



Análise microestrutural do aço HP modificado ao Nb em diferentes condições de envelhecimento

Katarina Costa Fernandes

Projeto de Graduação apresentado ao
Curso de Engenharia Metalúrgica da
Escola Politécnica, Universidade
Federal do Rio de Janeiro, como parte
dos requisitos necessários a obtenção
do título de Engenheiro Metalúrgico.

Orientadores: Luiz Henrique de Almeida
e Matheus Campolina Mendes

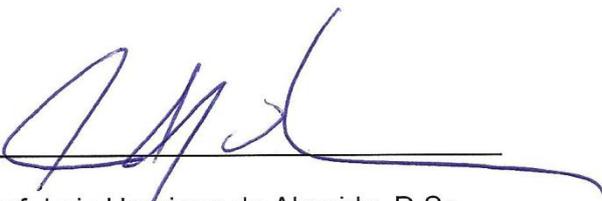
Rio de Janeiro
Dezembro de 2013

ANÁLISE MICROESTRUTURAL DO AÇO HP MODIFICADO AO Nb EM
DIFERENTES CONDIÇÕES DE ENVELHECIMENTO

Katarina Costa Fernandes

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE ENGENHARIA METALÚRGICA DA ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRO METALÚRGICO.

Examinada por:



Prof. Luiz Henrique de Almeida, D.Sc.



Matheus Campolina Mendes, M.Sc.



Prof. Tito Luiz da Silveira, D.Sc.



Prof. Leonardo Sales Araujo, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL.

DEZEMBRO de 2013

Fernandes, Katarina Costa

Análise Microestrutural do Aço HP Modificado ao Nb em Diferentes Condições de Envelhecimento/ Katarina Costa Fernandes. – Rio de Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica, 2013.

VII, 68 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Luiz Henrique de Almeida e Matheus Campolina Mendes

Projeto de graduação – UFRJ/Escola Politécnica/ Engenharia Metalúrgica, 2013.

Referências Bibliográficas: p. 67-68.

1. Surto de temperatura em forno de reforma 2. Caracterização microestrutural do aço HP. I. de Almeida, Luiz Henrique et al. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Engenharia Metalúrgica. III. Análise Microestrutural do Aço HP Modificado ao Nb em Diferentes Condições de Envelhecimento.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Katia e Mundolibre, pelo amor, pelos mimos, pela amizade e por toda paciência e dedicação de uma vida para o alcance do meu sucesso e felicidade.

Ao meu amigo Carlos Louback pelas horas de estudo, cafés no Burguesão e sem dúvida uma das melhores amizades já construídas.

Ao amigo Matheus Zuliani pela ajuda na realização deste trabalho.

As minhas amigas Kléo, Mimo e July.

Ao CNPq pelo apoio financeiro e a FAFEN e a TSEC Consultoria pelas amostras concedidas.

Aos orientadores, Luiz Henrique de Almeida e Matheus Campolina Mendes.

Ao técnico Osvaldo pela qualidade e eficiência na realização de seu trabalho.

A Sônia Cristina pela preciosa ajuda e amizade durante todos os anos de faculdade.

Resumo do Projeto de Graduação apresentado ao DEMM/EP/UFRJ como parte integrante dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Metalúrgico.

ANÁLISE MICROESTRUTURAL DO AÇO HP MODIFICADO AO Nb EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE ENVELHECIMENTO

Katarina Costa Fernandes

Dezembro/2013

Orientador: Luiz Henrique de Almeida e Matheus Campolina Mendes

Curso: Engenharia Metalúrgica

Uma das grandes aplicações dos aços inoxidáveis da classe HP é a fabricação de tubos para fornos de reforma na produção de hidrogênio para o refino de petróleo. A reação para tal produção é endotérmica e controla a temperatura da parede dos tubos. Através de uma falha de operação dos fornos de reforma, a alimentação pode ser interrompida, e sem o fluxo contínuo, ocorre um surto de temperatura no forno. Não se dispõem de muitos estudos para a avaliação de danos após esse tipo de evento, e nem uma avaliação se os tubos que não romperam podem retornar ao uso. Neste trabalho serão apresentados os resultados da caracterização microestrutural através da observação em microscopia ótica, eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersa de raios-X (EDS). Os resultados mostraram que tais tubos apresentaram mudanças microestruturais significantes porém estas não parecem se caracterizar por afetar suas propriedades de resistência a fluência de tal modo a inutilizar seu uso.

Palavras-chaves: Forno de Reforma, Aço HP40, Aços Inoxidáveis Resistentes a Altas Temperaturas, Surto de Temperatura.

Abstract of Undergraduate Project presented to DEMM/POLI/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Metallurgical Engineer.

MICROSTRUCTURAL ANALYSIS OF HP STEEL WITH Nb ADDITIONS IN
DIFFERENT CONDITIONS OF AGING

Katarina Costa Fernandes

Dezembro /2013

Advisor: Luiz Henrique de Almeida and Matheus Campolina Mendes

One of the great applications of HP stainless steels class is at the manufacture of reformer furnaces used in the production of hydrogen for petroleum refining. This reaction is endothermic and controls the temperature of wall of the tubes. Through an operational failure of the reformer furnace, the feeding may be interrupted, and without the continuous flow, an outbreak of temperature occurs in the furnace. There are not many available studies on damage evaluation after this kind of event, and no evaluation at all if the tubes that did not break can return to use. In this work the characterization results will be presented through the observation in Optical Microscopy, Scanning Electron Microscopy and Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS). The results showed that these tubes presented significant microstructural changes, however these changes are not featured for affecting its strength and creep properties in a way that will incapacitate its use.

Keywords: Reformer Furnace, HP Steels, Stainless Steel, Overheating.

ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1	Fornos de Reforma.....	4
2.2	Aços Inoxidáveis Austeíticos Resistentes a Altas Temperaturas.....	6
2.3	Processo de Fabricação de Fundição por Centrifugação	9
2.4	Microestrutura do Aço Inoxidável Austenítico HP Modificado ao Nb	10
2.5	Envelhecimento do Aço Inoxidável Austenítico HP Modificado ao Nb	15
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	19
3.1	Características das Amostras	19
3.1.1	Tubos Analisados	19
3.1.2	Amostras	21
3.2	Microscopia ótica	24
3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura	24
3.4	Ensaio de Dureza Brinell	25
4	RESULTADOS.....	27
4.1	Microscopia Ótica.....	27
4.2	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	49
4.3	Dureza Brinell	57
5	DISCUSSÃO.....	58
6	CONCLUSÕES.....	63
7	BIBLIOGRAFIA	67

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, devido à abertura do mercado de petróleo brasileiro e da mudança do perfil energético do país afluíram a necessidade de se alcançar uma melhora na qualidade dos combustíveis produzidos no Brasil [1]. Neste sentido o hidrogênio é muito requisitado no setor petroquímico, uma vez que a utilização desde melhora as propriedades químicas dos combustíveis. A rota comumente adotada passa pelas unidades de hidrotratamento, que são amplas consumidoras de hidrogênio [1].

Para atender essa crescente demanda pelo hidrogênio, fornos de reforma catalítica são utilizados, apresentando-se como grandes produtores de hidrogênio. Nestes fornos, tubos fundidos por centrifugação de aço inoxidável autêntico resistente ao calor da classe HP tornaram-se a opção mais adequada por serem apropriados às severas condições de temperatura e pressão do forno de reforma. A composição química desse aço é composta de cromo, níquel e carbono aceitando adições de elementos de liga que são capazes de melhorar as propriedades mecânicas através de modificações microestruturais.

Os aços da classe HP exibem uma microestrutura constituída de uma matriz austenítica e uma rede primária de carbeto interdendrítico em seu estado bruto de fusão. Esta rede de carbeto de cromo será sítio preferencial para a nucleação e propagação de falhas por fluência [1]. Durante a operação do forno de reforma, é inevitável o efeito do envelhecimento sobre a microestrutura desses aços resultando no coalescimento da rede interdendrítica de carbeto e na formação de uma fina precipitação de carbeto secundários no interior dos grãos, característico do processo de envelhecimento.

Falhas operacionais durante a operação de um forno de reforma podem levar a interrupção de todo o processo de produção de hidrogênio. A falha de operação conhecida, no jargão industrial, como surto de temperatura consiste no superaquecimento localizado dos tubos. Este superaquecimento é decorrente de uma equivocada interrupção, parcial ou total, do fluxo interno dos tubos, cessando a reação endotérmica que auxilia o controle da temperatura da parede dos tubos. A falha de operação por surto de temperatura acarreta alterações microestruturais importantes, que podem levar a falhas mecânicas comprometendo a vida útil dos tubos de aço HP.

O conhecimento da metalurgia física a respeito da evolução microestrutural que ocorre tanto durante o envelhecimento em serviço quanto resultantes de falhas operacionais de superaquecimento dos tubos de aço HP são importantes. Estas informações são capazes de garantir uma operação mais segura, aumento de produtividade, real conhecimento da vida útil dos tubos além da diminuição de descartes desnecessários de tubos.

A caracterização da evolução da microestrutura resultante da falha operacional por surto de temperatura não é muito reportada pela literatura. Desta forma o objetivo do presente trabalho é caracterizar detalhadamente a microestrutura após este superaquecimento dos tubos e analisar se a evolução microestrutural das fases sofrida no aço HP é deletéria ao seu desempenho do forno de reforma.

Neste trabalho foram analisadas amostras obtidas de tubos retirados em condições de operação. Um dos tubos foi retirado após 70.000 horas e os demais após uma falha de operação por surto de temperatura que ocorreu 10 meses após a retirada do primeiro. A falha de operação levou a perda de aproximadamente 3,5% dos tubos que estavam em serviço no forno de reforma. Dentre os tubos estudados presentes a esta falha de operação, apenas um apresentou falhas mecânicas.

Para estudo da evolução microestrutural do aço HP foram realizadas, nas amostras dos tubos, ensaios de dureza, análises em microscópio óptico e no microscópio eletrônico de varredura – MEV e espectroscopia de energia dispersa de raios-X das fases encontradas.

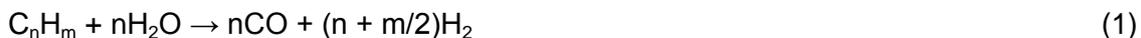
Essas análises indicam que nas amostras presentes a falha de operação por surto de temperatura apresenta uma microestrutura com uma matriz parcialmente “ressolubilizada” com a presença de finos precipitados secundários. Esta precipitação característica de altas temperaturas e curto espaço de tempo, evento referente ao surto de temperatura.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Fornos de Reforma

A produção de hidrogênio é de extrema importância nas refinarias de petróleo. O hidrogênio é requisitado tanto para conversão de frações pesadas em frações leves quanto para a remoção de contaminantes dos óleos. As reações químicas que resultam num produto de melhor qualidade ocorrem através do consumo de hidrogênio, como nos processos de hidrotreatamento e hidrocrackeamento [2].

Reforma a vapor, oxidação parcial de hidrocarbonetos pesados e gaseificação, são processos de aquisição de hidrogênio [2]. A reforma a vapor se dá através da reação entre o vapor d'água e hidrocarbonetos em um meio catalítico conforme a reação geral (1).



Os fornos de reforma são constituídos de diversos seguimentos de tubos chamados de harpas. Os tubos que constituem o forno são fabricados de aço inoxidável austenítico da classe HP resistentes a altas temperaturas através do processo de fundição por centrifugação. Este processo de fabricação limita o comprimento dos tubos, tendo assim seus segmentos unidos por processo de soldagem. Na parte superior do forno, maçaricos são posicionados no sentido para baixo, garantindo o aquecimento também nas partes inferiores do tubo. A Figura 2.1 de SILVEIRA [3] apresenta um seguimento de um forno de reforma com queimadores posicionados no teto de forno.

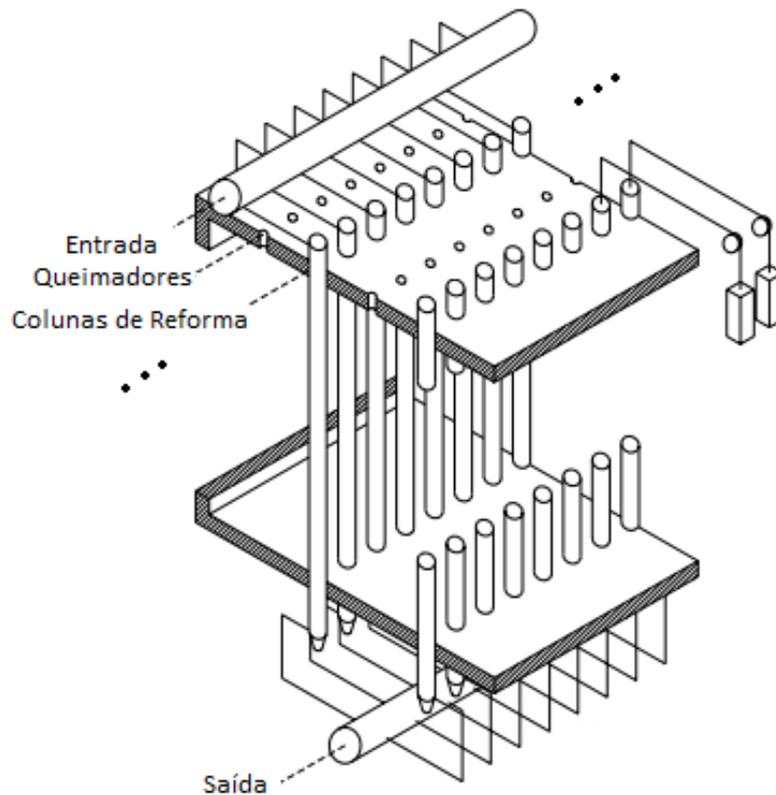


Figura 2.1 - Desenho esquemático de um forno de reforma modificado de [3].

Os tubos são preenchidos por catalisadores sólidos e a reação química que ocorre no seu interior é altamente endotérmica [2], o que leva a necessidade dos tubos estarem expostos a altas temperaturas. O caráter endotérmico da reação que ocorre na parte interna do tubo garante um controle da temperatura dos tubos, evitando um superaquecimento pelos maçaricos.

Uma vez bloqueado, inadequadamente, o fluxo interno do tubo, a reação endotérmica é cessada, resultando em um superaquecimento, fenômeno também conhecido como surto de temperatura. Esta falha operacional pode levar a interrupção de todo um forno, uma vez que o calor excessivo somado as demais condições em que os tubos estão expostos são capazes de comprometer a integridade dos tubos.

EMYGDIO [4] em sua tese de doutorado descreveu as consequências das condições de serviço nos quais os tubos do forno de reforma estão submetidos. São elas:

- Altas temperaturas que levam a modificações estruturais ao longo do tempo acarretando em modificação nas propriedades do aço como perda de ductilidade na região mais fria e redução de resistência a fluência na região mais quente;
- A ação do meio carrega na descarbonetação nos fornos de reforma promovendo a degradação das suas propriedades;
- A ação conjunta de temperatura e tensão carrega danos por fluência;
- Fadiga térmica provenientes de flutuações de temperatura;

2.2 Aços Inoxidáveis Austeníticos Resistentes a Altas Temperaturas

Os aços inoxidáveis austeníticos utilizados nos fornos de reforma a vapor vem aprimorando suas propriedades mecânicas através de modificações na composição química. Devido às severas condições de serviço, os tubos tornam-se susceptíveis a falhas por fluência, a descarbonetação, a corrosão e a fadiga térmica. Na Tabela 2.1, modificada de BARBABELA [5], estão expostas as condições de serviço das harpas de tubos em um forno de reforma.

Tabela 2.1 - Características de operação de fornos de reforma [5].

Tipo de Forno	Temperatura (°C)			Pressão (MPa)	Espess. (mm)
	Entrada	Saída	Máxima		
Reforma	400-550	750-850	850-950	0, 4-3	9-25

A indicação de que o aço é adequado à aplicação em fornos de reforma pode ser observada através da própria nomenclatura. A letra H indica que o aço é adequado ao uso em altas temperaturas (high-temperature service), a segunda letra indica as relações crescentes entre os elementos níquel e cromo (à medida que aumenta o teor de níquel caminha-se de A para Z) [4]. Na Tabela 2.2, estão expostas os elementos químicos principais de alguns aços inoxidáveis resistentes ao calor onde se observa a relação entre a composição química e a nomenclatura do aço.

Tabela 2.2 - Composição química dos aços inoxidáveis fundidos resistentes ao calor, adaptada de [6].

Classe do Aço	Composição Química (%)		
	C	Cr	Ni
HA	0.20 máx.	8 - 10	---
HC	0.50 máx	26 - 30	4 máx.
HD	0.50 máx	26 - 30	4 – 7
HE	0.20 - 0.50	26 - 30	8 – 11
HF	0.20 - 0.40	19 - 23	9 – 12
HH	0.20 - 0.50	24 - 28	11 – 14
HI	0.20 - 0,50	26 - 30	14 – 18
HK	0,20 - 0,60	28 - 28	18 – 22
HK30	0,25 - 0,35	23,0 -27,0	19,0 - 22,0
HK40	0,35 - 0,45	23,0 -27,0	19,0 - 22,0
HL	0,20 - 0,60	28 - 32	18 – 22
HN	0,20 - 0,60	19 - 23	23 – 27
HP	0,35 - 0,75	24 - 28	33 – 37
HP 50 WZ	0,45 - 0,55	24 - 28	33 – 37
HT	0,35 - 0,75	13 - 17	33 – 37
HT 30	0,25 - 0,35	13,0 - 17,0	33,0 - 37,0
HU	0,35 - 0,75	17 - 21	37 – 41
HW	0,35 - 0,75	10 - 14	58 – 62
HX	0,35 - 0,75	15 - 19	64 – 68

A adição de elementos químicos levam a alterações microestruturais capazes de melhorar as propriedades mecânicas dos aços. Os elementos que são comumente adicionados ao aço HP são Nb, Ti, Zr, Y e W. As propriedades físicas do aço HP estão expostas na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 - Propriedades Físicas do Aço HP [7].

Propriedades	Valor
Ponto de Fusão	1350 °C
Densidade	8,02 kg/dm ³
Coefficiente de Expansão	18,5 x 10 ⁻⁶ mm/°C
Condutividade térmica a 1050°C	30 W/m°C
Alongamento	8 %
Limite de Escoamento	250 MPa
Limite de Resistência	450 MPa

Mesmo os aços inoxidáveis austeníticos fundidos resistentes ao calor, que são projetados para uso em temperaturas severas, são passíveis de degradação microestrutural [8]. As harpas de tubos num forno de reforma estão submetidas a temperaturas pouco inferiores a 1000°C apresentando um perfil heterogêneo de temperatura. Por esta razão a microestrutura ao longo do tubo do aço inoxidável austenítico se apresentará diferente com distintos graus de envelhecimento.

A Figura 2.2 apresenta um perfil de temperatura realizado por QUEIROZ [9] de um forno de reforma em operação construído a partir da análise das condições de fluência observada por microscopia ótica. No forno referente a este perfil, o fluxo interno responsável pela reação endotérmica com o catalisador entra pela parte superior dos tubos. Com isso, o perfil de temperatura apresenta em sua parte superior temperaturas inferiores apesar dos maçaricos estarem posicionados no teto do forno. Isso é proveniente da reação endotérmica que se apresenta de forma mais intensa na parte superior.

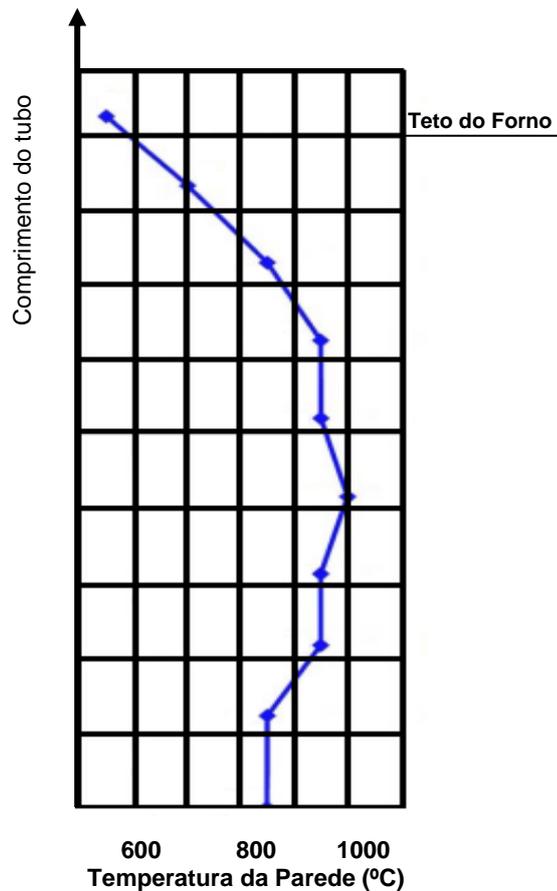


Figura 2.2 – Perfil de temperatura do forno de reforma modificado de QUEIROZ [9].

2.3 Processo de Fabricação de Fundição por Centrifugação

O processo de fundição por centrifugação pode ser dividido em centrifugação vertical e horizontal. Sendo esta última mais adequada a fabricação dos tubos dos fornos de reforma. A rápida rotação do molde garante que o aço líquido adira às paredes do molde através da força centrífuga [6].

O processo de fundição por centrifugação garante a peça final um bom acabamento superficial, aumenta o rendimento do aço pela diminuição ou até mesmo ausência das etapas de usinagem para que a peça atinja a forma final além de poder

ser utilizado em inúmeras ligas metálicas [6]. A figura 2.3 apresenta um esquema de fundição por centrifugação horizontal.

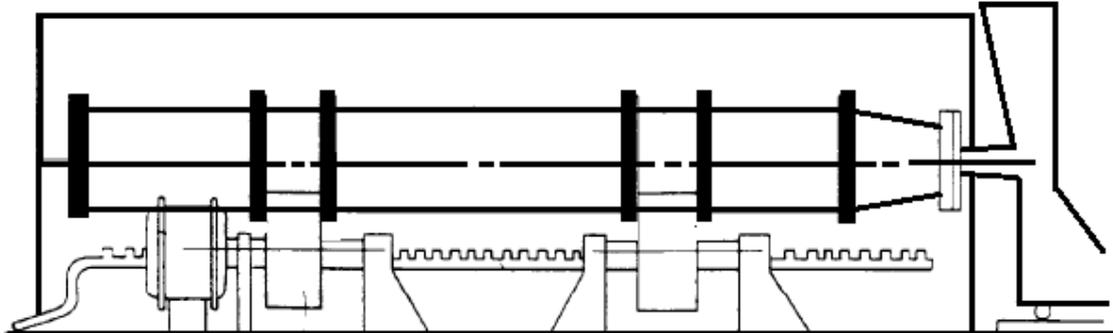


Figura 2.3 - Desenho esquemático do equipamento de fundição por centrifugação [6].

Microestruturalmente, a fundição por centrifugação é um processo que produz uma estrutura mais uniforme com grãos orientados segundo uma direção radial [4], além das altas pressões originadas pela força centrífuga garantirem um aço solidificado com menos defeitos e poros [6] o que proporciona uma maior resistência à fluência.

2.4 Microestrutura do Aço Inoxidável Austenítico HP Modificada ao Nióbio

A presença de altos teores de carbono nos aços HP, acima de 0,4% em massa, favorece a formação de austenita no processo de solidificação [1]. Este excesso de carbono, em solução sólida, também é capaz de provocar a saturação da austenita formada, ocasionando o aparecimento de uma rede primária de carbeto eutéticos complexos grosseiros acompanhados de uma precipitação mais fina durante o resfriamento [1].

Os precipitados que podem ser encontrados na microestrutura do aço no estado como novo são os precipitados do tipo M_7C_3 , $M_{23}C_6$ e MC. Porém a presença, destes precipitados, é condicionada à presença de elementos de liga, à relação C/Cr e à velocidade de resfriamento do aço durante o processo de fundição por centrifugação.

Quanto à influência dos elementos de liga, BARBABELA [5] verificou que o aumento do teor de nióbio no aço aumenta a tendência do carboneto de cromo do tipo M_7C_3 passar para $M_{23}C_6$, por nucleação em separado e crescimento competitivo. Este comportamento está relacionado à oferta de carbono, que diminui com o aumento do teor de nióbio no aço [5]. A adição de nióbio também leva ao refino da estrutura e fragmentação da rede primária de carbeto [5]. A Figura 2.4 apresenta os dados encontrados por BARBABELA [5].

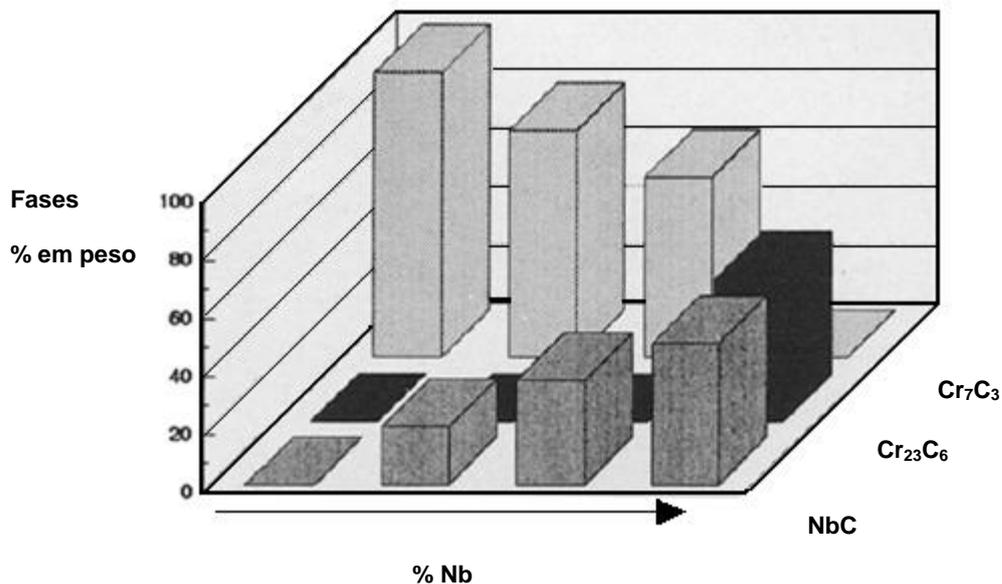


Figura 2.4 - Diagrama de barras relacionando o teor de nióbio no aço com as frações volumétricas de carbeto modificado de BARBABELA [5].

Durante a solidificação, os carbeto se precipitam formando uma estrutura de lamelas alternadas de carbeto e austenita, nucleando-se nos contornos interdendríticos e crescendo em direção ao interior da matriz [14].

Os aços inoxidáveis HP são inteiramente austeníticos e não há formação da fase sigma [4], apesar de o nióbio ser um elemento ferritizante. Este fato decorre dos altos teores de carbono e níquel presentes nessa classe de aços.

Segundo EMYGDIO [4], a baixa solubilidade dos elementos adicionados à austenita faz com que os carbeto primários se precipitem a partir da fase líquida precedendo a nucleação da austenita, o que resulta no refinamento da estrutura [4], o que é favorável às propriedades mecânicas do aço.

Os carbeto de nióbio se dispõem em um arranjo conhecido como “escrita chinesa” [4] enquanto que os carbeto primários de cromo se dispõem formando um eutético com a matriz austenítica, na forma de filmes contínuos ou como partículas isoladas [5]. A Figura 2.5 apresenta a microestrutura do aço HP no estado bruto de fusão modificado ao nióbio. Nesta micrografia os carbeto de nióbio primários apresentam-se na morfologia de “escrita chinesa” por RIBEIRO [1].



Figura 2.5 – Microestrutura do aço HP no estado bruto de fusão apresentando carbeto de nióbio primário na morfologia de "escrita chinesa" [1].

A sequência de micrografias a seguir por BARBABELA et. al. [15] apresenta a forma como a adição de nióbio no aço HP é capaz de realizar o refinamento da microestrutura. A Figura 2.6 apresenta 4 microestruturas com diferentes concentrações de nióbio, a figura (a) apresenta o aço HP sem adição de Nb, (b) com 0,69% de Nb, (c) 1,23% de Nb, (d) 1,97% de Nb.

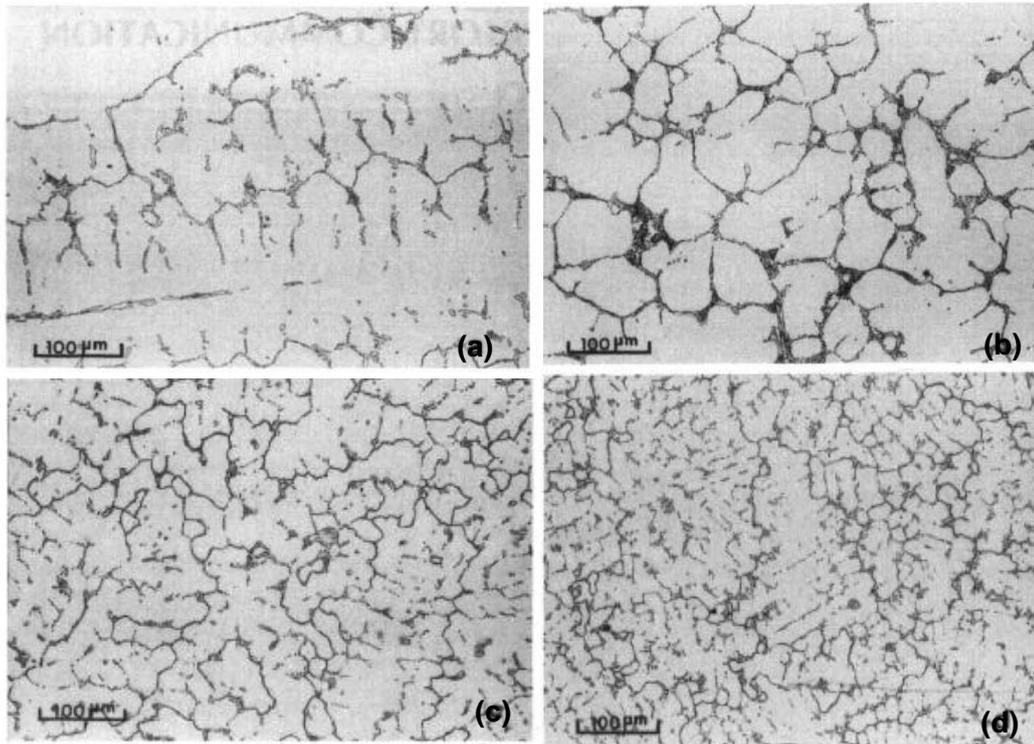


Figura 2.6 - Microscopia ótica do aço HP sem teor de Nb (a), 0,69% de Nb, 1,23% de Nb e (d) 1,97% de Nb [12].

O refinamento da microestrutura do aço de classe HP pela influência da presença do nióbio apresenta-se como fator positivo neste primeiro momento. Porém seu efeito sobre a microestrutura durante a operação no forno de reforma acarreta em fatores que podem diminuir a vida em fluência do aço, uma vez que a interface fase G / matriz funciona como núcleo para formação de vazios [1].

Nas ligas com adições de nióbio, a precipitação eutética do carbeto do tipo NbC, empobrece a matriz em carbono e a supersatura em cromo. Isto resultará durante a transformação do carbeto do tipo NbC em fase G na expulsão do carbono,

que de encontro com uma matriz supersaturada em cromo leva a precipitação secundária de cromo na forma de agulhas [1]. Neste sentido, RIBEIRO [1] enfoca a importância da diminuição do teor de cromo nas ligas com adição de nióbio.

A adição do elemento titânio também é comum nas ligas de aço inoxidável austenítico da classe HP. RIBEIRO [1] através de caracterização microestrutural e ensaio mecânicos concluiu em seu trabalho que teores na ordem de 40ppm de titânio levam ao refinamento e fragmentação da estrutura bruta de fusão além de produzir uma precipitação secundária mais homogênea e evitar a formação de precipitados na forma de agulhas [1].

No aço da classe HP modificado com nióbio e titânio, formam-se precipitados do tipo NbC e NbTiC, que se transformam em fase G, porém este último apresenta uma transformação retardada para a fase G [1], o que é benéfico a liga. Além disso, segundo EMYGDIO [4], a adição de titânio aumenta a vida em fluência da liga porque inibe o coalescimento dos carbeto primários e secundários [4].

2.5 Envelhecimento do Aço Inoxidável Austenítico HP Modificado ao Nióbio

Aços inoxidáveis austeníticos, passam por uma evolução microestrutural quando estão em serviço, sendo esta ditada pelo tempo de exposição e pela temperatura de trabalho [5]. As altas temperaturas promovem uma fina precipitação secundária de carbeto de cromo [4], que ocorrem preferencialmente no interior das dendritas, em discordâncias ou em falhas de empilhamento uma vez que ocorreu o empobrecimento de cromo na região interdendrítica devido à transformação eutética primária [1].

Os carbetos secundários irão se dispersar durante a precipitação de forma mais fina quanto menor a temperatura e o menor o tempo de permanência em altas temperaturas [1]. Além da precipitação secundária, durante o envelhecimento, ocorre também uma transformação na morfologia dos carbetos primários que passam a se apresentar na forma de filmes grosseiros e semi-contínuos nos contornos de grão [12], o que segundo RIBEIRO [1] é capaz de reduzir o tempo de vida em fluência do aço, uma vez que a propagação de trincas pelo contorno torna-se mais fácil [1].

Baixas temperaturas de serviço (700°C) levam ao aço HP um aumento da resistência à fluência, perda de ductilidade e aumento da resistência mecânica resultante da precipitação secundária do $M_{23}C_6$. E quando exposto a longos períodos de tempo, passa a ocorrer o coalescimento e enriquecimento em cromo dos precipitados primários, fenômeno que se acentua com o aumento da temperatura de serviço [5]. O coalescimento dos precipitados secundários é um fenômeno deletério ao aço, já que os precipitados deixam de ser coerentes com a matriz.

A Figura 2.7 apresenta uma microestrutura referente ao aço HP, sem adição de elementos, na condição de envelhecido durante 1000 horas por BARBABELA et. al. [15]. Observa-se a presença de carbetos primários coalescidos e carbetos secundários do tipo $M_{23}C_6$ finamente dispersos.

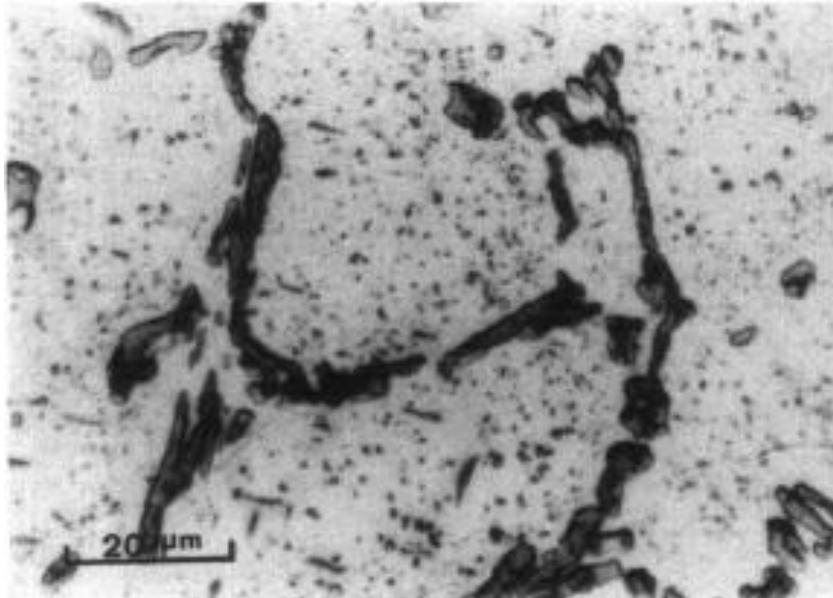


Figura 2.7 - Microestrutura do aço HP sem adição de nióbio na condição de envelhecido apresentando precipitados primários coalescidos e precipitados secundários dispersos na matriz [15].

Quando nióbio é adicionado ao aço HP, passa a ocorrer durante o envelhecimento o aparecimento da fase G, que é um intermetálico do tipo $A_{16}B_6C_7$, onde A, B se apresentam como elementos de transição e C como um elemento do grupo IV da tabela periódica [4].

Segundo BARBABELA [5] a presença da fase G parece ocorrer com a evolução do carbeto de nióbio (NbC), liberando assim carbono para solução sólida e precipitando carbetos secundários do tipo $M_{23}C_6$ [5]. Esta precipitação secundária tem como consequência a diminuição da quantidade de cromo solúvel na matriz [5]. Com o envelhecimento, os precipitados do tipo NbC presentes nos aços HP modificados ao nióbio, desaparecem nas primeiras 1000 horas de serviço a uma temperatura de 900°C [4].

Quanto maior o teor de nióbio do aço HP, menos saturada de carbono fica a matriz devido a maior quantidade de carbetos formados na precipitação primária, e conseqüentemente menor quantidade de precipitados secundários [9].

A diferença microestrutural devido à presença de nióbio está exposta na Figura 2.8 por BARBABELA et. al., onde se observa a diminuição da precipitação secundária na liga que possui maior teor de nióbio. A microestrutura (a) com 0,69% de nióbio apresenta uma precipitação mais grosseira do que a microestrutura (b) com 1,97% de nióbio, sendo ambas expostas às mesmas condições de envelhecimento.

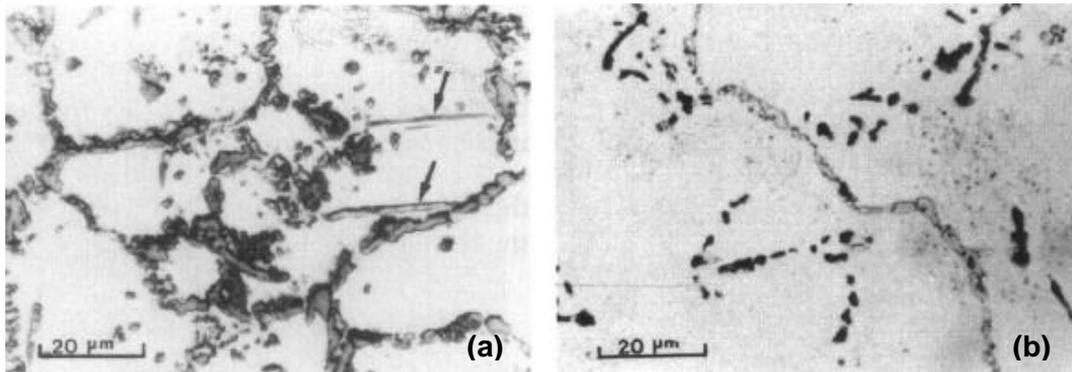


Figura 2.8 - Microestrutura na condição de envelhecida apresentando a influência do teor de nióbio na precipitação secundária, onde 0,69% de Nb (a) e com 1,97% de Nb (b).

BARBABELA [5] estudando sobre os efeitos da fase G chegou ao resultado de que esta fase parece não influenciar negativamente nas propriedades mecânicas do aço HP [5]. O que vem a ser explicado pelo fato do deslizamento de contorno esta relacionado com a morfologia da rede de carbeto primários, que atuam retardando o coalescimento de defeitos que venham a ser gerados, enquanto que a fluência por discordância depende da fração volumétrica e do tamanho das partículas precipitadas [5].

Entretanto segundo EMYGDIO [4] a fase G é deletéria à vida em fluência do aço HP, uma vez que a rede primária de carbeto apresenta coalescimento mais acentuado quanto mais intensa é a transformação do carboneto de nióbio para fase G [2]. Além disso a fase G é capaz de dissolver carbono, o que inibe a precipitação secundária do aço [2].

RIBEIRO [1] também conclui em seu trabalho que a fase G é deletéria ao aço HP, uma vez que a interface matriz/fase G funciona como um núcleo para o aparecimento de vazios devido à mudança volumétrica da transformação da fase G [1]. A Figura 2.9 apresenta os vazios de fluência observados por RIBEIRO [1] em uma liga de aço HP modificada ao nióbio.



Figura 2.9 - Microestrutura do aço HP modificado ao nióbio com a presença de vazios de fluência [1].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

3.1.1 Tubos analisados

As amostras de aço inoxidável austenítico HP 40 analisadas neste trabalho são provenientes de um forno de reforma em operação. O forno em questão é constituído de 9 harpas arrumadas em paralelo uma das outras constituídas de 44 tubos cada e um riser. Cada harpa é posicionada entre duas fileiras de maçaricos. A estrutura de uma harpa do forno de reforma é apresentada na Figura 3.1 de QUEIROZ [9].

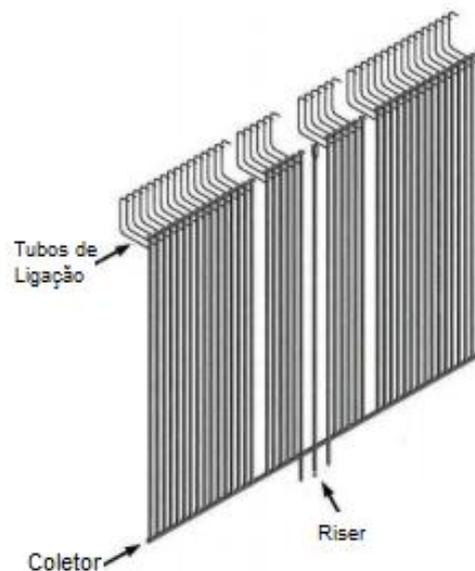


Figura 3.1 - Desenho esquemático de uma harpa do forno de reforma [9].

O forno de reforma sofreu uma falha de operação por superaquecimento quando a carga dos catalisadores foi parcialmente interrompida sem que houvesse qualquer diminuição na operação dos maçaricos. Este evento teve duração de 12 minutos até que cessassem o funcionamento dos maçaricos. O superaquecimento levou a perda de 13 tubos dentre os 396 que estavam em operação devido à falhas mecânicas que os inutilizaram.

As trincas que se propagaram nos tubos estavam dispostas longitudinalmente com a presença de ramificações nas extremidades, tendo seu centro a aproximadamente 2 metros do teto do forno. Além das trincas presentes após o surto de temperatura, houve também a constatação de desprendimentos de paredes de alguns tubos [9]. Algumas falhas podem ser observadas através da Figura 3.1 obtida por QUEIROZ [9], onde as setas presentes indicam as ramificações das trincas.



Figura 3.2 - Tubos do forno de reforma após falha de operação por surto de temperatura com a presença de trincas e ramificações das mesmas [9].

As dimensões dos tubos do forno de reforma estão expostas na Tabela 3.1. e as condições de operação do forno na Tabela 3.2.

Tabela 3.1 - Parâmetros dimensionais dos tubos do forno de reforma.

Diâmetro Nominal Externo	112,7mm
Diâmetro Nominal Interno	91,3mm
Espessura Nominal da Parede	10,7mm

Tabela 3.2 - Parâmetros de operação do forno de reforma.

Temperatura da carga de entrada	300°C
Temperatura do produto	800°C a 820°C
Temperatura máxima de operação dos tubos	862°C
Temperatura máxima de projeto dos tubos	890,6°C
Pressão da carga na entrada dos tubos	3,33MPa
Pressão da carga na saída dos tubos	2,94MPa

3.1.2 Amostras

No presente trabalho foram analisadas 7 amostras de 3 tubos diferentes. O primeiro tubo foi retirado do forno durante um procedimento padrão de avaliação da integridade dos mesmos. Este já se apresentava em serviço a 70.000 horas, e será nomeado Tubo A. Cerca de 7.000 horas depois da retirada do Tubo A, ocorreu uma falha de operação por surto de temperatura que levou a falha de 13 tubos devido as condições já descritas. Após este evento, 2 tubos foram retirados para análise, o Tubo B, sem presença de falhas e o Tubo C com defeitos. A Figura 3.3 modificada de QUEIROZ [14] esquematiza o posicionamento dos tubos e queimadores do forno de reforma em questão.



Figura 3.3 - Desenho esquemático do posicionamento dos tubos e maçaricos do forno de reforma [9].

As amostras analisadas neste trabalho foram concedidas pela TSEC Integridade Estrutural Ltda. As posições das amostras em relação a cada tubo apresentam-se esquematizada na Figura 3.4. As amostras recebidas foram extraídas dos tubos através de corte a frio.

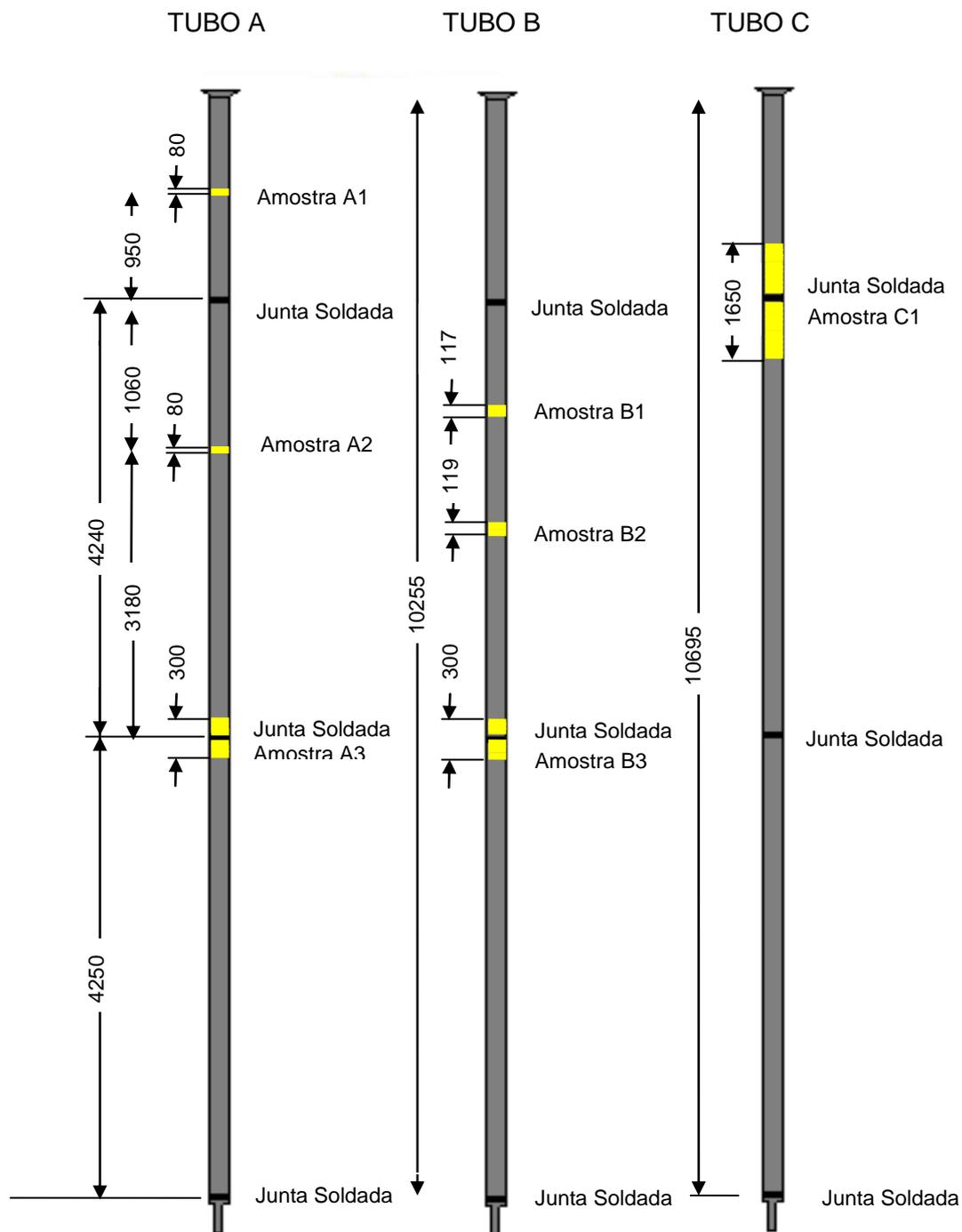


Figura 3.4 - Desenho esquemático dos tubos de aço austenítico da classe HP retirados do forno de reforma e o posicionamento das amostras retiradas para estudo. O tubo A foi retirado após 70.000 horas de operação numa operação de análise da integridade dos tubos e os tubos B e C foram retirados após uma falha operacional de superaquecimento, levando o tubo C a apresentar falhas mecânicas. Unidades em milímetros.

3.2 Análise Química

A análise química do aço HP foi realizada pela Tecmetal Consultoria em Materiais LTDA. Utilizou-se o processo de espectroscopia de emissão ótica através do equipamento SPECTROMAXx, onde para teores superiores a 1% pode ocorrer desvio de 1%, superiores a 0,1% e inferiores a 1% desvio de 2%, superiores a 0,01% e inferiores a 0,1% desvio de 5%, inferiores a 0,01 desvio de 10%.

3.3 Microscopia Ótica

As amostras analisadas em microscópio ótico foram submetidas aos procedimentos de lixamento, polimento e ataque químico em sua seção transversal. O lixamento foi realizado utilizando as lixas 220, 320, 400, 500, 600 e 1200 sendo resfriadas a todo o momento com água corrente. Após alcançar adequada superfície com o uso das lixas, foi realizado o polimento com pasta de diamante até que se obtivesse uma superfície espelhada.

Com a superfície espelhada proveniente do polimento, a amostra foi aquecida através do uso de um secador durante 10 segundos para posterior imersão na solução química. O ataque químico utilizado foi glicerégia composto por 3 partes de glicerina, 2 partes de ácido clorídrico (HCl) e 1 parte de ácido nítrico (HNO₃), onde as amostras foram submergidas durante 15 segundos no reagente.

Pela solução química apresentar uma rápida perda de sua eficiência em atacar as amostras, esta teve que ser realizada diversas vezes, uma vez que as amostras foram atacadas individualmente e após cerca de dois minutos a solução não mais se apresentava capaz de atacar quimicamente o aço.

3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise em microscópio eletrônico de varredura – MEV por elétron retroespalhado visou identificar as fases presentes em todas as amostras, buscando compreender as modificações microestruturais sofridas provenientes do envelhecimento em serviço e pelo surto de temperatura ocorrido durante operação do forno de reforma.

Foi realizado durante o ensaio de MEV a análise em espectroscopia de energia dispersa de raios-X (EDS), que consiste numa análise química qualitativa das diversas fases presentes nas amostras e suas modificações devido ao tempo de envelhecimento e ao sobreaquecimento sofrido.

A preparação das amostras para análise em microscópio eletrônico de varredura consistiu apenas no polimento das amostras com pasta de diamante, uma vez que as amostras já haviam sido lixadas, polidas e atacadas quimicamente para a observação em microscópio ótico, necessitando apenas do polimento para a retirada da fina camada que sofreu com o ataque químico do reagente.

3.5 Ensaio de Dureza Brinell

O ensaio de dureza Brinell foi realizado com o objetivo de determinar o comportamento da dureza nas amostras de aço HP com o envelhecimento em serviço e com o superaquecimento.

O ensaio foi realizado em uma máquina Indentec e a indentação teve um tempo de 30 segundos. Foram obtidos 3 pontos dispersos aleatoriamente em cada

amostra. O resultado de dureza era obtido diretamente pelo equipamento de ensaio após informação do tamanho das diagonais obtidas pela indentação da esfera.

A Equação 3.1 apresenta a maneira na qual foi determinada a força a ser aplicada nas endentações, uma vez definido que o escalão utilizado seria o de 30 e o diâmetro da esfera de endentação de 2,5 mm.

Equação 3.1
$$Escalão = \frac{F^2}{D^2}$$

Onde: F = força de endentação [N].

D = diâmetro da esfera de endentação [mm].

4 RESULTADOS

4.1 Análise Química

A análise química do aço HP estudado no presente trabalho encontra-se disposto na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Análise química do aço inoxidável austenítico da classe HP.

Elemento	Teor (%)	Elemento	Teor (%)
C	0,382	Co	0,069
Si	1,14	Ti	0,044
Mn	0,83	Nb	0,7
P	0,027	V	0,038
S	0,011	W	0,025
Cr	25,02	Pb	<0,003
Ni	36,51	B	<0,0005
Mo	0,03	Sn	<0,005
Al	0,014	As	<0,002
Cu	0,022	Fe	35,1
Bi	-	Ca	0,0003

4.2 Microscopia Ótica

As imagens obtidas nos ensaios em microscópio ótico estão dispostas nos aumentos de 100X, 300X e 500X. Com o objetivo de observar possíveis diferenças microestruturais ao longo da espessura do tubo, as micrografias de cada amostra são apresentadas de três pontos diferentes: Parede interna, seção central e parede externa, nesta ordem como apresenta a Figura 4.1..

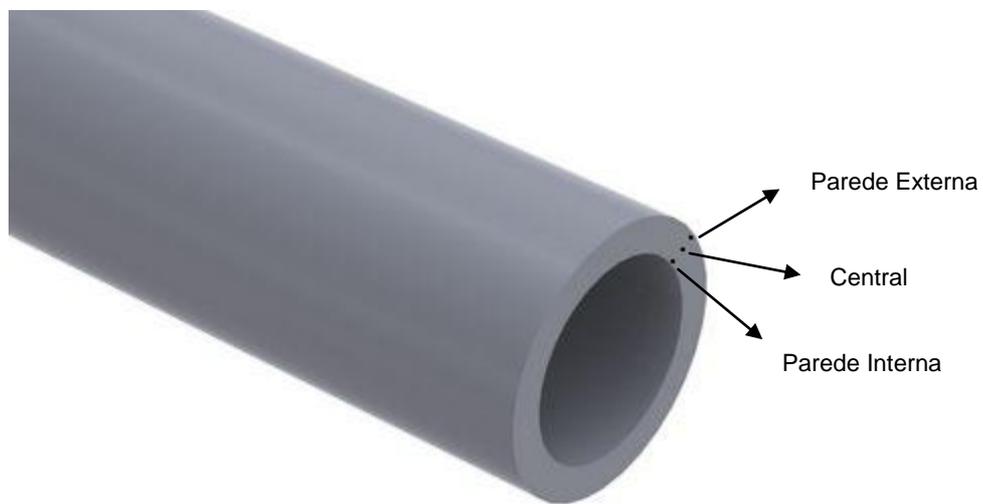


Figura 4.1 - Desenho esquemático das posições de observação das micrografias obtidas dos ensaios de microscopia ótica.

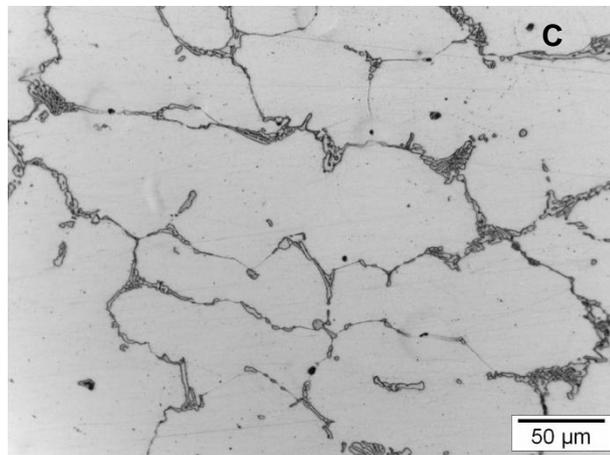
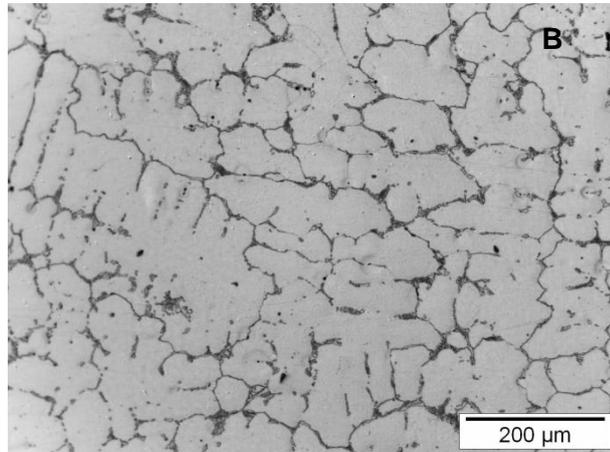
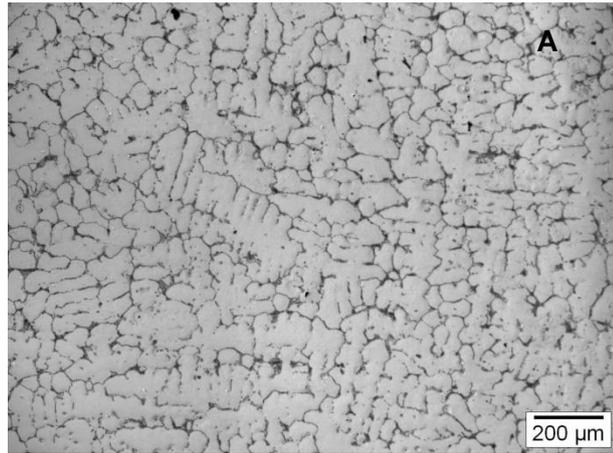
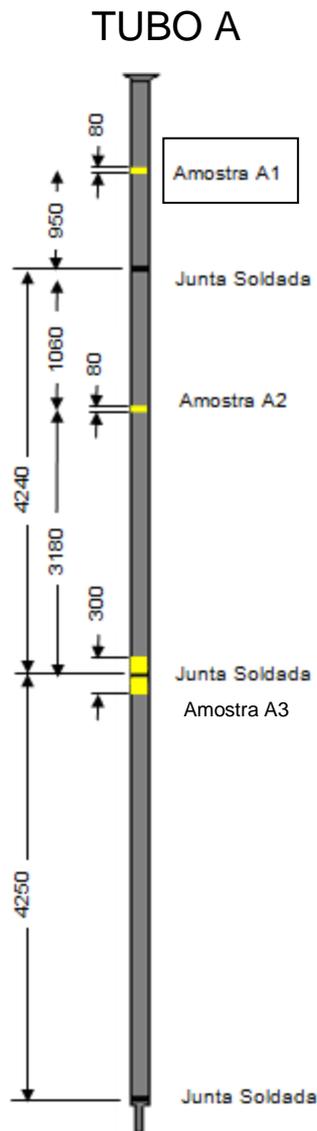


Figura 4.2 – As micrografias A, B e C referem-se à amostra A1 proveniente do tubo A (parede interna), retirada após 70.000 horas de serviço e ausente à falha de operação por surto de temperatura. A microestrutura da amostra A1 apresenta a matriz austenítica livre de precipitação secundária e apresenta os contornos dendríticos constituídos de carbeto primários de cromo dispostos na forma de lamelas e carbeto de nióbio. Seção transversal ao tubo. Polimento mecânico. Ataque por submersão com gliceregia.

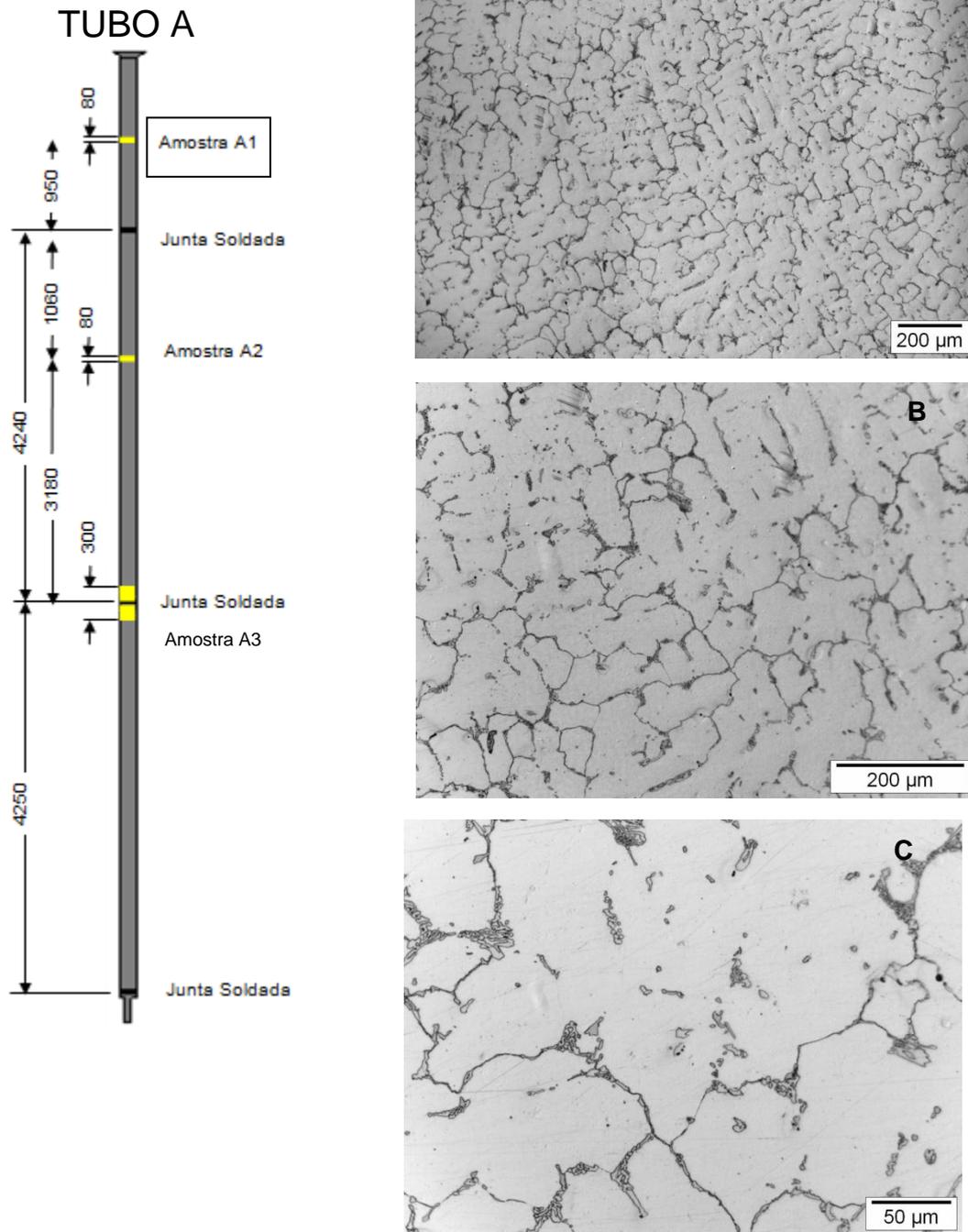


Figura 4.3 - As micrografias A, B e C referem-se à amostra A1 proveniente do tubo A (central), retirada após 70.000 horas de serviço e ausente à falha de operação por surto de temperatura. A microestrutura da amostra A1 apresenta a matriz austenítica livre de precipitação secundária e apresenta os contornos dendríticos constituídos de carbeto primários de cromo dispostos na forma de lamelas e carbeto de nióbio. Seção transversal ao tubo. Polimento mecânico. Ataque por submersão com gliceregia.

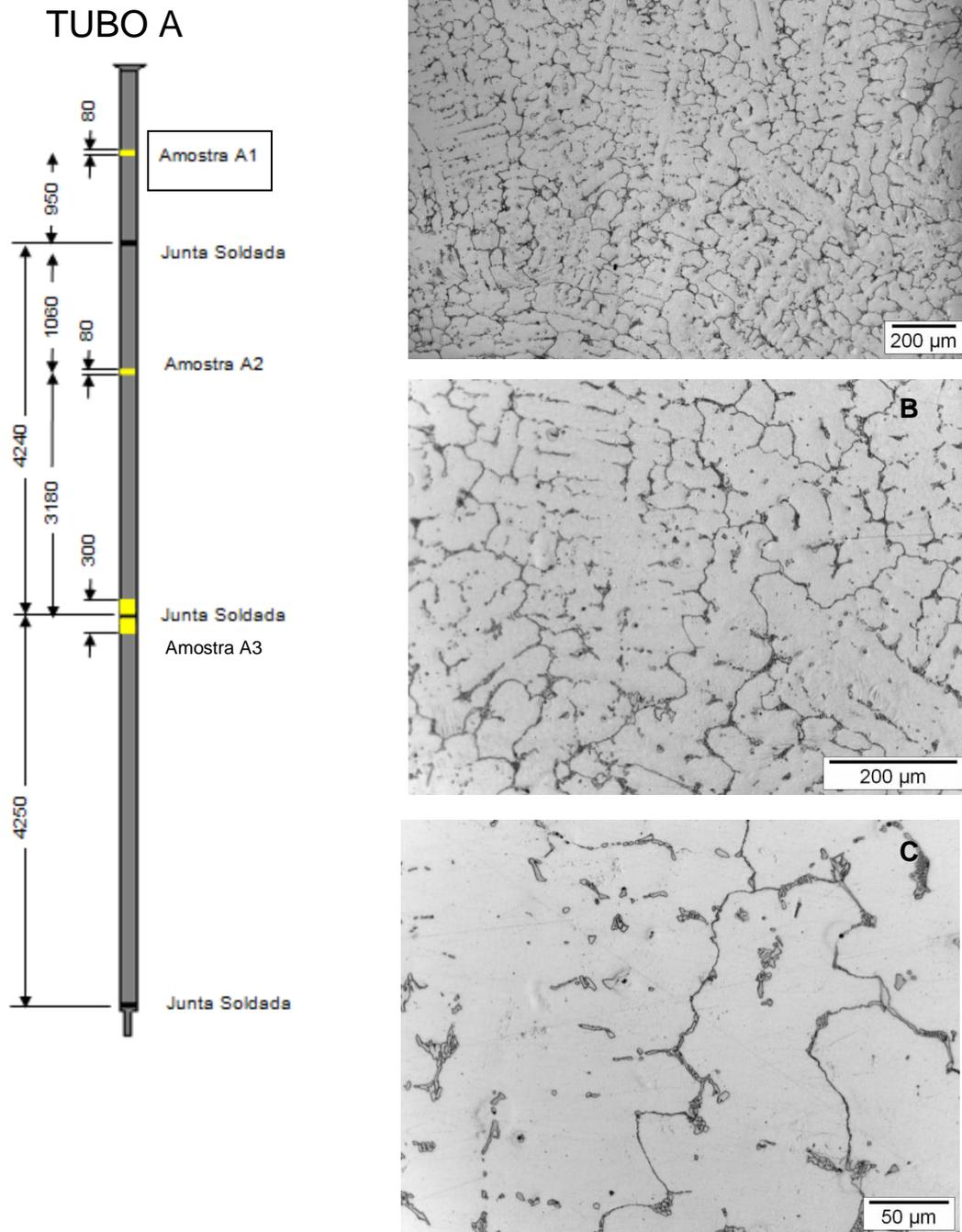


Figura 4.4 – As micrografias A, B e C referem-se à amostra A1 proveniente do tubo A (parede externa), retirada após 70.000 horas de serviço e ausente à falha de operação por surto de temperatura. A microestrutura da amostra A1 apresenta a matriz austenítica livre de precipitação secundária e apresenta os contornos dendríticos constituídos de carbeto primários de cromo dispostos na forma de lamelas e carbeto de nióbio. Seção transversal ao tubo. Polimento mecânico. Ataque por submersão com gliceregia.

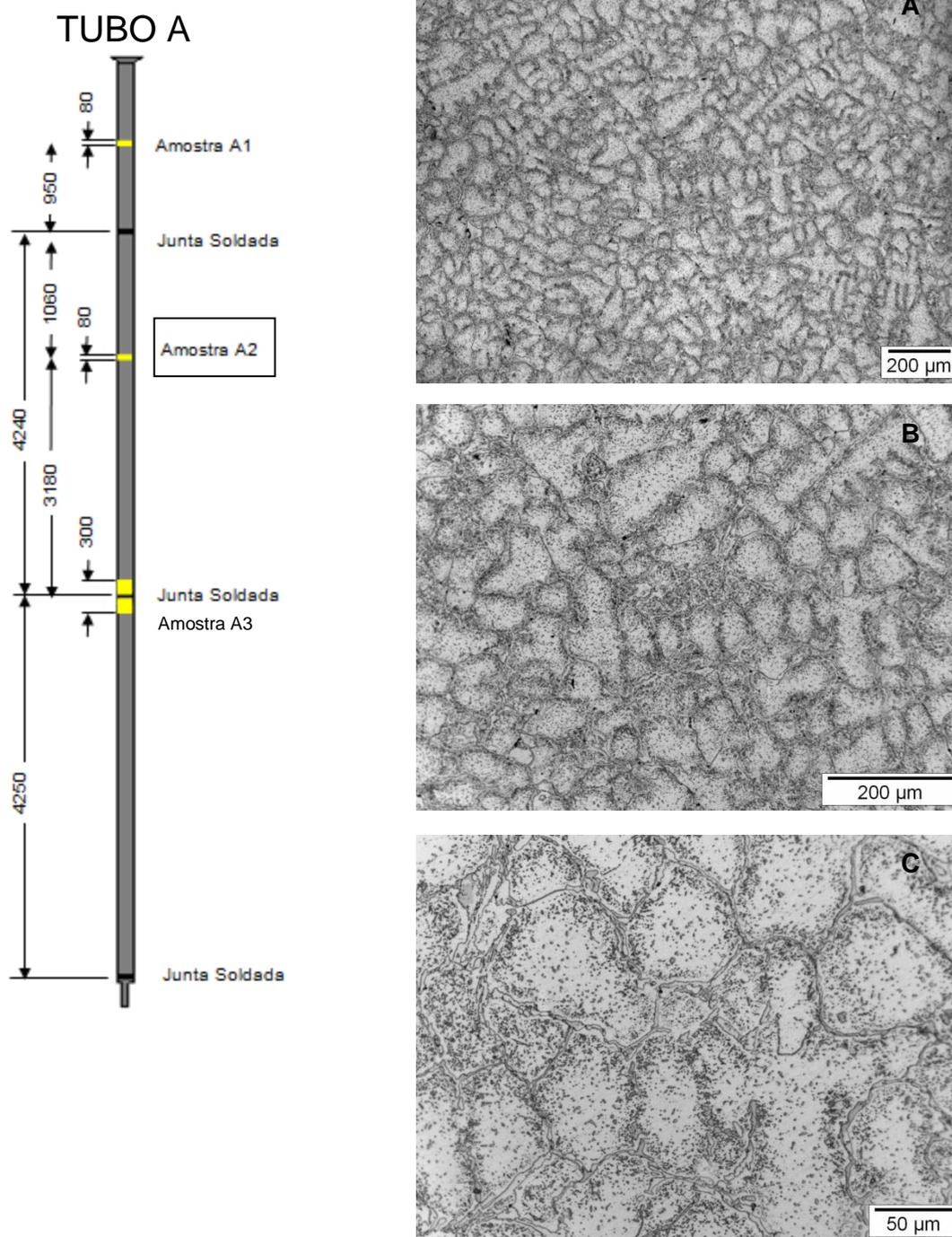


Figura 4.5 – As micrografias A, B e C referem-se à amostra A2 proveniente do tubo A (parede interna), retirada após 70.000 horas de serviço e ausente à falha de operação por surto de temperatura. A microestrutura da amostra A2 apresenta a matriz austenítica com uma massiva presença de precipitação secundária. Esta precipitação é praticamente nula numa vizinhança imediata ao contorno dendrítico, depois se apresenta de forma massiva e no centro da matriz austenítica de forma mais branda. Os contornos constituídos de carbeto primários não mais se apresentam na forma de lamelas, mas numa forma mais contínua. Seção transversal ao tubo. Polimento mecânico. Ataque por submersão com gliceregia.

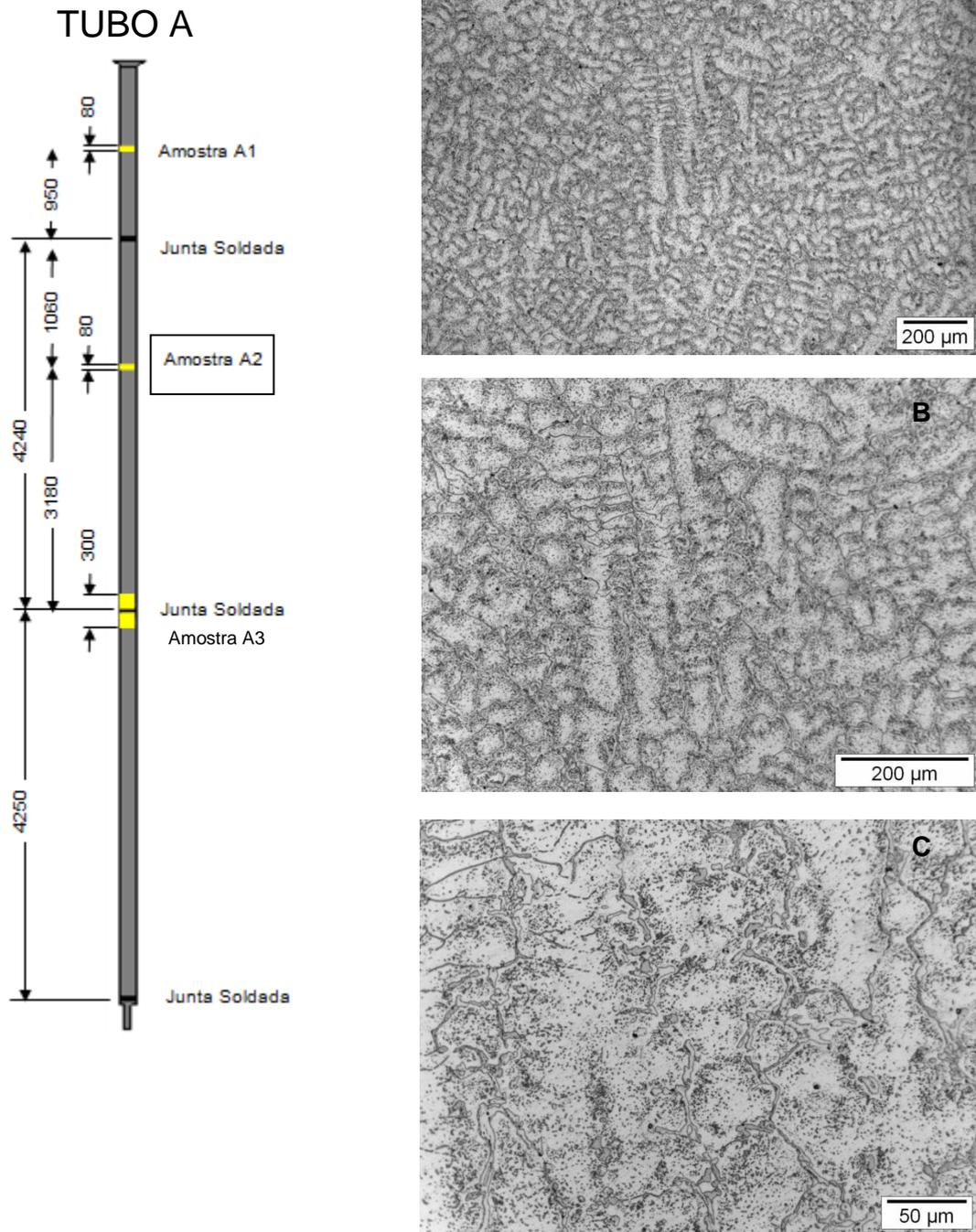


Figura 4.6 – As micrografias A, B e C referem-se a amostra A2 proveniente do tubo A (central), retirada após 70.000 horas de serviço e ausente à falha de operação por surto de temperatura. A microestrutura da amostra A2 apresenta a matriz austenítica com uma massiva presença de precipitação secundária. Esta precipitação é praticamente nula numa vizinhança imediata ao contorno dendrítico, depois se apresenta de forma massiva e no centro da matriz austenítica de forma mais branda. Os contornos constituídos de carbeto primários não mais se apresentam na forma de lamelas, mas numa forma mais contínua. Seção transversal ao tubo. Polimento mecânico. Ataque por submersão com gliceregia.

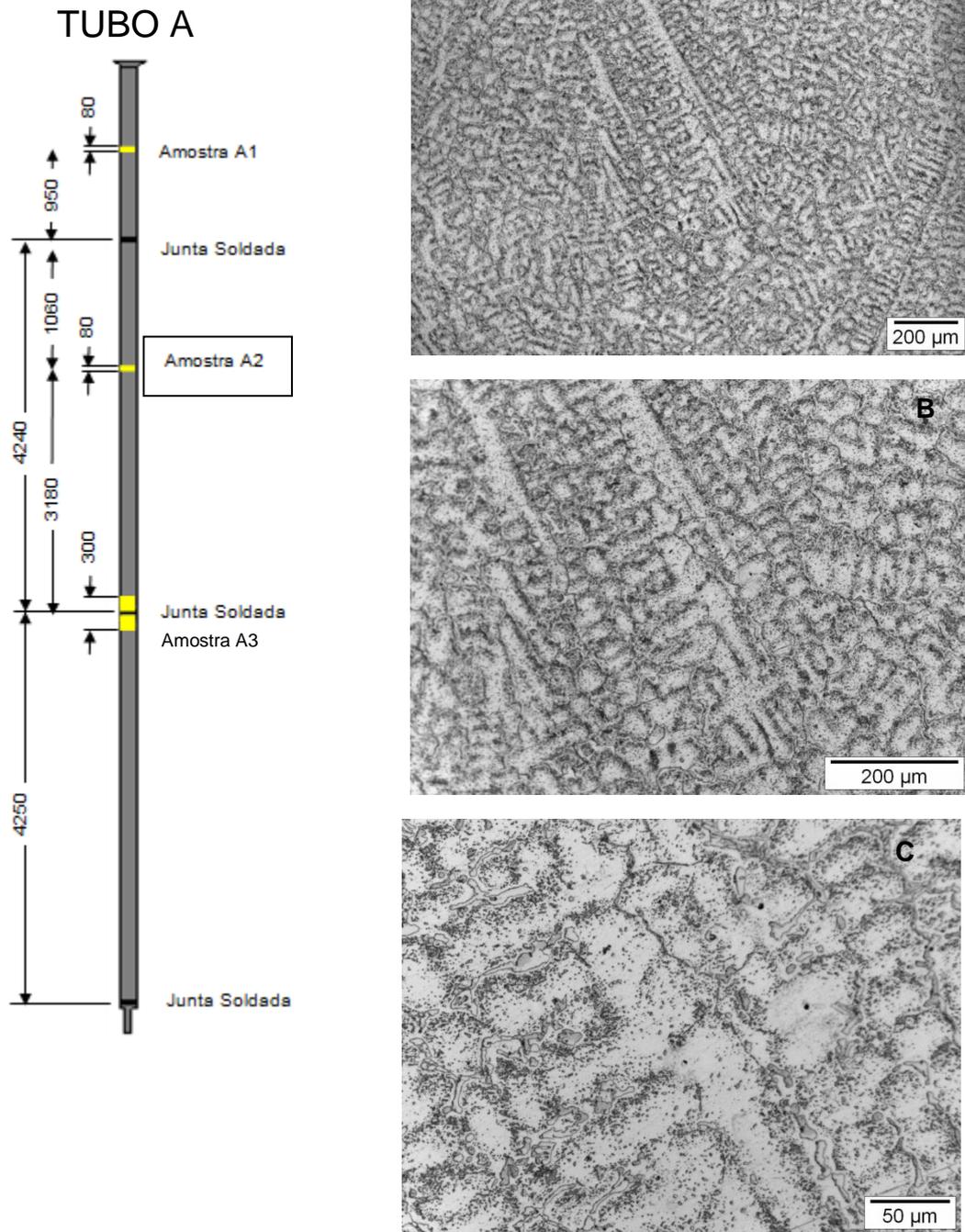


Figura 4.7 - As micrografias A, B e C referem-se a amostra A2 proveniente do tubo A (parede externa), retirada após 70.000 horas de serviço e ausente à falha de operação por surto de temperatura. A microestrutura da amostra A2 apresenta a matriz austenítica com uma massiva presença de precipitação secundária. Esta precipitação é praticamente nula numa vizinhança imediata ao contorno dendrítico, depois se apresenta de forma massiva e no centro da matriz austenítica de forma mais branda. Os contornos constituídos de carbetos primários não mais se apresentam na forma de lamelas, mas numa forma mais contínua. Seção transversal ao tubo. Polimento mecânico. Ataque por submersão com gliceregia.

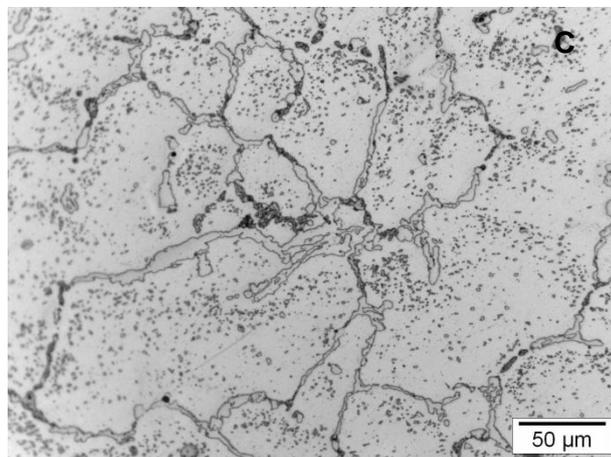
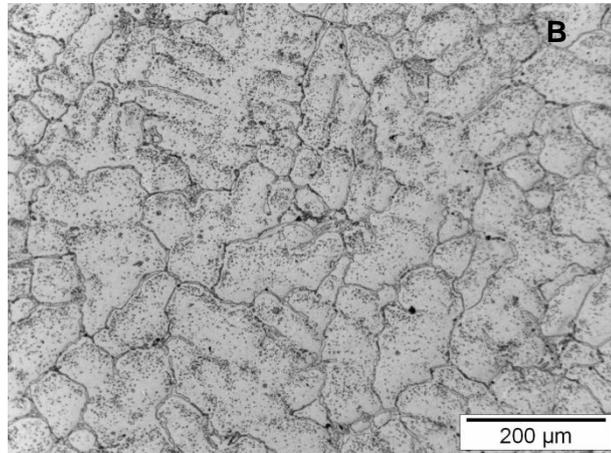
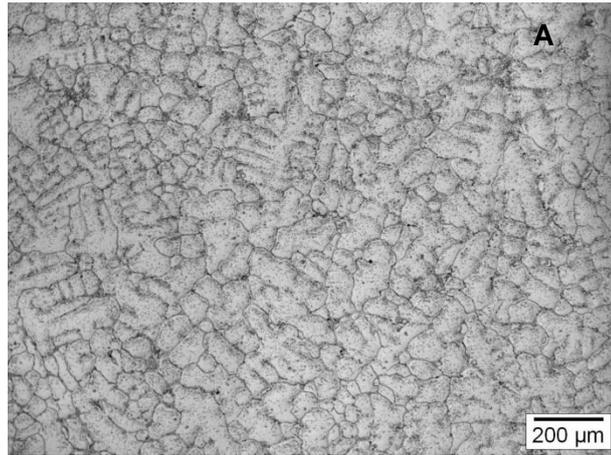
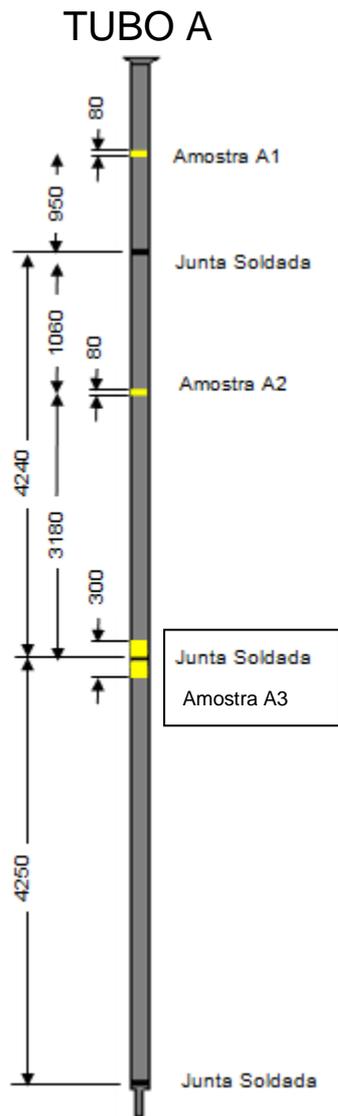


Figura 4.8 – As micrografias A, B e C referem-se a amostra A3 proveniente do tubo A (parede interna), retirada após 70.000 horas de serviço e ausente à falha de operação por surto de temperatura. A microestrutura da amostra A3 apresenta a matriz austenítica com presença de precipitação secundária. Esta precipitação apresenta-se coalescida e é praticamente nula numa vizinhança imediata ao contorno dendrítico, depois se apresenta dispersa pela matriz austenítica. Os contornos constituídos de carbetos primários não mais se apresentam na forma de lamelas, mas numa forma mais contínua e estão coalescidos. Seção transversal ao tubo. Polimento mecânico. Ataque por submersão com gliceregia.

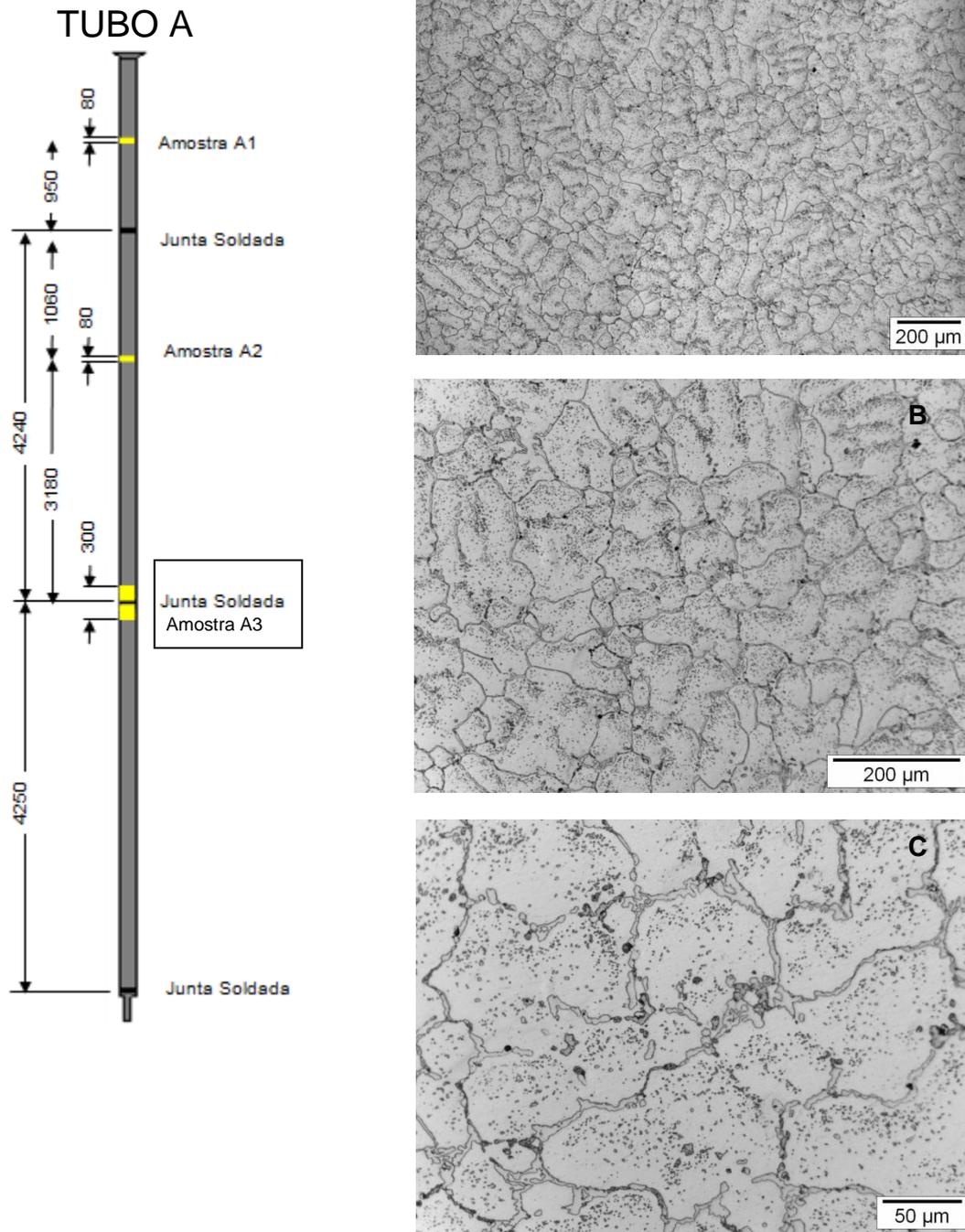


Figura 4.9 – As micrografias A, B e C referem-se a amostra A3 proveniente do tubo A (central), retirada após 70.000 horas de serviço e ausente à falha de operação por surto de temperatura. A microestrutura da amostra A3 apresenta a matriz austenítica com presença de precipitação secundária. Esta precipitação apresenta-se coalescida e é praticamente nula numa vizinhança imediata ao contorno dendrítico, depois se apresenta dispersa pela matriz austenítica. Os contornos constituídos de carbetos primários não mais se apresentam na forma lamelas, mas de forma mais contínua e estão coalescidos. Seção transversal ao tubo. Polimento mecânico. Ataque por submersão com gliceregia.

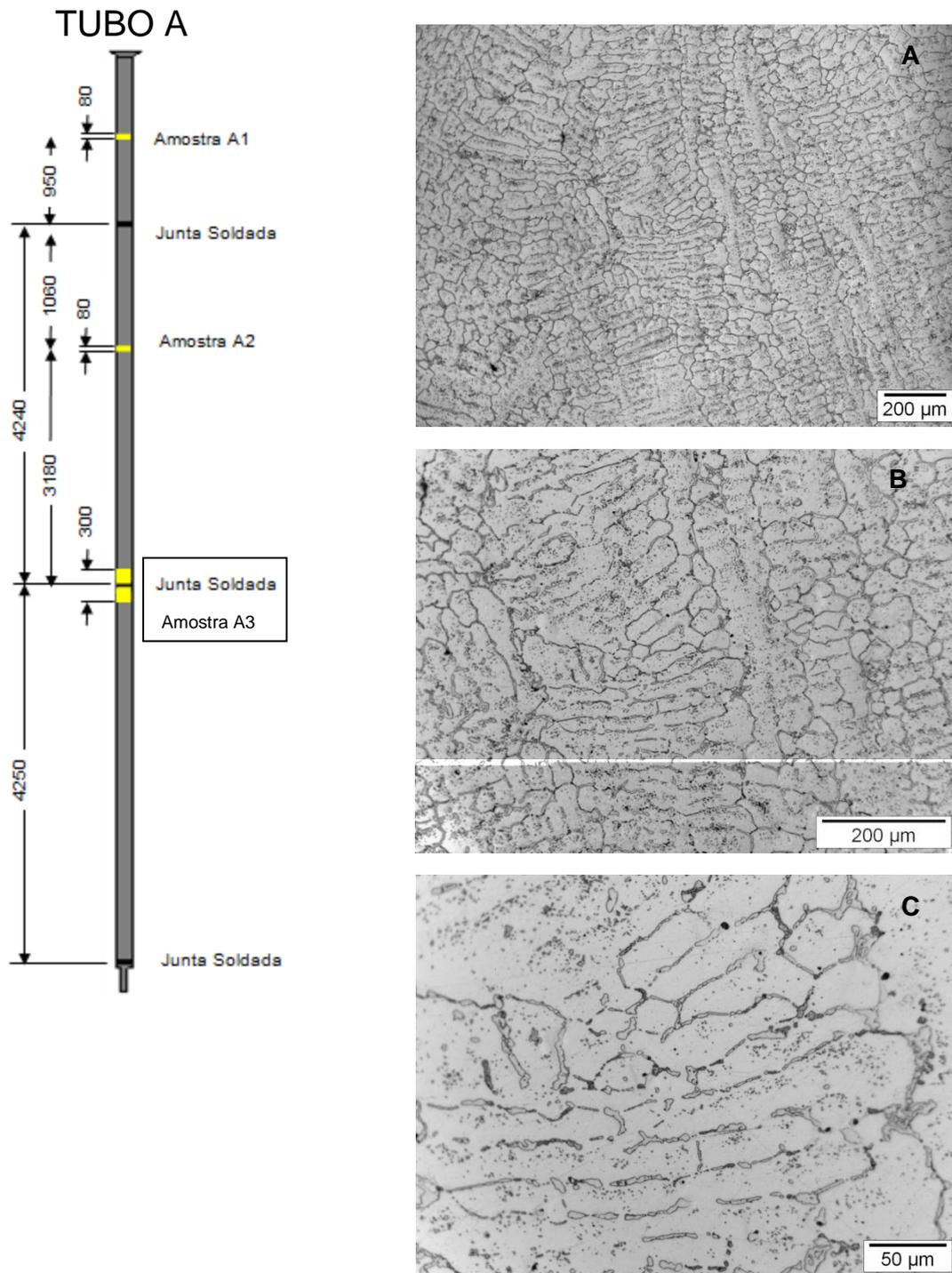


Figura 4.10 – As micrografias A, B referem-se a amostra A3 proveniente do tubo A (parede externa), retirada após 70.000 horas de serviço e ausente à falha de operação por surto de temperatura. A microestrutura da amostra A3 apresenta uma matriz austenítica com presença de precipitação secundária. Esta precipitação apresenta-se coalescida assim como os contornos constituídos de carbonetos primários que não mais se apresentam na forma de lamelas, mas numa forma mais contínua. Seção transversal ao tubo. Polimento mecânico. Ataque por submersão com gliceregia.

TUBO B

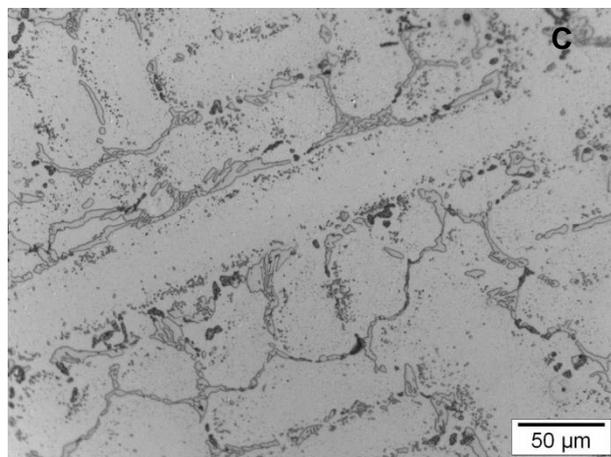
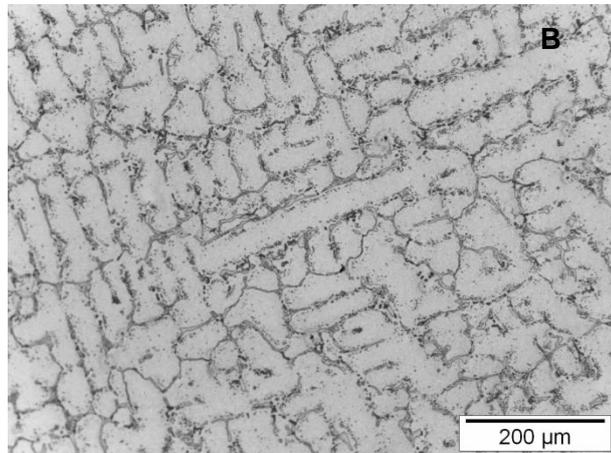
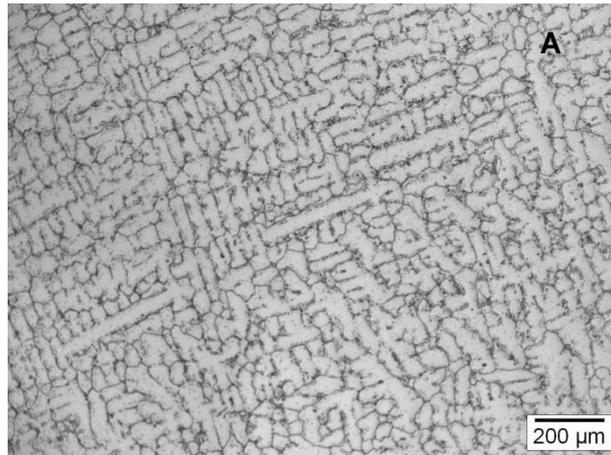
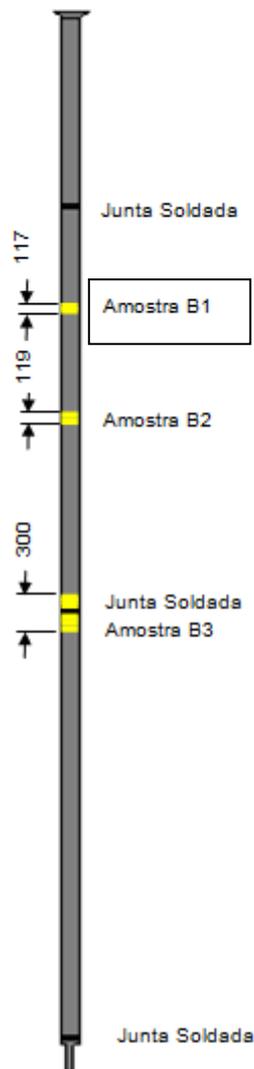


Figura 4.11 – As micrografias A, B e C referem-se a amostra B1 proveniente do tubo B (parede interna), retirada após a falha de operação por surto de temperatura. A microestrutura da amostra B1 apresenta uma matriz austenítica com a presença de precipitação secundária. Esta precipitação é praticamente inexistente numa vizinhança imediata ao contorno dendrítico, depois se apresenta de forma massiva e no centro da matriz austenítica de forma mais branda. Os contornos constituídos de carbeto primários estão presentes numa forma semi-contínua. Seção transversal ao tubo. Polimento mecânico. Ataque por submersão com gliceregia.

TUBO B

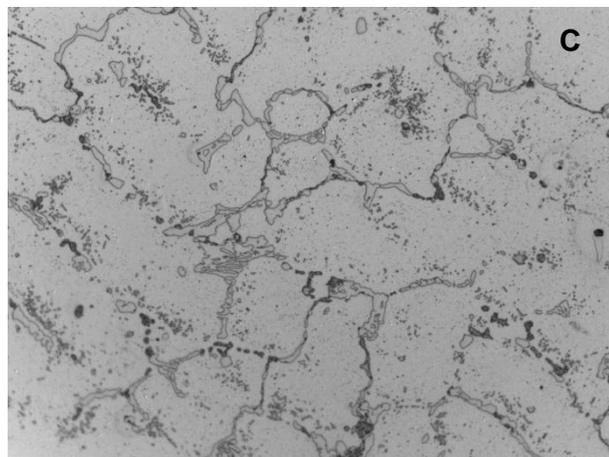
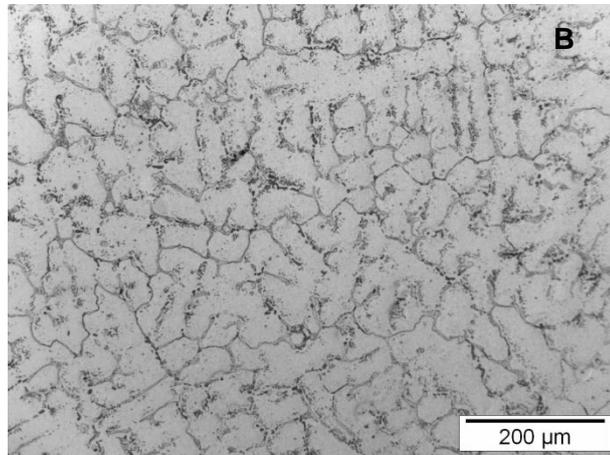
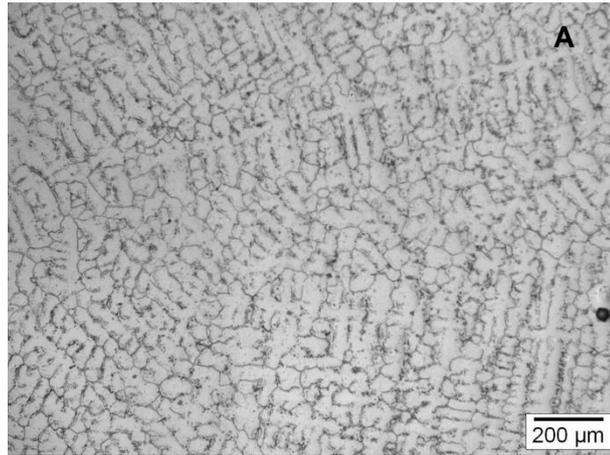
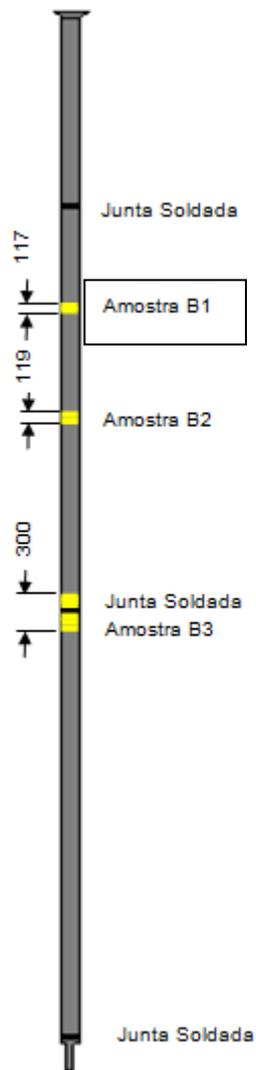


Figura 4.12 - As micrografias A, B e C referem-se a amostra B1 proveniente do tubo B (central), retirada após a falha de operação por surto de temperatura. A microestrutura da amostra B1 apresenta uma matriz austenítica com a presença de precipitação secundária. Esta precipitação é praticamente inexistente numa vizinhança imediata ao contorno dendrítico, depois se apresenta de forma massiva e no centro da matriz austenítica de forma mais branda. Os contornos constituídos de carbeto primários estão presentes numa forma semi-contínua. Seção transversal ao tubo. Polimento mecânico. Ataque por submersão com gliceregia.

TUBO B

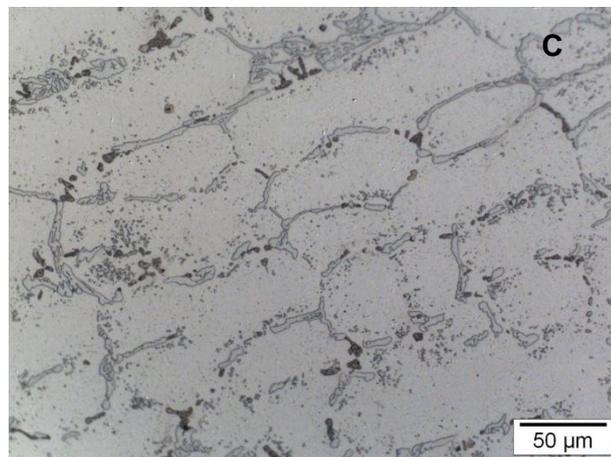
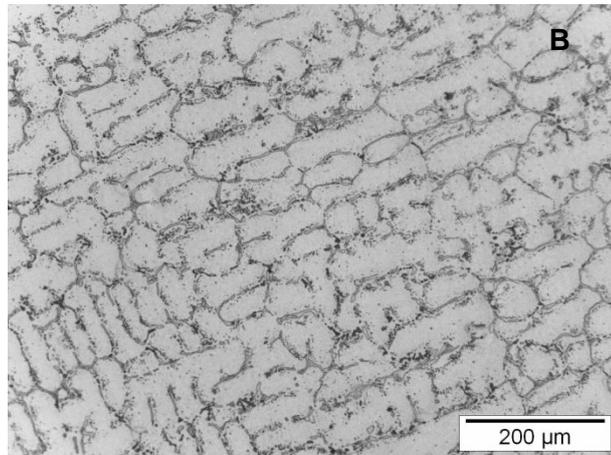
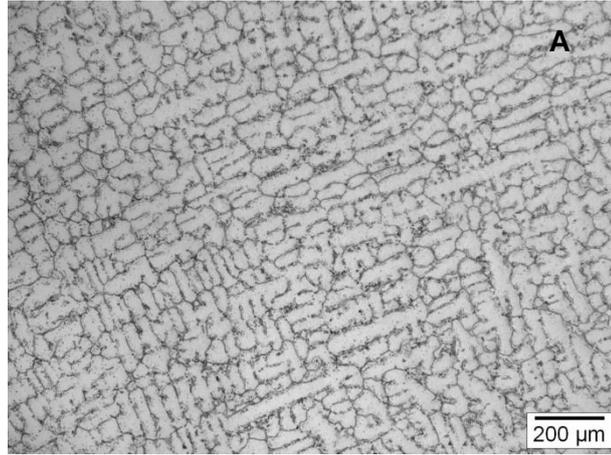
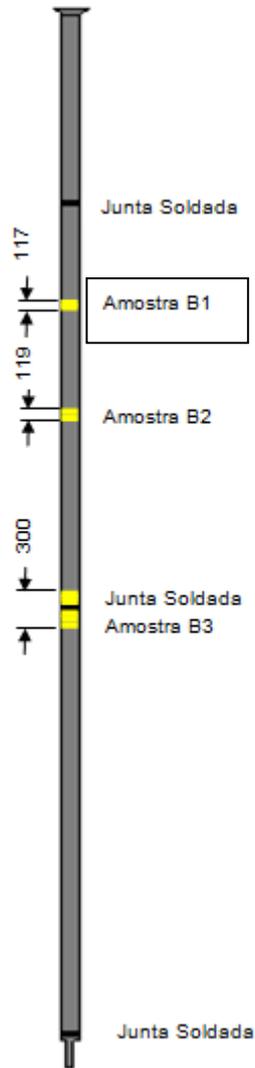


Figura 4.13 – As micrografias A, B e C referem-se a amostra B1 proveniente do tubo B (parede externa), retirada após a falha de operação por surto de temperatura. A microestrutura da amostra B1 apresenta uma matriz austenítica com a presença de precipitação secundária. Esta precipitação é praticamente inexistente numa vizinhança imediata ao contorno dendrítico, depois se apresenta de forma massiva e no centro da matriz austenítica de forma mais branda. Os contornos constituídos de carbeto primários estão presentes numa forma semi-contínua. Seção transversal ao tubo. Polimento mecânico. Ataque por submersão com gliceregia.

TUBO B

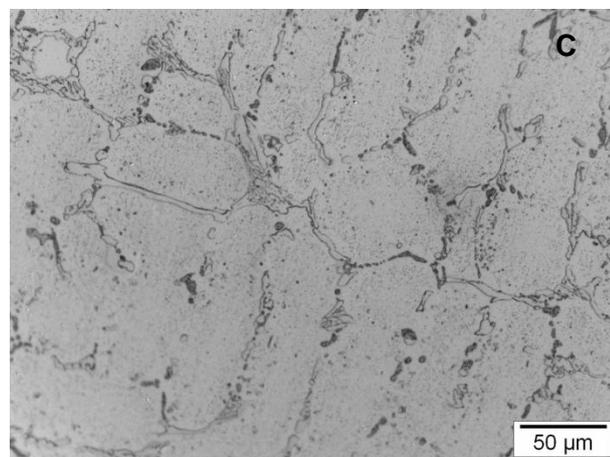
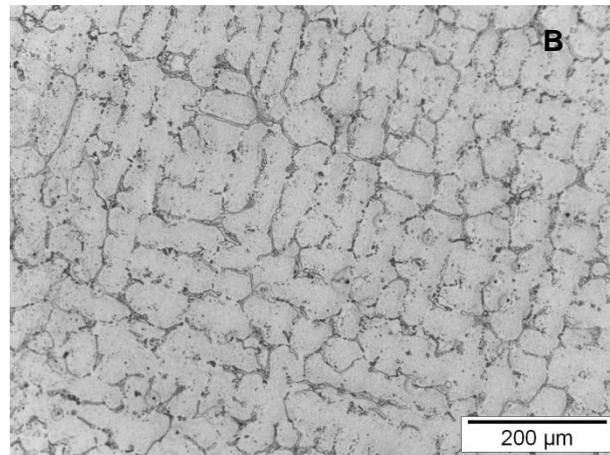
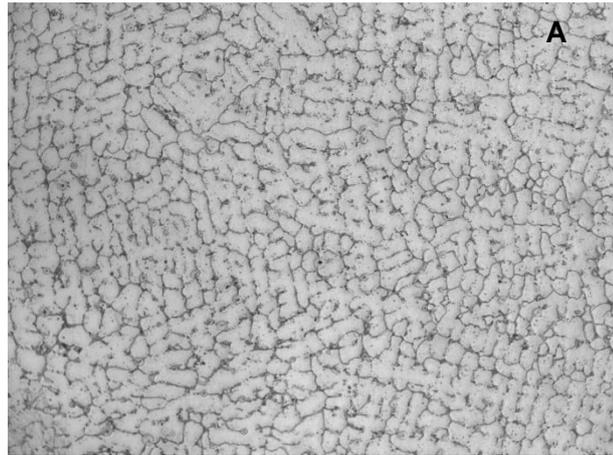
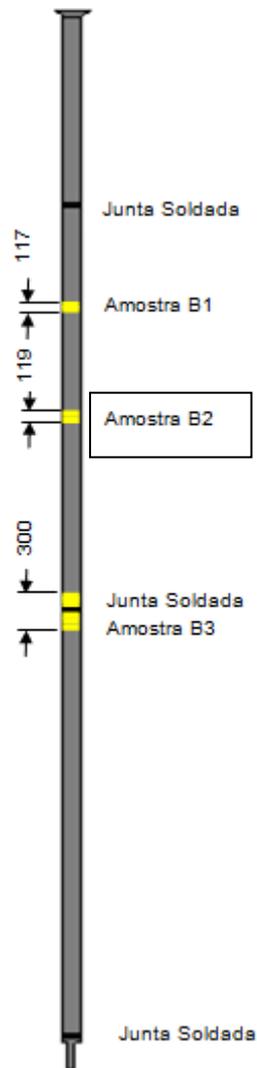


Figura 4.14 – As micrografias A, B e C referem-se a amostra B2 proveniente do tubo B (parede interna), retirada após a falha de operação por surto de temperatura. A microestrutura da amostra B2 apresenta uma matriz austenítica com uma precipitação secundária muito fina dispersa. Os contornos constituídos de carbeto primários estão presentes numa forma semi-contínua. Seção transversal ao tubo. Polimento mecânico. Ataque por submersão com gliceregia.

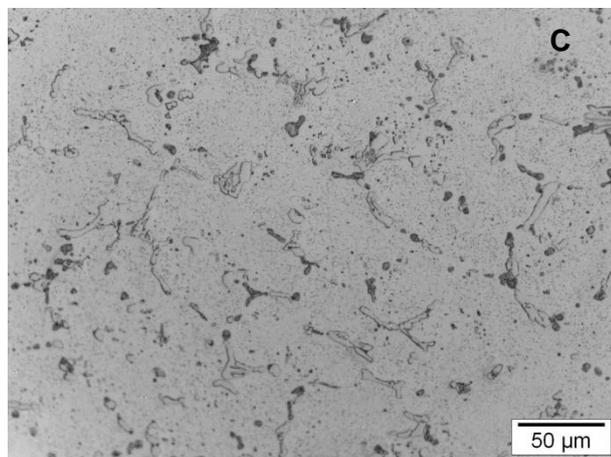
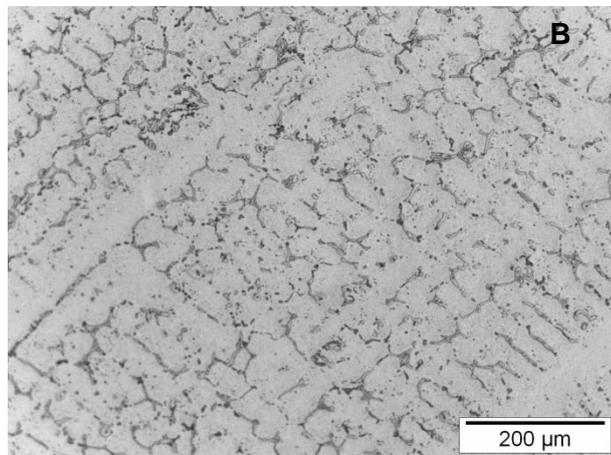
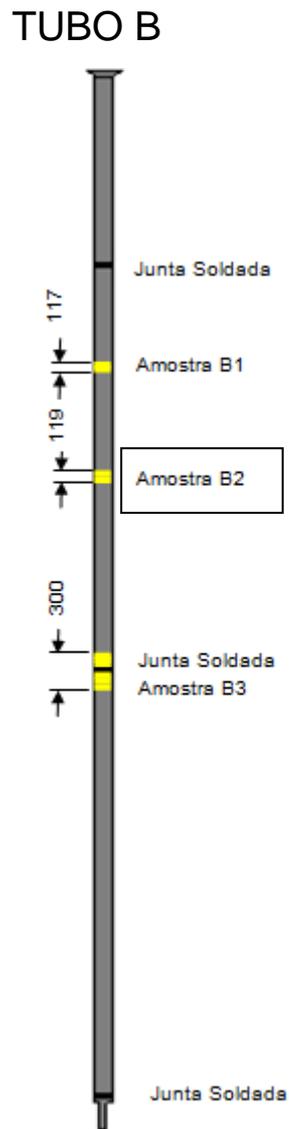


Figura 4.15 – As micrografias A, B e C referem-se a amostra B2 proveniente do tubo B (central), retirada após a falha de operação por surto de temperatura. A microestrutura da amostra B2 apresenta uma matriz austenítica com precipitação secundária muito fina. Os contornos constituídos de carbeto primários estão presentes numa forma semi-contínua. Seção transversal ao tubo. Polimento mecânico. Ataque por submersão com Gliceregia.

TUBO B

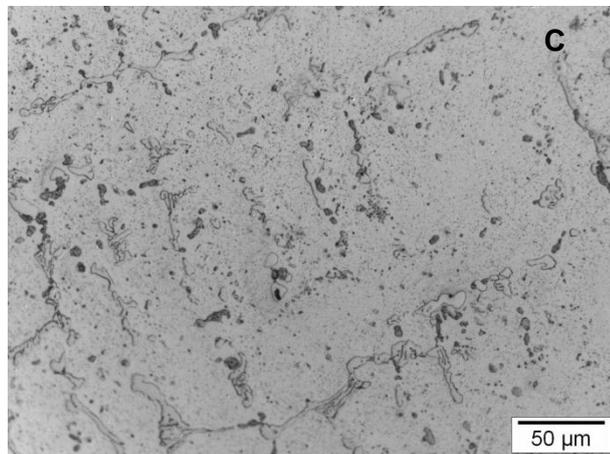
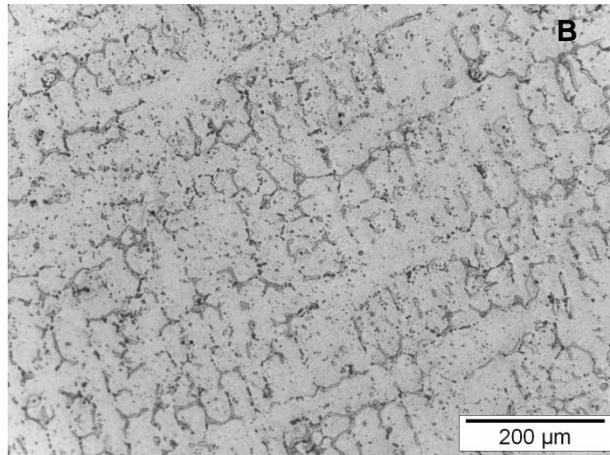
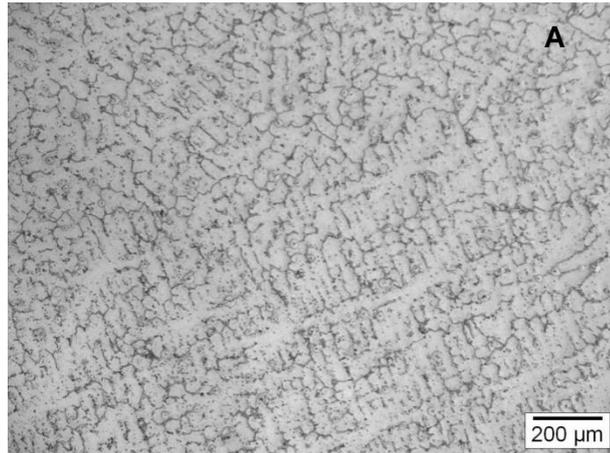
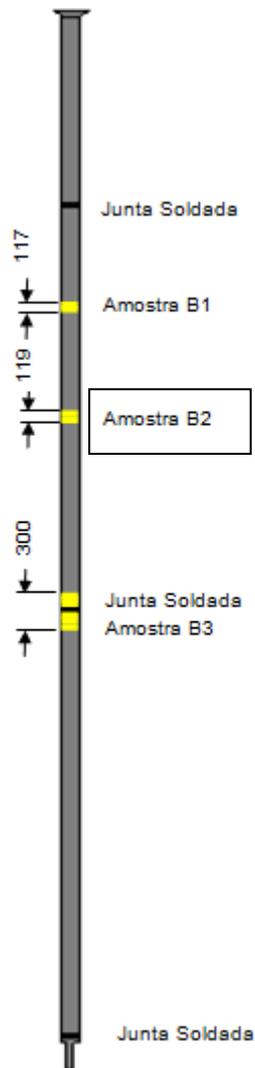


Figura 4.16 - As micrografias A, B e C referem-se a amostra B2 proveniente do tubo B (parede externa), retirada após a falha de operação por surto de temperatura. A microestrutura da amostra B2 apresenta uma matriz austenítica com precipitação secundária finamente dispersa. Os contornos constituídos de carbeto primário estão presentes numa forma semi-contínua. Seção transversal ao tubo. Polimento mecânico. Ataque por submersão com gliceregia.

TUBO B

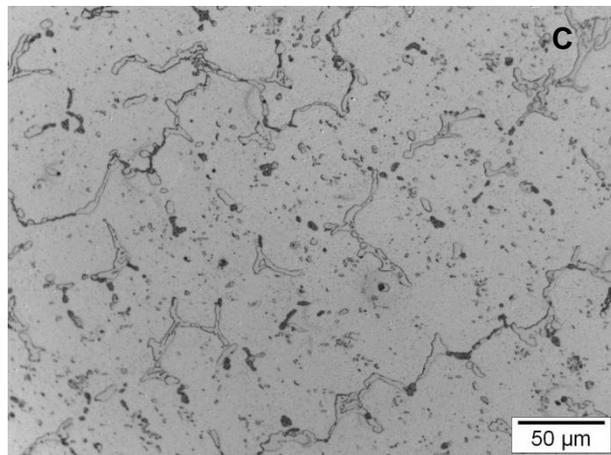
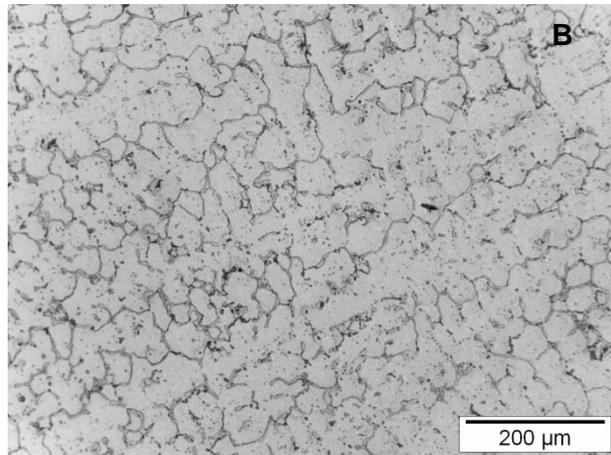
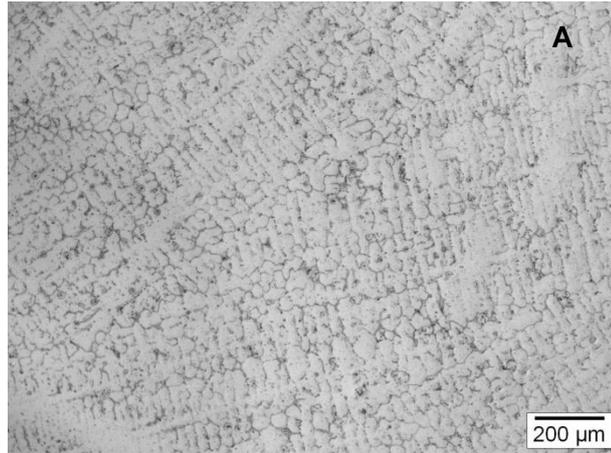
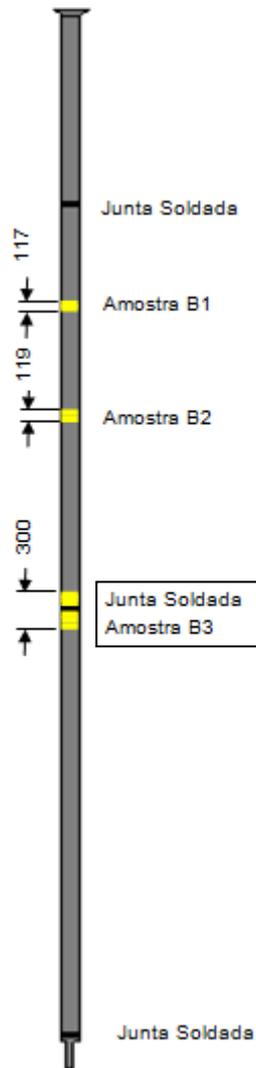


Figura 4.17 – As micrografias A, B e C referem-se a amostra B3 proveniente do tubo B (parede interna), retirada após a falha de operação por surto de temperatura. A microestrutura da amostra B3 apresenta uma matriz austenítica com precipitação primária e secundária coalescidas. Os contornos constituídos de carbeto primários estão presentes numa forma semi-contínua. Seção transversal ao tubo. Polimento mecânico. Ataque por submersão com gliceregia.

TUBO B

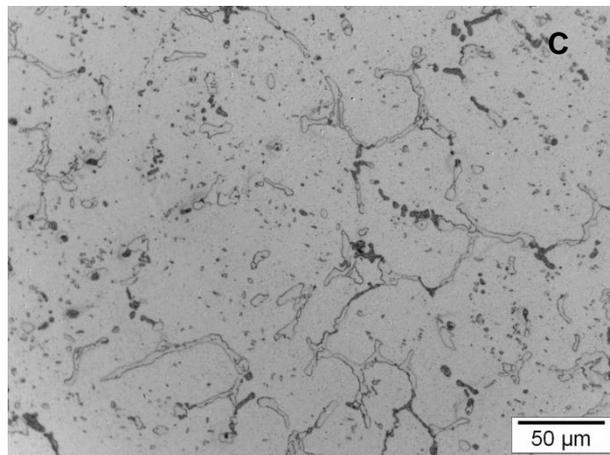
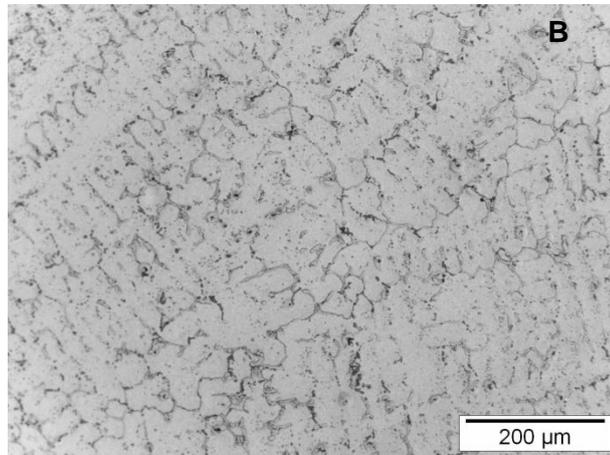
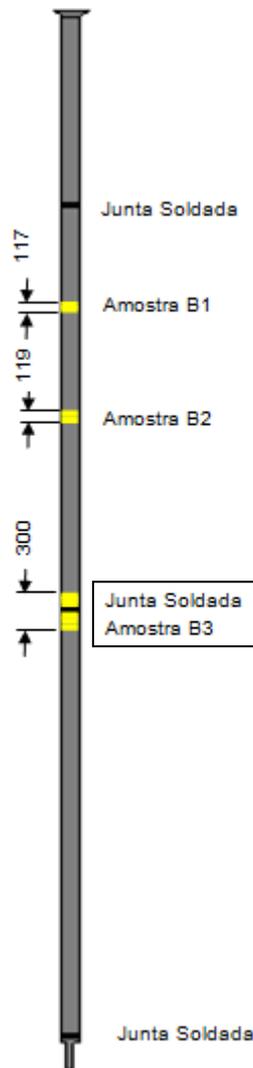


Figura 4.18 - As micrografias A, B e C referem-se a amostra B3 proveniente do tubo B (central), retirada após a falha de operação por surto de temperatura. A microestrutura da amostra B3 apresenta uma matriz austenítica com precipitação secundária coalescida. Os contornos constituídos de carbeto primários estão presentes numa forma semi-contínua. Seção transversal ao tubo. Polimento mecânico. Ataque por submersão com gliceregia.

TUBO B

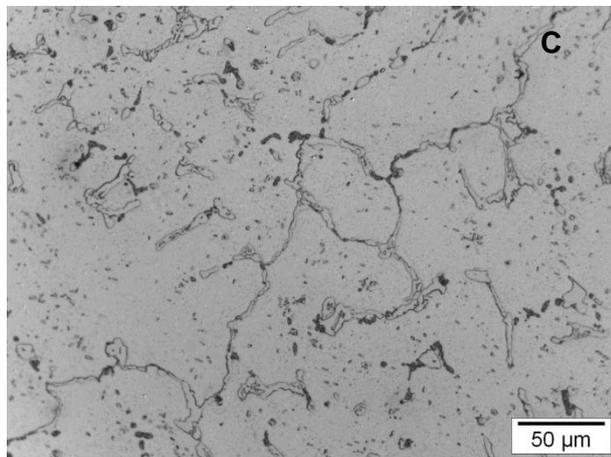
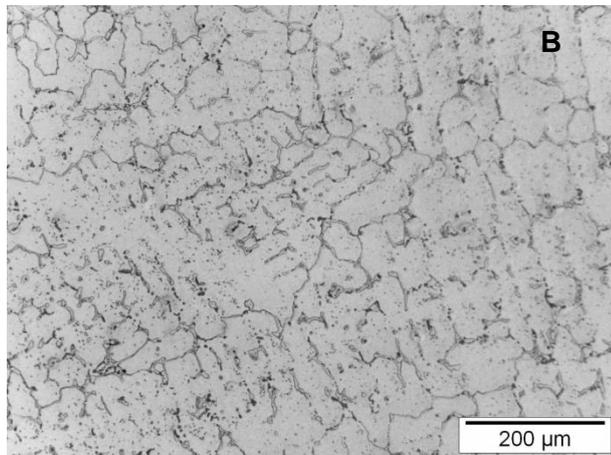
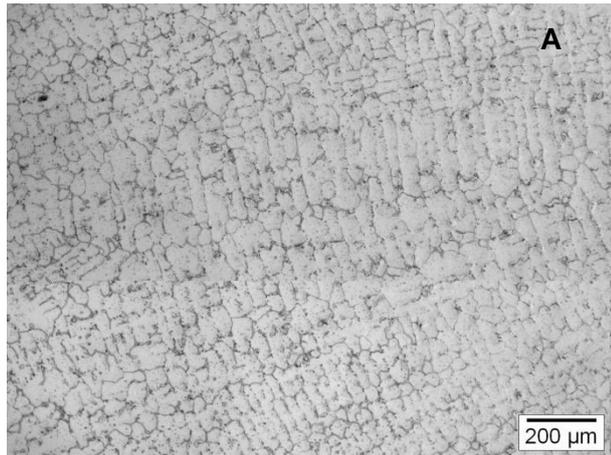
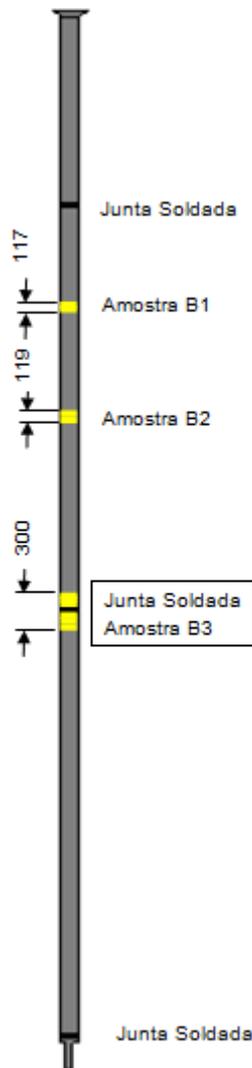


Figura 4.19 - As micrografias A, B e C referem-se a amostra B3 proveniente do tubo B (parede externa), retirada após a falha de operação por surto de temperatura. A microestrutura da amostra B3 apresenta uma matriz austenítica com precipitação secundária coalescida. Os contornos constituídos de carbeto primários estão presentes numa forma semi-contínua. Seção transversal ao tubo. Polimento mecânico. Ataque por submersão com gliceregia.

TUBO C

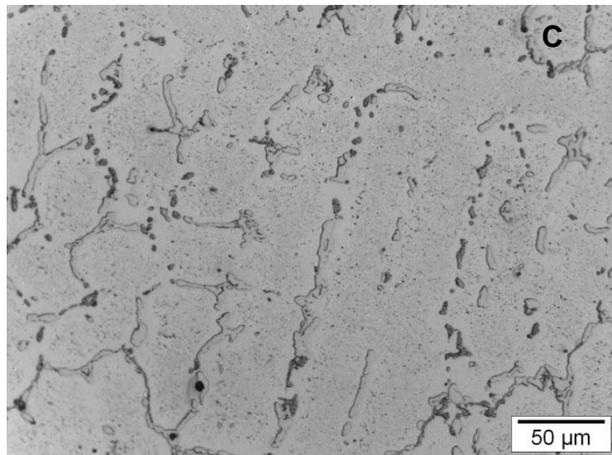
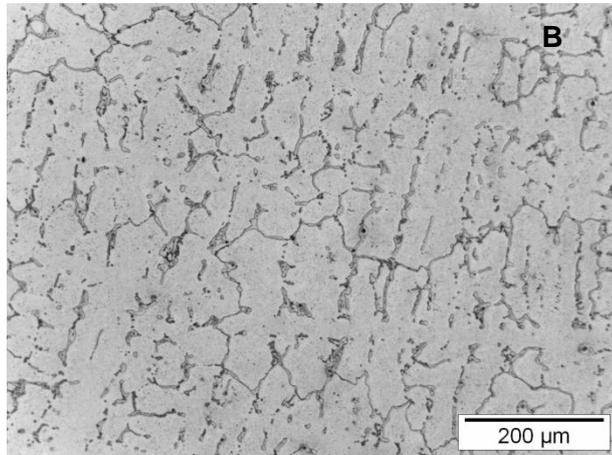
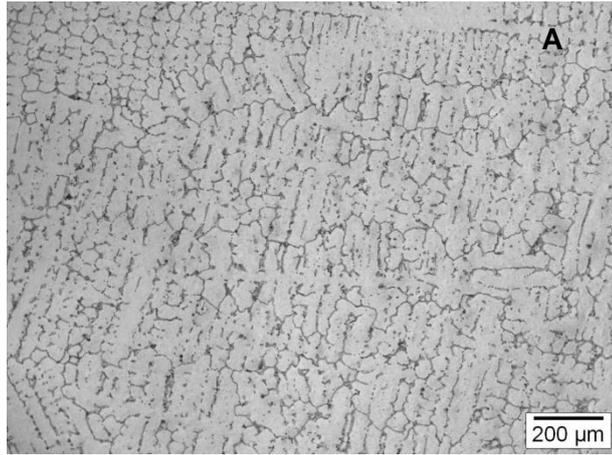
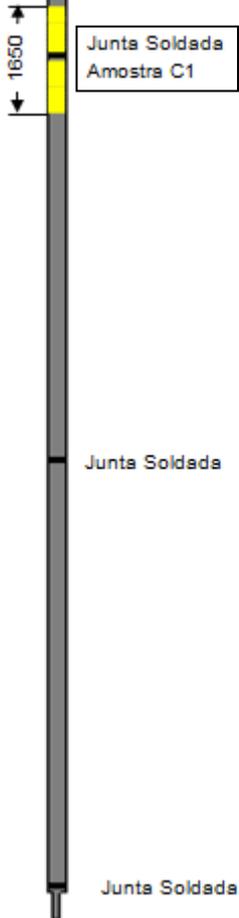


Figura 4.20 - As micrografias A, B e C referem-se a amostra C1 proveniente do tubo C (parede interna), retirada após a falha de operação por surto de temperatura. A microestrutura da amostra C1 apresenta uma matriz austenítica com fina precipitação secundária. Os contornos constituídos de carbeto primários estão coalescidos e apresentam-se numa forma semi-contínua. Seção transversal ao tubo. Polimento mecânico. Ataque por submersão com gliceregia.

TUBO C

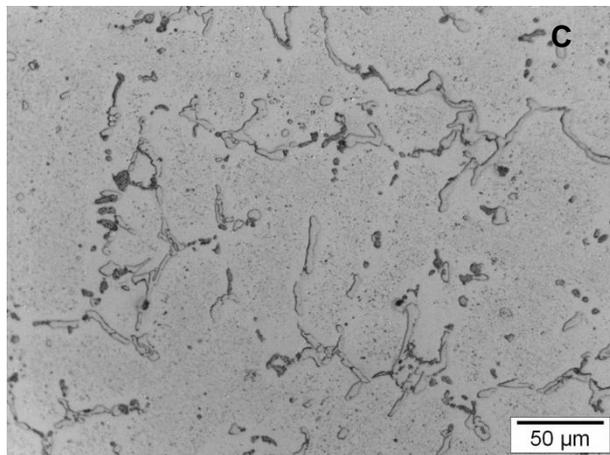
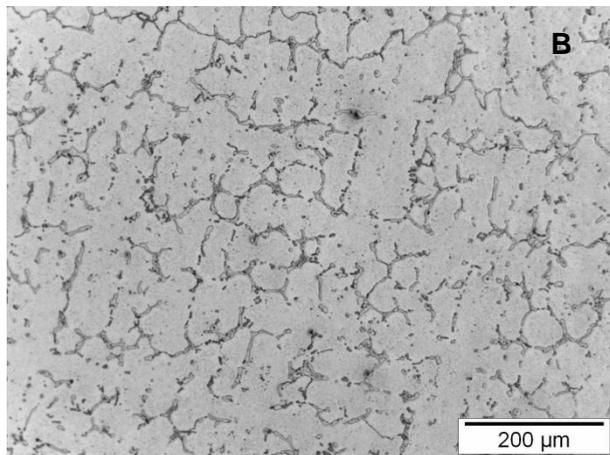
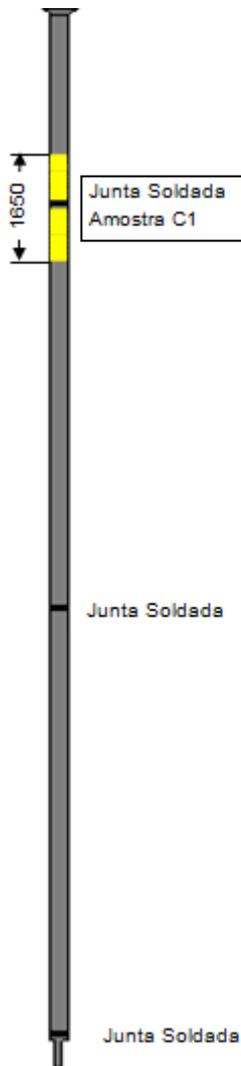


Figura 4.21 – As micrografias A, B e C referem-se a amostra C1 proveniente do tubo C (central) retirada após a falha de operação por surto de temperatura. A microestrutura da amostra C1 apresenta uma matriz austenítica com fina precipitação secundária. Os contornos constituídos de carbeto primários estão coalescidos e apresentam-se numa forma semi-contínua. Seção transversal ao tubo. Polimento mecânico. Ataque por submersão com gliceregia.

TUBO C

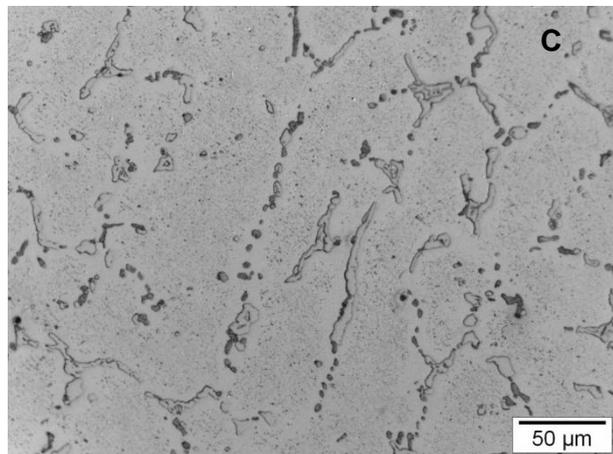
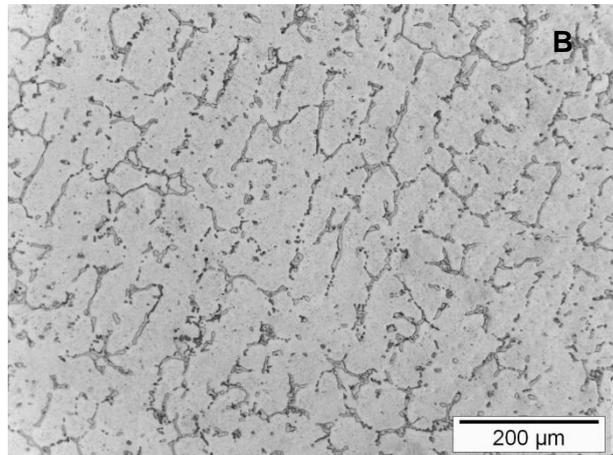
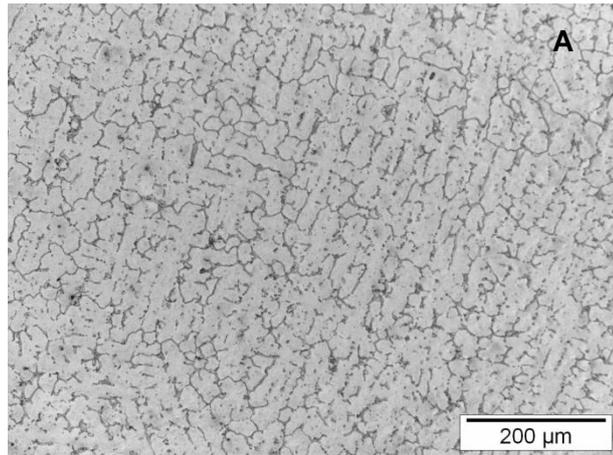
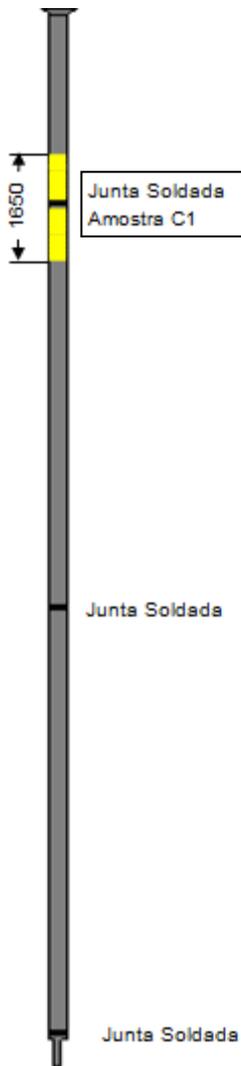


Figura 4.22 – As micrografias A, B referem-se a amostra C1 proveniente do tubo C (parede externa), retirada após a falha de operação por surto de temperatura. A microestrutura da amostra C1 apresenta uma matriz austenítica com fina precipitação secundária. Os contornos constituídos de carbeto primários estão coalescidos e apresentam-se numa forma semi-contínua. Seção transversal ao tubo. Polimento mecânico. Ataque por submersão com gliceregia.

4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens obtidas por microscópio eletrônico de varredura estão dispostas nos aumentos de 500X e 1000X, e os espectros de energia dispersa de raios-X (EDS), que apresentam a análise química qualitativa das fases encontradas.

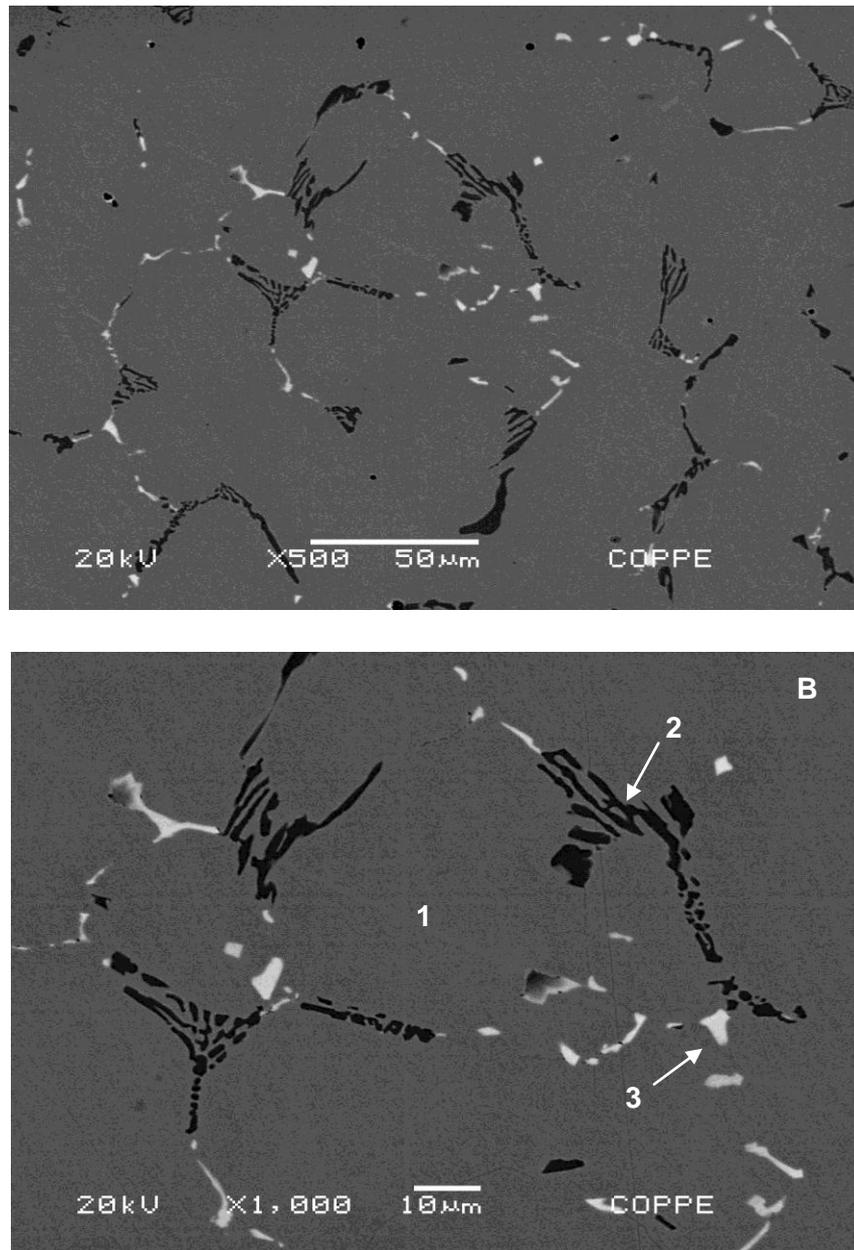
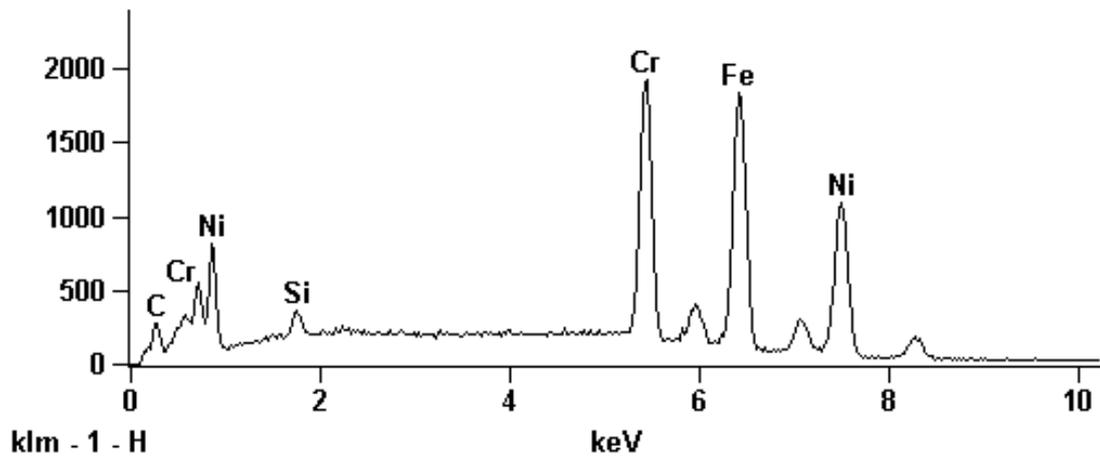


Figura 4.23 – As micrografias A e B referem-se a amostra A1 proveniente do tubo A, retirada após 70.000 horas de serviço e ausente à falha de operação por surto de temperatura. A microestrutura da amostra A1 apresenta uma matriz austenítica livre de precipitados secundários com precipitados primários de cromo dispostos em lamelas e carbonetos de nióbio. Matriz (1), carboneto primário de cromo (2), carboneto primário de nióbio (3). Seção transversal ao tubo. Polimento mecânico. Sem ataque químico.

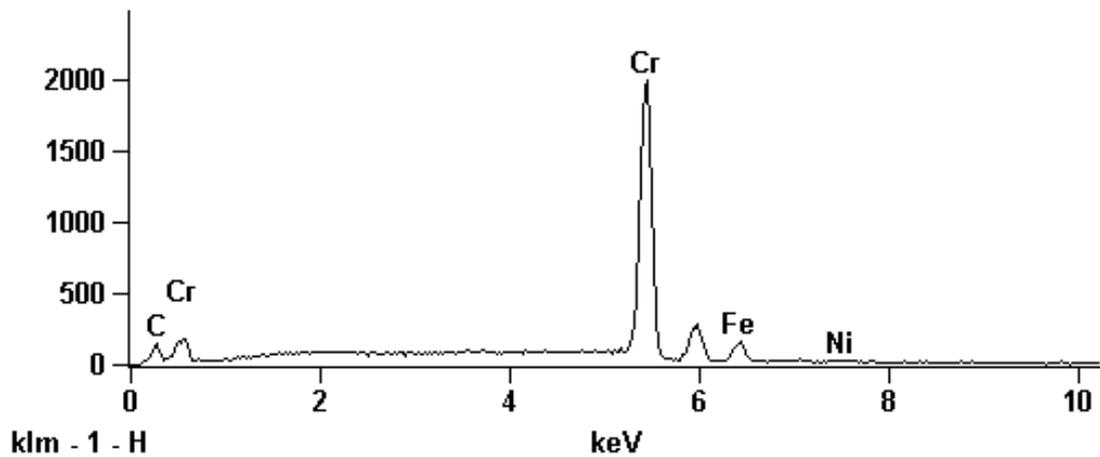
Full scale counts: 1921

PONTO 1



Full scale counts: 2000

PONTO 2



Full scale counts: 2000

PONTO 3

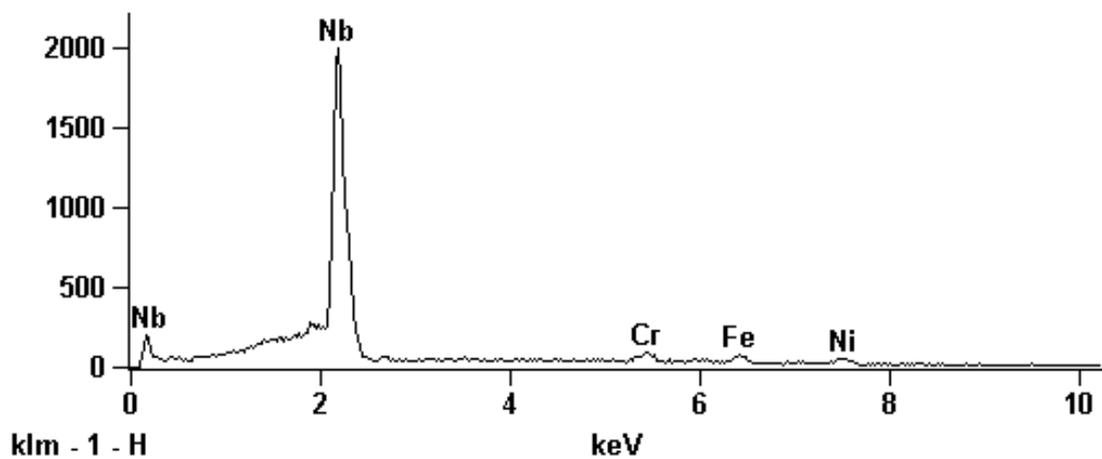


Figura 4.24 – Espectro EDS da amostra A1 proveniente do tubo A, retirada após 70.000 horas de serviço e ausente à falha de operação por surto de temperatura. Matriz (1), carboneto primário de cromo (2), carboneto primário de nióbio (3).

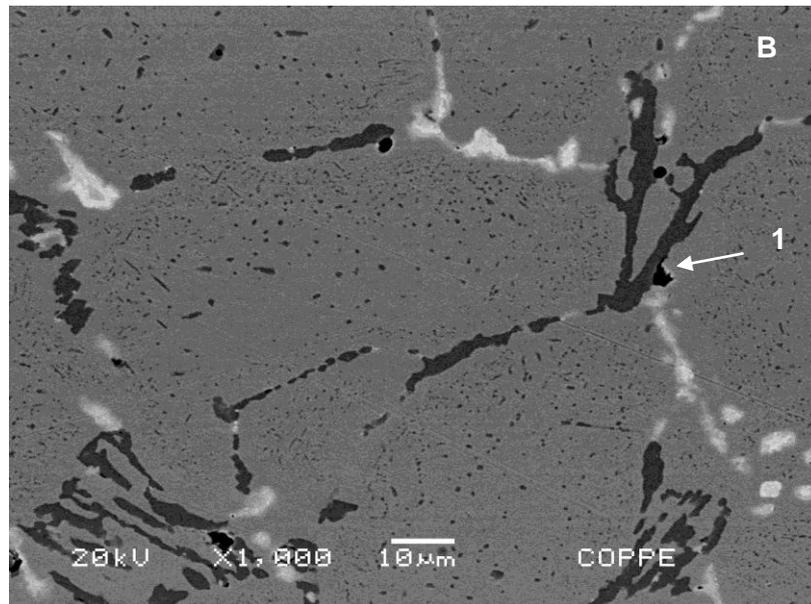
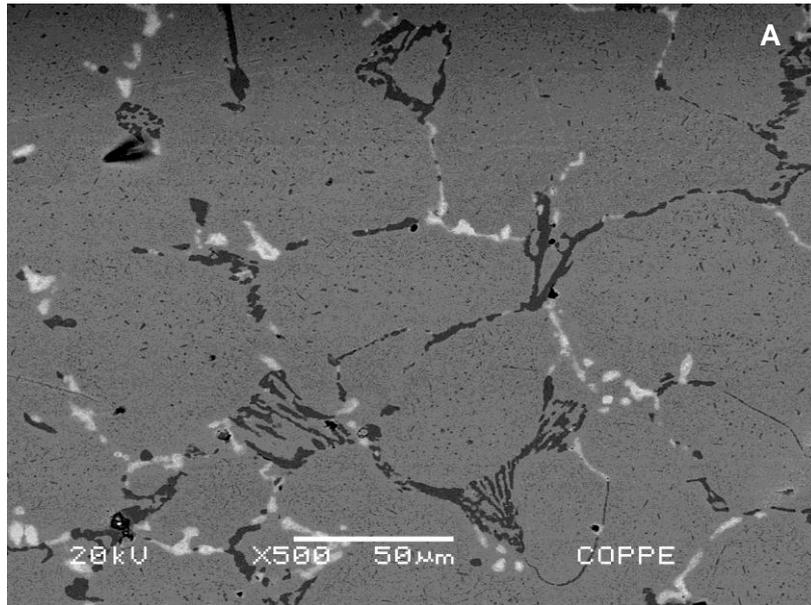


Figura 4.25 – As micrografias A e B referem-se da amostra A2 proveniente do tubo A, retirada após 70.000 horas de serviço e ausente à falha de operação por surto de temperatura. A microestrutura da amostra A2 apresenta uma matriz autenítica com a presença de precipitados secundários. Vazios de fluência (1). Seção transversal ao tubo. Polimento mecânico. Sem ataque químico.

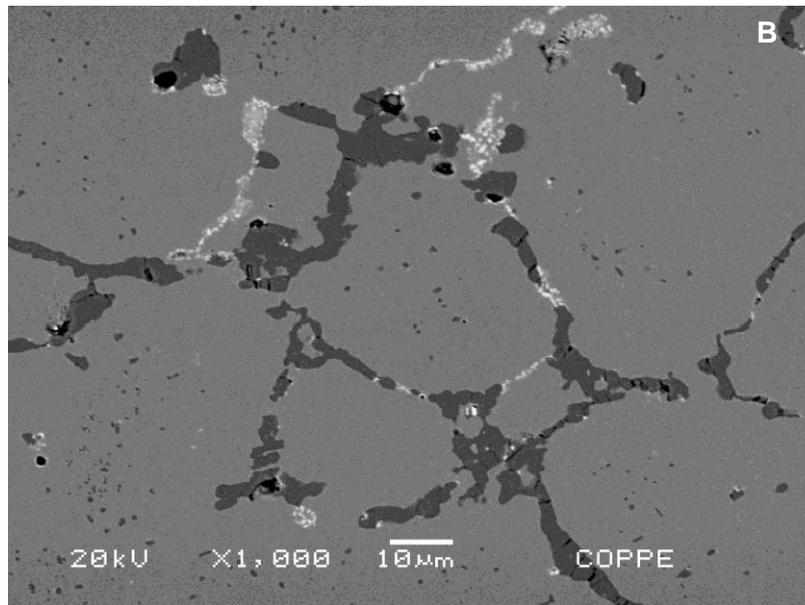
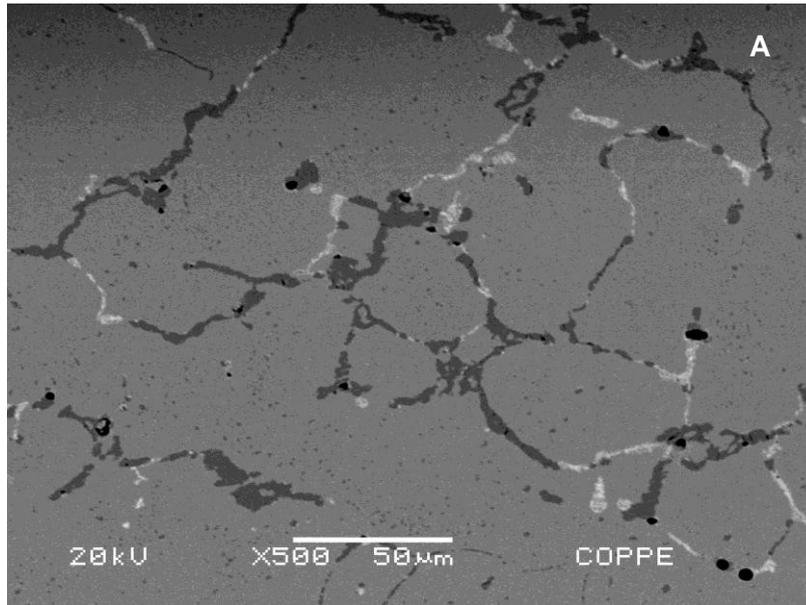


Figura 4.26 – As micrografias A refere-se a amostra A3 proveniente do tubo A, retirada após 70.000 horas de serviço e ausente à falha de operação por surto de temperatura. A microestrutura da amostra A3 apresenta uma matriz com precipitação secundária e os carbeto primários coalescidos. Seção transversal ao tubo. Polimento mecânico. Sem ataque químico.

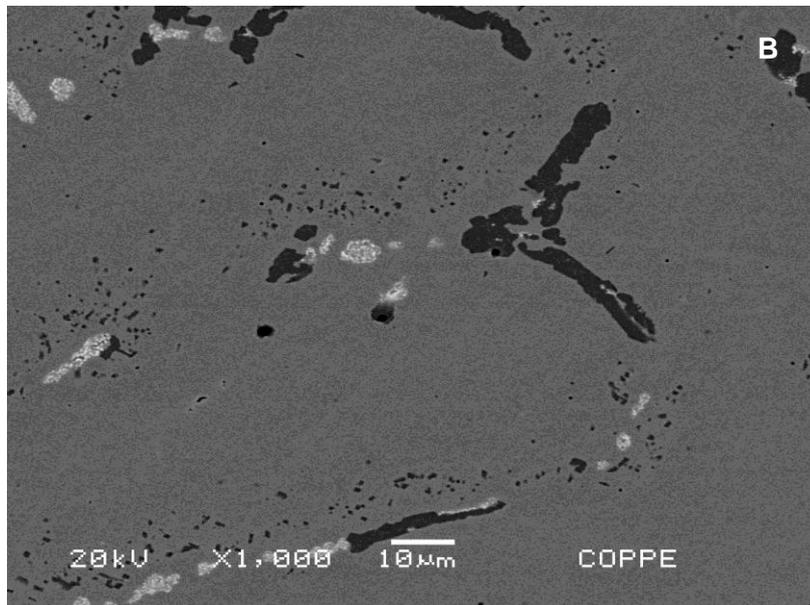
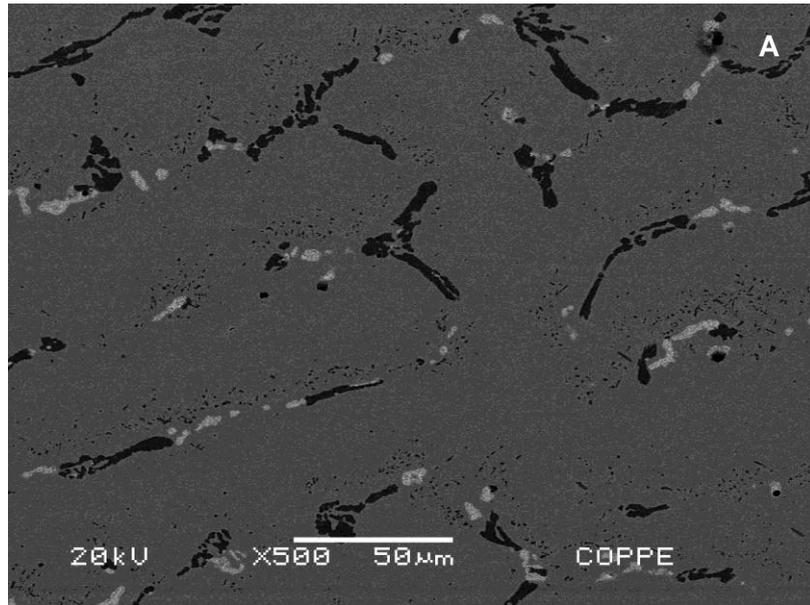


Figura 4.27 – As micrografias A e B referem-se da amostra B1 proveniente do tubo B, retirada após a falha de operação por surto de temperatura. A microestrutura da amostra B1 apresenta uma matriz austenítica com a presença de precipitação secundária. Esta precipitação é praticamente inexistente numa vizinhança imediata do carbeto primário. Seção transversal ao tubo. Polimento mecânico. Sem ataque químico.

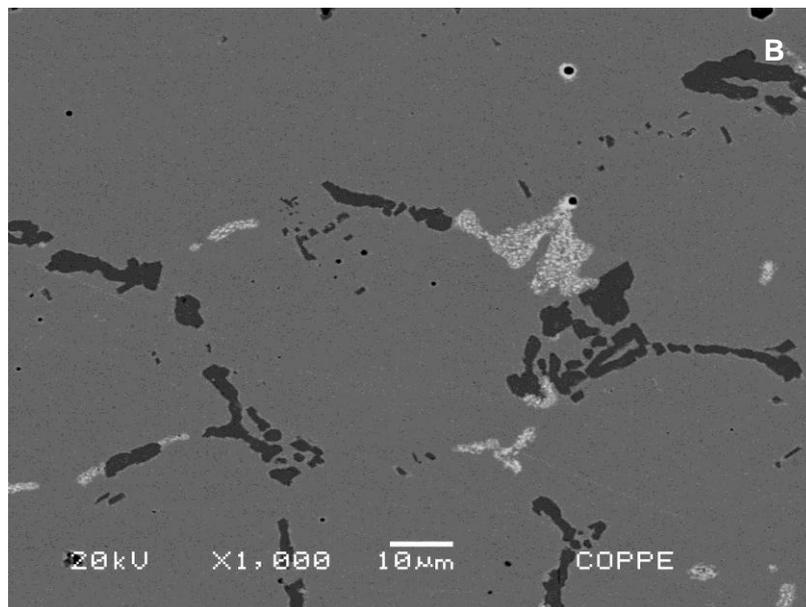
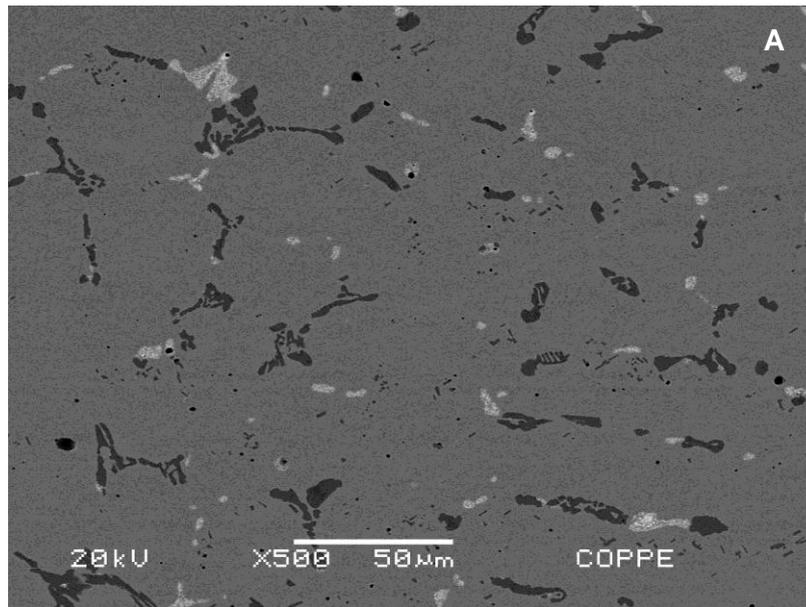


Figura 4.28 – As micrografias A e B referem-se da amostra B2 proveniente do tubo B, retirada após falha de operação por surto de temperatura. A microestrutura da amostra B2 apresenta a matriz austenítica com pouca precipitação secundária. Seção transversal ao tubo. Polimento mecânico. Sem ataque químico.

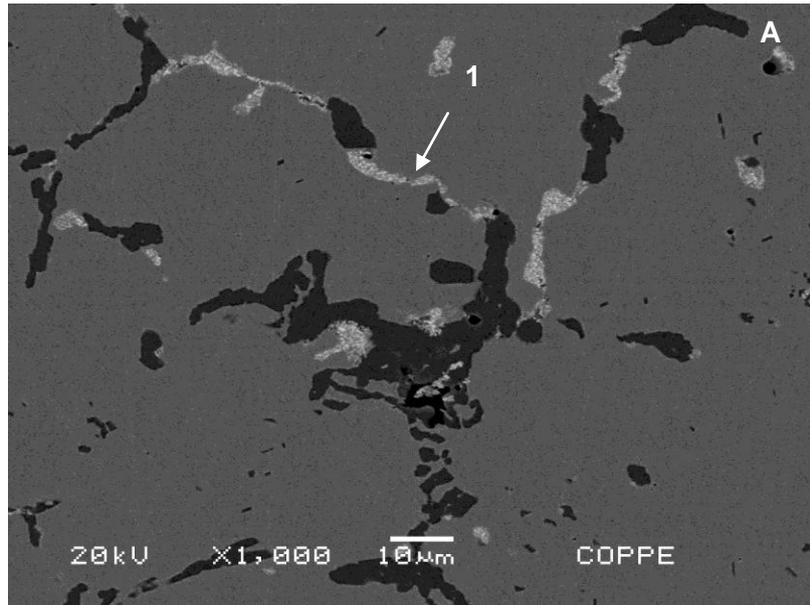


Figura 4.29 – As micrografias A refere-se a amostra B3 proveniente do tubo B retirada após a falha de operação por surto de temperatura. A microestrutura B3 apresenta uma matriz austenítica com a presença de poucos carbetos secundários. Seção transversal ao tubo. Polimento mecânico. Sem ataque químico.

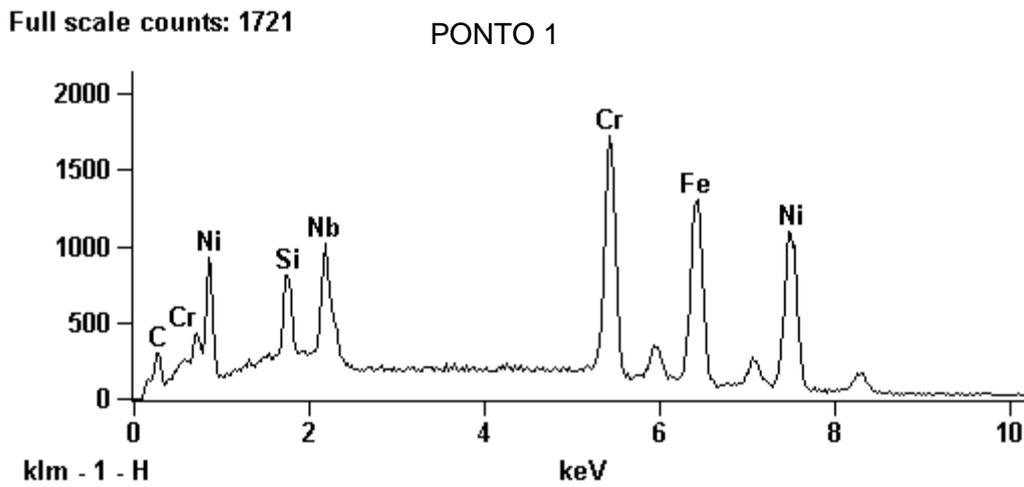


Figura 4.30 – Espectro EDS da amostra A2 proveniente do tubo A, retirada de operação após 70.000 horas de serviço, ausente a falha de superaquecimento. Fase G (1).

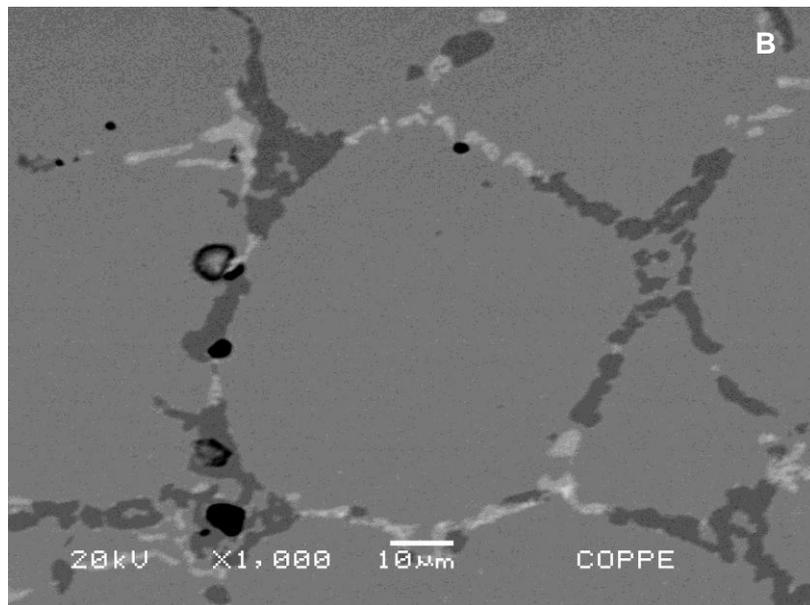
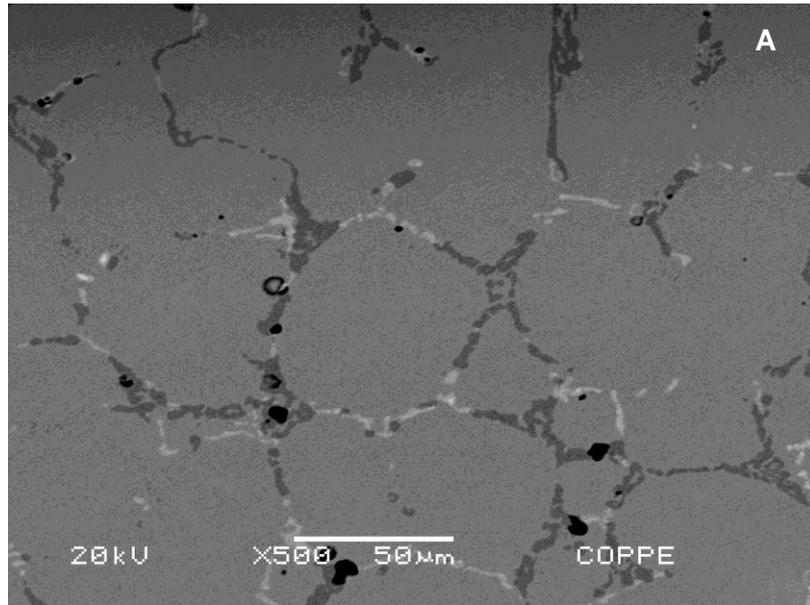


Figura 4.31 – As micrografias A e B referem-se da amostra C1 proveniente do tubo C retirada após a falha de operação por surto de temperatura. Na microestrutura da amostra C1 não é possível observar a presença de precipitados secundários dispersos pela matriz austenítica e os precipitados primários estão coalescidos. Seção transversal ao tubo. Polimento mecânico. Sem ataque químico.

Full scale counts: 2000

Vazio de Fluência

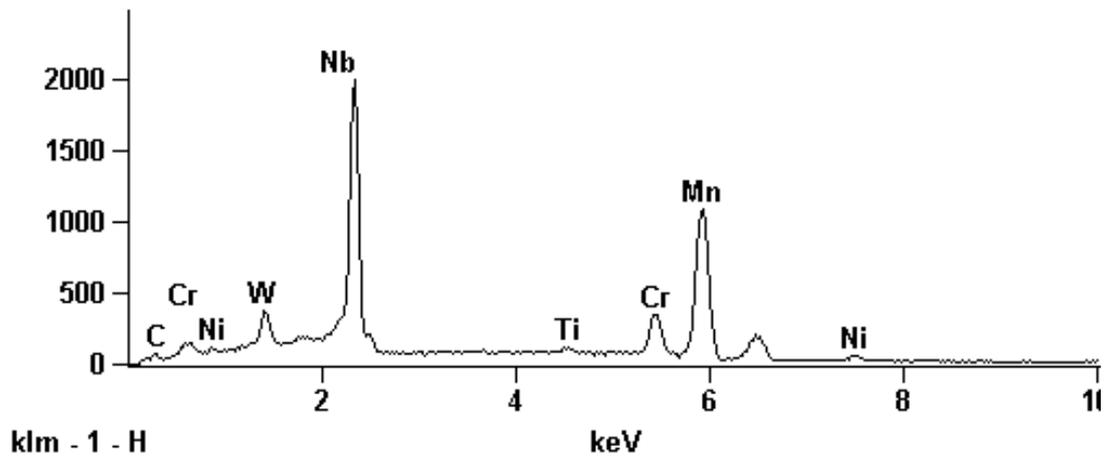


Figura 4.32 - Espectro EDS do vazio de fluência indicado na micrografia da amostra A3.

4.3 Dureza Brinell

A tabela 4.1 apresenta os valores de dureza Brinell para as sete amostras analisadas.

Tabela 4.1 - Resultados do ensaio de dureza Brinell do aço inoxidável austenítico da classe HP modificado ao nióbio.

Pontos	Amostra A1	Amostra A2	Amostra A3	Amostra B1	Amostra B2	Amostra B3	Amostra C1
1	194,7	210,3	215,8	223,4	226,6	198,6	202,4
2	190,1	210,3	212,4	223	225,1	202,4	200,2
3	193,2	208,2	210,8	217,1	225,5	197,5	203,5
Média	192,7	209,6	213	221,2	225,7	199,5	202
σ^2	2,3	1,2	2,6	3,5	0,8	2,6	1,7

5 DISCUSSÃO

A análise comparativa das micrografias, obtidas por microscópio ótico, em relação às variações na microestrutura entre as paredes externas e internas indicam que não é possível afirmar que existam diferenças microestruturais consideráveis relacionadas à espessura da parede do tubo.

NUNES [13] em seu trabalho apresenta resultados comprovando a existência de variações microestruturais ao longo da espessura da parede do tubo de aço inoxidável austenítico da classe HP. Porém, a não percepção de modificações microestruturais mais perceptíveis neste trabalho pode ser entendida pela pequena espessura das paredes dos tubos.

Ainda segundo NUNES [13], os parâmetros que podem influenciar na microestrutura do aço HP quando de sua solidificação são: espessura do tubo, temperatura inicial do aço e condutividade térmica do molde, vibrações do sistema e as condições de fundição [13]. Além dessas possíveis influências que podem alterar a microestrutura inicial do aço, as paredes internas e externas estão sujeitas a condições muito distintas. O caráter endotérmico da reação que ocorre dentro do tubo garante a parede interna condições menos severas em relação a parede externa, exposta diretamente às chamas dos maçaricos.

Os precipitados secundários quando presentes nas amostras estudadas se dispersam na matriz de forma que numa vizinhança imediata aos carbeto primários, há uma região empobrecida de carbeto secundários, o que segundo QUEIROZ [9] provém da difusão de carbono dos carbeto secundários para os carbeto primários. Porém BARBABELA [5] afirma que durante a exposição a altas temperaturas, ocorre o enriquecimento em cromo dos precipitados primários [5]. Este enriquecimento em

cromo pelos precipitados primários pode levar a formação da região empobrecida em cromo, inibindo assim a formação de carbeto secundários nas regiões adjacentes aos carbeto primários. Entretanto essa questão não pode ser interpretada da forma simplista como citado pelos autores. No caso de carbeto de cromo, durante o envelhecimento ocorre o coalescimento dos precipitados primários, na relação direta da difusão de cromo e do carbono provenientes da matriz e da dissolução dos carbeto secundários já formados. A estreita faixa livre de precipitados, apresentada na Figura 5.1, pode ser entendida pelo cromo ser um elemento substitucional de raio atômico grande apresentando assim dificuldades em se difundir por longas distâncias, em competição ao carbono que se difunde em uma cinética medida em números de pulso por unidade de tempo muito maior. Por outro lado no caso dos aços HP modificados ao nióbio, durante o envelhecimento ocorre a transformação do carbeto de nióbio em fase G, liberando carbono para matriz resultando numa nova precipitação secundária e coalescimento dos precipitados.

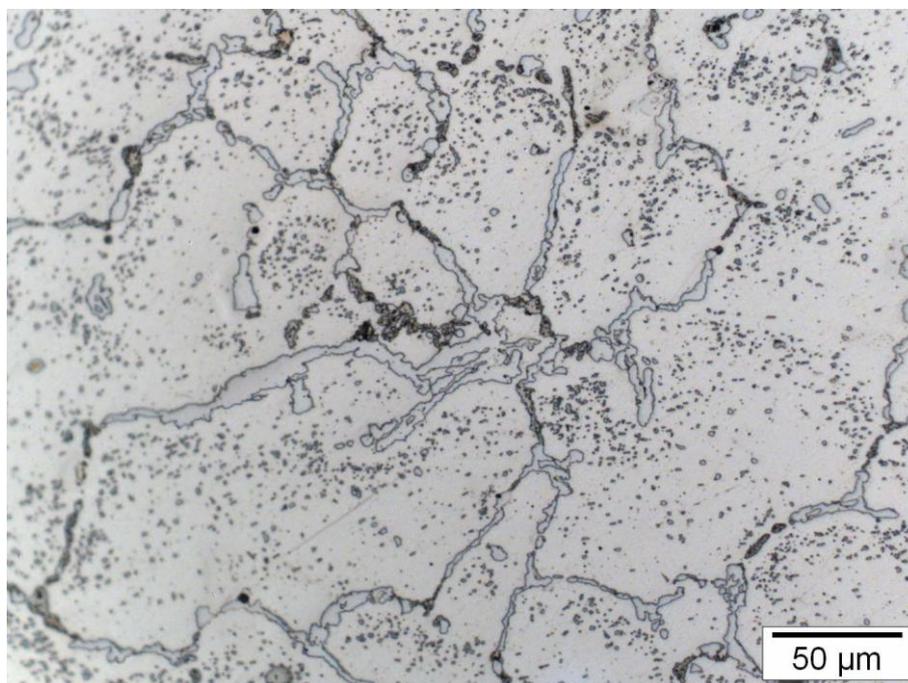


Figura 5.1 - Micrografia ótica da amostra A3, exposta a 70.000 horas de serviço e ausente a falha de operação por surto de temperatura.

O processo de envelhecimento das amostras é perceptível pela presença de carbeto secundários. A presença destes, quando coerentes com a matriz, aumentam a resistência mecânica do aço, o que pode ser comprovado através dos resultados de dureza Brinell. As amostras A2 e A3 apresentam um valor de dureza superior à amostra A1, que tem sua posição acima do teto do forno, onde a incidência de calor sofrida por ela não é suficiente para acelerar o processo de envelhecimento da liga, não apresentando assim os carbeto secundários provenientes do processo de envelhecimento.

O superenvelhecimento nas amostras ocorre quando os carbeto devido ao tempo e temperatura aos quais estão expostos, durante o serviço no forno, coalescem tornando-se incoerentes com a matriz. Quando isto ocorre, a resistência mecânica do aço diminui, pois o deslizamento e multiplicação das discordâncias tornam-se mais fáceis. Em relação à microestrutura, este evento pode ser observado através da comparação das imagens obtidas tanto em microscópio ótico quanto em MEV das amostras A2 e A3. A amostra A2 apresenta-se num estado envelhecido, com grande número de finos carbeto dispersos pela matriz enquanto que a amostra A3 apresenta um número menor de precipitados dispersos e pela matriz e em tamanhos maiores. Isso ocorre devido à localização da amostra A3, que é a posição de maior intensidade térmica do forno durante o serviço.

A Figura 5.2 (a) é um desenho esquemático apresentando todas as amostras dos três tubos em um só. O perfil de temperatura na Figura 5.2 (b), já apresentado na Figura 2.2, obtido por QUEIROZ [9], que utilizou em seu estudo os mesmos tubos que o presente trabalho, relaciona a posição das amostras com a temperatura do forno em serviço.

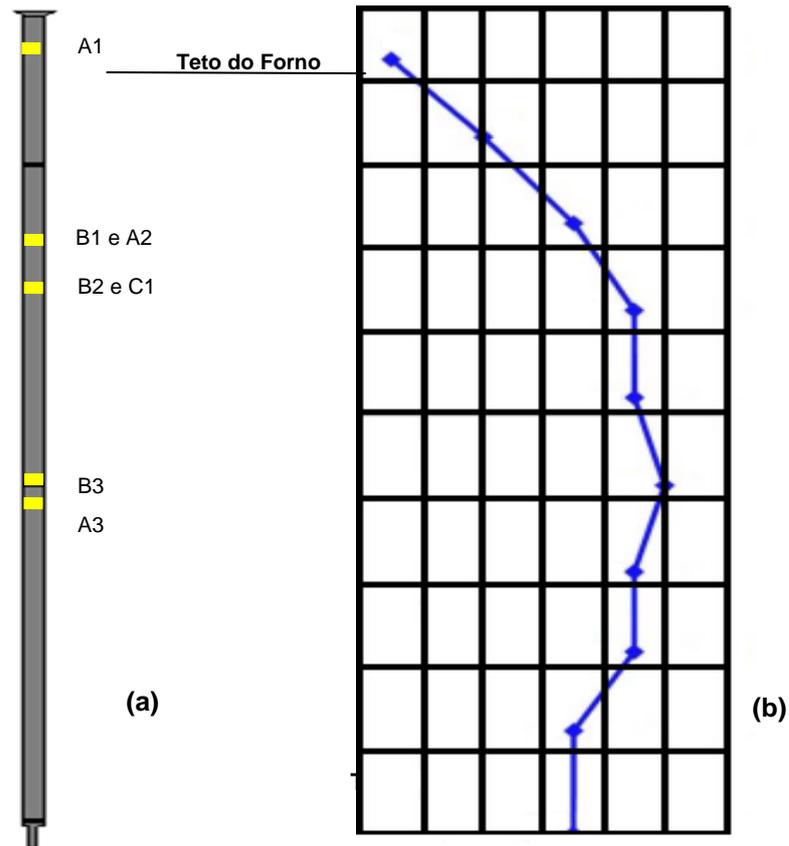


Figura 5.2 – Desenho esquemático da posição das amostras do forno de reforma representados, todos, em um só tubo (a) e perfil de temperatura do forno em condições normais de operação de QUEIROZ [9] (b).

A análise da influência do surto de temperatura na microestrutura do aço pode ser observada através das diferenças microestruturais das amostras A2 e B1, já que possuem posições semelhantes. Esta comparação indica que o surto de temperatura, aparentemente, levou a diminuição significativa da quantidade de precipitados secundários da amostra A1. A mesma comparação pode ser feita com as amostras A3 e B3, que apesar de não possuírem a mesma posição, estão relativamente próximas. Nesta comparação, observa-se não só uma aparente diminuição dos carbeto secundários, mas também o coalescimento dos mesmos. Em ambas as comparações acima, pode-se entender a diminuição de precipitados, considerando que a temperatura resultante do superaquecimento foi alta o suficiente para que ocorresse uma “ressolubilização” da amostra, ou simplesmente, a dissolução dos precipitados devido à alta temperatura de exposição.

A comparação entre as amostras B2 e C1 revela que mesmo ambas expostas ao surto de temperatura, a microestrutura do tubo B apresenta-se com maior número de precipitados secundários do que a amostra C1. Esta observação pode ser constatada tanto pela análise em microscópio ótico quando em microscópio eletrônico de varredura. Porém as imagens obtidas em microscópio ótico apresentam finíssimos precipitados dispersos na matriz austenítica, também observados por QUEIROZ [9], e que não foram visualizados nas imagens obtidas por MEV. A observação destes finíssimos precipitados, somente nas imagens obtida em MO, pode estar relacionada ao ataque químico utilizado para revelar a microestrutura. A solução química levou os precipitados a sofrerem um processo de corrosão, aumentando sua área, tornando-os visíveis ao MO. A presença desses finos precipitados garantiram maiores valores de dureza Brinell.

A análise química do aço apresentou, como esperado, adições de elementos como nióbio e titânio, que contribuem para o refinamento da microestrutura através da fragmentação da rede primária. Os altos teores de carbono favoreceram a formação de uma matriz autenítica que, uma vez supersaturada devido aos altos teores em cromo apresenta um processo de precipitação de carbeto durante o resfriamento e no decorrer do envelhecimento do aço.

Os espectros EDS, obtidos durante o ensaio de MEV, apresentam a análise química qualitativa das diversas fases presentes nas amostras. No caso da matriz os espectros se apresentaram similares em todas as amostras realizadas, constituindo-se basicamente dos elementos Cr, Fe e Ni, como mostra a Figura 4.24 ponto 1.

Espectro EDS do precipitado primário de cromo é apresentado na Figura 4.24 ponto 2, onde observa-se um pico acentuado para o elemento Cr. A mesma observação pode ser feita para o precipitado primário de nióbio, apresentado na Figura 4.24 ponto 3, que exibe um pico acentuado de Nb.

Com exceção da amostra A1, posicionada acima do teto de forno e ausente a falha de operação por surto de temperatura, todas as demais amostras apresentam a fase G. A presença da fase G ($\text{Ni}_{16}\text{Nb}_6\text{Si}_7$) ocorre devido a instabilidade do carboneto de nióbio (NbC), que quando de sua transformação, acaba por liberar carbono para solução sólida, o que leva a formação de precipitados secundários do tipo M_{23}C_6 . O espectro da fase G pode ser observado na Figura 4.30 ponto 1.

A presença de vazios, característicos do processo de fluência sofridos pelos tubos quando em operação, somente foi constatada nas imagens de MEV. A Figura 4.32 apresenta um espectro EDS no vazio de fluência. Este, assim como indicado na revisão bibliográfica, parece estar relacionado à transformação do carboneto de nióbio em fase G devido à observação de uma região mais clara no entorno do vazio, o que pode ser observado na Figura 4.25 B.

A análise do ensaio de dureza revela que mesmo as amostras que foram expostas a falha de operação por surto de temperatura apresentaram-se com dureza superior à amostra A1, dita como nova. As amostras do tubo B apresentam-se com valores de dureza superior às do tubo A, o que pode estar associado à “ressolubilização” parcial dos precipitados, levando a um aumento de dureza por solução sólida ou, nas amostras onde os finíssimos precipitados foram observados, devido a coerência dos mesmos em relação à matriz.

6 CONCLUSÕES

A análise dos resultados obtidos neste trabalho visa expor a respeito da evolução microestrutural do aço durante o serviço e compreender as alterações microestruturais resultantes da falha de operação por superaquecimento ocorrido no forno de reforma. As conclusões que aqui seguem são resultantes dos ensaios de microscopia ótica e de varredura por elétron retroespalhado e ensaios de dureza.

- As posições centrais das trincas, nos 13 tubos que apresentaram falhas mecânicas após o superaquecimento do forno de reforma, distavam todas de aproximadamente a mesma medida, em torno de 2 metros do teto do forno, sugerindo então que esta posição seja o local de maior intensidade térmica durante o surto de temperatura e que a falha de operação seja um problema de superaquecimento localizado. Porém através da análise comparativa das microestruturas das amostras B3 e A3, observa-se que o surto de temperatura é capaz de influenciar nas variações microestruturais ao longo de todo o comprimento do tubo.
- Os finíssimos precipitados dispersos na matriz austenítica das amostras dos tubos B e C, presentes ao surto de temperatura, podem ser resultantes do processo de “ressolubilização” seguido de uma precipitação característica de uma exposição do aço a altas temperaturas por curto espaço de tempo.
- Os valores de dureza encontrados para as amostras presentes a falha de operação por surto de temperatura e que não apresentaram falhas mecânicas apresentaram os mais altos valores de dureza de todas as amostras analisadas, indicando que o superaquecimento não diminuiu a dureza da liga, apenas alterou o mecanismo de endurecimento predominante.

- A difusão de carbono e de cromo que ocorre na matriz, leva ao aparecimento de uma região empobrecida de elementos de liga numa região adjacente aos carbeto primários, diminuindo a resistência da liga por solução sólida e por precipitação neste entorno. Desta forma cria-se uma região mais susceptível a falhas mecânicas por fluência.

7 BIBLIOGRAFIA

- [1] RIBEIRO, A. F. *Evolução Microestrutural do Aço HP Modificado ao Nb e Nb Ti Durante o Envelhecimento*. Tese de D.Sc.; COPPE/ UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2000.
- [2] EQUIPE PETROBRÁS, Curso de Formação de Operadores de Refinaria: Processos de Refino. Curitiba 2002. Disponível em:<
http://www.tecnicodepetroleo.ufpr.br/apostilas/petrobras/processos_de_refino.pdf>
Acesso em: 28 de nov. 2013.
- [3] SILVEIRA, T, F. Carburização em tubos de aço inoxidável austenítico da família HP fundidos por centrifugação. Tese de M.Sc., COPPE / UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2002
- [4] EMYGDIO, P. R. O.; *Caracterização de Juntas Soldadas em Tubos Fundidos por Centrifugação de Aços para Altas Temperaturas*. Tese de D. Sc.; COPPE/ UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2002.
- [5] BARBABELA, G. D., *Estabilidade Estrutural de Aços Resistentes ao Calor do Tipo HP com Adição de Nióbio*; Tese de D.Sc.; COPPE/ UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1990.
- [6] ASM; Metals Handbook, Volume 1, *Cast Stainless Steels*, 10th, 1990.
- [7] JAHROMI, S. A. J., NAGHIKHANI, M. "Creep life assessment of primary reformer HP40-Nb modified steel tube of an ammonia plant", *IJE Transactions B: Applications*, Volume 17, n. 02, pp. 189-190, Jul 2004.
- [8] DA SILVA, T. L., MAY, I. L.; "Reformer furnaces: materials, damage mechanisms and assessment". *The Arabian Journal for Science and Engineering*, V 31, n. 2C, pp. 99-119, Dez 2006.
- [9] QUEIROZ, F. S., *Influência de Surto de Temperatura Sobre o Comportamento dos Tubos de Fornos de Reforma Fundidos por Centrifugação em Liga HP40 Modificada ao Nióbio*; Projeto de Graduação; Escola Politécnica/ UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2012
- [10] ASM; Metals Handbook, Volume 1, *Properties and Selections: Irons, Steels, and High Performance Alloys*, 10th, 1990.
- [11] PADILHA, A. F. E. G, L.C.; *Aços Inoxidáveis Austeníticos - Microestrutura e Propriedades*; 1ª edição, São Paulo, Brasil, Hemus editora Ltda, 1994.

- [12] EMYGDIO, P. R. O., PACHECO, M., SANTAREM, M. V. M.; "Estudo da Microestrutura e Comportamento Mecânico de um Aço tipo HP45 com Adição de Nióbio", *Anais do II Seminário Brasileiro Sobre Aços Inoxidáveis*, São Paulo, 1990, pp. 193-206.
- [13] NUNES, F. C., de ALMEIDA, L. H., DILLE, J., DELPLANCKE, J. L., MAY, I. L., "Microstructural changes caused by yttrium addition to NbTi-modified centrifugally cast HP-type stainless steels". *Materials Characterization*; 2007. pp 132-142.
- [14] HOU, W., H. e HOUNEYCOMBE, R. W. K., "Structure of Centrifugally cast austenitic stainless steel, Part 2 Effects of Nb, Ti e Zr", *Materials Science Technology*, vol I, pp. 388-397, maio, 1995.
- [15] BARBABELA, G. D., de ALMEIDA, L. H., da SILVEIRA, T. L., MAY, I. L. "Role of Nb in Modifying the Microstructure of Heat-resistant Cast HP Steel" *Materials Characterization* 26, pp. 193-197, 1991.
- [16] TEODORO, C. A.; WOLYNEC, S. Estudo da Sensitização de Aços Inoxidáveis austeníticos e do inonel 600 por meio de método eletroquímico. Tese de D.Sc. EPUSP; 1995. pp.4-5.