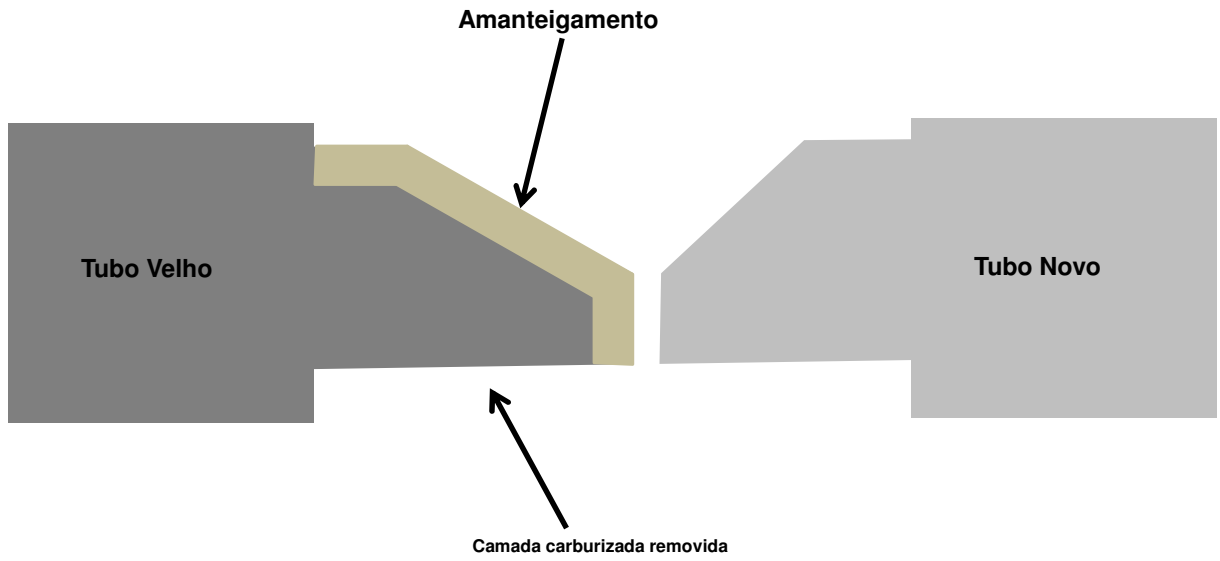


Figura 7 – Esquema ilustrativa do tipo de junta (topo) e do chanfro (V)



Figura 8 – Corpo de prova 01 e 02

A seguir estão descritos os parâmetros de solda, ensaios e resultados encontrados para cada corpo de prova estudado.

Corpo de prova 01 (CP1)

Realizada uma solda circunferencial entre um tubo de 6" material 35Cr 45Ni Nb (novo – sem carburização) e um tubo de 6" material 35Cr 45Ni Nb (velho – com carburização – em média cinco anos e meio em operação). Para a realização da soldagem foi usado os seguintes parâmetros:

Amanteigamento: IN82 (ERNiCr-3) – 2,4 mm

Enchimento: A3545Nb – 2,4 mm

Metal de base: 35Cr 45Ni Nb (novo – sem carburização) e 35Cr 45Ni Nb (velho – com carburização)

Abertura de raiz 4mm

1. passe 75A – 13V

2. passe 90A – 14V

3. passe 90A – 14V

4. passe 100A – 13V

5. passe 100A – 13V

6. passe 100A – 13V

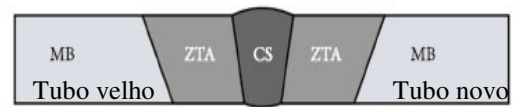
Temperatura de interpasse entre 80 a 100 graus

Após realização da soldagem foi realizado os ensaio de liquido penetrante, micro dureza, radiografia, sendo o resultado final aprovado sem ressalvas.

No ensaio de micro dureza Brinell (HB) foi necessário a preparação da região a ser medida com o auxilio de uma lixa fina para remoção de possíveis impurezas e camadas de óxidos. Foram medidos em quadro pontos na circunferencial da junta soldada (a cada 90°), sendo que em cada um destes quatro pontos foram medidos na regioao do metal base (MB) e zona termicamente afetada (ZTA) dos dois tubos, bem como também na própria solda (CS), conforme mostra a Tabela 3, com os respectivos valores.

Tabela 3 – Medição de dureza CP1

Medições em HB					
CP 01					
Local		0°	90°	180°	270°
Novo	ZTA	138	143	141	146
	MB	138	141	144	133
Velho	ZTA	125	138	137	140
	MB	149	145	148	143
Solda		150	155	158	158



Nota-se que não houve uma variação tão grande referente a dureza do material, estando assim dentro do limite aceitável pelo fabricante (em média 147 a 150 HB).

Realizado também ensaio de líquido penetrante na solda e não constatado nenhuma descontinuidade aparente a superfície, sendo então laudo final aprovado, conforme mostra Figura 9 a seguir.

**Figura 9** – Ensaio de líquido penetrante – a) penetrante CP 1 e 2; b) revelador CP 1 e 2; c e d) revelador CP 1

Corpo de prova 02 (CP2)

Realizada solda circunferencial entre um tubo de 6" material 35Cr 45Ni Nb (novo – sem carburização) e um tubo de 6" material 35Cr 45Ni Nb (velho – com carburização – em média cinco anos e meio em operação). Para a realização da soldagem foi usado os seguintes parâmetros:

Amanteigamento: A3545Nb – 2,4 mm

Enchimento: A3545Nb -2,4 mm

Metal de base A1 + A2

Abertura de raiz 4mm

1. passe 70A – 13V

2. passe 80A – 13V

3. passe 90A – 14V

4. passe 90A – 14V

5. passe 100A – 13V

6. passe 100A – 13V

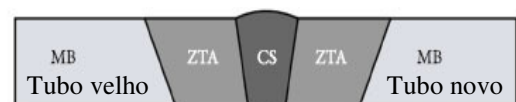
Temperatura de interpasse entre 80 a 100 graus

Após realização da soldagem foi realizado os ensaio de liquido penetrante, micro dureza e radiografia, sendo o resultado final aprovado sem ressalvas.

No ensaio de micro dureza Brinell (HB) foram medidos em quadro pontos na circunferencial da junta soldada (a cada 90°), sendo que em cada um destes quatro pontos foram medidos na região do metal base (MB) e zona termicamente afetada (ZTA) dos dois tubos, bem como também na própria solda (CS), conforme mostra a Tabela 4, com os respectivos valores.

Tabela 4 – Medição de dureza CP2

Medições em HB					
CP 02					
Local		0°	90°	180°	270°
Novo	ZTA	147	149	153	150
	MB	143	143	150	141
Velho	ZTA	140	144	147	132
	MB	137	153	149	144
Solda		147	154	153	164



Quando comparado os resultados do CP2 com o CP1, nota-se um leve aumento na dureza, isso pode ser reflexo do material usado para o amanteigamento A3545Nb (usado no CP2), o qual possui menor ductilidade quando comparado com o IN82 (ERNiCr-3) usado no CP1.

Assim como no CP1 o ensaio de líquido penetrante, não sendo encontrado nenhuma descontinuidade superficial, conforme pode ser visto nas figuras abaixo.



Figura 10 – Ensaio de líquido penetrante CP 2

O exame radiográfico, foi realizado em quatro filmes para cada corpo de prova, avaliando assim 100% da solda. Ambas as soldas não apresentaram nenhum tipo de defeito sendo então seu laudo aprovado.



Figura 11 – Filmes do ensaio radiográfico



Figura 12 – a) Filme radiográfico CP 1 **b)** Filme radiográfico CP 2

5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Com base nos resultados obtidos através deste trabalho, os quais já foram mencionados anteriormente, e outros estudos já realizados sobre o referido tema, conclui-se que é de fundamental importância para se obter uma solda sem descontinuidade a remoção da camada carburizada (respeitando o limite de espessura mínima), preparação do chanfro (controle de temperatura) e o tipo de chanfro a ser utilizado. Outro ponto de fundamental importância é no controle de temperatura durante todo o processo de soldagem, procurando manter o aporte térmico o menor possível, pois trata-se de tubo envelhecido (carburizado). Recomenda-se não exceder os valores de corrente utilizado neste trabalho.

O processo de amanteigamento, tipo de chanfro e parâmetros de soldagem adotados, trouxeram resultados positivos, podendo então ser praticados em atividades de campo para situações similares (material base e condições de uso).

Neste experimento, foi usado dois diferentes tipos de materiais para amanteigamento, sendo notado que a sua diferença não foi significativa para o resultado final da solda, visto que seus parâmetros metalúrgicos apresentam familiaridade.

Para futuros trabalhos recomendo aumentar o número de amostras, bem como realização de ensaios metalográficos que possibilite mensurar quantitativamente a intensidade magnética e relacione com o nível de carburização para que então possa chegar ao nível exato de carburização que ainda permita reparo por solda ou então a condenação da peça.

REFERÊNCIAS

1. APPOLINÁRIO, Fabio. **Metodologia da Ciência: Filosofia e Prática da Pesquisa**. São Paulo: Cengage Learning, 2012. 226 p.
2. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10520: Informação e documentação: citações em documentos: apresentação**. Rio de Janeiro, 2002. 7p.
3. _____. **NBR 6023: Informação e documentação: referências: elaboração**. Rio de Janeiro, 2002. 24 p.
4. _____. **NBR 14724: Informação e documentação: trabalhos acadêmicos: apresentação**. Rio de Janeiro, 2011. 11 p.
5. TELLES, PEDRO C. SILVA. **Tubulação Industriais – materiais, projeto, montagem – 10ª Edição – Rio de Janeiro, 2003;**
6. TELLES, PEDRO C. SILVA. **Materiais para equipamentos de processo – 6ª Edição – Rio de Janeiro, 2003;**
7. BRANDI, Sérgio Duarte. **Soldagem: processos e metalurgia – Editora Blucher – São Paulo, 1992;**
8. MODENESI, Paulo Jose. – **Soldagem – fundamentos e tecnologia – 3ª Edição – Editora UFMG - Belo Horizonte, 2009;**
9. ARAUJO, C. E. NABUCO de - **Petróleo**, Rio de Janeiro – 1936;
10. NELSON, W. L. – **Petroleum Refinery Engineering - 4ª Edição**, Tokyo – 1949;
11. SOKOLOWSKI, Alexandre; **Efeito da adição de Nióbio e Titânio e alteração nos teores de Cromo e Níquel sobre a microestrutura e propriedades mecânicas da liga ASTM A608 grau HK40**, Dissertação apresentada à EPUSP para obtenção do Título de Mestre em Engenharia, São Paulo, 1990;
12. American Petroleum Institute, **API 530 Recommended practice for calculation of heater tube thickness in petroleum refineries**. Washington D.C;
13. SHI, Shu, **Repair Weldability of heat-resistant stainless steel castings – HP45Nb, HP50Nb and 20-32Nb alloys**; Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in the Graduate School of the Ohio State University, The Ohio State University, 2006;
14. SCHMIDT+CLEMENS, Edesltahlwerk GmbH; **Curva Larson-Miller para material G4859 (20Cr32Ni1Nb)**, Alemanha, 1987;

15. SCHILLMOLLER, C.M., **Use these Materials to retrofit ethylene furnaces;** Hydrocarbon Processing, Houston, Sept. 1985;
16. PADILHA A.F., Guedes, L.C.: **Aços inoxidáveis austeníticos, microestruturas e propriedades: Precipitação de carbonetos;** Hemus Editora, São Paulo, 1994;
17. WEN-TAI, Hou, Honeycombe, RWK; **Structure of Centrifugally Cast Austenitic Stainless Steels – Part 2: Effects of Nb, Ti and Zr, Materials Science and Technology,** Cambridge, 1985;
18. TOWNSEND, R. D. High Temperature Steels In: R&D of High Temperature Materials for Industry. **Elsevier Applied Science,** London, 1989;
19. ALMEIDA, I.h; Ribeiro, andré F.; Le May, I; **Microstructural characterization of modified 25Cr-35Ni centrifugally cast steel furnace tubes,** Materials Characterization 49, Dec. 2003;
20. KIRCHHEINER, R; WOELPERT, P. **Niobium in Centrifugally Cast Tubes for Petrochemical Applications,** Lindlar, 1994. Disponível em: <<http://www.osun.org/centrifugally+casted-pdf.html>>. Acesso em: 03 nov. 2012;
21. MacNAB, A. J. Alloys for ethylene cracking furnace tubes. **Hydrocarbon Processing,** Houston, v. 66, 1987;
22. SCHILLMOLLER, C. M; PARKS, S. B. Use alloys to improve ethylene production. **Hydrocarbon Processing,** Houston, v. 75, 1996;
23. VITEK J. M.; DAVID, S. A.; HINMAN, C. R. Improved Ferrite Number Prediction Model that Accounts for Cooling Rate Effects Part 2: Model Results. **Welding Journal,** Miami, 2003;
24. NiDL, Nickel Development Institute. Heat and Corrosion Resistant Castings: Their Engineering Properties and Applications. **NiDL Publication nº 266,** Durham, 1978;
25. PIPPEL, E., WOLTERS DORF J.; SCHNEIDER, R. Micromechanisms of metal dusting on Fe base and Nickel Base alloys. **Materials and Corrosion,** Weinheim, v. 49, 1998;
26. SORELL, G. Corrosion and heat-resistant nickel alloys: guidelines for selection and application. **NiDL Technical Series,** nº 10.086. Durham, 1997;

27. TSENG, C. C.; SHEN, Y.; THOMPSON, S. W.; MATAYA, M. C.; KRAUSS, G. Fracture and the formation of σ phase, M_3C_6 , and austenite from δ ferrite in an AISI 304 L, stainless steel. **Metal Mater Trans A**, Boston, 1994;
28. SANKARA, K. B.; SCHUSTER H.; HALFORD, G. R. Mechanisms of High Temperature Fatigue Failure in Alloy 800H. **Metallurgical and Materials Transactions A**, Boston, v. 27A, 1996;
29. LIPPOLD, J. C. An investigation of weld cracking in alloy 800. **Welding Journal**, Miami, v. 63, 1984;
30. KASPAROVA, O. V. Peculiarities of Intergranular Corrosion of Silicon-containing Austenitic Stainless Steels. **Protection of Metals**, New York, v. 40, 2004;
31. DE ALMEIDA, L. H; TAVARES, R. B. M.; RIBEIRO, A. F. Influência do Ti na Transformação de Fases em Aços Hp Utilizados em Fornos de Reforma de Unidades de Geração de Hidrogênio. **Revista Matéria**, Rio de Janeiro, v. 5, 2001;
32. DA SILVA, I. C.; DA SILVA, R. S.; REBELLO, J. M. A.; BRUNO, A. C.; SILVEIRA, T. F. Characterization of Carburization of HP steels by non destructive magnetic testing. **NDT&E International**, The Netherlands, v. 39, 2006;
33. TAKAHASHI, S. Study of Chromium depletion by magnetic method in Ni-based alloys. **J. Magn. Mater**, The Netherlands, 2004;
34. DA SILVEIRA, T. F. A.; DA SILVEIRA, T. L; DE ALMEIDA, H. A.; MOREIRA, M. F. **Microestrutura de tubos de Forno de pirólise desativados após 91.000h de operação – Resultados da metalografia ótica. In: COTEQ, 6.** Anais, Salvador: Agosto, 2002;
35. FERRABOLLI Junior, Roberto. – **Estudo para elaboração de pratica de soldagem para aplicação em tubos fabricados em aço fundido Fe-Cr-Ni, resistentes ao calor, carburizados. In: COTEQ, 8,** Salvador, 2005;
36. GONG, J. M.; TU, S. T.; YOON, K. B. Damage assessment and maintenance strategy of hydrogen reformer furnace tubes. **Engineering Failure Analysis**, The Netherlands, 1999;
37. LE MAY, I.; SILVEIRA, T. L. Reformer furnaces: materials, damage mechanisms, and assessment. **The Arabian Journal for Science and Engineering**, Dhahran, v. 31, 2006;