

Efeito da adição do alumínio nas propriedades de carburização e oxidação de ligas resistentes ao calor fundidas por centrifugação

L.H.C. Bonazzi¹, C.D. Souza F³, C. A.D. Rovere², C.O.F.T. Ruchert¹

Resumo

As ligas resistentes ao calor, pertencentes à família Fe-Ni-Cr (%Ni > %Cr), são muito utilizadas nas indústrias petroquímicas, principalmente em tubulações de fornos de pirólise. Uma das grandes preocupações deste ramo industrial é a degradação dos tubos dos fornos por meio dos mecanismos de carburização, oxidação e fluência. O principal objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito da adição do alumínio (Al) nas propriedades de carburização e oxidação da liga Fe-30Cr-40Ni-0,40C. Para isso, foram fabricados dois tubos, ambos sem costura, pelo processo de fundição por centrifugação horizontal, diferenciados somente pela adição do Al em suas composições químicas. Foram realizadas análise micrográfica das amostras bruta de fundição por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios x por dispersão de energia (EDS), ensaios de carburização, em meio sólido, nas temperaturas de 1000, 1100 e 1150 °C e de oxidação nas temperaturas de 1000, 1050, 1100 e 1150 °C. A partir dos resultados foi possível concluir que a adição de Al na liga proporcionou um aumento na resistência a oxidação, em virtude da formação de uma camada superficial de óxido, Al₂O₃, que dificulta a difusão do carbono (C), resultando em uma menor degradação, e possivelmente, aumentando o tempo de vida útil desse material.

Palavras-chave: Carburização, adição de alumínio, oxidação, fornos de pirólise.

Introdução

Os fornos de pirólise são os principais equipamentos de uma planta petroquímica, pois são responsáveis pelo craqueamento térmico de hidrocarbonetos leves ou saturados, tais como diesel, nafta, etano, gás natural de petróleo e gasóleo, na presença de vapor de água, para se obter, dentre outros produtos, o etileno (H₂C=CH₂). Esses equipamentos são constituídos por tubos fundidos, obtidos geralmente pelo processo de centrifugação horizontal, e, também, conexões e membros estruturais fundidos por gravidade. Tais equipamentos são destinados ao trabalho em altas temperaturas (>650 °C), sendo assim, requerem o uso de ligas resistentes ao calor, que são materiais metálicos que possuem estabilidade metalúrgica, adequada resistência mecânica ao ambiente e temperatura a que estão expostas e grande resistência a danos associados ao meio, sendo os pertencentes à família Fe-Ni-Cr (%Ni > %Cr) os mais utilizados nas indústrias petroquímicas.

A fragilização por carburização é o principal tipo de falha que esses equipamentos estão sujeitos. Segundo Gabke et al. (1), a carburização, fenômeno termicamente ativado, consiste na difusão não homogênea de carbono a partir da superfície interna dos tubos, e é proporcional à temperatura de trabalho dos fornos. Já Silveira (2) diz que a carburização é resultante da ruptura da camada passiva de óxido devido ao gradiente do coeficiente de dilatação térmica, tendo como principal consequência o aumento do teor de carbono no material. O ingresso do carbono acaba alterando algumas de suas propriedades por meio da

¹Universidade de São Paulo (USP), São Carlos, SP, Brasil

²Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos, SP, Brasil

³Engemasa Engenharia e Materiais LTDA, São Carlos, SP, Brasil

precipitação, crescimento e coalescimento de carbonetos – fato esse que ocorre principalmente nos contornos de grão do material (1).

O processo de carburização ocorre quando a camada protetora de óxido de cromo formada, Cr_2O_3 , é decomposta, sendo observada por meio da transformação dos óxidos de Cr em carbonetos de Cr (3). Acima de $1050\text{ }^\circ\text{C}$, o equilíbrio entre Cr_2O_3 e Cr_7C_3 passa a favorecer a formação de carbonetos de Cr, iniciando sua conversão. Esse processo diminui a resistência contra a difusão de C para o interior do material, uma vez que o efeito protetivo da camada protetora de Cr é perdido com o tempo (4). Para aumentar a resistência à carburização dos materiais dos tubos, novas ligas contendo alumínio estão sendo desenvolvidas. Isso ocorre porque, acima de certa porcentagem em peso ($>3,0\%$), esse elemento diminui a solubilidade e difusão de carbono na liga, além de formar uma camada protetora de óxido de alumina (Al_2O_3) termodinamicamente muito mais estável do que os óxidos de Cr formados na superfície das ligas usualmente empregadas nas indústrias petroquímicas (5,6).

Sendo assim, o principal objetivo do trabalho investigar a influência da adição do elemento modificante Al nos ensaios de carburização e oxidação de dois aços inoxidáveis austeníticos da liga Fe-30Cr-40Ni-0,4C modificados com nióbio e microligados com titânio, obtidos por fundição, por meio do processo de centrifugação horizontal e solidificação direcional, os quais são utilizados em fornos de pirólise.

Metodologia

Para o presente projeto foram fabricados, na ENGEMASA – Engenharia e Materiais Ltda., dois tubos, sem costura, por meio do processo de fundição por centrifugação horizontal da liga Fe-30Cr-40Ni-0,4C, sendo realizado a adição conjunta dos elementos modificantes Al, Nb e Ti, conforme descrito na sequência:

- 01 tubo na liga Fe-30Cr-40Ni-0,4C, com adição conjunta de Nb e Ti (30/40Nb-MA*);
- 01 tubo na liga Fe-30Cr-40Ni-0,4C, com adição conjunta de Nb, Ti e Al (30/40AlNb-MA*), sendo MA a microadição do elemento titânio.

O ensaio de resistência à carburização via sólida não é um ensaio normativo e nem apresenta na literatura algum procedimento para sua realização. Desta forma, esse ensaio foi elaborado com base na norma NACE Standard TM0498 (2006) (7) e a partir do trabalho de Grabke (3). Sendo assim, os corpos de provas/amostras foram usinados a partir de tiras dos tubos centrifugados (Figura 1) para as duas ligas, em regiões próximas a sua superfície externa, com formato de um prisma de base retangular, seguindo as seguintes dimensões: $h = 12\text{ mm} \times b = 12\text{ mm} \times L = 60\text{ mm}$, conforme pode ser visualizado na Figura 1.

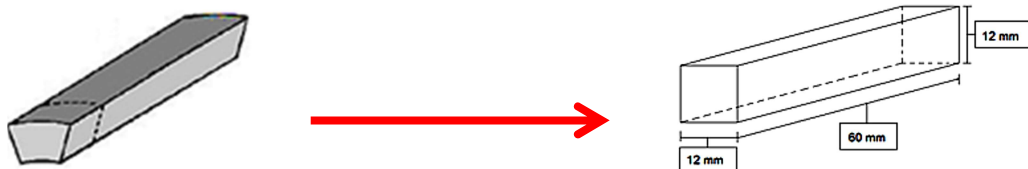


Figura 1 - Amostra longitudinal removida do tubo e geometria e dimensões dos corpos de prova utilizados nos ensaios de carburização.

As temperaturas dos ensaios foram 1000 , 1100 e $1150\text{ }^\circ\text{C}$, cujo erro associado foi da ordem de $\pm 5^\circ$. A medição da temperatura dentro do forno foi controlada por dois termopares calibrados do tipo K (Chromel-Alumel). Adotou-se um sistema de execução de 25 ciclos de 20 horas cada, totalizando um total de 500 horas de testes, sendo que em cada ciclo, o forno era desligado e as amostras eram retiradas e resfriadas fora do forno, limpas, pesadas e medidas.

Ao final dos ciclos, os corpos de prova carburizados foram enviados para um processo de usinagem a frio, isento de óleo, em uma fresa, para retirada de cavacos, os quais foram identificados, separados e utilizados, posteriormente, para a análise do elemento carbono (C) em um espectrômetro LECO CS 400. A profundidade entre as retiradas consecutivas de cavaco foi de 0,3 em 03 mm até aproximadamente metade da largura da amostra. O método adotado para avaliação do nível de carburização foi determinado pela diferença entre o valor obtido para o percentual de carbono após a *i*-ésima retirada e o teor percentual inicial de carbono, obtido para uma amostra na condição bruta de fundição, por meio da análise química. A partir dos resultados obtidos pôde-se construir o perfil de penetração de carbono para cada uma das amostras.

O ensaio de resistência à oxidação também não é um ensaio normativo e nem apresenta na literatura algum procedimento para sua realização. Desta forma, assim como nos ensaios de carburização, utilizou-se novamente a norma NACE (7) e o trabalho de Grabke (3) e a mesma geometria dos corpos de prova. Os ensaios de resistência à oxidação em forno de resistência elétrica foram realizados nas temperaturas de 1000, 1050, 1100 e 1150 °C. O controle da temperatura foi realizado, também, por dois termopares do tipo K. O sistema adotado para a execução dos ensaios foi também de 25 ciclos com 20 horas cada, totalizando um total de 500 horas de testes. O tempo foi contado a partir do momento em que a temperatura do ensaio foi alcançada e estabilizada. Após cada ciclo, o forno era desligado e as amostras eram retiradas e resfriadas fora do forno, limpas, medidas e suas massas pesadas três vezes em uma balança digital. A perda de massa das amostras foi calculada pela diferença entre a massa mensurada a cada ciclo e a massa inicial dos corpos de prova, pesada antes do início dos ensaios. Para efeito de cálculo, todas as massas pesadas foram divididas pela área superficial do ciclo.

Resultados e discussão

Pode-se observar que ambas as ligas na condição bruta de fundição são formadas por uma matriz austenítica dendrítica (Cr-Ni-Fe) e uma rede de carbonetos eutéticos interdendríticos e intergranulares ricos em Cr, muito provável, com estequiometria M_7C_3 (onde M = metal, sendo principalmente Cr, Fe e Ni), os quais apresentam uma morfologia do tipo espinha de peixe, e uma rede de carbonetos interdendríticos ricos em Nb e Ti, sendo carbonetos do tipo NbC, (Nb,Ti)C, que apresentam uma morfologia do tipo escrita chinesa. Pode-se observar que os carbonetos eutéticos são formados por uma rede intercalada de carbonetos de Cr e Nb, homogeneamente distribuída na matriz austenítica dendrítica. Vale ressaltar que o elemento Ti, adicionado nas ligas, se mostra presente na composição dos carbonetos eutéticos de Nb, com composição do tipo MC.

Na Figura 2 (a) e (b) é possível observar os resultados referentes aos perfis de penetração carbono, após o término do ensaio de carburização via sólida em diferentes temperaturas para as ligas E30/40Nb-MA e E30/40AlNb-MA respectivamente. Os gráficos exibem no eixo x a distância da retirada de cavaco a partir da superfície, a qual consistiu em retiradas sucessivas de 0,3 em 0,3 mm e no eixo y o delta de carbono, referente a diferença entre o carbono medido naquela distância menos o carbono inicial da liga, medido antes do início do ensaio de carburização.

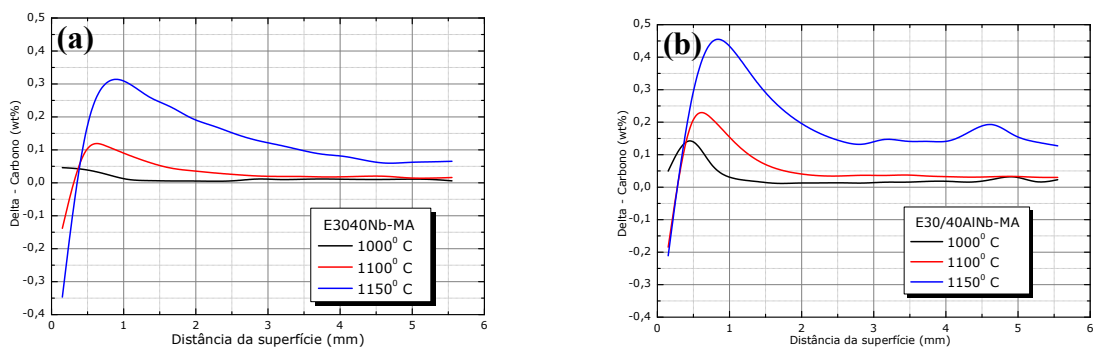


Figura 2 - Perfil de penetração de carbono em função da distância da superfície para o centro da amostra. Simulação em forno elétrico – meio sólido (grafite) – 500 horas para a liga E30/40Nb-MA em (a) e E30/40AlNb-MA em (b).

Analisando os resultados do perfil de carbono fica evidente que, para todas as ligas, ocorreu um decaimento com um ponto de máximo na superfície externa da amostra analisada, a qual se encontra logo nas primeiras retiradas de cavaco, e valores do teor de carbono diminuindo à medida que se caminha para o interior da amostra, de tal forma a se obter uma constante, que é igual ao teor original da liga. Além disso, o teor de carbono relacionado à primeira retirada de carbono é menor que o identificado para a posição seguinte, o que pode indicar uma contradição se for considerado apenas que a carburização, a qual tende a diminuir à medida que se caminha para o interior da amostra. Nesse caso, uma possível explicação é o fato de uma pequena camada de óxido ter se formado na superfície externa da amostra (possivelmente Cr_2O_3 e SiO_2), utilizando, para isso, o cromo que se encontra na matriz da liga metálica em questão. Como o cromo já foi utilizado para a formação da camada de óxido, o carbono acaba migrando para dentro do material para reagir com os elementos de liga e formar novos carbonetos. Assim, o teor de carbono no primeiro ponto de medida se torna menor que o encontrado no segundo ponto.

A Figura 3 (a) e (b) exibem os resultados referentes aos ensaios de oxidação em diferentes temperaturas para as ligas E30/40Nb-MA e E30/40AlNb-MA, respectivamente. Os gráficos exibem no eixo x o número de ciclos, o qual consistiu em ciclos de 20 horas e no eixo y a perda de massa por unidade de área, das amostras colocadas em atmosfera inerte em forno resistência elétrica.

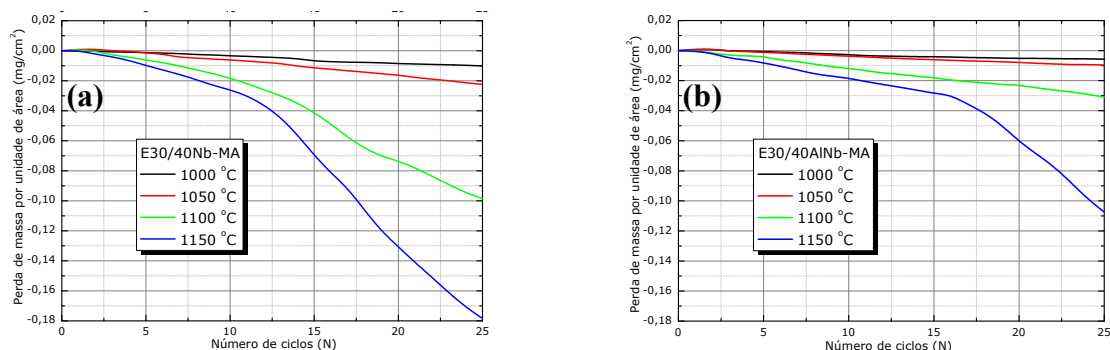


Figura 3 - Perda de massa por unidade de área em função do número de ciclos. Simulação em forno elétrico – 25 ciclos de 20 horas (500 horas) para a liga E30/40Nb-MA em (a) e E30/40AlNb-MA em (b).

Analisando os resultados dos ensaios de oxidação, pode-se afirmar que à medida que a temperatura do ensaio aumentou a perda de massa por unidade de área também aumentou, devido ao maior choque térmico da camada de óxido. Em outras palavras, à medida que a

temperatura do ensaio aumentou, devido ao choque térmico de resfriamento, o desprendimento, trincamento e quebra das camadas de óxidos de Cr, Cr₂O₃ e de alumínio, Al₂O₃ também aumentou, o que gerou a perda de massa nas amostras ensaiadas. Adicionalmente, fica evidente por meio dos gráficos de perda de massa que a liga com adição de Al exibe melhor resistência a oxidação em relação a liga sem a adição desse elemento, principalmente em temperaturas superiores a 1050 °C. Muito provavelmente, a diferença de comportamento em relação ao ensaio de oxidação se deu por conta da alta estabilidade da camada passiva de óxido de alumínio, Al₂O₃, que por ser densa e fortemente aderente na superfície dos aços austeníticos oferece, portanto, excelente proteção contra o ataque por oxidação e carburização em temperaturas acima de 1150 °C, quando comparada aos óxidos de Cr. Outra justificativa para essa camada ser tão superior a do Cr se deve ao fato da camada de alumina ter a capacidade de se ‘autocurar’ em serviço, ou seja, logo que a camada de alumina é trincada ou removida, rapidamente uma nova se forma.

Conclusões

- Ambas as ligas apresentaram uma microestrutura típica dos aços inoxidáveis austeníticos, com carbonetos primários de cromo do tipo Cr₇C₃ distribuídos através de uma matriz austenítica e carbonetos de nióbio do tipo NbC e (NbTi)C.
- Por meio do ensaio de oxidação foi possível observar que, para uma mesma temperatura, a liga que contém a adição do Al apresenta menor perda de massa por unidade de área.
- Para todas as temperaturas ensaiadas, ambas as curvas de perfil de carburização apresentam comportamentos semelhantes, pelo o fato do tempo, 500 horas, ser curto para que a camada de Al₂O₃ seja eficiente contra o fenômeno de carburização.

Referências bibliográficas

- (1) GRABKE, H. J. Carburization – a high temperature corrosion phenomenon. St. Louis, MO - **Material Technology Institute of the Chemical Process Industries**, c1998.(MTI Publications, v. 52).
- (2) SILVEIRA, T. F. **Carburização em tubos de aço inoxidável austenítico da família HP fundidos por centrifugação**. 2002. 216 p. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2002.
- (3) GRABKE, H.; JAKOBI, D.; High temperature corrosion of cracking tubes; **Materials and Corrosion**, 53, 494-499 (2003).
- (4) JAKOBI, D.; GOMMANS, R.; Typical failures in pyrolysis coils for ethylene cracking.; **Materials and Corrosion**, 2003, 54, N^o11.
- (5) WANG, CHUNG (2014). **Study of Alumina in Austenitic Stainless Steels**. Master's thesis, Texas A & M University.
- (6) JAKOBI, D.; WEIGANDT, J. **Advanced Materials for Radiant Coils**. Prepared for Presentation at the 2010 Spring National Meeting San Antonio, Texas, March, 22 – 25, 2010.
- (7) NACE Standards: TM0498-2018 **Evaluation of the Carburization of Alloy Tubes Used for Ethylene Manufacture**, SBN 1-57590-058-0 ©2006, NACE International.