

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Fernanda Magalli Almeida Monteiro

**ESTUDO DO PROCESSO DE ENVELHECIMENTO EM TUBULAÇÕES DE AÇO
CARBONO QUE OPERAM SOB TEMPERATURAS DE ATÉ 500°C**

Belo Horizonte
2020

Fernanda Magalli Almeida Monteiro

**ESTUDO DO PROCESSO DE ENVELHECIMENTO EM TUBULAÇÕES DE AÇO
CARBONO QUE OPERAM SOB TEMPERATURAS DE ATÉ 500°C**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Área de concentração: Metalurgia Física

Orientador: Prof. Eric Marchezini Mazzer

Belo Horizonte
2020

M772e

Monteiro, Fernanda Magalli Almeida.

Estudo do processo de envelhecimento em tubulações de aço carbono que operam sob temperaturas de até 500° C [recurso eletrônico] / Fernanda Magalli Almeida Monteiro – 2020.

1 recurso online (136 f.: il., color.): pdf.

Orientador: Eric Marchezini Mazzer.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Bibliografia: f. 134-136.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia Metalúrgica - Teses. 2. Grafita – Teses. 3. Metalurgia física – Teses. I. Mazzer, Eric Marchezini. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 669(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica, Materiais e de Minas



Dissertação intitulada "**Estudo do Processo de Envelhecimento em Tubulações de Aço Carbono que Operam sob Temperaturas de até 500°C**", área de concentração: Metalurgia Física, apresentada pela candidata **Fernanda Magalli Almeida Monteiro**, para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, aprovada pela comissão examinadora constituída pelos seguintes membros:

Prof. Eric Marchezini Mazzer
Orientador - Dr. (UFMG)

Prof. Paulo José Modenesi
PhD (UFMG)

Prof. Tito Luiz da Silveira
Dr. (TSEC Integridade Estrutural Ltda.)

Prof. Rodrigo Lambert Oréfice
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica, Materiais e de Minas/UFMG

Belo Horizonte, 19 de março de 2020

AGRADECIMENTOS

À Deus, por me dar forças nos momentos difíceis, por me amparar nos momentos desafiadores e por me guiar ao longo de toda a caminhada.

Aos meus pais por todo o carinho e dedicação ao longo da minha trajetória acadêmica. Nunca mediram esforços para que eu tivesse acesso a educação e sou muito grata por todas as oportunidades que tive graças a determinação deles. Estiveram sempre ao meu lado acreditando em mim mesmo nos momentos que eu tinha dúvidas se seria capaz.

Ao meu irmão por todo o companheirismo, esteve sempre ao meu lado torcendo por essa vitória. Agradeço a paciência em escutar as histórias do mestrado e por me divertir ajudando a caminhada a se tornar mais leve.

Ao Eric pela confiança em me aceitar como orientanda e por compartilhar parte dos seus conhecimentos ao longo desta pesquisa.

Aos meus amigos e familiares por todo apoio e acolhida nesse processo. Foi muito importante cada comemoração nas vitórias e também poder compartilhar as preocupações e conselhos.

A toda equipe do ISQ Brasil pelo apoio moral, por entender as ausências em alguns momentos e por dividir atribuições para que eu pudesse cumprir as demandas do mestrado. Em especial ao Ricardo Caldeira pela ajuda desde o início e preocupação no desenvolvimento do trabalho.

Ao professor Tito me faltam palavras para expressar toda a minha gratidão. Agradeço imensamente todo o suporte, conselhos, acolhimento e sensibilidade. Pela paciência e disponibilidade de me ajudar aos sábados e pela receptividade em todas as visitas ao Rio de Janeiro.

A equipe TSEC pela ajuda e suporte na condução da parte experimental deste trabalho.

A professora Heloísa pela disponibilidade e generosidade em compartilhar ensinamentos e disponibilizar amostras para o estudo.

Aos professores do DEMET por compartilharem parte dos seus conhecimentos. Em especial ao professor Paulo Modenesi e Vicente Buono pela confiança e oportunidade.

Ao ISQ Brasil pelo apoio financeiro.

A COPPE pela disponibilização dos equipamentos e laboratórios para as análises realizadas nesse estudo.

A equipe do LNDC, em especial a professora Johanna e Gabriela, pela disponibilidade e ajuda na condução dos ensaios de caracterização magnética.

Ao Erico pelo suporte nas análises de EELS.

EPÍGRAFE

“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis.” (José de Alencar)

RESUMO

O processo de envelhecimento promove mudanças metalúrgicas que podem levar ao comprometimento das propriedades mecânicas dos materiais. Um exemplo de processo de envelhecimento em aços carbono é a grafitação caracterizada pela decomposição da cementita em grafita. O trabalho objetiva caracterizar o efeito do envelhecimento, em particular a grafitação, nas diferentes amostras estudadas. Além disso, tentar entender o mecanismo e propor melhorias nas práticas de inspeção. Para tanto, foram utilizadas amostras de aço baixo carbono (DIN n° 1.0305 St 35.8 e ASTM A106 grau B) envelhecidas em campo e a microscopia eletrônica e outras técnicas relacionadas foram utilizadas para caracterizar a grafita. Diferentes fatores contribuem para a ocorrência da grafitação, porém os mecanismos envolvidos ainda não são claros na literatura. Neste estudo, as amostras apresentaram comportamentos diferentes mesmo em regiões que apresentam mesma composição química e submetidas às mesmas condições de processo, o que nos leva a entender que o principal fator da grafitação são as condições de aplicação do material. As grafitas analisadas apresentam planos cristalinos e padrão de difração típicos. Foram observadas alterações nas ligações químicas do carbono e formação de domínios magnéticos na amostra.

Palavras-chaves: grafitação, envelhecimento, multi alinhamentos, EELS, FIB

ABSTRACT

The aging process causes metallurgical modification that can affect the materials mechanical properties. An example of aging is graphitization which is characterized by the decomposition of cementite into graphite. The current study aims at the characterization of aging process, specially graphitization, in different samples. Moreover, it tries to study the damage mechanism and it can suggest improvements in inspection activities. Samples of carbon steel (DIN n° 1.0305 St 35.8 e ASTM A106 grau B) aging in industry atmosphere were studied and electron microscopy and related techniques have been used to characterize the graphite particle. Different factors contribute to occurrence of graphitization, but the process of aging is not clear in the literature yet. In this study, samples showed different graphitization behaviors even in areas having the same chemical composition and under the same process conditions. The graphite analyzed showed typical crystalline planes and diffraction patterns. In addition, changes in the chemical bonds of carbon and magnetic domains were observed.

Keywords: graphitization, aging, multiple alignments, EELS, FIB.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3-1 - Relação de temperatura e tempo no processo de decomposição da perlita por esferoidização e grafitização.....	29
Figura 3-2 – Os nódulos de grafitas podem estar distribuídos na matriz (a) de forma aleatória ou (b) na forma de planos ou cadeias contínuas.	30
Figura 3-3 - Diagrama esquemático das principais regiões observadas na zona termicamente afetada de um aço carbono com 0,15wt%C indicado no diagrama de equilíbrio Fe-Fe ₃ C.....	31
Figura 3-4 - Fotomicrografia com um exemplo de “grafitização sobranceira”.	32
Figura 3-5 - Exemplo de grafitização no metal base: (a) seção transversal da tubulação e (b) micrografia da seção transversal mostrando grafitização.	33
Figura 3-6 - Esquema do funcionamento no interior do microscópio eletrônico de varredura para obtenção do espectro EEL.....	39
Figura 3-7 - Desenho esquemático do cubo de dados gerado pela técnica EELS.....	39
Figura 3-8 - Esquematização (a) da magnetização de uma amostra e (b) das paredes de domínio formadas.	42
Figura 3-9 - (a) Desenho esquemático de um magnetômetro de amostra vibrante e (b) VSM Modelo 7404 - Marca Lake Shore.....	42
Figura 4-1 - Esquematização da metodologia de pesquisa adotada na dissertação.	44
Figura 4-2 - Reprodução parcial do isométrico que compreende as posições da curva que falhou e da amostra AM1.	45
Figura 4-3 - Esquematização da amostra conforme recebida (AM1) e do corte longitudinal para retirada das duas meias cana (AM1_A e AM1_B).....	46
Figura 4-4 - Plano de corte da amostra AM1.	47

Figura 4-5 - Amostra AM2 como recebida e indicação (1) do <i>niple</i> e as soldas de ligação entre (2) o <i>niple</i> e o segmento a montante e (3) o <i>niple</i> e o segmento a jusante.	49
Figura 4-6 - Plano de corte realizado na amostra AM2.	50
Figura 4-7 – Esquema para identificação das regiões de interesse: R1, R2 e R3.....	54
Figura 4-8 –Correlação do parâmetro de análise com o controle de amostras avaliadas na microscopia Kerr.....	56
Figura 5-1 – Amostra AM1_A13: macrografia realizada na junta soldada entre o tubo e a curva. Seção longitudinal. Polimento mecânico. Ataque químico por imersão Nital 5%.	59
Figura 5-2 - Amostra AM1_A13: caracterização da microestrutura próximo da zona afetada pelo calor na região da curva. Verificado que o centro de parede apresenta diferentes arranjos de grafita. Os detalhes Q1, Q2 e Q3 encontram-se expandidos nas figuras seguintes. Seção longitudinal. Polimento mecânico. Ataque químico por imersão Nital 2%.....	59
Figura 5-3 - Amostra AM1_A13: detalhe Q1, lado curva. Microestrutura da região no centro de parede apresenta-se em estado de envelhecimento avançado com esboroamento da perlita e nódulos de grafitas distribuídos de forma randômica na matriz ferrítica. Seção longitudinal. Polimento mecânico. Ataque químico por imersão Nital 2%.....	60
Figura 5-4 - Amostra AM1_A13: detalhe Q2, lado curva. Microestrutura da região no centro de parede apresenta-se em estado de envelhecimento avançado com com esboroamento da perlita e nódulos de grafita. As grafitas estão distribuídas na matriz ferrítica próxima a uma condição de alinhamento. Seção longitudinal. Polimento mecânico. Ataque químico por imersão Nital 2%.....	61
Figura 5-5 - Amostra AM1_A13: detalhe Q3, lado curva. Microestrutura da região no centro de parede apresenta-se em estado de envelhecimento avançado com esboroamento da perlita e nódulos de grafitas distribuídos de forma randômica na matriz ferrítica. Seção longitudinal. Polimento mecânico. Ataque químico por imersão Nital 2%.....	62

Figura 5-6 –Amostra AM1_A13: lado tubo. Verificado alinhamento de grafita e também grafitas distribuídas de forma randômica no material. No detalhe é apresentado um agrupamento de nódulos de grafita. Seção longitudinal. Polimento mecânico. Ataque químico por imersão Nital 2%. 64

Figura 5-7 –Amostra AM1_A13: lado tubo. Caracterizado alinhamento encontrado. Verificado nódulos de grafita próximos a partículas de cementita coalescidas, elementos característicos de microestrutura envelhecida. Seção longitudinal. Polimento mecânico. Ataque químico por imersão Nital 2%. 64

Figura 5-8 - Amostra AM1_A13: lado tubo. Caracterizada região que não apresenta nódulos de grafita, porém a microestrutura possui sinais de envelhecimento. Seção longitudinal. Polimento mecânico. Ataque químico por imersão Nital 2%. 65

Figura 5-9 - AM1_B2: lado tubo. Microestrura da região apresenta características de envelhecimento, porém não foram observados nódulos de grafita. Seção longitudinal. Polimento mecânico. Ataque químico por imersão em Nital 2%. 66

Figura 5-10 – AM1_B2: lado curva. Caracterização da microestrutura da curva na vizinhança da junta soldada. Verificados arranjos planares de nódulos de grafita. Destacadas duas regiões R e S para detalhamento nas figuras seguintes. Seção longitudinal. Polimento mecânico. Ataque químico por imersão Nital 2%. 68

Figura 5-11 – AM1_B2: lado curva. Caracterização da microestrutura da curva na vizinhança da junta soldada na região S. Verificados arranjos planares de grafita. A microestrutura apresenta indícios que a grafita promove uma distorção local da matriz, uma vez que, foi observada deformação de sulfetos. Seção longitudinal. Polimento mecânico. Ataque químico por imersão Nital 2%. 68

Figura 5-12 - AM1_B2: lado curva. Caracterização da microestrutura da curva na vizinhança da junta soldada na região R. Nódulos de grafita se arranjam em distribuição aleatória. Seção longitudinal. Polimento mecânico. Ataque químico por imersão Nital 2%. 69

Figura 5-13 - Amostra AM1_A14: macrografia realizada na junta soldada no lado da

curva. Na avaliação realizada em microscópio foram identificados três agrupamentos de grafita denominados como T1, T2 e T3. O detalhamento desses arranjos é apresentado nas figuras seguintes. Seção longitudinal. Polimento mecânico. Ataque químico por imersão Nital 5%..... 70

Figura 5-14 –Amostra AM1_A14: microestrutura no centro de parede da região T1. Verificada quantidade significativa de nódulos de grafita na região distribuídas aparentemente de forma aleatória. Seção longitudinal. Polimento mecânico. Ataque químico por imersão Nital 2%..... 71

Figura 5-15 - Amostra AM1_A14: microestrutura no centro de parede da região T2. Verificado alinhamento de grafita na região. Seção longitudinal. Polimento mecânico. Ataque químico por imersão Nital 2%..... 73

Figura 5-16 –Amostra AM1_A14: microestrutura no centro de parede da região T3. Verificado alinhamento de grafita na região. Seção longitudinal. Polimento mecânico. Ataque químico por imersão Nital 2%..... 73

Figura 5-17 - Amostra AM1_B11: macrografia geral da amostra. Na análise realizada em microscópio foram verificados diversos alinhamentos de nódulos de grafita na amostra. No detalhe são apresentados alguns desses alinhamentos. Seção longitudinal. Polimento mecânico. Ataque químico por imersão Nital 2% (micrografia) e 5% (macrografia)... 75

Figura 5-18 - Amostra AM1_B10: caracterização da microestrutura junto ao centro de parede do metal base do tubo. Seção longitudinal. Polimento mecânico. Ataque químico por imersão em Nital 2%..... 76

Figura 5-19 – Amostra AM1_B1: lado curva. (a) Análise do MEV confirmou a existência de nódulos de grafita na amostra, sendo (b) um desses nódulos escolhido para uma análise mais detalhada..... 78

Figura 5-20 – Amostra AM1_B1: lado curva. Mapeamento de EDS confirmou que a composição química nos nódulos de grafita são essencialmente carbono. Na análise não foram verificados indícios de partícula nucleante nas grafitas. É apresentado (a) a região de análise e o mapeamento de (b) Fe, (c) C, (d) O, (e) S e (f) Si. 78

Figura 5-21 – Amostra AM1_B1: lado curva. (a) Início da deposição de platina para proteção da região de interesse de análise e (b) detalhe da região escavada para retirada da lamela. Esta compreendia a matriz ferrítica, a interface matriz-grafita e parte do nódulo de grafita (região mais escura na figura).....	79
Figura 5-22 - Amostra AM1_A13: tubo. Caracterizado alinhamento de grafita na região do tubo em diferentes aumentos (a) 100x, (b) 200x, (c) 500x e (d) 1000x. Microscopia eletrônica de varredura confirmou alinhamentos e microestrutura envelhecida. Imagem capturada a 52° (e) e (f) mostra as irregularidades da partícula de grafita.....	80
Figura 5-23 - Amostra AM1_A13: tubo. Realizado EDS para avaliação da composição química. Confirmado que os nódulos de grafita são essencialmente de carbono e não foi detectada a presença de algum elemento diferente que pudesse ser caracterizado como agente nucleante da grafita.	81
Figura 5-24 - Amostra AM1_A13: tubo. (a) Concentrado de grafita e (b) região escolhida entre dois nódulos de grafita para realizar a deposição de platina para retirada de lamela a ser analisada no MET.	82
Figura 5-25 - Amostra AM1_A13: tubo. (a) Deposição de platina na região escolhida. (b) Durante a escavação foi verificada que a região escolhida apresentava uma grande quantidade de poros fato que inviabilizou a continuação do ensaio na região.....	83
Figura 5-26 –Amostra AM1_A13: lado tubo. (a) Em destaque segunda região escolhida para retirada de lamela e (b) detalhe da escavação com feixe iônico realizada na região.	83
Figura 5-27 –Amostra AM1_A13: lado tubo. Detalhe da lamela retirada da amostra (a) antes do afinamento e (b) finalizada para análise do MET.	84
Figura 5-28 - Amostra AM1_B1: curva. (a) Região do nódulo de grafita analisado no MET e (b) verificada grande concentração de discordâncias nos grãos próximos ao nódulo.....	84
Figura 5-29 – Amostra AM1_B1: curva. (a) Região da grafita que apresenta padrões característicos de formação cristalina, (b) região escolhida para análise foi processada via	

FFT. No destaque, (c) é apresentada a região cujo (d) perfil de rede foi analisado.	85
Figura 5-30 - Amostra AM1_B1: curva. (a) Analisado padrão de difração de duas regiões do nódulo de grafita: (b) SAD1 e (c) SAD2.....	86
Figura 5-31 – Amostra AM1_B1: curva. (a) Regiões caracterizadas via EELS e (b) espectros obtidos.	87
Figura 5-32 – Amostra AM1_A13: tubo. (a) Nódulo de grafita analisado no MET. (b) Observada alta densidade de discordâncias nos grãos próximos ao nódulo.	88
Figura 5-33 – Amostra AM1_A13: tubo. (a) e (b) Em maiores aumentos foi observado nas imagens de alta resolução padrões característicos de planos cristalinos. (c) Distância interplanar avaliada pelo perfil da região.	89
Figura 5-34 – Amostra AM1_A13: tubo. Padrão de difração analisado em (a) e (b) todo o nódulo de grafita e (c) e (d) em uma região no centro do nódulo.....	90
Figura 5-35 – Amostra AM1_A13: tubo. (a) Regiões analisadas via EELS e (b) espectros obtidos.	91
Figura 5-36 – Amostra AM1_B2: curva e tubo. Imagens obtidas por microscopia magneto-óptica. Em (a) são apresentadas as topografias das regiões, em (b) imagens com aumento de 20x e (c) imagem com aumento de 100x.....	92
Figura 5-37 – Amostra AM1_B12A: curva. Imagens obtidas por microscopia magneto óptica em seis regiões diferentes.....	94
Figura 5-38 - Amostra AM1_B12B: curva. Imagens obtidas por microscopia magneto óptica em seis regiões diferentes.....	94
Figura 5-39 – Macrografia das amostras (a) AM2C que revela a junta soldada entre o segmento a jusante e o niple e (b) AM2D que revela a junta soldada entre o niple e o segmento a montante, verificada porosidade na solda. Seção longitudinal. Polimento mecânico. Ataque químico por imersão em Nital 5%.....	97
Figura 5-40 – Amostra AM2C: segmento a jusante. Microestrutura do centro de parede	

constituída por grãos de ferrita e grãos contendo ferrita e cementita. Verificada esferoidização de carbonetos característica de microestrutura envelhecida, não foram detectados nódulos de grafita. Nos aumentos menores (a e b) distinguem-se bandas resultantes do alinhamento dos grãos formadas durante o processo de conformação. Seção longitudinal. Polimento mecânico. Ataque químico por imersão de Nital 2%. 98

Figura 5-41 – Amostra AM2C: segmento a jusante. Microestrutura da superfície externa. Verificadas as mesmas características gerais referidas na Figura 5-40. (a) e (b) Na região externa da parede os grãos de ferrita e de perlita decomposta seguem distribuição uniforme, com o desaparecimento do arranjo em bandas. C e D: A superfície externa encontra-se isenta de descontinuidades resultantes de corrosão localizada. Seção longitudinal. Polimento mecânico. Ataque químico por imersão em Nital 2%. 99

Figura 5-42 - Amostra AM2C: segmento a jusante. Microestrutura da superfície interna. Mesmas características de microestrutura descritas na Figura 5-40. Verificada na amostra camada descarbonetada de aproximadamente 0,1 mm de espessura e camada de óxido aderente. Seção longitudinal. Polimento mecânico. Ataque químico por imersão em Nital 2%. 100

Figura 5-43 – Amostra AM2D: segmento a montante, centro de parede. Verificado coalescimento de cementita que caracteriza uma microestrutura típica de aço envelhecido a alta temperatura. Além disso, foram verificados nódulos de grafita. Seção longitudinal. Polimento mecânico. Ataque químico por imersão em Nital 2%. 101

Figura 5-44 – Amostra AM2D: segmento a montante. Microestrutura da superfície externa apresenta envelhecida, verificado coalescimento dos carbonetos que previamente constituíam a perlita. Verificada camada aderente de óxido de aproximadamente 50 μm de espessura. Seção longitudinal. Polimento mecânico. Ataque químico por imersão em Nital 2%. 102

Figura 5-45 – Amostra AM2D: segmento a montante. A microestrutura da superfície interna apresenta cementita coalescida característica de envelhecimento a alta temperatura. Verificada camada de óxido aderente de espessura estimada em 40 μm . Seção longitudinal. Polimento mecânico. Ataque químico por imersão em Nital 2%. 102

Figura 5-46 - Amostra AM2C: *niple*. Visão geral da microestrutura do *niple*. Verificados vários agrupamentos de grafita que parecem seguir o alinhamento dos grãos formado durante o processo de fabricação. Seção longitudinal. Polimento mecânico. Ataque químico por imersão em Nital 2%. 103

Figura 5-47 – Amostra AM2C: *niple*, extremidade a jusante. Microestrutura do centro de parede é típica de aço carbono envelhecido por exposição à temperatura elevada. Observada quantidade relevante de nódulos de grafita que a princípio parecem seguir o alinhamento dos grãos gerado no processo de conformação. Seção longitudinal. Polimento mecânico. Ataque químico por imersão em Nital 2%. 105

Figura 5-48 - Amostra AM2C: *niple*, extremidade a jusante. Microestrutura do centro de parede é típica de aço carbono envelhecido por exposição à temperatura elevada. Nódulos de grafita parecem seguir o mesmo alinhamento dos grãos, alinhamento este causado pelo processo de conformação durante a fabricação. Seção longitudinal. Polimento mecânico. Ataque químico por imersão em Nital 2%. 106

Figura 5-49 - Amostra AM2C: *niple*, extremidade a jusante. Microestrutura da superfície externa é típica de aço carbono envelhecido por exposição à temperatura elevada. Observados nódulos de grafita e camada aderente de óxido de aproximadamente 50 µm de espessura. Seção longitudinal. Polimento mecânico. Ataque químico por imersão em Nital 2%. 107

Figura 5-50 - Amostra AM2C: *niple*, extremidade a jusante. Microestrutura da superfície interna é típica de aço carbono envelhecido por exposição à temperatura elevada, com presença de nódulos de grafita. Observado alinhamento dos grãos decorrente do processo de conformação na fabricação e camada aderente de óxido típica de magnetita. 108

Figura 5-51 – Amostra AM2D: *niple*. Visão geral da microestrutura do *niple* próxima a zona termicamente afetada. Verificados agrupamentos de grafita que aparentam seguir o alinhamento gerado no processo de conformação na fabricação. Seção longitudinal. Polimento mecânico. Ataque químico por imersão em Nital 2%. 109

Figura 5-52 – Amostra AM2D: *niple*, segmento a montante. Microestrutura do centro de parede é típica de aço carbono envelhecido por exposição à temperatura elevada. Nódulos

de grafita parecem seguir o mesmo alinhamento dos grãos, alinhamento este causado pelo processo de conformação durante a fabricação. Seção longitudinal. Polimento mecânico. Ataque químico por imersão em Nital 2%. 110

Figura 5-53 - Amostra AM2D: *niple*, segmento a montante. Microestrutura da superfície externa típica de aço carbono envelhecido a alta temperatura, sendo verificados alguns nódulos de grafita. Camada de óxido de aproximadamente 80 μm. Seção longitudinal. Polimento mecânico. Ataque químico por imersão em Nital 2%. 111

Figura 5-54 - Amostra AM2D: *niple*, segmento a montante. Microestrutura da superfície interna típica de aço carbono envelhecido a alta temperatura, observados nódulos de grafita e camada de óxido de aproximadamente 20 μm. Seção longitudinal. Polimento mecânico. Ataque químico por imersão em Nital 2%. 112

Figura 5-55 – Amostra AM2E: *niple*, próximo a região de fratura. Microestrutura de centro de parede da região apresenta estado de envelhecimento avançado e presença de nódulos de grafita. Seção transversal. Polimento mecânico. Ataque químico por imersão em Nital 2%. 113

Figura 5-56 - Amostra AM2E: *niple*, próximo a região de fratura. Microestrutura da superfície externa apresenta estado de envelhecimento avançado e presença de nódulos de grafita. Seção transversal. Polimento mecânico. Ataque químico por imersão em Nital 2%. 114

Figura 5-57 - Amostra AM2E: *niple*, próximo a região de fratura. Microestrutura da superfície interna apresenta estado de envelhecimento avançado e presença de nódulos de grafita. Seção transversal. Polimento mecânico. Ataque químico por imersão em Nital 2%. 114

Figura 5-58 – Amostra AM2D: *niple* a montante. Verificados diferentes agrupamentos de grafita que nesse aumento menor que parecem seguir o alinhamento dos grãos conformados na fabricação. A região foi marcada com um “X” e destacados dois agrupamentos em lados opostos ao “X” para investigação com outras técnicas. Seção longitudinal. Polimento mecânico. Ataque químico por imersão em Nital 2%. 116

Figura 5-59 – Amostra AM2D: <i>niple</i> a montante. Caracterização da microestrutura na região 1 da Figura 5-58. Verificada grande concentração de nódulos de grafita, o alinhamento destes nódulos parece seguir o alinhamento dos grãos resultante da conformação na fabricação. Seção longitudinal. Polimento mecânico. Ataque químico por imersão em Nital 2%.....	117
Figura 5-60 – Amostra AM2D: <i>niple</i> segmento a montante. Caracterização da microestrutura da região 2 da Figura 5-58. Verificada microestrutura típica de aço carbono envelhecido à altas temperaturas com presença de nódulos de grafita. Seção longitudinal. Polimento mecânico. Ataque químico por imersão em Nital 2%.	118
Figura 5-61 – Amostra AM2D: <i>niple</i> , segmento a montante. Detalhe da microestrutura de aço carbono envelhecida. Imagem obtida por elétrons secundários. Seção longitudinal. Polimento mecânico. Ataque químico por imersão em Nital 2%.....	119
Figura 5-62 - Amostra AM2D: <i>niple</i> . Verificada presença de grafita nas regiões delimitadas pelo X. Seção longitudinal. Polimento mecânico. Ataque químico por imersão em Nital 2%.....	120
Figura 5-63 – Amostra AM2D: <i>niple</i> . Caracterização da região 1 em diferentes aumentos. Verificado que alguns nódulos de grafita parecem ser originados da união de dois ou mais nódulos anteriores. Seção longitudinal. Polimento mecânico. Ataque químico por imersão em Nital 2%.	121
Figura 5-64 –Amostra AM2D: <i>niple</i> . EDS realizado na região 1. Confirmado que a composição química nas partículas de grafita é essencialmente carbono e não foram encontrados indícios de uma partícula nucleante.....	122
Figura 5-65 - Amostra AM2D: <i>niple</i> . Caracterização da região 2 da Figura 5-59 em diferentes aumentos. Polimento mecânico. Ataque químico por imersão em Nital 2%.	123
Figura 5-66 - Amostra AM2D: <i>niple</i> . EDS realizado na região 2. Confirmado que a composição química nas partículas de grafita é essencialmente carbono e não foram encontrados indícios de uma partícula nucleante.....	125

Figura 5-67 – Amostra AM2D: <i>niple</i> . Preparação de lamela via FIB para análise no MET. (a) Deposição de platina para proteção da lamela, (b) escavação do material na região de interesse com feixe iônico e (c) lamela pronta para análise.	126
Figura 5-68 – Amostra AM2D: <i>niple</i> . Imagens de alta resolução dos nódulos de grafita. (a) Identificação dos nódulos como 1 e 2. (b) Observadas discordâncias próximo do nódulo de grafita. (c) e (e) No detalhe são apresentadas as grafitas 1 e 2 respectivamente e (d) e (f) os defeitos observados nos nódulos.....	127
Figura 5-69 – Amostra AM2D: <i>niple</i> . Imagens em alta resolução mostram os planos e o perfil cristalino das grafitas 1 (imagens a e b) e 2 (imagens c e d).....	128
Figura 5-70 – Amostra AM2D: padrão de difração da (a) região 1 e (b) região 2.....	129
Figura 5-71 – Amostra AM2D: <i>niple</i> . (a) Região da grafita 1 avaliada via EELS, obtidos os espectros da região da grafita (ponto 1), interface (ponto 2) e matriz (ponto 3). (b) Espectros obtidos e no detalhe A a fração do espectro que corresponde as bandas características das ligações de carbono.	130
Figura 5-72 - Amostra AM2D: <i>niple</i> . (a) Região da grafita 2 avaliada via EELS: região do nódulo (ponto 1), interface (ponto 2) e matriz (ponto 3). (b) Espectros obtidos e no detalhe B a fração do espectro que corresponde às bandas características das ligações de carbono.	131
Figura 5-73 – Amostra AM2D: <i>niple</i> . (a) Região onde o <i>spectrum image</i> foi realizado e (b) análise dos tipos de carbono observados.	132
Figura 5-74 - Amostra AM2D: <i>niple</i> . (a) Espectros das duas grafitas 1 e 2 apresentam similaridades. No detalhe é apresentada a região associada às bandas características das ligações de carbono.	133
Figura 5-75 – (a) Espectros de EEL normalizados da grafita nas amostras AM1_A13, AM1_B2, AM2D_grafita 1 e AM2D_grafita 2. (b) Detalhe dos picos característicos de carbono quando ligado na forma de grafita.....	138

LISTA DE TABELAS

Tabela 3-1 - Máxima temperatura de uso (na superfície) de alguns materiais baseado no critério oxidação/grafitização	35
Tabela 4-1 – Dados de projeto da amostra AM1	45
Tabela 4-2 - Descrição das análises realizadas e as respectivas amostras.	47
Tabela 4-3 - Dados de projeto da amostra AM2.....	50
Tabela 4-4 - Descrição das análises realizadas e as respectivas amostras.	51
Tabela 5-1 - Composição química das amostras AM1_15 a 17 e a de referência do material de projeto.	57
Tabela 5-2 - Composição química das amostras AM2A e AM2B e a de referência do material de projeto.	96

LISTA DE NOTAÇÕES

A_1	Temperatura crítica inferior
A_3	Temperatura crítica superior para aços hipoeutetóides
Fe_3C	Cementita
GFZTA	Região de grãos finos da ZTA
GGZTA	Região de grãos grosseiros da ZTA
ICZTA	Região intercrítica da ZTA
SCZTA	Região subcrítica da ZTA
TTT	Diagrama tempo-temperatura-transformação
ZTA	Zona termicamente afetada

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	24
2. OBJETIVOS.....	27
2.1. Objetivos gerais	27
2.2. Objetivos específicos.....	27
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	28
3.1. Grafitização	28
3.1.1. Formas de grafitização	29
3.1.2. Fatores que afetam a grafitização.....	33
3.1.3. Cinética da grafitização	37
3.2. Microscopia eletrônica de transmissão e Espectroscopia de Perda de Energia de Elétrons (<i>Electron Energy Loss Spectrometry - EELS</i>).....	38
3.3. Caracterização magnética	41
3.3.1. Microscopia magneto-óptica (microscopia KERR).....	41
3.3.2. Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM).....	42
4. METODOLOGIA	44
4.1. Amostras.....	44
4.1.1. Amostra AM1	44
4.1.2. Amostra AM2	49
4.2. Caracterização microestrutural e química	51
4.2.1. Microscopia ótica.....	51
4.2.2. Análise química por fluorescência de raios-X	52
4.2.3. Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS)	52
4.2.4. Preparação de lamela para avaliação por microscopia de transmissão.....	53
4.2.5. Microscopia eletrônica de transmissão.....	53
4.3. Caracterização magnética destrutiva.....	54
4.3.1. Microscopia magneto-óptica (microscopia KERR)	54
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
5.1. Amostra AM1	57
5.1.1. Análise química	57

5.1.2.	Análises metalográficas.....	58
5.1.3.	Microscopia eletrônica de varredura	77
5.1.4.	Microscopia eletrônica de transmissão e EELS.....	84
5.1.5.	Caracterização magnética.....	92
5.2.	Amostra AM2	96
5.2.1.	Análise química	96
5.2.2.	Exame metalográfico.....	97
5.2.3.	Microscopia eletrônica de varredura	119
5.2.4.	Microscopia eletrônica de transmissão e EELS.....	126
5.3.	Discussão geral	134
6.	CONCLUSÃO	142
7.	RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS	144
8.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	145
9.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	146

1. INTRODUÇÃO

Componentes industriais submetidos a altas temperaturas durante um longo período de tempo são susceptíveis ao envelhecimento. Nesse processo, são observadas mudanças metalúrgicas que podem resultar em alterações das propriedades mecânicas desses materiais (HAU *et al.*, 2005).

Falhas em componentes industriais são ocasionadas decorrente da ação dos mecanismos de degradação que são múltiplos e dependentes do tipo e qualidade do material de construção, bem como, das condições de operação, o fluido de processo, o histórico operacional e o tempo de serviço (HAU *et al.*, 2005). Dentre os mecanismos de degradação decorrentes das alterações metalúrgicas em aços carbono pode-se destacar a esferoidização e a grafitização.

Os mecanismos de ambos fenômenos são concorrentes, apresentam diferentes energias de ativação e taxas de decomposição da perlita. A grafitização ocorre usualmente em temperaturas mais baixas, enquanto que a formação de carbonetos esferoidizados predomina em temperaturas mais altas (MILLER, 2002).

A esferoidização é a mudança de microestrutura dos aços devido a exposição a temperaturas que variam de 440°C a 760°C. Nessa faixa de temperatura, ocorre a decomposição da perlita em partículas coalescidas de carbonetos. Essa reação não é visível ou facilmente identificável macroscopicamente. A taxa de esferoidização é dependente, dentre outros fatores, da microestrutura inicial e da temperatura a que o material está sendo exposto. Isto porque, ela pode ocorrer em poucas horas a 552°C ou pode levar anos a 454°C (API 571, 2011).

Por outro lado, a grafitização é a decomposição dos carbonetos de ferro, Fe_3C , que não são previstos em altas temperaturas, em nódulos de grafita. Assim como é observado na esferoidização, esse mecanismo de dano ocorre mediante a exposição prolongada a temperaturas que variam entre 427°C e 593°C (FURTADO, 2011; API 571, 2011).

Os materiais afetados por esse processo são algumas classes de aço carbono e aços baixa liga 0,5Mo. A composição química do metal, a sollicitação mecânica, temperatura e o tempo de exposição são os principais fatores críticos que contribuem para que a

grafitização ocorra (API 571, 2011).

O comportamento dos aços frente à grfitização apresenta comportamentos distintos, ou seja, alguns aços apresentam maiores resistência à grfitização que outros. Entretanto os fatores que levam um aço a grfitizar enquanto outro não sofre essa mudança metalúrgica não são muito bem compreendidos (API 571, 2011). O desenvolvimento de poucas pesquisas relacionadas a esse assunto contribui para que essa lacuna de conhecimento não seja preenchida. Porém, o aparecimento de novas técnicas de caracterização permite uma investigação mais aprofundada do processo e, conseqüentemente, aprimora o conhecimento sobre o assunto (INAM et al, 2017).

Um segundo ponto é a avaliação em campo de componentes passíveis de sofrerem envelhecimento. Isto porque a possibilidade de determinar *in-situ* a condição do componente grfitizado e o efeito da grfitização na vida remanescente deste são de grande valia na gestão do ativo. FOULDS (2001) analisou as curvas TTT de forma a obter informações que facilitassem a priorização de componentes e os locais a serem inspecionados a fim de investigar a grfitização. Usualmente, a condição da superfície do componente grfitizado é avaliada por meio de réplicas metalográficas que permitem a avaliação da microestrutura em campo.

Os estudos disponíveis sobre grfitização abordam alguns conceitos conflitantes como, por exemplo, a contribuição da composição química, em particular silício e alumínio, no processo de envelhecimento. Normas de projeto, como o AP1510, e normas que auxiliam a inspeção, como API 579 e API 571, levam em consideração a possibilidade de ocorrência desse processo durante a vida do equipamento, porém MEIER (2014) frisa a falta de normas técnicas capazes de prover informações mais detalhadas relacionadas a grfitização.

O processo de grfitização ainda apresenta conceitos passíveis de serem desenvolvidos e, nesse sentido, estudos que complementem o conhecimento nessa área são de grande relevância. A possibilidade de empregar novas técnicas de caracterização permite avançar no tema e possivelmente trazer à luz conceitos e discussões importantes sobre o envelhecimento.

Além da caracterização do processo em ambiente laboratorial, torna-se importante também buscar identificar a grafitação em campo, pois permite que o processo seja acompanhado e medidas tomadas, caso seja necessário. A detecção de condições críticas em campo torna possível o emprego de ações preventivas que tem um impacto de custo menor que ações corretivas

A ocorrência de falhas recentes envolvendo componentes de caldeiras associados à grafitação reforça ainda mais a importância de aprofundar os conhecimentos na área. Além disso, o estudo de amostras envelhecidas em campo pode enriquecer a análise, pois em laboratório não é possível reproduzir todas as condições que o material é submetido.

Frente ao exposto, neste projeto pretende-se avaliar o efeito do envelhecimento em tubulações que operam em temperatura de até 500°C através da caracterização de diferentes amostras e comparar o comportamento observado em cada uma delas. Além disso, pretende-se apresentar possíveis melhorias nas práticas de inspeção dos componentes sujeitos ao processo de envelhecimento.

O estudo será conduzido mediante a avaliação de amostras de aço baixo carbono envelhecidas em campo. Será caracterizada a microestrutura e o comportamento magnético das amostras. Além disso, será correlacionada a composição química e a morfologia dos danos por envelhecimento entre as diferentes amostras analisadas.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivos gerais

Estudar o processo de envelhecimento em tubulações de aço carbono que operam em temperaturas até 500° C.

2.2. Objetivos específicos

- a) Caracterizar amostras envelhecidas especialmente regiões que apresentam nódulos de grafita.
- b) Comparar o processo de envelhecimento das amostras de forma a verificar similaridades e particularidades.
- c) Caracterizar as grafitas, usando técnicas avançadas de microscopia eletrônica e EELS, e comparar com os dados disponíveis na literatura.
- d) Verificar a possibilidade de caracterização do processo de envelhecimento por meio de técnicas que avaliem as propriedades magnéticas das amostras de modo a aprimorar a gestão de risco destes componentes.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Grafitização

A grafitização é caracterizada pela formação de nódulos de grafita em ligas de ferro-carbono durante o processo de solidificação ou mediante a exposição prolongada a altas temperaturas. A depender do momento em que ela ocorre, é possível classificá-la em grafitização primária ou secundária.

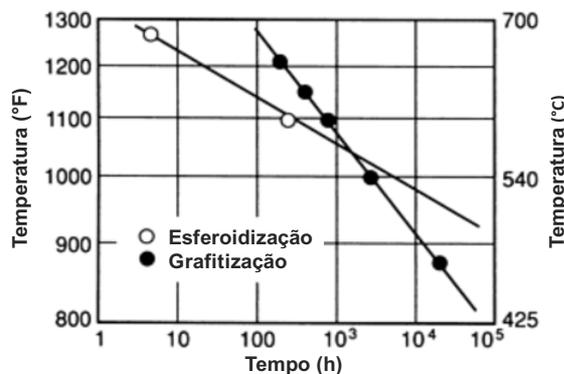
A grafitização primária ocorre durante o processo de solidificação que resulta em uma estrutura ferro-grafita estável. É observada nos ferros fundidos cinzentos, ferros nodulares e nos ferros grafita compactos (BHARADWAJ, 2016; INAM, 2017).

A grafitização secundária é caracterizada pela formação da grafita mediante a decomposição dos carbonetos de ferro (Fe_3C) na fase estável grafita. Essa decomposição ocorre devido a exposição prolongada do material a altas temperaturas (acima de 427°C). A força motriz atribuída a ocorrência da decomposição é caráter metaestável da cementita. Dessa forma, tende-se a tendência a buscar um estado mais estável através da formação da estrutura ferro-grafita (BHARADWAJ, 2016).

Nesse contexto, é importante discutir previamente a reação de decomposição da perlita que pode ocorrer a partir de dois processos: esferoidização e grafitização. Esses dois mecanismos são competitivos e apresentam diferentes taxas e energias de ativação durante a decomposição da perlita conforme é possível observar na Figura 3-1. A grafitização geralmente predomina em temperaturas abaixo de 566°C , já a esferoidização é mais provável de ocorrer acima desta temperatura. Em temperaturas intermediárias, os dois processos ocorrem (MILLER, 2002).

A força motriz para a ocorrência da esferoidização é a grande área interfacial por unidade de volume na estrutura lamelar perlítica nas interfaces entre a ferrita e a cementita. Dessa forma, tem-se uma tendência do sistema em reduzir essa energia de superfície através da evolução da estrutura perlítica lamelar em partículas de cementita esféricas (BHARADWAJ, 2016).

Figura 3-1 - Relação de temperatura e tempo no processo de decomposição da perlita por esferoidização e grafitação.



Fonte: Adaptado (MILLER, 2002).

Os fatores críticos para que a esferoidização ocorra são composição química, microestrutura, tempo de exposição e temperatura. A taxa de esferoidização é dependente principalmente da temperatura e microestrutura inicial, sendo que ela pode ocorrer em um curto espaço de tempo na temperatura de 552°C ou levar anos a 454°C (API 571, 2011).

A grafitação está relacionada à transformação do carboneto em nódulos de grafita. A força motriz para a ocorrência dessa reação é a diferença de energia livre entre a cementita e a grafita no sistema ferro-carbono. Dessa forma, se é fornecida ao sistema energia acima da barreira de ativação, a cementita tende a evoluir para a estrutura estável ferro-grafita (API 571, 2011; BHARADWAJ, 2016).

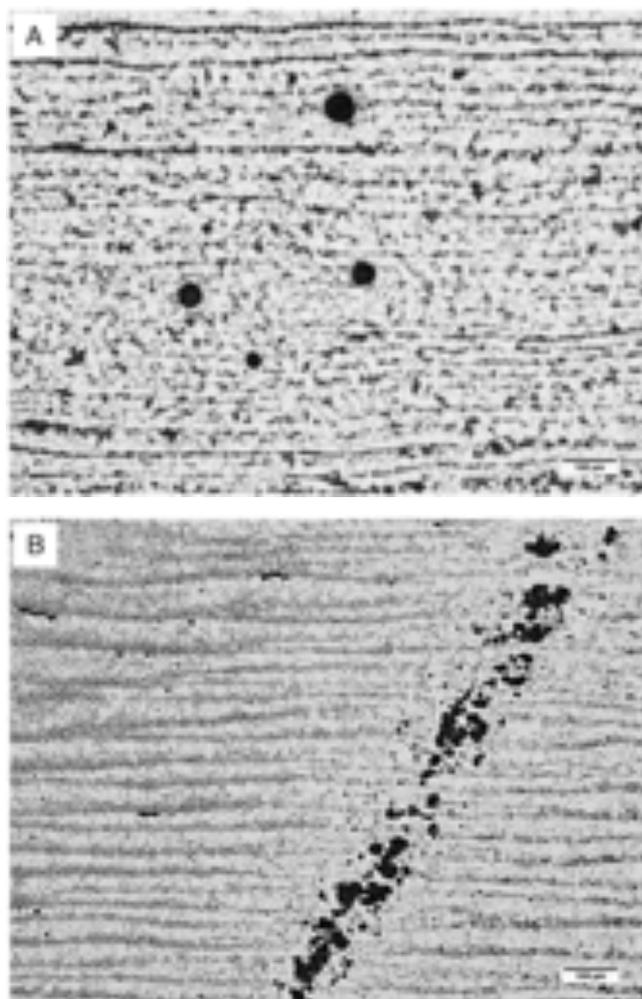
3.1.1. Formas de grafitação

Os nódulos de grafita podem estar distribuídos na matriz de forma aleatória, estando isolados dos demais nódulos presentes. Essa forma de grafitação é considerada relativamente benigna, não apresentando grandes danos a integridade estrutural dos componentes (FOULDS, 2001). A Figura 3-2A apresenta um exemplo de microestrutura com grafitação randômica.

Caso os nódulos de grafita se apresentem na forma de um plano ou cadeia contínua (Figura 3-2B), pode-se resultar em uma redução significativa na capacidade do

componente em suportar carga. Isto ocorre porque a formação contínua da grafita afeta o limite de escoamento e o limite de resistência do material, podendo resultar em falhas catastróficas (FOULDS, 2001; BHARADWAJ, 2016).

Figura 3-2 – Os nódulos de grafitas podem estar distribuídos na matriz (a) de forma aleatória ou (b) na forma de planos ou cadeias contínuas.



Fonte: BHARADWAJ (2016)

O arranjo de grafitas na forma de cadeia define duas classificações básicas de grafitação: “grafitação na ZTA” e “grafitação no metal base”. Esta classificação está associada a localização das grafitas em relação a região soldada.

Grafitação na ZTA

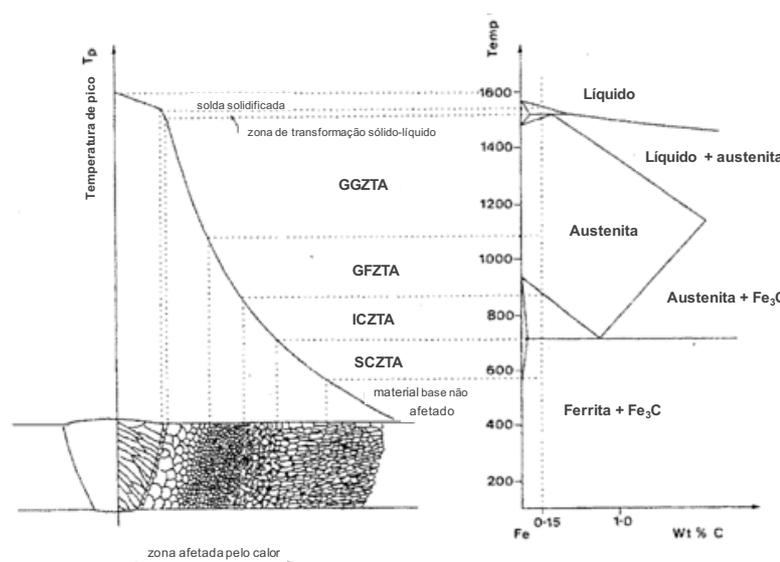
Esse tipo de grafitação ocorre na zona termicamente afetada (ZTA) do metal soldado, sendo observada em aços carbono e aços baixa liga. É considerado o tipo de grafitação

mais danoso e mais frequente. É observado um plano de nódulos de grafitas paralelo e a uma certa distância da linha de fusão de solda. A esse plano é atribuída a fragilização e através dele ocorre a propagação de trincas (FOULDS, 2001; BHARADWAJ, 2016).

Os nódulos de grafita são alinhados em uma região do metal base imediatamente após a região visível da zona termicamente afetada conhecida como zona termicamente afetada subcrítica (SCZTA). Esta região não apresenta opticamente alterações da microestrutura quando comparada com o metal base (BHARADWAJ, 2016).

A fim de entender melhor sobre a localização e alguns fatores que influenciam esse processo, segue uma breve revisão sobre o assunto em aços carbono. A zona termicamente afetada é uma região do material que não foi fundida durante a soldagem, porém apresenta alteração da microestrutura inicial decorrente do ciclo térmico que o material é submetido. A ZTA em ligas transformáveis (aços carbono e aços baixa liga, por exemplo) é complexa, podendo apresentar várias regiões com diferentes constituintes. MODENESI (2016) caracteriza as principais regiões da ZTA, esquematizadas na Figura 3-3, são apresentadas a seguir.

Figura 3-3 - Diagrama esquemático das principais regiões observadas na zona termicamente afetada de um aço carbono com 0,15wt%C indicado no diagrama de equilíbrio Fe-Fe₃C.



Fonte: BHARADWAJ (2016)

Região de granulação grosseira (GGZTA): localizada junto à linha de fusão e submetida a temperatura de pico cerca de 1200°C. É caracterizada por um grande tamanho de grão austenítico. A microestrutura final é dependente da composição química do aço e da sua velocidade de resfriamento após a soldagem.

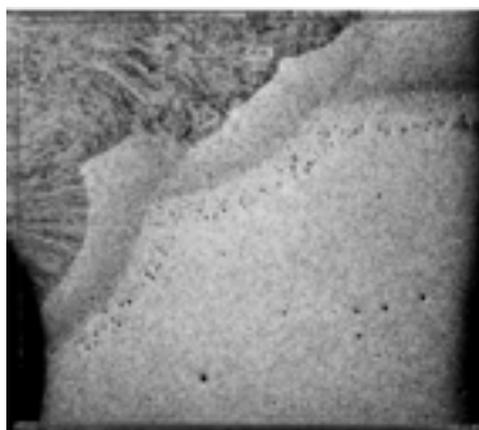
Região de granulação fina (GFZTA): temperatura de pico varia entre 1200°C e temperatura A_3 . Apresenta granulação fina, semelhante a de um material normalizado, não sendo, em geral, uma região problemática da ZTA.

Região intercrítica (ICZTA): submetida a temperaturas de pico entre A_3 e A_1 e apresenta transformação parcial de sua estrutura original.

Região subcrítica (SCZTA): corresponde ao metal aquecido a temperaturas inferiores a A_1 .

Alguns estudos apontam que a ocorrência de grafitação na zona termicamente afetada subcrítica está associada a temperatura de pico que ela atinge durante o ciclo térmico de soldagem que é muito próxima da temperatura crítica A_1 . Nessa região, é observada uma supersaturação de carbono, levando a nucleação e crescimento da grafita (FOULDS, 2015). Na seção normal à direção de soldagem, o alinhamento de grafita aparece paralelo a zona de ligação metal base-solda, com uma aparência semelhante à sobancelha, daí a origem do termo “grafitação sobancelha”. A Figura 3-4 apresenta um exemplo desse tipo de grafitação.

Figura 3-4 - Fotomicrografia com um exemplo de “grafitação sobancelha”.



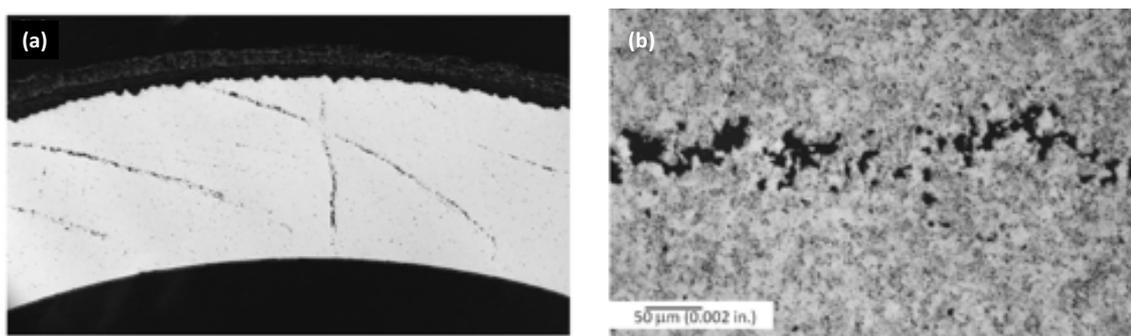
Fonte: FOULDS (2015).

Grafitização no metal base

A grafitização também pode ocorrer no metal base em regiões não relacionadas com a solda. Ela merece tanta atenção quanto a grafitização na ZTA e começou a ser identificada em componentes envelhecidos que até então eram considerados de baixo risco, como tubulações de aço C-Mo que operam em temperaturas inferiores a 482°C (FOULDS, 2015).

Essa forma de grafitização é mais difícil de ser identificada, uma vez que não está próxima da região soldada. Ela também ocorre na forma de cadeia e alguns estudos correlacionam a sua localização com regiões que experimentaram significativa deformação plástica (FOULDS, 2001; FOULDS, 2015), como bandas de escorregamento. Os dados experimentais disponíveis para esse tipo de grafitização ainda são insuficientes para o desenvolvimento de curvas de predição temperatura-tempo. A Figura 3-5 apresenta um exemplo de grafitização no metal base de um tubo do preaquecedor de uma planta de energia. As linhas de grafitização representam planos grafitizados que seriam coincidentes com as bandas de deformação resultantes da deformação plástica.

Figura 3-5 - Exemplo de grafitização no metal base: (a) seção transversal da tubulação e (b) micrografia da seção transversal mostrando grafitização.



Fonte: FOULDS (2015).

3.1.2. Fatores que afetam a grafitização

De acordo com a prática recomendada API 571 (2011), os fatores que mais afetam a grafitização são composição química, estado de tensão, temperatura e tempo de exposição. Além desses, novas pesquisas apontam a deformação plástica como

contribuinte para a ocorrência da grafitação. A seguir são discutidos alguns destes fatores.

Composição química

A seguir são apresentados alguns estudos que discutem a contribuição dos elementos de liga, principalmente alumínio e silício, no processo de grafitação. Sendo que, algumas destas discussões apresentam divergências relacionadas a essa contribuição.

HE (2007) mostra que a presença de silício e alumínio desestabiliza a cementita o que favoreceria a grafitação. A depender do teor destes dois elementos, ela pode acontecer em aços médio carbono em questão de poucas horas. NERI (1998) apresenta que há evidências experimentais de que silício e alumínio tendem a se concentrar preferencialmente na ferrita, fato que aceleraria a transformação em grafita. MILLER (2002) atribui à prática de desoxidação utilizada durante o processo de fabricação do aço como sendo o parâmetro mais importante de influencia na grafitação. Altos teores de alumínio, acima de 0,025%, promoveriam um aumento significativo de grafitação em aços carbono e aços carbono-molibdênio.

Por outro lado, FOULDS (2001 e 2015) expõe que o efeito do alumínio e do silício a longo prazo não seria significativa. Isto porque, a partir da análise de outros estudos publicados e da experiência em campo, pode-se inferir que a grafitação de aços carbono e C-Mn é provavelmente controlada pela taxa de crescimento da grafita e não pela taxa de nucleação. Acredita-se que o alumínio e silício contribuem mais fortemente para o processo de nucleação e, a curto prazo, no processo de crescimento, não tendo, portanto, uma contribuição significativa a longo prazo.

BHARADWAJ (2016) apresenta que os estudos que discutem a contribuição do alumínio como um agente nucleante de grafita são baseados em observações empíricas através de metalografia para determinar a presença de grafita e análise química para o teor de alumínio. Porém, não há observações claras que mostrem os nódulos de grafitas nucleados a partir de partículas de óxidos/nitretos de alumínio.

Ainda considerando o processo de desoxidação, o uso de titânio como agente desoxidante não favoreceria a ocorrência de grafitação. O nitrogênio aparece como agente retardante

de grafitação, porém a presença de altos níveis de alumínio seria capaz de remover esse nitrogênio e, dessa forma, promover a grafitação (MILLER, 2002).

O cromo é considerado o melhor elemento para estabilizar os carbonetos. Aços contendo mais de 0,7% de cromo seriam resistentes a grafitação. Além disso, aços ferríticos contendo cromo geralmente possuem adição de, pelo menos, 0,5% de molibdênio de forma a melhorar a resistência mecânica a altas temperaturas e a resistência a fragilização pelo revenido. Molibdênio é um estabilizador de carbonetos e pode limitar a quantidade de carbono disponível para grafitar e, de forma geral, aços carbono-molibdênio apresentam maior resistência a grafitação que aços carbono. Entretanto, essa resistência é limitada a uma certa temperatura. Aços cromo são muito resistentes a grafitação e são preferidos para uso em serviços de alta temperatura (cerca de 425 a 455°C) (MILLER, 2002). A Tabela 3-1 apresenta um exemplo de máximas temperaturas de uso baseado no critério oxidação ou grafitação para tubulações de superaquecedores de caldeira de acordo com a respectiva ASTM.

Tabela 3-1 - Máxima temperatura de uso (na superfície) de alguns materiais baseado no critério oxidação/grafitação

Material	Máxima temperatura de uso (°C)
Aço carbono SA106	400-500
0,5Cr-0,5Mo	550
1,2Cr-0,5Mo	565
2,25Cr-1Mo	580
9Cr-1Mo	650
304H	760

Fonte: MILLER (2002).

Microestrutura inicial

INAIN (2015) estudou o efeito da microestrutura inicial no processo de grafitação de um aço médio carbono. Para tanto, ele comparou três microestruturas iniciais: ferrita-perlita, bainita e martensita.

Na microestrutura ferrita-perlítica foi verificado que as partículas de grafita estavam próximas às colônias de perlita. Tal fato seria um indício de que estas agiriam como sítios favorecedores da nucleação dada a proximidade com a cementita que é fonte de carbono. Além disso, também foram evidenciados nódulos de grafita grosseiros que apresentavam partículas próximas ao centro o que sugere que a nucleação ocorreu a partir de sítios e/ou inclusões..

É possível que a nucleação tenha sido promovida por partículas nucleantes e os vários nódulos cresceram a partir da associação com as regiões de perlita. Isto ocorreu, provavelmente, pela competição nos estágios iniciais de nucleação e crescimento, sendo estes favorecidos por regiões que apresentam maior volume de cementita que é a principal fonte de carbono.

Para a microestrutura bainítica foi observado uma dispersão de grafita mais refinada quando comparada a obtida na microestrutura ferrita-perlítica. Esse comportamento pode ser atribuído a presença dos carbetos da microestrutura bainítica que agiriam como agentes nucleantes de grafita.

Na microestrutura essencialmente martensítica foi verificado que as partículas de grafita não seguiam uma distribuição uniforme na matriz, mas sim, estavam posicionadas preferencialmente nas regiões onde são ou eram os contornos de grão. Além disso, as partículas de grafita apresentam um tamanho mais uniforme quando comparada às grafitas originadas a partir da microestrutura bainítica.

Tensão e deformação

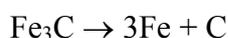
O efeito da deformação na grafitização ainda não é completamente entendido. Segundo FOULDS (2001), é possível que a atmosfera de Cottrell associada com as deslocções possam levar a nucleação de grafita. NERI (1998) buscou apresentar o efeito da deformação na cinética de grafitização de aços alto carbono, porém conseguiu estabelecer uma relação entre essas duas variáveis somente para uma parte das amostras estudadas.

BHARADWAJ (2016) apresenta que não existem evidências conclusivas de estudos anteriores relacionando a deformação e a grafitização. Estudos apontam que a aplicação

de tensão promoveria uma aceleração da grafitação. Porém o efeito da tensão estaria associado ao aumento da extensão desta e não como causa primária para a ocorrência do fenômeno.

3.1.3. Cinética da grafitação

Conforme abordado anteriormente, a grafitação está associada a transformação no estado sólido da cementita metaestável para a forma de equilíbrio entre o ferro e a grafita como apresentado na reação abaixo:



O processo no geral envolve a dissolução da cementita, difusão do carbono, formação dos núcleos de grafita e crescimento da grafita, sendo que a cinética de transformação pode ser dividida em dois principais estágios: nucleação e crescimento (BHARADWAJ, 2016).

Dois fatores influenciam a susceptibilidade a nucleação: existências de sítios apropriados de nucleação e geração/disponibilidade de carbono livre de produzir tamanho de núcleo crítico (reportado como sendo $4,1\text{\AA}$). De forma geral, considera-se que a nucleação se dá de forma heterogênea a partir de contornos de grão, defeitos de deslocação e interface matriz/inclusão (BHARADWAJ, 2016; FOULDS, 2015). Além disso, alguns estudos apontam diferenças de nucleação a depender do tipo de grafitação.

Para a grafitação na ZTA acredita-se que a nucleação ocorre primariamente durante o ciclo térmico de soldagem no qual o material base experimenta um pico de temperatura muito próximo a temperatura crítica mais baixa (A_1). Já para a grafitação no metal base, acredita-se que a nucleação se dê em regiões que apresentam grandes taxas de deformação (FOULDS, 2015).

Depois do estágio de incubação inicial, os estágios de crescimento e nucleação ocorrem simultaneamente, isto é, novos nódulos de grafitas são nucleados, ao passo que, os que já haviam sido nucleados anteriormente crescem. O crescimento ocorre por difusão dos átomos de carbono através dos contornos de grão e pela matriz para núcleos (BHARADWAJ, 2016).

3.2. Microscopia eletrônica de transmissão e Espectroscopia de Perda de Energia de Elétrons (*Electron Energy Loss Spectrometry - EELS*)

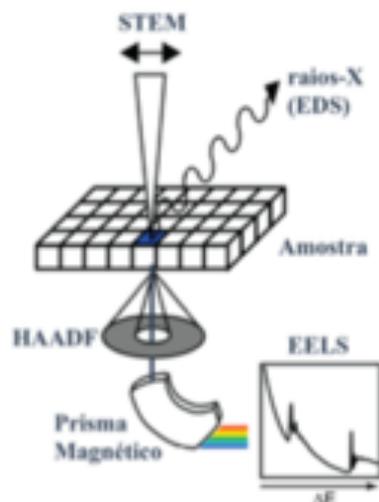
A Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) é utilizada na análise da microestrutura interna das amostras e de nanoestruturas como partículas, fibras e filmes finos (HUEBSCHEN, 2016).

A preparação da amostra consiste na etapa mais crítica da avaliação por MET. Para o sucesso da análise é necessário o contraste e transparência do filme ao feixe de elétrons, ou seja, os elétrons devem atravessar a amostra sem provocar alterações microestruturais ou danos decorrentes de dosagem excessiva de radiação (CANEVAROLO, 2003).

Associado a microscopia eletrônica de transmissão é possível realizar a espectroscopia de perda de energia de elétrons (*Electron Energy Loss Spectrometry – EELS*). A técnica mede a excitação eletrônica através da passagem de um feixe monocromático de elétrons com alta energia no material e possibilita o estudo das ligações químicas e configurações atômicas locais. As interações Colombianas com os elétrons causam um espalhamento inelástico dos que possuem alta energia e, dessa forma, é obtido o espectro característico para esses elétrons (FULTZ, 2004).

O funcionamento do sistema, em linhas gerais, consiste na focalização do feixe de elétrons em uma pequena região da amostra dentro do microscópio eletrônico de transmissão utilizando o modo de varredura (*Scanning transmission electron microscopy - STEM*). A área de interação poderá ser tanto subnanométrica quanto áreas maiores de acordo com a necessidade de análise. Após interagir com a amostra o feixe de elétrons passa por um prisma magnético que o dispersa em um gradiente de energia. O feixe é analisado no espectrômetro resultando em um espectro de EEL que apresenta a contagem de elétrons em função da perda de energia de elétrons. Dessa forma, um pico nesse espectro EEL em um dado valor de perda de energia estará relacionado a alguma excitação que ocorreu na amostra e que exigiu a mesma variação de energia (VASCONCELOS, 2015). A Figura 3-6 esquematiza o funcionamento do microscópio eletrônico de varredura para a obtenção do espectro EEL.

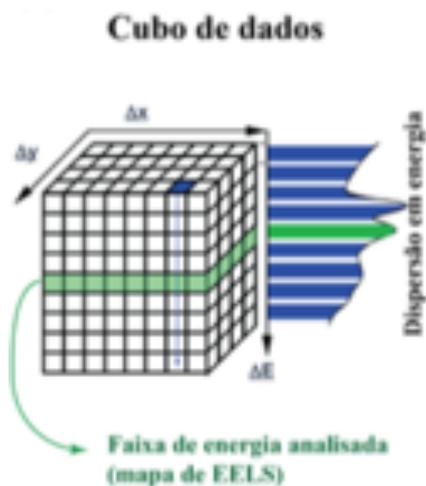
Figura 3-6 - Esquema do funcionamento no interior do microscópio eletrônico de varredura para obtenção do espectro EEL.



Fonte: VASCONCELOS, 2015.

Além dos espectros pontuais, é possível obter um cubo de dados (ou imagem espectral). Para tanto, o feixe varre a amostra e em cada ponto (pixel de imagem) um espectro é adquirido. Assim, o cubo de dados é uma representação 3D da informação de absorções em uma área. A imagem apresentará o mapa de perda de energia da faixa escolhida e a intensidade da perda será relacionada ao contraste dela (VASCONCELOS, 2015). A Figura 3-7 apresenta um desenho esquemático do cubo de dados gerado pela técnica EELS.

Figura 3-7 - Desenho esquemático do cubo de dados gerado pela técnica EELS.



Fonte: VASCONCELOS, 2015.

O EELS é uma técnica muito utilizada na detecção de elementos leves, preenchendo uma janela de análises as quais não eram possíveis de realizar por EDS (energia dispersiva de raios-X). Um dos fatores que contribuem para isso é o range de energia do espectro de EEL que tipicamente varia de 0 a 3 keV enquanto que do espectro de raio-X, por exemplo, é de 1 a 40 keV (FULTZ, 2004).

3.3. Caracterização magnética

3.3.1. *Microscopia magneto-óptica (microscopia KERR)*

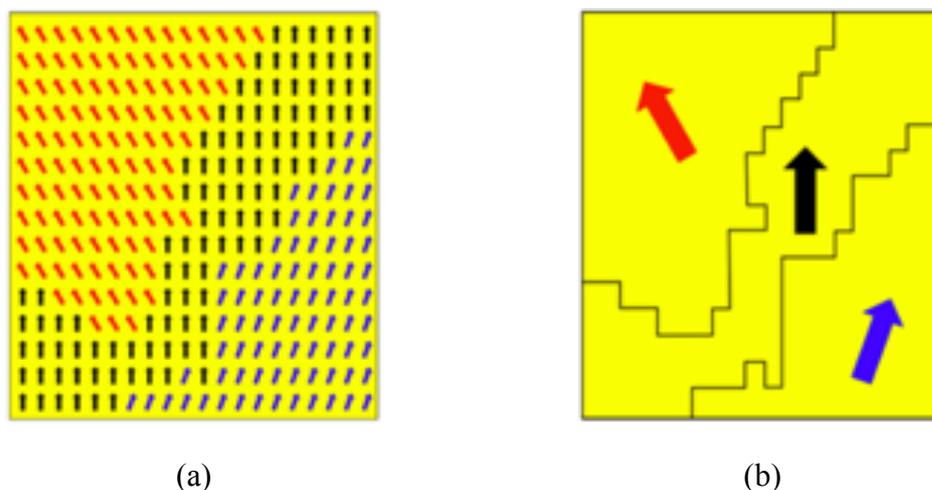
A técnica de microscopia magneto-óptica, conhecida como microscopia Kerr, consiste na incidência de luz linearmente polarizada em uma superfície de um material magnetizado por um campo magnético externo. O feixe gerado é detectado e utilizado para a formação de uma imagem de domínio magnético (NEVES et al, 2019; SOLDATOV, 2017).

Devido aos efeitos magneto-ópticos, a polarização é rotacionada e a orientação de rotação produzida por estes efeitos está diretamente relacionada à magnetização do material. A resolução espacial da técnica está limitada pelo comprimento de onda de luz utilizada (SOLDATOV, 2017).

A microscopia Kerr permite estudar o comportamento dos domínios magnéticos de forma qualitativa e quantitativa. A primeira é realizada através de imagens e a segunda através de curvas de histerese (SOLDATOV, 2017).

De acordo com o modelo apresentado por Pierre Weiss em 1906, um material ferromagnético se divide em regiões chamadas domínios, sendo que cada domínio é separado dos demais pelas chamadas paredes de domínios. O surgimento de uma estrutura de domínios em um material ferromagnético está relacionado à diminuição da energia magnetoestática associada ao campo gerado pelo material. Cada domínio se magnetiza espontaneamente em seu valor de saturação (M_s). Em uma amostra a princípio desmagnetizada as direções de desmagnetização nos domínios estão de forma aleatória. Portanto, o processo de magnetização consiste em levar a amostra de um estado de vários domínios, magnetizados aleatoriamente, para um estado em que possua um único domínio cuja magnetização está na mesma direção do campo aplicado (CARVALHO, 2002). A Figura 3-8 apresenta uma esquematização de uma amostra magnetizada e as paredes de domínio formadas.

Figura 3-8 - Esquemática (a) da magnetização de uma amostra e (b) das paredes de domínio formadas.

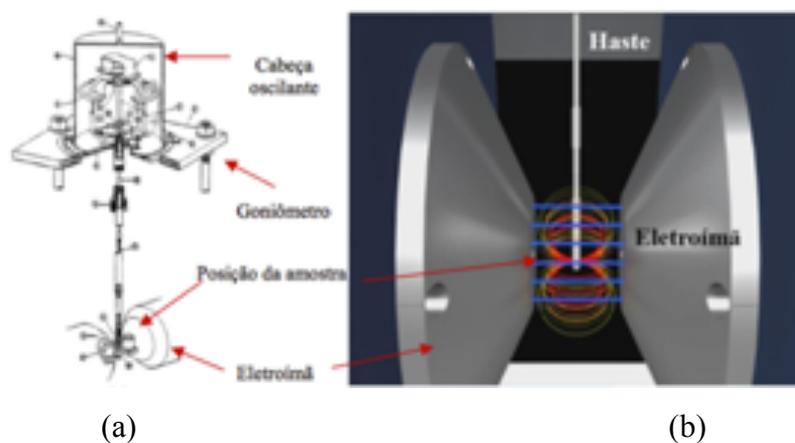


Fonte: URBANIAK, 2012

3.3.2. Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM)

O Magnetômetro de Amostra Vibrante é formado por um conjunto de dispositivos responsáveis por medir o momento magnético de uma amostra em um determinado valor de campo aplicado. O magnetômetro é composto por uma fonte de corrente elétrica, que alimenta as bobinas do eletroímã, e gera um campo magnético na região onde a amostra está fixada (CORREA, 2017). Uma configuração básica de um magnetômetro é apresentada na Figura 3-9.

Figura 3-9 - (a) Desenho esquemático de um magnetômetro de amostra vibrante e (b) VSM Modelo 7404 - Marca Lake Shore.



Fonte: CORREA, 2017.

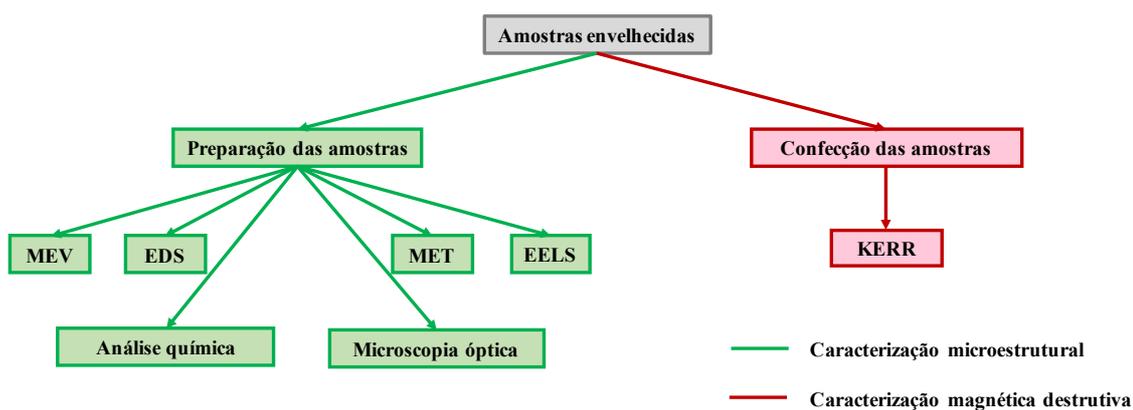
A amostra é posicionada no centro de bobinas e terá seus momentos magnéticos orientados de acordo com as variações do campo magnético aplicado. Ela oscila com uma frequência fixa f que gera correntes induzidas e alternadas em seu interior que, por sua vez, induzem um campo magnético detectado pelas bobinas coletoras. Um amplificador lock-in, ligado às bobinas coletoras amplifica o sinal de corrente na frequência de vibração imposta à amostra pelo transdutor (CORREA, 2017).

A caracterização magnética pode ser utilizada para avaliar se a evolução metalúrgica do material promoveu alterações na resposta magnética. Caso tenha ocorrido variação do comportamento magnético, o processo de grafitação poderia ser avaliado em campo por meio do emprego de algum ensaio não destrutivo que utiliza a propriedade magnética do material como princípio para a detecção de alguma descontinuidade ou alteração microestrutural.

4. METODOLOGIA

A metodologia de pesquisa adotada consistiu na caracterização microestrutural, química e magnética destrutiva das amostras envelhecidas. A Figura 4-1 apresenta um esquema da estratégia de pesquisa.

Figura 4-1 - Esquemática da metodologia de pesquisa adotada na dissertação.



Fonte: própria autora.

4.1. Amostras

Foram utilizadas amostras de tubos de caldeiras retirados após milhares de horas de operação. O estudo foi realizado em duas amostras denominadas:

AM1 – Linha de vapor superaquecido.

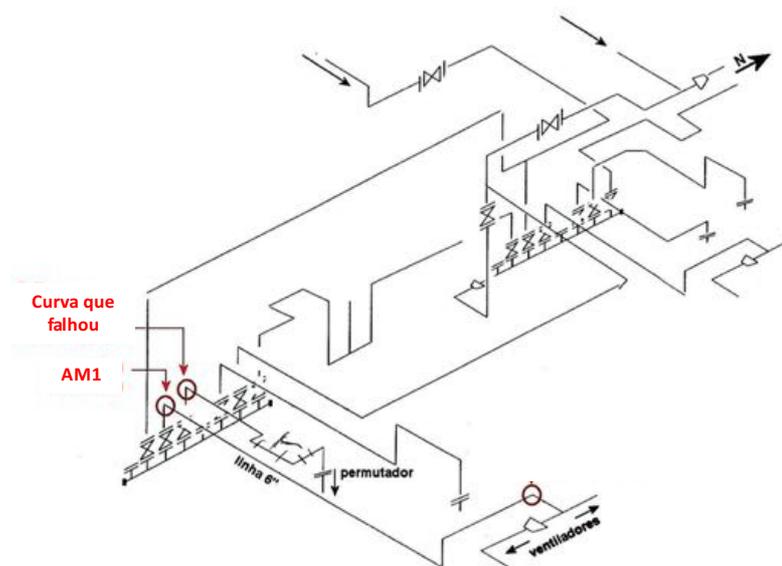
AM2 – Linha de dreno do superaquecedor primário.

4.1.1. Amostra AM1

A amostra AM1 consiste em uma curva e um tubo reto de tubulação de vapor superaquecido retirada de uma caldeira após 290 00 h de operação. Uma curva localizada próxima a AM1 falhou, sendo removida uma segunda amostra para avaliação da origem da falha. Uma representação do local de instalação da amostra é apresentada na Figura 4-2. A amostra operou na maior parte do tempo em uma temperatura de até 400°C, porém

ocorreram períodos que a temperatura de vapor alcançou 430°C. A Tabela 4-1 sumariza os principais dados de projeto do componente que a amostra AM1 foi retirada.

Figura 4-2 - Reprodução parcial do isométrico que compreende as posições da curva que falhou e da amostra AM1.



Fonte: adaptado pela autora.

Tabela 4-1 – Dados de projeto da amostra AM1

Material		Aço carbono DIN nº 1.0305 St 35.8
Dimensões nominais	Diâmetro externo	168,2 mm
Projeto	Temperatura	400°C
	Pressão	42 kgf/cm ²

Fonte: própria autora.

A amostra foi seccionada longitudinalmente em duas meias canas por meio de um corte por disco abrasivo sob refrigeração. A largura deste corte foi de 2,0 mm. Um esquema da amostra é apresentada na Figura 4-3, bem como a identificação das duas meias canas doravante denominadas AM1_A e AM1_B. Na figura, a localização das soldas está

representada pelas linhas vermelhas.

Figura 4-3 - Esquemática da amostra conforme recebida (AM1) e do corte longitudinal para retirada das duas meias cana (AM1_A e AM1_B).



Fonte: própria autora

A amostra denominada AM1_A foi utilizada para uma avaliação da causa da falha, previamente a esse trabalho. FURTADO et al (2011) mostra que, apesar de estarem submetidos às mesmas condições operacionais, a curva e o tubo apresentam diferentes características de envelhecimento. Neste estudo são apresentadas análises realizadas nas duas meias canas: AM1_A, nas regiões da amostra preservadas após a retirada de material para a análise de falha, e AM1_B.

A amostra AM1 foi submetida a análise química, exame macrográfico e exame micrográfico, análise por microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, espectroscopia de raios-X por dispersão de energia, espectroscopia de perda de energia de elétrons e Kerr. Para tanto, a mesma foi seccionada seguindo o plano de corte apresentado na Figura 4-4. A

Tabela 4-2 apresenta a descrição dos ensaios realizados em cada uma das amostras seguindo identificação apresentada no plano de corte.

Figura 4-4 - Plano de corte da amostra AM1.

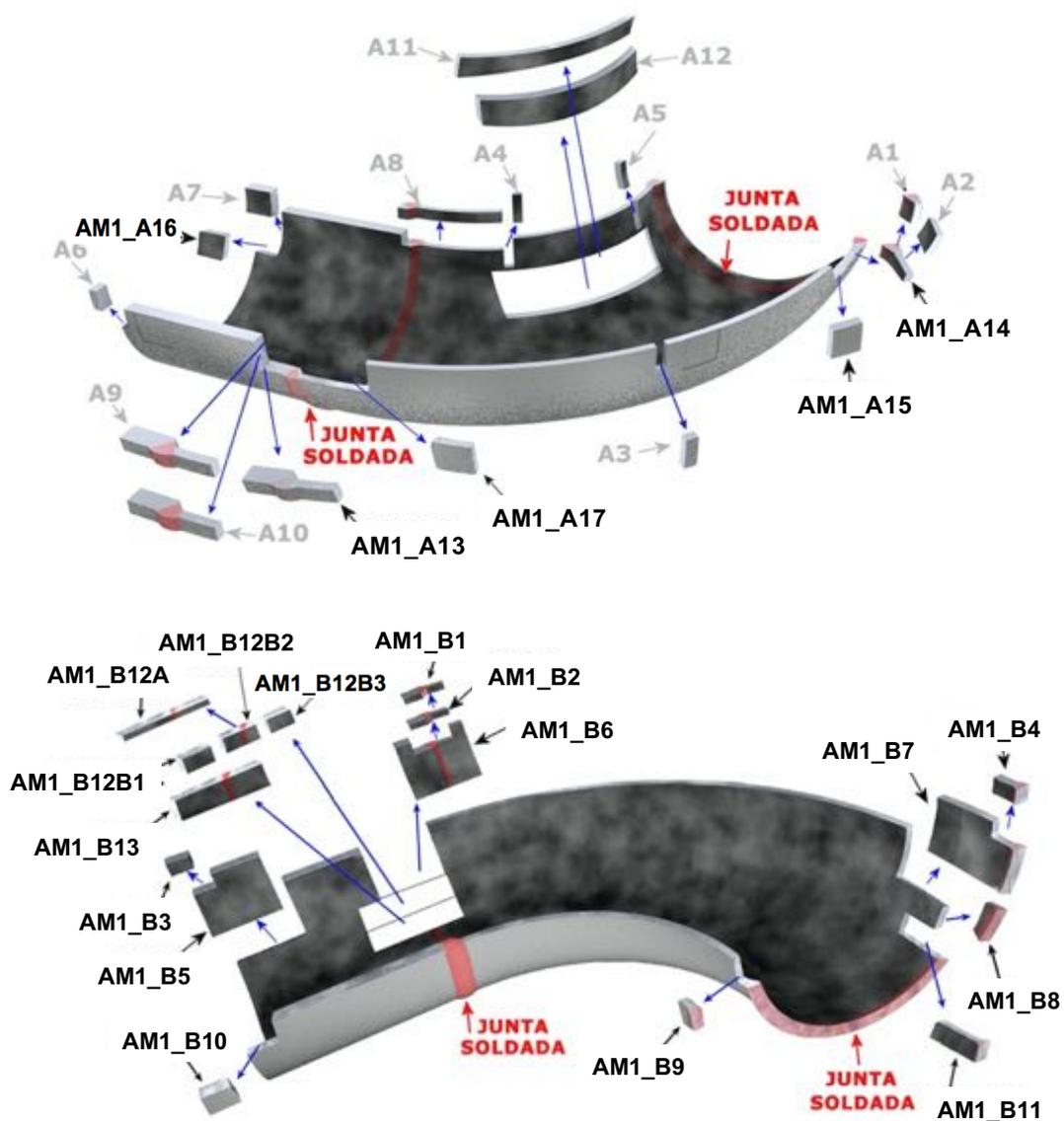


Tabela 4-2 - Descrição das análises realizadas e as respectivas amostras.

AMOSTRA	ANÁLISES
AM1_A13	Exame macrográfico Exame micrográfico Microscopia eletrônica de varredura Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia Microscopia eletrônica de transmissão Espectroscopia de perda de energia de elétrons

AMOSTRA	ANÁLISES
AM1_A14	Exame macrográfico Exame micrográfico
AM1_A15	Análise química
AM1_A16	Análise química
AM1_A17	Análise química
AM1_B1	Microscopia eletrônica de varredura Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia Microscopia eletrônica de transmissão Espectroscopia de perda de energia de elétrons
AM1_B2	Exame micrográfico Microscopia eletrônica de varredura Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia KERR
AM1_B10	Exame micrográfico
AM1_B11	Exame macrográfico Exame micrográfico
AM1_B12	Tratamento térmico KERR
AM1_B13	KERR

Fonte: própria autora.

Os fragmentos AM1_B3 a B9 foram retirados, porém os resultados não são apresentados neste estudo, pois as seções foram subdimensionadas e não correspondiam a uma porção representativa da amostra para análise. Sendo assim, o fragmento AM1_B3 foi substituído por AM1_B10 e os fragmentos AM1_B4, B8 e B9 substituídos por AM1_B11. Além disso nos fragmentos AM1_B5 a B7 foi realizada análise química, porém a mesma teve que ser refeita devido a limitações do espectrômetro previamente

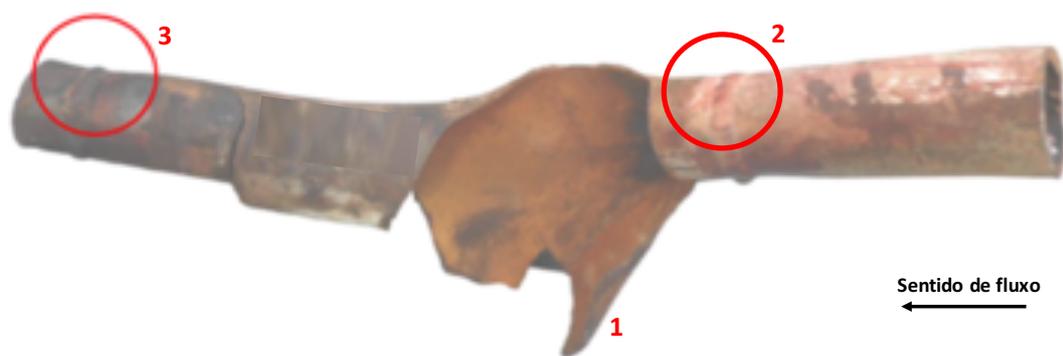
utilizado. Por isso, a análise química apresentada neste estudo corresponde ao ensaio realizado nos fragmentos AM1_A15 a A17.

4.1.2. Amostra AM2

A amostra AM2 consiste em um *niple* fraturado integrado à linha de dreno do superaquecedor primário retirado de uma caldeira após mais de 45 000 horas de operação. A amostra compreende três segmentos unidos por duas juntas soldadas: (i) segmento de tubo a montante, (ii) *niple* contendo a fratura e (iii) segmento de tubo a jusante.

A temperatura de projeto da linha é 395°C, mas há indicações que esta foi exposta a uma temperatura de parede superior a 420°C durante um período considerável de tempo. A Figura 4-5 apresenta a amostra conforme recebida e a identificação das soldas de ligação entre o *niple* e os segmentos a montante e a jusante. A Tabela 4-3 sumariza os dados de projeto da amostra AM2.

Figura 4-5 - Amostra AM2 como recebida e indicação (1) do *niple* e as soldas de ligação entre (2) o *niple* e o segmento a montante e (3) o *niple* e o segmento a jusante.



Fonte: própria autora

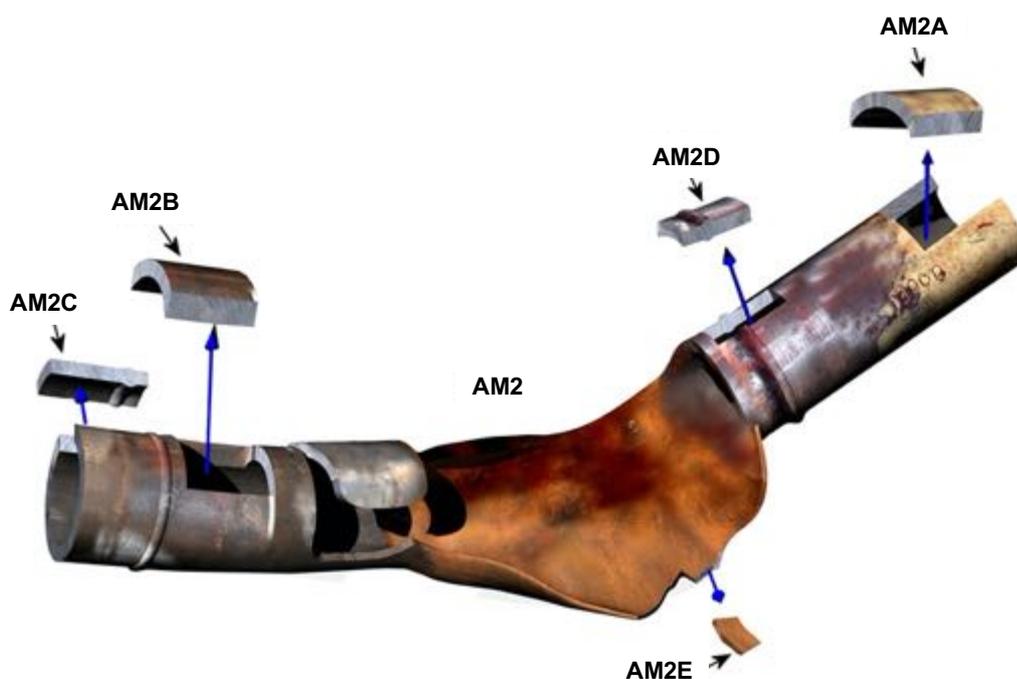
Tabela 4-3 - Dados de projeto da amostra AM2.

Material		Aço carbono ASTM A106 grau C sem costura
Dimensões nominais	Diâmetro externo	42 mm
	Espessura	4,85 mm
Projeto	Temperatura	395°C
	Pressão	202 kgf/cm ²

Fonte: própria autora.

Com intuito de avaliar o processo de envelhecimento da amostra, esta foi analisada por meio de exame macrográfico, exame micrográfico, análise química, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS), microscopia eletrônica de transmissão e espectroscopia de perda de energia de elétrons. Para tanto, a amostra foi seccionada conforme plano de corte apresentado na Figura 4-6 e a identificação das análises realizadas em cada seção apresentada na Tabela 4-4.

Figura 4-6 - Plano de corte realizado na amostra AM2.



Fonte: própria autora.

Tabela 4-4 - Descrição das análises realizadas e as respectivas amostras.

AMOSTRA	ANÁLISES
AM2A	Análise química
AM2B	Análise química
AM2C	Exame macrográfico Exame micrográfico
AM2D	Exame macrográfico Exame micrográfico Microscopia eletrônica de varredura Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia Microscopia eletrônica de transmissão Espectroscopia de perda de energia de elétrons
AM2E	Exame micrográfico

Fonte: própria autora.

4.2. Caracterização microestrutural e química

4.2.1. Microscopia ótica

A microscopia ótica foi realizada nas duas amostras deste estudo. O intuito foi verificar a microestrutura geral, a localização dos nódulos de grafita e a presença de alinhamentos. As regiões analisadas via microscopia ótica são identificadas nos respectivos planos de corte e tabelas de descrição de análises.

A preparação das amostras iniciou-se no corte com disco abrasivo sob refrigeração. Em seguida, estas foram embutidas a frio em resina de modo a possibilitar a análise na seção desejada.

As amostras foram cuidadosamente lixadas e polidas para exame macrográfico e micrográficos. Para o primeiro, seguiu-se a sequência de lixas 100, 220, 320, 400 e 500. Já para o exame micrográfico, além das lixas anteriores, foram utilizadas lixas de grãos 800 e 1200, nesta sequência. As amostras foram então polidas com pasta de diamante de

1,0 µm durante 10 minutos.

Para revelar a micro e macroestrutura do material, foi realizado o ataque químico por imersão em Nital 2 e 5% respectivamente.

A preparação de amostras e as análises microestruturais foram realizadas nos equipamentos da empresa TSEC.

4.2.2. Análise química por fluorescência de raios-X

A análise química por fluorescência de raios-X foi realizada nas amostras AM1_A15 a A17, AM2A e AM2B conforme planos de corte apresentados nas Figuras 4-4 e 4-6. O intuito foi comparar a composição química real com a apresentada na norma do material de construção. As análises foram realizadas em um espectrômetro de emissão ótica SPECTROMAXx.

4.2.3. Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS)

O MEV foi realizado na tentativa de identificar regiões do material que possuíam algum tipo de nucleação preferencial de partículas de grafita. Além disso, a microscopia eletrônica de varredura permitiu obter imagens com ampliação mais alta que a do microscópio óptico, caracterizando de forma mais detalhada a microestrutura do material. Foram analisadas via MEV as amostras AM1 e AM2 identificadas nos respectivos planos de corte e tabelas de descrição de análises.

Ainda por meio do MEV foi realizada a Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia (EDS), técnica semi quantitativa para a determinação de composição química. As análises foram conduzidas para investigar a presença de algum elemento químico que poderia agir como agente nucleante dos nódulos de grafita.

O MEV foi realizado no microscópio eletrônico de varredura de feixe principal de elétrons (FEG) do Centro de Microscopia da UFMG e no microscópio de varredura Zeiss

DSM 940 da COPPE – Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia da UFRJ.

4.2.4. *Preparação de lamela para avaliação por microscopia de transmissão*

As amostras foram lixadas, polidas e atacadas quimicamente para avaliação por microscopia eletrônica de varredura para identificação das regiões que apresentavam nódulos de grafita. Estes foram identificados visualmente e a composição química foi confirmada via análise por espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS).

Utilizou-se feixe de íons focalizado (*Focused Ion Beam* – FIB) para a retirada das lamelas a serem estudadas no microscópio de transmissão. Para tanto, foi depositada uma fina camada de platina, aproximadamente 3 μm , a fim de evitar danos na região de interesse durante a incidência do feixe iônico.

As lamelas retiradas compreendiam uma região que estendia da grafita até a matriz ferrítica, para possibilitar a análise também da interface matriz-grafita, e apresentavam uma dimensão aproximada de 10 x 8 x 2 μm . Para a análise no microscópio de transmissão foi necessário afinar as lamelas até uma dimensão final aproximada de 5 μm x 5 μm x <100nm.

Nesta preparação utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura FEG com sistema de nanofabricação FIB - quanta FEG 3D FEI acoplado com detectores de elétrons secundários, retroespalhado, elétrons transmitidos e detector EDS do Centro de Microscopia da UFMG.

4.2.5. *Microscopia eletrônica de transmissão*

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) foi realizada para avaliar a microestrutura das amostras particularmente os nódulos de grafita. As amostras avaliadas por MET foram retiradas conforme descrito no item 4.2.4.

Ainda no MET foi realizada a Espectroscopia de Perda de Energia de Elétrons (*Electron*

Energy Loss Spectrometry - EELS) para avaliar as ligações químicas na grafita, matriz e na interface matriz ferrítica – grafita. Foram analisadas via MET/EELS as amostras AM1 e AM2 identificadas nos respectivos planos de corte e tabelas de descrição de análises.

O MET e EELS foram realizados no microscópio de transmissão TECNAI G2-20 acoplado com detectores EDS, sistema quantum eletroespalhado (SE) com filtro de energia Gatan (GIF) e detector para Espectroscopia de Perda de Energia de Elétrons (EELS). Nas análises de EELS foi utilizando um espectrômetro GIF Quantum System SE e filamento LaB₆, o modo de aquisição de imagens foi tanto feixe pontual quanto *spectrum image*. Utilizou-se o modo STEM com ângulo de coleção de 5,928 mrad e semiângulo de convergência do feixe de 11,4 mrad

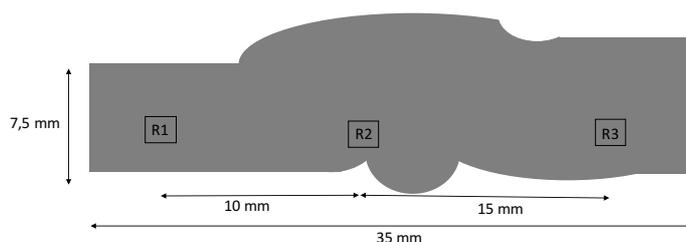
4.3. Caracterização magnética destrutiva

4.3.1. Microscopia magneto-óptica (*microscopia KERR*)

A microscopia KERR foi realizada para avaliar se as amostras apresentavam alguma variação na resposta magnética. Para tanto, foi escolhida uma região da AM1 que fosse possível a caracterização da curva e do tubo (AM1_B2).

A amostra AM1_B2 foi cortada em duas partes: a primeira contendo a curva (R1) e parte da junta soldada (R2) e a segunda com a região do tubo (R3). A primeira será denominada doravante como AM1_B2A e a segunda região como AM1_B2B. O corte foi necessário devido ao tamanho da amostra ser superior a faixa de deslocamento permitida pelo equipamento. A Figura 4-7 é uma esquematização das regiões de interesse.

Figura 4-7 – Esquema para identificação das regiões de interesse: R1, R2 e R3.



Fonte: própria autora.

As amostras AM1_B2A e AM1_B2B foram polidas antes de obter a topografia da região. Foi então aplicado um campo magnético de 100 mT e obtidas imagens magnéticas com lente de aumento 20x e 100x. Em seguida um segundo teste foi realizado.

De forma a avaliar se a força magnética poderia ser uma ferramenta para caracterizar a grafitação, fez-se necessário comparar uma amostra grafitada com outra isenta de nódulos para que somente um parâmetro fosse alterado na análise: a grafitação. Sendo assim, foram escolhidas duas regiões da amostra AM1: AM1_B12 e B13.

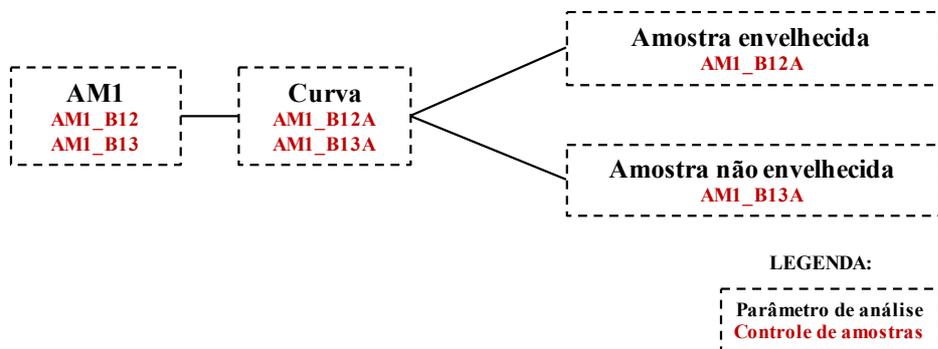
As duas regiões apresentavam até então uma microestrutura envelhecida e com presença de nódulos de grafita. Entretanto, a amostra AM1_B13 foi submetida a um tratamento térmico de normalização para que fosse obtida uma microestrutura essencialmente ferrítica-perlítica. Dessa forma, a amostra seria uma referência não envelhecida, ou seja, uma amostra com uma quantidade de nódulos de grafita reduzida.

O tratamento térmico foi realizado em um forno Carbolite-Gero GPC na COPPE. As amostras foram mantidas a 910°C durante 2 horas e resfriadas com ar forçado. Ao final do tratamento térmico a microestrutura apresentava-se sem envelhecimento e verificados nódulos de grafitas em pequenas quantidades e isolados.

O comportamento magnético foi então avaliado via microscopia KERR. Para tanto, foi escolhida uma região da curva nas amostras AM1_B12 e AM1_B13 mais afastada da zona termicamente afetada do material onde não existiam ou era muito baixa a concentração de grafita.

Uma porção de dimensões 5,0x5,0x3,0 mm foi retirada do lado da curva em cada uma das amostras, sendo estas doravante denominadas AM1_B12A, para a região retirada na amostra envelhecida, e AM1_B13A, para a amostra não envelhecida (obtida via tratamento térmico). A Figura 4-8 apresenta uma esquematização que correlaciona o parâmetro de análise com o controle de numeração de amostras que será referenciado neste estudo.

Figura 4-8 –Correlação do parâmetro de análise com o controle de amostras avaliadas na microscopia Kerr.



Fonte: própria autora.

Após a retirada de amostras, as mesmas foram polidas e obtidas as topografias da região de interesse. Foi então aplicado um campo magnético de 300mT e obtidas imagens magnéticas com lente de aumento de 100x.

Para a caracterização magnética foi utilizado o microscópio magneto-óptico KERR fabricado pelo Evico-Magnetic®, sendo empregado o sistema de alta resolução com eletroímãs externos rotacionáveis.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Amostra AM1

5.1.1. Análise química

A fim de confirmar se a amostra respeitava a composição química estabelecida para o material especificado no projeto foi realizada uma análise química cujos resultados são apresentados na Tabela 5-1

Tabela 5-1 - Composição química das amostras AM1_15 a 17 e a de referência do material de projeto.

Elementos	Curva AM1_A15	Curva AM1_A17	Tube AM1_A16	Aço Carbono DIN nº 1.0305 St 35.8
C	0,119	0,100	0,105	0,17 max
Si	0,207	0,201	0,238	0,35 max
Mn	0,483	0,469	0,441	0,40 min
P	0,008	0,008	0,005	0,050 max
S	0,016	0,015	0,017	0,050 max
Ni	0,036	0,034	0,072	---
Cr	0,030	0,029	0,056	---
Cu	0,033	0,029	0,145	---
Al	0,042	0,046	0,155	---
Mo	0,005	0,005	0,012	---
V	0,002	0,002	0,001	---

Fonte: própria autora.

De acordo com os resultados apresentados pela Tabela 5-1 a composição química da amostra AM1 está de acordo com a norma de fabricação do material (DIN número 1.0305 St 35.8). Além dos elementos químicos especificados pela norma, foram detectados elementos como cromo, molibdênio e alumínio.

Conforme abordado no item 3.1.2, a composição química é apontada por alguns autores como fator que pode contribuir para a ocorrência da grafitação. É atribuído

principalmente ao silício e alumínio o favorecimento à ocorrência da grafitação.

Os resultados apresentados na Tabela 5-1 mostram que o teor de silício está dentro do especificado pela norma. Das amostras analisadas, a referente ao tubo, AM1_A16, apresenta o maior teor de alumínio. Além disso, MILLER (2002) considera que aços contendo cromo e molibdênio acima de 0,7% e 0,5%, respectivamente, seriam resistentes a grafitação e, de acordo com a análise química realizada, a concentração desses dois elementos no material é abaixo dos teores especificados pelo autor.

5.1.2. Análises metalográficas

Análises metalográficas foram realizadas para confirmar a presença de grafita e caracterizá-la. A amostra AM1 é constituída por uma fração do tubo, uma curva e por duas juntas soldadas responsáveis pela união da curva com os tubos. As análises foram conduzidas nas diferentes regiões a fim de verificar se o comportamento perante à grafitação sofria variação. As amostras de AM1 foram todas submetidas às mesmas condições de processo: temperatura, pressão e fluido.

Apesar de apresentarem a mesma especificação de material de projeto, as regiões possuem algumas particularidades. Conforme apresentado no item anterior, são observadas pequenas alterações na composição química como variação do teor de silício. Além disso, o tubo e a curva apresentam processos de conformação diferentes o que poderia caracterizar uma variação do comportamento frente à grafitação. De forma a avaliar a grafitação sem considerar como variável o processo de conformação foram analisadas regiões distintas da curva. Por se tratar de amostras da mesma curva, todas foram, portanto, submetidas às mesmas condições de fabricação. Como a caldeira que as amostras proveem é antiga, os dados de projeto dos processos de fabricação não foram encontrados e, por isso, não estão documentados neste estudo.

A seguir são apresentados os resultados das análises metalográficas conduzidas nas juntas soldadas da amostra AM1: AM1_A13, AM1_B2, AM1_A14 e AM1_B11.

A análise da macrografia da amostra AM1_A13, Figura 5-1, não revela a existência de descontinuidades resultantes do acúmulo de dano em serviço na região da junta soldada.

A solda de união entre a curva (menor espessura) e o tubo (maior espessura) foi realizada em multipasses.

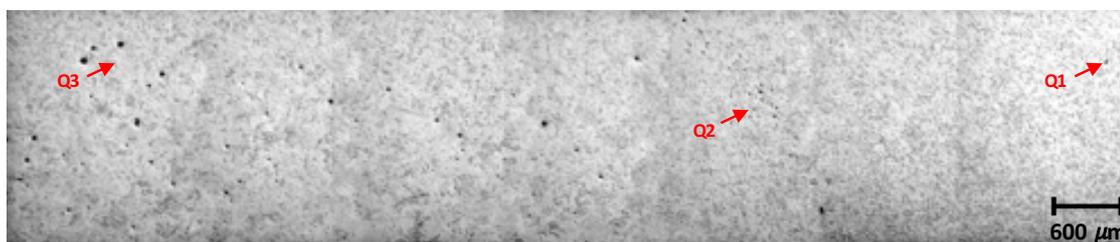
Figura 5-1 – Amostra AM1_A13: macrografia realizada na junta soldada entre o tubo e a curva. Seção longitudinal. Polimento mecânico. Ataque químico por imersão Nital 5%.



Fonte: própria autora.

Em sequencia, foi realizada a caracterização em microscópio óptico do lado da curva e do tubo. A primeira apresentou arranjos de grafita com configurações e tamanho de nódulos distintos. A Figura 5-2 mostra a microestrutura da amostra próxima a zona termicamente afetada pelo calor, são destacados três arranjos de nódulos de grafita: Q1, Q2 e Q3.

Figura 5-2 - Amostra AM1_A13: caracterização da microestrutura próximo da zona afetada pelo calor na região da curva. Foi verificado que o centro de parede apresenta diferentes arranjos de grafita. Os detalhes Q1, Q2 e Q3 encontram-se expandidos nas figuras seguintes. Seção longitudinal. Polimento mecânico. Ataque químico por imersão Nital 2%.

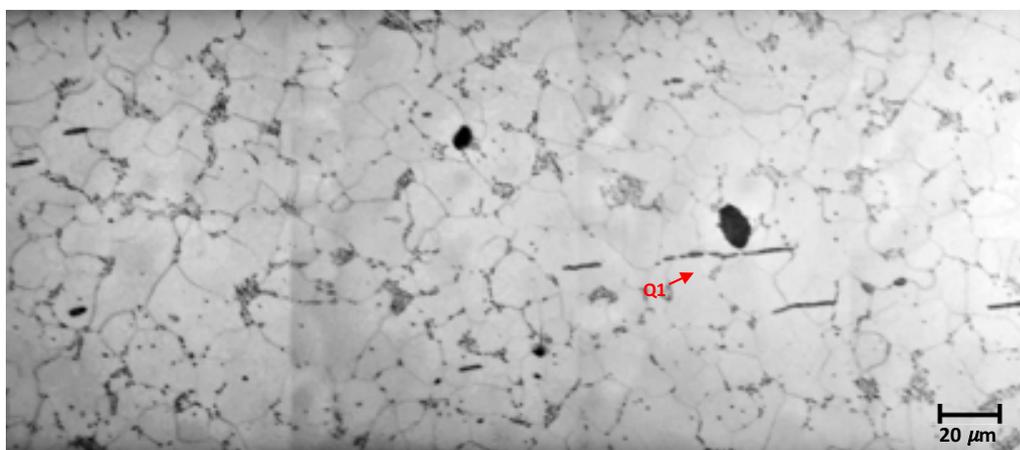
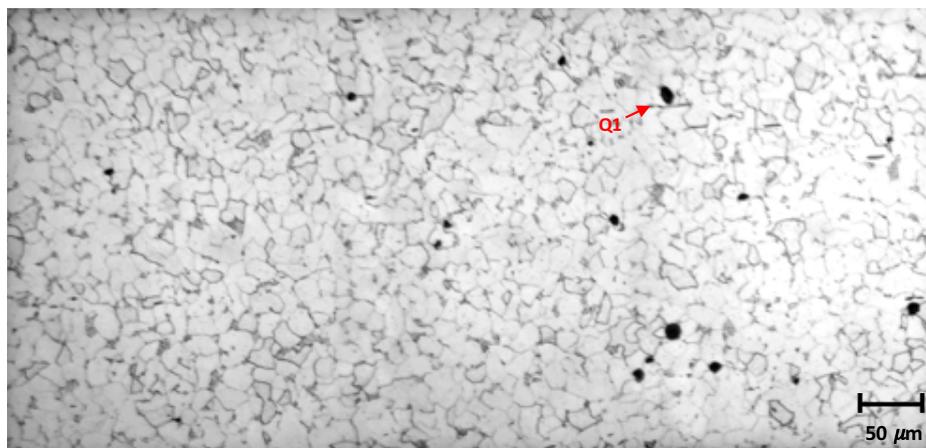
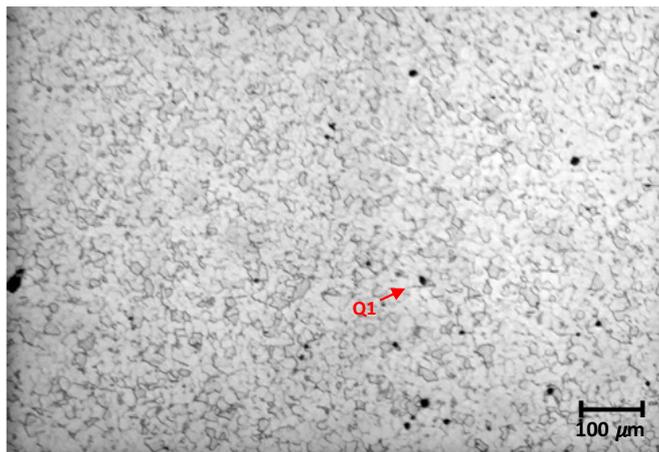


Fonte: própria autora.

O arranjo Q1 é o mais próximo da ZTA e é formado por nódulos de grafitas com um tamanho médio aproximado de 15 µm, distribuídos de forma aleatória (Figura 5-3). A microestrutura da região apresenta-se com envelhecimento avançado, sendo observada região com baixa presença de cementita na matriz que a priori era essencialmente ferrítica-perlítica. Além disso, a perlita encontra-se esboroada. Próximo a alguns nódulos

são verificadas inclusões alongadas de sulfeto.

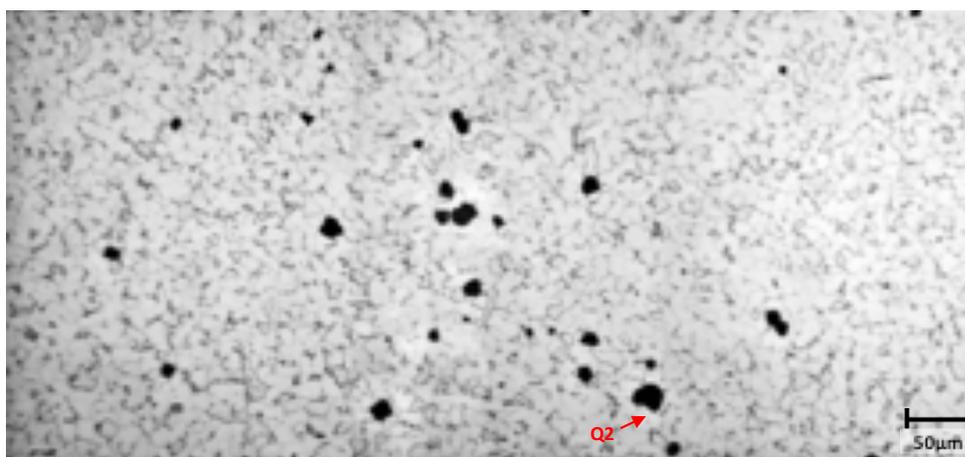
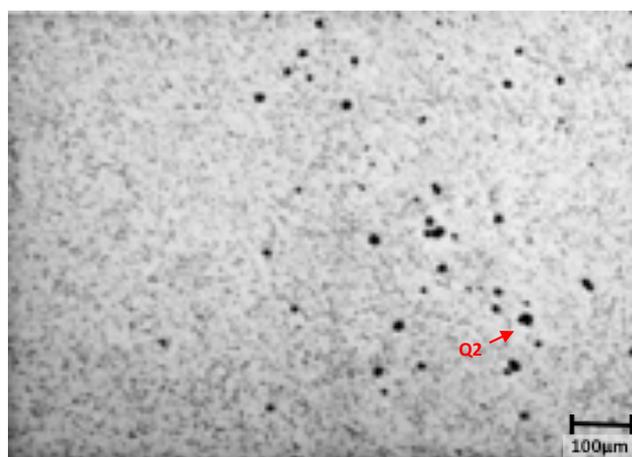
Figura 5-3 - Amostra AM1_A13: detalhe Q1, lado curva. Microestrutura da região no centro de parede apresenta-se em estado de envelhecimento avançado com esboroamento da perlita e nódulos de grafitas distribuídos de forma randômica na matriz ferrítica. Seção longitudinal. Polimento mecânico. Ataque químico por imersão Nital 2%.

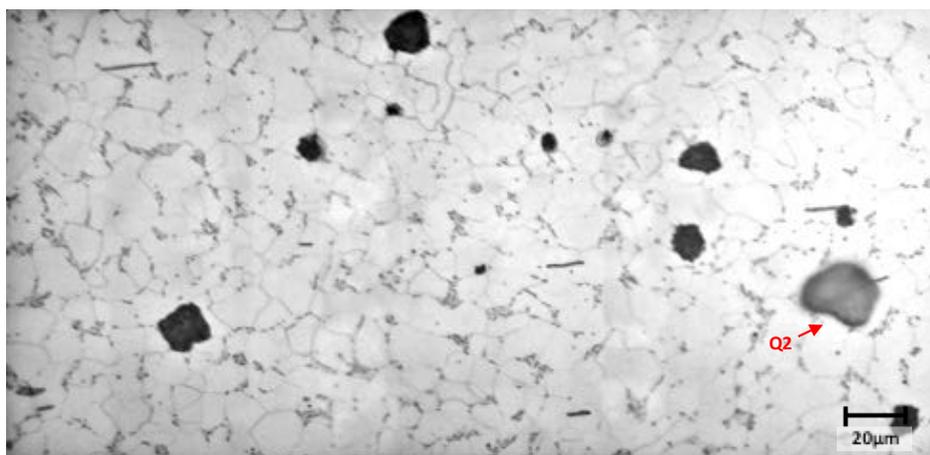


Fonte: própria autora.

O segundo arranjo observado é o Q2 que apresenta os nódulos de grafita próximos de uma condição de alinhamento. Além disso, considerando uma mesma área, essa região apresenta maior quantidade de nódulos de grafita que a região onde Q1 está localizado. Os nódulos possuem um tamanho médio aproximado de 20 μm e a microestrutura está em um estado também avançado de envelhecimento. Observa-se a presença de inclusões alongadas de sulfeto e perlita esboroada muito próximas das partículas de grafita.

Figura 5-4 - Amostra AM1_A13: detalhe Q2, lado curva. Microestrutura da região no centro de parede apresenta-se em estado de envelhecimento avançado com com esboroamento da perlita e nódulos de grafita. As grafitas estão distribuídas na matriz ferrítica próxima a uma condição de alinhamento. Seção longitudinal. Polimento mecânico. Ataque químico por imersão Nital 2%.

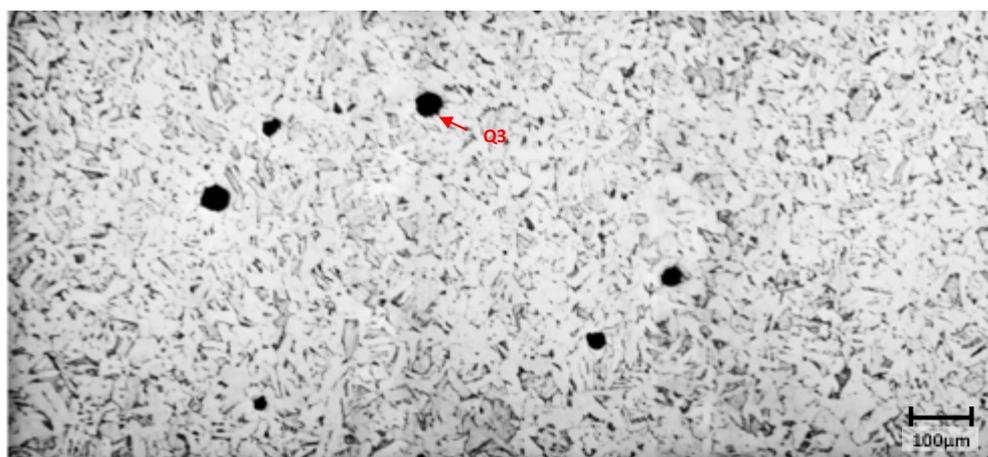


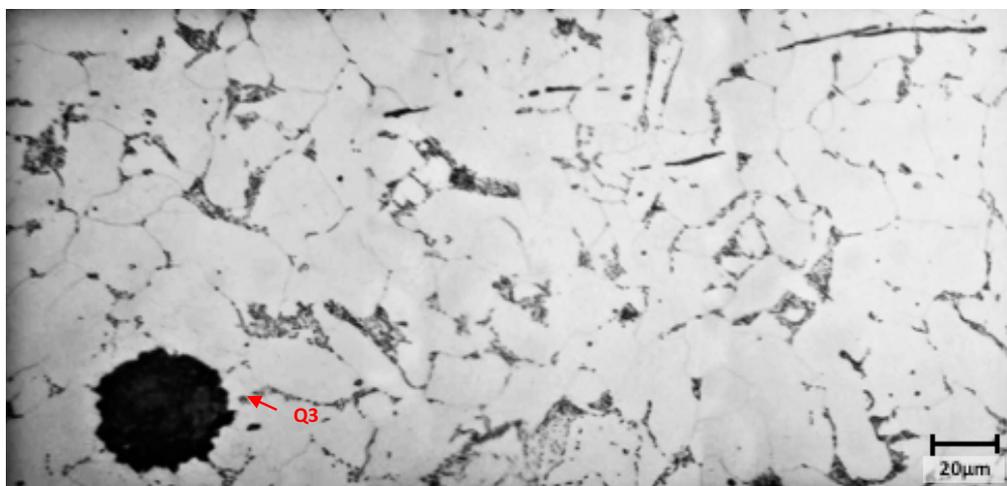
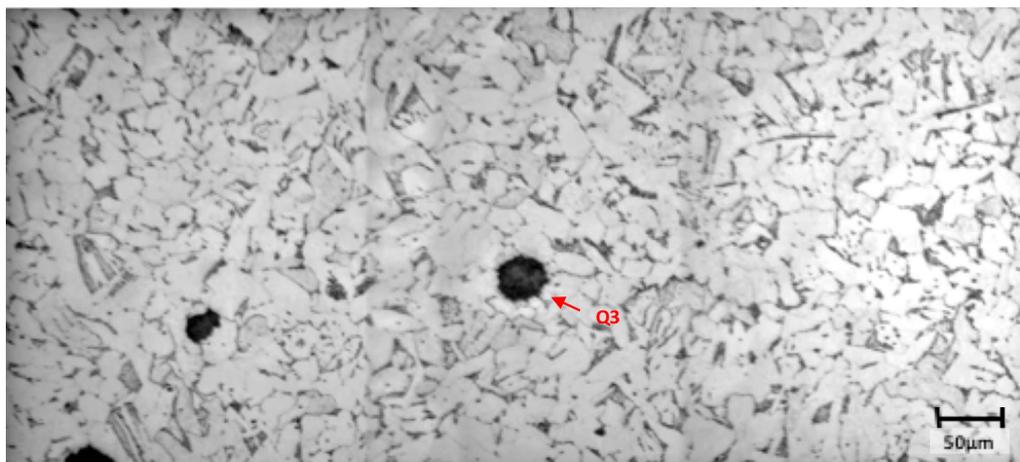


Fonte: própria autora.

O arranjo Q3 apresenta o maior tamanho médio de nódulos de grafita, alguns alcançando uma diâmetro de 40 μm (Figura 5-5). É o arranjo mais afastado da junta soldada, porém a microestrutura da região mantém as mesmas características observadas nas regiões anteriores: envelhecimento em estado avançado.

Figura 5-5 - Amostra AM1_A13: detalhe Q3, lado curva. Microestrutura da região no centro de parede apresenta-se em estado de envelhecimento avançado com esboroamento da perlita e nódulos de grafitas distribuídos de forma randômica na matriz ferrítica. Seção longitudinal. Polimento mecânico. Ataque químico por imersão Nital 2%.





Fonte: própria autora.

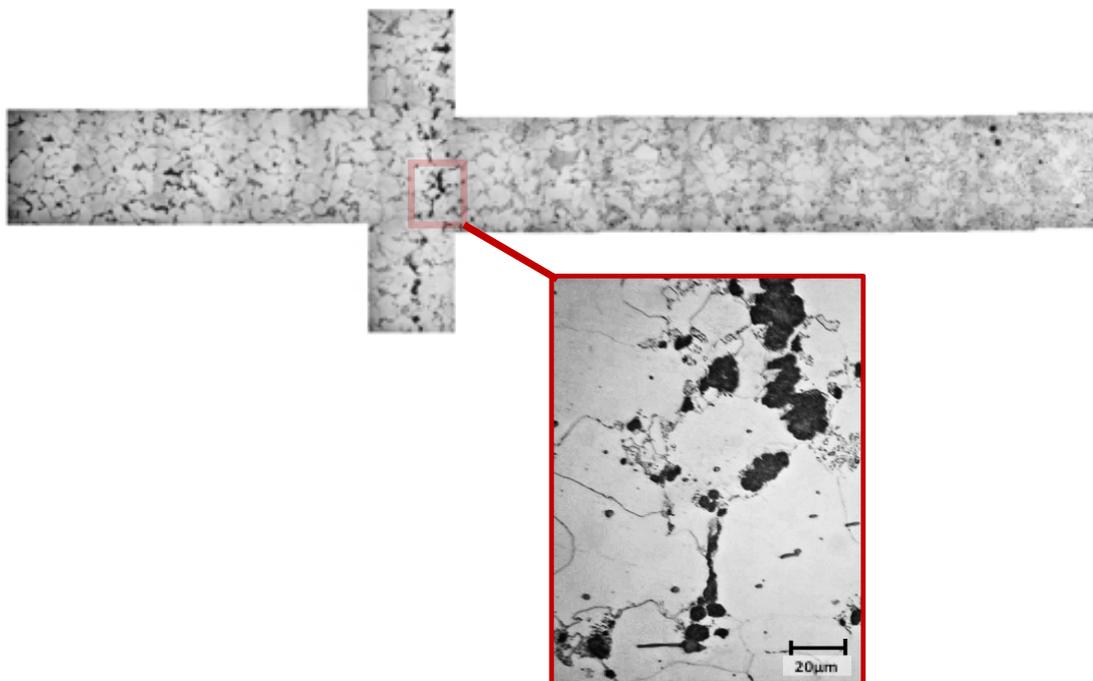
Comparando as regiões destacadas da AM1_A13 lado curva, tem-se em Q1, Q2 e Q3 um estado de envelhecimento avançado com esboroamento da perlita e presença de nódulos de grafita. O tamanho médio dos nódulos é maior a medida que se afasta da zona termicamente afetada. Além disso, em aumentos maiores, é possível observar as partículas de cementita dos grãos, originalmente perlíticos, coalescidas, sendo que esse coalescimento é suficiente para permitir a contagem dessas partículas.

Um outro ponto de atenção é a distribuição da cementita na matriz. Algumas regiões apresentam um empobrecimento de cementita próximo a região onde se localiza a grafita. Em contrapartida, alguns nódulos de grafita coexistem com arranjos de carbonetos na vizinhança.

O lado pertencente ao tubo da amostra AM1_A13 também foi investigado. A amostra nessa região apresenta nódulos de grafita distribuídos tanto de forma randômica quanto

alinhados na matriz. A Figura 5-6 mostra um agrupamento de nódulos de grafita.

Figura 5-6 –Amostra AM1_A13: lado tubo. Verificado alinhamento de grafita e também grafitas distribuídas de forma randômica no material. No detalhe é apresentado um agrupamento de nódulos de grafita. Seção longitudinal. Polimento mecânico. Ataque químico por imersão Nital 2%.

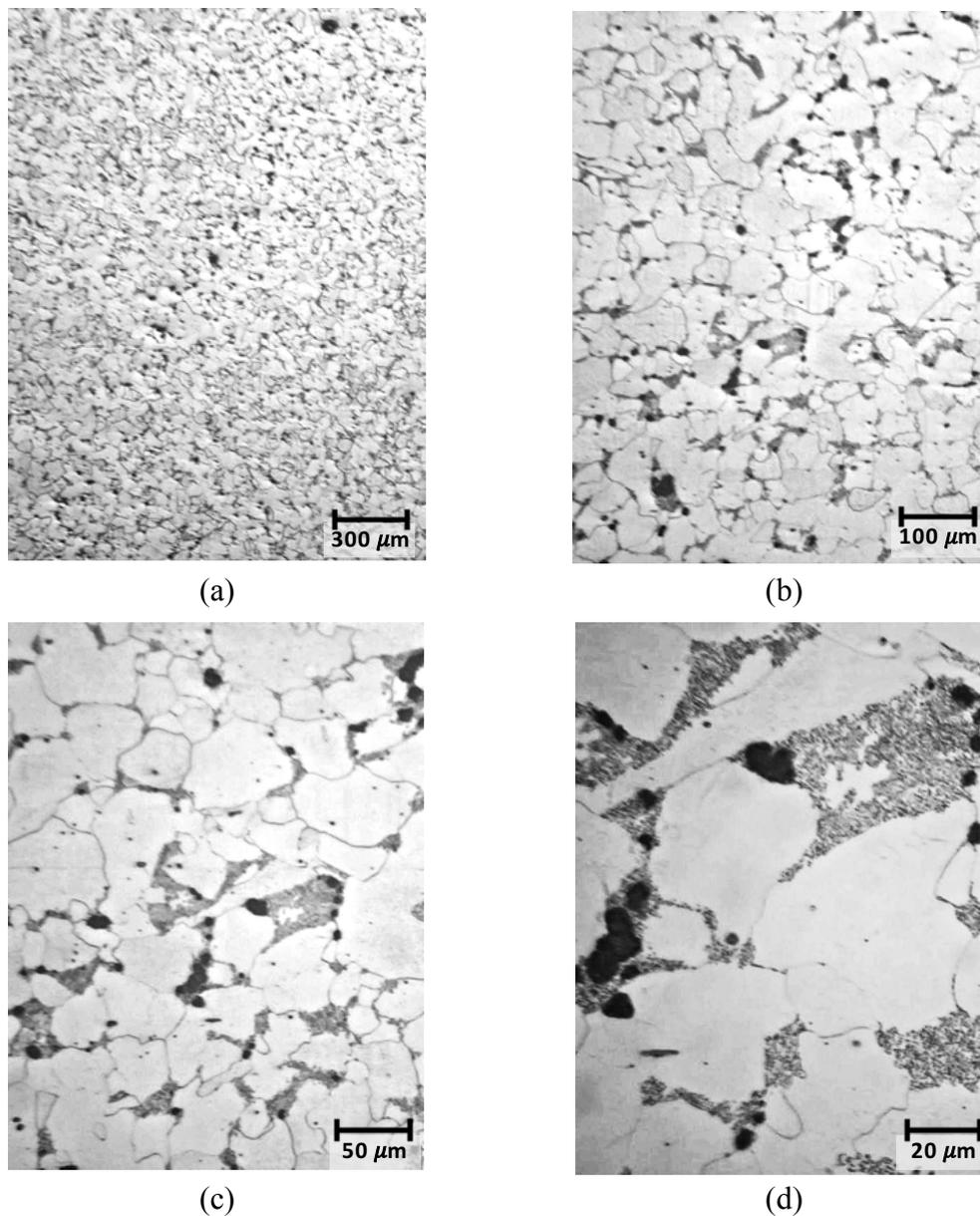


Fonte: própria autora.

A região onde o alinhamento de grafita foi observado apresenta microestrutura envelhecida com perlita esboroada (Figura 5-7). Os nódulos de grafita estão próximos dos contornos das colônias de perlita. Além disso, ao analisar a morfologia do alinhamento e dos seus constituintes, observa-se que algumas grafitas maiores são formadas pelo agrupamento de dois ou mais nódulos. A Figura 5-7d apresenta uma colônia perlítica com vários nódulos de grafita em seu interior. A amostra apresenta uma curiosidade, pois é verificada uma região no centro do grão que tem ausência de cementita, quando comparada às demais regiões do plano de corte, enquanto que próximo aos nódulos observa-se a presença de partículas de cementita.

Figura 5-7 –Amostra AM1_A13: lado tubo. Caracterizado alinhamento apresentado na Figura 5-6. Verificados nódulos de grafita próximos a partículas de cementita coalescidas,

elementos característicos de microestrutura envelhecida. Seção longitudinal. Polimento mecânico. Ataque químico por imersão Nital 2%.

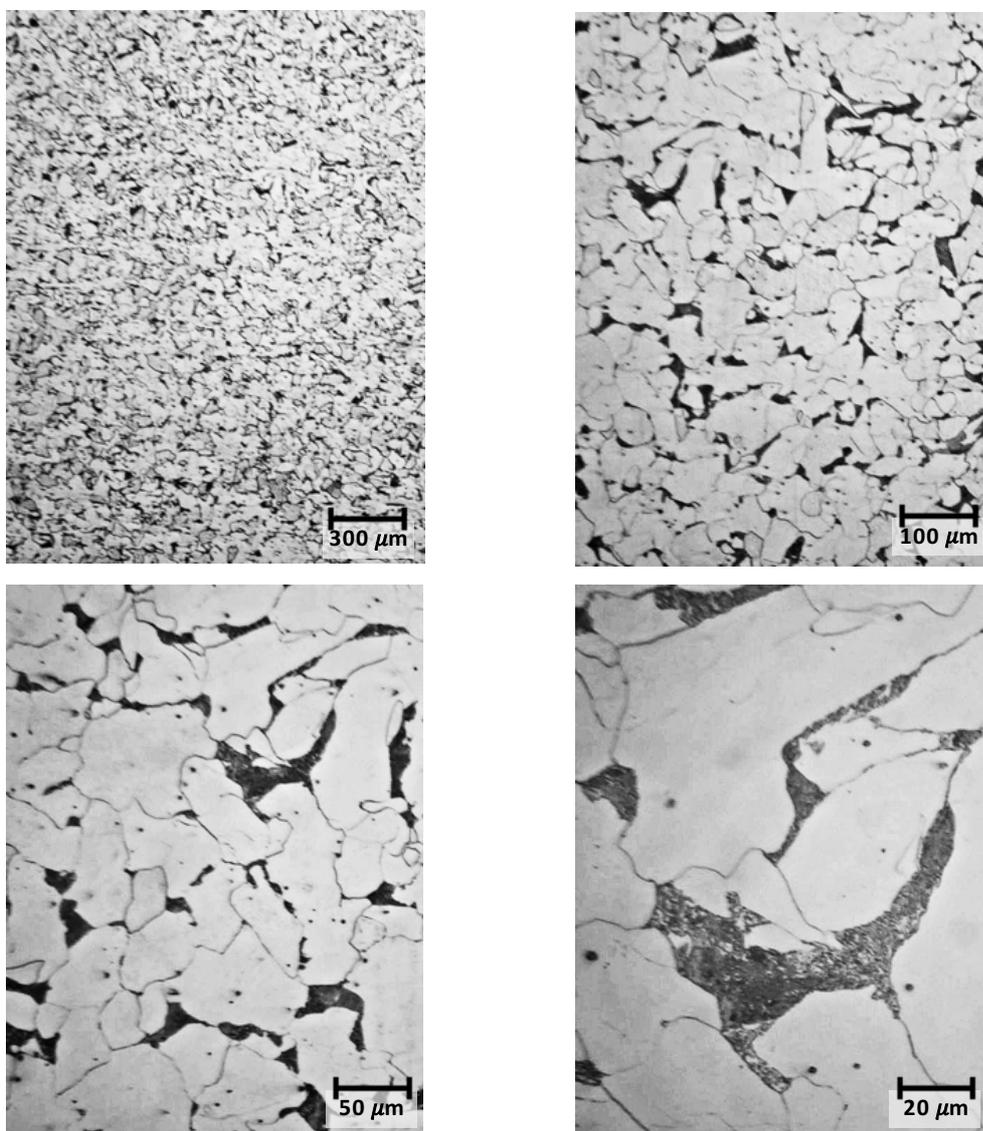


Fonte: própria autora.

Uma segunda região da amostra AM1_A13 lado tubo foi analisada sendo que nesta não foram encontrados nódulos de grafita apesar da microestrutura apresentar sinais de envelhecimento. A Figura 5-8 apresenta as fotomicrografias da área analisada.

Figura 5-8 - Amostra AM1_A13: lado tubo. Caracterizada região que não apresenta nódulos de grafita, porém a microestrutura possui sinais de envelhecimento. Seção

longitudinal. Polimento mecânico. Ataque químico por imersão Nital 2%.



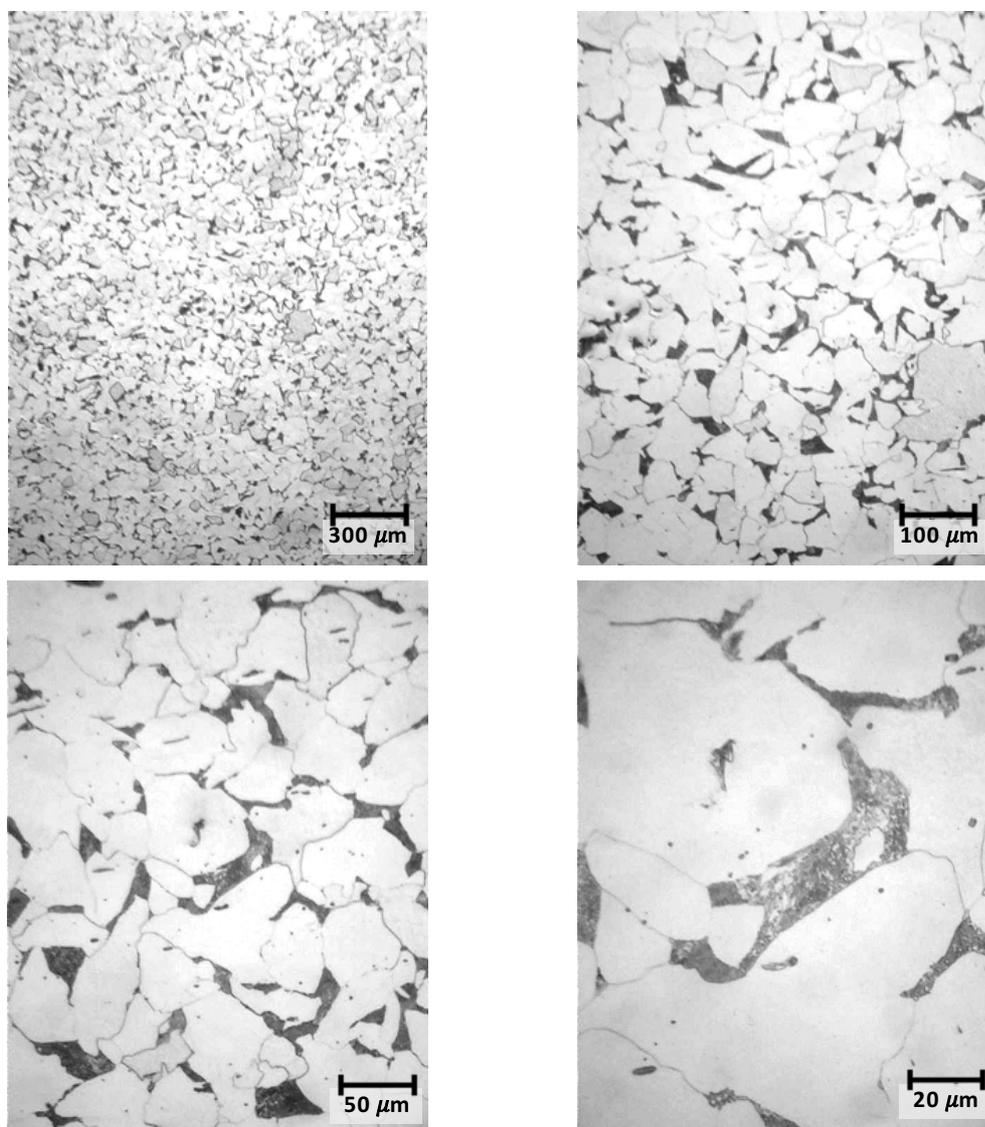
Fonte: própria autora.

A amostra AM1_B2 também foi caracterizada por metalografia. Assim como na amostra AM1_A13 a análise foi realizada nos dois lados da junta soldada: tubo e curva.

O lado do tubo apresenta uma microestrutura com características de envelhecimento. Na região originalmente perlítica não é mais observado o arranjo em lamelas, mas sim, a presença de cementita coalescida. Apesar da caracterização do envelhecimento, não há presença de nódulos de grafita no tubo. A Figura 5-9 apresenta a microestrutura da amostra AM1_B2 na região do tubo.

Figura 5-9 - AM1_B2: lado tubo. Microestrutura da região apresenta características de

envelhecimento, porém não foram observados nódulos de grafita. Seção longitudinal.
Polimento mecânico. Ataque químico por imersão em Nital 2%.



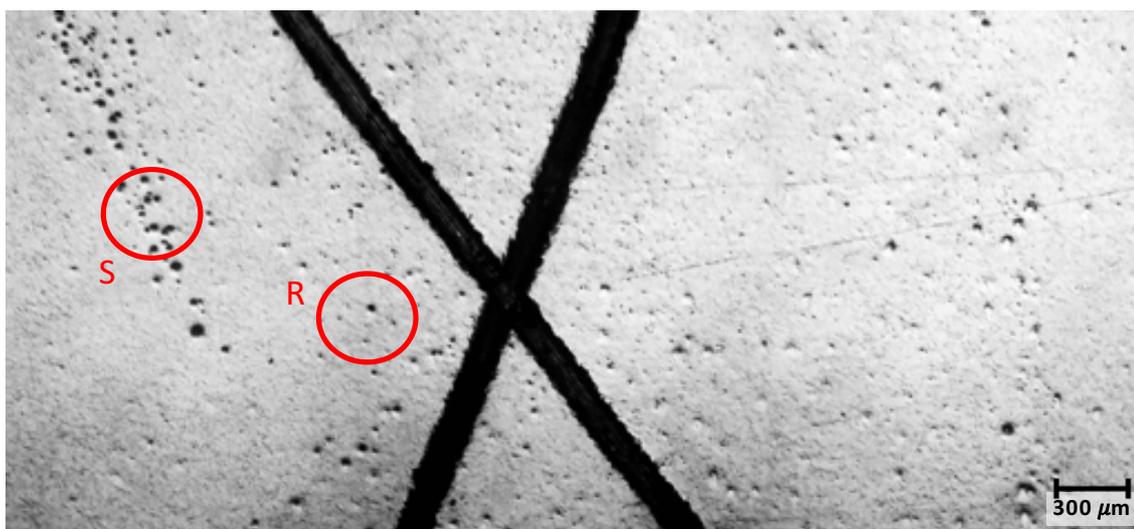
Fonte: própria autora.

Por sua vez, a região da curva da amostra AM1_B2 possui arranjos de grafitas distribuídos de forma aleatória ou alinhados. Com o intuito de referenciar a localização dos agrupamentos da curva foi realizado um “X” na amostra.

A Figura 5-10 apresenta a caracterização da microestrutura próxima a junta soldada da amostra AM1_B2. São observados nódulos de grafita nos diferentes quadrantes demarcados pelo X. No quadrante à esquerda estão destacadas duas regiões que apresentam arranjos de grafita com características distintas. A região R é formada por nódulos de grafita distribuídos de forma aleatória, já S pertence a uma região com

alinhamento de grafita. A caracterização da microestrutura das regiões S e R em outros aumentos é apresentada na Figura 5-11 e Figura 5-12 respectivamente.

Figura 5-10 – AM1_B2: lado curva. Caracterização da microestrutura da curva na vizinhança da junta soldada. Verificados arranjos planares de nódulos de grafita. Destacadas duas regiões R e S para detalhamento nas figuras seguintes. Seção longitudinal. Polimento mecânico. Ataque químico por imersão Nital 2%.



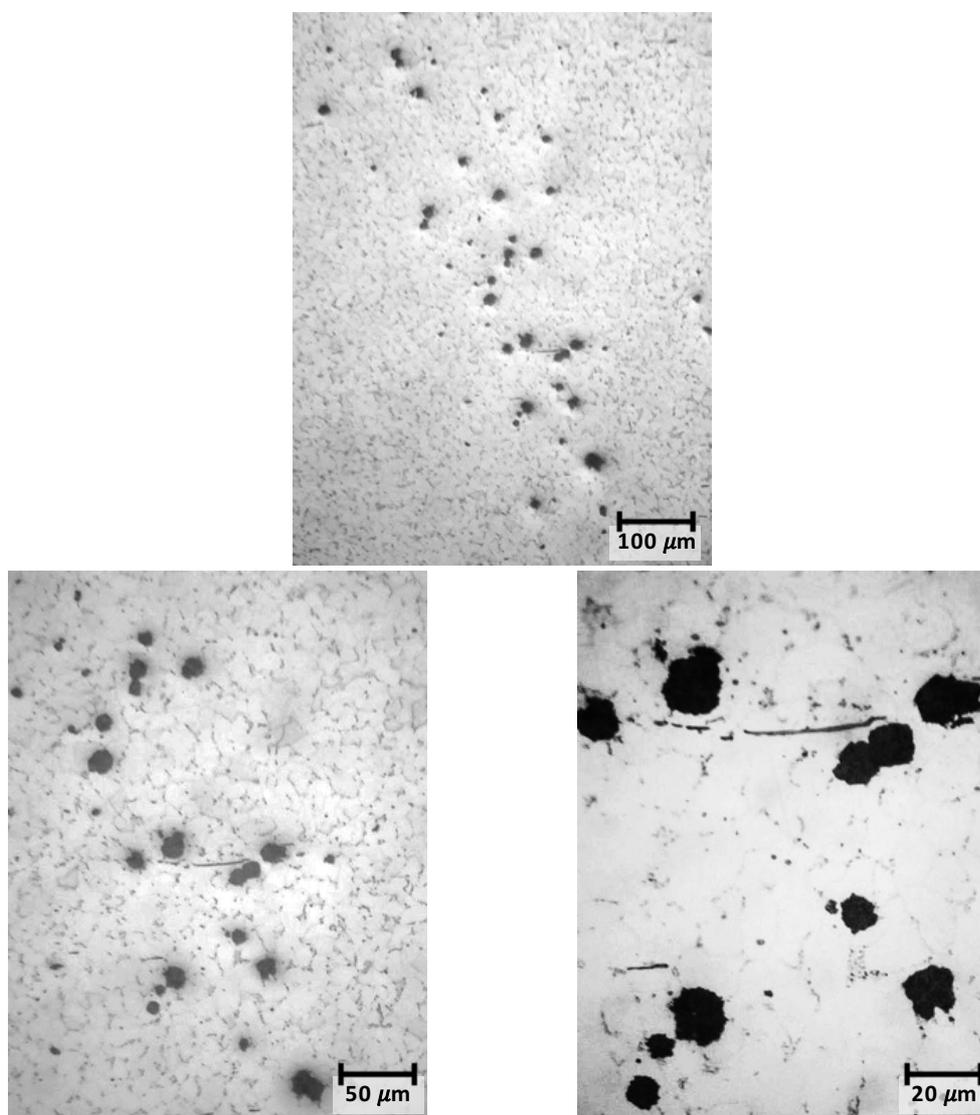
Fonte: própria autora.

A região S apresenta nódulos de grafita alinhados em diferentes tamanhos conforme é mostrado na Figura 5-11. Algumas grafitas aparentam ter sido originadas da união de dois ou mais nódulos de grafita assim como observado na amostra AM1_A13. Na área próxima às grafitas é observada uma matriz empobrecida de carbonetos.

A região S apresenta ainda inclusões de sulfetos distorcidas. Tal fato pode ser um indício que a grafita promove uma distorção local da matriz por apresentar uma estrutura cristalina com volume maior.

Figura 5-11 – AM1_B2: lado curva. Caracterização da microestrutura da curva na vizinhança da junta soldada na região S. Verificados arranjos planares de grafita. A microestrutura apresenta indícios que a grafita promove uma distorção local da matriz, uma vez que, foi observada deformação de sulfetos. Seção longitudinal. Polimento

mecânico. Ataque químico por imersão Nital 2%.

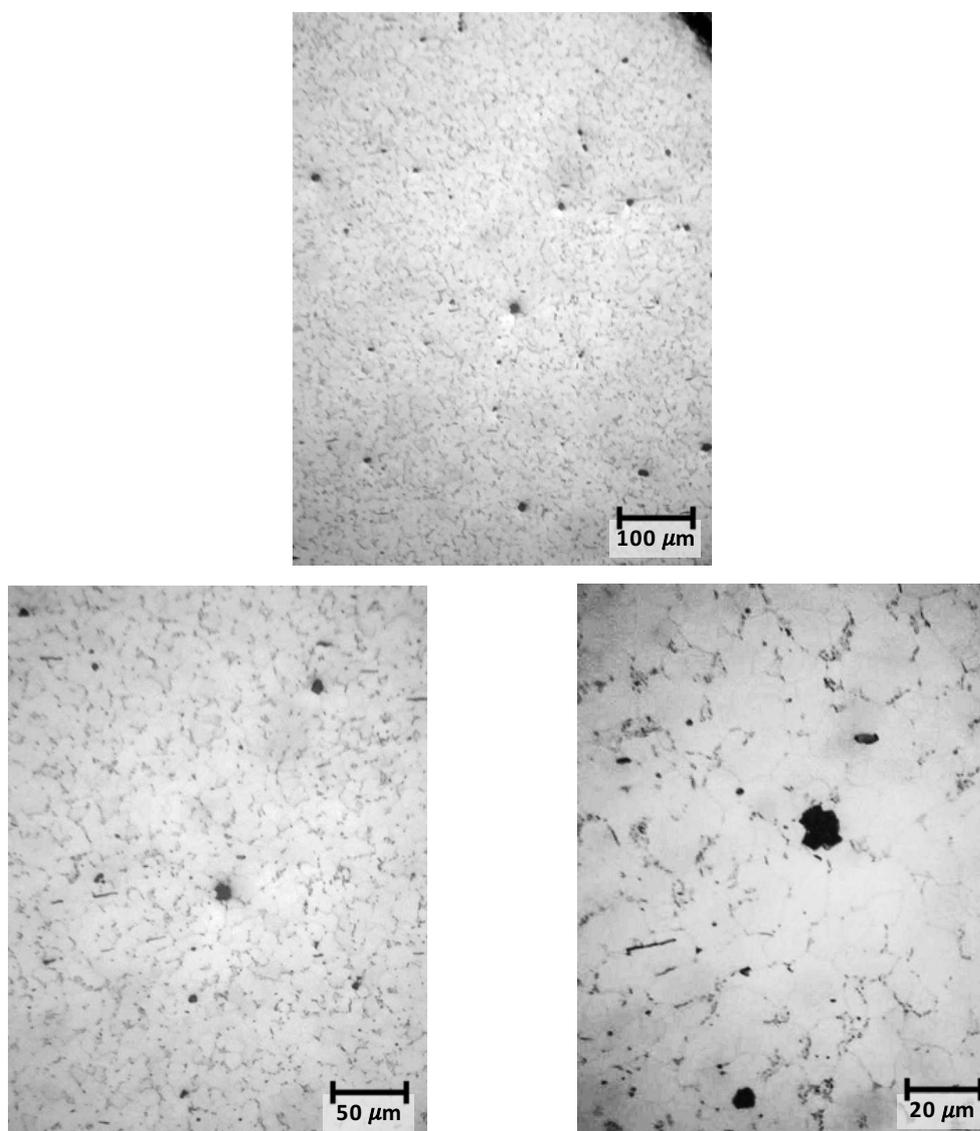


Fonte: própria autora.

Por sua vez, a região R possui nódulos de grafita distribuídos de forma aleatória conforme é apresentado na Figura 5-12. Assim como observado na região S, a área apresenta um empobrecimento de carbonetos próximo aos nódulos de grafita, porém, os nódulos em R apresentam um tamanho médio menor que os observados em S.

Figura 5-12 - AM1_B2: lado curva. Caracterização da microestrutura da curva na vizinhança da junta soldada na região R. Nódulos de grafita se arranjam em distribuição

aleatória. Seção longitudinal. Polimento mecânico. Ataque químico por imersão Nital 2%.

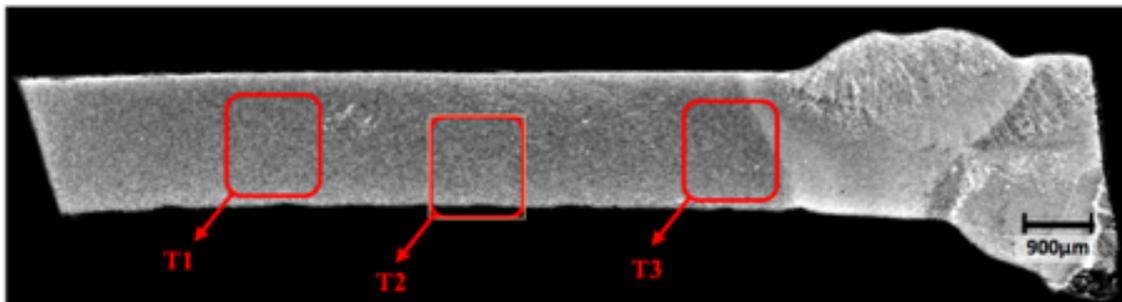


Fonte: própria autora.

A amostra AM1_A14 foi retirada na curva na região que compreende a segunda junta soldada e é essencialmente formada pelo material da curva e a junta. Na macrografia realizada foram verificados três agrupamentos de grafita identificados como T1, T2 e T3. A Figura 5-13 apresenta a macrografia realizada na região e a seguir é apresentado um detalhamento dos agrupamentos.

Figura 5-13 - Amostra AM1_A14: macrografia realizada na junta soldada no lado da curva. Na avaliação realizada em microscópio foram identificados três agrupamentos de grafita denominados como T1, T2 e T3. O detalhamento desses arranjos é apresentado nas

figuras seguintes. Seção longitudinal. Polimento mecânico. Ataque químico por imersão Nital 5%.

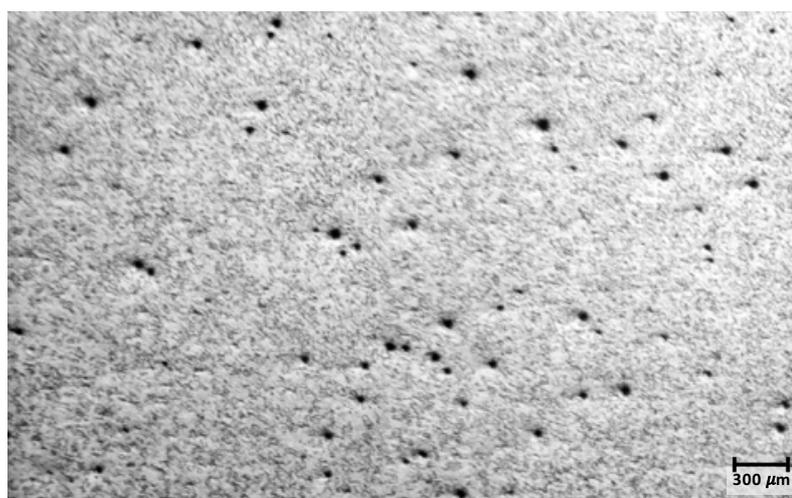


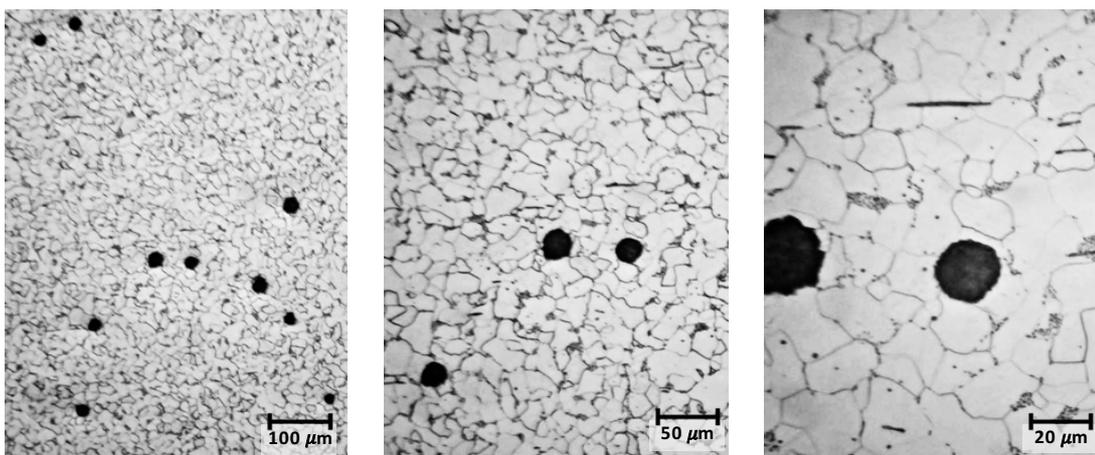
Fonte: própria autora.

O agrupamento T1 é o mais afastado da junta soldada e apresenta quantidade significativa de nódulos de grafita. Estes estão distribuídos aparentemente de forma aleatória em uma matriz que apresenta uma microestrutura característica de aço baixo carbono com elevado grau de envelhecimento. Os grãos anteriormente perlíticos não apresentam mais a estrutura de lamelas, os carbonetos remanescentes encontram-se esferoidizados. O arranjo T1 é apresentado em detalhes na Figura 5-14.

Figura 5-14 –Amostra AM1_A14: microestrutura no centro de parede da região T1.

Verificada quantidade significativa de nódulos de grafita na região distribuídas aparentemente de forma aleatória. Seção longitudinal. Polimento mecânico. Ataque químico por imersão Nital 2%.





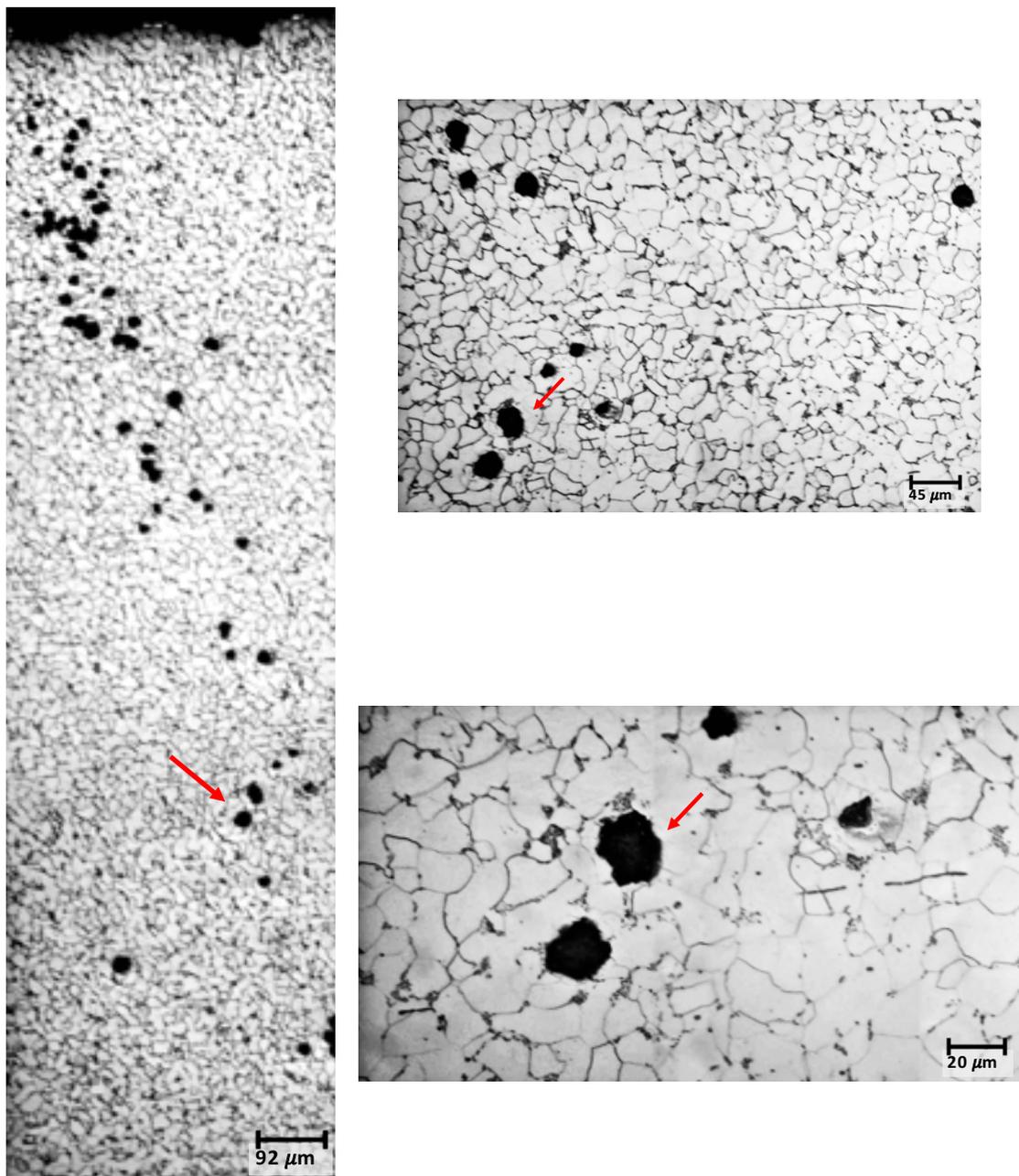
Fonte: própria autora.

Por sua vez, a região T2 apresenta um alinhamento de grafita considerável que se inicia na superfície externa e segue para o centro de parede. Algumas grafitas aparentam ser resultantes da combinação de dois ou mais nódulos, principalmente no início do alinhamento próximo da superfície externa. As características de envelhecimento verificadas na região T1 se mantêm em T2. Em aumentos maiores, é possível verificar que algumas cementitas coalescidas encontram-se bem próximas dos nódulos de grafita. A Figura 5-15 apresenta a região T2 de forma mais detalhada.

A região T3 é a região mais próxima da junta soldada. A análise da micrografia em menores aumentos revela que essa região também apresenta grafitas alinhadas na matriz ferrítica. Comparada às demais regiões, esta apresenta nódulos de grafita de menor tamanho e, apesar de seguirem um alinhamento, não foram verificadas de forma significativa grafitas maiores formadas pela união de dois ou mais nódulos. Assim como as demais, o estado de envelhecimento desta região é avançado, sendo observadas áreas empobrecidas de carbono. Outro ponto em comum entre as regiões é a presença de carbonetos muito próximos à região da grafita, ou seja, as áreas empobrecidas de carbono não necessariamente circundam os nódulos. A região T3 é apresentada em diferentes aumentos na Figura 5-16.

A amostra AM1_A14 apresenta uma característica interessante que é a formação de múltiplos alinhamentos de grafita em diferentes distâncias da junta soldada. A microscopia ótica não revelou alguma característica ímpar em relação às demais amostras analisadas até então que explicaria a presença destes alinhamentos múltiplos.

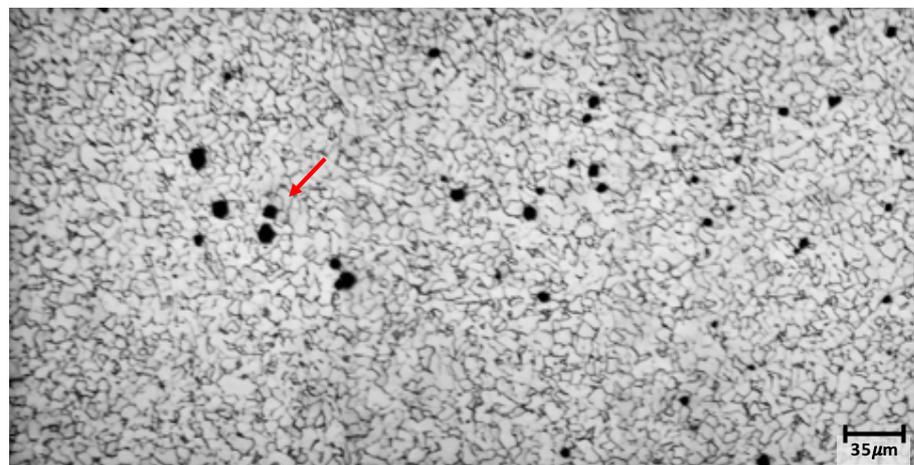
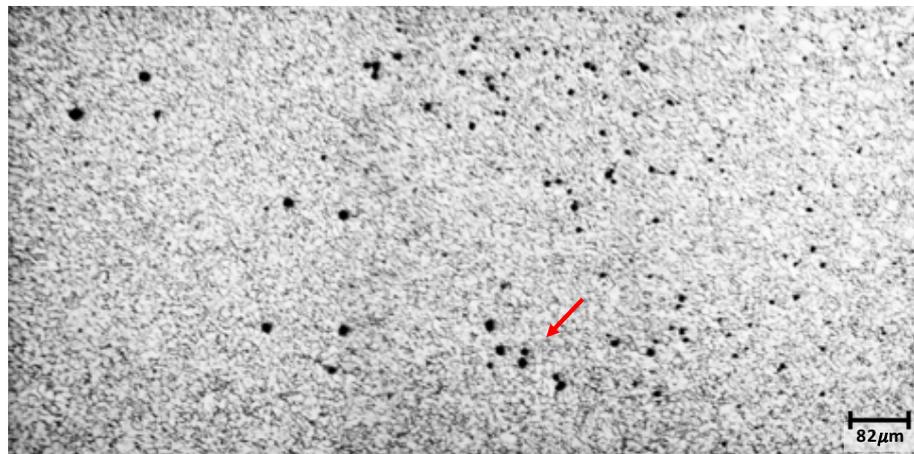
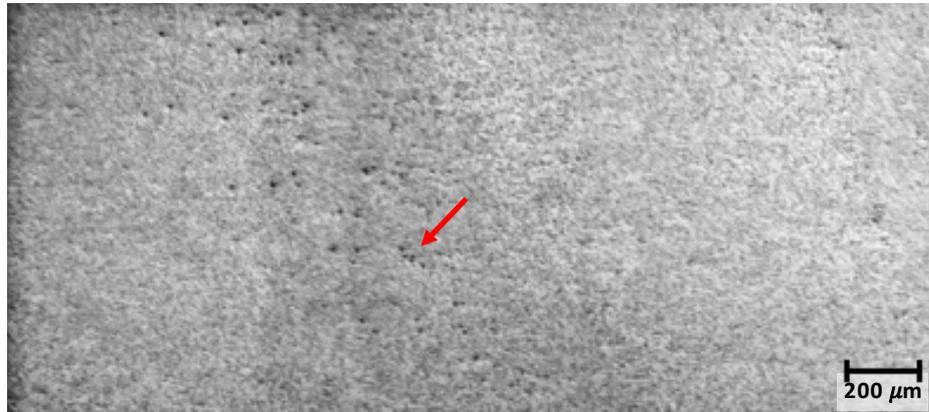
Figura 5-15 - Amostra AM1_A14: microestrutura no centro de parede da região T2. Verificado alinhamento de grafita na região. Seção longitudinal. Polimento mecânico. Ataque químico por imersão Nital 2%.

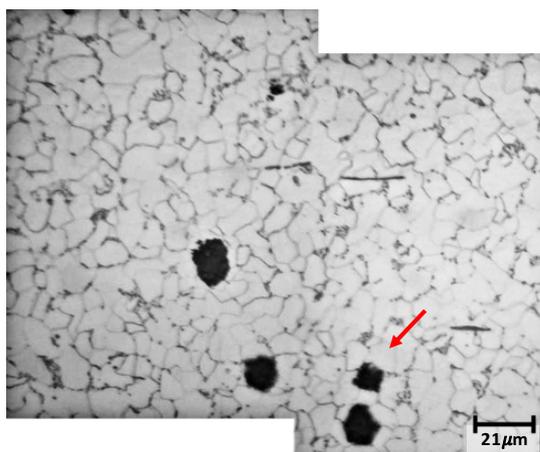


Fonte: própria autora.

Figura 5-16 – Amostra AM1_A14: microestrutura no centro de parede da região T3. Verificado alinhamento de grafita na região. Seção longitudinal. Polimento mecânico.

Ataque químico por imersão Nital 2%.

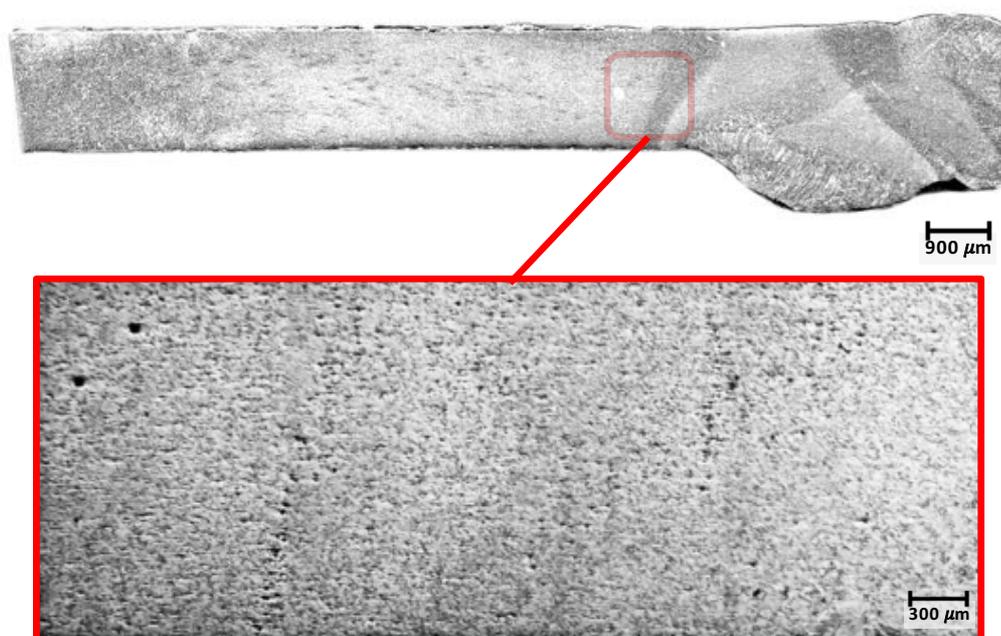




Fonte: própria autora.

A amostra AM1_B11 também foi retirada da segunda junta soldada, porém pertence a porção B da curva original. A região apresenta vários nódulos de grafitas que são observados já na macrografia. A análise microscópica em maiores aumentos revelou múltiplos alinhamentos de grafita na amostra. A macrografia e parte desses alinhamentos são apresentados na Figura 5-17.

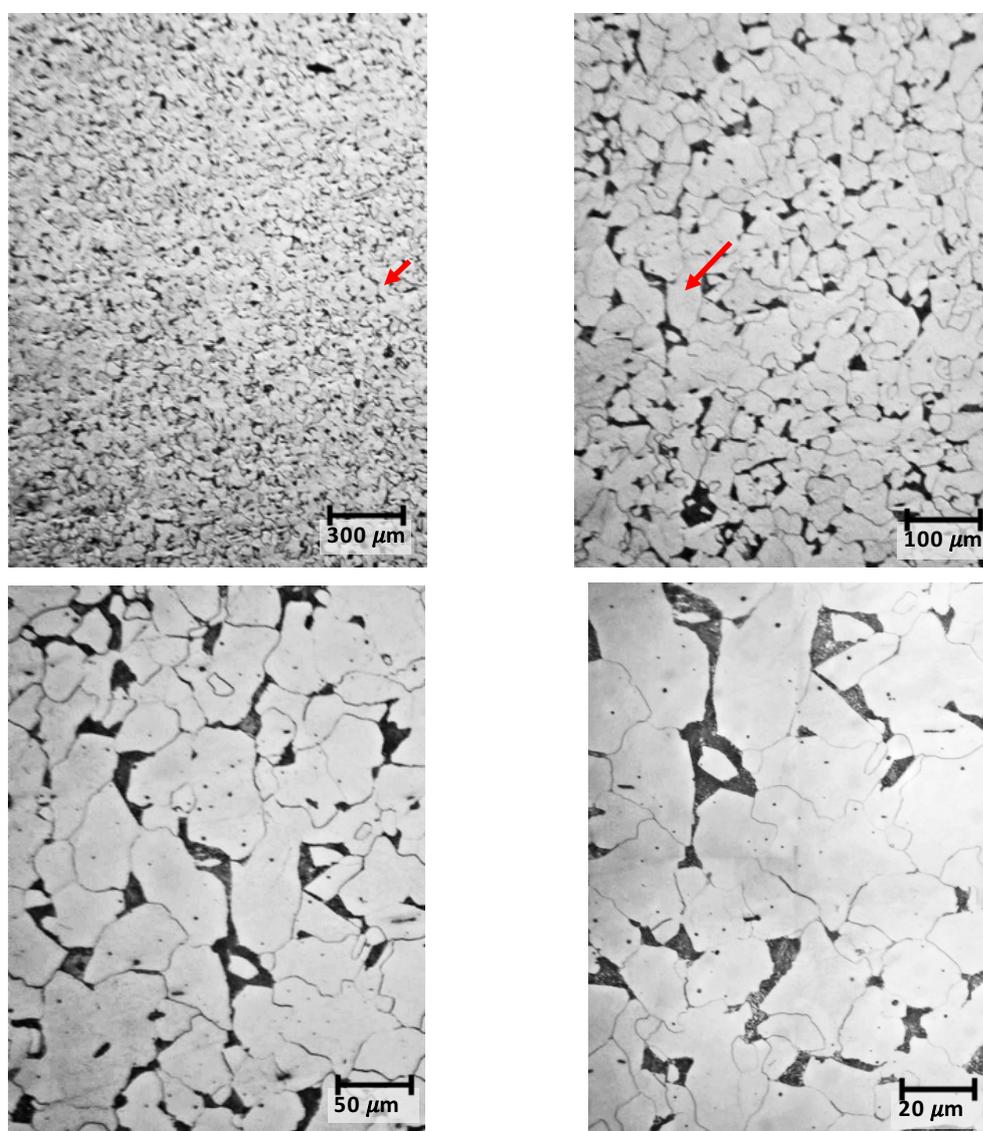
Figura 5-17 - Amostra AM1_B11: macrografia geral da amostra. Na análise realizada em microscópio foram verificados diversos alinhamentos de nódulos de grafita na amostra. No detalhe são apresentados alguns desses alinhamentos. Seção longitudinal. Polimento mecânico. Ataque químico por imersão Nital 2% (micrografia) e 5% (macrografia).



Fonte: própria autora.

Por fim, foi analisado o tubo que é parte integrante da amostra AM1. A microestrutura observada na amostra AM1_B10 é típica de aço baixo carbono submetido a temperaturas superiores a 400°C: observada a presença de perlita, porém as lamelas já passam a ser substituídas por cementitas coalescidas. A caracterização da microestrutura do tubo em diferentes aumentos é apresentada na Figura 5-18.

Figura 5-18 - Amostra AM1_B10: caracterização da microestrutura junto ao centro de parede do metal base do tubo. Seção longitudinal. Polimento mecânico. Ataque químico por imersão em Nital 2%.



Fonte: própria autora.

O tubo apresenta uma microestrutura com significativas diferenças quando comparada

com a análise realizada nas regiões pertencentes a curva. Apesar de apresentar indícios de envelhecimento, o tubo apresenta uma microestrutura compatível com a esperada para aços com baixo teor de carbono, porém as amostras da curva possuem um estado de envelhecimento mais avançado, sendo que este não pode ser atribuído às condições operacionais já que tubo e curva operavam na mesma condição.

Nódulos de grafita foram verificados na região do tubo da amostra AM1_A13, porém essa mesma amostra apresentou regiões com características microestruturais próximas a apresentada pela AM1_B10. Lembrando que esta foi retirada de uma região do tubo afastada da junta soldada e que, portanto, não estaria sujeita aos ciclos térmicos de soldagem.

Apesar de submetidos às mesmas condições processuais, curva e tubo apresentam comportamentos diferentes em relação a grafitização de acordo com a análise microestrutural realizada. É possível que esse comportamento diferente tenha sido influenciado pela variação de espessura dos componentes. Entretanto, foi verificada ainda que regiões diferentes da curva apresentam formação de grafita com morfologia e arranjos distintos apesar de apresentarem o mesmo processo de fabricação e mesma composição química.

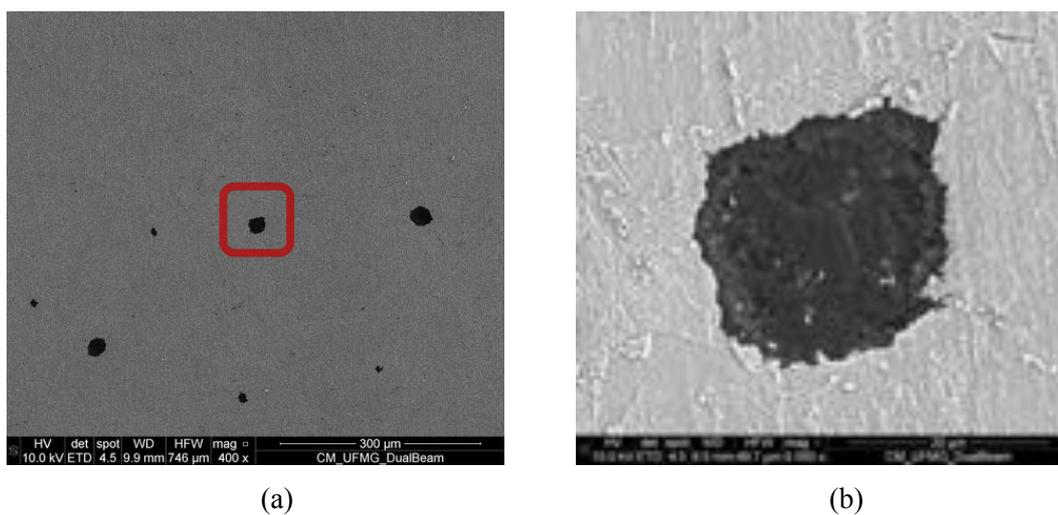
5.1.3. Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada para verificar de forma mais detalhada os nódulos de grafita e analisar a composição química local da amostra. Além disso, através do MEV foi retirada a lamela via FIB para análise no microscópio eletrônico de transmissão.

A análise via MEV na amostra AM1_B1 confirmou a presença de nódulos de grafita que estão distribuídos na matriz de forma aleatória. A Figura 5-19 apresenta alguns dos nódulos caracterizados, sendo um deles apresentado em destaque. Na oportunidade foi realizada uma análise química via EDS confirmando que os nódulos são formados essencialmente por carbono, ou seja, é possível confirmar que realmente eram nódulos de grafita e não uma inclusão de um elemento de liga, por exemplo. Além disso, na análise

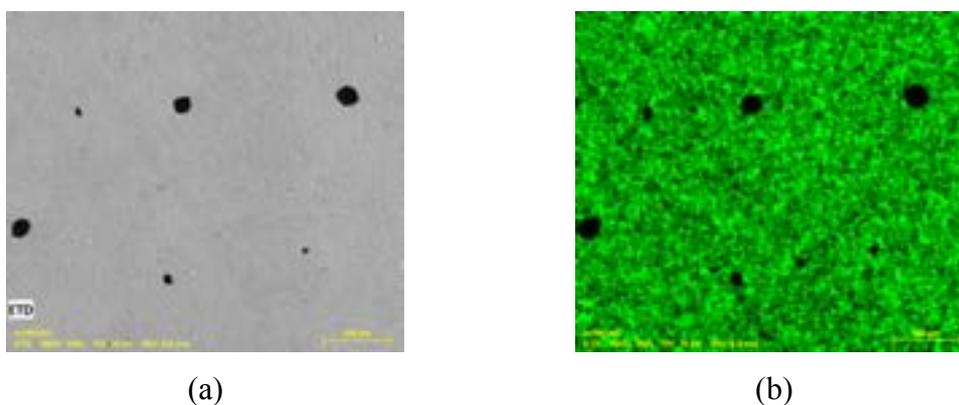
química não foi verificada a presença de algum elemento residual que pudessem agir como agentes nucleantes da grafita. A Figura 5-20 apresenta o mapeamento químico realizado via EDS.

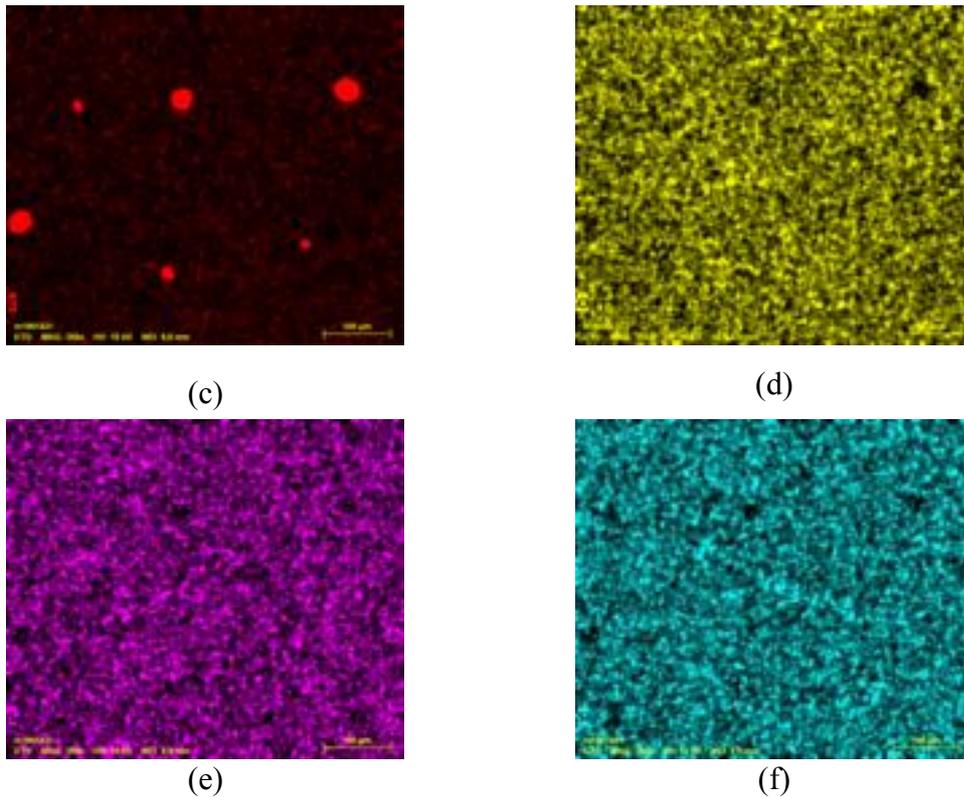
Figura 5-19 – Amostra AM1_B1: lado curva. (a) Análise do MEV confirmou a existência de nódulos de grafita na amostra, sendo (b) um desses nódulos escolhido para uma análise mais detalhada.



Fonte: própria autora.

Figura 5-20 – Amostra AM1_B1: lado curva. Mapeamento de EDS confirmou que a composição química nos nódulos de grafita são essencialmente carbono. Na análise não foram verificados indícios de partícula nucleante nas grafitas. É apresentado (a) a região de análise e o mapeamento de (b) Fe, (c) C, (d) O, (e) S e (f) Si.

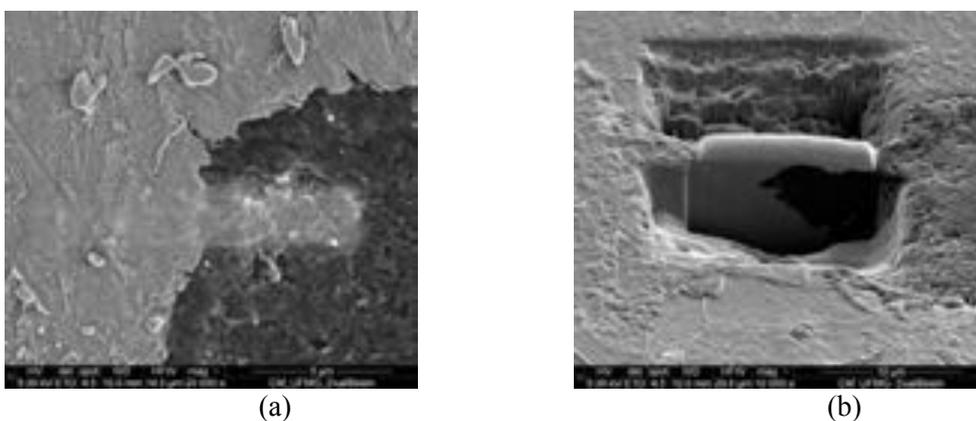




Fonte: própria autora.

O nódulo de grafita destacado na Figura 5-19 foi escolhido para a retirada de lamela para análise mais detalhada na microestrutura eletrônica de transmissão. A lamela foi retirada na região de interface entre a grafita e a matriz ferrítica conforme apresentado na Figura 5-21.

Figura 5-21 – Amostra AM1_B1: lado curva. (a) Início da deposição de platina para proteção da região de interesse de análise e (b) detalhe da região escavada para retirada da lamela. Esta compreendia a matriz ferrítica, a interface matriz-grafita e parte do nódulo de grafita (região mais escura na figura).

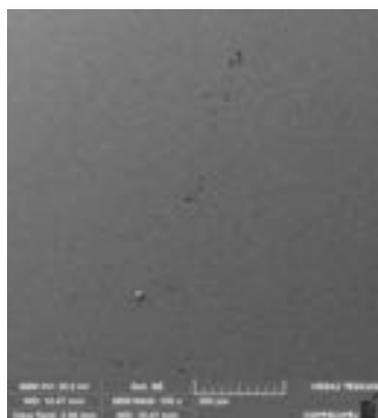


Fonte: própria autora.

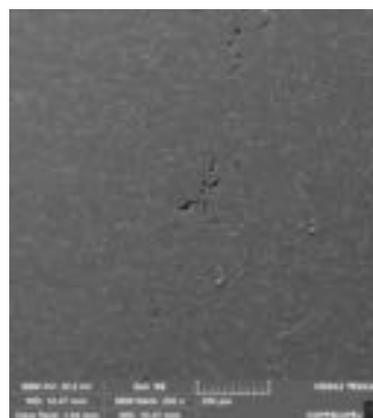
A amostra AM1_A13 apresentou nódulos de grafita em uma região do tubo que foi caracterizada na microscopia eletrônica de varredura. O alinhamento de grafita foi caracterizado em diferentes aumentos e nos aumentos maiores foi possível confirmar o estado envelhecido da microestrutura (Figura 5-22).

Na Figura 5-22(d), as grafitas maiores aparentam ser resultado da junção de dois ou mais nódulos. Nas micrografias das Figura 5-22(e) e (f), é possível verificar que o nódulo de grafita em destaque está próximo do contorno de grão e apresenta uma superfície rugosa, próximo a ele estão presentes carbonetos que provavelmente constituíam a perlita na microestrutura original.

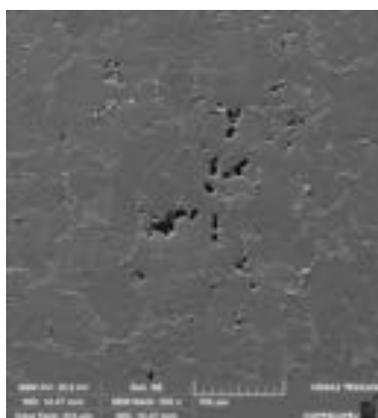
Figura 5-22 - Amostra AM1_A13: tubo. Caracterizado alinhamento de grafita na região do tubo em diferentes aumentos (a) 100x, (b) 200x, (c) 500x e (d) 1000x. Microscopia eletrônica de varredura confirmou alinhamentos e microestrutura envelhecida. Imagem capturada a 52° (e) e (f) mostra as irregularidades da partícula de grafita.



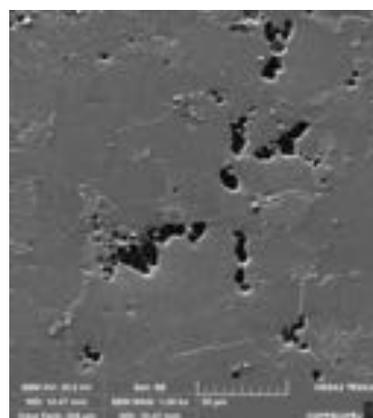
(a)



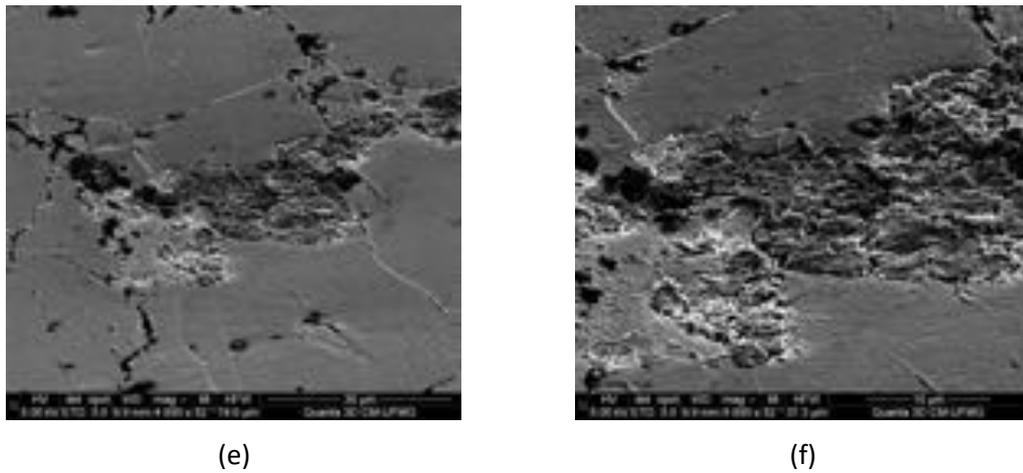
(b)



(c)

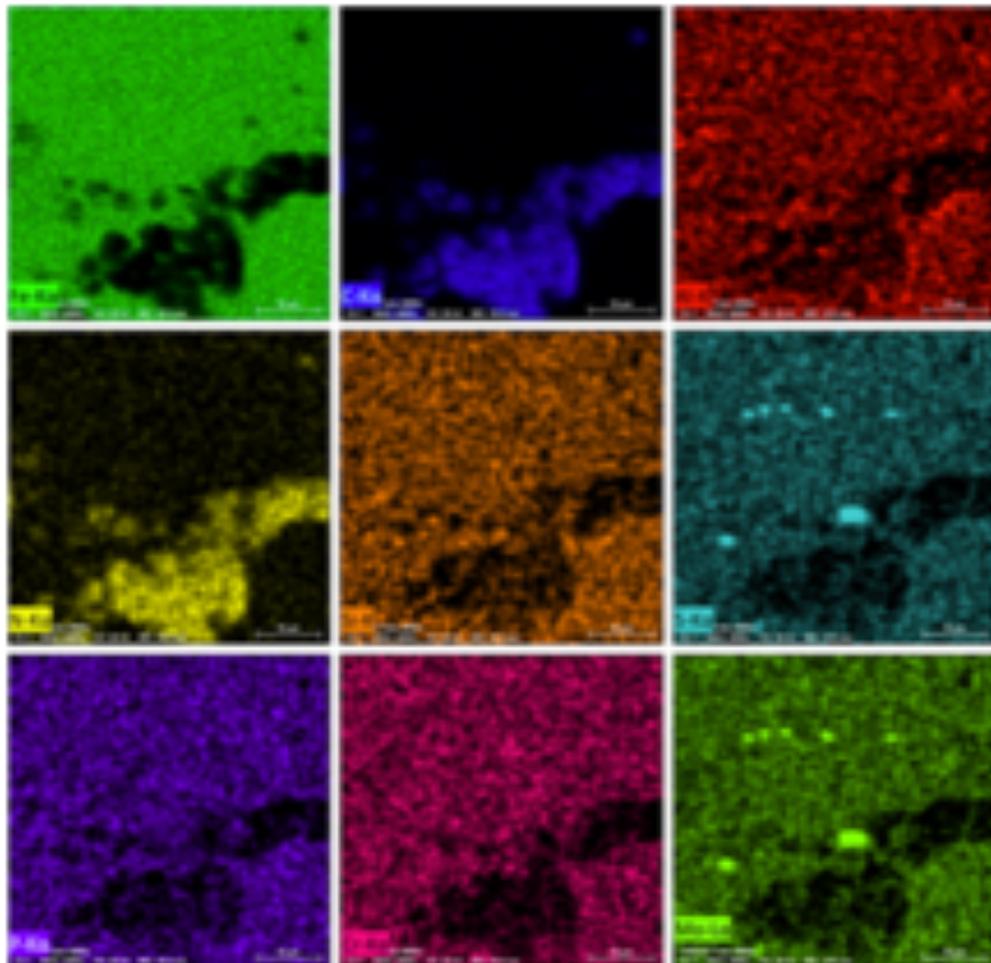


(d)



Fonte: própria autora.

Figura 5-23 - Amostra AM1_A13: tubo. Realizado EDS para avaliação da composição química. Confirmado que os nódulos de grafita são essencialmente de carbono e não foi detectada a presença de algum elemento diferente que pudesse ser caracterizado como agente nucleante da grafita.



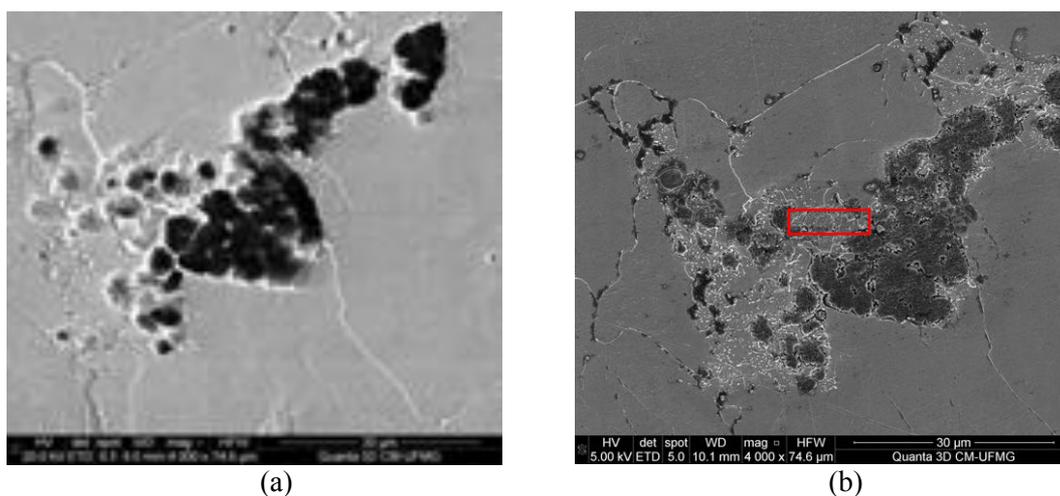
Fonte: própria autora.

Foi realizada análise química na amostra AM1_A13 via EDS de forma a verificar a presença de algum elemento que poderia agir como agente nucleante da grafita. Além da presença de sulfetos próximo ao nódulo, nenhum outro elemento em alguma concentração que pudesse caracterizar a ação como agente nucleante foi encontrado conforme mapa de elementos químicos apresentado na Figura 5-23.

Ainda na amostra AM1_A13 no lado tubo foi retirada uma lamela para caracterização da grafita no MET. Durante a sessão, a retirada da lamela foi dificultada pela ocorrência de *drift* característico de campo magnético local. Vários ajustes foram necessários para que fosse possível a deposição de platina e escavação na região escolhida para análise.

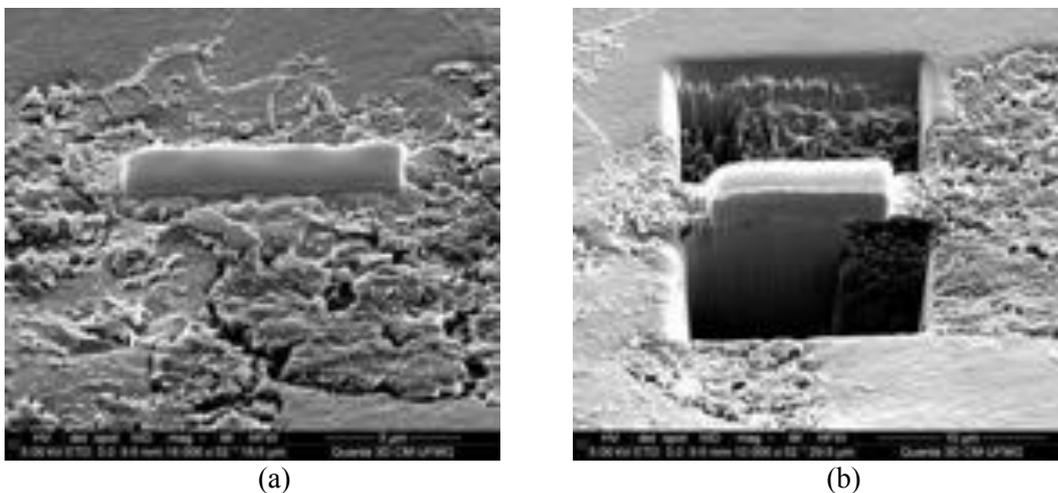
A Figura 5-24 apresenta a região escolhida para a retirada de lamela. Ela compreendia dois nódulos, um que era parte de um aglomerado e outro um pouco mais afastado. A deposição de platina foi realizada (Figura 5-25a) e a escavação iniciada. Entretanto, a área escavada apresentou uma grande quantidade de poros (Figura 5-25b) que inviabilizou a continuação do processo. Isto porque, a presença de poros não tornaria possível o afinamento da lamela sem, contudo, causar grandes vazios na amostra.

Figura 5-24 - Amostra AM1_A13: tubo. (a) Concentrado de grafita e (b) região escolhida entre dois nódulos de grafita para realizar a deposição de platina para retirada de lamela a ser analisada no MET.



Fonte: própria autora.

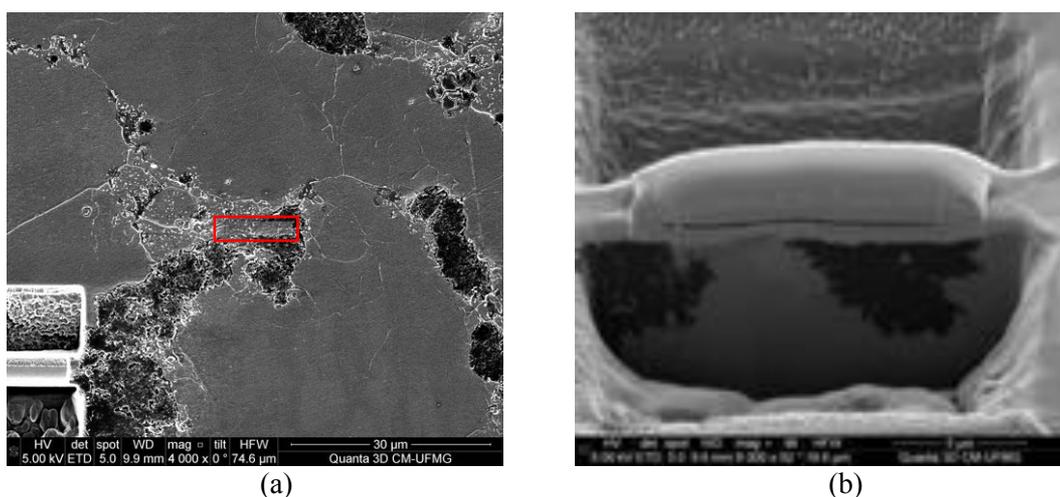
Figura 5-25 - Amostra AM1_A13: tubo. (a) Deposição de platina na região escolhida. (b) Durante a escavação foi verificada que a região escolhida apresentava uma grande quantidade de poros fato que inviabilizou a continuação do ensaio na região.



Fonte: própria autora.

Uma segunda região foi escolhida para a retirada de lamela no lado do tubo da amostra AM1_A13. Esta compreendia também dois nódulos de grafita com o intuito de verificar a região de interface entre eles, bem como, a partícula de grafita. A região escolhida e o detalhe da escavação realizada por feixe iônico são apresentados na Figura 5-26.

Figura 5-26 –Amostra AM1_A13: lado tubo. (a) Em destaque segunda região escolhida para retirada de lamela e (b) detalhe da escavação com feixe iônico realizada na região.

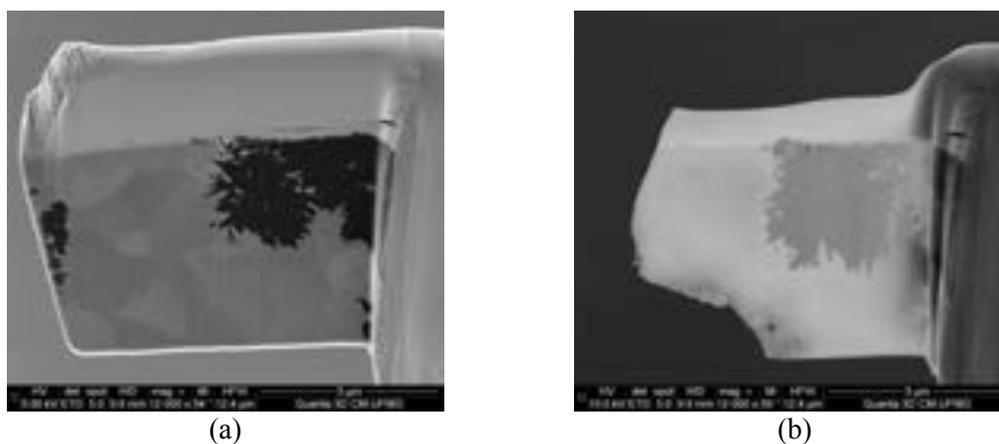


Fonte: própria autora.

Apesar do efeito de *drift* em decorrência da ação do campo magnético local, foi possível concluir a retirada de lamela na região já que o grau de porosidade era bem menor que o

apresentado na região anterior. A Figura 5-27 apresenta a lamela antes e após a conclusão do afinamento para alcançar as dimensões necessárias na análise via MET.

Figura 5-27 –Amostra AM1_A13: lado tubo. Detalhe da lamela retirada da amostra (a) antes do afinamento e (b) finalizada para análise do MET.

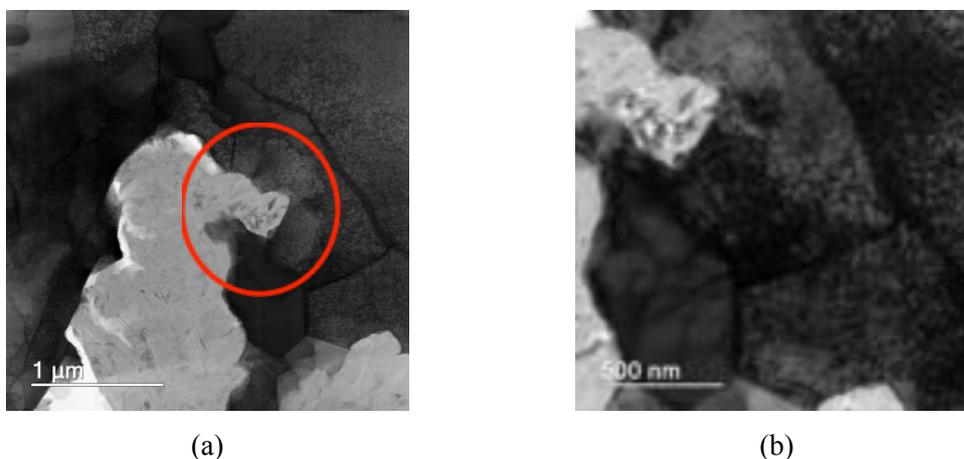


Fonte: própria autora.

5.1.4. Microscopia eletrônica de transmissão e EELS

A primeira lamela analisada no MET foi o lado da curva da amostra AM1_B1. As imagens em alta resolução revelaram regiões que apresentam alta densidade de discordâncias nos grãos próximos ao nódulo de grafita conforme observado na Figura 5-28. Essas discordâncias podem estar associadas à distorção local devido a formação da grafita.

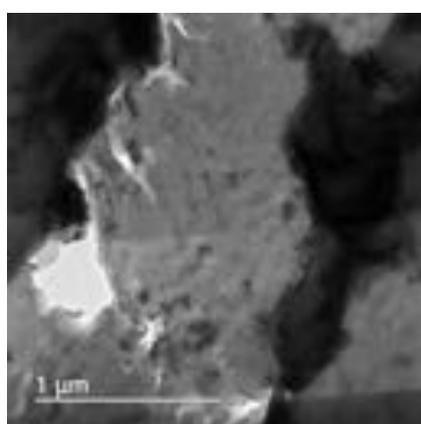
Figura 5-28 - Amostra AM1_B1: curva. (a) Região do nódulo de grafita analisado no MET e (b) verificada grande concentração de discordâncias nos grãos próximos ao nódulo.



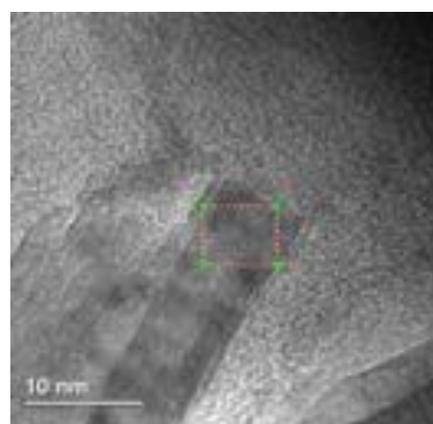
Fonte: própria autora.

Em uma segunda região do nódulo de grafita são observados padrões característicos de planos cristalinos, os planos se apresentam equidistantes e paralelos, conforme Figura 5-29. A análise do perfil da rede não apresentou picos muito definidos, dessa forma, foi realizado um processamento digital dos sinais através da Transformada Rápida de Fourier (do inglês *Fast Fourier Transform* ou FFT) com o auxílio do software *Digital Micrograph* da Gatan.

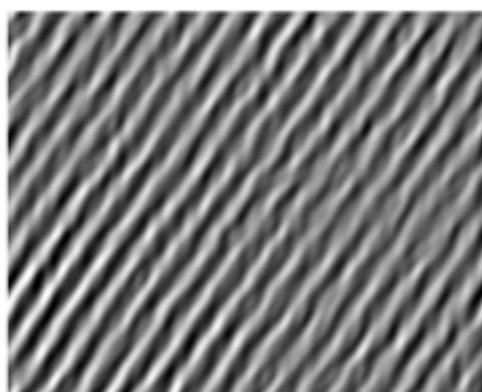
Figura 5-29 – Amostra AM1_B1: curva. (a) Região da grafita que apresenta padrões característicos de formação cristalina, (b) região escolhida para análise foi processada via FFT. No destaque, (c) é apresentada a região cujo (d) perfil de rede foi analisado.



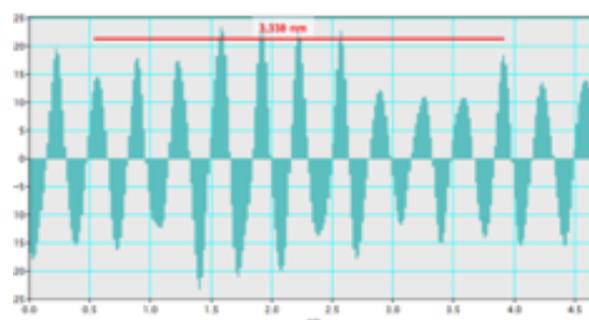
(a)



(b)



(c)



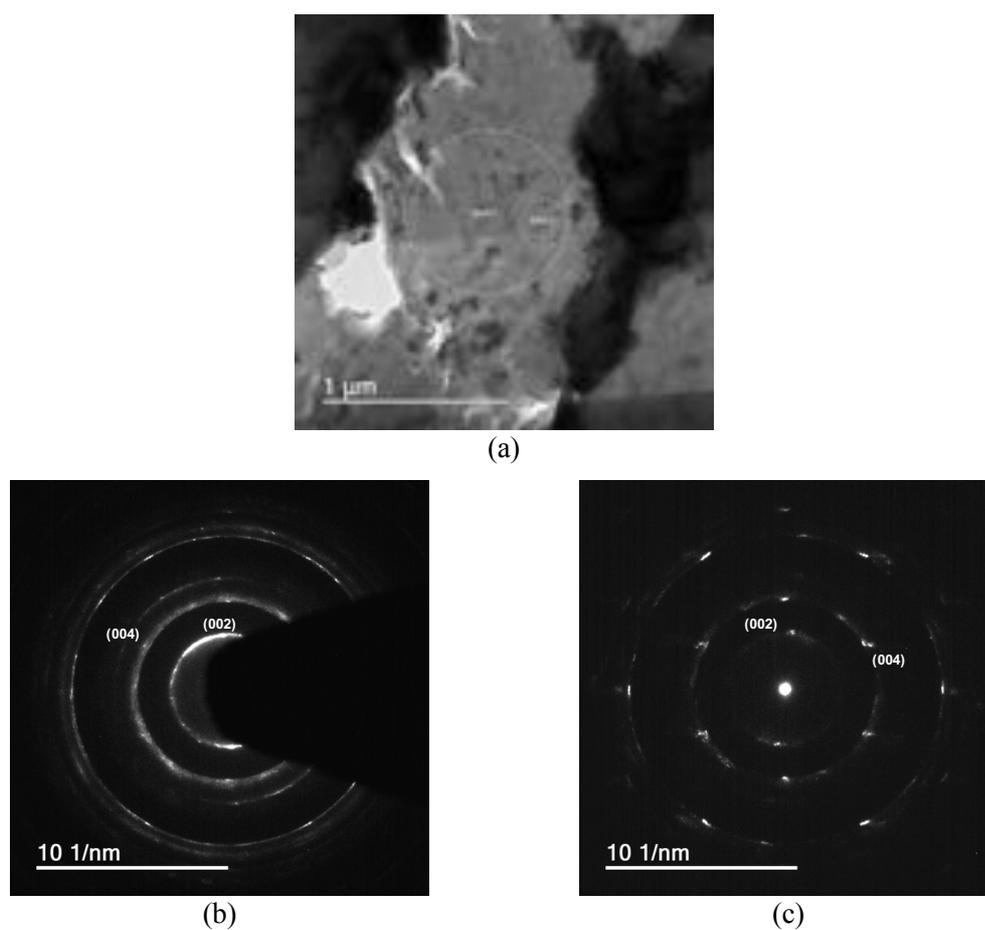
(d)

Fonte: própria autora.

A Figura 5-29(c) apresenta a região processada digitalmente cujo perfil de intensidade de rede foi analisado. A região apresenta um espaçamento entre os picos dos planos da rede de 0,334 nm compatível com o encontrado na literatura para arranjos de grafita (INAIM, 2017).

O padrão de difração da região também foi analisado. Para tanto, duas análises foram realizadas considerando uma região com menor área (referenciada como SAD2) e outra que abrangia uma área maior (referenciada como SAD1). As regiões analisadas e os respectivos padrões são apresentados na Figura 5-30.

Figura 5-30 - Amostra AM1_B1: curva. (a) Analisado padrão de difração de duas regiões do nódulo de grafita: (b) SAD1 e (c) SAD2.



Fonte: própria autora.

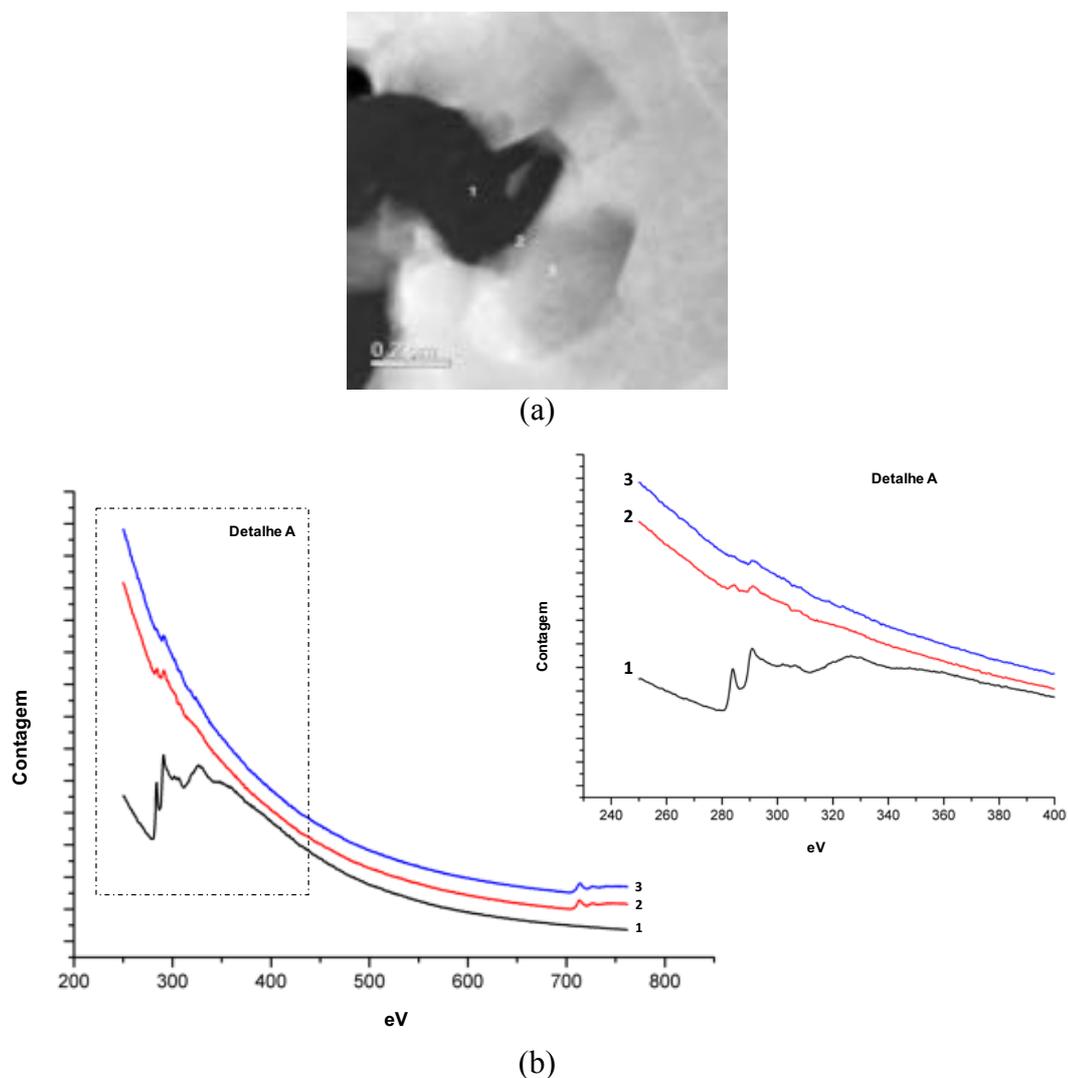
As duas regiões apresentam padrão de difração característico de materiais cristalinos que difratam mantendo a periodicidade dos cristais. O padrão de difração apresentado por SAD1 é característico de um material com diferentes orientações. Isto porque é observada a formação de anéis resultante da sobreposição de vários monocristais. Já SAD2 apresenta uma difração na forma de *spots*, o que indica que um número menor de cristais foi abrangido na análise.

Sabe-se que a distância dos spots ou anéis em relação ao centro da imagem é inversamente

proporcional a distância interplanar do plano atômico referente a difração. Essa medida foi realizada e na Figura 5-30(b) e Figura 5-30(c) são apresentados os planos indexados do padrão de difração da região. As distâncias interplanares encontradas são características dos planos (002) e (004).

As ligações químicas da lamela da amostra AM1_B2 também foram investigadas de forma a verificar se as ligações no nódulo são características de grafita. Além disso, buscou-se entender se na interface existe variação da ligação de carbono. Para tanto, uma região da amostra foi analisada via EELS conforme apresentado na Figura 5-31.

Figura 5-31 – Amostra AM1_B1: curva. (a) Regiões caracterizadas via EELS e (b) espectros obtidos.



Fonte: própria autora.

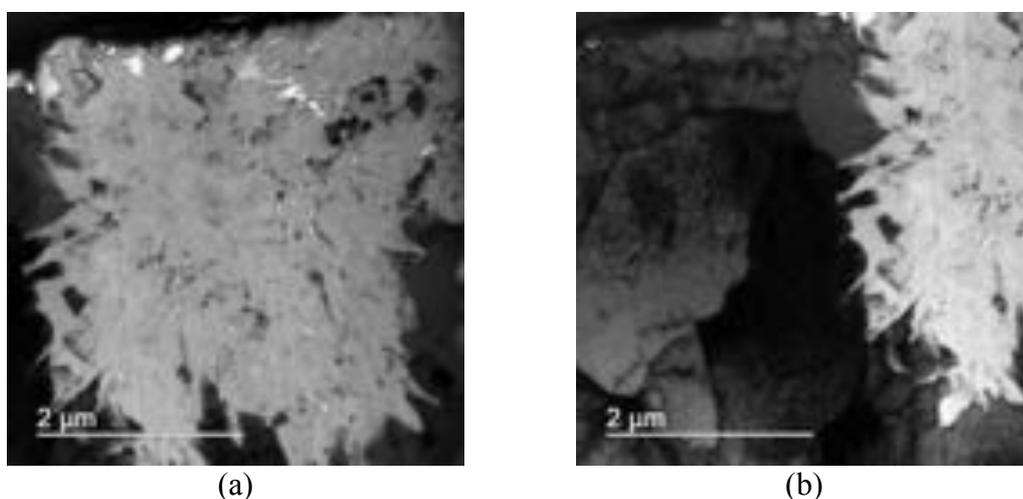
A análise dos espectros obtidos via EEL (Figura 5-31b) mostra que houve alteração nas ligações de carbono nas três regiões analisadas. A região 1, que caracteriza a grafita, apresenta a banda de ligação com maior intensidade, sendo que as ligações sigma (σ) e pi (π) do carbono estão bem definidas. Para a grafita é esperada uma banda de ligação próxima de 286 eV (LIAO, 2018) que foi caracterizada nessa amostra.

A região 2 é a interface entre a matriz e a grafita e também apresenta bandas características de carbono só que em menor intensidade. A ligação do carbono nessa região de interface é diferente da encontrada na região 1. O mesmo comportamento é verificado na região 3 que aparenta ter uma banda discreta de carbono, porém com característica e morfologia diferentes da grafita. Não foi encontrado na literatura espectros similares que caracterizassem o tipo de ligação encontrada.

Nas regiões 2 e 3 foram observadas ainda bandas características de ligações de ferro, picos próximos de 715 eV (FELDHOFF, 2009) fato que indica a presença desse elemento nos dois locais do material. Como o formato dos picos é muito parecido, é um indício que o caráter da ligação do ferro nas duas regiões também é similar.

A região do tubo também foi analisada no microscópio eletrônico de transmissão. As imagens em alta definição da lamela retirada na amostra AM1_A13 são apresentadas na Figura 5-32.

Figura 5-32 – Amostra AM1_A13: tubo. (a) Nódulo de grafita analisado no MET. (b) Observada alta densidade de discordâncias nos grãos próximos ao nódulo.

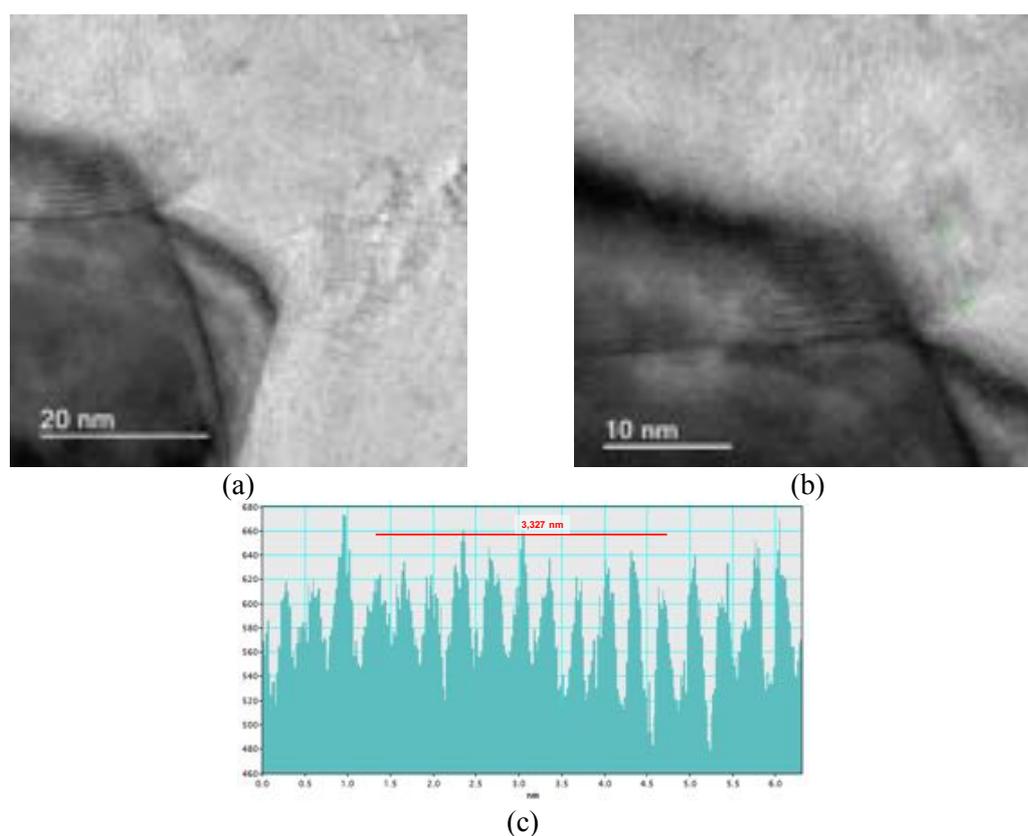


Fonte: própria autora.

O nódulo de grafita apresenta alguns poros decorrentes do processo de afinamento da amostra para análise no MET, além disso, também são observados alguns defeitos na grafita. A região próxima ao nódulo apresenta, assim como na amostra AM1_B1, alta densidade de discordâncias.

Nas imagens de alta resolução foram observados, em maiores aumentos, padrões característicos de planos cristalinos. Sendo assim, o perfil de rede e a distância interplanar da região foram analisados conforme apresentado na Figura 5-33. O perfil da região apresentava boa nitidez não sendo necessário o processamento dos sinais. Foi encontrada distância interplanar de 0,333 nm, o que representa a distância interplanar da grafita.

Figura 5-33 – Amostra AM1_A13: tubo. (a) e (b) Em maiores aumentos foi observado nas imagens de alta resolução padrões característicos de planos cristalinos. (c) Distância interplanar avaliada pelo perfil da região.



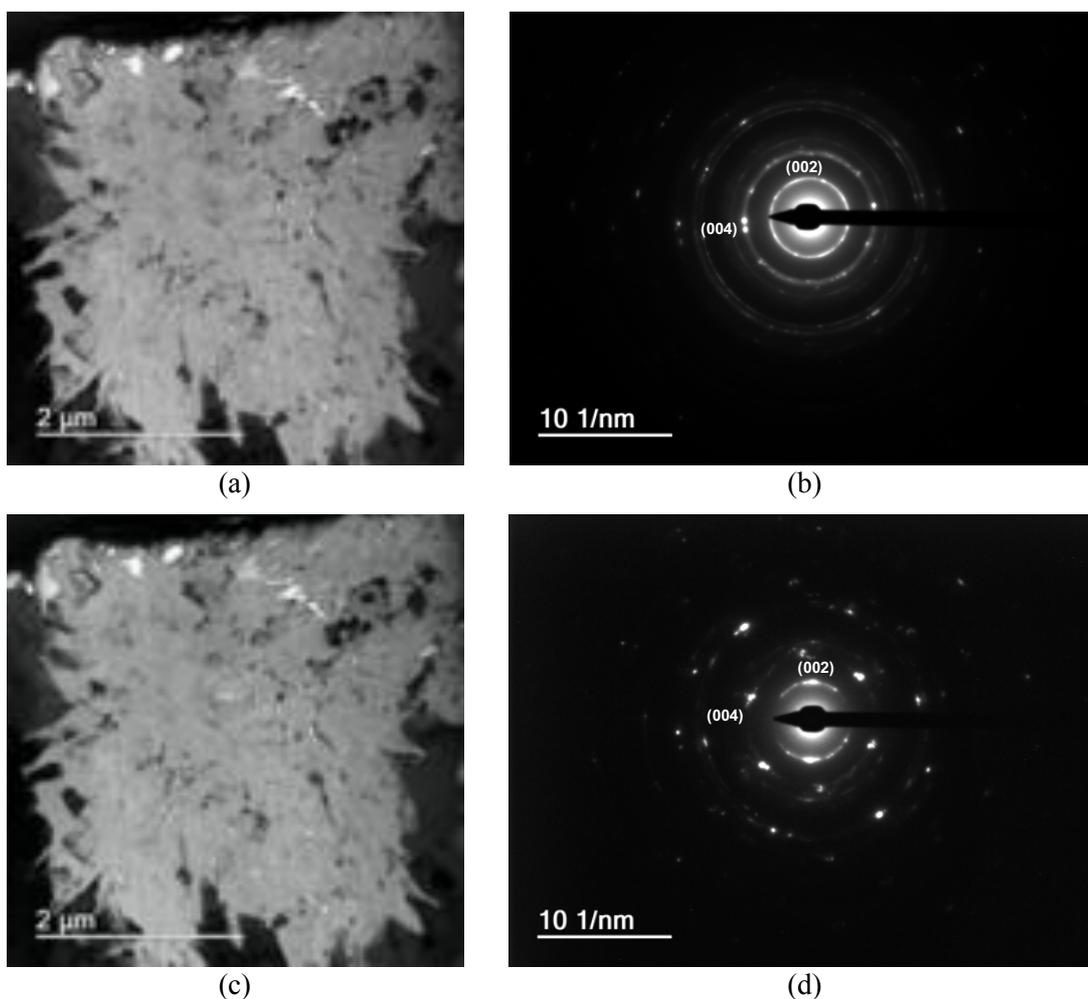
Fonte: própria autora.

O padrão de difração da amostra AM1_A13 do lado tubo também foi investigado. Seguindo a mesma linha de análise da amostra anterior foi caracterizada uma região de

maior e outra de menor área. A maior área compreendeu a grafita como um todo (SAD) e a segunda região estava localizada no centro do nódulo (SAD1).

A região de SAD apresenta alguns *spots* mais destacados, porém também é observada a formação de anel característico de um padrão de difração de um material policristalino. Já SAD1 apresenta um padrão de difração essencialmente *spot* indicando que a região compreende um monocristal. Os planos cristalinos estão indexados nas imagens apresentadas na Figura 5-34 e, como observado na amostra AM1_B1, as distâncias interplanares medidas são características dos planos (002) e (004).

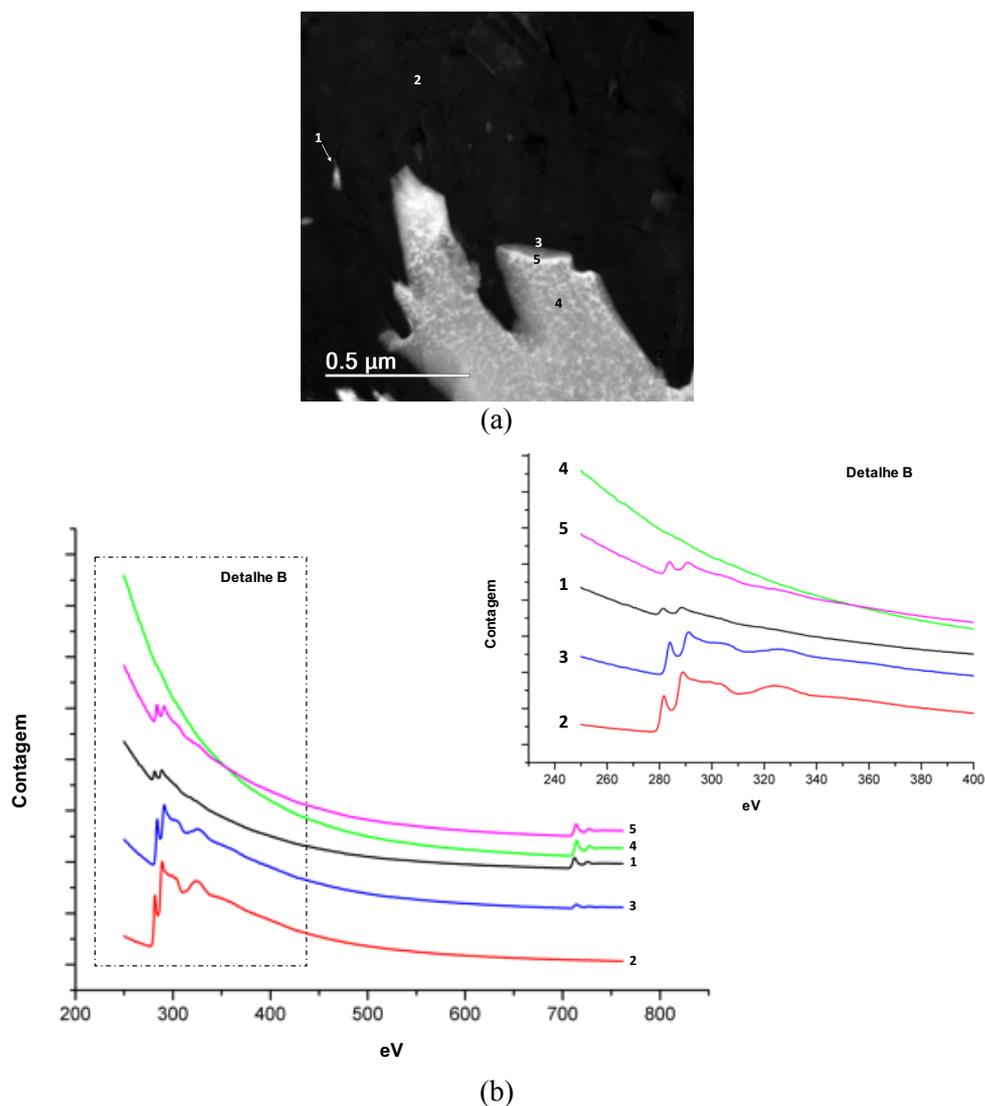
Figura 5-34 – Amostra AM1_A13: tubo. Padrão de difração analisado em (a) e (b) todo o nódulo de grafita e (c) e (d) em uma região no centro do nódulo.



Fonte: própria autora.

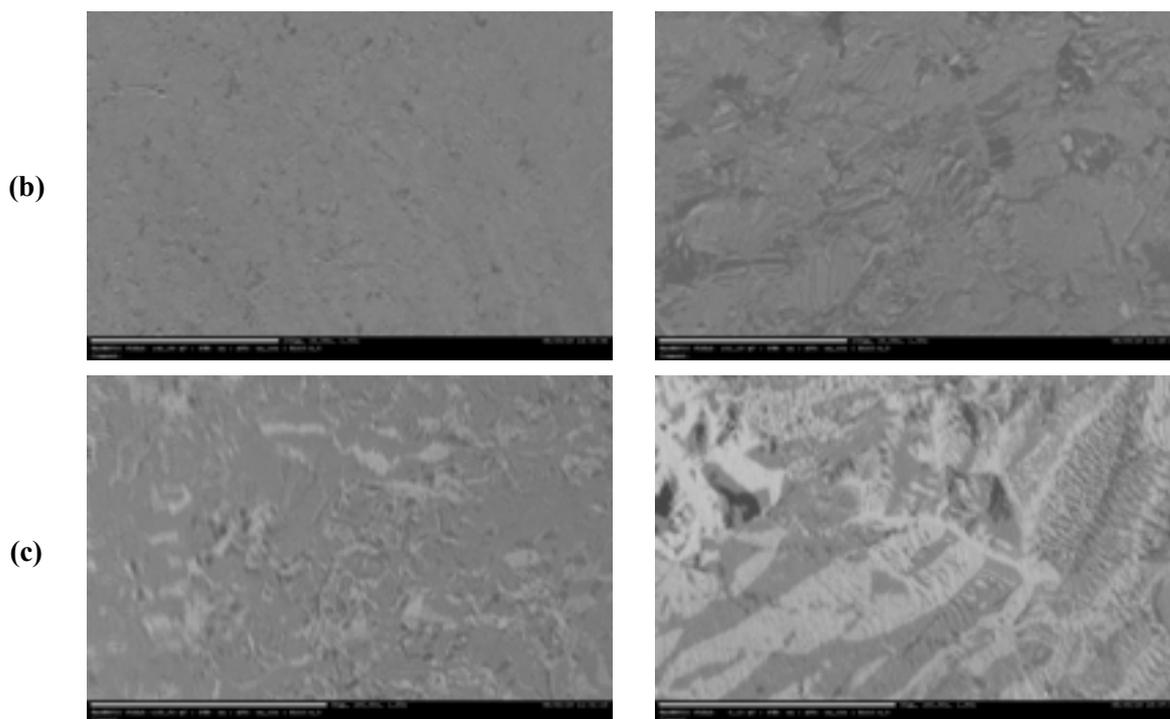
A natureza das ligações químicas na grafita e nas regiões próximas foi investigada via espectroscopia de perda de energia de elétrons. As regiões analisadas na amostra AM1_A13 e os respectivos espectros são apresentados na Figura 5-35.

Figura 5-35 – Amostra AM1_A13: tubo. (a) Regiões analisadas via EELS e (b) espectros obtidos.



Fonte: própria autora

Na amostra AM1_B2 foram encontradas algumas divergências de ligação entre a interface e o carbono constituinte da grafita. Dessa forma, na amostra AM1_A13 foram investigadas duas regiões da interface uma mais próxima da grafita (ponto 3) e outra mais próxima da matriz (ponto 5). Apesar de estarem na região da interface, o espectro de EEL dos dois pontos são diferentes nas bandas relacionadas a ligação do carbono tanto em intensidade quanto em formato.



Fonte: própria autora.

A análise das imagens confirma que as regiões apresentaram um comportamento magnético, porém com respostas diferentes. AM1_B2A que corresponde a região da curva apresentou uma resposta magnética menor que AM1_B2B (região do tubo), sendo que nesta foi possível verificar domínios magnéticos diferentes no aumento de 100x.

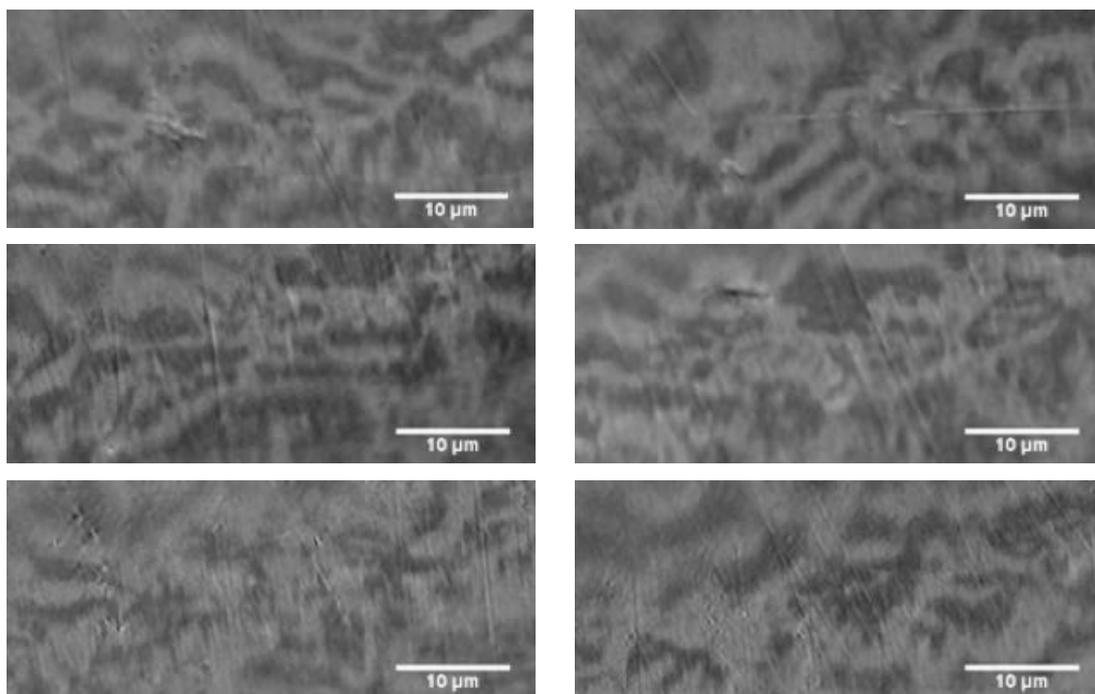
Essa análise preliminar mostra que há resposta magnética na amostra AM1_B2. Além disso, curva e tubo, que apresentam estado de envelhecimento diferente e processo de fabricação também distintos, apresentaram comportamento magnético diferente.

Na segunda análise realizada buscou-se avaliar se o comportamento magnético diferente era atribuído ao envelhecimento ou à presença das grafitas. Para tanto, a caracterização foi realizada em uma amostra envelhecida, AM1_B12A, e outra não envelhecida AM1_B13A, obtida via tratamento térmico. As duas amostras foram analisadas em uma região afastada da zona termicamente afetada do material.

As amostras apresentaram domínios magnéticos conforme é possível observar nas Figura 5-37 e Figura 5-38. Em cada amostra foram avaliadas seis regiões diferentes, não sendo evidenciada na AM1_B12A variação dos domínios magnéticos nas regiões analisadas. O mesmo comportamento foi verificado na amostra AM1_B13A. Além disso, entre essas

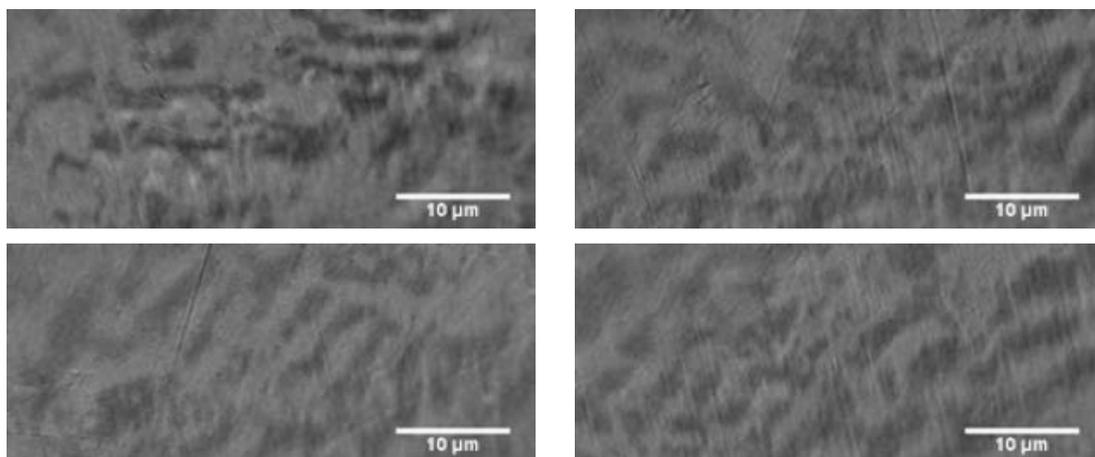
duas amostras não foram identificadas variação na morfologia dos domínios magnéticos, o que indica que não é evidente uma variação da resposta magnética entre elas.

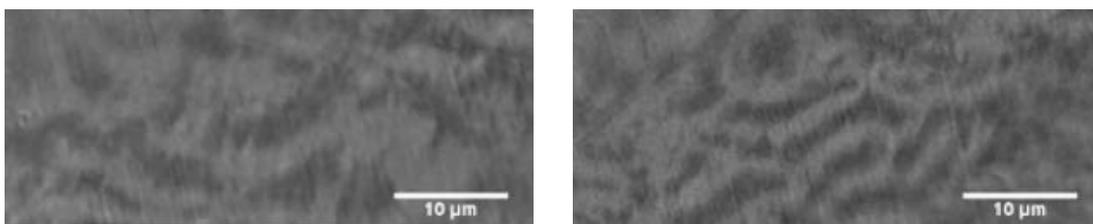
Figura 5-37 – Amostra AM1_B12A: curva. Imagens obtidas por microscopia magneto óptica em seis regiões diferentes.



Fonte: própria autora.

Figura 5-38 - Amostra AM1_B13A: curva. Imagens obtidas por microscopia magneto óptica em seis regiões diferentes.





Fonte: própria autora.

A análise dos resultados da microscopia KERR indicam que aparentemente a resposta magnética diferente observada na primeira análise pode ser decorrente da contribuição da grafitação. Entretanto, são necessárias análises complementares para confirmar este comportamento.

5.2. Amostra AM2

5.2.1. Análise química

Realizada análise química na amostra AM2 de forma a verificar se a composição química especificada pela norma de projeto do material correspondia com a da amostra. Os resultados encontrados são sumarizados na Tabela 5-2 bem como a composição química normativa para o ASTM A106 Gr C (material de projeto).

Tabela 5-2 - Composição química das amostras AM2A e AM2B e a de referência do material de projeto.

Elementos	Segmento a montante	Segmento a jusante	ASTM A106 Gr C
	AM2A	AM2B	
C	0,174	0,176	0,35 max
Si	0,220	0,234	0,10 min
Mn	0,453	0,403	0,29 a 1,06
P	0,017	0,012	0,035 max
S	0,0095	0,0084	0,035 max
Ni	0,032	0,027	0,40 max
Cr	0,044	0,029	0,40 max
Cu	0,026	0,047	0,40 max
V	0,0016	0,001	0,08 max
Al	0,0093	0,017	---
Mo	<0,002	0,0041	---

Fonte: própria autora.

A análise foi realizada no segmento de tubo a montante (amostra AM2A) e a jusante (AM2B) do niple e todos os elementos químicos especificados pela norma ASTM do material estavam dentro dos limites estabelecidos. Além dos elementos esperados foram encontrados, nas duas amostras, pequenas concentrações de alumínio e molibdênio.

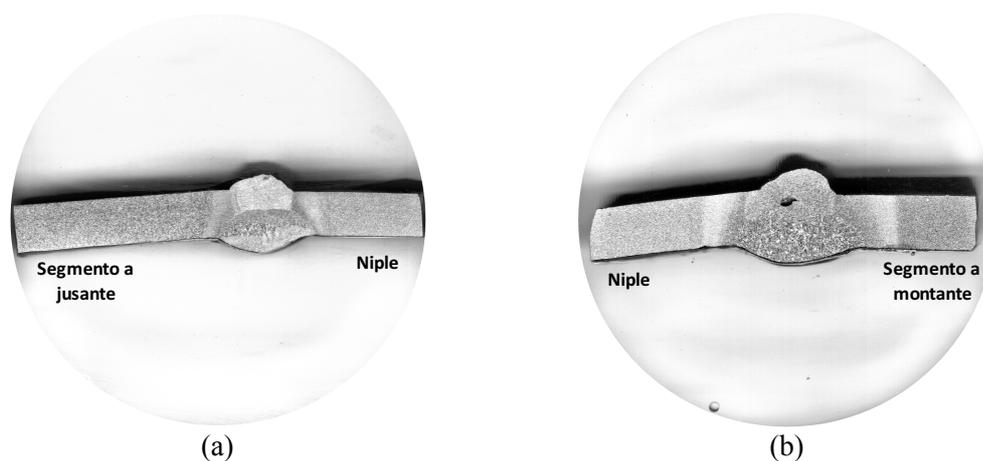
No que tange o comportamento frente a grafitação a amostra contém traços de alumínio e o teor de silício está dentro do especificado normativamente. Conforme já tratado anteriormente, a esses dois elementos é atribuído um favorecimento da ocorrência de

grafitização. Já os teores de cromo e molibdênio encontrados são abaixo dos especificados para promover uma resistência a transformação da cementita em grafita.

5.2.2. Exame metalográfico

O exame metalográfico foi realizado em diferentes fragmentos da amostra AM2, de forma a avaliar as três macrorregiões existentes: o segmento a montante, o niple e o segmento a jusante. A macrografia foi realizada em dois fragmentos, AM2C e AM2D, conforme apresentado na Figura 5-39.

Figura 5-39 – Macrografia das amostras (a) AM2C que revela a junta soldada entre o segmento a jusante e o niple e (b) AM2D que revela a junta soldada entre o niple e o segmento a montante, verificada porosidade na solda. Seção longitudinal. Polimento mecânico. Ataque químico por imersão em Nital 5%.



Fonte: própria autora.

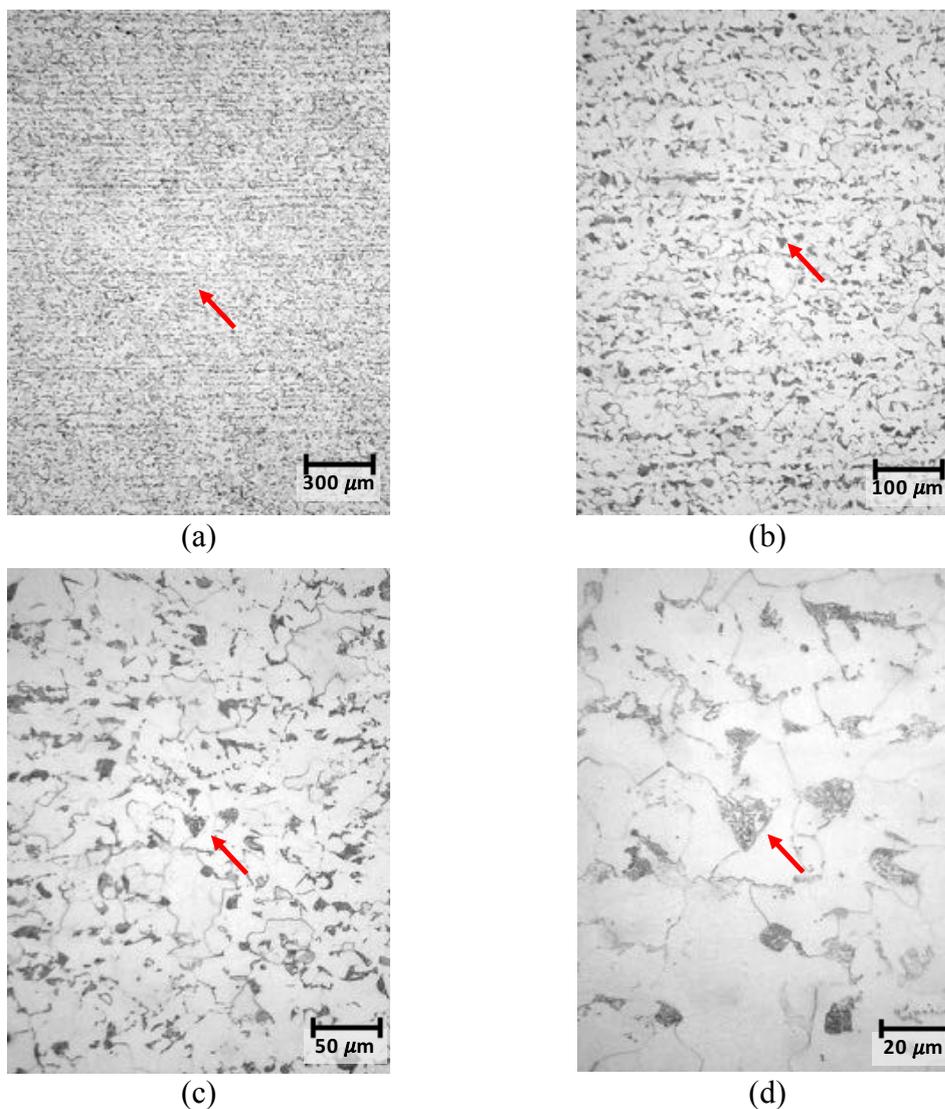
Nas duas amostras analisadas via macrografia foi possível verificar o cordão de solda e a zona termicamente afetada, sendo que a amostra AM2D apresenta uma porosidade no cordão (Figura 5-39b). Além desse registro, não existem outros itens que merecessem destaque.

A análise micrográfica também foi conduzida de forma a verificar as alterações metalúrgicas sofridas pela amostra em decorrência da exposição a altas temperaturas. Os resultados apresentados a seguir são da amostra AM2C que corresponde a parte do segmento de tubo a jusante, o niple e a junta soldada que une esses dois componentes.

A microestrutura da amostra AM2C é constituída por grãos de ferrita e grãos formados

por ferrita e cementita. Na região do tubo foi encontrada uma microestrutura no centro de parede característica de aço baixo carbono envelhecido, conforme apresentado na Figura 5-40, porém não foram verificados nódulos de grafita. Nos aumentos menores (Figura 5-40a e b) é possível verificar as bandas resultantes do alinhamento dos grãos formados durante o processo de conformação.

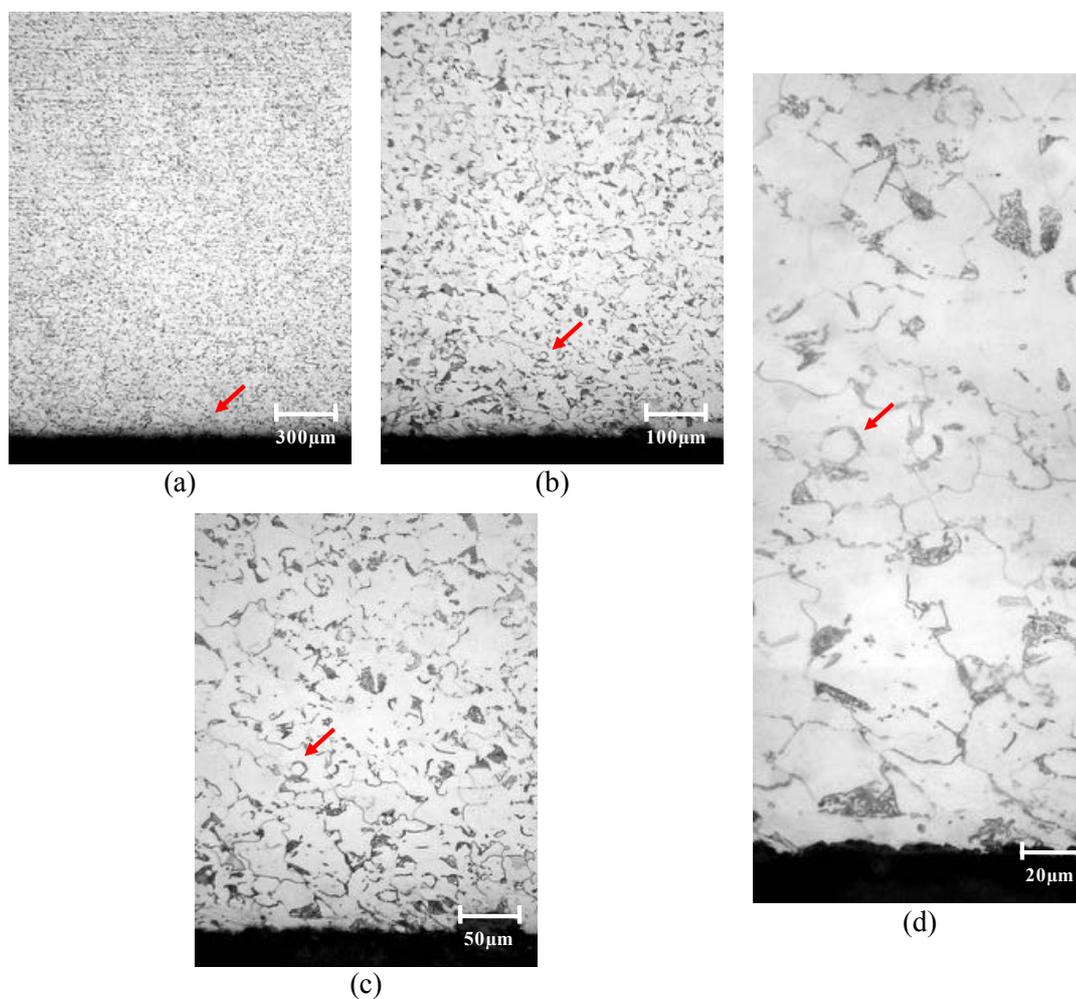
Figura 5-40 – Amostra AM2C: segmento a jusante. Microestrutura do centro de parede constituída por grãos de ferrita e grãos contendo ferrita e cementita. Verificada esferoidização de carbonetos característica de microestrutura envelhecida, não foram detectados nódulos de grafita. Nos aumentos menores (a e b) distinguem-se bandas resultantes do alinhamento dos grãos formadas durante o processo de conformação. Seção longitudinal. Polimento mecânico. Ataque químico por imersão de Nital 2%.



Fonte: própria autora.

A superfície externa da amostra AM2C apresenta comportamento frente a grafitação, de forma geral, similar ao observado no centro de parede. Os grãos de ferrita e de perlita decomposta seguem uma distribuição uniforme com o desaparecimento do arranjo de bandas. A Figura 5-41 apresenta fotomicrografias da superfície externa em diferentes aumentos.

Figura 5-41 – Amostra AM2C: segmento a jusante. Microestrutura da superfície externa. Verificadas as mesmas características gerais referidas na Figura 5-40. (a) e (b) Na região externa da parede os grãos de ferrita e de perlita decomposta seguem distribuição uniforme, com o desaparecimento do arranjo em bandas. C e D: A superfície externa encontra-se isenta de discontinuidades resultantes de corrosão localizada. Seção longitudinal. Polimento mecânico. Ataque químico por imersão em Nital 2%.

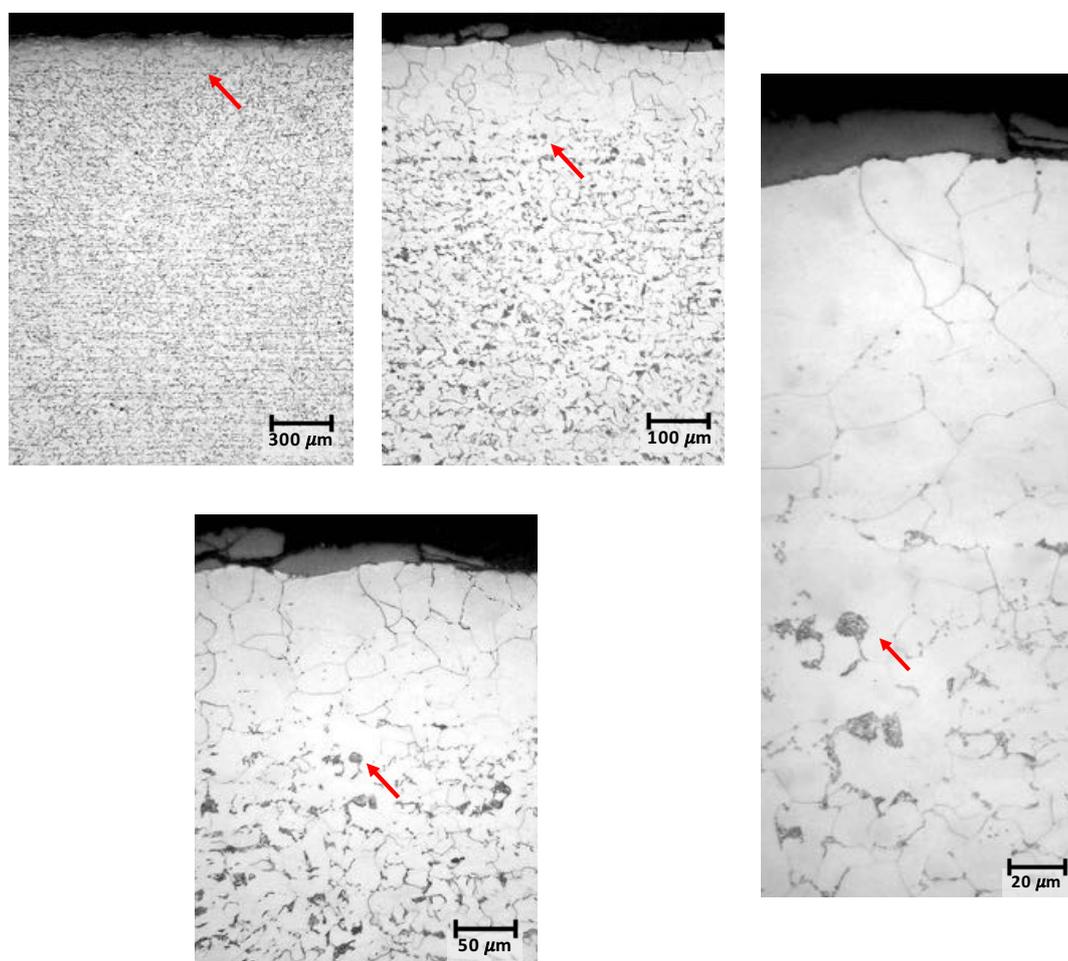


Fonte: própria autora.

A superfície interna da amostra AM2C apresenta camada descarbonetada de

aproximadamente 0,1 mm de espessura. Além disso, foi verificada camada de óxido aderente. A microestrutura próxima da superfície interna também é constituída por grãos de ferrita e de perlita decomposta, típica de aço baixo carbono envelhecido. Não foram verificados nódulos de grafita. A Figura 5-42 apresenta a microestrutura na superfície interna do segmento a jusante.

Figura 5-42 - Amostra AM2C: segmento a jusante. Microestrutura da superfície interna. Mesmas características de microestrutura descritas na Figura 5-40. Verificada na amostra camada decarbonetada de aproximadamente 0,1 mm de espessura e camada de óxido aderente. Seção longitudinal. Polimento mecânico. Ataque químico por imersão em Nital 2%.

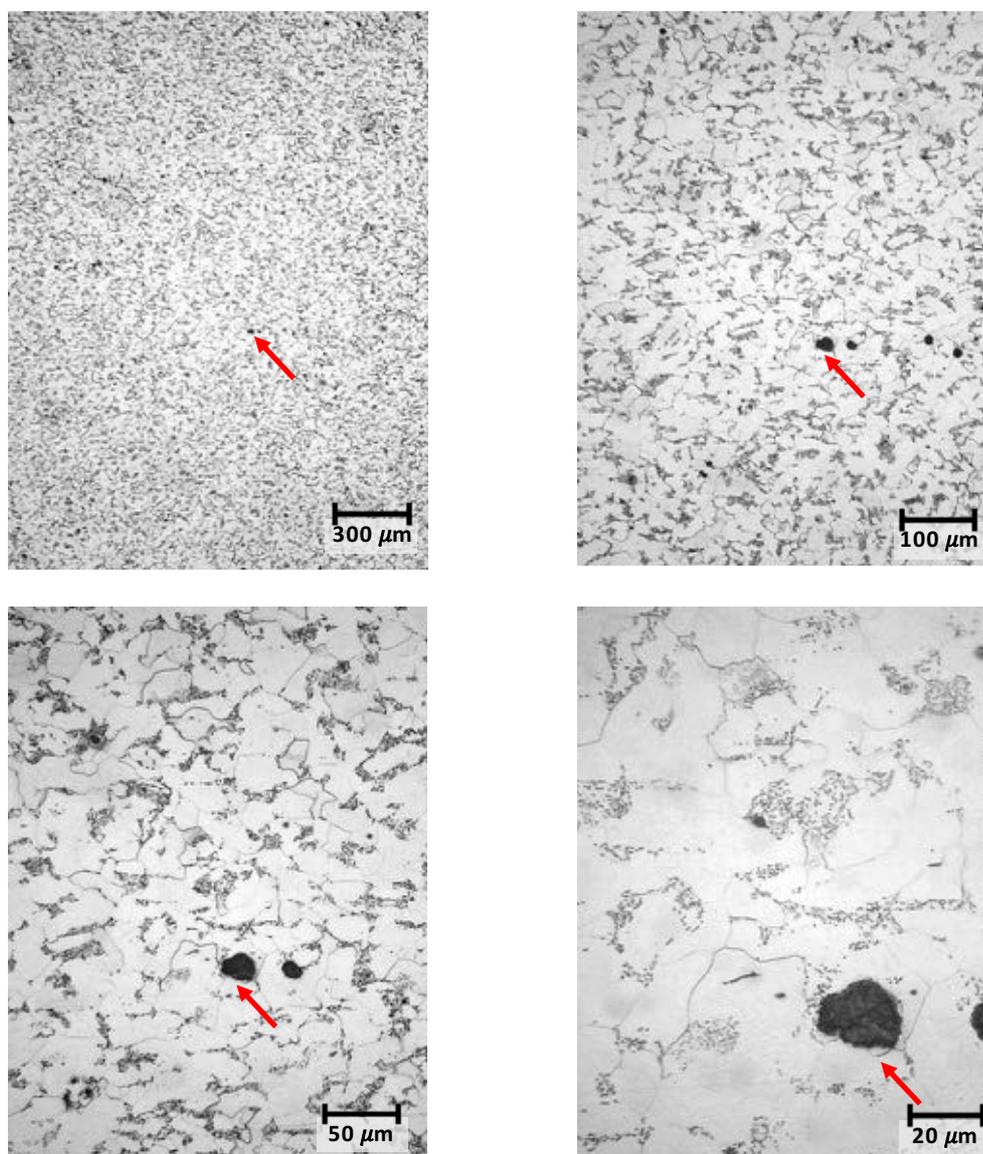


Fonte: própria autora.

A microestrutura do segmento a montante (amostra AM2D) também foi avaliada nas três regiões: centro de parede, superfície externa e superfície interna. A Figura 5-43 apresenta

as fotomicrografias do centro de parede da amostra. Essa região apresenta coalescimento de cementita que é característico de microestrutura de aço carbono envelhecido a alta temperatura. Além disso, foi identificada a formação de nódulos de grafita.

Figura 5-43 – Amostra AM2D: segmento a montante, centro de parede. Verificado coalescimento de cementita que caracteriza uma microestrutura típica de aço envelhecido a alta temperatura. Além disso, foram verificados nódulos de grafita. Seção longitudinal. Polimento mecânico. Ataque químico por imersão em Nital 2%.

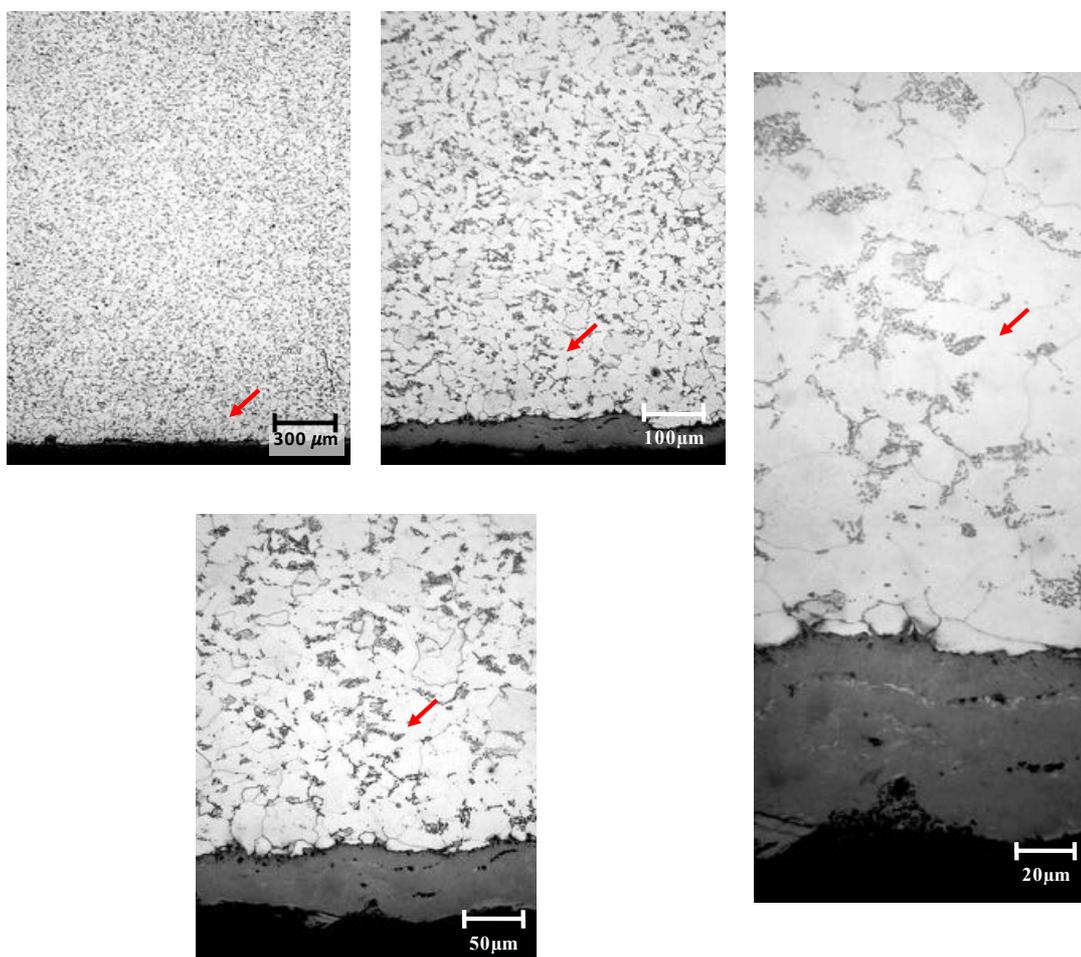


Fonte: própria autora.

A superfície externa do segmento a montante da amostra AM2D também apresenta coalescimento dos carbonetos que previamente constituíam a perlita na forma de lamelas.

A região apresenta camada de óxido, de caráter aderente, com aproximadamente 50 μm de espessura.

Figura 5-44 – Amostra AM2D: segmento a montante. Microestrutura da superfície externa apresenta envelhecida, verificado coalescimento dos carbonetos que previamente constituíam a perlita. Verificada camada aderente de óxido de aproximadamente 50 μm de espessura. Seção longitudinal. Polimento mecânico. Ataque químico por imersão em Nital 2%.

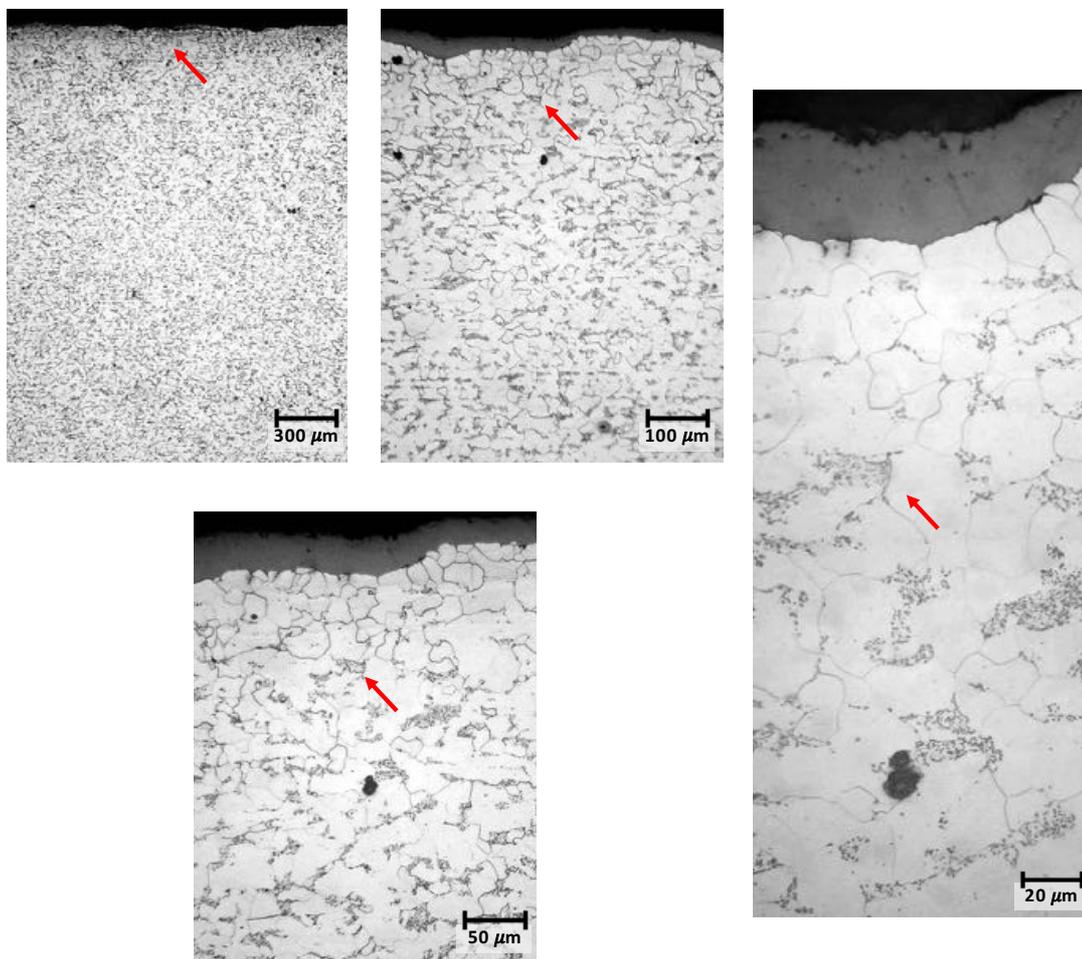


Fonte: própria autora.

A superfície interna da amostra AM2D apresenta características microestruturais próximas das verificadas nas regiões anteriores. A cementita está coalescida e foram verificados nódulos de grafita. Além disso, é observada camada de óxido aderente conforme apresentado na Figura 5-45.

Figura 5-45 – Amostra AM2D: segmento a montante. A microestrutura da superfície

interna apresenta cementita coalescida característica de envelhecimento a alta temperatura. Verificada camada de óxido aderente de espessura estimada em 40 μm . Seção longitudinal. Polimento mecânico. Ataque químico por imersão em Nital 2%.



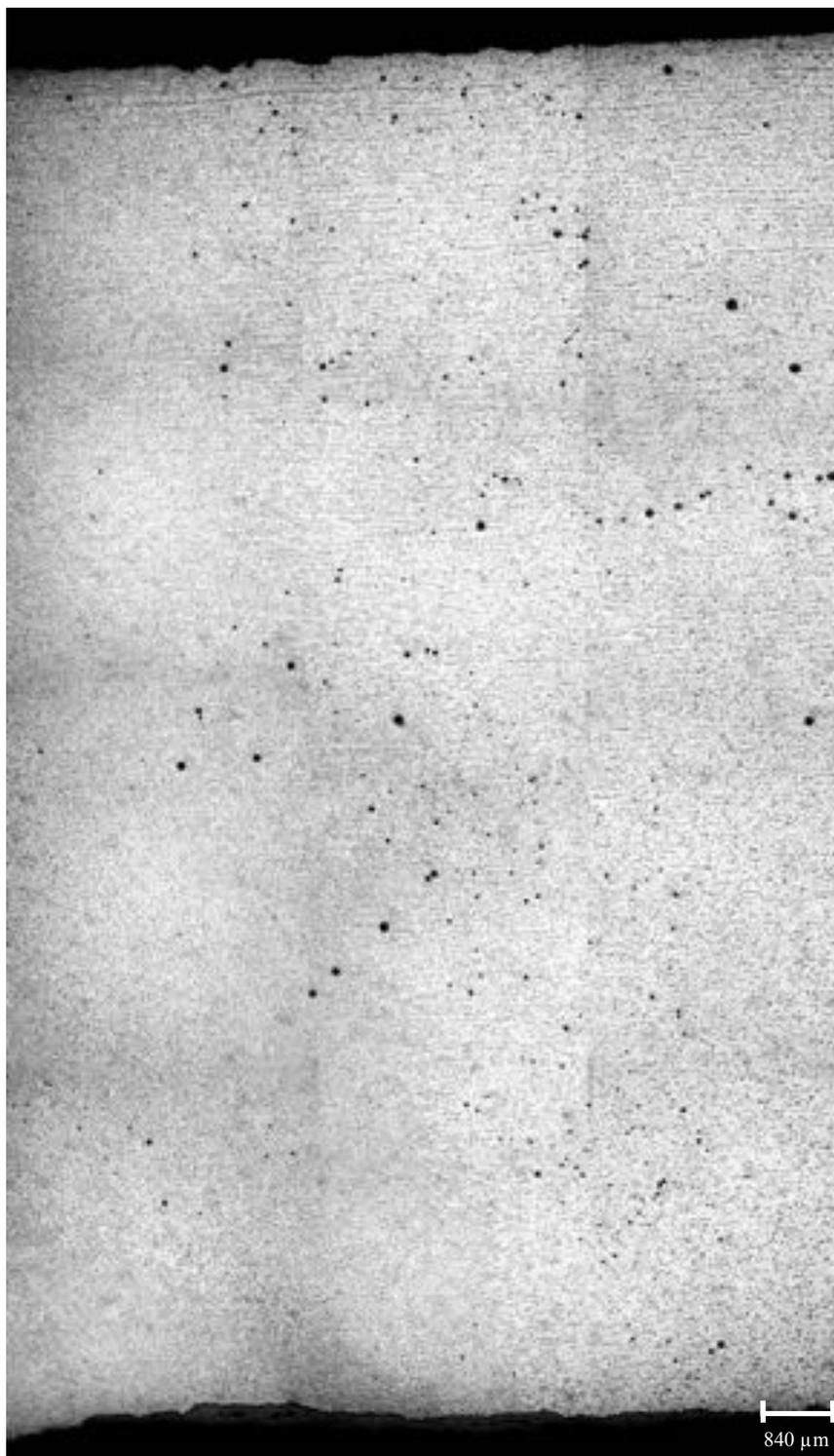
Fonte: própria autora.

Além dos segmentos a jusante e a montante das amostras AM2C e AM2D, o lado do *niple* também foi analisado microestruturalmente. O intuito foi verificar se as duas regiões apesar de pertencerem a um mesmo componente apresentavam comportamentos diferentes quando expostas a alta temperatura.

A visão geral da região do *niple* na amostra AM2C é apresentada na Figura 5-46. Vários agrupamentos de grafita são observados e estes aparentam seguir o alinhamento dos grãos formado durante o processo de fabricação. Além disso, os nódulos apresentam tamanhos diversos.

Figura 5-46 - Amostra AM2C: *niple*. Visão geral da microestrutura do *niple*. Verificados

vários agrupamentos de grafita que parecem seguir o alinhamento dos grãos formado durante o processo de fabricação. Seção longitudinal. Polimento mecânico. Ataque químico por imersão em Nital 2%.

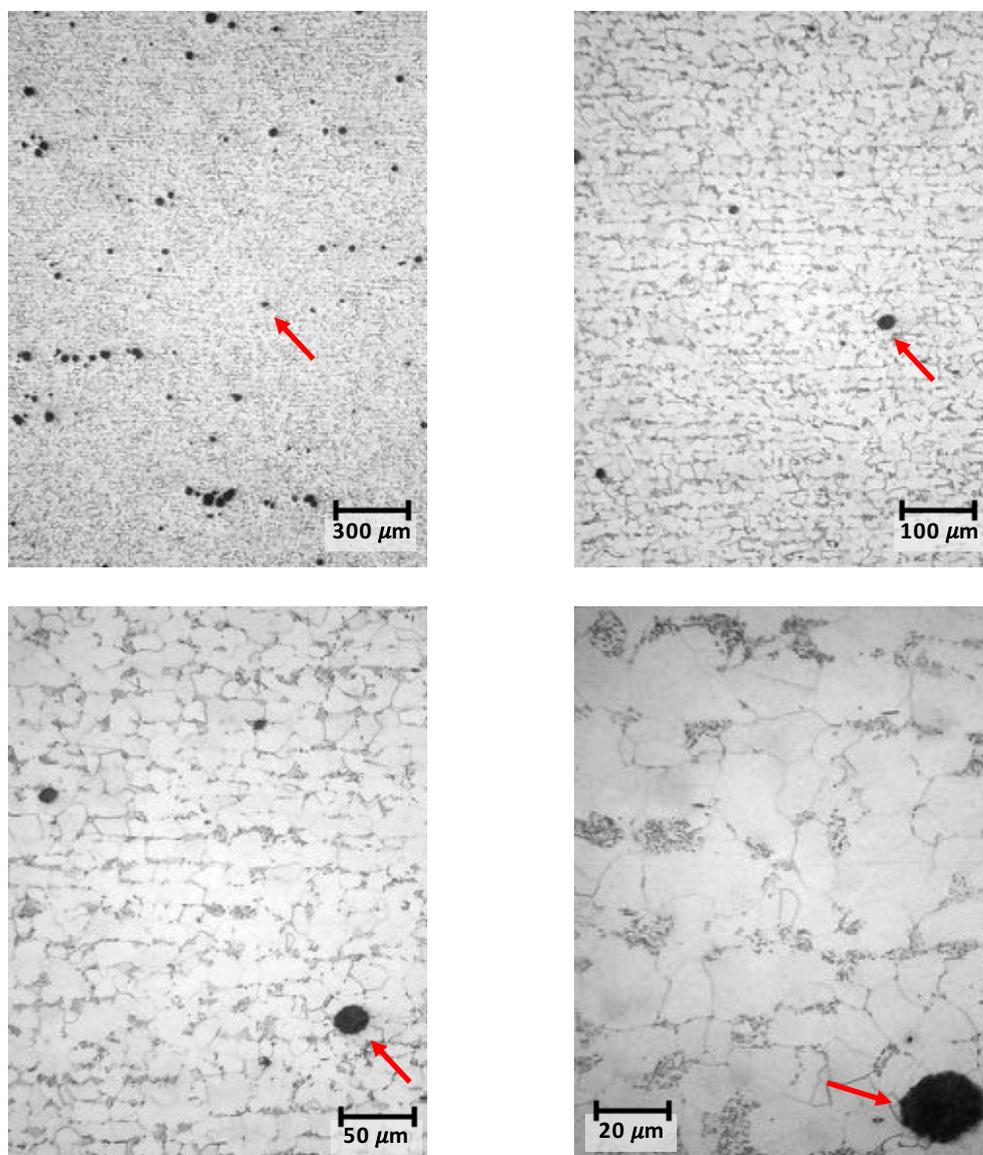


Fonte: própria autora.

As fotomicrografias de centro de parede do *niple* próximo da extremidade a jusante revela microestrutura típica de aço carbono envelhecido por exposição à temperatura elevada conforme observado na Figura 5-47 e Figura 5-48. Em baixos aumentos, os aglomerados de grafita aparentam estar alinhados na mesma direção do alinhamento dos grãos.

Figura 5-47 – Amostra AM2C: *niple*, extremidade a jusante. Microestrutura do centro de parede é típica de aço carbono envelhecido por exposição à temperatura elevada.

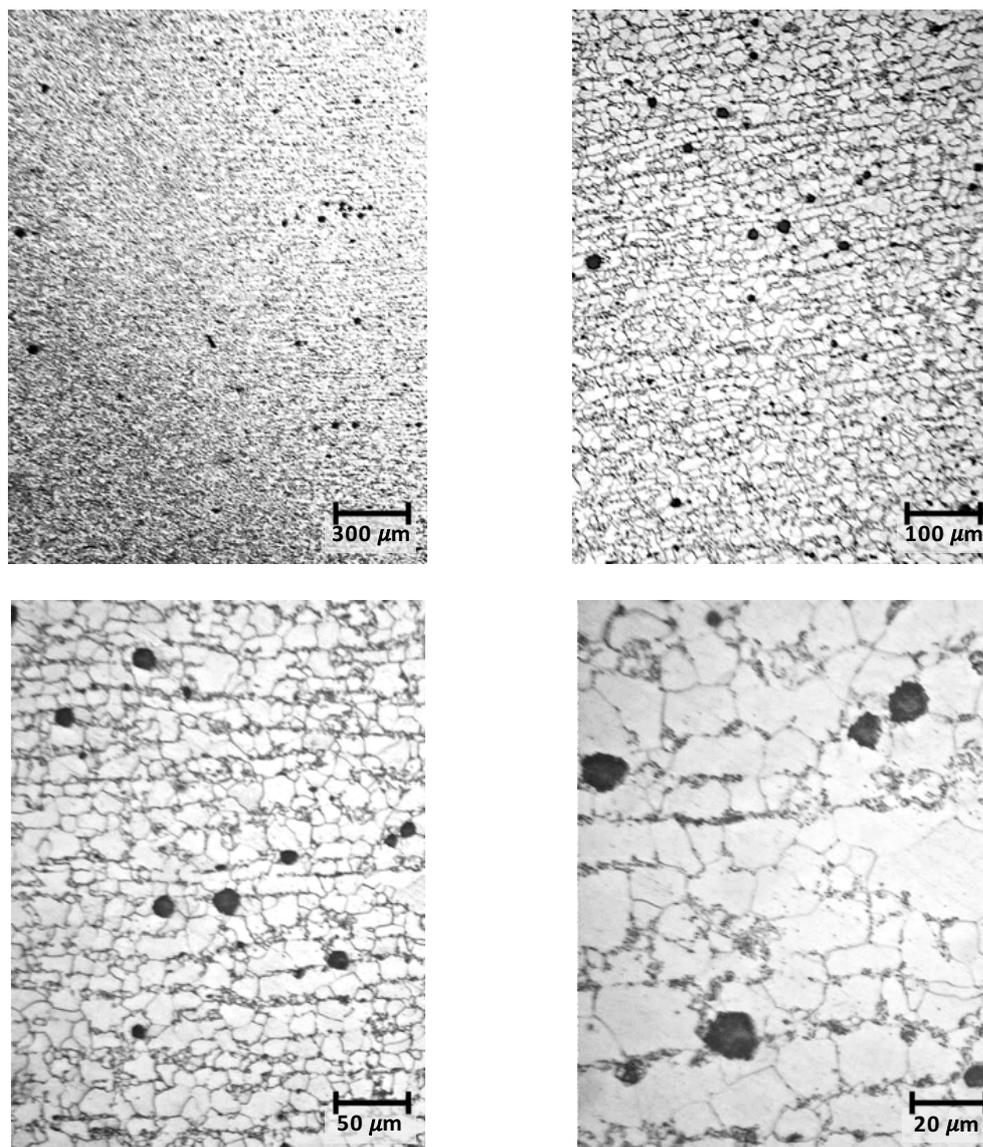
Observada quantidade relevante de nódulos de grafita que a princípio parecem seguir o alinhamento dos grãos gerado no processo de conformação. Seção longitudinal. Polimento mecânico. Ataque químico por imersão em Nital 2%.



Fonte: própria autora.

Figura 5-48 - Amostra AM2C: *niple*, extremidade a jusante. Microestrutura do centro de parede é típica de aço carbono envelhecido por exposição à temperatura elevada. Nódulos de grafita parecem seguir o mesmo alinhamento dos grãos, alinhamento este causado pelo processo de conformação durante a fabricação. Seção longitudinal. Polimento mecânico.

Ataque químico por imersão em Nital 2%.

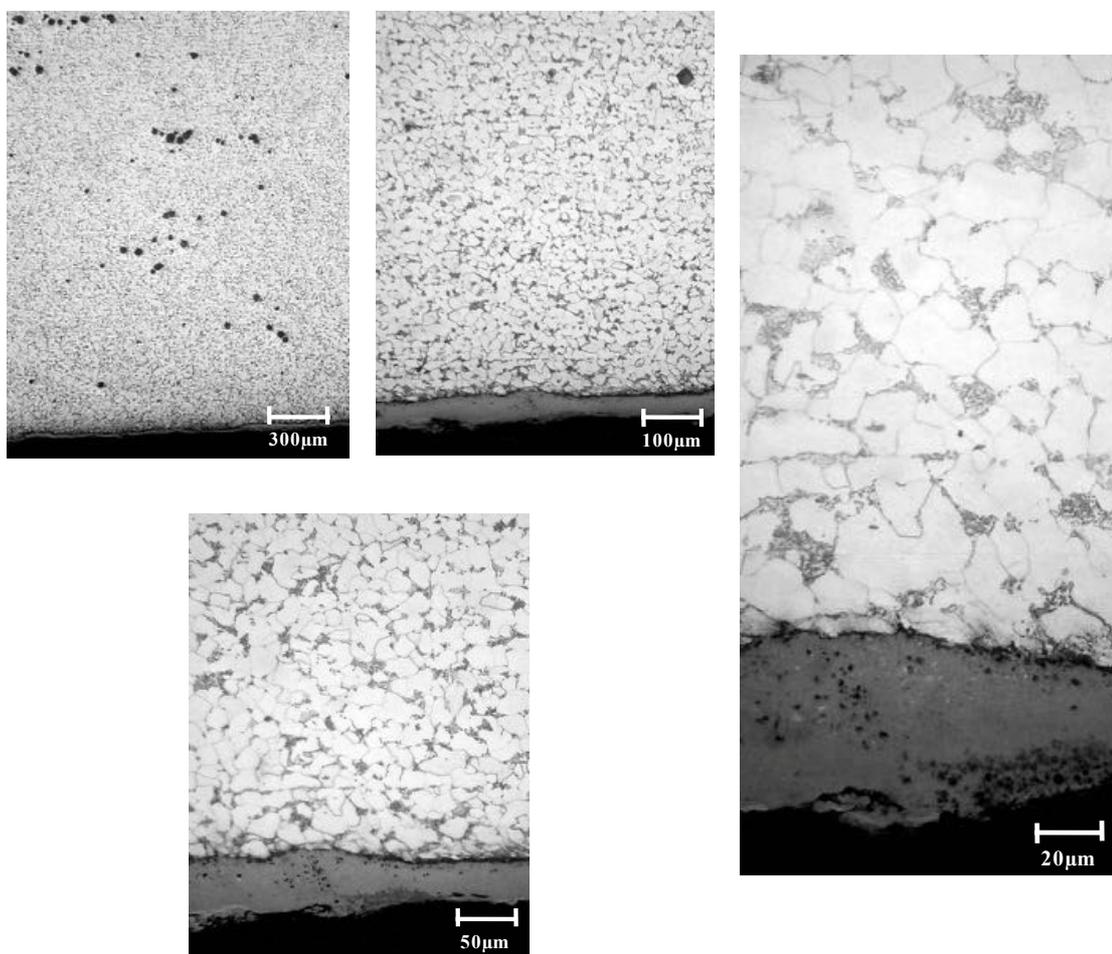


Fonte: própria autora.

A observação das micrografias em maiores aumentos revela uma microestrutura constituída de ferrita e cementita coalescida. Além disso, alguns nódulos de grafita estão localizados próximos de grãos originalmente perlíticos, ou seja, ao redor dos nódulos de grafita ainda permanecem cementitas.

A análise da amostra AM2C na região do *niple* da extremidade a jusante também revela uma microestrutura com estado de envelhecimento avançado formada pela matriz ferrítica e por grãos originalmente perlíticos. É observada a presença de nódulos de grafita na região e camada aderente de óxido. Na Figura 5-49 são apresentadas as micrografias realizadas na região.

Figura 5-49 - Amostra AM2C: *niple*, extremidade a jusante. Microestrutura da superfície externa é típica de aço carbono envelhecido por exposição à temperatura elevada. Observados nódulos de grafita e camada aderente de óxido de aproximadamente 50 μm de espessura. Seção longitudinal. Polimento mecânico. Ataque químico por imersão em Nital 2%.

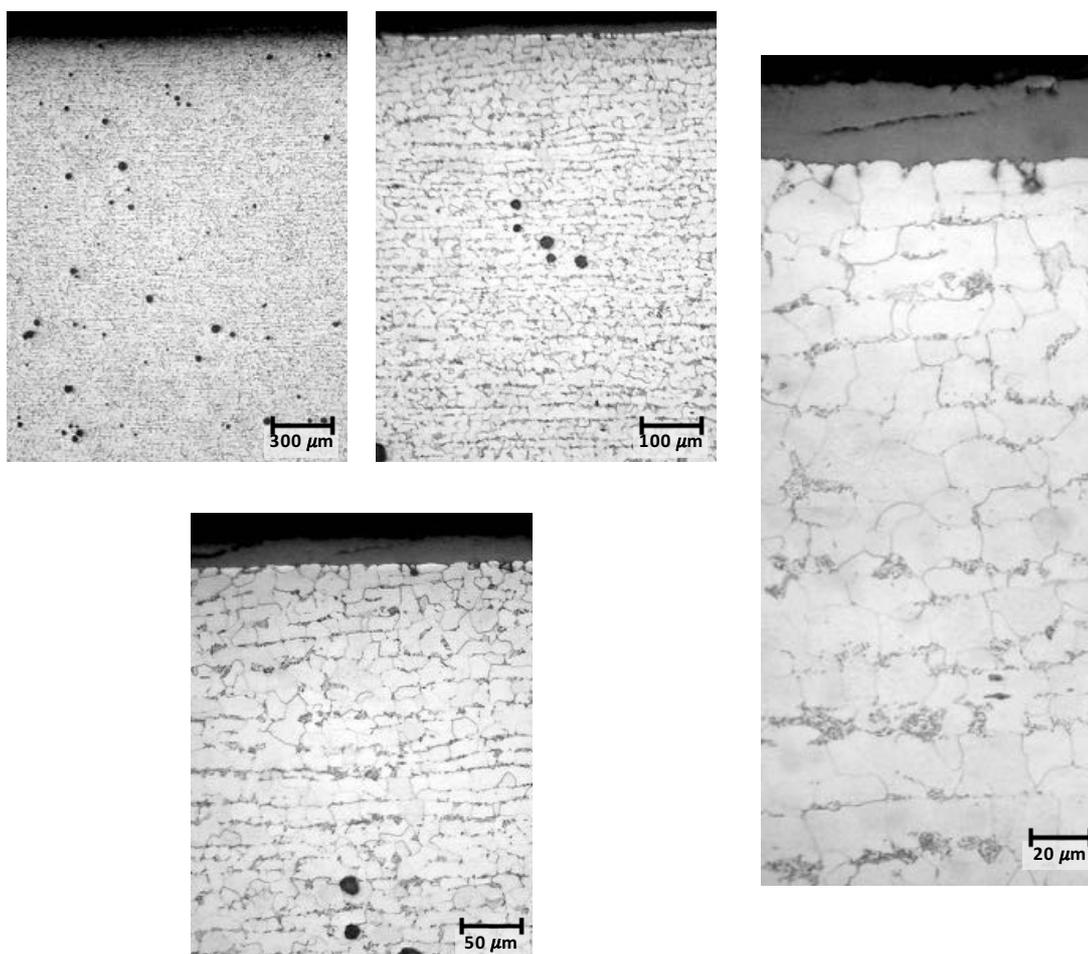


Fonte: própria autora.

Ainda na amostra AM2D foi avaliada a superfície interna na região do *niple*. As características microestruturais típicas de aço carbono envelhecido observadas nas amostras anteriores estão presentes também nessa amostra. Algumas regiões aparentam

ter uma menor concentração de cementita e, além disso, é observada camada de óxido aderente com características típicas de magnetita. A Figura 5-50 apresenta as fotomicrografias obtidas na análise da região.

Figura 5-50 - Amostra AM2C: *niple*, extremidade a jusante. Microestrutura da superfície interna é típica de aço carbono envelhecido por exposição à temperatura elevada, com presença de nódulos de grafita. Observado alinhamento dos grãos decorrente do processo de conformação na fabricação e camada aderente de óxido típica de magnetita.



Fonte: própria autora.

A região do *niple* da amostra AM2D mostra agrupamentos de grafita que aparentam estar alinhados na direção do alinhamento dos grãos, conforme observado na amostra AM2C. Em termos de número e tamanho de nódulos, AM2D apresenta menor quantidade e tamanho quando comparada à AM2C. A Figura 5-51 apresenta a visão geral da microestrutura no *niple* na amostra AM2D.

Figura 5-51 –Amostra AM2D: *niple*. Visão geral da microestrutura do niple próxima a zona termicamente afetada. Verificados agrupamentos de grafita que aparentam seguir o alinhamento gerado no processo de conformação na fabricação. Seção longitudinal. Polimento mecânico. Ataque químico por imersão em Nital 2%.

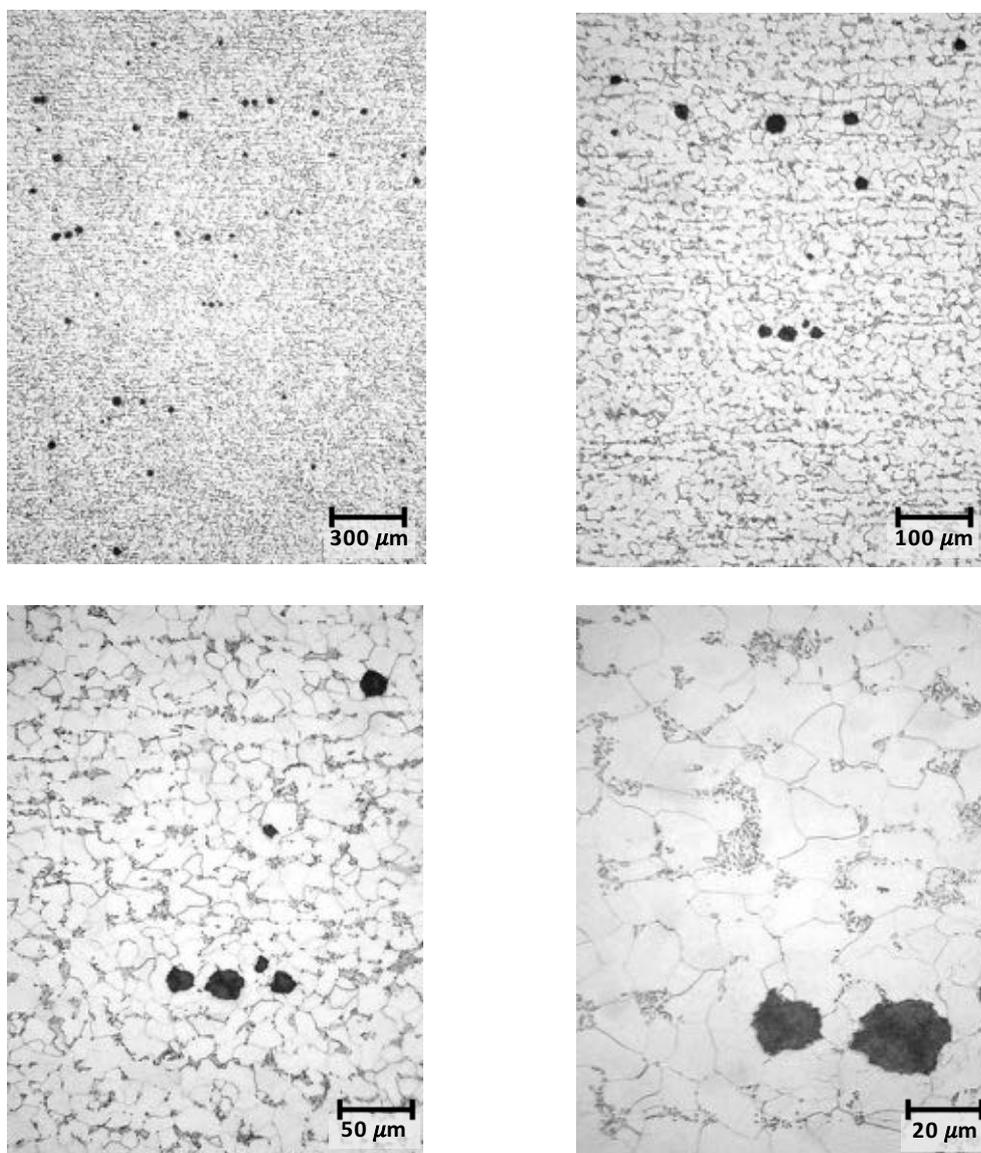


Fonte: própria autora.

A análise da região apresentada na Figura 5-51 em maiores aumentos permite a observação de mais detalhes da microestrutura. O centro de parede apresenta uma microestrutura formada por grãos ferríticos e grãos originalmente perlíticos. As grafitas aparentemente encontram-se alinhadas e apresentam um tamanho variável conforme apresentado na Figura 5-52.

Figura 5-52 –Amostra AM2D: *niple*, segmento a montante. Microestrutura do centro de parede é típica de aço carbono envelhecido por exposição à temperatura elevada. Nódulos de grafita parecem seguir o mesmo alinhamento dos grãos, alinhamento este causado pelo processo de conformação durante a fabricação. Seção longitudinal. Polimento mecânico.

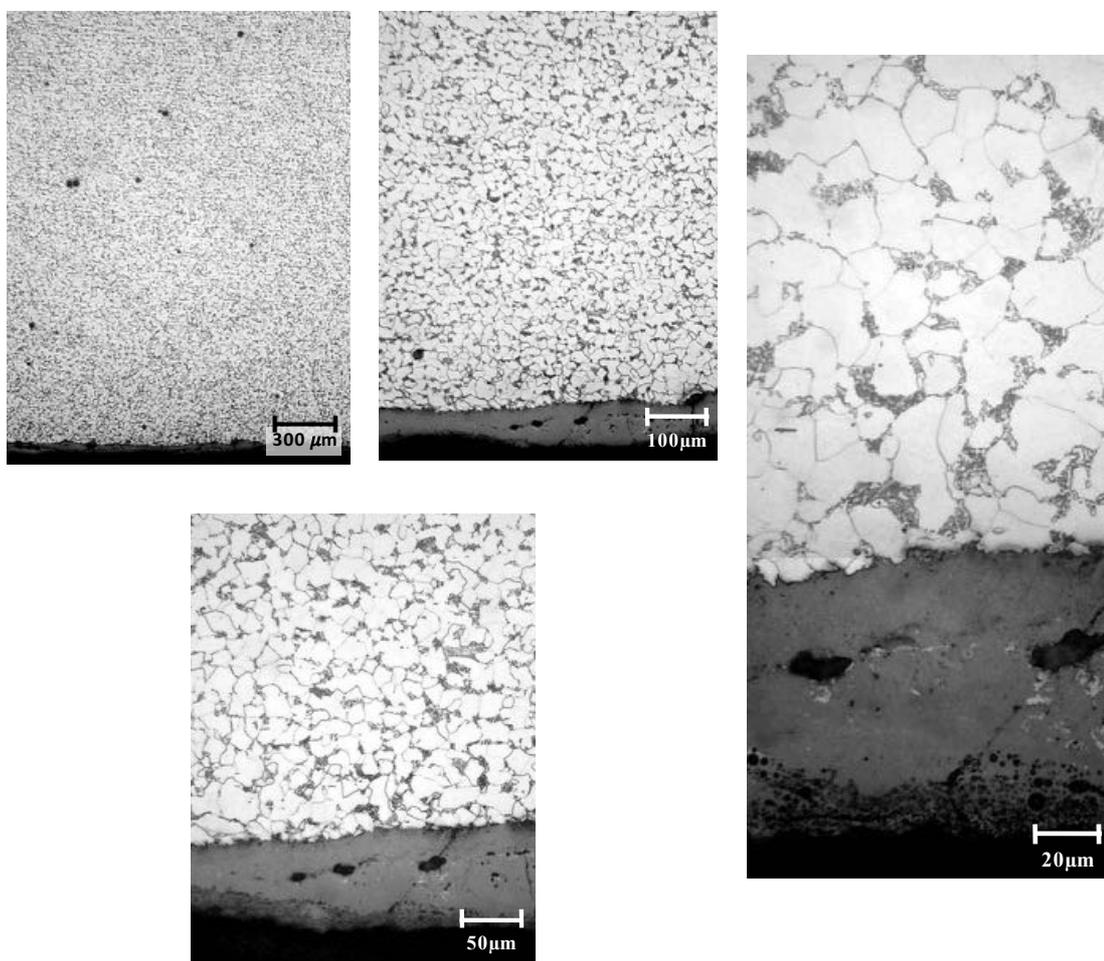
Ataque químico por imersão em Nital 2%.



Fonte: própria autora.

A superfície externa da amostra AM2D na região do *niple* mantém as características microestruturais típicas de um aço baixo carbono envelhecido a alta temperatura, sendo observados alguns nódulos de grafita. É observada camada de óxido de espessura considerável, aproximadamente, 80 μm . A Figura 5-53 apresenta as micrografias na região em diferentes aumentos.

Figura 5-53 - Amostra AM2D: *niple*, segmento a montante. Microestrutura da superfície externa típica de aço carbono envelhecido a alta temperatura, sendo verificados alguns nódulos de grafita. Camada de óxido de aproximadamente 80 μm . Seção longitudinal. Polimento mecânico. Ataque químico por imersão em Nital 2%.

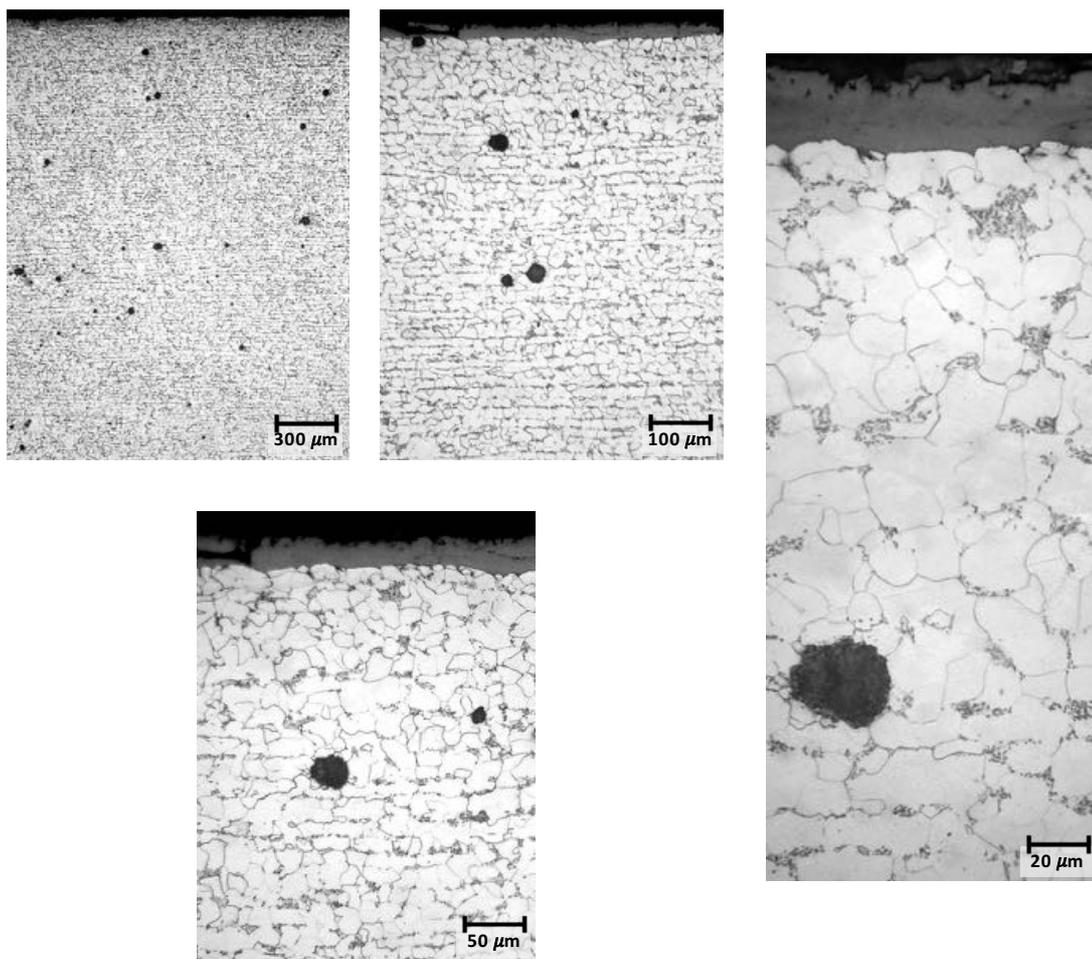


Fonte: própria autora.

Por fim, foi caracterizada a superfície interna da amostra AM2D que, assim como a superfície interna do segmento a jusante, apresenta camada de óxido típica de magnetita. A microestrutura também mantém as mesmas características de envelhecimento observadas nos demais segmentos da amostra. A caracterização microestrutural em

diferentes aumentos é apresentada na Figura 5-54.

Figura 5-54 - Amostra AM2D: *niple*, segmento a montante. Microestrutura da superfície interna típica de aço carbono envelhecido a alta temperatura, observados nódulos de grafita e camada de óxido de aproximadamente 20 μm . Seção longitudinal. Polimento mecânico. Ataque químico por imersão em Nital 2%.



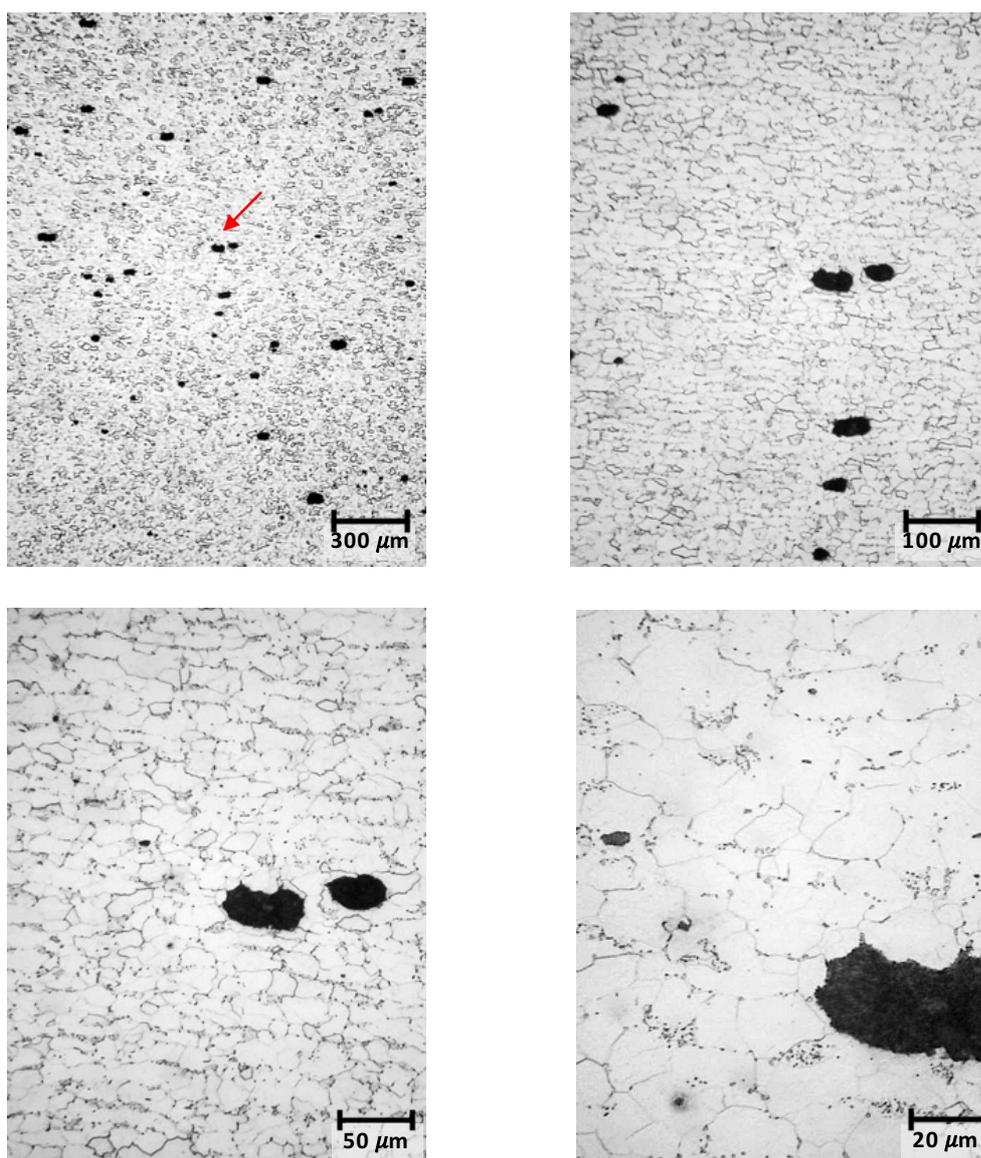
Fonte: própria autora.

A amostra AM2E foi retirada da região do *niple* próximo do local onde ocorreu a fratura do componente. A microestrutura geral encontra-se em estado de envelhecimento avançado.

A microestrutura do centro de parede apresenta-se muito envelhecida, sendo que praticamente não restam características dos grãos originalmente perlíticos. Além disso, a região apresenta nódulos de grafita com tamanho considerável, cerca de 50 μm , e em formato alongado. Nos aumentos realizados não há evidências que as grafitas sejam

formadas pela união entre dois ou mais nódulos. A Figura 5-55 apresenta a micrografias na região em diferentes aumentos.

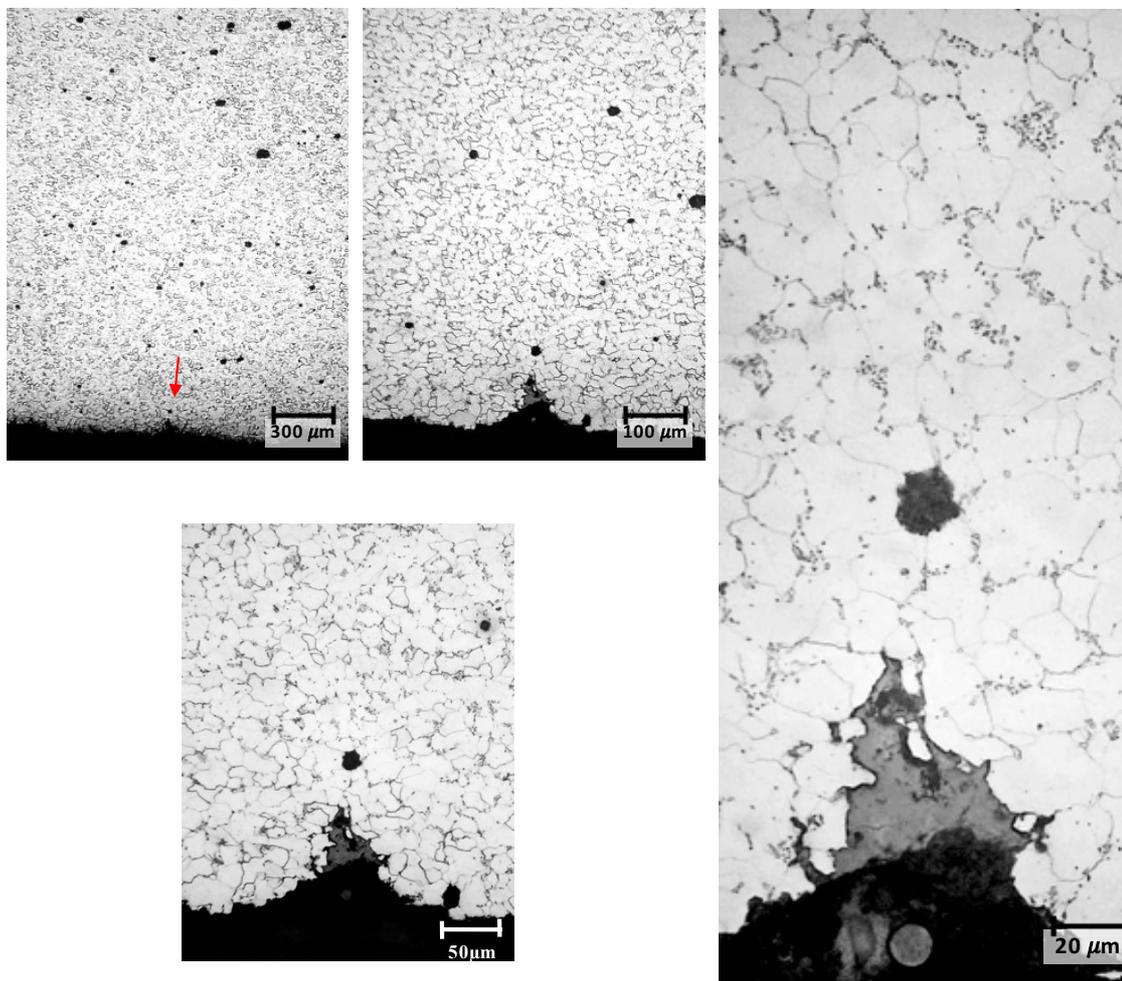
Figura 5-55 – Amostra AM2E: *niple*, próximo a região de fratura. Microestrutura de centro de parede da região apresenta estado de envelhecimento avançado e presença de nódulos de grafita. Seção transversal. Polimento mecânico. Ataque químico por imersão em Nital 2%.



Fonte: própria autora.

A superfície externa da amostra AM2E apresenta microestrutura muito próxima da observada no centro de parede. Além do estado de envelhecimento avançado é observada presença de óxido na região conforme apresentado na Figura 5-56.

Figura 5-56 - Amostra AM2E: *niple*, próximo a região de fratura. Microestrutura da superfície externa apresenta estado de envelhecimento avançado e presença de nódulos de grafita. Seção transversal. Polimento mecânico. Ataque químico por imersão em Nital 2%.

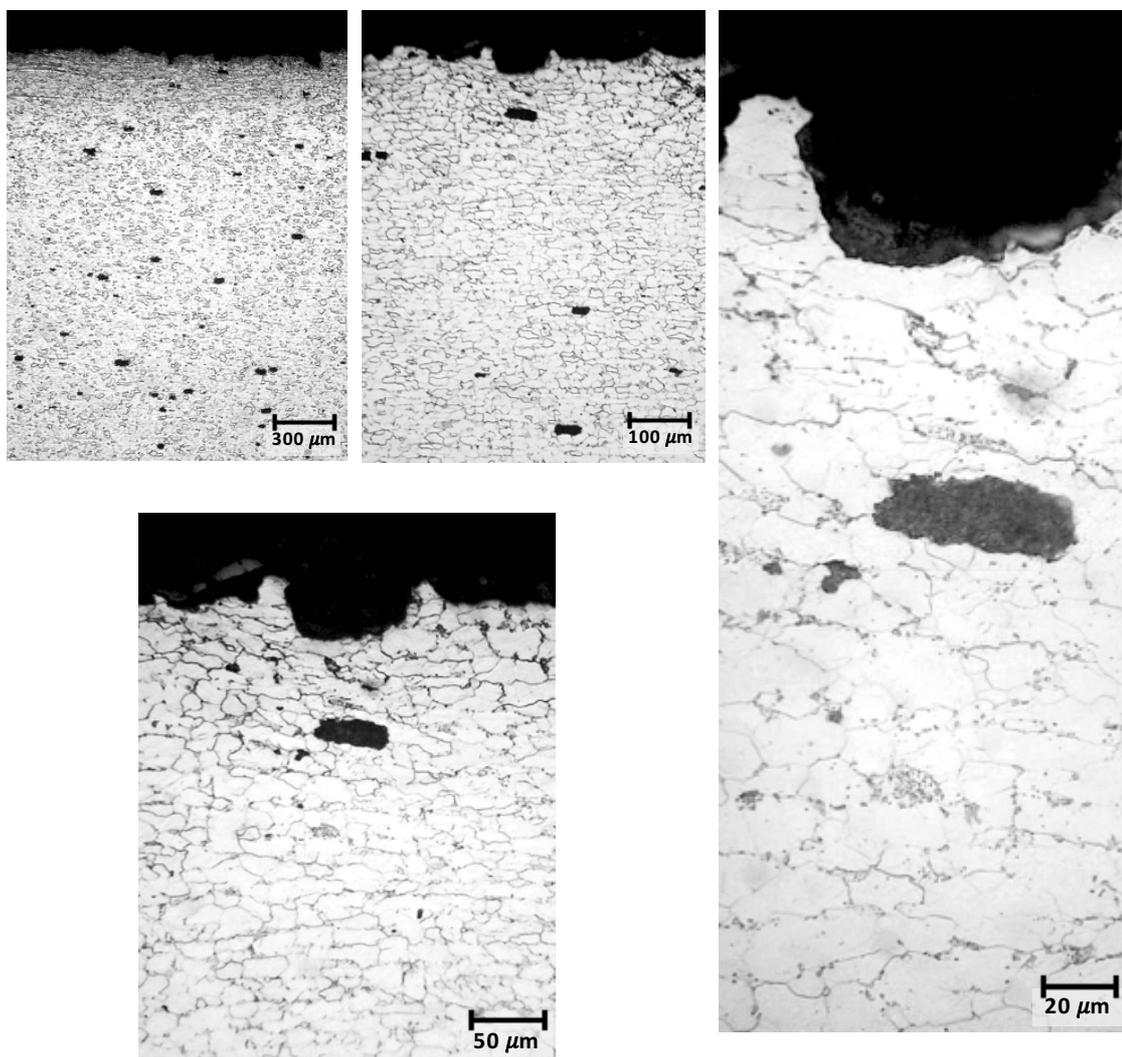


Fonte: própria autora.

A superfície interna apresenta, como as demais, uma microestrutura constituída por grãos ferríticos e carbonetos coalescidos onde originalmente eram os grãos perlíticos. A região apresenta pouca concentração de carbonetos e grande quantidade de nódulos de grafita. A superfície possui uma característica irregular muito provavelmente originada pela fratura ocorrida na região. A Figura 5-57 apresenta a microestrutura da superfície interna em diferentes aumentos.

Figura 5-57 - Amostra AM2E: *niple*, próximo a região de fratura. Microestrutura da superfície interna apresenta estado de envelhecimento avançado e presença de nódulos de

grafita. Seção transversal. Polimento mecânico. Ataque químico por imersão em Nital 2%.



Fonte: própria autora.

Conforme apresentado anteriormente a amostra AM2 possui diferentes agrupamentos de grafita na região do *niple*. Apesar de apresentarem a mesma especificação de material e serem submetidos às mesmas condições operacionais, *niple* e tubos apresentam comportamentos diferentes em relação ao envelhecimento a altas temperaturas.

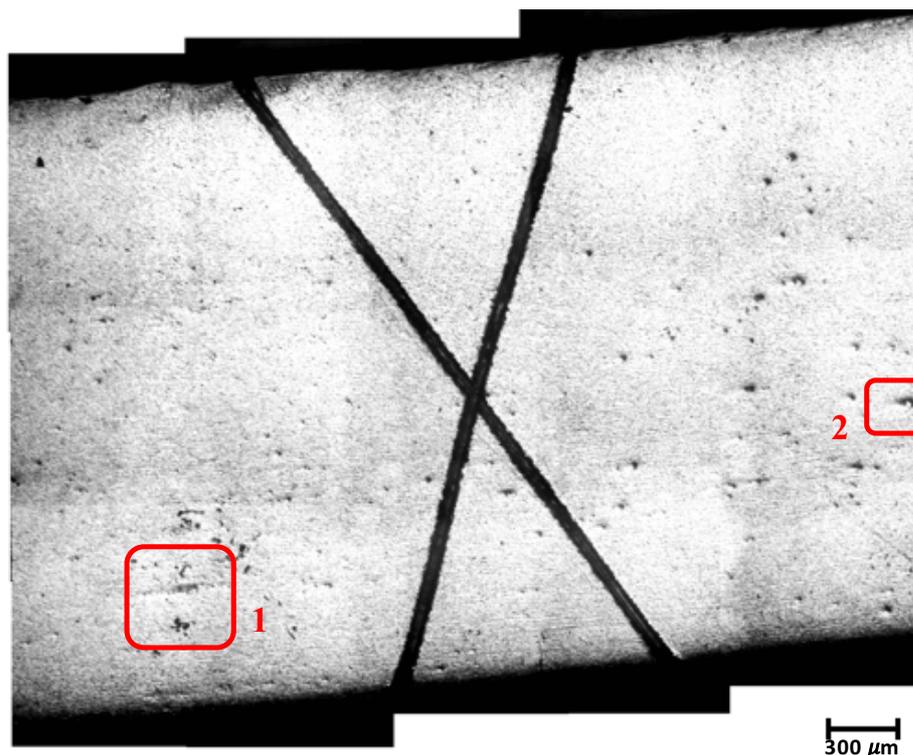
Todos os três componentes (tubo a jusante, a montante e *niple*) apresentaram uma microestrutura envelhecida formada por grãos ferríticos e partículas de cementita coalescidas. Entretanto, no tubo a jusante, não foram observadas grafitas, enquanto nos demais apresentavam nódulos distribuídos aleatoriamente ou em agrupamentos.

Os nódulos de grafita, sejam aglomerados sejam isolados, não estão alinhados à junta

soldada do material, mas sim, ao alinhamento dos grãos originado no processo de fabricação. De forma a entender um pouco melhor as características dos agrupamentos, uma porção da amostra AM2D na região do *niple* foi escolhida para ser avaliada com outras técnicas de caracterização.

Com o intuito de referenciar esses agrupamentos ao longo dos demais testes, foi realizado um “X” na amostra e cada agrupamento ocupou um dos lados do “X”. A Figura 5-58 mostra a região onde foi realizado o “X” e os agrupamentos destacados.

Figura 5-58 – Amostra AM2D: *niple* a montante. Verificados diferentes agrupamentos de grafita que nesse aumento menor que parecem seguir o alinhamento dos grãos conformados na fabricação. A região foi marcada com um “X” e destacados dois agrupamentos em lados opostos ao “X” para investigação com outras técnicas. Seção longitudinal. Polimento mecânico. Ataque químico por imersão em Nital 2%.

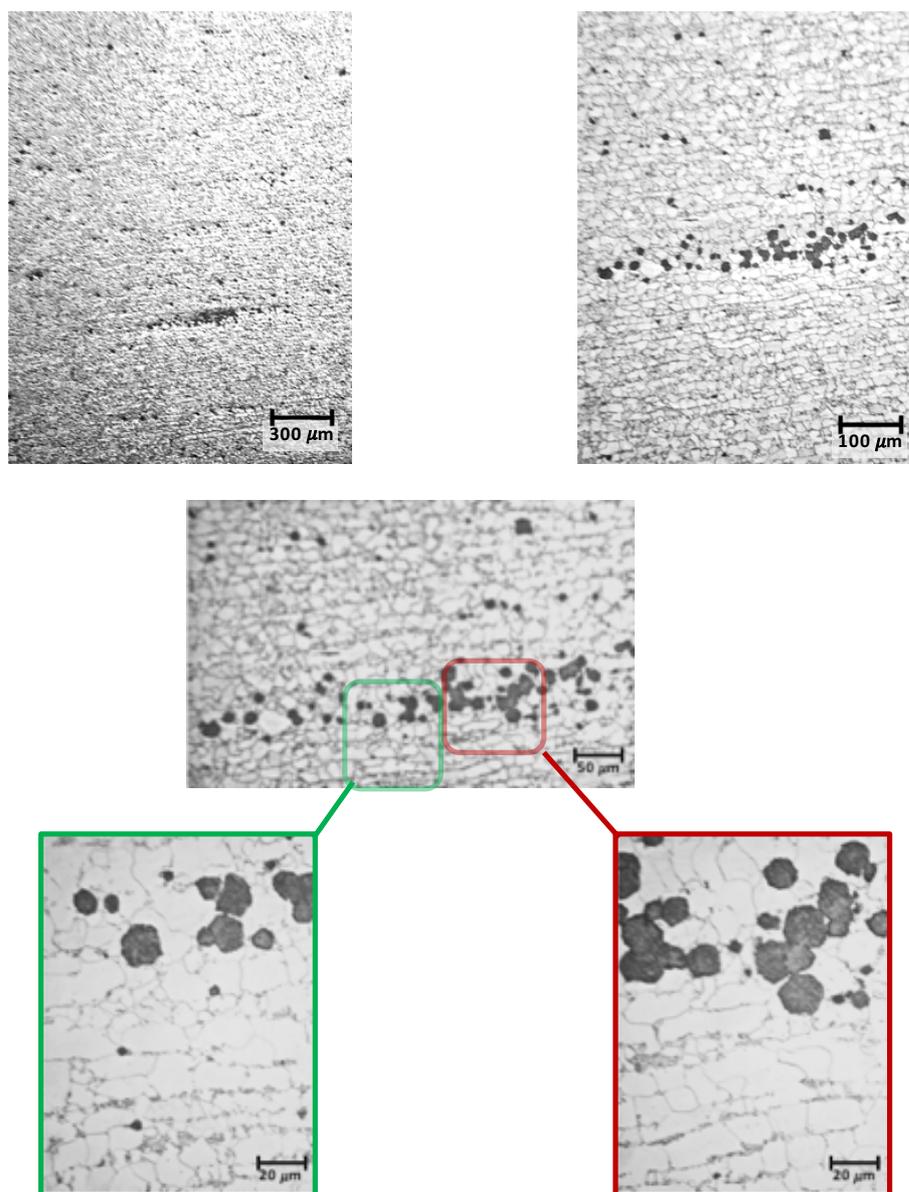


Fonte: própria autora.

À esquerda do “X” é observado um agrupamento de grafita que se destaca pelo tamanho, mesmo em baixos aumentos (região 1). Este também parece seguir o alinhamento dos grãos originado na fabricação e é formado por nódulos de grafita de diferentes tamanhos, sendo que alguns nódulos parecem se unir levando a formação de grafitas maiores. A

Figura 5-59 apresenta a região em diferentes aumentos, sendo que nos maiores são observadas cementitas próximas ao agrupamento de grafita.

Figura 5-59 – Amostra AM2D: *niple* a montante. Caracterização da microestrutura na região 1 da Figura 5-58. Verificada grande concentração de nódulos de grafita, o alinhamento destes nódulos parece seguir o alinhamento dos grãos resultante da conformação na fabricação. Seção longitudinal. Polimento mecânico. Ataque químico por imersão em Nital 2%.

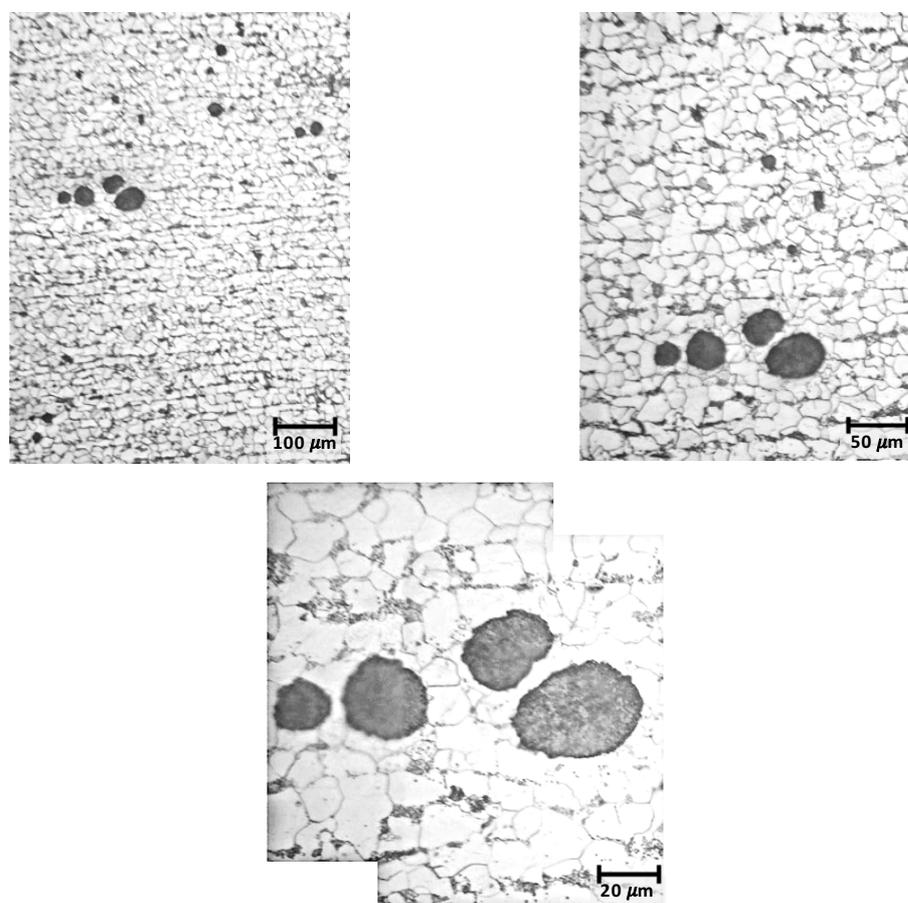


Fonte: própria autora.

A segunda região destacada da amostra AM2D é caracterizada por grafitas dispersas de forma aleatória e também pela formação de pequenos alinhamentos. É verificada uma

microestrutura típica de aço carbono envelhecido a alta temperatura. Assim como na região anterior, as grafitas parecem estar dispostas na direção do alinhamento dos grãos e cementitas coalescidas são verificadas muito próximas do nódulo de grafita. A Figura 5-60 mostra as micrografias da região 2 em diferentes aumentos.

Figura 5-60 – Amostra AM2D: *niple* segmento a montante. Caracterização da microestrutura da região 2 da Figura 5-58. Verificada microestrutura típica de aço carbono envelhecido à altas temperaturas com presença de nódulos de grafita. Seção longitudinal. Polimento mecânico. Ataque químico por imersão em Nital 2%.



Fonte: própria autora.

A amostra AM2 apresentou características similares às observadas na amostra AM1. Os materiais apresentam grafitas distribuídas aleatoriamente e também alinhadas. Um fato que chama a atenção é a presença de cementita próxima ao nódulo de grafita. Além disso, algumas partículas maiores aparentam ser formadas pela união de duas ou mais grafitas.

Outro ponto interessante é o comportamento divergente frente a grafitação de

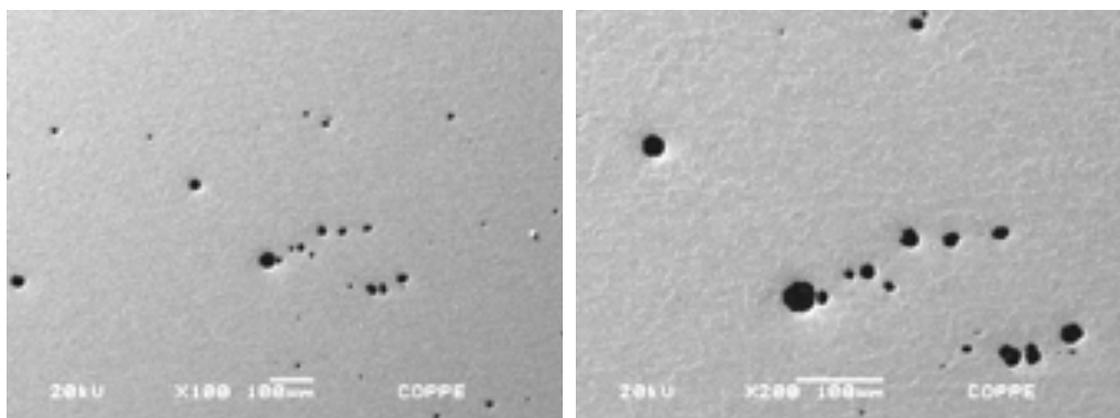
componentes que apresentam a mesma especificação de projeto e composição química similar. Apesar de submetidas às mesmas condições operacionais, algumas amostras apresentavam nódulos de grafita, enquanto que em outras, apesar de ser observado um estado de envelhecimento avançado, não são observadas grafitas.

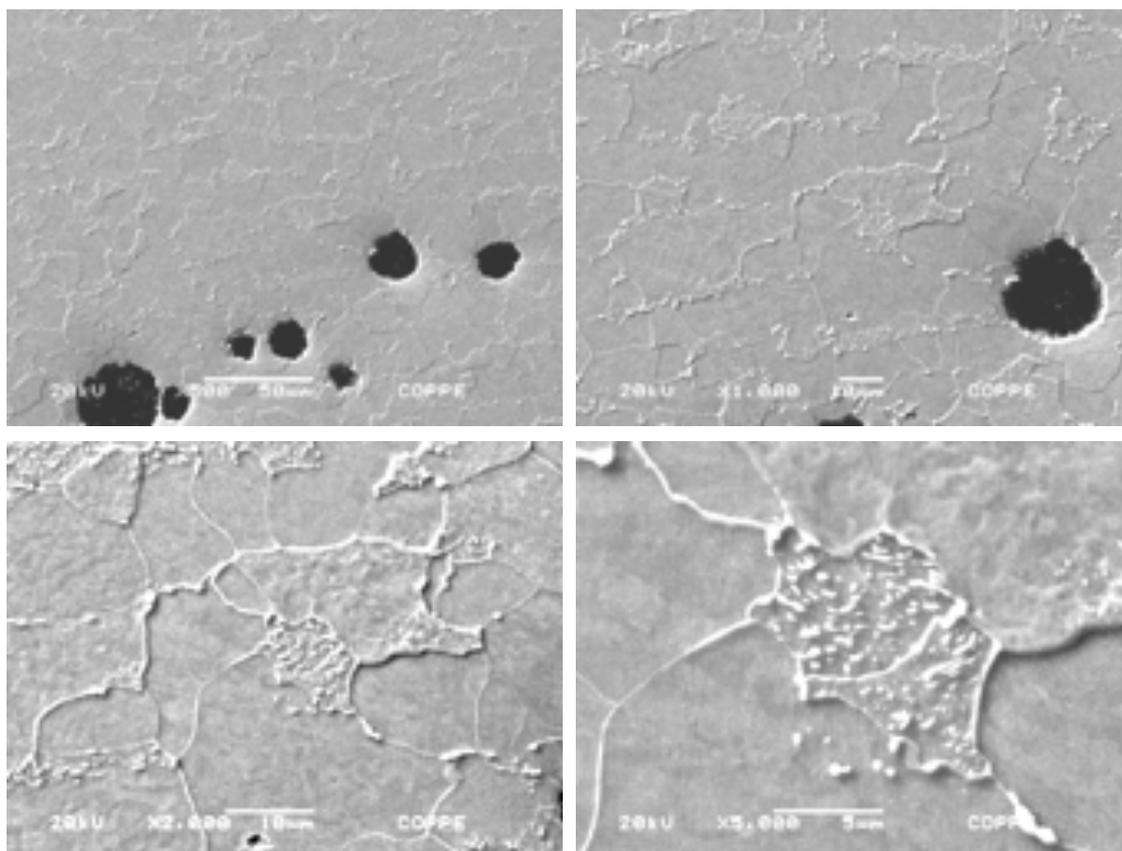
Ainda comparando a amostra AM1 e AM2, é observada uma diferença em relação ao alinhamento dos nódulos de grafita. Em AM1, os nódulos seguiam um alinhamento paralelo a zona termicamente afetada pelo calor decorrente do processo de soldagem realizado. Já na amostra AM2, apesar de também apresentar junta soldada, os nódulos de grafita se alinharam seguindo a direção de alinhamento dos grãos decorrente do processo de fabricação.

5.2.3. *Microscopia eletrônica de varredura*

A microscopia eletrônica de varredura realizada na amostra AM2D confirmou as características microestruturais observadas na metalografia. A região não mantém mais a estrutura perlítica na forma de lamelas, os carbonetos encontram-se coalescidos. Esse arranjo coexiste com os nódulos de grafita. A Figura 5-61 mostra detalhes da microestrutura de aço carbono envelhecida.

Figura 5-61 – Amostra AM2D: *niple*, segmento a montante. Detalhe da microestrutura de aço carbono envelhecida. Imagem obtida por elétrons secundários. Seção longitudinal. Polimento mecânico. Ataque químico por imersão em Nital 2%.



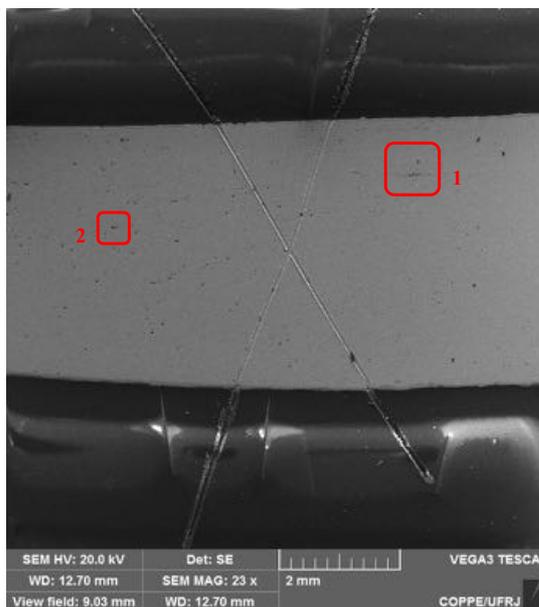


Fonte: própria autora.

A região dos alinhamentos de grafita destacada na metalografia também foi avaliada via MEV de forma a verificar em maiores aumentos a grafita e as características dos alinhamentos. A Figura 5-62 apresenta a visão geral na região do “X” realizado no niple. Mesmo em pequenos aumentos é possível observar a grafita e os arranjos lineares de alguns nódulos. Além disso, foram destacadas e avaliadas as mesmas regiões referenciadas na Figura 5-58.

Figura 5-62 - Amostra AM2D: *niple*. Verificada presença de grafita nas regiões delimitadas pelo X. Seção longitudinal. Polimento mecânico. Ataque químico por imersão

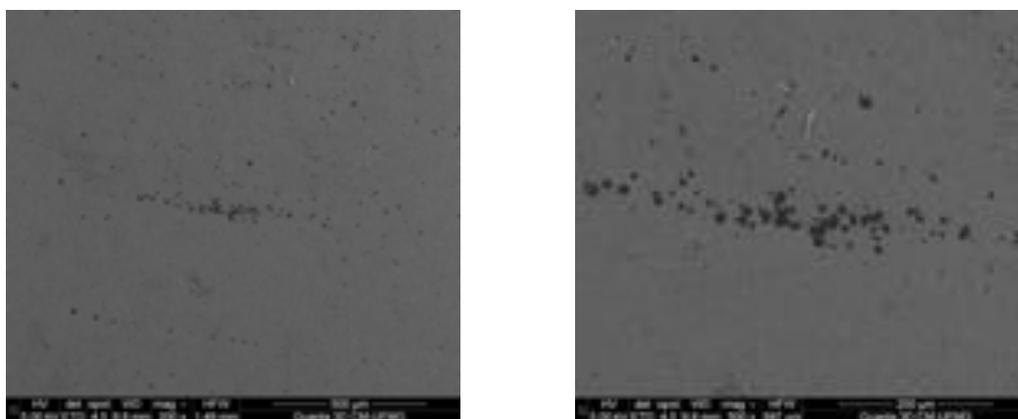
em Nital 2%.

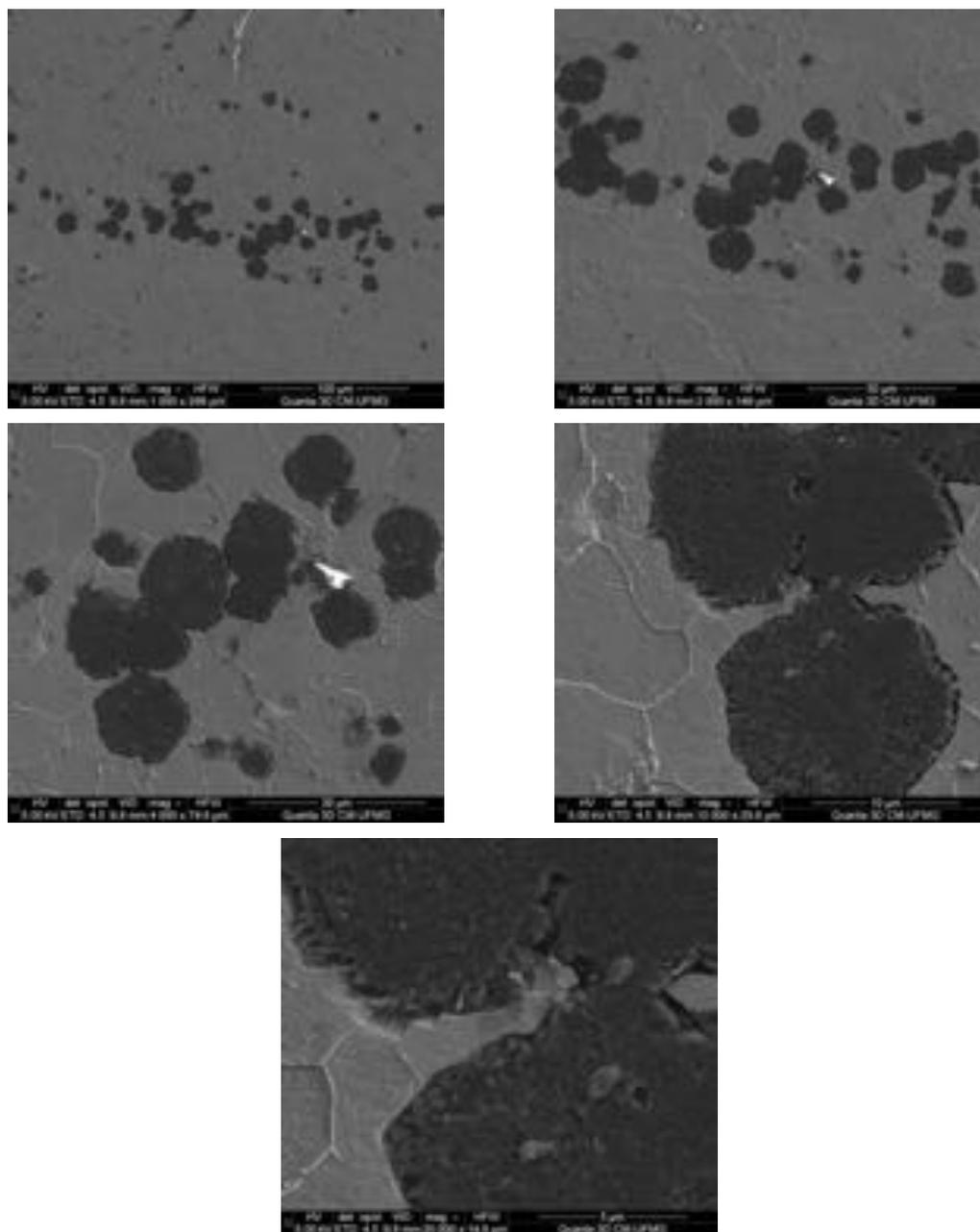


Fonte: própria autora.

A região 1 compreende o maior alinhamento de grafita encontrado na amostra que é caracterizado pelo alinhamento dos nódulos na mesma direção observada nos grãos. Na região estão presentes grafitas de diferentes tamanhos, sendo que as grafitas maiores aparentam ter sido originadas da união de duas ou mais grafitas conforme apresentado na Figura 5-63.

Figura 5-63 – Amostra AM2D: *niple*. Caracterização da região 1 em diferentes aumentos. Verificado que alguns nódulos de grafita parecem ser originados da união de dois ou mais nódulos anteriores. Seção longitudinal. Polimento mecânico. Ataque químico por imersão em Nital 2%.



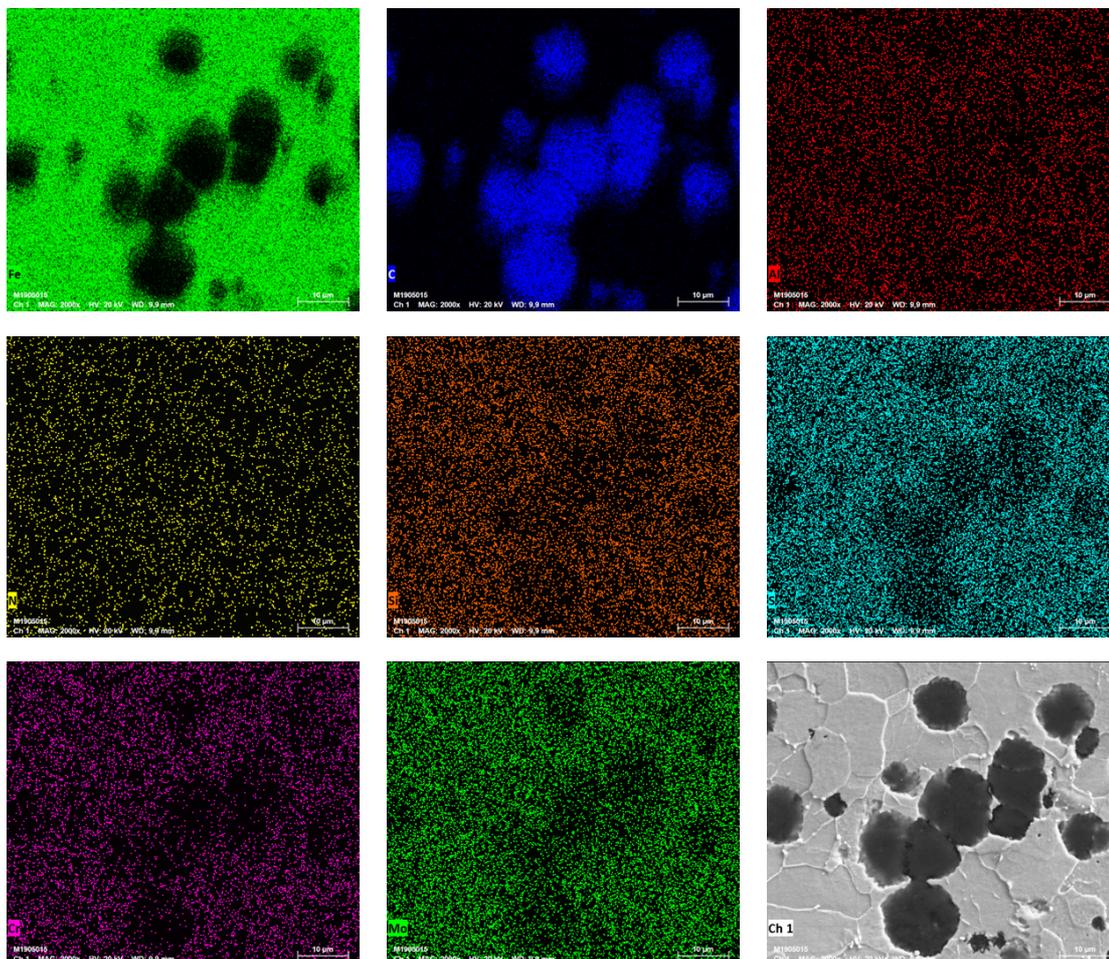


Fonte: própria autora.

A observação da grafita em maiores aumentos mostra regiões que apresentam um caráter mais fibroso enquanto outras tem um aspecto mais liso. O EDS da região é apresentado na Figura 5-64.

Figura 5-64 –Amostra AM2D: *niple*. EDS realizado na região 1. Confirmado que a composição química nas partículas de grafita é essencialmente carbono e não foram

encontrados indícios de uma partícula nucleante.



Fonte: própria autora.

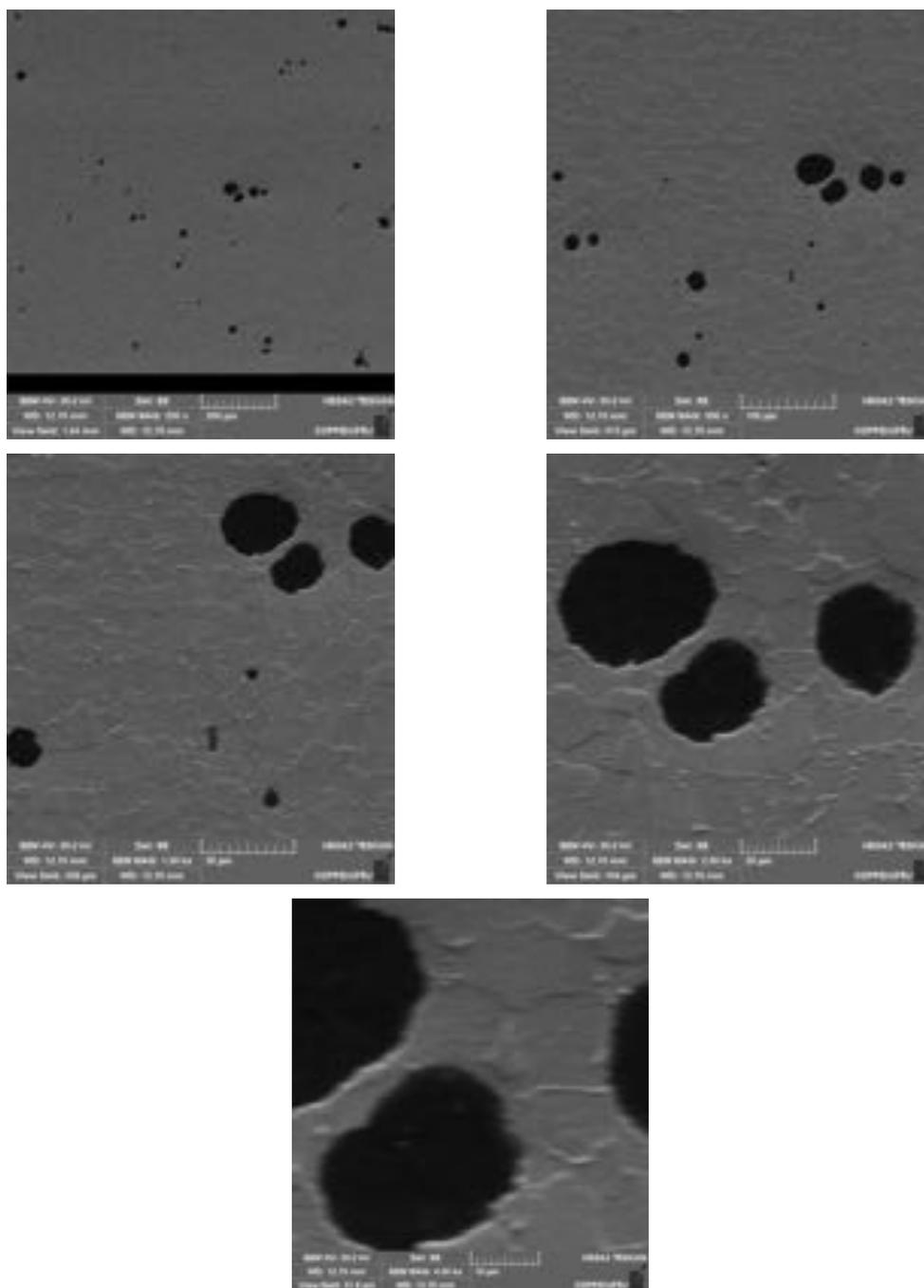
O mapeamento químico da região 1 confirma que os nódulos apresentam uma composição química essencialmente de carbono. Não foram observadas regiões que apresentassem uma maior concentração de determinado composto que caracterizasse a ação como agente nucleante.

A região 2 também foi avaliada via microscopia eletrônica de varredura e EDS. Os nódulos dessa região apresentam maior tamanho que os observados na região 1. Além disso, estão distribuídos de forma mais aleatória.

As grafitas apresentam um aspecto próximo ao esférico e apesar de próximas não se apresentam unidas como observado na região anterior. A Figura 5-65 contém a caracterização via MEV realizada na região do niple da amostra AM2D.

Figura 5-65 - Amostra AM2D: niple. Caracterização da região 2 da Figura 5-59 em

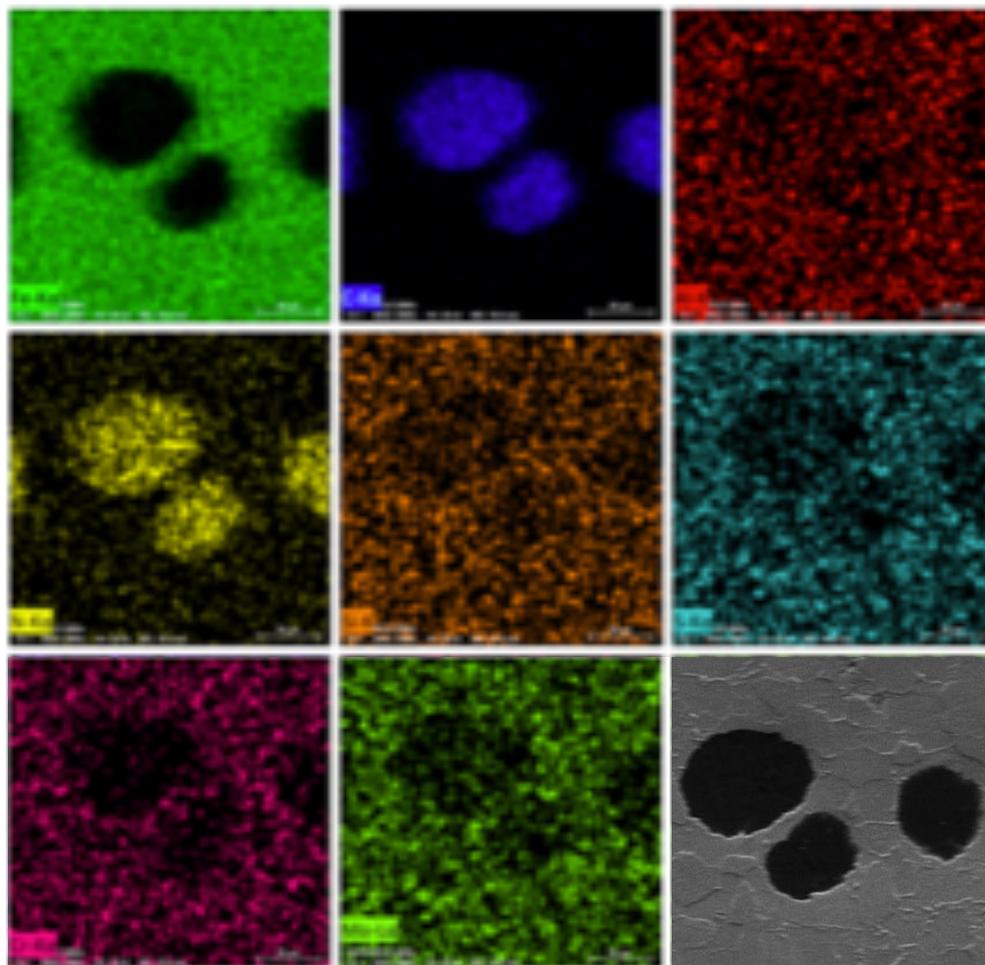
diferentes aumentos. Polimento mecânico. Ataque químico por imersão em Nital 2%.



Fonte: própria autora.

A análise química realizada na região via EDS também confirmou que a composição dos nódulos de grafita é essencialmente de carbono. Além disso, a matriz ao redor apresenta alta concentração de ferro e não foi encontrada presença agentes nucleantes que favoreceriam a formação da grafita conforme apresentado na Figura 5-66.

Figura 5-66 - Amostra AM2D: *niple*. EDS realizado na região 2. Confirmado que a composição química nas partículas de grafita é essencialmente carbono e não foram encontrados indícios de uma partícula nucleante.



Fonte: própria autora.

Assim como observado na análise metalográfica, a microscopia eletrônica de varredura apresentou alguns resultados próximos entre as amostras AM1e AM2. O mapeamento químico nas duas amostras não mostra indícios da presença de um agente nucleante que pudesse ser atribuído o favorecimento da nucleação da partícula de grafita. A distribuição de silício e alumínio foi avaliada, não sendo observada uma concentração em uma determinada região.

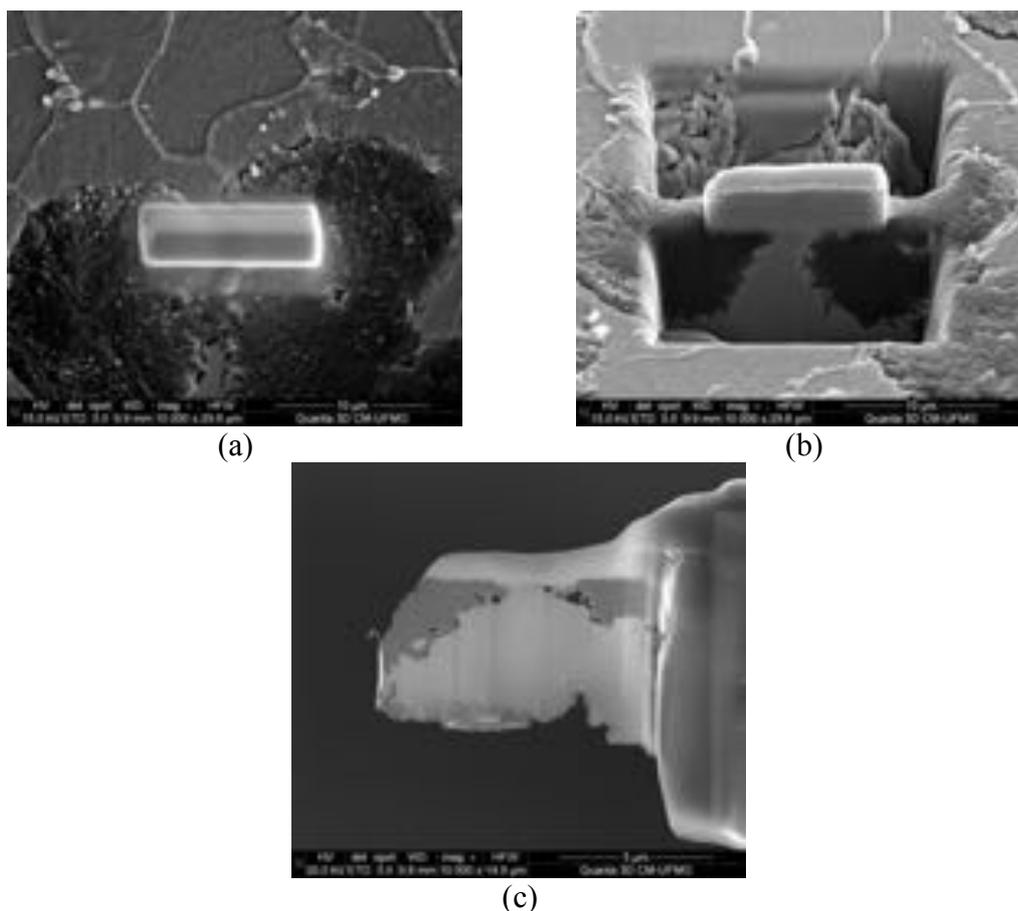
As imagens mostram ainda que a partícula de grafita aparenta ter uma morfologia diferente no centro e nas bordas do nódulo. Em termos de rugosidade, por exemplo, o centro apresenta um caráter mais liso enquanto que a extremidade é mais rugosa.

De forma a avaliar mais detalhadamente a formação da grafita e caracterizá-la, também foi escolhida uma região da amostra para retirada de lamela via FIB. A região escolhida compreendia duas grafitas e, dessa forma, no microscópio eletrônico de transmissão seria possível caracterizar dois nódulos distintos além da região de interface.

Durante a deposição de platina, foi observado *drift* na amostra característico de resposta magnética na região. Os degraus observados na Figura 5-67(a) comprovam a movimentação da amostra durante essa deposição. A Figura 5-67 apresenta o processo de deposição de platina, escavação da amostra e lamela pronta para análise no MET.

Figura 5-67 –Amostra AM2D: *niple*. Preparação de lamela via FIB para análise no MET.

(a) Deposição de platina para proteção da lamela, (b) escavação do material na região de interesse com feixe iônico e (c) lamela pronta para análise.



Fonte: própria autora.

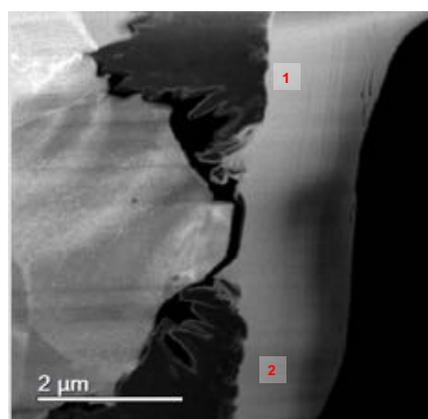
5.2.4. Microscopia eletrônica de transmissão e EELS

A amostra AM2D foi analisada via MET de forma a avaliar se as características

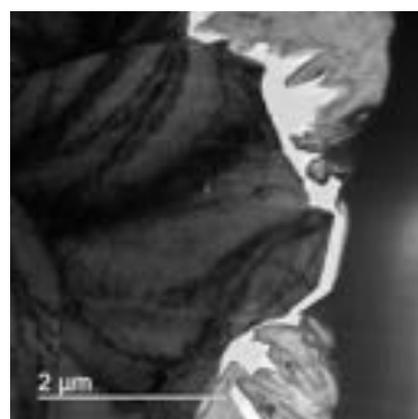
observadas nos nódulos de grafita da amostra AM1 também são observadas nessa amostra. A caracterização na microscopia de transmissão foi realizada via imagens de alta resolução, análise do padrão de difração e espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS).

As imagens em alta resolução das duas grafitas da lamela retirada da amostra AM2D são apresentadas na Figura 5-68. São observados alguns defeitos nas grafitas em destaque na Figura 5-68(d) e Figura 5-68(f). Na imagem em campo claro, é possível observar algumas discordâncias próximas aos nódulos de grafita (Figura 5-68b). De forma a facilitar a apresentação dos resultados as grafitas na amostra foram identificadas como 1 e 2.

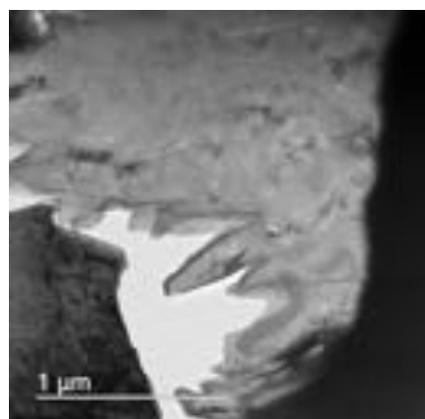
Figura 5-68 – Amostra AM2D: *niple*. Imagens de alta resolução dos nódulos de grafita. (a) Identificação dos nódulos como 1 e 2. (b) Observadas discordâncias próximo do nódulo de grafita. (c) e (e) No detalhe são apresentadas as grafitas 1 e 2 respectivamente e (d) e (f) os defeitos observados nos nódulos.



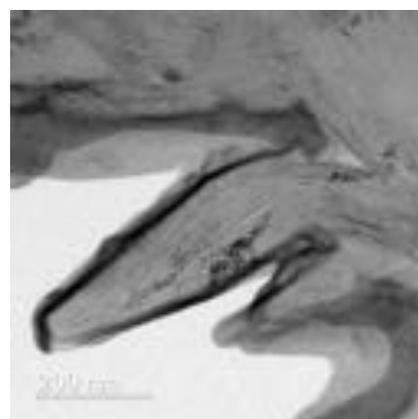
(a)



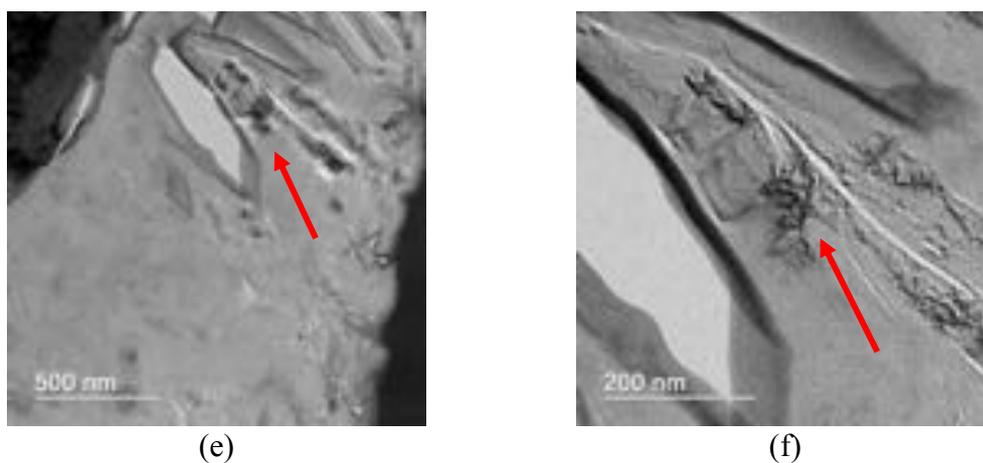
(b)



(c)



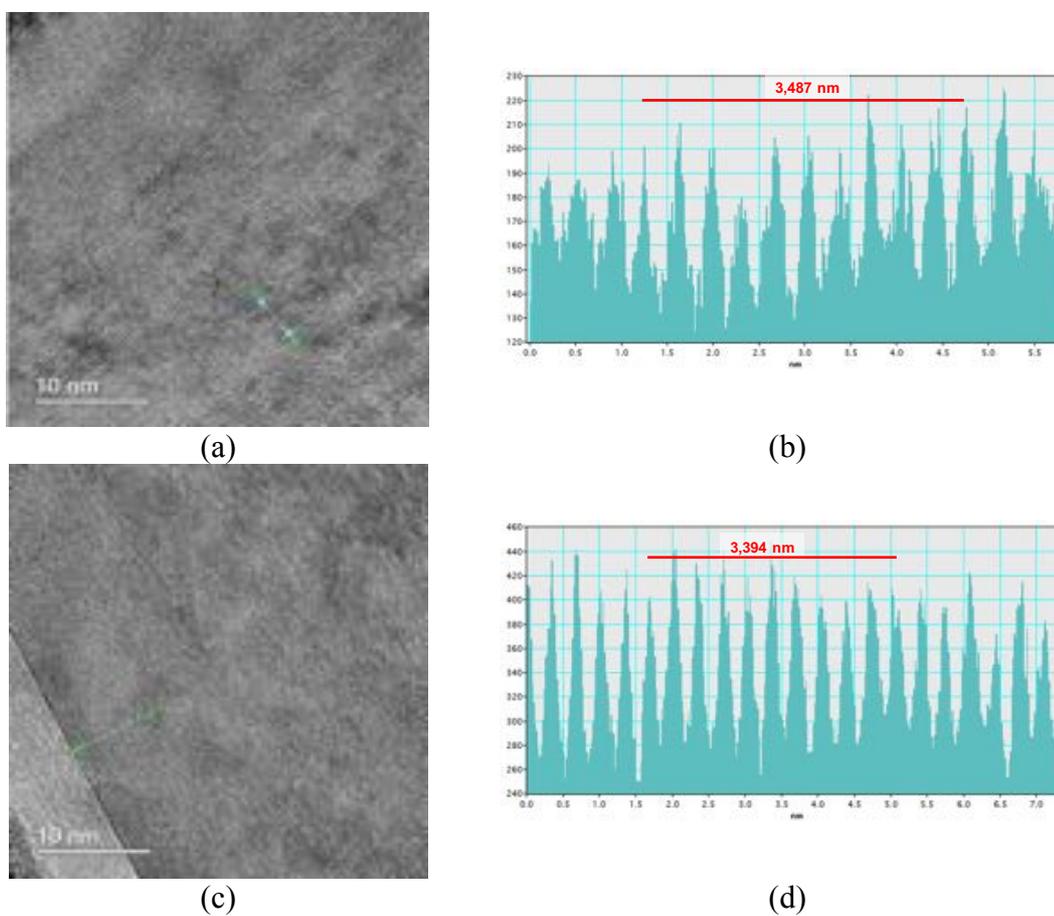
(d)



Fonte: própria autora.

Analisando ainda as imagens em maiores aumentos, é possível observar regiões que apresentam planos cristalinos. A caracterização das regiões e o perfil cristalino das grafitas 1 e 2 são apresentados na Figura 5-69.

Figura 5-69 – Amostra AM2D: *niple*. Imagens em alta resolução mostram os planos e o perfil cristalino das grafitas 1 (imagens a e b) e 2 (imagens c e d).

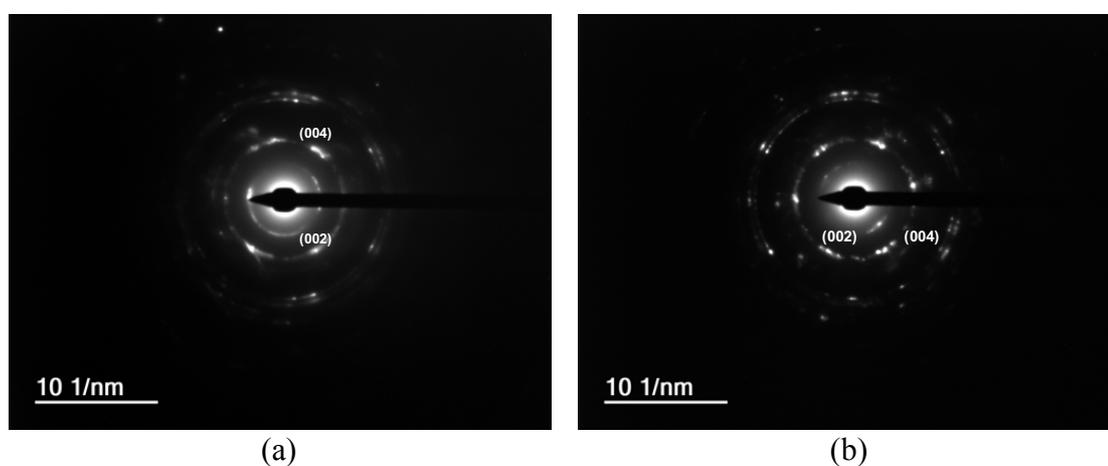


Fonte: própria autora.

A grafita 2 apresenta um perfil cristalino bem definido e um espaçamento interplanar de 0,339 nm. Já a grafita 1 não apresentou planos com alta nitidez nas imagens de alta resolução, fato que também refletiu na morfologia do perfil cristalino. Esta região apresentou um espaçamento interplanar um pouco maior que 2: 0,349 nm.

Ainda avaliando o comportamento cristalino na amostra foi obtido o padrão de difração nas duas regiões. A Figura 5-70 mostra os padrões das grafitas 1 e 2.

Figura 5-70 – Amostra AM2D: padrão de difração da (a) região 1 e (b) região 2.



Fonte: própria autora

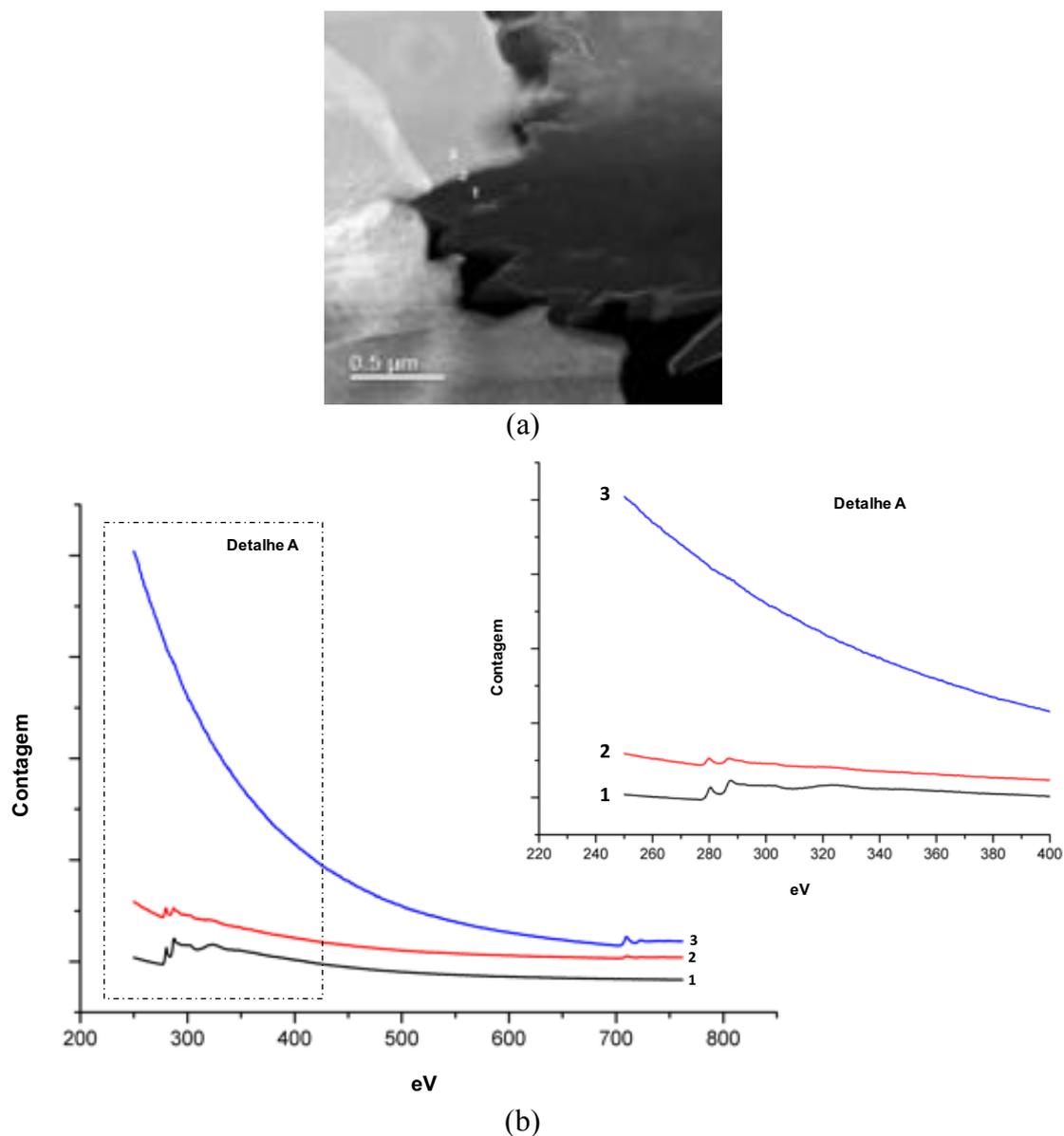
A amostra AM2D apresentou difração essencialmente na forma de *spots* tanto na região 1 quanto na região 2. A formação de alguns anéis foi verificada, porém com intensidade muito menor que das demais amostras realizadas. Tal fato indica que os planos seguiam uma mesma orientação. Na grafita 2, esse comportamento ficou ainda mais evidente.

O caráter das ligações químicas nas duas regiões também foi investigado. A espectroscopia de perda de energia de elétrons foi realizada pontual e na forma de *spectrum image*. Isto porque, nas imagens de alta resolução foram identificadas algumas regiões que apresentavam uma morfologia diferente na extremidade das duas grafitas.

Na região da grafita 1 foram observadas ligações características de carbono na morfologia de grafita tanto na interface como no ponto analisado no nódulo propriamente dito. A região da interface apresentou ainda pico característico da ligação de ferro, próximo de 712 eV. Na região da matriz não foram observados, de forma significativa, a formação de bandas de ligações de carbono, somente bandas de ferro. O detalhe dos pontos de

análise e os espectros são apresentados na Figura 5-71.

Figura 5-71 – Amostra AM2D: *niple*. (a) Região da grafita 1 avaliada via EELS, obtidos os espectros da região da grafita (ponto 1), interface (ponto 2) e matriz (ponto 3). (b) Espectros obtidos e no detalhe A a fração do espectro que corresponde as bandas características das ligações de carbono.

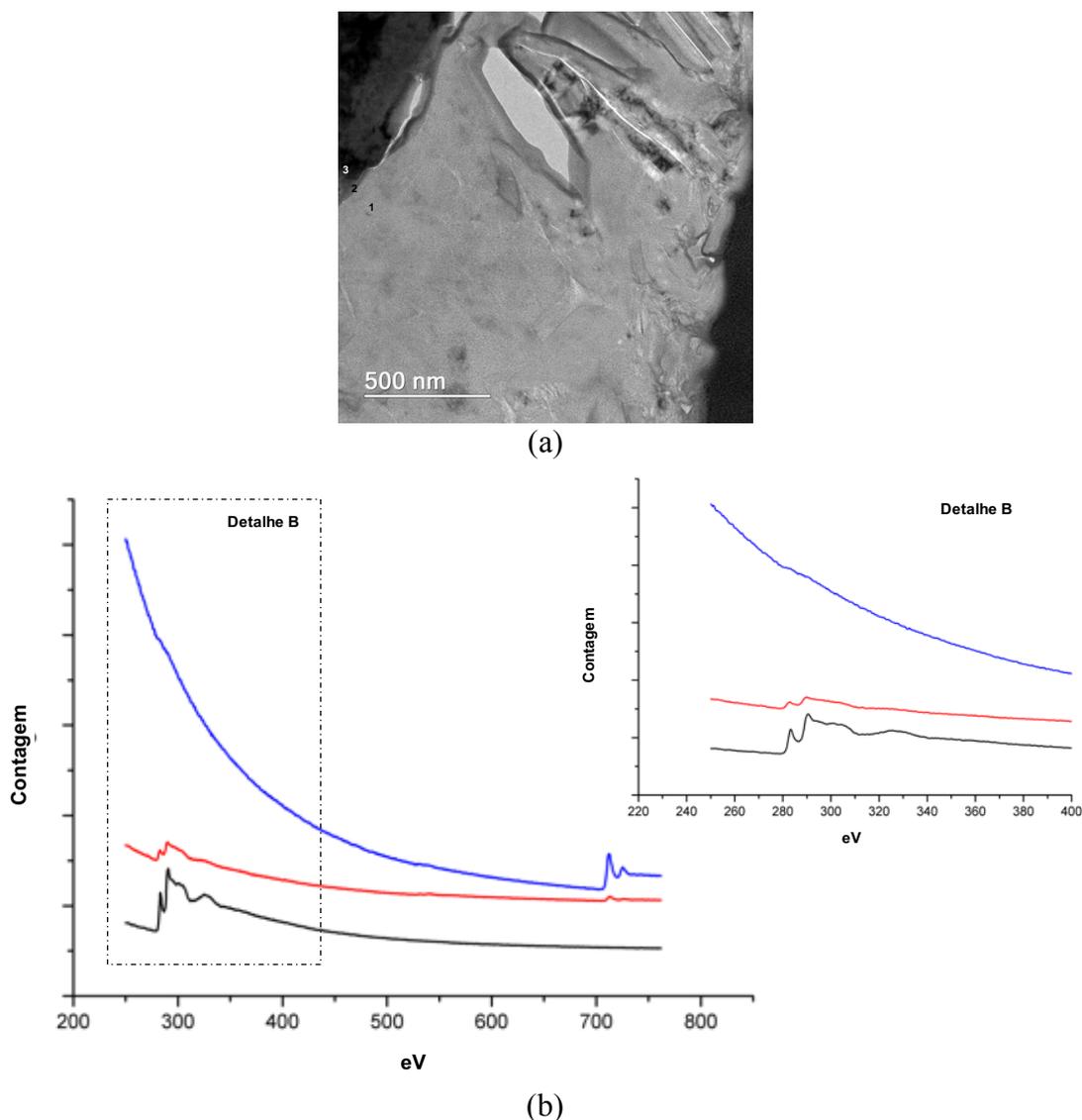


Fonte: própria autora.

A grafita 2 apresentou espectros de EEL muito similar ao observado na grafita 1. Na região do nódulo foram observadas somente bandas características das ligações de carbono. Já a interface apresentou, além do pico do carbono, um pico discreto de ferro. Por fim, na região da matriz foi verificado somente picos característicos da ligação do

ferro. Os espectros e os pontos de análise na grafita 2 são apresentados na Figura 5-72.

Figura 5-72 - Amostra AM2D: *niple*. (a) Região da grafita 2 avaliada via EELS: região do nódulo (ponto 1), interface (ponto 2) e matriz (ponto 3). (b) Espectros obtidos e no detalhe B a fração do espectro que corresponde às bandas características das ligações de carbono.



Fonte: própria autora.

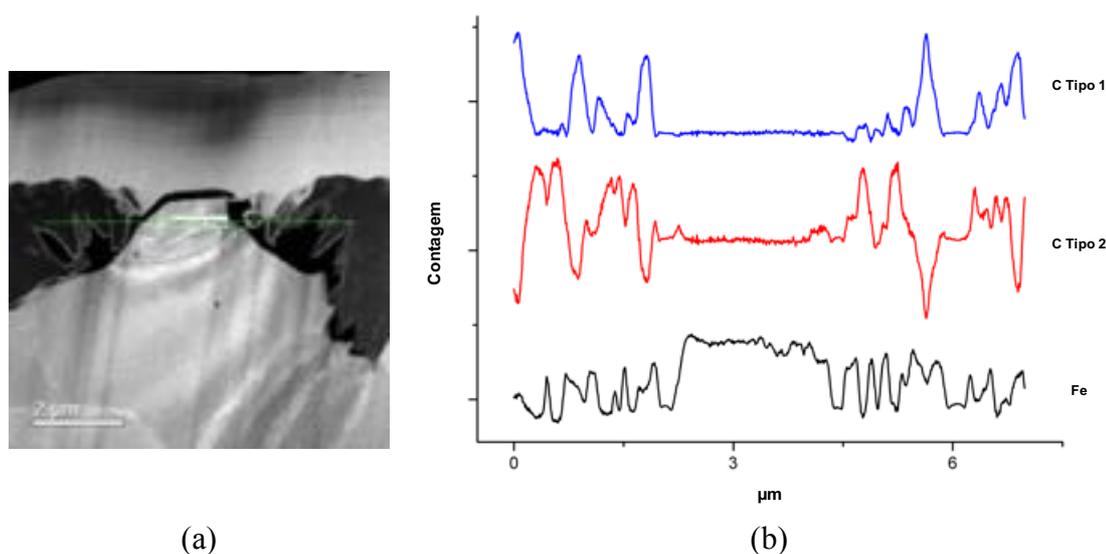
Na imagem em alta resolução captada em campo claro foi possível verificar nos nódulos de grafita algumas regiões mais claras. De forma a entender a natureza dessas ligações, foi realizado um *spectrum image* no qual cada pixel da imagem na linha de análise possui um espectro a ele associado. A região analisada é apresentada na Figura 5-73a.

Avaliando os espectros foi constatado que as regiões mais claras também são constituídas

por ligações de carbono, porém com um formato um pouco diferente do apresentado no centro dos nódulos. De forma a entender como esses padrões se distribuíam ao longo da amostra foi realizado uma comparação de espectros e mapeamento dos tipos de carbono com o auxílio do software *Digital Micrograph*. Foi considerado o espectro obtido no centro do nódulo como sendo do carbono tipo 1 e do espectro na região mais clara localizada na extremidade como sendo o carbono tipo 2.

O carbono tipo 1 foi encontrado nas regiões cinza escuro da imagem de alta resolução e correspondem a ligação do carbono na forma de grafita. Já os carbonos tipo 2 são encontrados nas regiões cinza claro e provavelmente estão associados a deposição de platina em regiões porosas da amostra. Isto porque a platina utilizada na preparação da lamela de FIB não é pura e contém traços de carbono. A localização dos tipos de carbono são apresentados na Figura 5-73b.

Figura 5-73 –Amostra AM2D: *niple*. (a) Região onde o *spectrum image* foi realizado e (b) análise dos tipos de carbono observados.



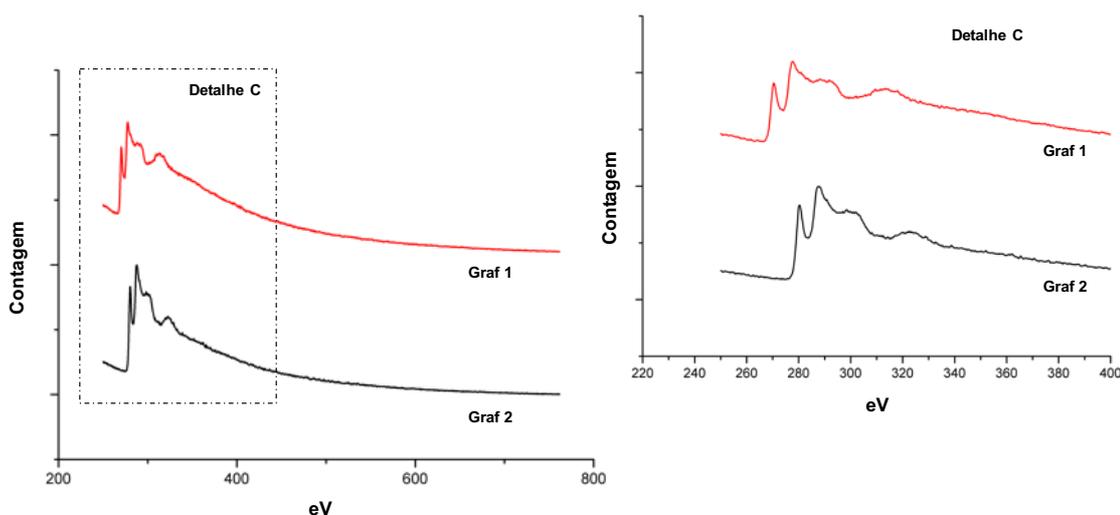
Fonte: própria autora.

Foi avaliada ainda a presença de ferro nas duas grafitas comparando com o espectro de referência desse elemento presente no software, sendo que ele foi encontrado de forma mais significativa na região de interface entre os nódulos. Nessa região, o pico do carbono tipo 1 é menos intenso, porém há presença desse elemento baseado na contagem química realizada. Por fim, foram verificadas ainda regiões que não possuíam nem ferro nem carbono, sendo provavelmente região com poros que não sofreram deposição com platina.

A grafita apresenta picos característicos das ligações do carbono quando está nessa morfologia. O formato do espectro é importante para analisar se a natureza das ligações é similar e se existem alterações associadas a intensidade relativa das mesmas.

As duas grafitas da amostra AM2D apresentaram picos característicos do carbono. Além disso, o formato dos espectros apresenta significativa similaridade conforme apresentado na Figura 5-74. É verificado um pequeno deslocamento das bandas, porém é provável que seja associado ao *drift* do espectrômetro durante a análise e não a uma característica da amostra.

Figura 5-74 - Amostra AM2D: *niple*. (a) Espectros das duas grafitas 1 e 2 apresentam similaridades. No detalhe é apresentada a região associada às bandas características das ligações de carbono.



Fonte: própria autora

5.3. Discussão geral

A grafitação nas amostras AM1 e AM2 foi estudado mediante o emprego de diferentes técnicas de caracterização. Entre as duas amostras foram encontradas semelhanças em relação a mudança metalúrgica sofrida, porém também foram observadas algumas diferenças no processo de envelhecimento, sendo, por vezes, diferenças de comportamento até na mesma amostra.

A seguir são apresentados alguns tópicos de discussão associados a grafitação que retomam alguns pontos discutidos ao longo deste estudo.

Alinhamento e presença de carbonetos próximos aos nódulos de grafita

Na amostra AM1 pode-se destacar três regiões distintas: tubo, curva próximo da junta soldada 1 e curva próximo da junta soldada 2. A microestrutura das regiões foi analisada a partir da retirada de diferentes fragmentos da amostra.

O tubo apresenta o maior percentual de alumínio entre as três amostras, porém não é a que possui o estado de grafitação mais intenso, apresentando inclusive regiões envelhecidas sem a presença de nódulos de grafita. Foram caracterizadas grafitas alinhadas, mas também em distribuição randômica ao longo da matriz.

Por sua vez, a curva apresentou estado de envelhecimento intenso típico de aço carbono envelhecido devido a exposição a altas temperaturas: observado coalescimento da cementita e formação de nódulos de grafita. Verificados alinhamentos com diferentes tamanhos de nódulos.

Curva e tubo apresentam processos de fabricação diferentes e espessuras nominais diferentes e a isto poderia ser atribuído o comportamento divergente frente a grafitação. Entretanto, as duas regiões da curva que apresentam mesmo processo de fabricação e espessura também apresentaram comportamentos distintos.

Uma região da curva apresentou múltiplos alinhamentos de grafita que a princípio não foi observado na literatura. FOULDS (2015) e BHARADWAJ (2016) atribuíram a temperatura de pico que uma determinada região atinge no processo de soldagem como

sendo um possível fator para a ocorrência de alinhamentos. O cordão de solda foi obtido por multipasses, sendo assim, é possível que em cada passe tenha sido atingida uma temperatura de pico ligeiramente diferente que poderia promover esses alinhamentos. Não foram encontrados na região indício de composição química ou formação metalúrgicas diferentes que poderiam ser uma justificativa para a ocorrência do fenômeno.

A amostra AM2 apresentou comportamento diferentes também entre a região do niple e componentes a jusante e a montante deste. Apesar de submetidos às mesmas condições operacionais e apresentarem composição química parecida, o niple apresentou grande quantidade de nódulos de grafita alinhados que não foram observadas nas demais regiões. Além disso, apesar de apresentar junta soldada, o alinhamento de grafita não seguia a direção desta, mas sim, o alinhamento dos grãos decorrente do processo de fabricação do componente.

Outro fato que chama a atenção é que entre os alinhamentos de grafita não é observada uma região totalmente empobrecida em carbono, ainda é mantida estruturas de carbonetos, mesmo que envelhecidas. Comportamento similar foi observado próximo aos nódulos de grafita, ou seja, não necessariamente uma região empobrecida de carbono circunda um nódulo.

Estes comportamentos mostram que a grafita pode se formar de forma aleatória nos contornos de grão ou, eventualmente, se formar preferencialmente em determinadas regiões o que levaria ao alinhamento dos nódulos. Nas amostras analisadas, o alinhamento parece ter sido influenciado por diferentes fatores: temperatura e deformação prévia. A contribuição da temperatura pode ser evidenciada nos diferentes alinhamentos observados próximo ao cordão multipasses. Já a deformação prévia pode ter contribuído para o comportamento observado entre curva e tubo na AM1. Nas análises subsequentes não foram encontrados fatores que explicariam a existência de múltiplos alinhamentos na amostra ou mesmo de regiões (referenciamento do X da amostra AM1_A13) que apresenta nódulos dispersos aleatoriamente tão próximos de grandes alinhamentos de grafita.

Deformação local da matriz

As análises realizadas na amostra AM1_A13 confirmaram a deformação local da matriz decorrente da formação dos nódulos de grafita. Isso foi evidenciado na caracterização metalográfica e confirmada pela composição química na região. Isto porque, foram encontradas inclusões alongadas de sulfeto distorcidas próximos aos nódulos de grafita em um arranjo diferente do esperado. Além disso, nas caracterizações realizadas no microscópio eletrônico de transmissão, é observada uma concentração de discordâncias próxima ao nódulo de grafita que provavelmente foi gerada durante a nucleação da grafita.

Formação de grafita sem a presença de agentes nucleantes

Foi ainda investigado a presença de agentes nucleantes que favoreceriam a ocorrência da grafitação na amostra. Diversos estudos trouxeram a luz a discussão da contribuição de elementos, principalmente silício e alumínio, na grafitação (BHARADWAJ, 2016; INAM, 2017; FOULS, 2001; FOULDS, 2015; HE, 2007; MILLER, 2002). Alguns afirmam que esses elementos favoreceriam a ocorrência da grafitação e outros expõem que ainda carecem de pesquisas que comprovem a contribuição desses dois elementos.

Nenhuma das amostras analisadas neste estudo apresentou indícios que comprovariam a existência de agente nucleantes na formação dos nódulos de grafitas. Esses agente poderiam ser elementos residuais do processo de fabricação que formariam inclusões metálicas e favoreceriam o processo de nucleação.

Diferentes análises microscópicas foram realizadas juntamente com análises de composição química e em nenhuma foram verificados agentes nucleantes ou alguma partícula estranha que favorecesse a ocorrência dos nódulos. De forma geral, estes estavam localizados próximos a algum contorno de grão que é uma região de descontinuidade da rede cristalina e a energia superficial presente na região pode favorecer a nucleação desses nódulos.

Caracterização da grafita

Uma preocupação do estudo foi caracterizar a grafita de forma a comparar com as caracterizações da literatura (INAM, 2015; INAM, 2017) e confirmar que efetivamente a estrutura analisada correspondia a uma grafita. Isto porque poderiam estar sendo analisados compostos de carbono, mas que não apresentam composição exclusivamente desse elemento. Dessa forma, as análises químicas realizadas via EDS confirmaram que as estruturas analisadas eram formadas essencialmente por carbono indicando que realmente se tratariam de nódulos de grafita.

Ainda relacionada a caracterização da grafita, os planos cristalográficos verificados nas imagens de alta resolução e os padrões de difração correspondem com os apontados como característicos desse tipo de formação. Um passo além foi dado a partir da caracterização das ligações químicas via espectroscopia de perda de elétrons (EELS).

Todas as amostras analisadas via EELS apresentam picos de perda de energia típicos da primeira ionização da camada K associadas as ligações químicas do carbono na grafita. Considerando a análise em baixa energia (conhecida como região do plasmon) a amostra AM2 apresentou todos os picos associados à transição de ligação características da grafita.

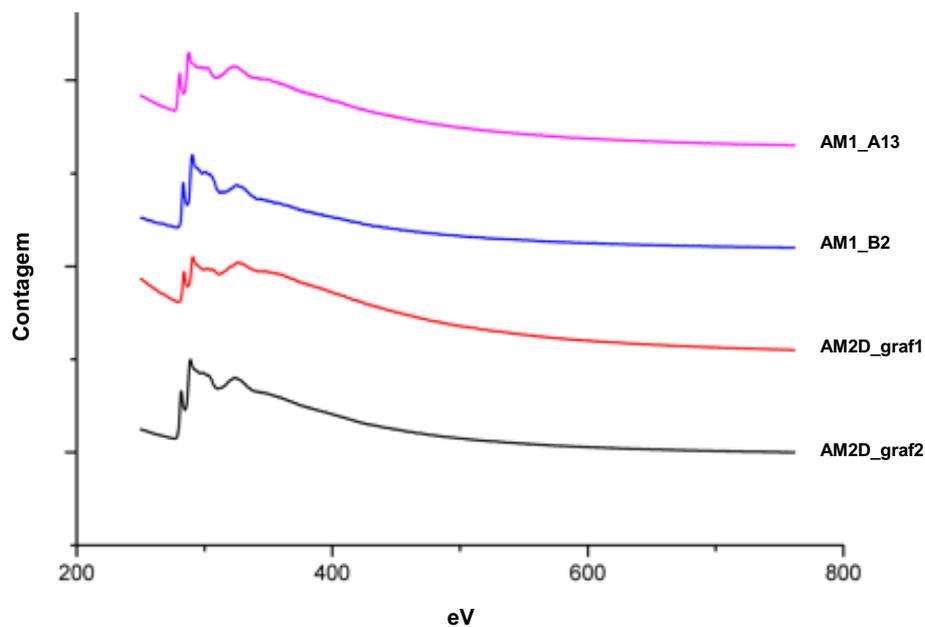
A comparação por EELS é difícil de ser realizada, pois ela é dependente de diversos fatores dentre eles a espessura da amostra. Amostras com espessuras diferentes possuem espalhamentos distintos fato que altera o espectro gerado na análise. Entretanto, comparando os espectros de grafitas nas diferentes amostras, é possível verificar que a forma dos espectros é similar conforme apresentado na Figura 5-75.

As amostras apresentaram os picos característicos das ligações π e σ da grafita. Tal fato demonstra que AM1 e AM2, apesar de pertencerem a componentes diferentes e serem submetidas condições de processo distintas, apresentam grafitas similares em relação a ligação do carbono na estrutura.

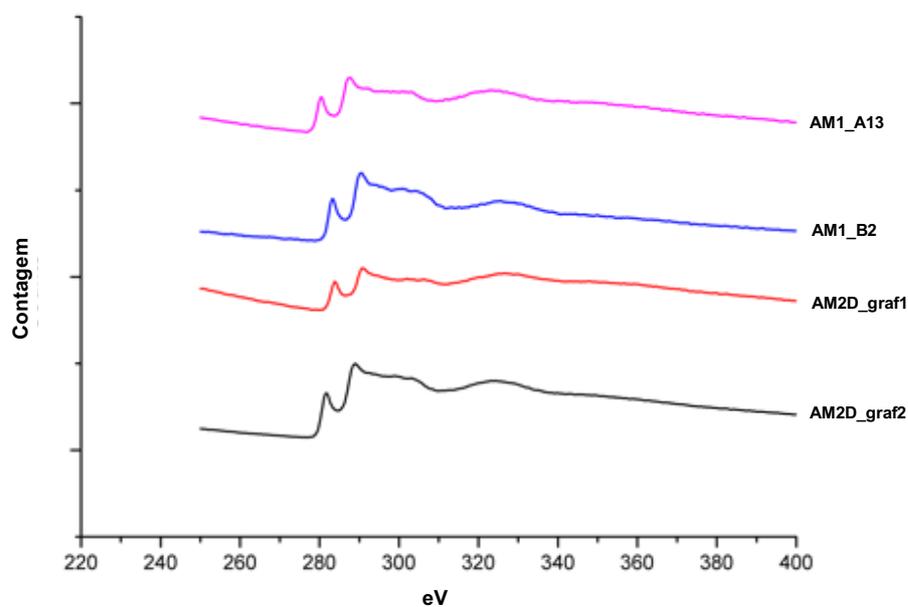
É observado um pequeno deslocamento entre os espectros associados ao *drift* que o espectrômetro apresentou durante a análise. Esta não foi realizada com correção de *drift*, pois para isso a referência deveria ser o *zero loss peak* (ZLP), mas no microscópio

utilizado não é possível expor o ZLP devido a altíssima intensidade o que danificaria o detector. Dessa forma, o aparente *drift* dos espectros está associado a limitações do instrumento de análise e não necessariamente às amostras.

Figura 5-75 – (a) Espectros de EEL normalizados da grafita nas amostras AM1_A13, AM1_B2, AM2D_grafita 1 e AM2D_grafita 2. (b) Detalhe dos picos característicos de carbono quando ligado na forma de grafita.



(a)



(b)

Fonte: própria autora.

Formação de alinhamentos de grafita no centro de parede

Os alinhamentos de grafita foram verificados somente a partir da análise da microestrutura no centro de parede das amostras. Sabe-se que esses alinhamentos são indesejáveis, pois promovem um comprometimento da integridade estrutural dos componentes.

Atualmente para acompanhar o processo de envelhecimento nos componentes industriais, é utilizada a réplica metalográfica. Ela permite detectar mudanças microestruturais a nível de superfície dos diversos tipos de aço. Para tanto, a réplica copia as texturas e relevos, interfaces como contornos de grão, limites de maclas, depressões por presença de microcarbonetos e microfissuras (MONTEIRO, 2017).

A réplica, entretanto, apresenta uma limitação, pois ela só é capaz de revelar as características da superfície do material analisado. Sendo assim, considerando as amostras analisadas, se o acompanhamento fosse realizado via réplica seria observado um envelhecimento da amostra, mas o alinhamento não seria caracterizado.

Dessa forma, torna-se importante o desenvolvimento de outros ensaios não destrutivos capazes de detectar alterações metalúrgicas, como a grafitização, para que esse processo seja avaliado de forma efetiva em campo.

Comportamento magnético

O comportamento magnético da amostra já havia sido observado durante as retiradas das lamelas por FIB, pois foram observados *drifts* característicos de campo magnético local. A análise via KERR confirmou a questão. Tal comportamento era esperado já que aços de baixo teor de carbono são ferromagnéticos.

Entretanto, o comportamento magnético dos aços de baixo teor de carbono não foram idênticos. Os resultados mostraram que curva e tubo, que apresentam estados de envelhecimento diferentes e processo de fabricação diferentes, também possuem comportamento magnético diferente.

A segunda análise realizada, mais afastada da zona termicamente afetada, em uma região

com menor concentração de grafita, mostra que a região apresenta domínios magnéticos similar a de uma amostra não envelhecida obtida via tratamento térmico. Tal fato aparenta que a alteração da resposta magnéticas nas amostras anteriores pode ser decorrente da contribuição da grafitização, necessitando de mais análises para confirmar esse comportamento.

Se confirmado que a grafita promove alteração da resposta magnética do material, pode-se utilizar essa propriedade na caracterização do processo de grafitização em campo. Esse comportamento poderia ser decorrente de uma alteração do movimento das paredes do domínio magnético, porém o processo precisa ser estudado com mais detalhes.

Imprevissibilidade

A grafitização é uma reação metalúrgica influenciada por variáveis que não são completamente definidas o que resulta em imprevisibilidade do seu comportamento. Tal fato pode ser um elemento complicador para a gestão de risco.

A gestão de risco de um ativo passa por um conhecimento profundo do processo de forma a possibilitar a determinação do mecanismo de dano ativo. Após a identificação do dano, é necessário quantificá-lo, por exemplo, em termos de taxa de corrosão ou de susceptibilidade de ocorrência a fim de determinar a probabilidade de falha de um componente.

Ainda sob a ótica do conceito de risco, este apresenta além da componente probabilidade, a avaliação da consequência de falha. Isto porque, uma parada inesperada ou um eventual acidente pode gerar consequências ambientais, à produção e às pessoas.

A avaliação do risco permite racionalizar os recursos de inspeção. Sendo que, esta desempenha um papel importante para avaliação da integridade do equipamento, principalmente se estiverem ativos mecanismos de danos não quantificáveis em termos de taxa de corrosão e susceptibilidade de falha. Para tanto, é necessário o emprego de técnicas que sejam efetivas na detecção do dano. Nesse sentido, torna-se primordial o conhecimento do dano e de suas características de forma a realizar uma análise crítica dos resultados e determinar de forma consistente a efetividade da inspeção realizada.

Quão desafiador é a gestão de risco de um ativo susceptível a um mecanismo de dano que apresente um carácter imprevisível? A avaliação do mecanismo deve levar em conta essa imprevisibilidade e quanto mais informações estejam disponíveis do mesmo, mais assertiva é a gestão realizada.

O processo de envelhecimento, em particular a grafitização, foi responsável por diversas falhas de componentes industriais ao longo dos anos como o conhecido acidente na Estação de Energia de Springdale em 1943. Porém, ainda nos dias atuais tem-se verificado a interrupção de grandes plantas decorrente de falhas de componentes associadas a ocorrência desse dano. As amostras desse estudo são um exemplo dessa questão.

O desenvolvimento tecnológico dos últimos anos tornou possível o aprimoramento, bem como, o surgimento de técnicas para caracterização de materiais e que, conseqüentemente, auxiliam no aprofundamento do conhecimento em envelhecimento. Aliado a isso, tem sido observada uma evolução dos ensaios não destrutivos tornando possível a aplicação de novas técnicas na investigação desse tipo de dano.

A possibilidade de identificar em campo o mecanismo de envelhecimento de forma satisfatória, acompanhar a evolução deste e correlacionar os resultados com o conhecimento teórico é de grande valia na gestão do risco dos componentes. Isto porque, as informações coletadas enriquecem de forma significativa o conhecimento da integridade do equipamento e subsidia decisões associadas ao planejamento de inspeção e/ou manutenção.

Ações de carácter preventivo tem um impacto na produção e estratégico muito menor do que o associado a paradas não programadas decorrentes de falhas de um componente. Nesse sentido, o entendimento do dano e sua caracterização é muito importante para as intervenções corretivas sejam substituídas por preventivas, principalmente quando o tema em questão esteja relacionado ao envelhecimento de aços carbono.

6. CONCLUSÃO

Neste trabalho foram estudadas amostras de aço carbono envelhecidas em campo. O envelhecimento, em particular, a grafitação foi avaliado de forma a entender se existiam comportamentos similares ou eventualmente algumas diferenças entre amostras. Abaixo são sumarizadas as principais observações obtidas:

- As amostras apresentaram comportamento diferente frente a grafitação, mesmo quando submetidas as mesmas condições de processo;
- Foram observados múltiplos alinhamentos de grafita em diferentes distâncias da zona termicamente afetada;
- Os alinhamentos de grafita foram observados na mesma direção da zona termicamente afetada do material, porém também foram caracterizados alinhamentos na direção do *banding* decorrente da conformação sofrida pelo material durante a fabricação;
- Não foi observada presença de agentes nucleantes nas imagens em alta resolução. Além disso, foi analisada a composição química, não sendo observada distribuição preferencial de algum elemento químico;
- As grafitas são formadas próximas aos contornos de grãos e às regiões que apresentam carbonetos, fontes de carbono, porém o empobrecimento de carbono não ocorre necessariamente na região que circunda a grafita;
- As ligações do carbono na grafita e na interface apresentam bandas com morfologias diferentes o que indica ligações química também diferentes. Entretanto, entre as regiões de grafita, as ligações de carbono apresentam similaridades;
- Os alinhamentos dos nódulos de grafita são prejudiciais, pois podem reduzir a resistência do material a suportar cargas. Estes alinhamentos foram observados, em sua maioria, no centro de parede. Tal fato não torna possível a caracterização dos mesmos por meio da réplica metalográfica, ensaio hoje utilizado para o acompanhamento e avaliação do envelhecimento em campo;
- As amostras apresentaram domínios magnéticos sendo que a grafitação pode contribuir para a alteração da resposta magnética do material. Estudos complementares precisam ser realizados, porém caso se comprove essa questão,

um ensaio que avalie as propriedades magnéticas do material, por exemplo, correntes parasitas, pode ser utilizado para avaliação da grafitização em campo.

Os resultados mostram diferentes caracterizações de amostras grafitizadas e que trazem questionamentos sobre o mecanismo de surgimento da grafita e os fatores que contribuem para a sua formação. Torna-se importante o desenvolvimento de mais estudos na área e, principalmente, o desenvolvimento de uma técnica de ensaio não destrutivo que seja eficaz para a avaliação dos componentes em campo para que ações sejam tomadas em caráter preventivo caso tenham indícios de comprometimento da integridade do componente.

7. RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS

Os resultados deste trabalho auxiliarão no conhecimento do processo de envelhecimento, em especial, a grafitização. A caracterização de diferentes amostras envelhecidas em campo permitiu a verificação de algumas particularidades associadas ao processo de grafitização, bem como, a caracterização da grafita por meio de técnicas avançadas.

Além disso, os resultados deste estudo poderão auxiliar no desenvolvimento de ensaios não destrutivos que sejam capazes de identificar, bem como, monitorar o processo de envelhecimento em campo. Dessa forma, pode ser possível evitar a ocorrência de falhas catastróficas ou mesmo paradas inesperadas que possam promover consequências à produção, a pessoas e ao meio ambiente.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Desenvolvimento de metodologia de análise específica para as amostras envelhecidas de forma a obter dados quantitativos das regiões analisadas por microscopia magneto-óptica.
- Caracterização do material por outras técnicas magnéticas complementares a fim de obter os parâmetros magnéticos. Pode-se utilizar, por exemplo, o Magnetômetro de Amostra Vibrante que permite obter parâmetros magnéticos dos materiais em volumes específicos.

9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

API Recommended Practice 571. Damage mechanisms affecting fixed equipment in the refining industry. Second edition, 2011

BHARADWAJ, M. Study of graphitization in carbon steel weldments for remaining life assessment. Tennessee: University of Tennessee, 2016, p. 245. (PhD dissertation).

CALLISTER Jr, W.D. *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. 7.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. 705p.

CANEVAROLO Jr, S. V. (Coord). *Técnicas de caracterização de polímeros*. São Paulo: Artliber Editora, 2003.

CARVALHO, H. B. de. O magnetômetro a efeito kerr e o filme fino de Co/Si. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2002. 77 p. (Dissertação, mestrado em física).

CORREA, M. P. A. Caracterização magnética da microestrutura de diferentes estados de envelhecimento de uma liga austenítica hp modificada ao Nb-Ti. Rio de Janeiro: COPPE UFRJ, 2017. 112 p.

FELDHOFF, A et al, *Journal of Solid State Chemistry* 182, 2961-2971, 2019. Espectro disponível em: < <https://eelsdb.eu/spectra/iron/>>.

FOULDS, J.R.; JOHN, P. S. An updated assessment of graphitization of steel in elevated temperature service. *Journal of materials engineering and performance*, v. 24, p.586s-597s, fev. 2015.

FOULDS, J.R.; VISWANATHAN, R. Graphitization of steel in elevated-temperature service. *Journal of materials engineering and performance*, v. 10, p.484s-492s, ago. 2001.

FULTZ, B. Introduction. In: AHN, C. C. *Transmission electron energy loss spectrometry in materials science and the EELS atlas*. 2 ed. Germany, WILEY-VCH, 2004, chapter 1, p. 1-19.

FURTADO, H. C.; PÉREZ, I. U.; SILVEIRA, T. L. da; SILVEIRA, T. F. da.

Graphitization in low alloy steel pressure vessels and piping. *Journal of failure analysis and prevention*, v. 10, p.3s-9s, 2011.

HAU, J et al. Evaluation of aging equipment for continued service. In: CORROSION 2005, 2005, Houston.

HE, K. et al. An electron microscopic study of spheroidal graphite nodules formed in a medium-carbon steel by annealing. *Acta Materialia*, v.55, p.2919-2927, 2007.

HUEBSCHEN, G. et al. *Materials characterization using nondestructive evaluation (NDE) methods*. Woodhead Publishing , 2016, p. 320.

INAM, A.; BRYDSON, R.; EDMONDS, D.V. A high-resolution study of graphite nodule formation in experimental medium-carbon machining steel. *Materials characterization*, v.131, p.508s-516s, 2017.

INAM, A.; BRYDSON, R.; EDMONDS, D.V. Effect of starting microstructure upon the nucleation sites and distribution of graphite particles during a graphitizing anneal of an experimental medium-carbon machining steel. *Materials characterization*, v.106, p.86-92, 2015.

LIAM, Y. Practical electron microscopy and database. Second edition, 2018. Disponível em: < <https://www.globalsino.com/EM/>>

MEIER, A. A.; HAMMERSCHMIDT, D. M.; SKIBBE, E. R. Graphitization effects on high temperature ductwork. In: STRUCTURES CONGRESS, 2014, Boston. ASCE 2014, p.1717-1728.

METALLURGY, materials and mechanical properties. In: KITTO, John B.; STULTZ, Steven C. (Org.). *Steam/its generation and use*. 41. ed. Ohio, Estados Unidos: The Babcock & Wilcox Company, 2005. cap. 7, p. 7-1-7-27.

MILLER, B. A. Overload failures. In: METALS HANDBOOK. Failure analysis and prevention. Ohio, American Society for Metals, 2002, v.11, p.1457-1545.

MODENESI, P. J.; MARQUES, P.V.; SANTOS, D.B. Introdução a metalurgia da

soldagem. Belo Horizonte, Universidade Federal de Minas Gerais, 2016, p. 213.

MONTEIRO, F. M. A.; FIGUEIREDO, A. C. R. de. *Avaliação de componentes de caldeiras de recuperação utilizando réplicas metalográficas*. IN: COTEQ, 14, 2017, Rio de Janeiro.

NERI, M.A.; COLÁS, R.; VALTIERRA, S. Graphitization in high carbon commercial steels. *Journal of materials engineering and performance*, v.7, p.467-473, 1998.

NEVES, T. T. M et al. *Caracterização por microscopia magneto-ótica da região empobrecida de cromo associada a formação de camada de óxidos em aço HP*. In: ABM, 74, 2019, São Paulo.

SOLDATOV, I. V.; SCHÄFER, R. Advanced MOKE magnetometry in wide-field kerr-microscopy. *Journal of Applied Physics*, 122, October 2017.

URBANIAK, M. Magnetic domains: magnetization reversal in thin films and some relevant experimental methods. Poland: Institute of Molecular Physics, Polish Academy of Sciences. 2012.

VASCONCELOS, T. L e. Desenvolvimento e estudo de sondas para microscopia óptica de campo próximo. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2015. 124 p. (Tese, doutorado em física).