



**I Curso de Especialização em Engenharia da Soldagem
Turma 2011 - CTA DEMEC-TC/UFPR**

ALEXANDRE JORGE DA SILVEIRA SALGADO

**REVISÃO BIBLIOGRÁFICA SOBRE PRINCIPAIS PROBLEMAS NA
FABRICAÇÃO E EM OPERAÇÃO DE EQUIPAMENTOS EM AÇOS
BAIXA LIGA QUE OPERAM EM ALTAS TEMPERATURAS E ALTAS
PRESSÕES PARCIAIS DE HIDROGÊNIO**

CURITIBA-PR

2013

ALEXANDRE JORGE DA SILVEIRA SALGADO

**REVISÃO BIBLIOGRÁFICA SOBRE PRINCIPAIS PROBLEMAS NA
FABRICAÇÃO E EM OPERAÇÃO DE EQUIPAMENTOS EM AÇOS
BAIXA LIGA QUE OPERAM EM ALTAS TEMPERATURAS E ALTAS
PRESSÕES PARCIAIS DE HIDROGÊNIO**

Monografia apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Especialista em Engenharia da Soldagem do curso de Especialização em Engenharia da Soldagem da Universidade Federal do Paraná, na área de concentração fabricação.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Okimoto

CURITIBA

2013

TERMO DE APROVAÇÃO

ALEXANDRE JORGE DA SILVEIRA SALGADO

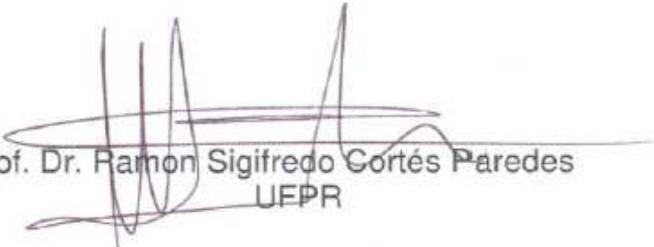
**REVISÃO BIBLIOGRÁFICA SOBRE PRINCIPAIS PROBLEMAS
NA FABRICAÇÃO E EM OPERAÇÃO DE EQUIPAMENTOS EM
AÇOS BAIXA LIGA QUE OPERAM EM ALTAS TEMPERATURAS
E ALTAS PRESSÕES PARCIAIS DE HIDROGÊNIO**

Monografia aprovada como requisito parcial à obtenção de grau de Especialista em Engenharia da Soldagem, área de concentração Fabricação, no Curso de Especialização em Engenharia da Soldagem, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná.

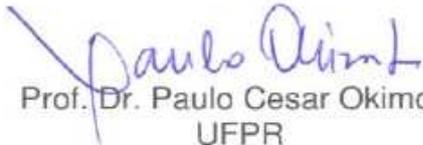
Banca Examinadora :



Prof. Dr. Hélio Padilha
UFPR



Prof. Dr. Ramon Sigifredo Cortés Paredes
UFPR



Prof. Dr. Paulo Cesar Okimoto
UFPR

Curitiba, 31 de outubro de 2013.

AGRADECIMENTOS

Aos professores do curso de especialização pelo conhecimento e experiência passados.

Aos meus colegas do curso pela amizade e companheirismo.

À PETROBRAS pela oportunidade de participação no Curso de Especialização em Soldagem realizado na Universidade Federal do Paraná.

À Deus por tudo.

Aos meus amigos, Ferreira e Rudek, que me motivaram a fazer e concluir o curso.

RESUMO

Este trabalho tem por objetivo efetuar uma revisão bibliográfica sobre alguns dos principais mecanismos de danos que ocorrem em fabricação e em operação de equipamentos de processo de refino em unidades que trabalham em temperatura na ordem de 430°C, pressões entre 100-240kgf/cm², na presença de H₂ e H₂S. Os aços utilizados, normalmente, para fabricação destes equipamentos são os aços baixa liga, do tipo Cr-Mo e Cr-Mo-V, sendo que os mais empregados são os 2,25%Cr-1%Mo ou 2,25%Cr-1%Mo-0,25%V, revestidos internamente através de soldagem, overlay, por uma ou mais camadas de aço inoxidável austenítico. Os principais mecanismos de danos a serem abordados e que consideramos de extrema importância para o desempenho deste equipamentos em operação são os seguintes: fragilização pelo hidrogênio, trincas de reaquecimento, Disbonding, dentre outros.

ABSTRACT

This study aims to perform a literature review on some major damage mechanisms that occur in manufacturing and operation of equipment in the refining process units working in temperatures of around 430 ° C, pressures between 100-240kgf/cm² in the presence H₂ and H₂S. The steels used usually for the manufacture of these devices are low alloy steels of the type Cr-Mo and Cr-Mo-V, and the most used are 2.25% Cr-1% Mo and 2.25% Cr -1.0% Mo - 0.25% W, coated internally by welding, overlay, one or more layers of austenitic stainless steel. The main damage mechanisms to be addressed and that we consider extremely important for the performance of this equipment in operation are: hydrogen embrittlement, Disbonding, among others.

Índice de Figuras

FIGURA 1: DESENHO ESQUEMÁTICO MOSTRANDO O HTHA.....	12
FIGURA 2: CURVAS DE NELSON (API RP 941, 2008)	14
FIGURA 3 ESQUEMÁTICO DO MECANISMO DE FRAGILIZAÇÃO AO REVENIDO.	15
FIGURA 4 CURVA DE STEP COOLING – API RP 934A.	17
FIGURA 5 EFEITO DE ELEMENTOS RESIDUAIS NA CURVA DE TRANSIÇÃO APÓS <i>STEP</i> <i>COOLING</i>	18
FIGURA 6 VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE HIDROGÊNIO AO LONGO DA ESPESSURA À 150 BARS E 440° - VISWANATHAN.	20
FIGURA 7 TRINCA DE DISBONDING EM REATOR NA INTERFACE DO OVERLAY APLICADO POR ARCO SUBMERSO POR FITA. JAPAN STEEL WORK.....	21
FIGURA 8 REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA LOCALIZAÇÃO DAS TRINCAS DE REAQUECIMENTO. – JANYNE.	23
FIGURA 9 TRINCA DE REAQUECIMENTO ASSOCIADA A REGIÃO DE GRÃO GROSSEIRO DA ZTA.	24
FIGURA 10 MORFOLOGIA DA TRINCA DE REAQUECIMENTO – TIPO INTERGRANULAR. ...	24
FIGURA 11 EFEITO DA ADIÇÃO DE VANÁDIO PARA OCORRÊNCIA DE TRINCA DE REAQUECIMENTO. – SINDO KOU.....	25
FIGURA 12 EFEITO DO PÓS AQUECIMENTO (DHT) NA REDUÇÃO DO HIDROGÊNIO.....	28

SUMÁRIO

1 Introdução	9
2 Histórico	10
3 Revisão Bibliográfica.....	11
3.1 Ataque por hidrogênio em alta temperatura (HTHA – High Temperature Hydrogen Attack.)	11
3.2 Fragilização ao revenido	15
3.3 Fragilização pelo hidrogênio.....	18
3.4 Disbonding	20
3.5 Danos no Overlay.....	21
3.6 Trincas de reaquecimento	22
3.7 Trinca a frio.....	27
4 Conclusões.....	29
5 Bibliografia	31

1 Introdução

Com o aumento da severidade dos processos de refino de petróleo, em razão de requisitos ambientais, como por exemplo: a redução do teor de enxofre nos combustíveis houve a necessidade de projetar unidades que operam em condições de alta temperatura, na ordem de 430°C, e pressão, na faixa de 100 à 240 kgf/cm² e na presença de hidrogênio e H₂S.

Nestas condições são utilizados os aços Cr-Mo e Cr-Mo-V para a fabricação de equipamentos como os reatores, permutadores de calor de alta pressão etc. destas unidades por possuir boa resistência ao ataque por hidrogênio a altas temperaturas, elevada tenacidade e resistência a fluência.

Os aços Cromo-Molibdênio (CrMo) eram inicialmente utilizados, mas em razão do aumento das condições de temperatura e pressão houve a necessidade do desenvolvimento de uma nova liga de forma a possibilitar a fabricação de equipamentos com menores espessuras e que mantivesse um comportamento seguro em operação. Desta forma, foram desenvolvidos os aços Cromo-Molibdênio-Vanádio (CrMoV).

A produção dos aços CrMo modificados ao vanádio proporcionou uma melhoria significativa nas propriedades mecânicas e metalúrgicas quando comparados aos aços CrMo convencionais e melhor resistência aos diversos mecanismos de danos aos quais os equipamentos estão sujeitos em operação.

Durante a fabricação, entretanto, problemas relacionados à soldagem surgiram para este material, de modo particular, por apresentar baixa tenacidade na condição como soldado, principalmente, na região de metal de adição, o que determina a necessidade de tratamentos térmicos para alívio de tensões, que por sua vez, acarretam no aparecimento de trincas de reaquecimento.

Este trabalho tem por objetivo realizar uma revisão bibliográfica sobre alguns dos principais mecanismos de danos que ocorrem em fabricação e em

operação de equipamentos de processo de refino em unidades que trabalham em temperatura na ordem de 430°C, pressões entre 100-240kgf/cm², na presença de hidrogênio e H₂S, como por exemplo: reatores de unidades de hidrotratamento.

2 Histórico

Conforme L.P. Antalfy et..al., a utilização de aços Cr-Mo e Cr-Mo-V assim como os requisitos essenciais à fabricação de equipamentos que operam à elevadas pressões e temperaturas e que possam como características elevadas espessuras, foi sendo desenvolvida à medida que o conhecimento sobre os processos de fabricação e mecanismos de degradação em operação foram compreendidos.

De acordo com L.P. Antalfy ET.al. 2002, o desenvolvimento destes materiais ocorreu, basicamente, da seguinte forma:

- *Primeira geração* (1920 à 1950) – eram utilizados aços liga com 2,25 a 3,8% de Cr e Mo em plantas de hidrogenação operando em pressões de 28 à 70 MPa.
- *Segunda geração* (1960 à 1970) iniciou-se a utilização dos aços 2,25Cr – 1Mo com requisitos de tenacidade de 54J à 10°C, sem considerações à respeito do mecanismo de fragilização ao revenido.
- *Terceira geração* (1970 à 1980) – iniciou-se a utilização dos aços 2,25Cr-1Mo com fator J, parâmetro que determina a susceptibilidade de fragilização ao revenido, controlado em torno de 180. Os requisitos de tenacidade melhoraram, sendo estabelecido o critério de 54J à -18°C. Neste período foi também introduzido o teste de Step Cooling, simulação do envelhecimento do material quanto à fragilização ao revenido e o Disbonding test, teste aplicado ao revestimento aplicado por soldagem, overlay, de forma verificar a resistência ao descolamento deste revestimento do metal de base pela presença de hidrogênio.
- *Quarta geração* (1980 à 1990) – aumento da resistência a fragilização ao revenido pela maior restrição ao fator J, limitando-o a 100. Os requisitos de tenacidade passaram a ser de 54J à -32°C.

- *Quinta geração* (1990 em diante) – os aços 2,25Cr-1Mo com tenacidade de 54J à -40°C foram desenvolvidos. Ao mesmo tempo foram desenvolvidos os aços 2,25Cr-1Mo-0,25V, material este com significativa melhora nas seguintes propriedades:

Elevada resistência mecânica à altas temperaturas

Tenacidade de 54J à -29°C

Maios resistência ao ataque por hidrogênio à altas temperaturas;

Maior resistência a fluência;

Menor susceptibilidade ao Disbonding provocado pelo hidrogênio

3 Revisão Bibliográfica

Estão descritos nesta revisão bibliográfica os principais mecanismos de danos de fabricação e de operação para os equipamentos construídos em aços Cr-Mo e Cr-Mo-V que operam em elevadas temperaturas e pressões, na presença de hidrogênio e H₂S e que por características são equipamentos que possuem elevada espessura, acima de 150mm, e são revestidos internamente, normalmente em aço inoxidável austenítico, aplicados por soldagem.

3.1 Ataque por hidrogênio em alta temperatura (HTHA – High Temperature Hydrogen Attack.)

Segundo o API 941 Ed. 2008 este mecanismo ocorre em operação e em temperaturas superiores a 221°C na forma de descarbonetização interna ou da superfície do material com ou sem fissuração interna, dependendo da pressão parcial de hidrogênio. O fenômeno é causado pela permeação do hidrogênio no aço que reage com o carbono oriundo da dissolução dos carbonetos, formando metano (CH₄), figura 1. O metano formado que se acumula nos contornos de grão ou inclusões, nucleiam vazios que associado a elevada pressão interna, pelo acúmulo do gás, resulta em tensões localizadas que acarretam em fissuração, trincamento e/ou empolamento destas áreas.

A reação típica do ataque por hidrogênio em altas temperaturas pode ser descrita da seguinte forma, de acordo com T.Kushida et.al.2008:

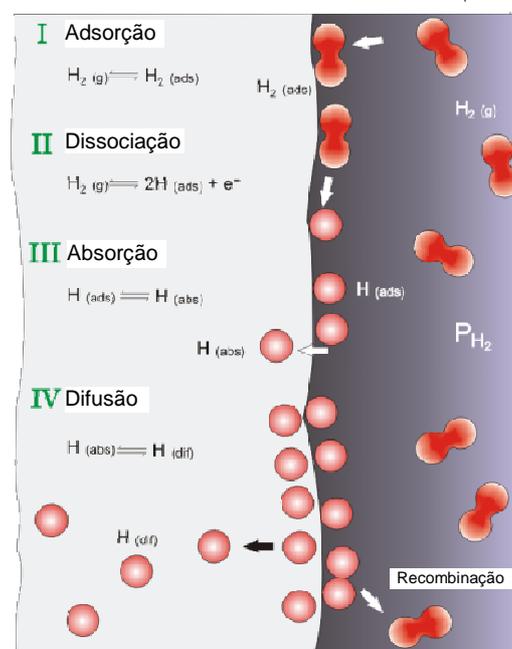
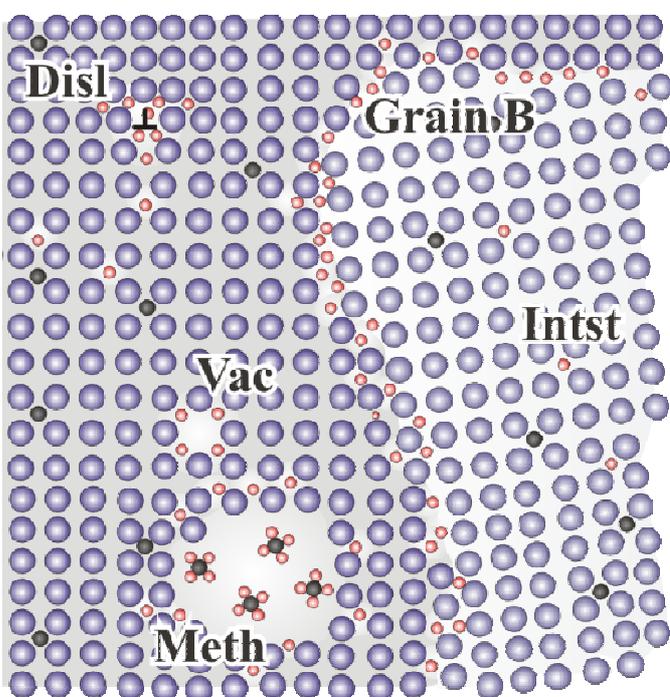
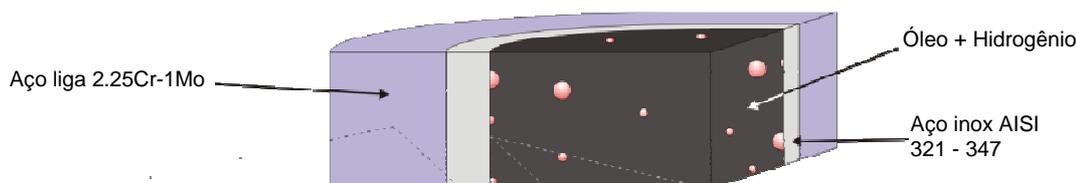
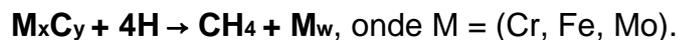


Figura 1: Desenho esquemático mostrando o ataque por hidrogênio à alta temperatura

De acordo com S.M SCHOLOGL et. al. 2001, a adição de formadores de carbonetos mais estáveis como Cr, Mo, W, V, Ti e Nb aumenta a resistência dos carbonetos à dissolução, reduzindo a tendência de formação de metano. A taxa de formação de metano no aço depende da temperatura, quantidade de hidrogênio dissolvido e fatores metalúrgicos, como do tipo e concentração de carbonetos.

O limite de utilização dos aços na presença de hidrogênio à elevadas temperaturas pode ser visto nas “Curvas de Nelson” (figura 2), que foram originalmente estabelecidas por G. A. Nelson em 1967 com base em experiência obtida em operação.

Uma explicação para utilização da Curva de Nélsón pode ser dada da seguinte forma:

- 1- aumentando da pressão de H₂ e/ou temperatura reduz o limite de utilização de um determinado tipo de aço;
- 2- a adição de elementos formadores de carbonetos mais estáveis, como por exemplo, Cr, Mo, W, V, Ti e Nb aumentam o limite de utilização do aço.

Como exemplo prático temos:

- Condições de operação: pressão parcial de H₂ de 2200 psia e temperatura de 430°C, sendo definido o ponto "A" na figura 2 (curva de Nélsón);
- Os materiais cujas curvas se situarem acima deste ponto, podem ser utilizados, pois, nestas condições, são resistentes ao ataque pelo hidrogênio a altas temperaturas. Portanto, o material mais adequado à estas condições é o aço com 2,25%Cr-1%Mo, que apresenta sua respectiva curva mais próxima e acima do ponto "A".

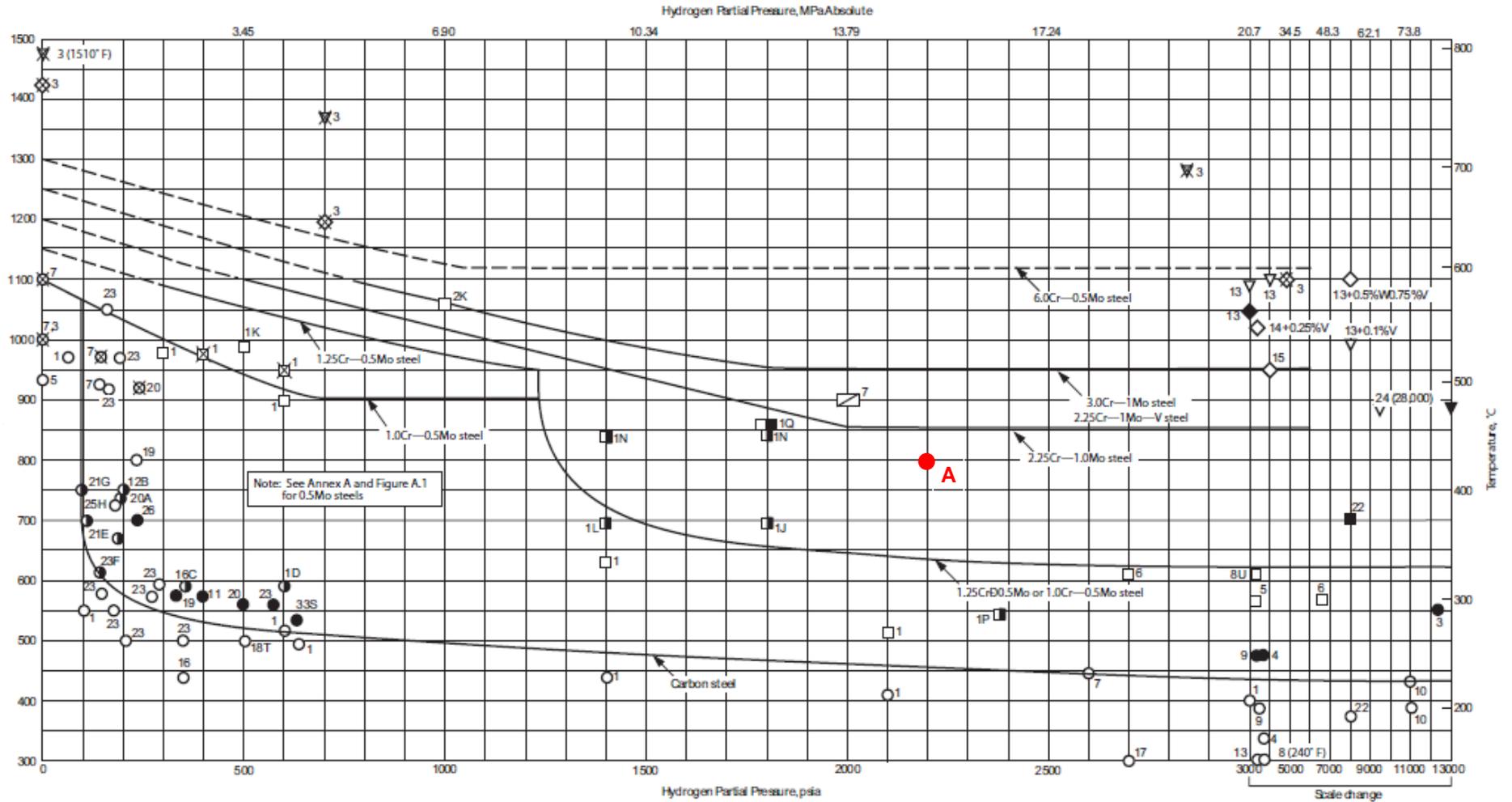


Figura 2: Curvas de Nelson (API RP 941, 2008)

3.2 Fragilização ao revenido

De acordo com R. Viswanathan 1989, a fragilização ao revenido ocorre em temperaturas na faixa de 370°C a 565°C, principalmente na presença de elementos como P, Sn, Sb e As.

Outros elementos como Si e Mn também contribuem para o aumento da fragilização ao revenido. Este mecanismo causa a perda de tenacidade do material, ou seja, a elevação da temperatura de transição dúctil-frágil, podendo, então, o equipamento vir a falhar em baixas temperaturas, ou seja, durante procedimentos de partida e parada das unidades.

Esta perda de tenacidade ocorre quando o material é submetido, a um determinado tempo, por exemplo, 30 anos à 400°C, que depende do teor de contaminantes presentes no aço, à temperaturas de 370°C à 565°C, em que impurezas como P, Sn, As e Sb migram para os contornos de grão reduzindo sua energia de coesão, tendo como característica, no caso de falha, fratura do tipo intergranular, vide figura 3 abaixo.

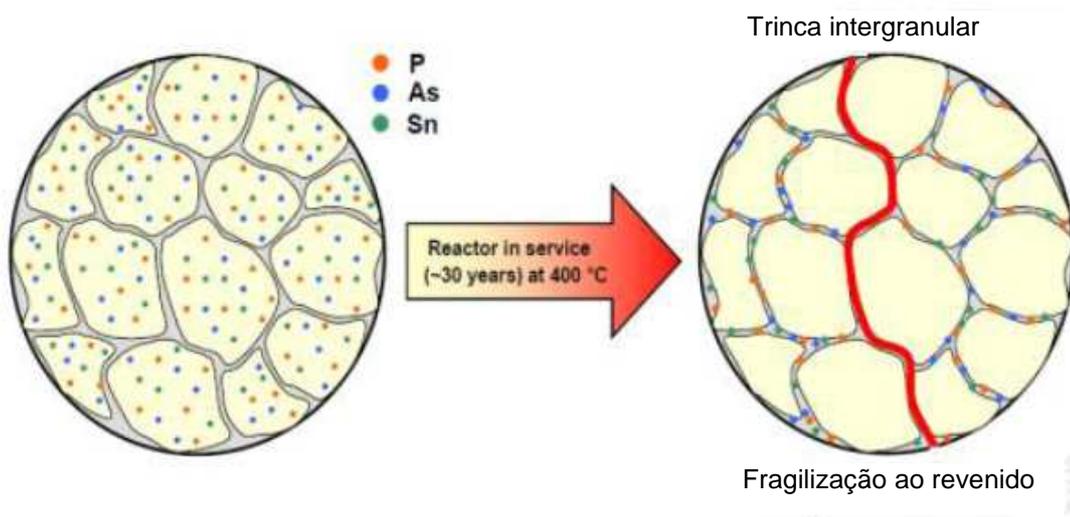


Figura 3 Esquemático do mecanismo de fragilização ao revenido.

Conforme o API RP 934A Ed. 2008 Add 2010, para avaliar a susceptibilidade dos aços à este tipo de dano, foram estabelecidos dois parâmetros, o fator "J" e o fator "X" (Parâmetro de Bruscato).

Os fatores "J" e "X" são definidos, respectivamente, através das seguintes fórmulas:

$$\text{Fator "J"} = (P + \text{Sn}) \times (\text{Si} + \text{Mn})10^4 \text{ (ppm em peso)}$$

$$\text{Fator "X"} = (10P + 4\text{Sn} + 5\text{Sb} + \text{As}) \text{ (ppm em peso)}$$

Estes parâmetros são utilizados para estimar a tendência à fragilização ao revenido. Normalmente, o fator "J" está associado a susceptibilidade à fragilização do metal de base. Para equipamentos que operam com hidrogênio, por exemplo, o valor máximo estabelecido pela norma do American Petroleum Institute, API RP 934 A é de fator "J" no máximo de 100.

Para os consumíveis de soldagem aplicados na fabricação em equipamentos que operam com hidrogênio, o controle é feito através do fator "X" cujo valor não deve ser maior do que 12, como definido, também, no API RP 934A.

Uma forma de avaliar a susceptibilidade à fragilização ao revenido tanto do material base quanto dos consumíveis de soldagem pode ser prevista através do teste conhecido como *Step Cooling*.

O Step Cooling, de acordo com o API 934A Ed. 2008 Add 2010, é um tratamento térmico específico que visa avaliar a tendência do material à fragilização ao revenido.

Este tratamento normalmente é executado quando nas etapas de qualificação do material e consumíveis a serem utilizados; posteriormente durante a fase de qualificação dos procedimentos de fabricação e após a fabricação propriamente dita.

No tratamento de Step Cooling o material é aquecido à 593°C e mantido por 1 hora para posterior resfriamento que ocorre em patamares conforme mostrado na figura 4.

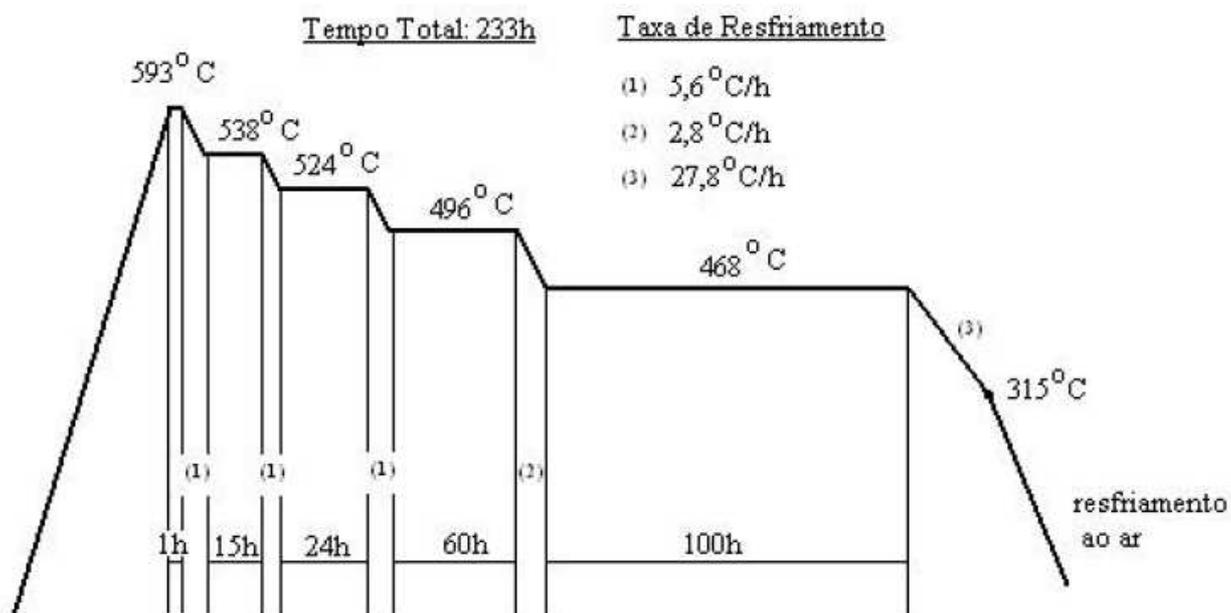


Figura 4 Curva de Step Cooling – API RP 934A.

Normalmente, para a fabricação de equipamentos em aços Cr-Mo, que operam com hidrogênio, é estabelecido pelo API RP 934A que sejam efetuados diversos ensaios de impacto em oito temperaturas diferentes, sendo que uma delas deve ser à -29°C, para levantamento das curvas de transição dúctil-frágil antes e após o *Step Cooling* com o objetivo de prever a perda de tenacidade após serviço. Para cada temperatura deverão ser efetuados três ensaios de impacto Charpy.

As temperaturas escolhidas para o ensaio de impacto deverão ser tais que pelo menos duas delas estejam situadas no patamar superior da curva, duas no patamar inferior e as demais na região de transição dúctil-frágil.

De posse das curvas de transição dúctil-frágil, antes e após Step Cooling, obtém-se, por extrapolação, as temperaturas nas quais a energia de impacto é de 54J.

Estas temperaturas são então aplicadas na fórmula abaixo:

$$CvTr54 + 2.5 \Delta CvTr54$$

onde:

- CvTr54: temperatura na qual a energia absorvida, no ensaio de impacto é de 54J, antes do Step Cooling;

- Δ CvTr54: diferença de temperaturas antes e após Step Cooling na qual a energia absorvida, no ensaio de impacto é de 54J.

Como resultado obtém-se uma temperatura cujo valor representa a tenacidade estimada do material após serviço.

De acordo com o API RP 934A o valor obtido não deverá ser superior à 10°C.

A Figura 5 abaixo apresenta esquematicamente o objetivo do teste.

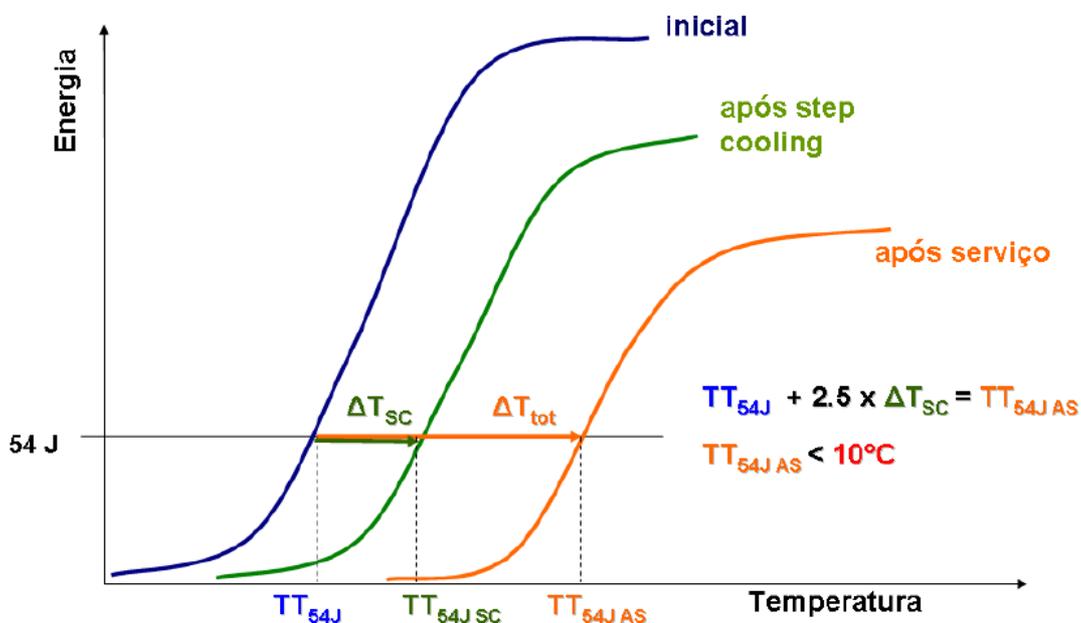


Figura 5 Efeito de elementos residuais na curva de transição após Step Cooling.

3.3 Fragilização pelo hidrogênio

Conforme o API RP 941 Ed. 2008. este mecanismo ocorre em temperaturas abaixo de 150°C tornando-se uma preocupação durante procedimentos de parada e partida das unidades. O hidrogênio atômico, que é solúvel na matriz dos aços Cr-Mo, se difunde pela parede dos equipamentos, durante a operação, podendo chegar a 6-7ppm em reatores de parede grossa, com espessura maior do que 150mm. No caso de resfriamento não controlado, por

exemplo: em paradas de emergência, ocorrerá a supersaturação de hidrogênio, devido ao fato de este não ter tempo suficiente para se difundir para fora do material.

Este hidrogênio em regiões em que há maior concentração de tensões, por exemplo: na interface overlay/metal de base, suportes de internos, regiões de conexões (bocais), sede de assentamento de juntas em flanges etc, podem provocar trincas.

A figura 6 mostra a variação da concentração de hidrogênio ao longo da espessura de um reator que opera a 150 bars e a temperatura de 440°C, onde C_1 é a concentração de hidrogênio na superfície interna do equipamento, C_2 é a concentração de hidrogênio no aço inox na interface com o aço liga 2,25%Cr-1%Mo, C_3 é a concentração de hidrogênio no aço liga 2,25%Cr-1%Mo na interface com o aço inox e C_4 é a concentração de hidrogênio no aço liga 2,25%Cr-1%Mo na superfície externa do equipamento. As diferenças que observamos na concentração de hidrogênio entre C_1 e C_2 em relação à C_3 e C_4 deve-se ao fato de que a solubilidade do hidrogênio no aço inox, que possui microestrutura CFC é maior do que no aço liga 2,25%Cr-1%Mo, que possui microestrutura CCC. Observamos também que na interface overlay/metal de base as concentrações de hidrogênio são extremamente elevadas, e por ser uma região de tensões elevadas, devido à soldagem do overlay e da diferença de coeficiente de dilatação entre os dois materiais, é uma região mais susceptível ao trincamento.

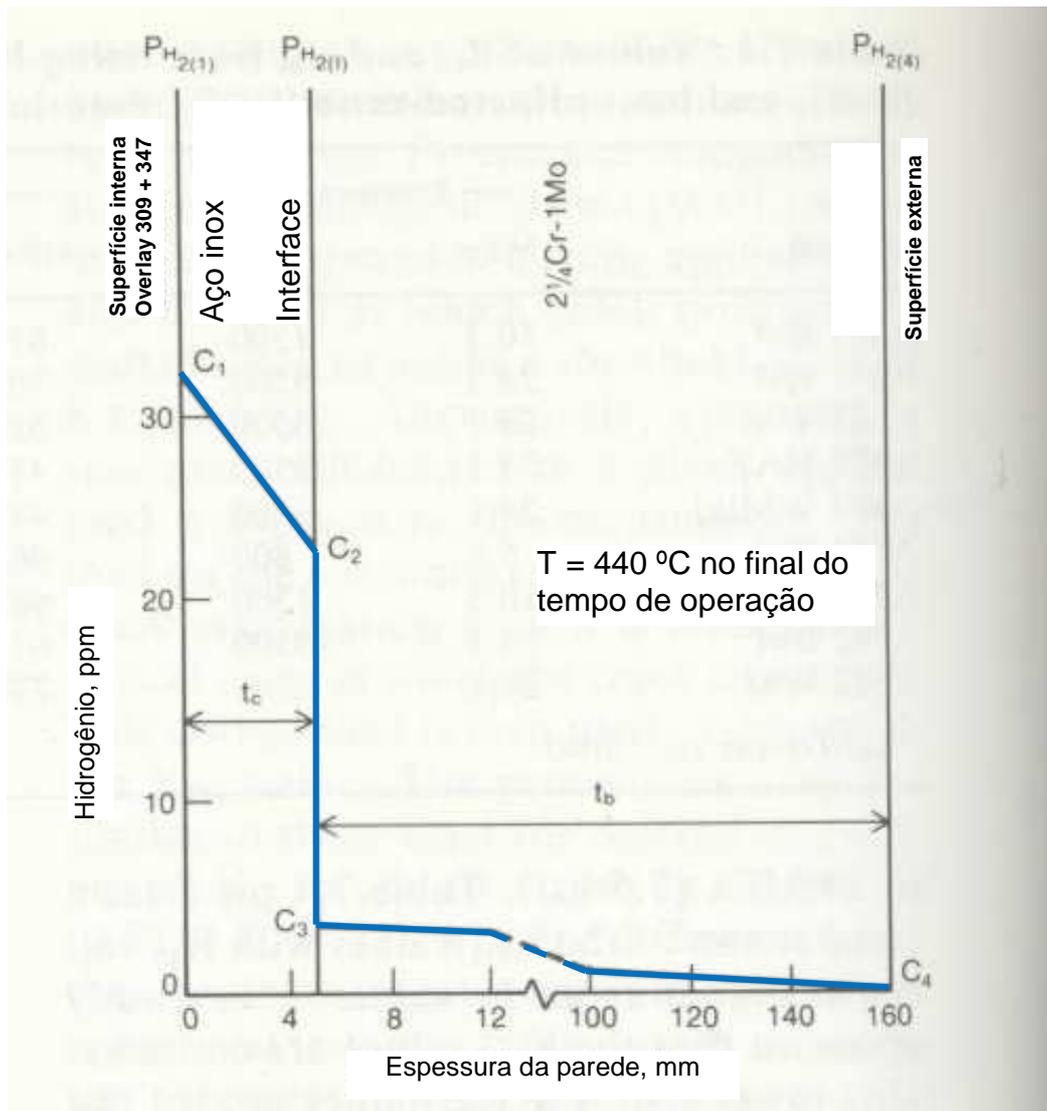


Figura 6 Variação da concentração de hidrogênio ao longo da espessura à 150 bars e 440° -R. Viswanathan 1989.

3.4 Disbonding

O disbonding, de acordo com R.Viswanathan 1989, é o trincamento ao longo da interface entre o “weld overlay” e o material base, Cr-Mo, que ocorre, principalmente, durante o resfriamento dos reatores, figura 7. A tendência ao disbonding, aparentemente, aumenta com o aumento da temperatura e da pressão parcial de hidrogênio, bem como com o aumento das taxas de resfriamento durante as paradas da unidade.

As principais características do disbonding são:

- 1- As trincas ocorrem na região adjacente a linha de fusão do overlay/metal de base, no lado do overlay, figura 7;
- 2- O disbonding ocorre em razão da presença de hidrogênio e de tensões residuais decorrentes de um resfriamento brusco, como por exemplo: numa parada de emergência da unidade, em que as velocidades de resfriamento são elevadas.

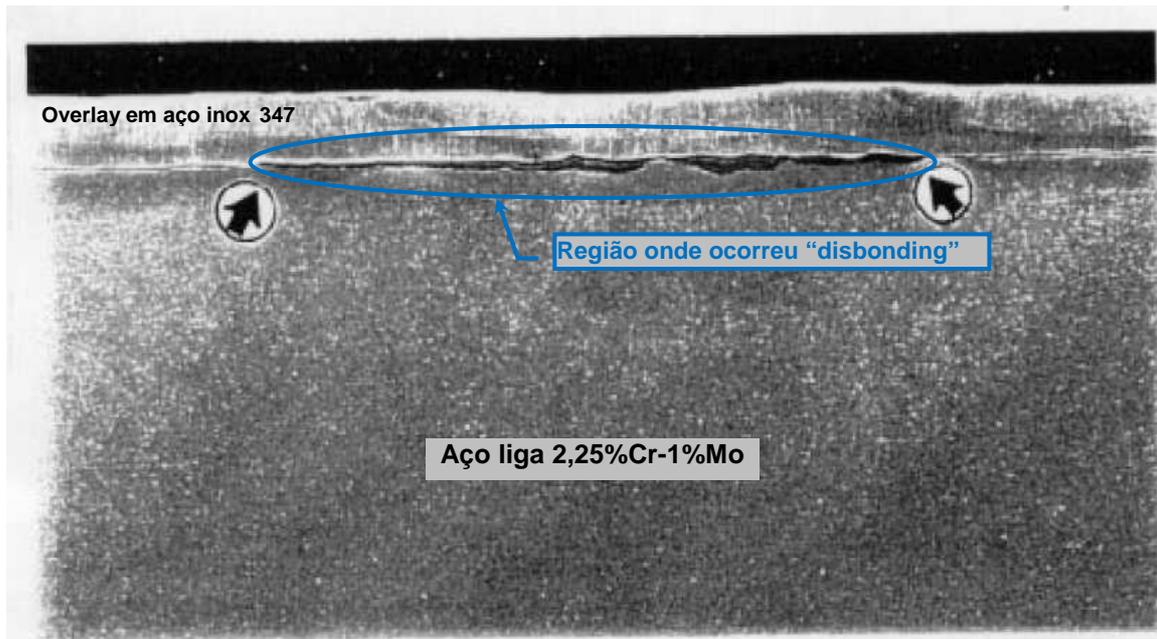


Figura 7 Trinca de disbonding em reator na interface do overlay aplicado por arco submerso por fita. Japan Steel Work.

3.5 Danos no Overlay

Os danos no overlay podem ocorrer das seguintes formas:

Sensitização - caracterizada pela perda de resistência a corrosão da região de contorno de grão, devido à precipitação do carboneto de cromo durante o TTAT, tornando o material sensível ao ataque por ácidos politiônicos durante a parada. Este tipo de dano ocorre em aços inox AISI 304, o qual pode ser substituído por aço inox AISI 347 que é estabilizado, pela presença de nióbio, que forma carbeto de nióbio, ou AISI 321 que é estabilizado pela presença de titânio que forma carbeto de titânio.

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.

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 normalmente em aço inoxidável austenítico do tipo AISI 347, onde 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, presente no aço inoxidável austenítico tipo 347 do revestimento aplicado por soldagem, 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, durante o TTAT.

3.6 Trincas de reaquecimento

Os aços Cr-Mo e Cr-Mo-V após a soldagem são submetidos a tratamentos térmicos de alívio de tensões, sejam intermediários ou final, que tem como

objetivo melhoria da microestrutura da ZAT, que é composta por martensita ou bainita, ou uma mistura das duas fases, pois, na condição como soldado, apresenta comportamento extremamente frágil, baixa tenacidade.

O reaquecimento das juntas soldadas, com a finalidade de obter um alívio de tensões, pode resultar em trincamento, seja do metal de base ou do metal de solda.

Estas trincas se caracterizam, de acordo com Oerlikon 2007, por serem do tipo intergranular, ocorrendo principalmente nos contornos de grãos austeníticos. A figura 8 mostra a representação esquemática da localização das trincas de reaquecimento.

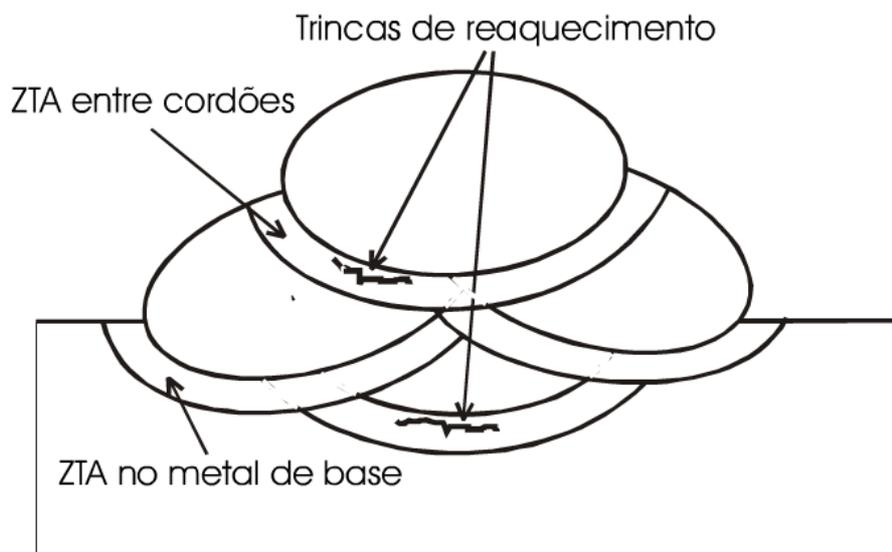


Figura 8 Representação esquemática da localização das trincas de reaquecimento. – Janyne.

De acordo com C. Chauvy et.al. 2010, durante o tratamento térmico de alívio de tensões as tensões residuais são aliviadas por deformação plástica localizada e a depender da intensidade em que estas deformações ocorrem, principalmente em regiões com entalhes e transições abruptas, nas altas temperaturas de alívio de tensões, o material trinca, figuras 9 e 10.

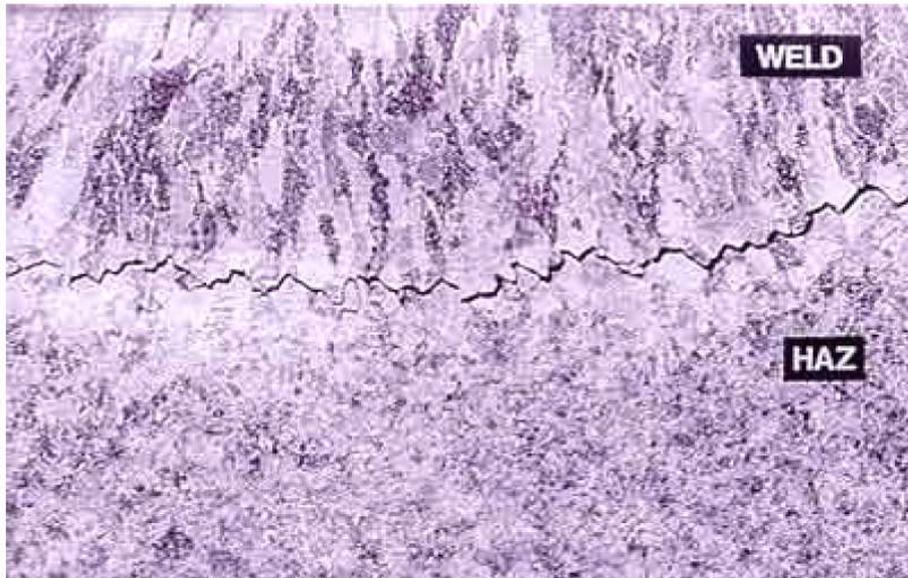


Figura 9 Trinca de reaquecimento em aço 2,25%Cr-1%Mo-0,25%V associada à região de grão grosseiro da ZTA. –Dillinger Hutte 2007

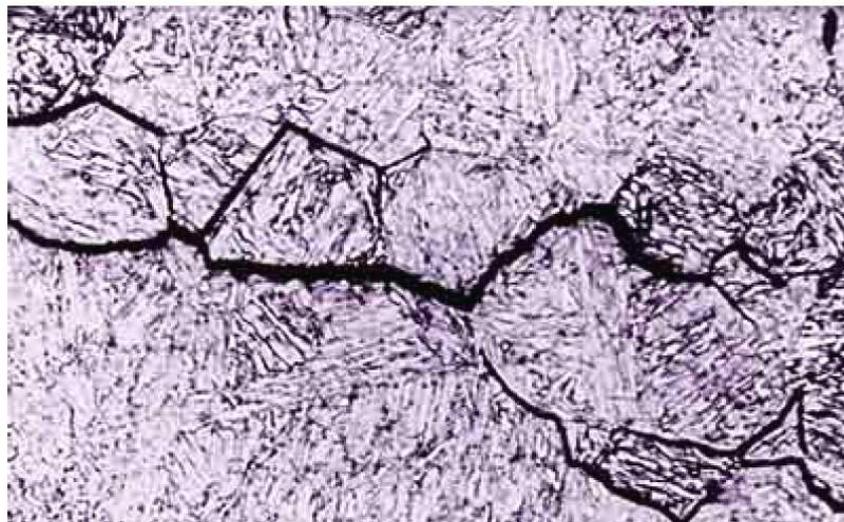


Figura 10 Morfologia da trinca de reaquecimento em aço 2,25%Cr-1%Mo-0,25%V – tipo intergranular na ZAT grãos grosseiros. – Dillinger Hutte 2007

O mecanismo pode ser descrito da seguinte forma: durante o processo de soldagem a região próxima a linha de fusão é aquecida a altas temperaturas onde ocorre a transformação de fase para austenita. Nestas condições os carbeto de Cr, Mo e V existentes, que estão na forma de um precipitado coerente são dissolvidos e os grãos austeníticos crescem. O processo de resfriamento ocorre de maneira muito rápida, não havendo tempo para que haja a re-precipitação dos carbeto de Cr, Mo e V, resultando na

supersaturação destes elementos na fase austenítica o que poderá levar a formação de martensita. Quando a região de grãos grosseiros da ZAT é reaquecida para alívio de tensões, antes que aconteça o alívio de tensões, ocorre a precipitação coerente de carbonetos finos no interior do grão, tornando-os mais resistente à fluência do que seus contornos de grãos. Durante o reaquecimento também haverá segregação de impurezas para os contornos de grãos, e esta segregação é maior em regiões de grãos grosseiros. Quando o interior dos grãos torna-se mais resistente à fluência que os seus contornos, antes do alívio de tensões, podem ocorrer trincas nos contornos de grãos.

A adição de vanádio, de acordo com L.Antalfy et. al. 2002 e J.Hucinska 2003, aumenta consideravelmente a resistência mecânica no interior do grão pela formação de precipitados do tipo V_4C_3 na matriz, fazendo com que a diferença de resistência entre o interior do grão e seu contorno aumente.

A figura 11, abaixo, mostra que os aços Cr-Mo com adição de vanádio são mais susceptíveis a trinca de reaquecimento, pois, o tempo para que ocorra trinca de reaquecimento é menor quando comparado aos aços Cr-Mo.

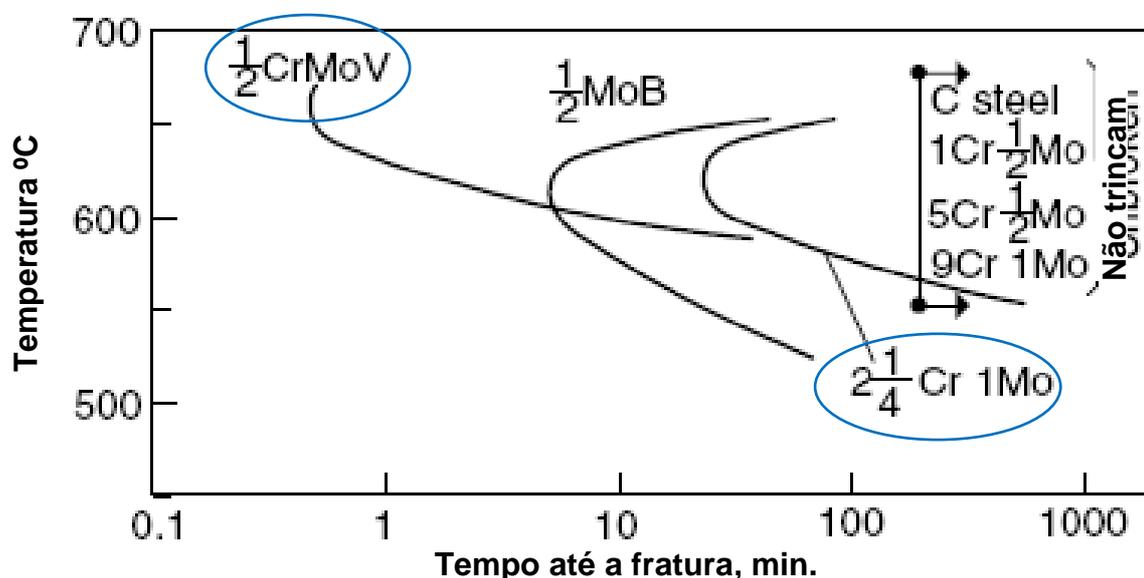


Figura 11 Efeito da adição de vanádio para ocorrência de trinca de reaquecimento. – S.Kou 2002.

Várias são as causas que contribuem para a ocorrência de trinca de reaquecimento, conforme C. Chauvy et.al.2009, além da formação de precipitados no contorno de grão, que são:

- 1 - O desenvolvimento de tamanho de grãos grosseiros, que ocorre na ZAT durante a soldagem, tende a aumentar a segregação e reduz o tempo para que ocorra a fratura.
- 2 - O reaquecimento, como tratamento térmico de alívio de tensões ou tratamentos térmicos intermediários, provoca a precipitação de finos carbonetos no interior dos grãos e segregações para os contornos de grãos.
- 3 - A geometria da junta e a energia de soldagem determinam a quantidade de deformação pelo alívio de tensões que ocorrerá durante o reaquecimento.
- 4 - A presença de impurezas, como P, Sb, Sn e As, pode reduzir a força coesiva dos contornos de grão.
- 5 - O uso de pré-aquecimento durante a soldagem pode aumentar substancialmente o tamanho de grãos.

Recentemente, de acordo com o API RP 941 2008, na fabricação de equipamentos em aço Cr-Mo-V, na soldagem por arco submerso (SAW) com espessuras elevadas, maior que 150 mm, foram observadas trincas de reaquecimento ocorrendo na zona fundida. Durante o tratamento térmico de alívio de tensões.

A ocorrência de trincas de reaquecimento na zona fundida está relacionada à susceptibilidade dos consumíveis de soldagem a este tipo de trinca, que está fortemente ligada à sua composição química.

Com relação ao controle da qualidade dos consumíveis de soldagem, o API vem tentando desenvolver em conjunto com os fabricantes de equipamentos e matéria-prima (metal base e consumíveis) testes que possam prever a susceptibilidade à trinca de reaquecimento.

O fator K, conforme C.Chauvy et.al. 2010, foi desenvolvido para o controle de contaminantes na matéria prima dos consumíveis, Pb, Bi e Sb, causadores de trincas de reaquecimento.

O fator K é definido pela seguinte fórmula:

$$\text{Fator K} = \text{Pb} + \text{Bi} + 0.03\text{Sb} < 1.5 \text{ ppm}$$

3.7 Trinca a frio

A trinca a frio ou a trinca por hidrogênio, conforme definido pelo TWI , ocorre normalmente durante fabricação e serviço, mas quando está relacionado à soldagem, ocorre na ZAT do metal de base, ou, no próprio metal de solda.

Quatro são os fatores que acarretam na trinca por hidrogênio, os quais tem que ocorrer simultaneamente:

- a- Presença de Hidrogênio – devido, principalmente, a presença de umidade nos consumíveis, pois durante a soldagem a alta temperatura faz com que a molécula de água se dissocie liberando e então o hidrogênio na forma atômica, é absorvido pela poça de fusão e por difusão migra para a ZAT do metal de base.
- b- Altas tensões de soldagem – ocorrem, em razão da contração térmica durante o resfriamento, o que é inerente ao processo de fabricação por soldagem, que depende do grau de restrição imposto (projeto da junta, tipo de chanfro etc.).
- c- Microestrutura frágil – normalmente associada a presença de martensita que se forma em razão do ciclo térmico que ocorre na região da ZAT, temperaturas elevadas de austenitização seguido de resfriamento rápido.
- d- Temperatura – quando a temperatura da junta soldada atinge valores menores do que 150°C o risco de trinca torna-se elevado, podendo ocorrer o trincamento horas após o resfriamento esteja concluído.

Os aços Cr-Mo e Cr-Mo-V, quando soldados, são extremamente susceptíveis à formação de martensita na ZTA, independente do pré-aquecimento normalmente utilizado, que é entre 150-200°C.

Tendo em vista que os reatores são equipamentos com elevada espessura, é importante que o projeto da junta soldada seja tal que minimize as tensões de

contração. Para isto foi desenvolvido o chanfro “narrow gap” que minimiza o metal depositado e o aporte térmico durante a soldagem, de acordo com Arcelor Mittal 2009.

Outra forma de evitar a ocorrência de trinca a frio é através do tratamento térmico pós soldagem, que consiste na manutenção da temperatura da junta soldada acima de 150°C por tempo suficiente para garantir a redução do hidrogênio que se difundirá para fora do material.

Na construção de reatores com aços Cr-Mo e Cr-Mo-V este tratamento é efetuado à temperatura de aproximadamente 300°C por no mínimo 4 horas.

Para um bom resultado o teor de hidrogênio deve ser reduzido a teores abaixo de 1ppm. A figura 12, de acordo com P. Bocquet et.al.1997, mostra o efeito do pós aquecimento na soldagem, por arco submerso na eliminação do hidrogênio difusível em uma chapa de 200mm de espessura. Para o caso de solda multipasses, corrente alternada, o teor de hidrogênio medido após a solda foi de 1ml/100g e após pós aquecimento este valor foi reduzido para 0.02ml/100g, o que demonstra a eficiência do pós aquecimento para a eliminação do hidrogênio.

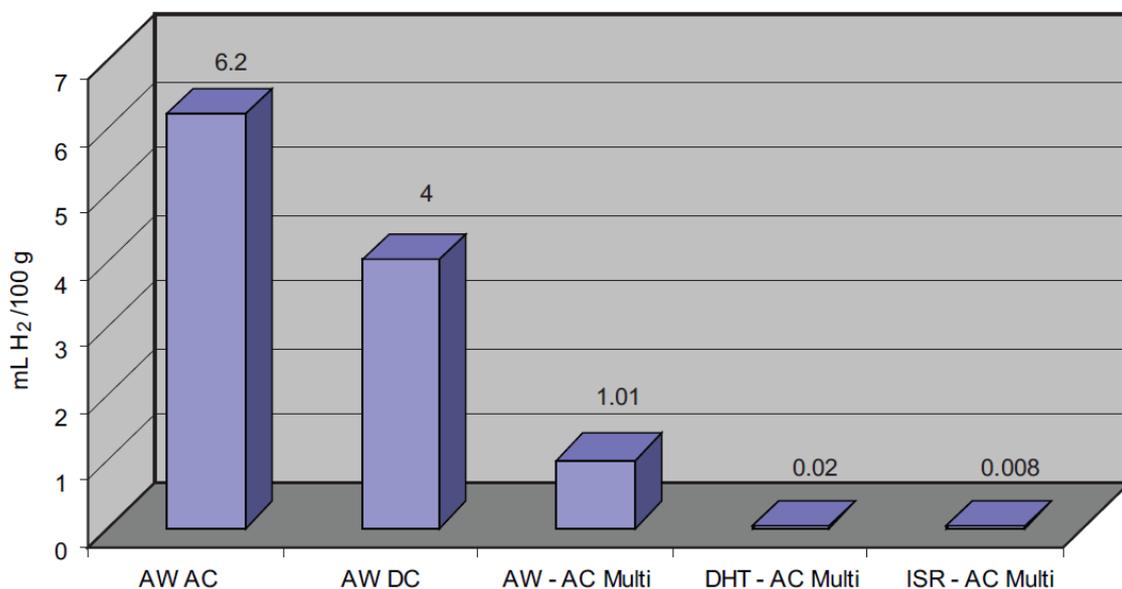


Figura 12 Efeito do Pós aquecimento (DHT) na redução do hidrogênio. Onde: AW – Arc Welding; AC – Corrente alternada; DC – Corrente contínua; Multi – Mutipasses; DHT – desidrogenação/Pós aquecimento; ISR- TTAT Intermediário.

4 Conclusões

As conclusões que podem ser tiradas desta revisão bibliográfica são as seguintes:

- 1- Os aços Cr-Mo e Cr-Mo-V, mais especificamente o aço 2,25%Cr-1%Mo- (0,25%V) apresentam elevada resistência ao ataque pelo hidrogênio a altas temperaturas, como pode ser observado através das curvas de Néelson, sendo estes materiais os mais adequados para trabalhos em alta temperatura, na ordem de 430°C, pressão na faixa de 100 a 240 kgf/cm² e na presença de hidrogênio e H₂S.
- 2- Os aços Cr-Mo e Cr-Mo-V, utilizados na construção de equipamentos que operam com hidrogênio, em elevadas pressões e temperaturas são susceptíveis a fragilização ao revenido.
 - a. Uma das formas de controlar a fragilização ao revenido nos aços Cr-Mo e Cr-Mo-V é restringindo o teor de contaminantes presentes nestes aços, como: Silício, Fósforo, Arsênio e Antimônio.
 - b. Através do Step Cooling teste é possível prever a susceptibilidade do material à fragilização ao revenido, principalmente para os aços Cr-Mo e Cr-Mo-V.
- 3- A fragilização pelo hidrogênio, pelo “encharcamento” dos aços que operam com hidrogênio à altas temperaturas e pressões, é um problema potencial quando o equipamento é resfriado à temperatura ambiente, tendo em vista que a difusão e a solubilidade do hidrogênio no aço decrescem com a temperatura. Este tipo de dano pode ser minimizado pelo controle da taxa de resfriamento durante paradas, para permitir a adequada difusão do hidrogênio para fora do material.

- 4- A interface aço liga/revestimento interno, normalmente para estes equipamentos aplicados por overlay, está sujeito ao fenômeno de disbonding (descolamento), em razão do acúmulo de hidrogênio nestas regiões, às tensões impostas por concentradores de tensões, como por exemplo: conexões, suportaçã de internos etc. e às tensões impostas pelo diferencial de dilatação entre os aços inoxidáveis austeníticos do revestimento e metal base, costado do equipamento, quando de resfriamentos muito bruscos.

- 5- Os aços Cr-Mo-V são mais susceptíveis a ocorrência de trincas por reaquecimento, principalmente quando comparados aos aços Cr-Mo.
 - a. O controle da energia de soldagem, pré-aquecimento, geometria da junta exercem influência na tendência de ocorrência, ou não, da trinca por reaquecimento durante a fabricação de aços Cr-Mo-V.

- 6- O pós-aquecimento é um processo importante, após a soldagem dos aços Cr-Mo e Cr-Mo-V, para evitar a ocorrência de trincas a frio, pelo hidrogênio, durante as etapas de fabricação de equipamentos.

5 Bibliografia

ASM HANDBOOK, ASM International, 1990.

API RP 934A, **Materials and fabrication of 2 1/4Cr-1Mo, 2 1/4Cr-1Mo-1/4V, 3Cr-1Mo, and 3Cr-1Mo-1/4V steel heavy wall pressure vessels for high-temperature, high-pressure hydrogen service**, Second Edition, American Petroleum Institute, 2008 Add 2010.

API RP 941, **Steels for hydrogen service at elevated temperatures and pressures in petroleum refineries and petrochemical plants**, Seventh Edition, American Petroleum Institute, 2008

ARCELOR MITTAL: **Consequences of PWHT on service properties for petrochemical grades**, Kyoto Seminar, October 2009.

C. CHAUVY, L. COUDREUSE AND P. TOUSSAINT: **potential detrimental consequences of excessive pwht on pressure vessel steel properties**, PVP 2010, Bellevue, Washington, USA, PVP2010-25274.

C. CHAUVY AND S. PILLOT: **Prevention of weld metal reheat cracking during CrMoV heavy reactors fabrication**, USA, PVP 2009, PVP2009-78144.

DILLINGER HUTTE: **Low alloy CrMoV steel plates for petrochemical reactors**, Dillinger GTS presentation, 2007.

J. HUCIŃSKA: **Advanced Vanadium modified steels for high pressure hydrogen reactors**, Advances in Materials Science, Vol. 4, No. 2 (4), December 2003

L.P. ANTALFFY, P.N. CHAKUB, D. A. CANONICOC, J. A. PFEIFERA AND D. G.ALCORND: **The potential for using high chromium ferritic alloys for hydroprocessing reactors**, International Journal of Pressure Vessels and Piping Vol. 79, 2002, 561–569 p.

L. ANTALFFY, F. FUSARI, A. BERTONI, G. MILLER, K. KIRKPATRICK: **The benefits of vanadium modified alloys and their down side-increased fabrication difficulties.**

OERLIKON: **Characterisation of 2 1/4 CrMoV weld metal at different stages during the manufacturing of pressure vessels**, The technical journal of Oerlikon welding and cutting expertise, No. 2, November 2007.

P. BOCQUET; A. CHEVIET; L. COUDREUSE; R. Dumont: **New materials and forgings uses for pressure vessels operating in hydrogen environment**, Steel Forgings. ASTM STP 1259, Vol. 2, 1997.

R. VISWANATHAN: **Life Assessment of High Temperature Components**, ASM International, Ed. 1989.

S.KOU: **Welding Metallurgy**, John Wiley Ed. 2002.

S.M. SCHLOGL et al.: **Evolution of the methane pressure in a standard 2.25Cr–1Mo steel during hydrogen attack**, Acta Materialia, Vol. 49, 2001, 2227–2238 p.

T. KUSHIDA, J. FURUSAWA, Y. SHIDA, T. KUDO, H. FUJIKAWA: **Effect of Al,Ti, B and N on hydrogen attack of simulated HAZ of Cr-Mo steels**, Iron and Steel, Vol.14,1987. JSW, Japan Steel Works Presentation, 2008.

T. SHINYA AND Y. TOMITA: **Effect of calcium treatments and strain rate on reheat cracking of vanadium-modified 2.25cr-1mo steel**, Materials Characterization, 1998, Vol. 40, 221–225 p.

TWI, www.twi.co.uk/technologies/material-properties/hydrogen-embrittlement-and-cracking/.