

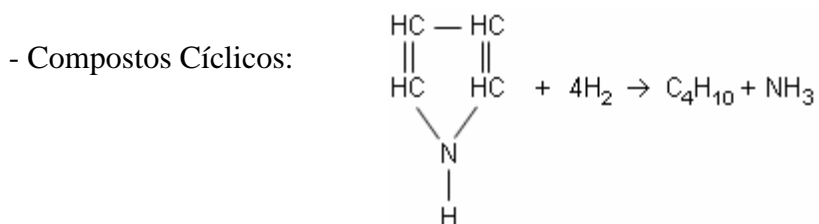
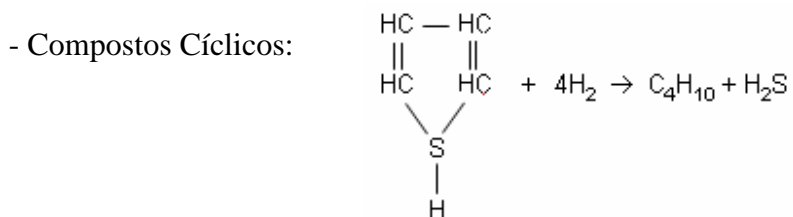
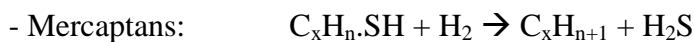
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PROCESSO DE HIDROTRATAMENTO.

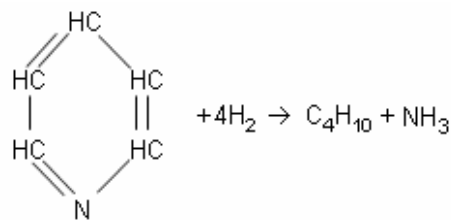
O hidrotratamento tem como finalidade estabilizar e remover compostos indesejáveis de determinado derivado do petróleo, tais como: olefinas, enxofre, nitrogênio, oxigênio, halogênios e metais. A estabilização e a remoção desses compostos ocorrem através de uma reação catalítica de hidrogenação, sob pressão e temperatura adequadas.

As principais reações do processo são as de dessulfurização, porém outras reações podem ocorrer de acordo com a severidade da operação [1,2]. As reações mais típicas são:

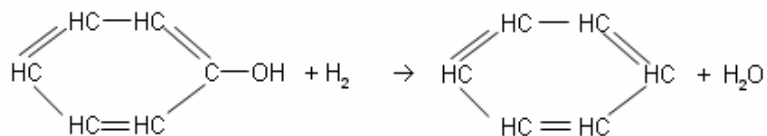
Dessulfurização



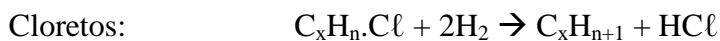
- Piridina e Derivados



Fenóis e derivados:



Dehalogenação



O processo de remoção dos compostos pode ser feito em dois tipos de unidades, separação a quente e a frio, que serão mais bem descritas abaixo.

2.1.1 SEPARAÇÃO A FRIO:

A carga (derivado de petróleo a ser tratado) é bombeada dos tambores acumuladores de carga passando nos preaquecedores² (Carga x efluente do reator), sendo posteriormente aquecida no forno à temperatura final de tratamento. O hidrogênio é injetado na carga antes dos preaquecedores

A carga misturada com hidrogênio, aquecida, entra nos reatores (geralmente dois reatores em série), onde ocorre a maioria das reações de hidrogenação dos contaminantes. O efluente do reator passa através de uma serie de trocadores (onde troca calor com a carga e o fundo do tambor de baixa pressão) e por um resfriador a ar³, agora com a finalidade de perder temperatura, e é enviado para o vaso separador de alta pressão onde haverá a primeira separação dos gases (H₂,

² Os preaquecedores de carga são permutadores de calor que aproveitam o calor do efluente do reator para aquecer a carga, otimizando energia.

³ Permutador de calor que utiliza como fluido refrigerante o ar.

H₂S, HCl e NH₃). Os gases são enviados para tratamento e o hidrogênio recuperado retorna como hidrogênio de reciclo que é injetado novamente na carga da unidade. O produto (derivado mais traços de gases) vai para o vaso separador de baixa pressão para remoção dos gases residuais, que podem ser enviados para tratamento ou queimados no sistema de tocha. O derivado segue para a torre de retificação para a remoção final dos gases residuais, torre de secagem e por último é resfriado, filtrado e armazenado [1].

2.1.2 SEPARAÇÃO A QUENTE:

O processo de separação a quente é bem similar ao de separação a frio diferenciando somente na primeira separação dos gases, onde, o efluente do reator passa através de uma bateria de trocadores (Efluente X Carga) e é enviado ainda quente para o vaso separador de alta onde haverá a primeira separação.

As Figuras 1 e 2 apresentam os fluxogramas simplificados dos processos de separação a frio e a quente, respectivamente.

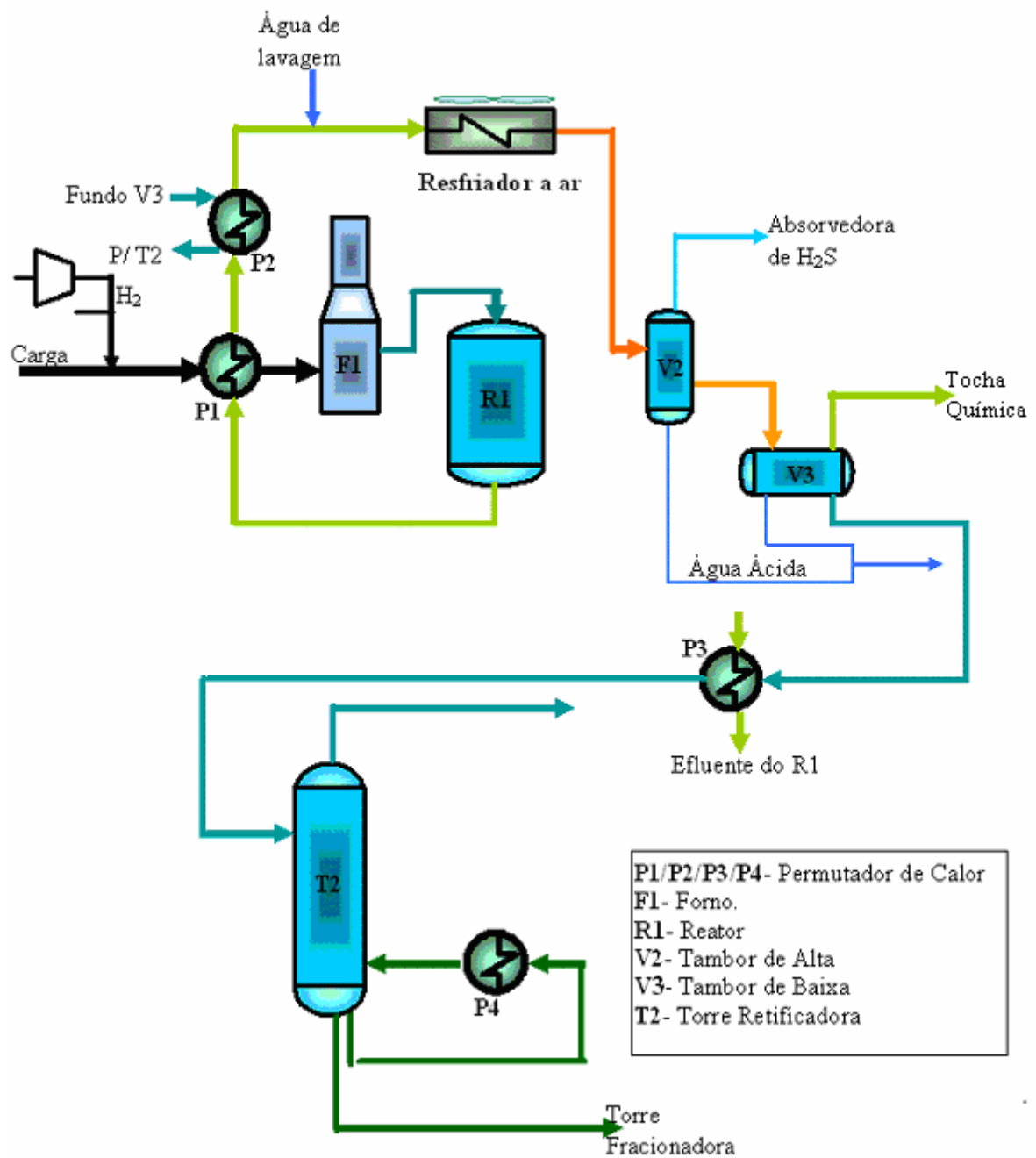


Figura 1 – Fluxograma de processo da Unidade de hidrotreatamento com separação a frio

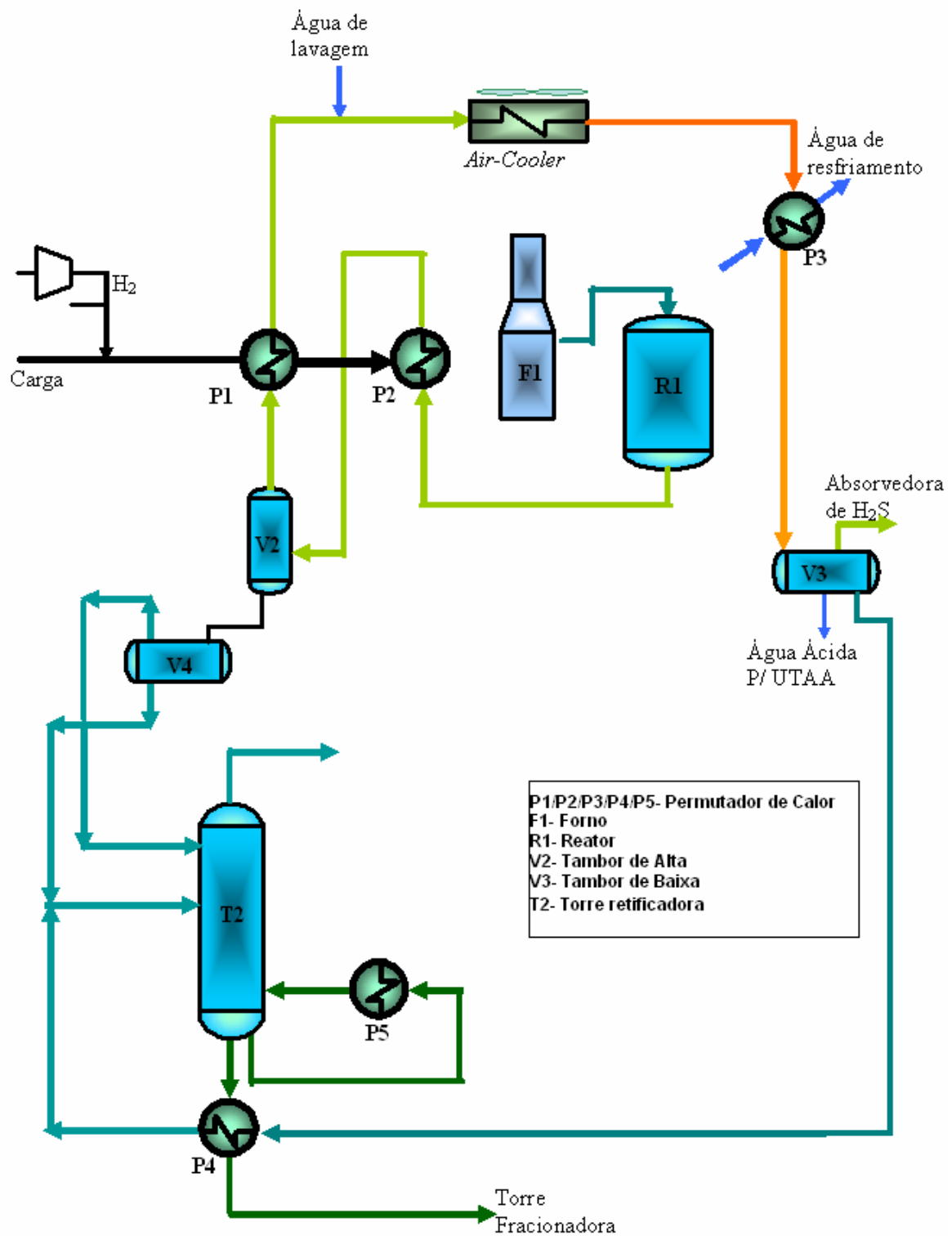


Figura 2 – Fluxograma de processo da Unidade de hidrotratamento com separação a quente

2.2 EQUIPAMENTOS DAS UNIDADES DE HIDROTRATAMENTO

Para suportar altos níveis de pressão, temperatura e corrosividade a custos de construção não proibitivos, alguns equipamentos utilizados nas unidades de hidrotratamento são fabricados em materiais bimetálicos, isto é, compõem-se de uma espessa camada de metal base e uma camada mais fina de revestimento metálico, que tem por objetivo a combinação de resistência mecânica, resistência à corrosão e custo. Para tanto, utiliza-se como metal base aços ferríticos baixa-liga com excelente resistência mecânica, boa resistência a serviço com hidrogênio e custo inferior aos aços inoxidáveis austeníticos. Utiliza-se, como revestimento, aços inoxidáveis austeníticos, caracterizados por excelente resistência à corrosão por misturas H_2/H_2S e ao ataque ao hidrogênio em alta temperatura. Garantido, dessa forma, equipamentos mais baratos com propriedades mecânicas e de resistência à corrosão adequada.

2.2.1 MATERIAIS EMPREGADOS:

- Metal base - Aços baixa-liga Cr-Mo (1.1/4Cr-1/2Mo ou 2.1/4-1Mo) temperado e revenido ou normalizado e revenido, para garantir espessuras e custos mais baixos, dada a sua resistência mecânica elevada;

A tabela 1 compara a título de exemplificação, as tensões admissíveis dos aços mencionados com outros aços inoxidáveis

Tabela 1 - Tensão Admissível de diferentes materiais [3]

Material	Tensão Admissível – ksi (MPa) Norma ASME Séc.VIII. Div.1			
	260°C	343°C	400°C	454°C
1.1/4Cr – 1/2Mo	21,4 (147,5)	21,4 (147,5)	21,4 (147,5)	20,2 (139,3)
2.1/4Cr – 1Mo	20,5 (141,3)	20,2 (139,3)	19,7 (135,8)	18,7 (128,9)
304L	14,7 (101,3)	13,7 (94,5)	13,3 (91,7)	12,8 (88,3)
321	18,7 (128,9)	17,9 (123,4)	17,2 (118,6)	16,7 (115,1)
347	17,2 (118,6)	16,8 (115,8)	16,8 (115,8)	16,8 (115,8)

- Revestimento - Aços inoxidáveis austeníticos tipo 304L, 321 ou 347⁴, para garantir resistência à corrosão em altas temperaturas por compostos de enxofre, protegendo o substrato e por apresentar melhor resistência aos danos causados pelo hidrogênio em alta temperatura (metanização).

A diferença da susceptibilidade ao ataque corrosivo de diferentes materiais, em meios contendo enxofre, pode ser observada na curva de McConomy Modificada (Figura 3), na qual se nota que os aços inoxidáveis da série 300 (austeníticos) apresentam uma maior resistência.

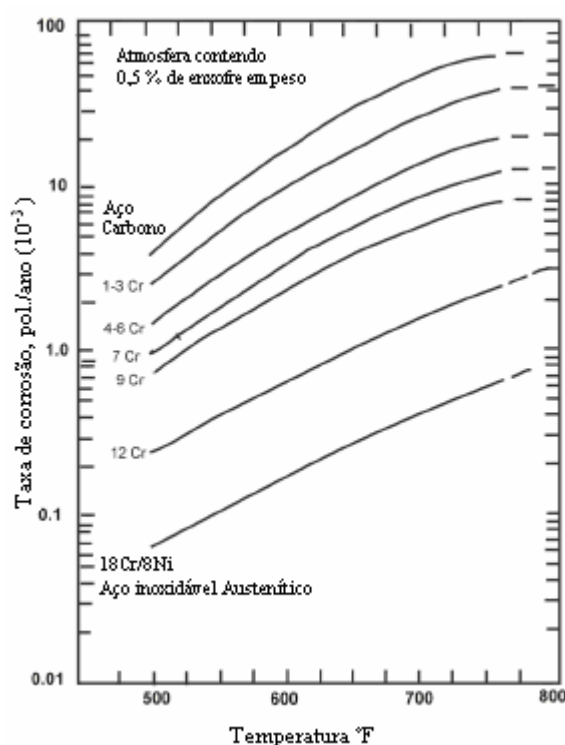


Figura 3 – Curva de taxa de corrosão por compostos de enxofre (0,5% em peso) - McConomy Modificada [4]

⁴ A utilização dos aços inoxidáveis baixo carbono (304L) ou aços inoxidáveis estabilizados (321 ou 347), devido as suas propriedades de resistência ao processo de sensitização, evita, por consequência, a corrosão sob tensão assistida por ácidos politiônicos.

2.2.2 PROCESSO DE FABRICAÇÃO

Os processos de fabricação mais utilizados na construção de materiais bimetálicos são: sobreposição de chapas por processo de laminação a quente ou por explosão (*clad*), ou deposição de metal de solda (*overlay*).

O revestimento por metal de solda - *overlay* é considerado mais apropriado para espessuras elevadas, além de permitir a utilização de uma ampla faixa de consumíveis para materiais baixa-liga e inoxidáveis austeníticos e, em muitos casos, apresentam menores tempos para fabricação do equipamento [5,6].

Do ponto de vista de problemas gerados na fabricação, os processos por explosão ou laminação têm a vantagem de poder combinar classes de materiais mais diversificados, já que não incidem sobre eles os problemas gerados pela diluição, altas temperaturas e elevados gradientes térmicos impostos pelos processos de soldagem por fusão, tal como revestimento por metal de solda.

Do ponto de vista metalúrgico, os problemas encontrados pela aplicação do revestimento por metal de solda de aço inoxidável austenítico são [6]:

- . Trinca a quente no substrato de baixa-liga devido ao baixo ponto de fusão de fases não-metálicas na região de grãos grosseiros da zona afetada pelo calor;
- . Trinca a quente no metal de solda depositado;
- . Trincas de reaquecimento no substrato ferrítico na região de grãos grosseiros da zona afetada pelo calor;
- . Trincas de solidificação no metal de solda depositado.

Sendo estes controlados pela aplicação de materiais e procedimentos de soldagem adequados no processo de fabricação.

O revestimento por metal de solda (*overlay*) é geralmente constituído de uma primeira camada de aço inoxidável austenítico tipo 309L, seguido de uma camada de aço inoxidável austenítico tipo 304L, 321 ou 347, depositados por arco submerso. A representação esquemática de deposição de camadas de *overlay* sobre material de base pode ser vista na Figura 4.

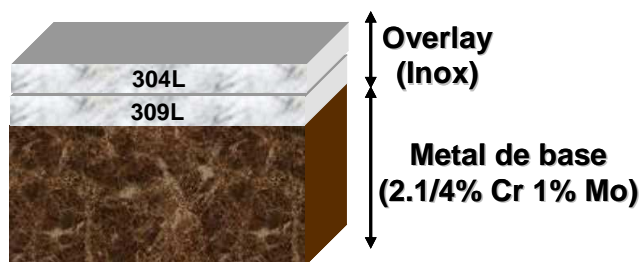


Figura 4 – Figura esquemática da fabricação de um equipamento bimetálico.

A deposição do overlay gera elevadas tensões residuais na região de grãos grosseiros da zona termicamente afetada do metal de base, tornando necessária a realização de tratamento térmico de alívio de tensão (TTAT).

Outra vantagem do uso de material bimetálico na fabricação de equipamentos para unidades de hidrotreatamento é a barreira que a interface substrato/revestimento gera para propagação de trincas [7,8,9,10,11].

Em alguns trabalhos, pesquisadores procuraram analisar o comportamento à fratura de materiais metálicos construídos em dupla camada, confirmando o efeito barreira da interface para propagação de trincas. Motarjemi e colaboradores [8] observaram, em seu estudo, uma difusão do carbono na região de interface da estrutura ferrítica/perlítica para estrutura austenítica do aço inoxidável. Esta diminuição da quantidade de carbono acarretou uma elevação da ductilidade do substrato na região da interface. O ensaio de CTOD⁵ mostrou que ocorre uma plastificação na região de interface promovendo um aumento do fator de intensidade de tensão na ponta da trinca (K) necessário para sua propagação,

⁵ O parâmetro CTOD (*Crack Tip Opening Displacement*) é uma das formas de medir a tenacidade a fratura do material, medindo o afastamento entre os flancos da trinca e correlacionando-a com abertura na ponta da mesma, no início e durante sua propagação, o que esta diretamente associada à deformação plástica ocorrida na frente da trinca.

ocasionando um desvio da direção de propagação e conseqüentemente uma desaceleração da propagação da trinca como pode ser observado na Figura 5.

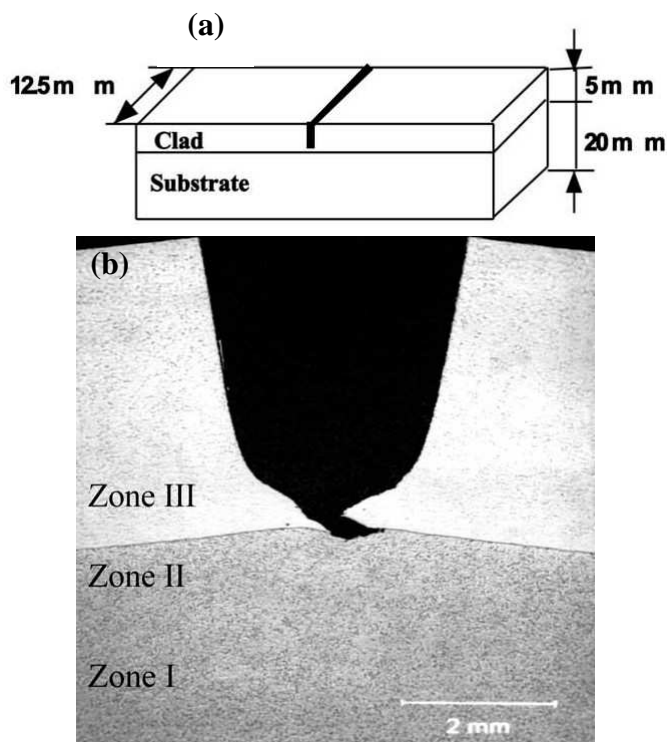


Figura 5 - (a) Esquema do corpo de prova utilizado para o ensaio de CTOD, (b) Fotomicrografia, mostrando a mudança de direção da ponta da trinca na interface clade (*clad*) /metal de base [8].

2.3 PRINCIPAIS MECANISMOS DE DETERIORAÇÃO DOS EQUIPAMENTOS BIMETÁLICOS DAS UNIDADES DE HIDROTRATAMENTO.

Os mecanismos de danos em unidades de hidrotreatment decorrentes dos produtos gerados através da hidrogenação (H_2S , HCl , NH_3), presença de hidrogênio, severidade do processo (temperatura e pressão elevadas), ciclos térmicos sofridos, e do ataque eletroquímico em paradas, são extremamente críticos. Ocorrendo com maior intensidade nos sistemas de efluente do reator.

Esses mecanismos levam a um progressivo dano em serviço, requerendo modificações nos procedimentos de inspeção e de operação e, em casos extremos, na perda do equipamento, sendo os mais freqüentes:

2.3.1 DEGRADAÇÃO DO REVESTIMENTO

A degradação do revestimento poderá ocorrer por [6]:

- Sensitização - caracterizada pela perda de resistência a corrosão da região de contorno de grão, devido à precipitação do carboneto de cromo nesta região, durante o TTAT, tornando o material sensível ao ataque por ácidos politiônicos.
- Corrosão sob tensão assistida por ácidos politiônicos - ocorre nos aços inoxidáveis austeníticos, preferencialmente quando sensibilizados, promovendo assim trincamento intergranular. Os ácidos politiônicos ($H_2S_xO_y$) se formam no processo de parada dos equipamentos, através da reação do oxigênio e água com os sulfetos de ferro e níquel.
- Corrosão sob tensão assistida por cloreto - ocorre também nos aços inoxidáveis austeníticos, os íons cloretos (Cl^-) adsorvidos na superfície do metal geram descontinuidade no filme de óxido de cromo (filme que oferece a característica de resistente à corrosão), essa pequena área danificada funciona como anodo, resultando em um processo corrosivo bem localizado (*pitting*), a hidrólise dos íons metálicos promove uma queda do pH o que impede o reparo da película. O início do processo é relativamente lento, porém uma vez ocorrido ele é acelerado, pois é uma reação auto-catalítica e a presença de elevada tensão mecânica acelera o processo e o torna cada vez mais localizado e possibilitando com isso a ocorrência de trincas finas a partir dos pites, geralmente são trincas intergranulares ramificadas.
- Trincas devidas à fadiga de baixo ciclo induzidas por tensões térmicas durante os processos de parada e partida – Os processos de paradas e partidas, principalmente os processos de paradas de emergências, resultam em ciclos de tensões de grandes amplitudes, resultando em um processo de fadiga de baixo ciclo. Este processo é fortemente influenciado pela diferença entre os coeficientes de dilatação térmica do metal de base (aço baixa liga) e do revestimento (aço inoxidável austenítico);

- Fragilização ao 475°C da ferrita do revestimento – A fragilização ocorre a partir da fase ferrita presente no revestimento, no qual ocorre a precipitação de uma fase intermetálica frágil quando exposto a faixa de temperatura entre 316 e 540°C em um determinado tempo, provocando queda da tenacidade do revestimento. Este processo é mais crítico na temperatura de 475°.
- Fragilização por fase sigma – Similar a fragilização ao 475°C, ocorre a partir das mudanças microestruturais da ferrita devido à precipitação de fases intermetálicas frágeis, quando passa pela faixa de temperatura entre 540 e 950°C durante o processo de fabricação do equipamento (Soldagem e ou TTAT);

2.3.2 FRAGILIZAÇÃO AO REVENIDO

É um processo de perda de tenacidade apresentado pelos aços baixa-liga Cr-Mo, tipicamente utilizados na fabricação de reatores, permutadores carga x efluente dos reatores e tambores de alta pressão em unidades de separação a quente. Ocorre quando tais equipamentos são expostos durante longos intervalos de tempo a temperaturas entre 340 e 590 °C, ocasionando a segregação de impurezas como P, Sn, Sb e As nos contornos de grão. A presença de Si e Mn aumenta a susceptibilidade do aço ao processo de fragilização ao revenido, que é quantificado através de fatores empíricos, como o “fator J” para material de base e o “fator X” para juntas soldadas, dados por [6, 12, 13,14,15]:

$$\text{fator J} = (\text{Si} + \text{Mn}) \times (\text{P} + \text{Sn}) 10^4 \quad (1)$$

$$\text{fator X} = (10\text{P} + 5\text{Sb} + 4\text{Sn} + \text{As})/100 \quad (2)$$

O nível máximo de fragilização ocorre para tempos superiores a 20.000 horas de operação. Manifesta-se por uma fragilização intergranular sob altas taxas de deformação e em temperaturas abaixo de 175 °C, devido à precipitação de impurezas nos contornos de grão, com aumento na temperatura de transição dúctil-frágil do material [16].

2.3.3 FRAGILIZAÇÃO PELO HIDROGÊNIO

A fragilização está associada à difusão do hidrogênio atômico para o interior do metal, podendo ficar dissolvidos intersticialmente como hidrogênio atômico (H^0) e ou precipitado na forma de hidrogênio molecular (H_2) em regiões de defeitos cristalinos onde a energia de interação com hidrogênio é maior do que entre o hidrogênio e os espaços intersticial da rede cristalina (ex: interface entre matriz e inclusões, contorno de grão, discordâncias). A fragilização pelo hidrogênio se manifesta a temperaturas abaixo de 150°C e aumenta sensivelmente a fragilidade da ferrita do aço inoxidável, bem como fragiliza o aço baixa-liga. Quando associada à fragilização ao revenido do aço baixa-liga, provoca queda significativa na tenacidade desse aço.

É também responsável pelo aparecimento de tensões locais, que associadas com as tensões térmicas (cisalhamento) durante o resfriamento do equipamento, podem provocar o descolamento da interface revestimento - substrato [17, 18].

2.3.4 ATAQUE PELO HIDROGÊNIO

É outro mecanismo de degradação dos aços carbono e baixa-liga pelo hidrogênio a alta temperatura e pressão, degradando as propriedades do material na temperatura de operação. É basicamente uma reação de descarbonetação e pode ocorrer tanto na superfície quanto internamente no material, em que o hidrogênio reage com o carbono dos carbonetos existentes no aço para formar metano. É manifestada por perda de resistência em temperatura ambiente [19, 20, 21].

As curvas de Nelson são usadas para especificar os materiais, indicando os limites superiores de temperatura versus pressão parcial de hidrogênio para cada tipo de aço, conforme mostrado na Figura 6.

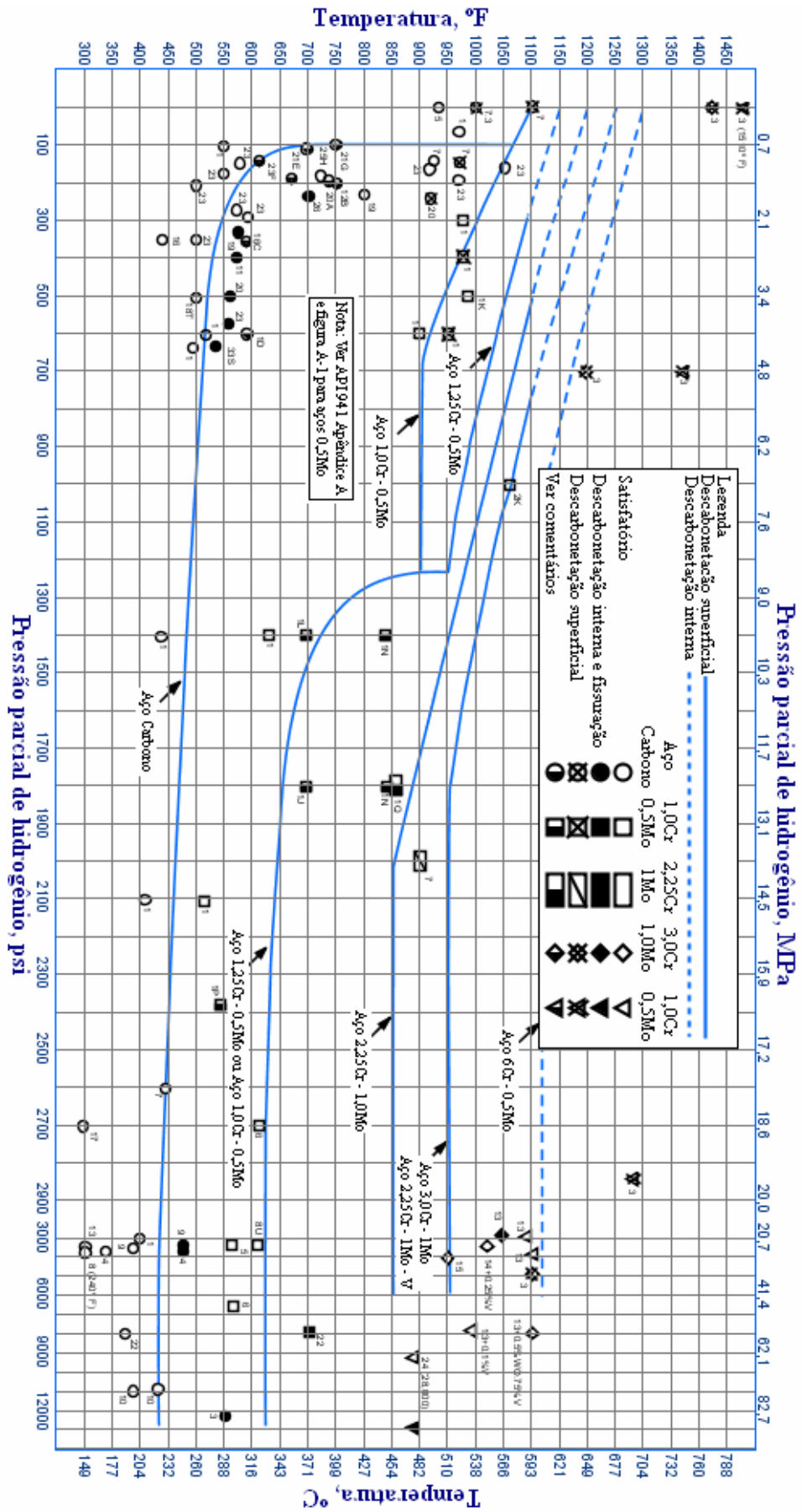


Figura 6 – Curva de Nelson [21]

2.3.5 EFEITOS DOS CICLOS TÉRMICOS DE OPERAÇÃO

Os ciclos térmicos de operação provocados por parada e partida de equipamentos e mudanças nas condições de operação, principalmente quando envolvendo elevada taxa de resfriamento ou aquecimento, possibilitam o aparecimento de altos níveis de tensão, devido aos gradientes térmicos e diferentes coeficientes de dilatação dos materiais. Consequentemente, são geradas deformações que, em função da tenacidade do material, podem provocar danos na estrutura do equipamento. Esses altos níveis de tensão decorrentes dos ciclos térmicos podem acarretar no processo de fadiga térmica de baixo ciclo, uma vez que a fadiga térmica é causada pelo estado de tensão-deformação resultante da variação de temperatura (ΔT). Quanto maior a deformação plástica resultante, mais trincas térmicas ocorrerão.

O processo de fadiga térmica é agravado pela existência dos mecanismos de danos que interferem na ductilidade do material e ou promovem defeitos internos, tais como: fragilização ao revenido, fragilização pelo hidrogênio, ataque pelo hidrogênio etc.

2.4 EXIGÊNCIAS PARA CONSTRUÇÃO DE EQUIPAMENTOS BIMETÁLICOS

Visando garantir a integridade dos equipamentos construídos em aço baixa liga Cr-Mo o Centro de Pesquisa da Petrobras (CENPES) emitiu uma especificação técnica [22] que cobre requisitos gerais para materiais, fabricação, soldagem, inspeção e teste destes equipamentos, construídos de acordo com código de projeto ASME Seção VIII [3].

2.4.1 MATERIAIS

Todo aço baixa liga Cr-Mo deve cumprir requisitos básicos do ASME conforme sua especificação (materiais laminados → ASME SA-387 [23]; materiais forjados → ASME SA-336 [24]) e as especificações de fabricação dos fabricantes do material devem conter as seguintes exigências adicionais:

2.4.1.1 PRÁTICA DE FABRICAÇÃO / TRATAMENTO TÉRMICO

Os aços devem ser feitos pelo processo de desgaseificação a vácuo, resfriamento acelerado a partir da temperatura de austenitização e seguido de um tratamento de revenimento [23,24].

O processo de desgaseificação a vácuo é o tratamento de refino físico que objetiva eliminar os gases dissolvidos pelo metal líquido (banho) durante o processo de refino pela diminuição da pressão do ambiente, garantido as propriedades mecânicas dos metais. Os gases, como o hidrogênio, nitrogênio e oxigênio, são provenientes da atmosfera ou da própria escória, que também pode agir como uma fonte de oxigênio e compostos químicos. Durante o processo de solidificação a solubilidade dos gases diminui podendo provocar o aparecimento de bolhas, formação de óxidos e de hidretos. A formação destes compostos bem como os elevados teores dos gases dissolvidos na matriz pode afetar significativamente as propriedades mecânicas dos metais contaminados.

O resfriamento acelerado a partir da temperatura de austenitização (tempera ou normalização) seguido de um tratamento de revenimento visa obter um material que agrupa resistência mecânica com boa tenacidade.

2.4.1.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA

Os materiais devem ter sua composição química controlada em acordo com as normas ASTM A-387 [23] para materiais laminados e ASTM A-336 [24] para materiais forjados (ver tabela 2 e 3) e de forma que apresentem um valor máximo para o fator J (vide equação 1), de acordo com sua especificação, 1.1/4Cr - 1/2Mo $\rightarrow J \leq 220$, com meta de 180 e 2.1/4Cr - 1Mo $\rightarrow J \leq 100$ com meta de 80 [22];

Tabela 2 – Composição química dos aços 1.1/4Cr-1/2Mo e 2.1/4Cr-1Mo, conforme norma ASTM A-387 [23]

Elemento	Composição Química Requerida	
	Composição (%)	
	1.1/4Cr - 1/2Mo	2.1/4Cr - 1Mo
Carbono:		
Análise a quente	0,05 – 0,17	0,05 – 0,15*
Análise do produto	0,04 – 0,17	0,04 – 0,15
Manganês:		
Análise a quente	0,40 – 0,65	0,30 – 0,60
Análise do produto	0,35 – 0,73	0,25 – 0,66
Fósforo:		
Análise a quente	0,035 máx	0,035 máx
Análise do produto	0,035 máx	0,035 máx
Enxofre:		
Análise a quente	0,035 máx	0,035 máx
Análise do produto	0,035 máx	0,035 máx
Silício:		
Análise a quente	0,50 – 0,80	0,50 máx
Análise do produto	0,44 – 0,86	0,50 máx
Cromo:		
Análise a quente	1,00 – 1,50	2,00 – 2,50
Análise do produto	0,94 – 1,56	1,88 – 2,62
Molibdênio:		
Análise a quente	0,45 – 0,65	0,90 – 1,10
Análise do produto	0,40 – 0,70	0,85 – 1,15

* O teor de carbono especificado para chapas com espessura maior ou igual 125 mm é de 0,17 máx. na análise do produto

Tabela 3 – Composição química dos aços 1.1/4Cr-1/2Mo e 2.1/4Cr-1Mo, conforme norma ASTM A-336 [24]

Elemento	Composição Química Requerida		
	Composição (%)		
	1.1/4Cr - 1/2Mo (Classe 2 e 3)	1.1/4Cr - 1/2Mo (Classe 1)	2.1/4Cr - 1Mo (Classe 2 e 3)
Carbono:	0,10 – 0,20	0,05 – 0,15	0,05 – 0,15
Manganês:	0,30 – 0,80	0,30 – 0,60	0,30 – 0,60
Fósforo:	0,025 máx	0,025 máx	0,025 máx
Enxofre:	0,025 máx	0,025 máx	0,025 máx
Silício:	0,50 – 1,00	0,50 – 1,00	0,50 máx
Cromo:	1,00 – 1,50	1,00 – 1,50	2,00 – 2,50
Molibdênio:	0,45 – 0,65	0,44 – 0,65	0,90 – 1,10

2.4.1.3 PROPRIEDADES DO MATERIAL

O material deve garantir ao equipamento, após construção, propriedades mínimas especificadas [3,22]. Para isso, são feitos testes em amostras da corrida do material retiradas das regiões de maior segregação (espessuras até 55 mm em um quarto da espessura e espessuras maiores ou iguais a 55 mm na metade da espessura). Os ensaios deverão ser realizados nas amostras após TTAT que simule aqueles previstos na fabricação.

2.4.1.3.1 SIMULAÇÃO DO TTAT:

Antes da fabricação do equipamento amostra da corrida do material a ser utilizado deve ser submetida a ciclos de tratamento térmico que representam os tratamentos realizados na fabricação e um possível tratamento a ser realizado em uma eventual necessidade de reparo em uma parada de manutenção.

Geralmente, os fabricantes especificam para a etapa de fabricação dois TTAT (um intermediário e mais um final). Portanto, a simulação do TTAT deve ser composta de três ciclos, dois ciclos que representam os tratamentos realizados na fabricação do equipamento e mais um que representa um possível tratamento em uma operação de manutenção. A Figura 7 apresenta esquematicamente os ciclos térmicos da simulação.

A determinação da taxa de aquecimento, tempo de patamar, taxa de resfriamento e temperatura de patamar deve ser feita conforme especificado no código ASME Seção VIII [3], na Divisão 1/ Parte UCS, que define para os aços baixa liga, os seguintes critérios:

- Temperatura de patamar de 660°C. Porém esta temperatura pode ser determinada pelo fabricante do material;

- Tempo de patamar para espessura até 50 mm (2 polegadas) de 40 h/m (1h/pol.) com tempo mínimo de 0,25h (15 min) e para espessura entre 50 e 250 mm (2 a 5 polegadas) 40 h/m.

- Taxa de aquecimento sem controle até 427°C e acima de 427°C até a temperatura patamar taxa de 5,18°C/t(m)/h (204°C/t(in)/h), com limite inferior e superior de 55°C/h e 222 °C/h respectivamente.

t = espessura da chapa

- Taxa de resfriamento da temperatura de patamar até 427°C de 6,6°C/t(m)/h (260°C/t(in)/h ou 500°F/t(in)/h), com limite inferior e superior de 55°C/h e 260°C/h (500°F/h), respectivamente.

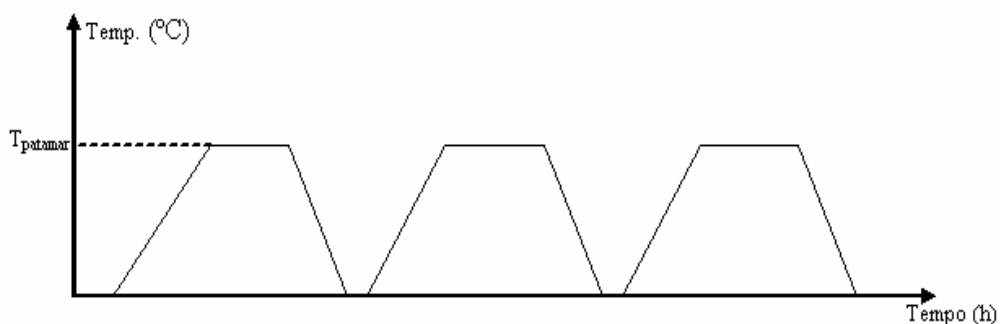


Figura 7 – Curva de simulação de tratamento térmico

2.4.1.3.2

TESTE DE IMPACTO:

Deve ser realizado ensaio Charpy de acordo com a norma ASTM A370 [25], realizado a -18°C para aço 1.1/4Cr - ½ Mo e -30°C para aço 2.1/4Cr - 1Mo. O material deverá apresentar como valor médio dos 3 testes, uma energia absorvida maior ou igual a 54 J, não podendo apresentar nenhum resultado individual inferior a 47 J e a fratura dever apresentar uma aparência de mais de cinquenta por cento (50%) dúctil [22].

2.4.1.3.3 ENSAIO DE TRAÇÃO:

O ensaio de tração deve ser realizado na temperatura ambiente e na temperatura de projeto de acordo com a norma ASTM A-370 [25], com valores obtidos de acordo com o especificado pelo código ASME Seção VIII ou II [3].

Na temperatura de projeto o resultado obtido deve ser pelo menos igual ao mínimo requerido no código ASME Seção II [3] em sua parte D.

As Tabelas 4 e 5 apresentam as propriedades mecânicas requeridas para os aços 1.1/4Cr - 0,5Mo e 2.1/4Cr - 1Mo, com dados obtidos através do ensaio de tração na temperatura ambiente.

Tabela 4 – Composição química dos aços 1.1/4Cr-1/2Mo e 2.1/4Cr-1Mo, conforme o código ASME II especificação SA A-387 [3]

Propriedades Mecânicas Requeridas		
	1.1/4Cr - 1/2Mo	2.1/4Cr - 1Mo
Limite de resistência - σ_r , ksi (MPa)	60 – 85 (415 – 585)	60 – 85 (415 – 585)
Limite de escoamento - σ_y , mín., ksi (MPa)	35 (240)	30 (205)
Alongamento - A, mín. (%)	22	18
Redução de área - RA, mín. (%)		45

Tabela 5 – Propriedades mecânicas dos aços 1.1/4Cr-1/2Mo e 2.1/4Cr-1Mo, conforme código ASME II especificação SA A-336 [3]

Propriedades Mecânicas Requeridas					
	1.1/4Cr - 1/2Mo (Classe 2)	1.1/4Cr - 1/2Mo (Classe 3)	1.1/4Cr - 1/2Mo (Classe 1)	2.1/4Cr - 1Mo (Classe 3)	2.1/4Cr - 1Mo (Classe 1)
σ_r , Ksi (MPa)	70 - 95 (485 - 660)	75 - 100 (515 - 690)	60 - 85 (415 - 585)	75 - 100 (515 - 690)	60 - 85 (415 - 585)
σ_y , mín., Ksi (MPa)	40 (275)	45 (310)	30 (205)	45 (310)	30 (205)
A, mín. (%)	20	18	20	19	20
RA, mín.(%)	40	40	45	40	45

2.4.1.3.4 DUREZA:

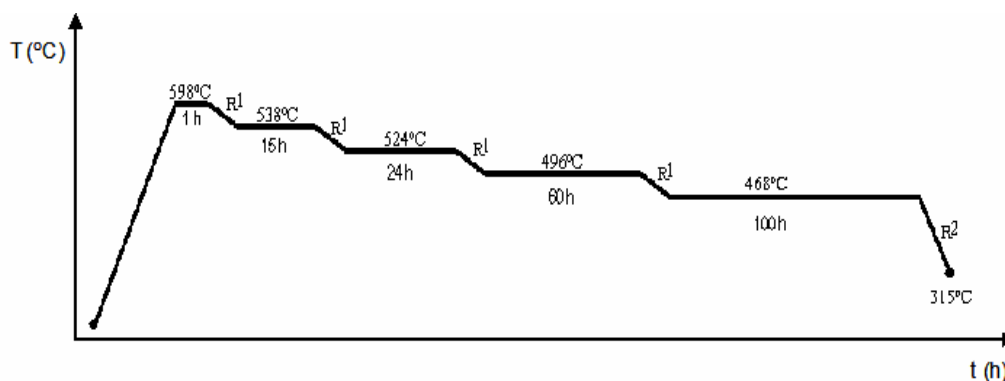
O ensaio de dureza deve ser realizado de acordo com a norma ASTM A-370 [25], medido em cinco pontos distintos, não podendo apresentar nenhum resultado acima de 225 HB

2.4.1.3.5 TESTE DE *STEP COOLING*:

O teste de *step cooling* deve ser realizado em equipamentos que durante sua operação possam exceder 350°C. No entanto, o teste tem caráter reprovatório para o aço 2.1/4Cr-1Mo e apenas informativo para o aço 1.1/4Cr-1/2Mo, uma vez que o primeiro apresenta maior tendência a fragilização ao revenido.

O teste de *step cooling* consiste em um ensaio acelerado, onde o material é submetido a um tratamento térmico com a finalidade de avaliar a tendência de ocorrência de fragilização ao revenido. Onde são levantadas as curvas de transição dúctil-frágil do material antes e depois do teste e verifica-se a alteração na temperatura de transição para uma mesma energia absorvida.

Na Figura 8 pode-se observar a curva típica do tratamento de *step cooling*, com temperaturas dos patamares, tempos de permanência e taxa de resfriamento.



R^1 = Taxa de resfriamento = $5.6^{\circ}\text{C}/\text{h}$

R^2 = Taxa de resfriamento = $27.8^{\circ}\text{C}/\text{h}$

Figura 8 - Curva de Tratamento Térmico (*Step-Cooling*) [26].

O critério de aceitação para o aço 2.1/4Cr-1Mo é feito através do cálculo da mudança da temperatura de transição, conforme fórmula abaixo [3]:

$$T = (vTr40) + 2,5x(\Delta vTr40Sc) < 10^{\circ}C \quad (3)$$

Onde:

T = Parametro que mede, em °C, a susceptibilidade do material a fragilização ao revenido

vTr40 = temperatura de transição definida como aquela associada com uma energia absorvida de 54 J (40 ft.lb) para o material tratado (depois do *step cooling*);

$\Delta vTr40Sc$ = variação da temperatura de transição do material após o tratamento em relação aquela antes do tratamento, ambas associadas com uma energia absorvida de 54 J (40ft.lb).

A próxima figura define esquematicamente os parâmetros VTr40 e $\Delta vTr40Sc$. Admite-se que quando o parâmetro T for maior ou igual a 10 °C, O material se encontra em uma condição de fragilização ao revenido superior em relação àquela antes do tratamento.

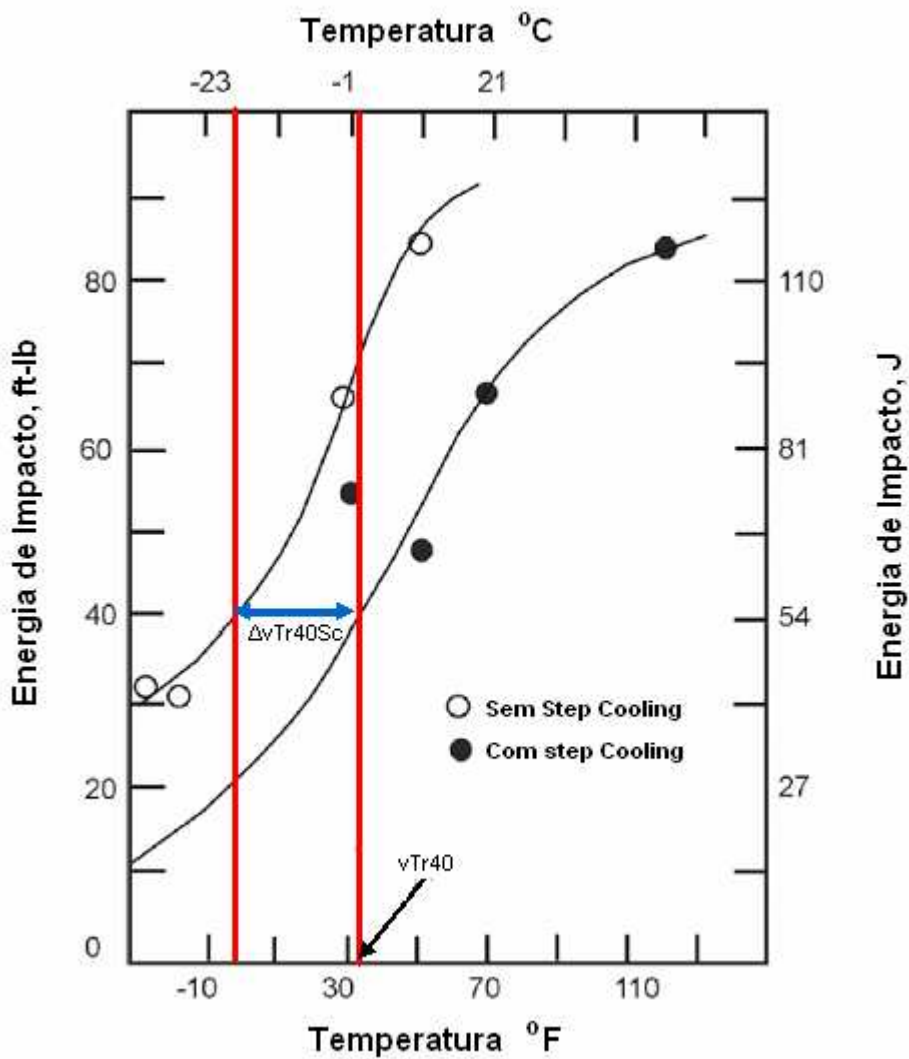


Figura 9 - Exemplo de Curva de Transição Dúctil-Frágil, antes e após *Step Cooling* [4].

2.4.2 SOLDAGEM

Para garantir a soldagem com propriedades no mínimo iguais às especificadas para o metal base é necessário atender os seguintes critérios:

- Composição química controlada, conforme Código ASME Seção II [3], Parte C, não devendo exceder os seguintes valores:

$$C = 0,120\%$$

$$Sn = 0,004\%$$

$$Mn = 0,300 - 0,850\% \text{ (SAW)}^6$$

$$As = 0,015\%$$

⁶ SAW → Processo de soldagem arco submerso.

Mn = 0,300 - 0,900% (SMAW) ⁷	Al = 0,010%
Si = 0,300% (SAW)	Sb = 0,004%
Si = 0,450% (SMAW)	V = 0,015%
P = 0,008%	Ni = 0,250%
S = 0,005%	Cu = 0,150%

- O fator para fragilização ao revenido de metal de solda, apresentado anteriormente na equação (2), não deve exceder 15 ppm;
- Teste de impacto no consumível e na qualificação do procedimento a -30°C (para aço 2.1/4Cr-1Mo) e a -18°C (para aço 1.1/4Cr-1/2Mo) com valores médios de 54 J e mínimo de 47 J [22];
- Ensaio de tração, conforme AWS correspondente [27];
- Dureza máxima de 235 HV (para aço 2.1/4Cr-1Mo) e 225 HV (para aço 1.1/4Cr-1/2Mo) após tratamento térmico [22];
- Controle de difusão de hidrogênio;
- Teor de ferrita delta, entre 3 e 8%, para o consumível do revestimento por metal de solda (*Overlay*);
- Teste de *Step cooling* para qualificação do procedimento, quando o equipamento for submetido à temperatura de operação maior ou igual a 350°C;
- Teste para avaliar a possibilidade de descolamento entre o clade (*clad*) e o metal de base - *Disbondig Test*.

⁷ SMAW → Processo de soldagem a arco com eletrodo revestido.

2.5 PERDAS DE PROPRIEDADES PROVOCADAS PELO TTAT

Para propor uma alternativa de simulação do TTAT faz-se necessário pensar quais os mecanismos que possam levar a alterações nas propriedades mecânicas do material durante sua realização.

Podemos encontrar na literatura o efeito da temperatura de revenimento dos aços baixa liga Cr-Mo na propriedade mecânica do material e a ocorrência de fragilização ao revenido quando submetido a temperaturas de 350°C a 590°C. Como a temperatura do TTAT proposta pelos fabricantes do material é próxima à temperatura de revenido, pode-se utilizar estes dados como parâmetro. Porém, deve-se lembrar que este material passou pelos tratamentos térmicos de tempera e revenido no seu processo fabril, o que pode influenciar no efeito do TTAT, uma vez que os mecanismos que promovem as alterações nas propriedades do material possam já ter ocorrido ou iniciados.

Durante o tratamento de revenido a precipitação de carbonetos complexos afeta as propriedades mecânica, pois a difusão de carbono e elementos de liga (V, Cr e Mo) necessários para a formação de carbonetos é dependente da temperatura e tempo. Porém o efeito do tratamento de revenido na dureza do material é mais significativo nos primeiros instantes e pode ser estimado através do parâmetro empírico desenvolvido por Holloman e Jaffe, $T(c + \log t)$, onde T é temperatura em graus Kelvin, t é o tempo em segundos, e c é uma constante que depende do teor de carbono do aço. Boas correlações são obtidas, exceto quando quantidades significativas de austenita retida estão presentes [28]. A Figura 10 apresenta os efeitos das diferentes temperaturas de revenido nas propriedades do aço baixa liga Cr-Ni-Mo (AISI 4340).

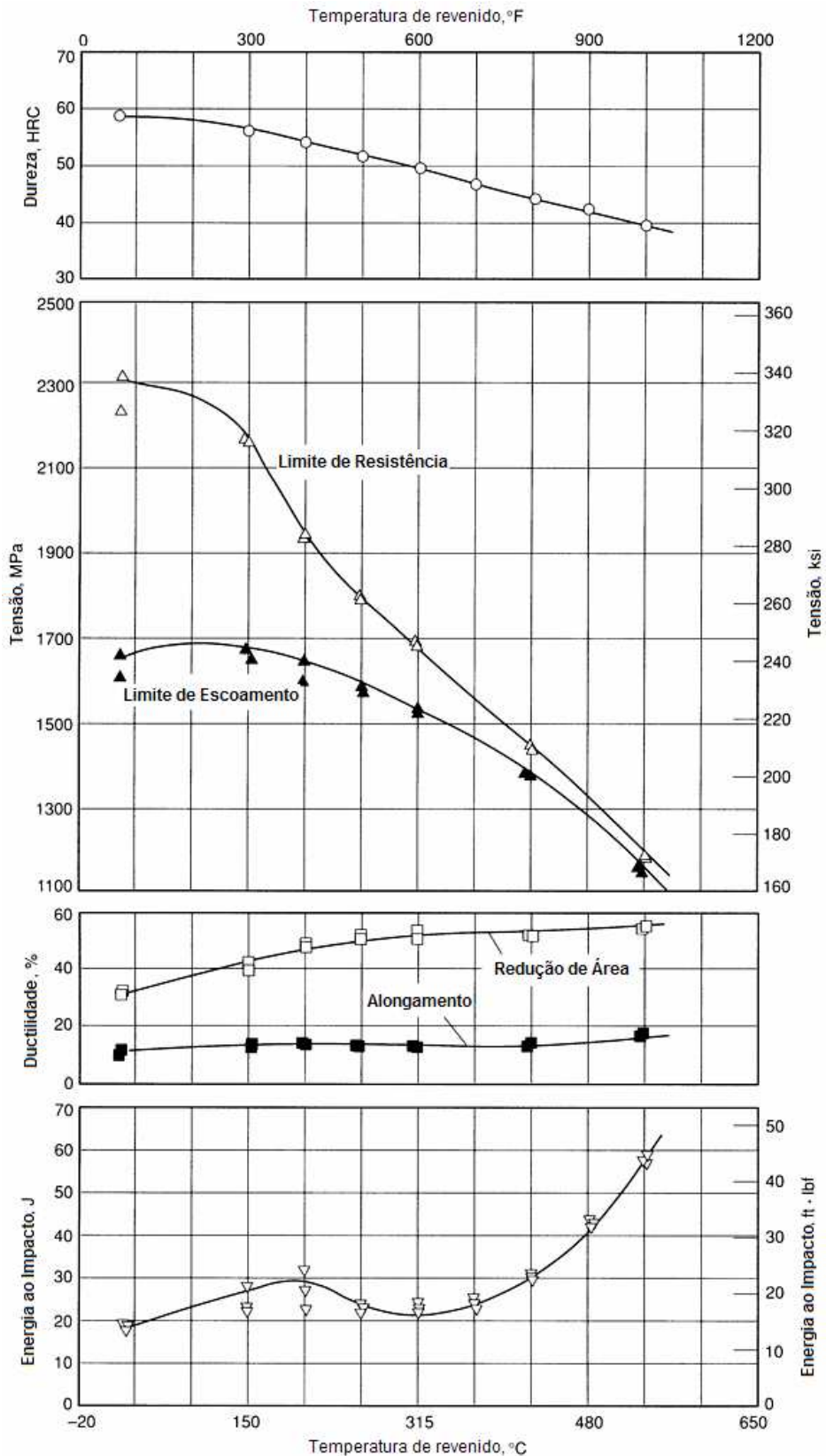


Figura 10 – Efeito da temperatura de revenido nas propriedades mecânicas do Aço AISI 4340 [29].

O processo de fragilização ao revenido já foi tratado neste capítulo. Porém, cabe ressaltar aqui a influência que Mo exerce na redução significativa da susceptibilidade do aço ao mecanismo de fragilização ao revenido. Voort *apud* McMahon [29] em seu estudo verificou que a adição de 0,5 a 0,6% de Mo impediria a fragilização causada pelo fósforo no aço baixa liga Ni-Cr (3.5%Ni-1.7%Cr-0.2%C) envelhecidos nas temperaturas de 475 e 500°C por 1000 h. Porém a formação de carbeto de cromo reduz esta influência do Mo na fragilização ao revenido.

Segundo Avillez e colaboradores [30], em seu estudo termodinâmico sobre precipitação do carbeto nos aços 2.1/4Cr - 1Mo, na faixa de temperatura de 425 e 765°C, os carbeto tendem a precipitar na seguinte seqüência: $M_2C \rightarrow M_3C_2 \rightarrow M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6 \rightarrow M_3C \rightarrow M_6C \rightarrow M_5C_2$. Esta seqüência é importante no caso de curto tempo de exposição, como a exemplo do TTAT. Porém, o carbeto mais estável é o $M_{23}C_6$, que tende mudar sua composição conforme a temperatura de formação, isso é, para temperaturas abaixo de 685°C o teor de cromo é superior em relação ao ferro. Para temperatura acima de 685°C esta relação se inverte e o teor de molibdênio se mantém constante ao longo de toda a faixa de temperatura, conforme pode ser visto na Figura 11.

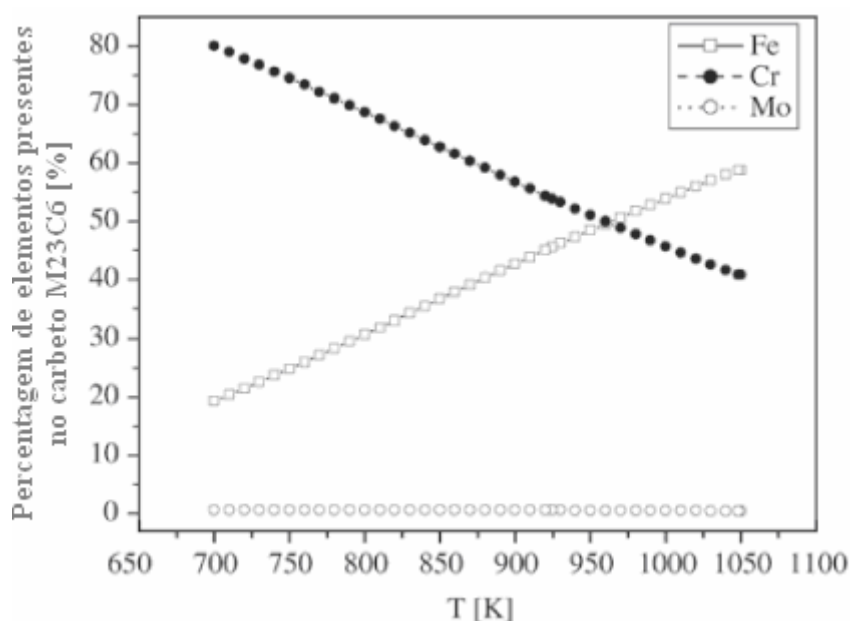


Figura 11 – Percentagem de Cr, Fe e Mo presente no carbeto $M_{23}C_6$ em função da temperatura.

2.6 PROPOSTA ALTERNATIVA PARA SIMULAÇÃO DO TTAT

Com objetivo de se avaliar uma possível alternativa que simule os efeitos dos TTAT aplicados na fabricação e em uma possível manutenção em um único ciclo térmico foram estudadas duas alternativas que possam substituir a atualmente empregada, sem perda nos resultados, porém com ganho de custo, tempo e praticidade.

A primeira alternativa adiciona os tempos de aquecimento e resfriamento intermediário ao tempo de patamar. Com relação à formação de carbeto, adicionar os tempos de aquecimento e resfriamento intermediários ao patamar torna-se mais favorável a nucleação e o crescimento dos carbeto que os períodos dos ciclos de aquecimento e resfriamento. Porém, não contempla a fragilização ao revenido nos ciclos de aquecimento e resfriamento. Shaw [16] trata o processo de fragilização ao revenido como um processo reversível quando submetidos a temperaturas superiores a 600°C, provavelmente pelo processo de solubilização dos elementos de impurezas segregados no contorno de grão. A observação deste fenômeno nesta pesquisa validaria esta opção de simulação de tratamento.

A segunda alternativa apresenta a proposta de um único ciclo, porém com um patamar intermediário na temperatura de 480°C. A fragilização ao revenido é mais favorecida pela adição de um patamar intermediário à 480°C, que pelos períodos de aquecimento e resfriamento do tratamento padrão.

Cabe ressaltar que esta simulação não contempla a formação dos Carbeto de Cr na temperatura acima de 480°C, durante os ciclos de aquecimento e resfriamento.