

LIGAS 25Cr-35Ni-Nb+MICROADIÇÕES :
UMA MAIOR SEGURANÇA PARA AS INDÚSTRIAS PETROQUÍMICAS (1)

Eduardo A.A. Galvão Ribeiro (2)
Alexandre Sokolowski (3)
Celso A. Barbosa (4)

RESUMO

As ligas utilizadas na zona de radiação de fornos de reforma, fornos de pirólise e pré-aquecedores de vapor são submetidas a solicitações que envolvem fluência, fadiga térmica, choque térmico, oxidação e carburização. As ligas 25Cr-35Ni-Nb+microadições foram desenvolvidas para resistir a essas solicitações e estão sendo utilizadas em substituição ao aço HK-40. São comparadas as propriedades da liga 25Cr-35Ni-Nb+microadições com as propriedades do aço HK-40 e são discutidas as vantagens de se utilizar essa liga.

ABSTRACT

The alloys used on the radiation zone of reformer and pyrolysis furnaces and steam superheaters work under conditions of creep, thermal fatigue, thermal shock, oxidation and carburization. The 25Cr-35Ni-Nb+microaddition alloys were developed to resist these conditions and are being employed instead of HK-40 steel. The 25Cr-35Ni-Nb+microaddition alloy's properties are compared to HK-40 steel and the advantages of its use are discussed.

-
- (1) Contribuição técnica a ser apresentada no I Seminário Brasileiro sobre Aços Inoxidáveis.
 - (2) Engenheiro metalurgista, Mestre em Engenharia Metalúrgica, Pesquisador do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento do Grupo Siderúrgico Villares.
 - (3) Engenheiro químico, Pesquisador do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento do Grupo Siderúrgico Villares.
 - (4) Engenheiro metalurgista, Assistente Técnico para Pesquisa e Desenvolvimento do Grupo Siderúrgico Villares.

1. INTRODUÇÃO

Na zona de radiação de fornos de pirólise e reforma e pré-aquecedores de vapor são utilizados tubos centrifugados e peças em materiais resistentes ao calor. O aço HK-40 foi até 1980 o material mais utilizado, mas com o aumento das solicitações térmicas e mecânicas desses componentes, tornou-se necessário o desenvolvimento de materiais mais resistentes.

O aço HK-40 possui matriz austenítica com carbonetos de cromo eutéticos nas regiões interdendríticas. Carbonetos de cromo secundários precipitam na austenita durante a utilização desse material em altas temperaturas ($T > 650^{\circ}\text{C}$). A resistência à fluência do aço HK-40 depende da fração volumétrica e distribuição dos carbonetos eutéticos e dos carbonetos secundários. Os carbonetos eutéticos controlam o escorregamento de grão e a nucleação de cavidades e os carbonetos secundários controlam a taxa de deformação de grão.

Uma das maneiras de se aumentar a resistência à fluência desses materiais é por meio da adição de elementos formadores de carbonetos que alteram a distribuição e a resistência ao coalescimento dos carbonetos. Entretanto, esses elementos podem alterar a estabilidade da matriz austenítica quanto à precipitação de fases intermetálicas e a sua adição deve ser acompanhada de um rebalanceamento dos elementos ferritizantes e austenitizantes.

No aço HK-40, a adição de elementos formadores de carbonetos causa o aumento do teor de cromo da matriz, aumentando a susceptibilidade à precipitação de fase sigma. No aço HK-40 ela pode ocorrer na faixa de temperatura entre aproximadamente 650°C e 920°C . Uma liga com a composição base 0,45C-25Cr-35Ni é mais indicada para se analisar o efeito da adição de elementos formadores de carbonetos. Com esse teor de níquel, a liga não é susceptível à precipitação de fase sigma. Além disso, o maior teor de níquel, quando com-

parado ao aço HK-40, possibilita o aumento da resistência à carburação.

Serão analisadas as propriedades mecânicas e a resistência à carburação de uma liga 25Cr-35Ni-Nb+microadições e esses valores serão comparados com o aço HK-40, HP-45 e 25Cr-35Ni-Nb.

2. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

A composição química nominal dos materiais analisados é mostrada na tabela 1.

Os ensaios de tração na temperatura ambiente e a quente foram realizados em uma máquina MTS série 810.13 e os ensaios de fluência foram conduzidos em máquina ATS. Os procedimentos de ensaio seguiram as normas ASTM E8, ASTM E21, ASTM E139 e ASTM A608. Os valores mínimos de tensão para ruptura em 100.000 horas correspondem a 80% dos valores médios.

O ensaio não isotérmico de carburação foi realizado segundo procedimento descrito em trabalho anterior (1).

Os corpos de prova para os ensaios mecânicos e de carburação foram usinados a partir de amostras retiradas de tubos centrifugados.

3. RESULTADOS

As ligas resistentes ao calor analisadas apresentam matriz austenítica com carbonetos eutéticos nas regiões interdendríticas. Nos aços HK-40 e HP-45 os carbonetos eutéticos são de cromo. Na liga 0,45C-25Cr-35Ni-Nb além dos carbonetos de cromo existem carbonetos de nióbio o tipo MC e na liga com microadições o carboneto do tipo MC contém titânio. A figura 1 mostra a microestrutura dessas ligas. A adição de nióbio e microadições quebra a continuidade dos carbonetos de cromo eutéticos.

Nas tabelas 2 e 3 são mostrados valores mínimos e típicos dos ensaios de tração na temperatura ambiente e a quente. A quente,

a ductilidade da liga 0,45C-25Cr-35Ni-Nb+microadições é superior às demais.

A tensão mínima para ruptura em 100.000 horas é um dos parâmetros mais utilizados no projeto de componentes em liga resistente ao calor. O critério utilizado para a determinação de tensão mínima foi o de considerá-la 80% da tensão média. A tabela 4 fornece os valores dessas tensões para as ligas analisadas. Na figura 2 são mostradas curvas típicas de tensão x tempo de ruptura a 1050°C.

A figura 3 mostra o perfil de carbono nas ligas após o ensaio de carburação.

4. DISCUSSÃO

Nesta década vários trabalhos têm sido realizados com o objetivo de desenvolver materiais para a zona de radiação de fornos de reforma e pirólise (2,3). Esses materiais precisam possuir resistência à fluência, à fadiga térmica, ao choque térmico e resistência à carburação. A composição do aço HP-45 (0,45C-25Cr-35Ni) tem servido como base para esses desenvolvimentos.

A resistência à fluência depende da fração volumétrica e da distribuição dos carbonetos (4) e tanto a resistência à fadiga térmica como ao choque térmico dependem da ductilidade a quente do material (5). A adição de nióbio a uma liga com 0,45C-25Cr-35Ni causa a formação de carbonetos eutéticos do tipo MC, os quais são menores do que os carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ e M_7C_3 e não formam uma rede contínua ao longo da região interdendrítica. Isso possibilita uma menor taxa de escorregamento de grão, uma menor concentração de tensões nas interfaces dos carbonetos, e uma menor velocidade de propagação de trincas por fluência. Com a adição de nióbio foi possível aumentar a resistência à fluência e a ductilidade da liga.

O nióbio é bastante efetivo para modificar os carbonetos eutéticos, mas a sua solubilidade na austenita não é suficiente para

alterar a distribuição e a resistência ao coalescimento dos carbonetos secundários. O titânio aumenta a resistência ao coalescimento dos carbonetos secundários (2) e a sua adição, em conjunto com o nióbio, causa o aumento da resistência à fluência quando comparado com a liga com apenas nióbio. Outros elementos como o zircônio e o tungstênio também podem ser utilizados para modificar a resistência ao coalescimento dos carbonetos.

A ductilidade na temperatura ambiente da liga 25Cr-35Ni-Nb+microadições é inferior à ductilidade da liga HK-40, mas a quente ela é superior. Isso torna a liga 25Cr-35Ni-Nb+microadições mais resistente à fadiga térmica e ao choque térmico. Entretanto, a menor ductilidade na temperatura ambiente exige alguns cuidados especiais durante as operações de soldagem.

A maior resistência à carburação da liga 25Cr-35Ni-Nb+microadições quando comparada ao aço HK-40 é atribuída ao maior teor de níquel, que causa a diminuição da solubilidade do carbono na austenita, e à distribuição dos carbonetos eutéticos que dificulta a difusão do carbono pelas regiões interdendríticas.

Em consequência da maior resistência à fluência da liga 25Cr-35Ni-Nb+microadições é possível trabalhar com menores espessuras de parede de tubos, o que causa a diminuição das tensões causadas por gradientes térmicos e a diminuição do peso dos conjuntos.

Essa liga pode ser utilizada em temperaturas de até 1100°C e a sua composição deve ser balanceada em função da aplicação e condições de operação.

5. CONCLUSÕES

O nióbio + microadições modificam os carbonetos eutéticos e aumentam a resistência ao coalescimento dos carbonetos secundários de uma liga com composição base 0,45C-25Cr-35Ni.

Isto causa :

1. O aumento da resistência e da ductilidade a quente;
2. O aumento da resistência à fluência; e
3. O aumento da resistência à carburação.

A utilização da liga 25Cr-35Ni-Nb+microadições em substituição ao aço HK-40 possibilita a redução da espessura de parede de tubos e a conseqüente diminuição do gradiente térmico ao longo da espessura e do peso do conjunto.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. RIBEIRO, E.A.A.G.; SOKOLOWSKI, A.; BARBOSA, C.A. Efeito do silício na resistência à carburação do aço HK-40. *Metalurgia ABM*, 43 (356):395-404. 1987.
2. JONES, J.J. & STEINER, J.L.D. A new generation of heat-resisting alloys. In: *Corrosion 85*. Boston, Massachusetts. 25-29 março, 1985. Trabalho 22.
3. KHANDROS, I.Y. & SMITH, C.A. New family of TMATM heat resistant alloys for reformer and pyrolysis furnace tubes. In: *Corrosion 84*. New Orleans, Louisiana, 2-6 abril, 1984. Trabalho 10.
4. ARGON, A.S. Intergranular cavitation in creeping alloys. *Scripta Metallurgica*, 17(1):5-12, 1983.
5. IBARRA, S. Material challenges in ethylene pyrolysis furnace heater service. *Metal Progress*, 117(2):62-66, 1980.

Material	C	Cr	Ni	Si	Mn	Nb	outros
HK-40	0,40	25	20	1,7	1,0	--	-----
HP-45	0,43	25	35	1,7	1,0	--	-----
25Cr-35Ni-Nb	0,43	25	35	1,7	1,0	1,5	-----
25Cr-35Ni-Nb + microadições	0,43	25	35	1,7	1,0	0,8	microadições

TABELA 1 - Composição química nominal dos materiais analisados em % em massa.

Material	LE (MPa)	LR (MPa)	A (%)
HK-40	245	440	10
HP-45	245	450	10
25Cr-35Ni-Nb	245	490	8
25Cr-35Ni-Nb + microadições	250	450	8

TABELA 2 - Propriedades de tração na temperatura ambiente - valores mínimos.

Material	LE (MPa)	LR (MPa)	A (%)
HK-40	65	74	38
HP-45	64	68	39
25Cr-35Ni-Nb	69	74	47
25Cr-35Ni-Nb + microadições	69	76	50

TABELA 3 - Propriedades de tração a 1050°C - valores típicos.

Material	Temperatura (°C)				
	700	800	900	1000	1100
HK-40	46	25	12,5	4,9	----
HP-45	53	26,5	12,8	5,2	----
25Cr-35Ni-Nb	56	36	19,5	8,0	2,1
25Cr-35Ni-Nb + microadições	---	45	25,2	11,0	3,6

TABELA 4 - Tensão de ruptura por fluência em 100.000 horas em MPa (valores mínimos).

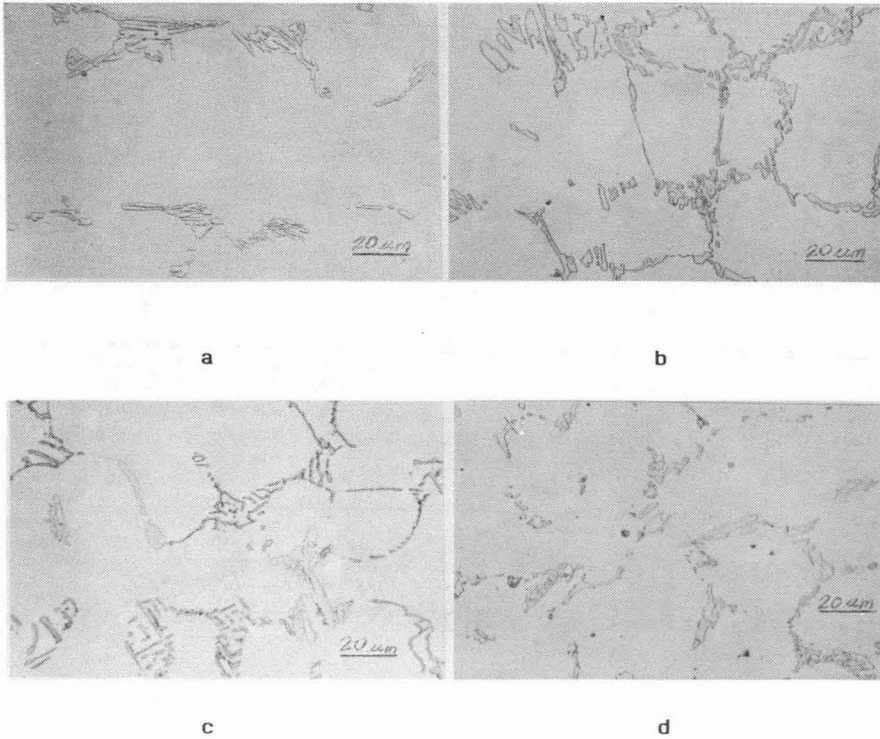


FIGURA 1 - Microestrutura das ligas HK-40 (a), HP-45 (b), 25Cr-35Ni-Nb (c) e 25Cr-35Ni-Nb+microadições (d) no estado bruto de fusão.
Ataque : glicerégia.

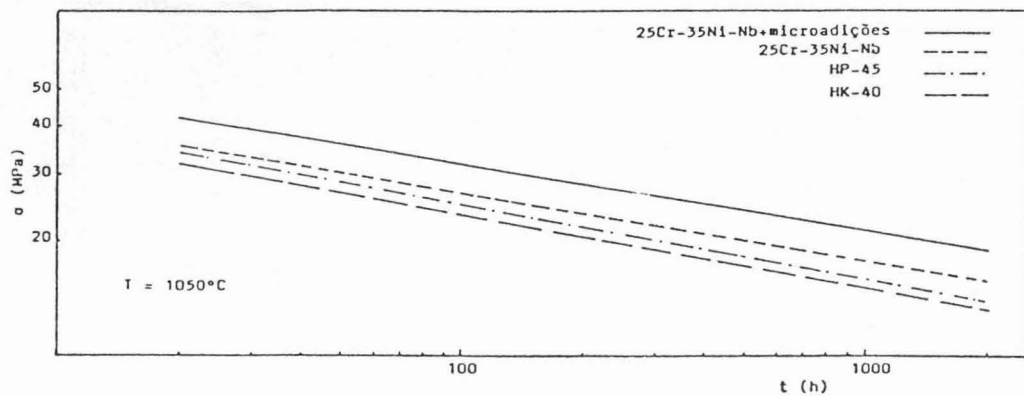


FIGURA 2 - Curvas típicas de tensão x tempo de ruptura a 1050°C

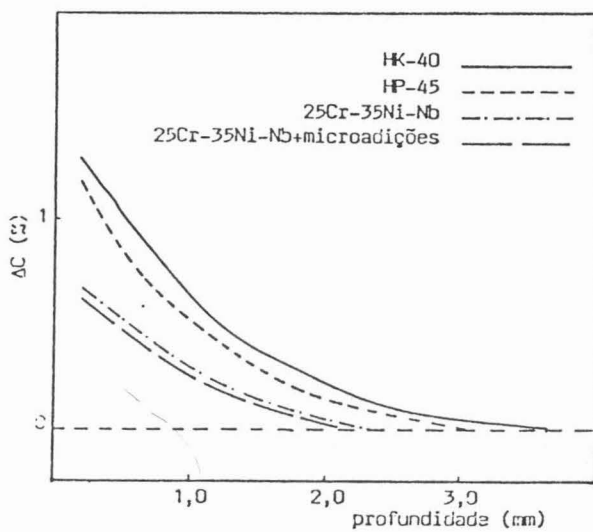


FIGURA 3 - Perfil de carbono nas ligas analisadas após o ensaio de carburação.