

Universidade Federal do Rio de Janeiro

INFLUÊNCIA DE SURTO DE TEMPERATURA SOBRE O
COMPORTAMENTO DOS TUBOS DE FORNOS DE REFORMA
FUNDIDOS POR CENTRIFUGAÇÃO EM LIGA HP40 MODIFICADA
AO NIÓBIO

Fábio dos Santos Queiroz

2012



INFLUÊNCIA DE SURTO DE TEMPERATURA SOBRE O
COMPORTAMENTO DOS TUBOS DE FORNOS DE REFORMA
FUNDIDOS POR CENTRIFUGAÇÃO EM LIGA HP40 MODIFICADA
AO NIÓBIO

Fábio dos Santos Queiroz

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

Orientadores: Luiz Henrique de
Almeida e Tito Luiz da Silveira

Rio de Janeiro
Novembro de 2012

INFLUÊNCIA DE SURTO DE TEMPERATURA SOBRE O
COMPORTAMENTO DOS TUBOS DE FORNOS DE REFORMA
FUNDIDOS POR CENTRIFUGAÇÃO EM LIGA HP40 MODIFICADA
AO NIÓBIO

Fábio dos Santos Queiroz

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.

Prof. Tito Luiz da Silveira, D.Sc.

Prof.^a Glória Dulce de Almeida Soares, D.Sc

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

NOVEMBRO de 2012

QUEIROZ, FABIO DOS SANTOS

Influência de Surto de Temperatura sobre o Comportamento dos Tubos de Fornos de Reforma Fundidos por Centrifugação em Liga HP40 Modificada ao Nióbio / Fabio dos Santos Queiroz - Rio de Janeiro: UFRJ / ESCOLA POLITÉCNICA, 2012.

IX, 106 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador(es): Luiz Henrique de Almeida e Tito Luiz da Silveira

Projeto de Graduação - UFRJ / POLI / Engenharia Metalúrgica, 2012.

Referências Bibliográficas: p. 61-64.

1. Surto de temperatura em forno de reforma. 2. Classificação de surto de temperatura. I. Almeida, Luiz Henrique de et al. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Engenharia Metalúrgica. III. Influência de Surto de Temperatura Sobre o Comportamento dos Tubos de Fornos de Reforma Fundidos por Centrifugação em Liga HP40 Modificada ao Nióbio.

A minha noiva Mônica Simplício e a minha família.

Agradecimentos

À minha noiva, pelo amor, compreensão e por me apoiar em todos os momentos.

Aos meus pais, pela dedicação de uma vida na construção da minha formação social, e às minhas irmãs Denise e Débora pelo carinho e apoio.

Ao professor Tito Luiz da Silveira, pela paciência e orientação durante o meu desenvolvimento e o desenvolvimento desse projeto de graduação.

Aos colegas de TSEC: Anderson Pontes Dimas, Luiz Felipe Manhães, Rogério Luis Pompocelli, Tito Fernando Antunes da Silveira e Wyllton Cândido do Nascimento, com quem tenho orgulho de trabalhar. Agradeço ao Rogério Luis Pompocelli por sua dedicação em me ajudar e por seu grande apoio técnico.

Resumo do Projeto de Graduação apresentado à Escola Politécnica/ UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Metalúrgico.

Influência de Surto de Temperatura sobre o Comportamento dos Tubos de Fornos de Reforma Fundidos por Centrifugação em Liga HP40 Modificada ao Nióbio
Fabio dos Santos Queiroz

Novembro/2012

Orientador: Luiz Henrique de Almeida

Curso: Engenharia Metalúrgica

Os fornos de reforma são utilizados para produzir hidrogênio, por sua vez usado principalmente na produção de amônia para fertilizantes e no refino de petróleo. A reação global de reforma é endotérmica e ocorre dentro dos tubos de reforma. Tais reações controlam a temperatura dos tubos que, em condições normais de funcionamento, são submetidos a uma temperatura máxima de parede entre 800-1000°C. Um descontrole operacional em um forno de reforma, no qual a carga foi reduzida a 1/3 do mínimo recomendado, promoveu um surto de temperatura nos tubos. Este surto causou o rompimento de 13 dos 396 tubos de reforma. Até o referido acidente, os tubos acumulavam 77.000h de serviço. O presente trabalho analisou, através de observação metalográfica e ensaios de tração a quente e fluência, a influência do surto de temperatura nos tubos de reforma, comparando dois tubos submetidos ao surto com um tubo removido 10 meses antes desse acidente e que acumulava 70.000h de serviço quando desativado. Os resultados mostram que os tubos submetidos ao surto de temperatura apresentam evidentes alterações metalúrgicas, mas que não são suficientes para reduzir sua resistência à fluência. Também é proposto um critério de classificação para a avaliação de surtos de temperatura em tubos de forno de reforma.

Palavras Chaves: forno de reforma, tubo de reforma, liga HP40, surto de temperatura, sobreaquecimento, ensaios mecânicos, fluência, ensaios metalográficos.

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

Overheating Influence on the Behavior of Centrifugally Cast Nb-Modified HP40
Austenitic Stainless Steel Reformer Tubes

Fabio dos Santos Queiroz

November/2012

Advisor: Luiz Henrique de Almeida

Course: Metallurgical Engineering

Reformer furnaces are used to produce hydrogen which is mainly used in the production of ammonia for fertilizer and petroleum refining. The overall reaction is endothermic and occurs within the reformer tubes. Such reactions control the temperature of the tubes which, in normal operation, are subjected to a maximum wall temperature between 800-1000°C. A operational decontrol in a reformer furnace, in which the load was reduced to 1/3 the minimum recommended, caused an overheating. This surge caused the breakup of 13 of the 396 reformer tubes. Until the accident, the tubes reached 77.000h service. This work analyzed by metallographic observation, hot tensile tests and creep tests the overheating in the reformer tubes after the surge. Comparison was made between two tubes submitted to the surge and a tube removed 10 months before with 70.000h of service when disabled. It is also proposed a classification criterion for the evaluation of temperature surges in reformer tubes.

Keywords: reformer furnaces, reformer tubes, HP40 alloy, temperature surge, overheating, mechanical testing, creep, metallographic observation

SÍMBOLOS

v - Velocidade de tração [mm/min]

$\dot{\epsilon}$ - Taxa de deformação [min^{-1}]

σ_{LE} - Limite de escoamento [MPa]

σ_{LRT} - Limite de ruptura a tração [MPa]

σ_t - Tensão tangencial [MPa]

σ_L - Tensão longitudinal [MPa]

σ_e - Tensão equivalente de Von-Mises [MPa]

σ_{ref}^p - Tensão de referência de proteção contra colapso plástico [MPa]

ϵ - Deformação [%]

RA - Redução de área [%]

σ_n - Tensão nominal [MPa]

t_r - Tempo de ruptura [h]

t_f - Taxa mínima de fluência [$\%h^{-1}$]

CP - Corpo de prova

D_m - Diâmetro médio do tubo [mm]

P - Pressão interna [MPa]

t - Espessura do tubo [mm]

ÍNDICE

1 - Introdução	1
2 - Revisão da literatura	5
2.1 - Características dos fornos de reforma	5
2.2 - Ligas utilizadas em tubos catalisadores	8
2.3 - Envelhecimento em serviço dos aços (25Cr; 35Ni; 0,4C; Nb)	11
2.4 - Caracterização do comportamento mecânico em altas temperaturas	17
2.5 - Solicitação termomecânica no surto de temperatura	22
2.6 - Relação entre tração a quente e fluência	23
3 - Materiais e Métodos	26
3.1 - Características das amostras	26
3.2 - Procedimentos	34
4 - Resultados	41
4.1 - Metalografia Ótica e Curva Característica	41
4.2 - Resultados de réplicas metalográficas	42
4.3 - Resultados dos ensaios de tração a quente e fluência	42
5 - Discussão	48
5.1 - Observação metalográfica	48
5.2 - Curvas características	48
5.3 - Ensaio de réplica metalográfica	49
5.4 - Ensaios de tração a quente e fluência	51
5.5 - Diagramas de fluência	53
5.6 - Liquação de carbonetos	57
5.7 - Queda na resistência devido a alta temperatura	58
6 - Conclusões	59
7 - Referências bibliográficas	61
Apêndices	65

1 - INTRODUÇÃO

Os fornos de reforma são utilizados para produzir hidrogênio a partir de hidrocarbonetos e vapor d'água, em temperaturas elevadas e na presença de catalisador [1].

O gás de síntese (H_2) é utilizado principalmente na produção de amônia para fertilizantes e no refino de petróleo, sendo também utilizado na produção de metanol, formaldeídos, ácido acético e oxi alcools [2]. Além destes usos convencionais, há um interesse significativo na utilização de hidrogênio gasoso como fonte de energia limpa em células de combustível.

Com uma demanda de cada vez maior de produtos agrícolas, promovida, por exemplo, pelo aumento da produção de alimentos acompanhando o crescimento populacional e pela produção de etanol, o uso de fertilizantes torna-se cada vez mais necessário. Com efeito, observa-se que o agronegócio no saldo da balança comercial brasileira, de 1997 a 2008, aumentou de 15,2 para 53,9 bilhões de US\$ [3], conforme Figura 1.1, acumulando um aumento de 455%. Com essa maior demanda por fertilizante, também cresce a demanda por hidrogênio na indústria química.

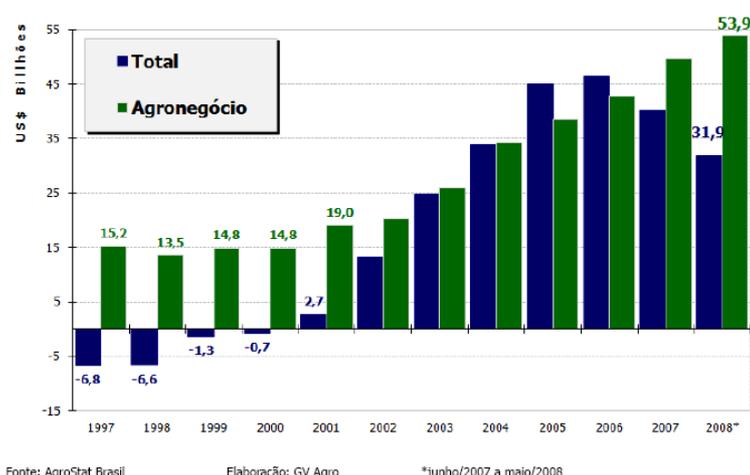


Figura 1.1: Balança comercial brasileira: evolução do saldo [3].

Entre 2003 e 2011, conforme Figura 1.2, a produção de petróleo e gás natural no Brasil teve um crescimento de 40% e 52%, respectivamente [4]. Combinando esse aumento de produção com a baixa qualidade do petróleo bruto e a necessidade de atender às normas

ambientais, como exemplo o diesel S50, há também uma crescente demanda por gás hidrogênio em refinarias.

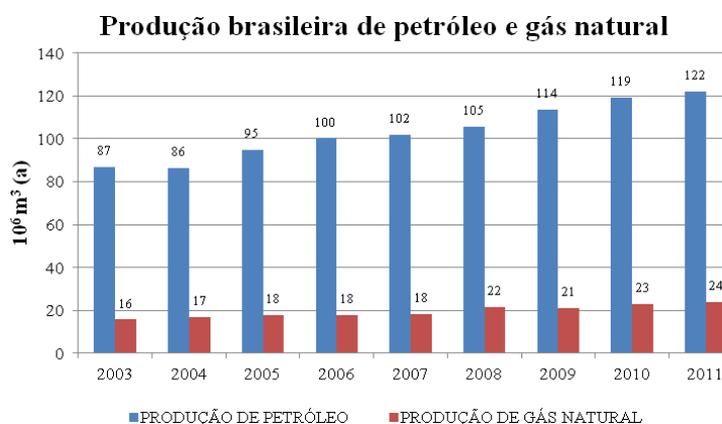


Figura 1.2: Série histórica da produção anual brasileira de petróleo e gás natural [3 - 4].

Metade do hidrogênio utilizado no mundo é na fabricação de amônia para fertilizantes e pouco menos de 40% é utilizado no refino de petróleo, tanto em conversão de hidrocarbonetos pesados para um de maior demanda, como na eliminação de enxofre para atender as normas ambientais [5].

Segundo BALL e WIETSCHER [5], cerca de 96% do total de hidrogênio produzido é a partir de combustíveis fósseis. Com isso, 48% são provenientes do gás natural (através de reforma), 30% de frações de petróleo bruto recuperado em refinarias ou na indústria química dos gases, 18% a partir do carvão e os 4% restantes por eletrólise, conforme Figura 1.3.

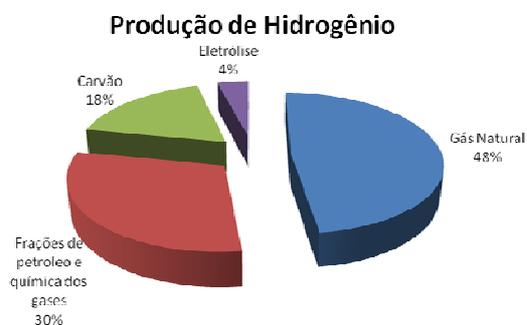


Figura 1.3: Distribuição da fonte da forma em que o hidrogênio é produzido.

Os fornos reatores são de grande importância nas plantas de processo, pois são a forma mais eficiente de fornecer calor para reações químicas.

As reações de reforma, por serem altamente endotérmicas, necessitam de fornecimento de apreciáveis quantidades de calor para que elas aconteçam em quantidades satisfatórias. Tais reações ocorrem dentro dos tubos de reforma, que no interior do forno estão submetidos a condições severas de temperatura [1]. Em condições normais de funcionamento, os tubos de reforma são submetidos a condições nas quais a temperatura máxima de parede fica em torno de 800-1000 °C e a pressão interna de trabalho de 5-40 kgf/cm² [6].

Segundo a prática industrial corrente, atribui-se aos tubos dos fornos de reforma uma vida nominal útil de 100.000h, que equivale 10,4 anos [1]. No entanto, a vida útil pode se situar abaixo dessa expectativa. A vida útil dos tubos é muito sensível a variações de temperatura em funcionamento. A regra geral é que um aumento de 20°C na temperatura de parede do tubo irá diminuir sua vida pela metade [2]. Na prática, a vida útil dos tubos de reforma varia de 30.000h a 180.000h, dependendo da qualidade dos materiais e das condições de serviço [6].

Paradas não planejadas do forno e/ou perdas de produção causadas por falhas de tubos podem ser extremamente custosas e devem ser minimizadas sempre que possível. A seguir estão algumas das causas da ocorrência de falha de tubos de reforma [7]:

- Fluência
- Superaquecimento
- Chama impingente
- Surto de temperatura
- Pós-combustão
- Ciclagem térmica
- Flambagem de tubo
- Choque térmico
- Corrosão sob tensão
- Moagem do catalisador
- Catalisador molhado
- Deposição de coque
- Má distribuição de gases de combustão

Como o surto de temperatura é uma possível causa da falha de tubos de reforma, é relevante investigar a influência desse tipo de acidente em seu comportamento, principalmente nos tubos que não falharam devido ao surto e que talvez possam permanecer em operação por mais algum tempo.

O objetivo deste trabalho é caracterizar o efeito de um surto de temperatura sobre tubos de forno de reforma fabricados em liga [25Cr; 35Ni; 0,4C; Nb] previamente envelhecidos sob condições normais de serviço de forma a dar subsídios para inspeção de equipamentos em condições de operação semelhante.

Para isso foram analisadas amostras de um forno que sofreu um surto de temperatura e que causou a fratura de 13 dos seus 396 tubos de reforma. Três tubos foram analisados em laboratório, um deles desativado alguns meses antes da ocorrência do surto, e dois tubos expostos ao surto. Nas amostras dos tubos foram realizadas observações e registros no microscópio ótico, ensaios de tração a quente e ensaios de fluência.

Os resultados de ensaios de tração a quente e fluência mostram que os tubos remanescentes ao surto de temperatura não perderam resistência à fluência, mesmo apresentando evidentes alterações metalúrgicas.

Também é proposto um critério de classificação de surto de temperatura a ser utilizado em resultados de réplicas metalográficas tomadas após um surto.

2 - REVISÃO DA LITERATURA

2.1 - Características dos fornos de reforma

O forno de reforma faz parte da unidade de geração de hidrogênio, conforme Figura 2.1. A unidade de geração de hidrogênio é dividida em 3 segmentos principais [8]. O primeiro segmento é o de pré-tratamento que remove principalmente o enxofre e cloro do hidrocarboneto reagente. O segundo e mais importante segmento é o de reforma, que transforma vapor e hidrocarboneto em hidrogênio, CO_2 e CO . O terceiro segmento é o de absorção MEA (monoetanolamina), que consiste em separar o CO_2 , do H_2 e gerar mais hidrogênio a partir do CO e da adição de vapor.

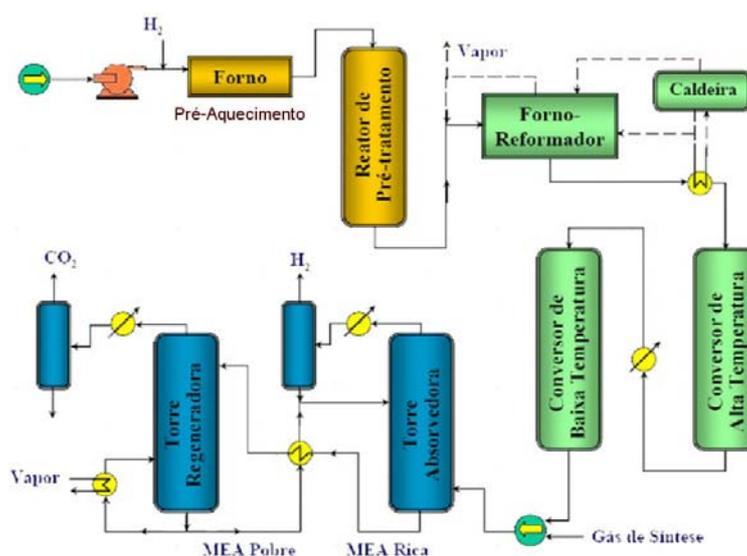
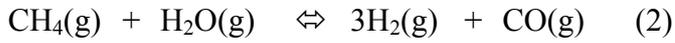


Figura 2.1 - Esquematização da Unidade de Geração de hidrogênio [8].

Os fornos de reforma são equipamentos de alto custo e tecnologia sofisticada. São projetados em função de cada aplicação e geralmente são patenteados ou considerados "segredo industrial" por seus projetistas [9].

No forno de reforma é transferido calor para que as reações ocorram dentro dos tubos, pois a reação global é endotérmica e requer a entrada de grandes quantidades de calor para ocorrer a taxas apreciáveis.

São utilizados gás natural ou nafta em mais de 75% da produção de hidrogênio no mundo, sendo o gás natural a matéria prima dominante [2]. Em um forno de reforma de metano, gás natural e vapor d'água são convertidos em hidrogênio, monóxido de carbono e dióxido de carbono de acordo com as seguintes reações:



Após a remoção do CO_2 no segmento MEA, mais hidrogênio pode ser gerado no mesmo segmento pela seguinte reação [2]:



Os reformadores são classificados pela sua forma, direção da chama e direção do fluxo de gás do forno e do gás de processo [2].

São utilizados principalmente fornos do tipo caixa, com maçaricos posicionados no teto do forno direcionados para baixo e com tubos verticais e preenchidos com catalisador. Um esquema de forno com queimadores dispostos no teto é mostrado na Figura 2.2 [9].

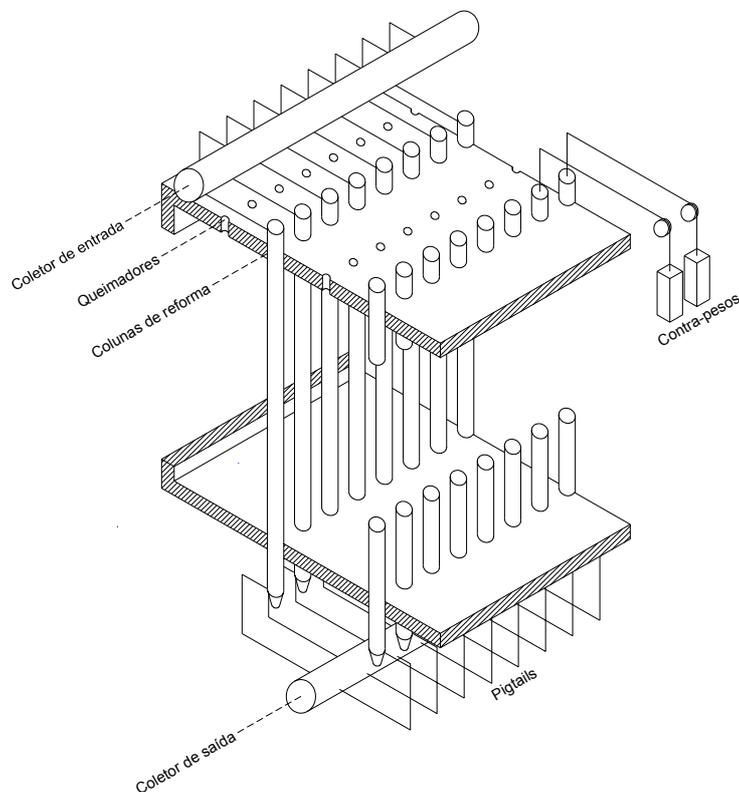


Figura 2.2 - Desenho esquemático de forno de reforma com queimadores dispostos no teto [9].

Na indústria, os fornos de reforma típicos de vapor-metano do tipo caixa produzem entre 22 000 e 110 000 Nm³/h de gás de hidrogênio [2].

O calor é gerado pela queima de combustível através de maçaricos instalados na “zona de radiação”, e sua transferência é principalmente através da radiação. Esse calor tem que ser suficiente para que ocorram as reações e também compense as perdas. Também ocorre transferência de calor em outra região chamada de zona de convecção, onde o calor é principalmente transferido por convecção com a finalidade de produzir vapor e de pré-aquecer os reagentes que entrarão na zona de radiação.

A capacidade ou tamanho de um forno decorre da quantidade de carga térmica que os fluidos reagentes absorvem.

Os tubos presentes no interior da zona de radiação devem apresentar resistência à fluência. As reações que acontecem no interior dos tubos de reforma são endotérmicas, controlando sua temperatura de parede, o que é necessário para que não ocorra um superaquecimento e leve o tubo a apresentar dano ou falha. Esses tubos são geralmente lisos para evitar a formação de pontos quentes, o que acarretaria falha prematura do material.

Os tubos de reforma são enfileirados na zona de radiação, sendo cada fileira conhecida como harpa [1]. Cada harpa é acompanhada por duas fileiras de queimadores que são montados no teto do forno. Um forno pode apresentar de dezenas a centenas de tubos [1]. São instalados contrapesos nos tubos de reforma para aliviar tensões verticais.

Cada tubo de reforma é constituído por segmentos de tubos soldados que individualmente variam de 2 a 6 metros. O comprimento total dos tubos de reforma normalmente é de 10 a 15m e seu diâmetro nominal pode variar de 2” a 8”, sendo o diâmetro de 4” o mais comum.

2.2 - Ligas utilizadas em tubos de reforma

Tubos de reforma devem resistir a altas temperaturas e pressões durante a operação e são feitos em aços austeníticos a partir de materiais fundidos por centrifugação ou estática, com altos teores de Cromo e Níquel, tipicamente HK, HP, e materiais modificados microligados [10]. Geralmente é utilizada a fundição porque esses materiais não são facilmente conformados devido ao seu alto teor de carbono [9]. Com a fundição centrífuga se produz uma estrutura mais uniforme e os grãos são orientados segundo uma direção radial, e isso proporciona uma maior resistência à fluência [11].

A nomenclatura dessa classe de liga segue o seguinte padrão [9]: i) a primeira letra, “H”, indica o uso apropriado desse material em altas temperaturas; ii) a segunda letra designa o teor nominal de Cr e Ni na liga, de forma que, a medida que o teor de níquel aumenta, a segunda letra varia de “A” a “Z”; iii) os números seguintes indicam o teor máximo de carbono; iv) caso seja adicionado algum outro elemento de liga, este geralmente é indicado por letras ao final da especificação.

Tubos de material especificado em ASTM A351 grau HK40 (0,40%C; 25%Cr; 20%Ni) foram usualmente utilizados nos tubos de reforma até meados dos anos 70 e foram substituídos na maior parte das aplicações por material especificado em ASTM A297 grau HP40 (0,40%; 25%Cr; 35%Ni) modificado com adições de Nb, Ti, Zr, W, devido a melhores propriedades de fluência [12]. A faixa de composição química aceitável para a liga ASTM A297 HP é 0,35-0,75% de C, 24-28% de Cr, 33-37% de Ni e 2,00% máximo de Si [13].

As propriedades físicas típicas das ligas HP no estado novo estão presentes na Tabela 2.1 [14]:

TABELA 2.1 - Propriedades físicas das ligas HP [14]	
Propriedade	Valor
Ponto de Fusão	1350°C
Densidade	8,02 kg/dm ³
Coefficiente de expansão	18,5 x 10 ⁻⁶ mm/mm/°C
Condutividade térmica a 1050°C	30 W/m°C
Alongamento	8 %
Limite de escoamento	250 MPa
Limite de resistência	450 MPa

Cada elemento influencia no comportamento da liga.

O carbono confere aumento de resistência por solução sólida e promove a formação de carbonetos inter e intragranulares, que dificultam a movimentação das discordâncias na rede cristalina. A resistência à fluência é proporcional ao teor de carbono. No entanto teores acima de 0,5% diminuem a ductilidade e a soldabilidade do material [15]. Este elemento também é um forte estabilizador da austenita.

O Cromo com teor acima de 20% atribui resistência à oxidação e carburização devido à formação de camada de óxido aderente e estável que protege o material do oxigênio e do carbono presente no ambiente do forno [16]. Ele também contribui na resistência à fluência devido à formação de carbonetos do tipo M_7C_3 , $M_{23}C_6$ e M_6C . O Cromo é um forte estabilizador da ferrita, o que pode favorecer a formação da fase sigma quando exposto a alta temperatura por algum tempo. A fase sigma pode promover perda de ductilidade e resistência a temperaturas inferiores a 150 °C, mas tem pouco efeito sobre as propriedades na faixa de temperatura em que se forma. [17].

O Níquel auxilia na resistência ao rompimento da camada de óxido, pois ele reduz a diferença que há entre os coeficientes de expansão térmica do metal de base e da camada de óxido aderida [18]. O Níquel é um forte estabilizador da austenita, o que diminui a formação de fases intermetálicas frágeis.

O elemento modificador Silício, em até 2% em peso, auxilia na resistência a oxidação e carburização. No entanto, esse elemento tende a diminuir a resistência à fluência e a

alongação. Se adicionado com teor acima de 2% em peso, pode formar fases deletérias devido ao seu efeito ferritizante e estabilizador da fase sigma [15].

O Nióbio, utilizado como elemento modificador, forma carbonetos estáveis que através do ancoramento de discordâncias, dificulta sua movimentação, com consequente aumento de resistência à fluência. O carboneto NbC é mais estáveis que os carbonetos secundários de Cromo [15].

Outras adições como W, Ti, Zr tem por objetivo aumentar à resistência a fluência atuando na distribuição e modificação dos carbonetos secundários, além de diminuir a suscetibilidade de crescimento desses carbonetos [18].

Dos elementos modificadores, o nióbio tem sido o mais importante na restrição do deslizamento do contorno de grão e retardo do processo de fluência [19].

A formação da fase sigma não ocorre na liga HP, isso devido a combinação de Cr e Ni equivalente que, de acordo com o diagrama de Schaeffler, Figura 2.3 [15], tornam improvável a presença de ferrita. O mesmo é confirmado na Figura 2.4 [13].

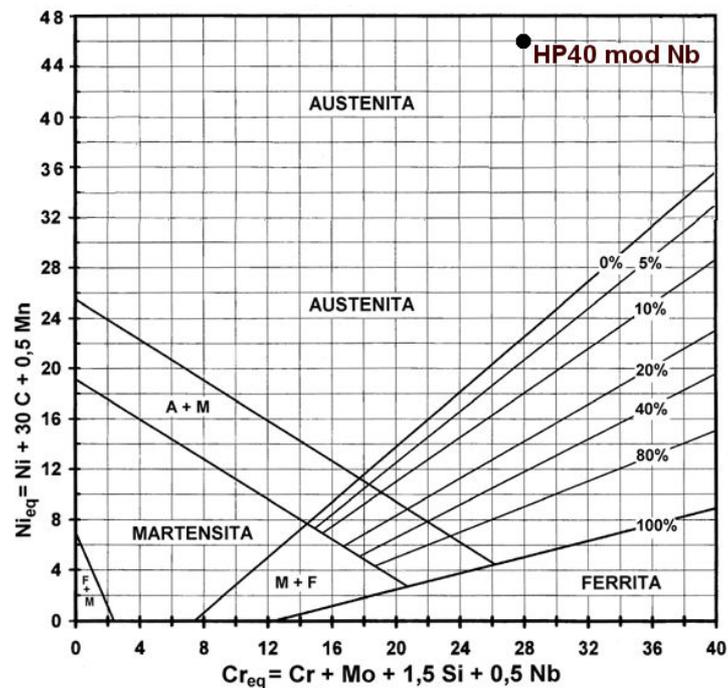


Figura 2.3 - Diagrama de Shaeffler para o aço HP40 modificado ao Nb, onde o $HP Cr_{equiv.} = \%Cr + \%Mo + 1,5 (\%Si) + 0,5 (\%Nb) = 28$ e o $Ni_{equiv.} = \%Ni + 30 (\%C) + 0,5 (\%Mn) = 46$. Figura adaptada de [15].

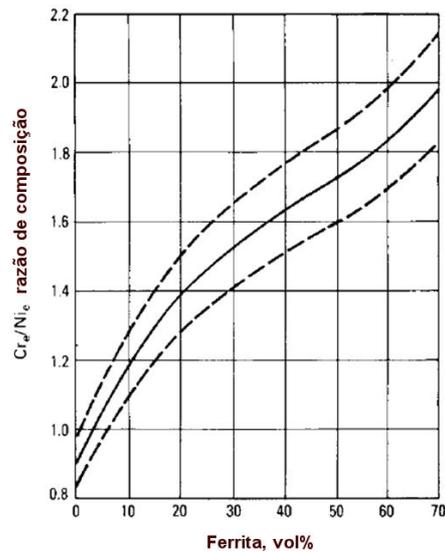


Figura 2.4 - Diagrama de Schoefer para prever a formação de ferrita nas ligas contendo Cr e Ni. Figura adaptada de [13].

2.3 - Envelhecimento em serviço dos aços (25Cr; 35Ni; 0,4C; Nb)

Aços resistentes ao calor são utilizados em aplicações onde a temperatura de serviço ultrapassa 650°C [17]. Embora os aços inoxidáveis austeníticos fundidos resistentes ao calor sejam projetados para uso em temperaturas elevadas, a degradação metalúrgica pode ocorrer após a exposição de serviço prolongado acima de 600°C, potencialmente resultando em fragilização [11].

Além da temperatura do processo, alguns fatores também podem variar a temperatura de parede do tubo em serviço. Um deles é a regulação do queimador, que pode desviar-se com o tempo [11]. Outro é a perda de atividade do catalisador durante o seu ciclo de vida. Para compensar o efeito deste último, a temperatura da parede dos tubos tende a ser aumentada. Também, com o tempo, ocorre certa tendência do gás de reação no interior do tubo de reforma formar caminhos preferenciais para o seu fluxo através do leito de catalisador [11], e isso pode fazer com que algumas regiões da parede do tubo fiquem mais quentes devido à falta de refrigeração.

O nível de envelhecimento em serviço varia em diferentes regiões do tubo de reforma [1]. A parte inferior do tubo geralmente apresenta um envelhecimento

significativamente maior do que sua parte superior. Esse maior envelhecimento é devido à maior temperatura nessa região, que em vários casos, estimam-se superiores a 1000 °C [11]. Experiências de campo mostram que as medições de temperatura de pele baseadas em termografia apresentam erro quando indicam leituras de máximas temperaturas na direção dos queimadores [11].

A temperatura de serviço também pode ser propositadamente ajustada para ser maior que a temperatura máxima de operação recomendada pelo fabricante, isso feito para aumento de produção [20]. Essa condição de serviço pode ser chamada de sobreaquecimento. A temperatura máxima de serviço típica é da ordem de 850 a 900°. A Figura 2.5 mostra, através de curvas características de tubos de diferentes fornos e condições, que os tubos de reforma são submetidos à temperatura maior que a temperatura máxima de serviço.

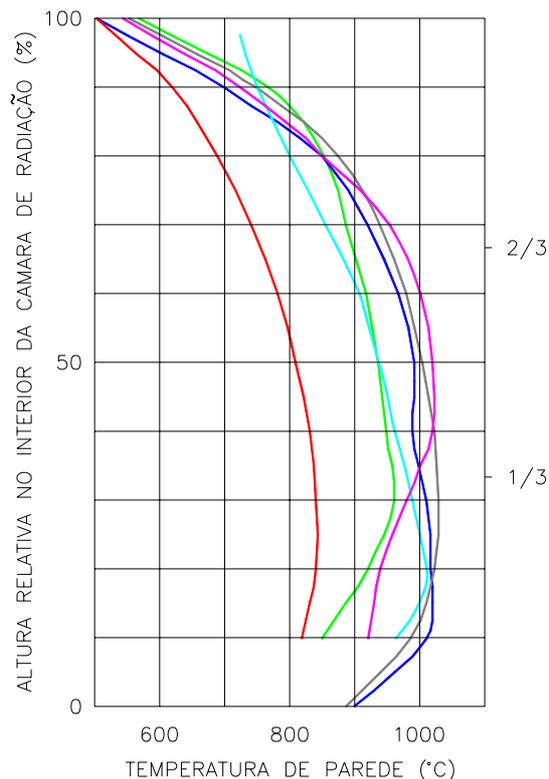


Figura 2.5 - Curvas características de diferentes tubos de reforma para diferentes condições de operação. Adaptado de [11].

Durante o envelhecimento, os precipitados primários na estrutura como fundida (M_7C_3 e NbC) são parcialmente transformados e ocorre precipitação secundária com formação de carbonetos ($M_{23}C_6$, fase-G, e NbC). Essas alterações estruturais dependem da

temperatura e da composição [21]. Um teor crescente de Nióbio diminui a precipitação de carbonetos secundários, fragmenta os carbonetos primários e diminui o coalescimento dos precipitados [21]. Mesmo em temperatura não tão elevada o $M_{23}C_6$ se forma como carboneto secundário devido ao alto grau de supersaturação da matriz [21]. Os carbonetos de Nb são instáveis em determinadas condições de envelhecimento e podem ser transformados em serviço em Siliceto de Níquel-Nióbio (fase-G) [21].

O envelhecimento pode ser percebido por microscopia ótica. Essa constatação levou a criação de curvas características para tubos de reforma, que por critérios metalográficos, classifica o estado de envelhecimento e o estado de dano por fluência [1, 11], conforme Figuras 2.6 e 2.7, respectivamente.

Conforme descrito em [22], a Figura 2.6 mostra que:

A: Na temperatura menor que 600°C , não se percebe nenhuma modificação microestrutural por microscopia ótica, e o material se apresenta como no estado novo, depois de fundido, com estruturas conhecidas com “escrita chinesa” ou “espinha de peixe” e a matriz sem carbonetos aparentes. Os carbonetos possuem a forma de plaquetas, arranjadas nos contornos das dendritas [9]. Este é denominado Estado I de envelhecimento.

B: Na temperatura entre 600 e 700°C , os carbonetos primários coalescem e se agrupam assumindo a configuração de blocos compactos, e não mais de plaquetas; ocorre nucleação de carbonetos secundários no interior da matriz de austenita que se precipitam primeiro ao longo dos braços das dendritas. e este é denominado Estado II de envelhecimento.

C: Na temperatura entre 700 e 800°C , os carbonetos primários transformam-se completamente da morfologia eutética para a forma de blocos compactos, e finos carbonetos secundários são dispersos na matriz produzindo o Estado III de Envelhecimento.

D: Na temperatura entre 800 e 900°C , a morfologia dos carbonetos primários se estabiliza e os carbonetos secundários coalescem; devido à difusão de carbono para os carbonetos primários há uma perda de carbonetos secundários ao longo dos limites dendríticos e este é denominado o Estado IV de Envelhecimento.

E: Entre 900 e 1000°C , é observado coalescimento de carbonetos secundários e seu número é inferior aos de temperaturas mais baixas; uma zona que envolve os carbonetos

primários está limpa de carbonetos secundários e este é denominado o Estado V de Envelhecimento.

F: Acima de 1000°C é observado uma evolução da condição anterior sendo mais intenso o coalescimento de carbonetos secundários e um engrossamento do contorno, este é denominado o estado VI de Envelhecimento.

A Figura 2.7 Mostra que:

Nível A : vida consumida 0%, com ausência de vazios do tipo lenticular;

Nível B: vida consumida 25%, com vazios aleatoriamente distribuídos, porém não alinhados;

Nível C: vida consumida 50%, com vazios alinhados, porém não interligados;

Nível D: vida consumida 75%, com micro trincas de interligação dos vazios alinhados que não atingem a metade da espessura da parede a contar da superfície interna da coluna e;

Nível E: vida útil extinta, com trincas em propagação que alcançam 2/3 da espessura da parede a contar da superfície interna da coluna.

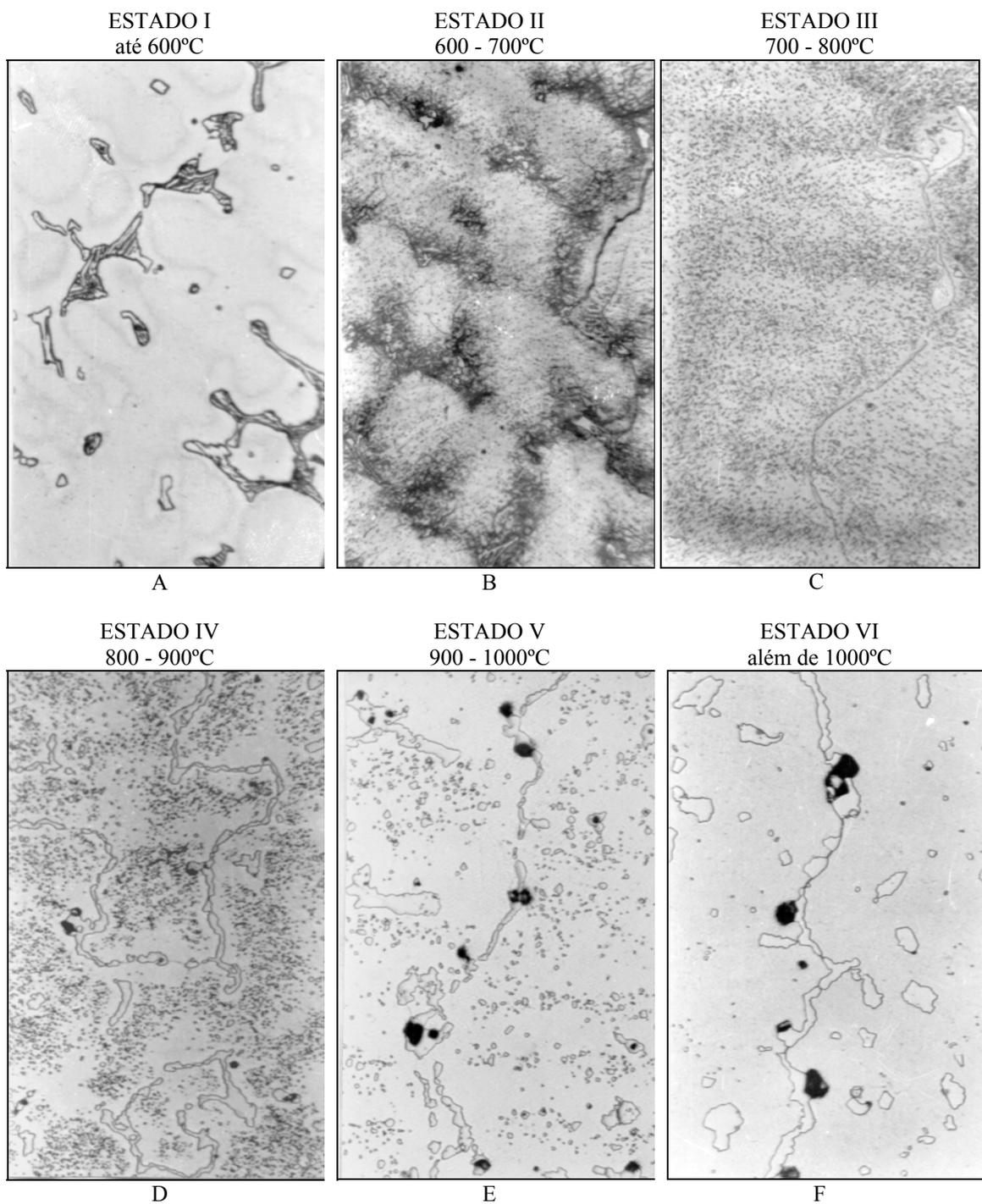


Figura 2.6 - Temperatura de serviço efetivo foi avaliada de acordo com o critério. Figura adaptada de [11]. A: < 600°C, Estado I de Envelhecimento. B: 600-700°C, Estado II de Envelhecimento. C: 700-800°C, Estado III de Envelhecimento. D: 800-900°C, Estado IV de Envelhecimento. E: 900-1000°C, Estado V de Envelhecimento. F: >1000°C, Estado VI de Envelhecimento.



Figura 2.7 - Critério de avaliação de dano acumulado por fluência em tubos de reforma. Figura adaptada de [11]. Nível A: 0% da vida consumida, com ausência de vazios do tipo lenticular; Nível B: 25% da vida consumida, com vazios aleatoriamente distribuídos, porém não alinhados; Nível C: 50% da vida consumida, com vazios alinhados, porém não interligados; Nível D: 75% da vida consumida, com micro trincas de interligação dos vazios alinhados que não atingem a metade da espessura da parede a contar da superfície interna da coluna; Nível E: vida útil extinta, com trincas em propagação que alcançam 2/3 da espessura da parede a contar da superfície interna da coluna.

SOARES et al. [23] mostraram que após envelhecimento a 700°C, o carboneto de cromo primário mantém a estequiometria M_7C_3 , mas entre 900 e 1100°C todas as partículas são transformadas em $M_{23}C_6$.

Conforme SOARES et al. [23], a fase cúbica de face centrada NbC é formada como resultado da adição de Nióbio, e seu carboneto primário exibe uma morfologia de “escrita chinesa”. Após envelhecimento entre 700 e 900°C a fase NbC é instável e dá espaço à formação da fase G.

A fase G ocorre quando a liga apresenta Nb e envelhece entre 700 e 900°C. SOARES et al. [23] realizaram análise por raio-x na fase G que apresentou uma composição de $Ni_{16}Nb_7Si_6$, divergente da análise por EDX que foi $Ni_6Nb_{5.5}Si_{4.3}$ [23]. Sua forma é arredondada e se situa ao longo da interface entre a matriz e os carbonetos primários de cromo. SOARES et al. [23] também determinaram as curvas de tempo-temperatura-precipitação para a transformação de NbC em fase G numa liga com 1,97% de Nb, conforme Figura 2.8.

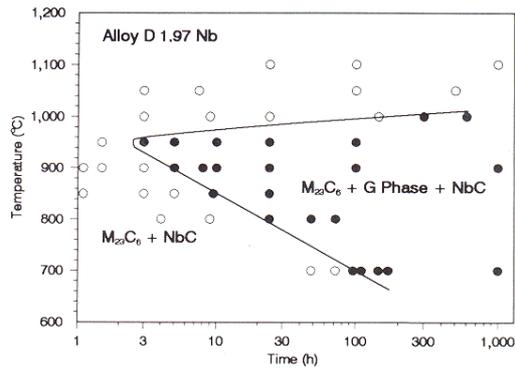


Figura 2.8 - Curva de tempo-temperatura-precipitação num liga com 1,97% de Nb [23].

A recuperação induzida pela fragilização em serviço pode ser obtida por tratamento térmico de recozimento na faixa de 1149 a 1232°C seguido de resfriamento rápido [17]. Esse tratamento é utilizado na soldagem de reparo de peças fundidas, onde alguns dos carbonetos são dissolvidos, restaurando a ductilidade do material. No entanto, esse tratamento é impraticável para componentes com grandes dimensões [17].

Entre 1250 e 1350°C ocorrem liquação de carbonetos tendo como resultado trincas a quente [1]. Acima da temperatura de 1350°C ocorre a fusão da liga HP.

2.4 - Caracterização do comportamento mecânico em altas temperaturas

Com o aumento da temperatura há um decréscimo no limite de resistência e no limite de escoamento dos metais, pois em temperaturas elevadas ocorrem mudanças como maior mobilidade de átomos, de lacunas e de discordâncias que provocam essas perdas mecânicas. Geralmente o material fica mais dúctil e podem ocorrer fenômenos como envelhecimento, precipitação, recristalização e formação de vazios, isso dependendo da temperatura, taxa de deformação e das características do material.

O limite de resistência e a tensão de escoamento são maiores com o aumento da taxa de deformação. A temperatura funciona de forma inversa, ou seja, quanto maior a temperatura, menores serão o limite de resistência e a tensão de escoamento. Esse comportamento está esquematizado na Figura 2.9.

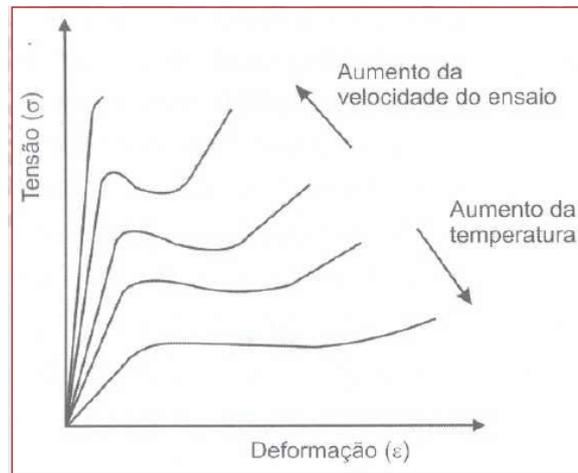


Figura 2.9 - Esquemática influência exercida pela temperatura e/ou taxa de deformação na curva tensão x deformação

A influência da temperatura e/ou taxa de deformação na curva tensão x deformação é devida ao equilíbrio entre os mecanismos de encruamento e de recuperação dinâmica do material durante o ensaio. Com a taxa de deformação elevada, o que predomina é o encruamento devido ao acúmulo de defeitos que, para manter a deformação, necessita de maiores tensões. O mesmo ocorre em baixas temperaturas. Para o caso inverso, o que predomina é a recuperação dinâmica.

Em altas temperaturas, o material pode fraturar mesmo sob tensão trativa abaixo do seu limite de escoamento, através do fenômeno fluência. A fluência ocorre quando um metal, submetido a uma carga trativa constante e em uma temperatura elevada, experimenta um aumento de comprimento que depende do tempo [24].

Para caracterizar o comportamento em fluência de um material, utiliza-se o ensaio de fluência. O ensaio de fluência mede as variações dimensionais de um corpo de prova no decorrer do tempo, sendo este submetido a uma carga trativa e exposto a uma temperatura elevada. O resultado desse ensaio geralmente é apresentado em um gráfico Deformação x Tempo.

A curva idealizada de fluência é apresentada na Figura 2.10. A forma da curva de fluência depende dos processos de encruamento, amaciamento e formação de danos. A taxa de fluência é desacelerada pelo processo de encruamento, enquanto que os processos de recuperação e crescimento de vazios a aceleram [25].

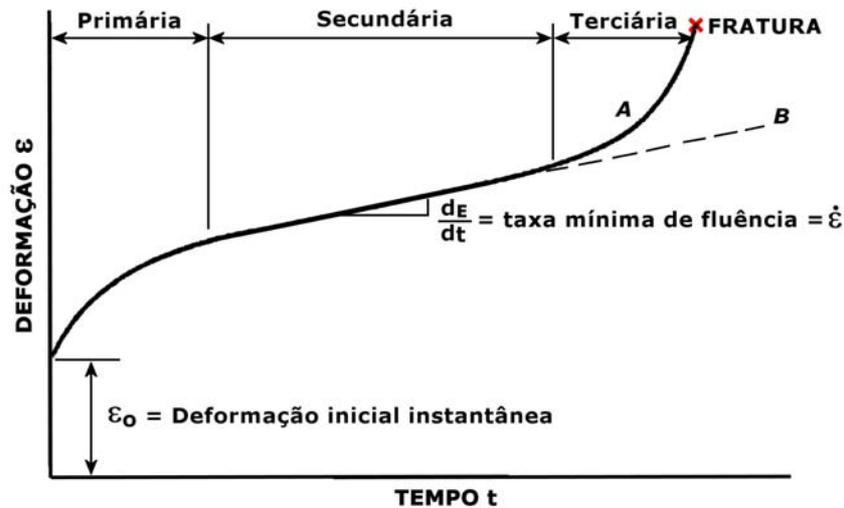


Figura 2.10 - Curva idealizada de fluência. Curva A representa o ensaio de carga constante e a curva B de tensão constante.

As três regiões da curva de fluência são:

Fluência Primária: Começa após a deformação instantânea inicial. Este estágio é caracterizado pela taxa de deformação decrescente.

Fluência Secundária: Caracterizado pela pouca variação da taxa de deformação, idealizada constante. Este estágio apresenta a taxa mínima de deformação, conhecida como taxa mínima de fluência.

Fluência Terciária: Caracterizada pelo progressivo aumento da taxa de deformação que termina com a fratura. O principal motivo do aumento da taxa é o surgimento de vazios, também podendo ocorrer efeitos metalúrgicos.

Na fluência terciária, ocorre o desenvolvimento de trincas intergranulares. Elas se nucleiam a partir de microcavidades do tipo cunha (w), que surgem no ponto tríplice do contorno de grão, ou do tipo lenticular (r). A propagação se dá através do contorno de grão normal à direção da tensão principal de tração [24].

Para diferentes tensões e/ou temperaturas a curva se comporta como na Figura 2.11, ou seja, a taxa mínima de fluência é diretamente proporcional às mudanças de tensões e/ou temperaturas.

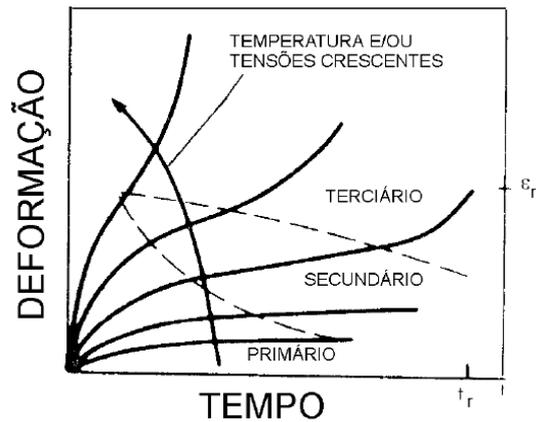


Figura 2.11 - Comportamento da curva de fluência para taxas e/ou temperaturas crescentes.

Algumas relações foram propostas para equacionar o comportamento do material em fluência para o estágio secundário. Aqui serão mostradas apenas três destas, a relação Log(tensão) por Log(tempo), a relação de Norton e a relação de Monkman-Grant.

Da relação tensão *versus* tempo temos a seguinte equação:

$$\text{Log (tensão)} = A \text{ Log (tempo)} + B$$

sendo A e B os coeficientes angular e linear da reta, respectivamente, com os dados plotados no gráfico Log-Log.

A relação de Norton expressa uma relação entre a taxa mínima de fluência e a tensão aplicada, desde que as tensões sejam baixas e a temperatura seja acima de 0,4 da temperatura de fusão:

$$\dot{\epsilon}_{\min} = A' \times \sigma^n$$

$$\text{Log} (\dot{\epsilon}_{\min}) = \text{Log} (A') + n \text{ Log} (\sigma)$$

sendo A' e n dependentes da temperatura e da tensão. O expoente n fornece informações sobre quais mecanismos de deformação por fluência estão operando [26].

A relação de Monkman-Grant estabelece uma relação entre a taxa mínima de fluência e o tempo de ruptura em fluência:

$$\dot{\epsilon}_{\min} \times t_r^m = K$$

$$\text{Log} (\dot{\epsilon}_{\min}) + m \text{ log } t_r = \text{log } K$$

sendo m uma constante de valor próximo de 1, e K a constante de Monkman-Grant.

O comportamento típico da liga HP em altas temperaturas é mostrado no Metal Handbook [13] para a fluência e tração a quente nas Figuras 2.12 e 2.13.

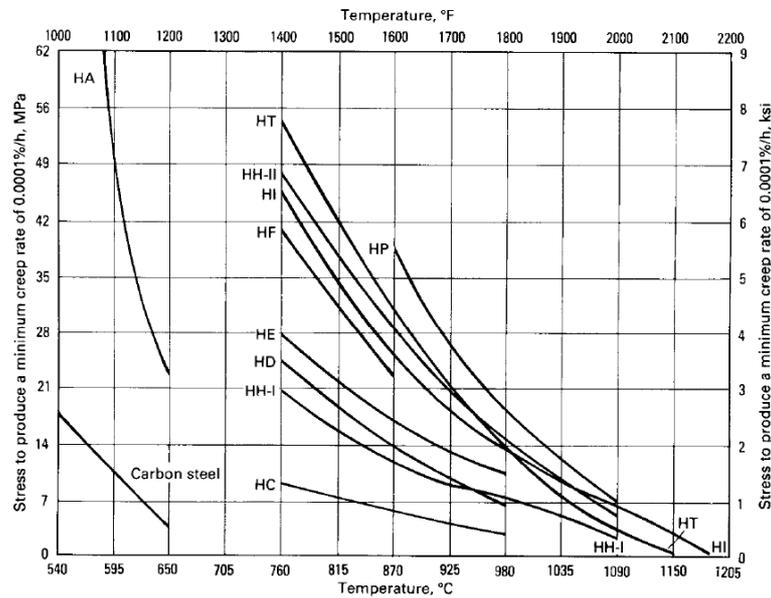


Figura 2.12 - Resistência a fluência dos aços fundidos resistentes ao calor, sendo a liga de interesse o HP [13].

Na Figura 2.12, pode-se perceber que para a fluência a 980°C e taxa mínima de 0,00012/h, a liga apresenta uma tensão de 19MPa [13].

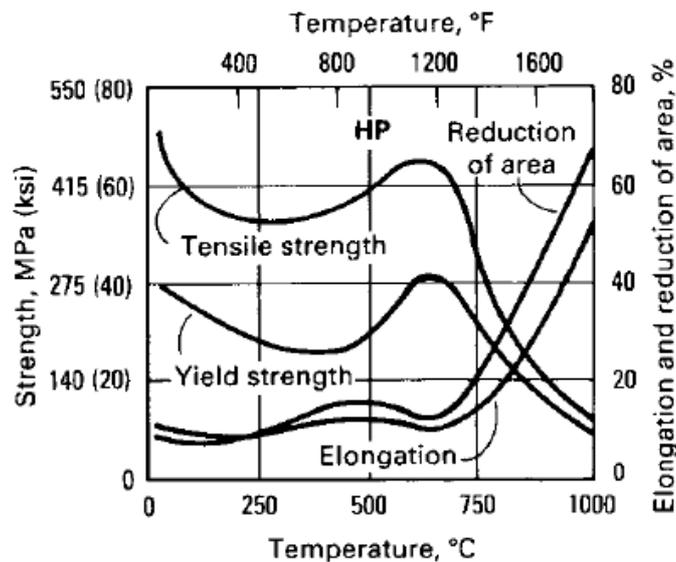


Figura 2.13 - Efeito da exposição a curto prazo a temperatura elevada, sobre as propriedades de tração do aço fundido HP no estado novo. A exposição prolongada à temperatura elevada reduz os efeitos da maior resistência entre 500 a 750 °, observados na figura [13].

Na figura 2.13, pode-se perceber que na temperatura ambiente, o aço HP como fundido apresenta limite de resistência igual a 490MPa, limite de escoamento 275MPa e alongamento 11%. Em 980°C, seu limite de resistência é 100MPa, seu limite de escoamento 76MPa e alongamento 46%. Conforme [13], o efeito da maior resistência que ocorre entre 500 e 750°C é perdido para o aço envelhecido.

2.5 - Solicitação termomecânica no surto de temperatura

As principais tensões que os tubos de forno de reforma estão submetidos são as tensões tangencial e longitudinal. A tensão tangencial é devido à pressão interna imposta pelo gás de reação. A tensão longitudinal é devida tanto a pressão interna, quanto ao peso do tubo juntamente com o catalisador, mas com possível alívio através de contrapeso. A pressão interna impõe tensão de membrana na parede de tubo conforme Figura 2.14.

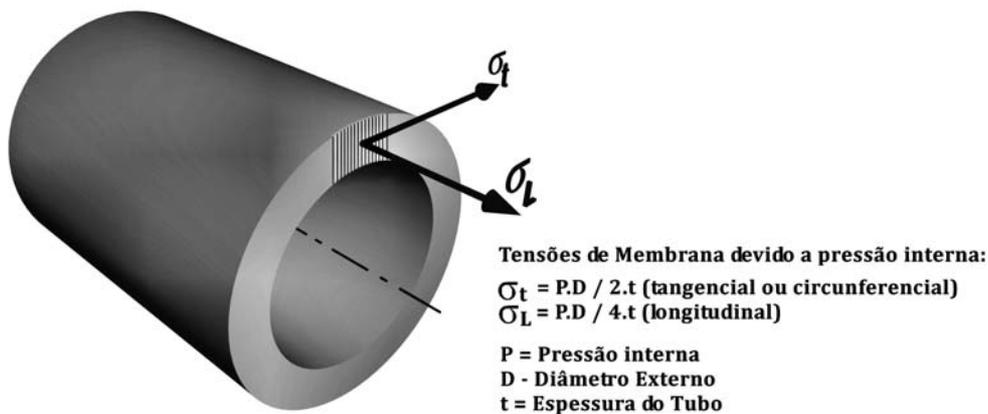


Figura 2.14 - Tensões de membrana decorrentes da pressão interna.

As tensões atuantes no material promovidas pela pressão interna podem ser calculadas utilizando as equações do item 10.5.2.5a do API-579/ASME FFS-1 (válido para tubos cilíndricos com relação $D/t > 6$) [27]:

$$\sigma_t = \frac{PD_m}{2t} \quad \text{tensão tangencial}$$

$$\sigma_L = \frac{\sigma_t}{2} \quad \text{tensão longitudinal}$$

Com o aumento de temperatura, há um decréscimo no limite de escoamento e no limite de resistência.

Em um surto de temperatura quando há rompimento de tubos, este geralmente acontece na direção longitudinal e na face voltada para a chama [1]. A tensão capaz de causar uma ruptura longitudinal é a tensão tangencial. Essa ruptura se dá devido uma drástica diminuição do limite de resistência que chega a ficar abaixo da tensão tangencial e assim causando a fratura [1].

2.6 - Relação entre tração a quente e fluência

A metodologia proposta por BUENO [28], que estabelece uma relação entre tração a quente e fluência, abrevia o tempo necessário para a caracterização do comportamento de materiais em regime de fluência mediante a aplicação combinada desses dois tipos de ensaios.

A analogia estabelecida entre tração a quente e fluência considera que, em um ensaio de tração, a temperatura e a taxa de deformação são arbitradas e mantidas constantes do que resulta o registro da variação de resistência mecânica oferecida pelo material ao longo do tempo de duração do ensaio. Para um ensaio de fluência a tensão inicial e a temperatura são arbitradas obtendo-se o registro da taxa de deformação ao longo do tempo.

Com as observações relacionando cada ensaio, foi proposto o seguinte critério de equivalência [28]:

- a) a taxa de deformação no ensaio de tração é equivalente à taxa mínima de fluência;
- b) o limite de resistência à tração (σ_{LRT}) é equivalente à tensão inicial utilizada no ensaio de fluência;
- c) o tempo necessário para atingir o limite de resistência à tração é equivalente ao tempo de ruptura do ensaio de fluência.

A Figura 2.15 ilustra esse critério [28].

PRINCIPIO DE EQUIVALÊNCIA DE BUENO

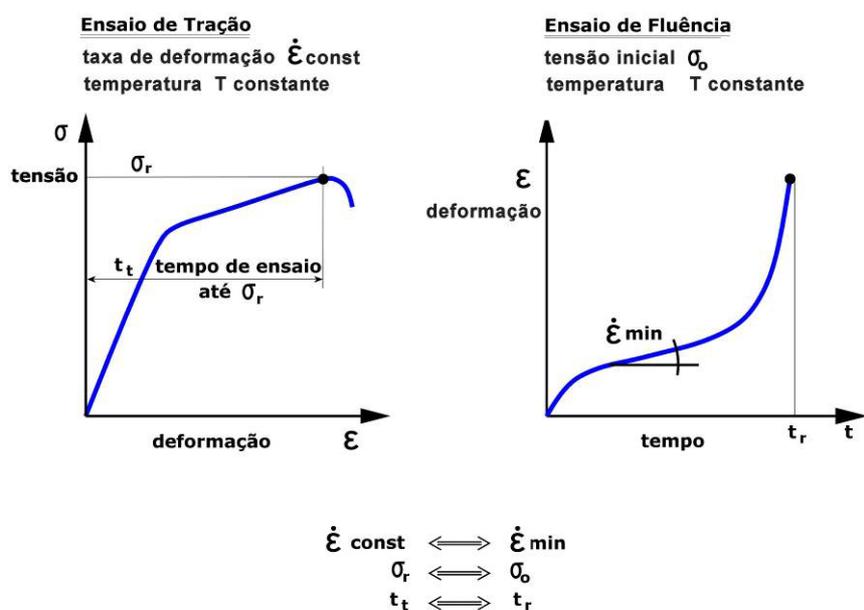


FIGURA 2.15 - Ilustração da metodologia proposta por BUENO [28] que estabelece uma relação entre tração a quente e fluência.

BUENO [28] sugere que os resultados de tração a quente e fluência são manifestações diferentes da mesma realidade física traduzida pelo comportamento mecânico do material, e que uma equivalência pode ser estabelecida fornecendo uma adequada correspondência entre estes dois tipos.

A validação dessa metodologia [28] em aços foi primeiramente empregada para analisar conjuntamente os dados de tração a quente e fluência na tese de doutorado de REIS SOBRINHO [29]. Neste trabalho o critério de equivalência entre tração a quente e fluência [28] foi aplicado no aço 2,25Cr - 1Mo. Posteriormente SANTOS [30] deu prosseguimento ao estudo no mesmo material e realizou um maior número de ensaios de fluência. SANTOS [30] também utilizou o critério [28] no aço inoxidável AISI 310.

Em 2008, MORETO [31] utilizou essa metodologia [28] em mais dois materiais que são, o aço inoxidável ferrítico A268/Tp446 e a liga tipo Kanthal - APM. Os resultados foram satisfatórios, pois nos dois materiais, se conseguiu unir muito bem os dados obtidos em tração a quente e em fluência nas relações de Monkman-Grant e Norton.

Nos quatro materiais ferrosos mencionados, e em uma série de outros aços como ferríticos, austeníticos e refratários testados até então, verificou-se uma tendência de equivalência entre os dados de tração a quente e fluência, o que torna a metodologia proposta por BUENO [28] uma importante ferramenta.

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - Características das amostras

3.1.1 - Tubos analisados

O forno em estudo produz gás de reação a partir de gás natural e vapor, na presença de catalisador. Este apresenta 9 harpas dispostas em paralelo, sendo cada uma constituída de 44 tubos reformadores e um riser, conforme Figura 3.1. As condições de operação do forno são resumidas na Tabela 3.1.

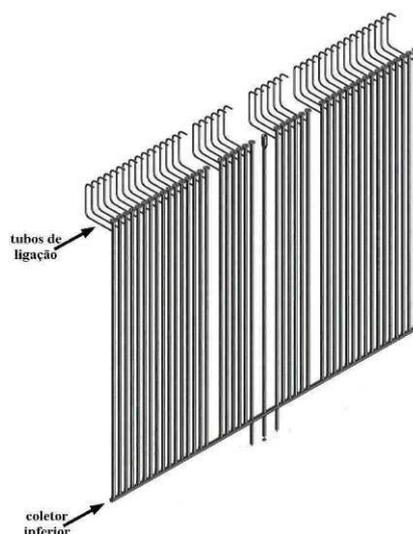


Figura 3.1 - Representação de uma harpa que compõe o forno de reforma

TABELA 3.1 - Condições de operação do forno reformador primário	
Características	Projeto
Temperatura da carga na entrada dos tubos catalisadores	510°C
Temperatura do produto no coletor inferior	800°C a 820°C
Temperatura máxima de operação dos tubos catalisadores	862°C
Temperatura máxima de projeto dos tubos catalisadores	890,6°C
Pressão da carga na entrada dos tubos catalisadores	34,3kgf/cm ² ou 3,33MPa
Pressão da carga na saída dos tubos catalisadores	30,7kgf/cm ² ou 2,94MPa

Cada harpa se apresenta rodeada por duas fileiras de maçaricos dispostos no teto conforme Figura 3.2.

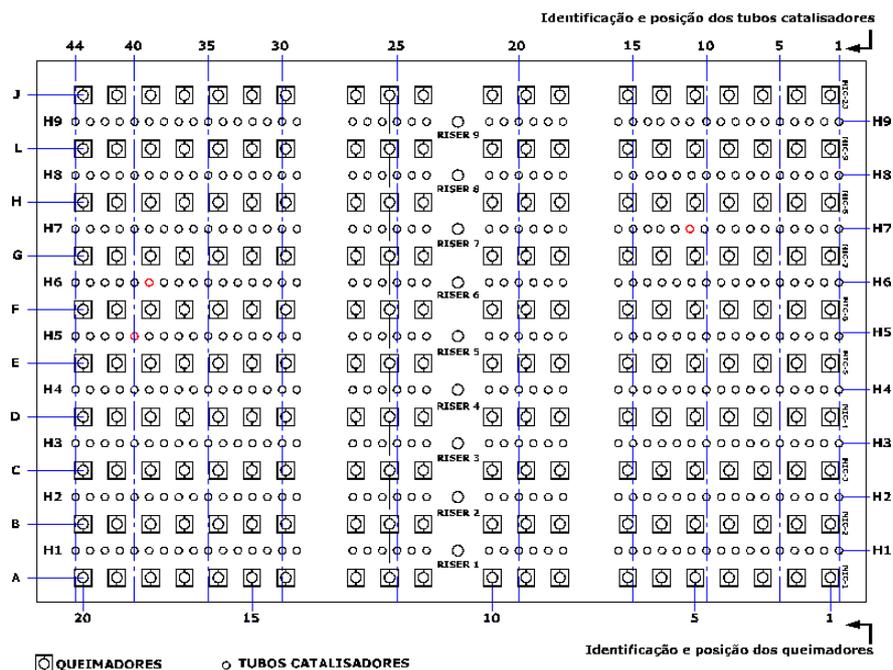


Figura 3.2 - Esquema que representa como os tubos de reforma e queimadores são distribuídos no interior do forno

A composição nominal dos tubos de reforma analisados é 25Cr; 35Ni; 0,4C; Nb. Os diâmetros nominais externo e interno são 112,7mm e 91,3mm, respectivamente, e a espessura nominal de parede é 10,7 mm.

Esse forno de reforma apresentou um surto de temperatura que ocorreu devido a um corte de carga destinada aos tubos catalisadores, chegando a 1/3 do valor mínimo de carga recomendado, e sem a diminuição da combustão. Esse surto de temperatura durou aproximadamente 12 minutos, rompendo 13 dos 396 tubos de reforma, Figura 3.3, até ocorrer o bloqueio do combustível.

Os tubos rompidos apresentaram trincas longitudinais de grande abertura e com alguma ramificação, além de em alguns casos ocorrer desprendimento de segmentos de parede, Figura 3.4. A parte central das trincas dista aproximadamente 2 metros do teto do forno. Até o momento do surto de temperatura, os tubos acumulavam 77.000h de serviço.

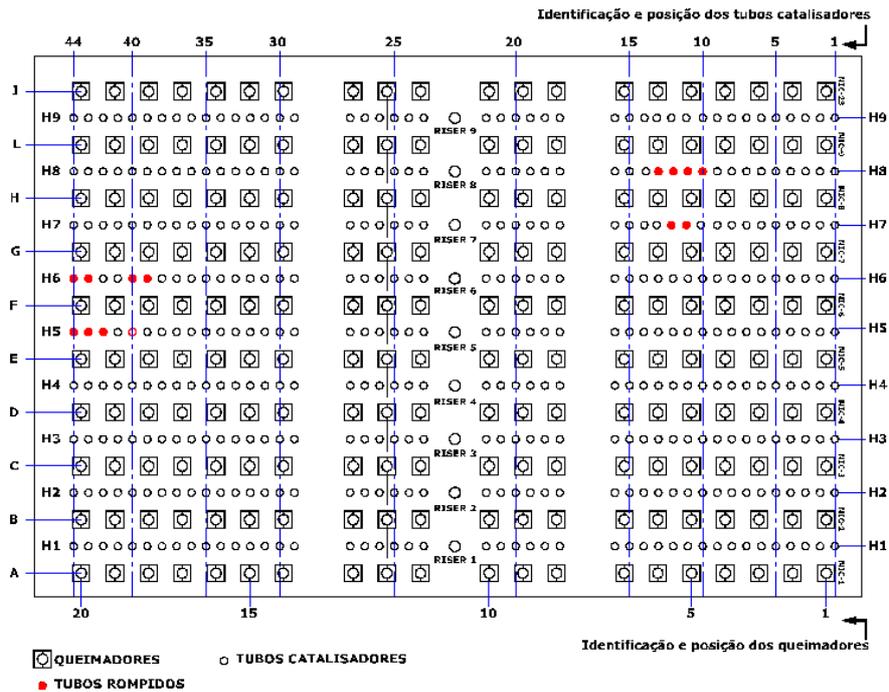


Figura 3.3 - Esquema que representa os tubos que romperam como resultado do surto de temperatura



Figura 3.4 - Aspecto de alguns dos tubos de reforma rompidos como resultado do surto de temperatura. A: tubos tal como se encontravam no interior do forno. B: Detalhes da fratura.

Em uma avaliação de integridade ocorrida 10 meses antes do surto de temperatura, um tubo de reforma que acumulava 70.000h de serviço foi removido e analisado em laboratório (tubo A). Sua localização no forno está presente na Figura 3.5. Os resultados dessa análise foram úteis para avaliar o estado dos tubos após o surto de temperatura.

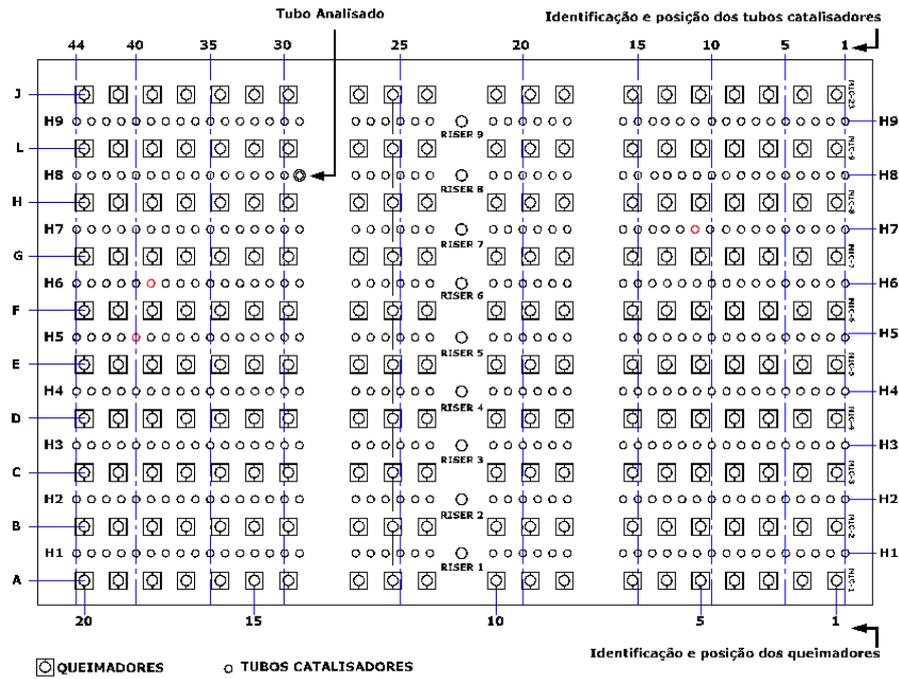


Figura 3.5 - Esquema que representa a localização do tubo retirado para análise com 70.000 horas de serviço, dez meses antes do surto ocorrido.

Para efeito de amostragem após o surto, foram utilizados dois tubos de reforma, sendo um não rompido, identificado como tubo B, e outro rompido, identificado como tubo C, ambos com 77.000h de serviço. A localização desses tubos é mostrada na Figura 3.6.

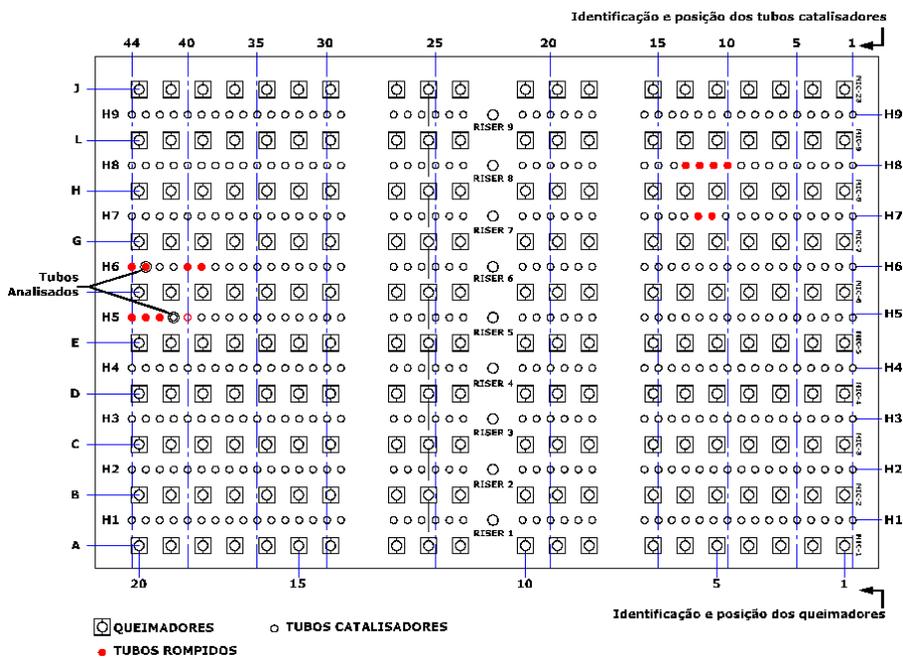


Figura 3.6 - Esquema que representa a localização dos tubos B e C retirados para análise após o surto de temperatura. Os tubos apresentavam 77.000 horas de serviço.

Em alguns tubos que não romperam no surto de temperatura, foram realizados ensaios por líquido penetrante (LP) e réplicas metalográficas.

Os tubos ensaiados por réplica metalográfica estão indicados na Figura 3.7. A elevação dos ensaios se deu 2 metros abaixo do teto do forno que foi estimada em sendo a de maior aquecimento em decorrência do surto de temperatura, e também onde ocorreu o alinhamento do centro das trincas dos tubos que romperam.

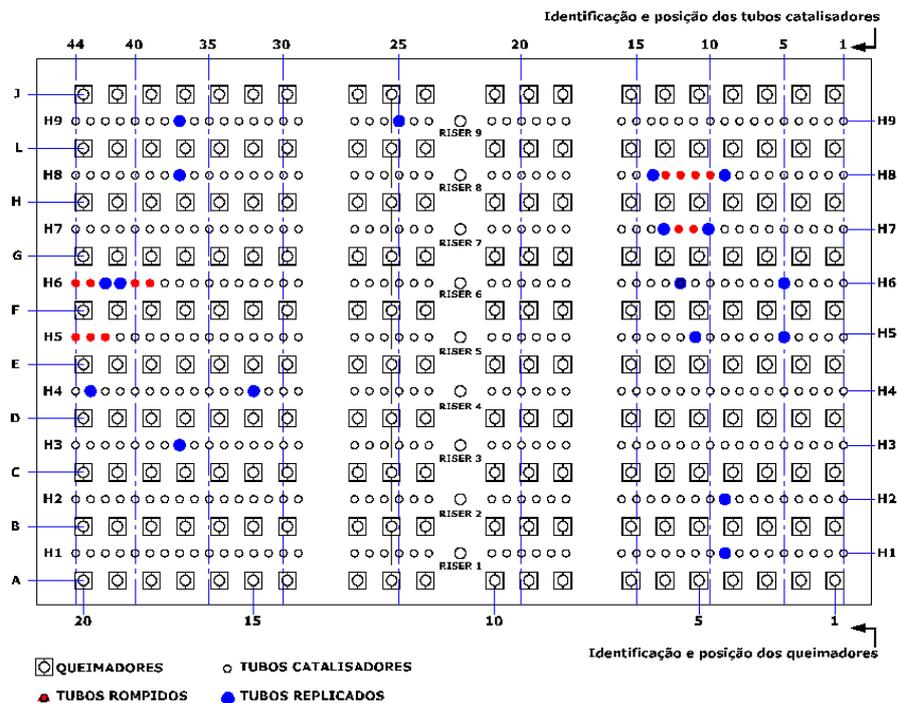


Figura 3.7 - Destacados em azul os tubos ensaiados por réplica metalográfica logo após a ocorrência do surto de temperatura.

3.1.2 - Retirada de amostras

Os segmentos do tubo A disponibilizados para análise laboratorial estão indicados na Figura 3.8. Os segmentos dos tubos B e C disponibilizados para análise laboratorial estão indicados na Figura 3.9.

A partir dos segmentos do tubo A foi retirada pelo menos uma amostra de cada segmento para observação metalográfica e construção da curva característica. Também foi retirada pelo menos uma amostra de cada segmento do tubo B para observação metalográfica. No tubo C, ensaios metalográficos somente foram feitos em amostras do segmento C3.

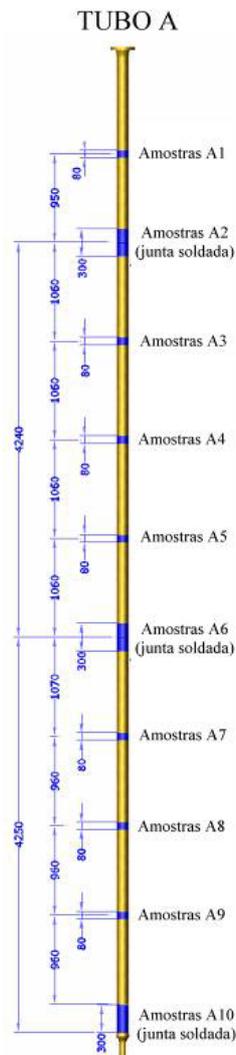


Figura 3.8 Segmentos retirados do tubo A desativado 10 meses antes do surto ocorrido e que foram disponibilizados para análise.

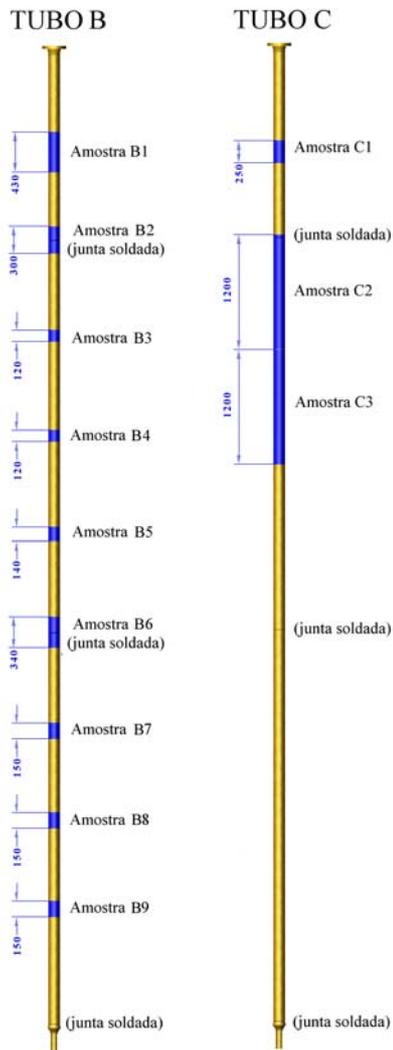


Figura 3.9 Segmentos de tubo removidos dos tubos B e C expostos ao surto de temperatura. (a) tubo B, não rompido (b) tubo C, rompido

Para ensaio de tração a quente e fluência, seis amostras foram utilizadas, três do tubo A, duas do tubo B e uma do tubo C. As amostras do tubo A foram A1B, A3B e A6B, do tubo B foram B3B e B4B, e do tubo C foi a amostra C3B. Os planos de corte estão presentes nas Figuras 3.10 a 3.12

Tubo A



Figura 3.10 - Plano de corte das amostras do tubo A

Tubo B



Figura 3.11 - Plano de corte das amostras do tubo B

Tubo C



Figura 3.12 - Plano de corte da amostra do tubo C

3.2 - Procedimentos

3.2.1 - Metalografia ótica

O preparo das amostras para observação no microscópio ótico e subsequente registro fotomicrográfico, consistiu em amostragem, extração, embutimento, lixamento, polimento e ataque químico.

A extração das amostras foi realizada através de corte a frio. Os cortes foram feitos de forma que a observação de interesse encontra-se na seção transversal de cada amostra.

As amostras foram embutidas a frio, utilizando resina.

As granulações das lixas utilizadas, obedecida à ordem, foram 100, 220, 320, 400, 500 e 600. A cada troca de granulação de lixa as amostras foram lavadas em água corrente e giradas 90° para que a próxima etapa de lixamento fosse aplicada.

Para o polimento utilizou-se pano adequado e alumina de granulação 1µm. As amostras foram giradas em torno do seu próprio eixo ou no sentido contrário ao de rotação da politriz durante todo o processo de polimento.

Depois de polidas, um ataque químico foi realizado, e para isto utilizou-se Água Régia (10ml de HNO₃, 20ml de HCl e 60ml de H₂O) saturada com Cl₂Cu. O ataque químico foi executado por imersão no reagente.

3.2.2 - Construção da curva característica

As 4 etapas que seguem são necessárias para a construção da curva característica aplicada aos tubos de reforma.

Etapa 1 - Coleta de anéis e de segmentos de tubo de reforma destinado à construção da sua curva característica

Esta etapa estabelece a localização, a marcação e o corte das amostras a serem extraídas de um tubo de reforma para a construção de sua curva característica.

A remoção do tubo de reforma do forno deve seguir, antes que seja repartido, de uma marcação longitudinal com tinta insolúvel ao longo da face do tubo que esteve direcionado para os queimadores, de forma a preservar a orientação de todos os segmentos resultantes de corte. É recomendável também, que seja marcada mais uma linha, diferente da anterior, com um arco que separa essas linhas entre 60 e 90 graus sobre a superfície do tubo. Os cortes devem ser realizados a frio com suas superfícies perpendiculares ao eixo do tubo.

Todos os segmentos resultantes de corte, inclusive as amostras não destinadas à análise metalográfica, devem ter marcadas a distância de seu bordo superior em relação ao seu weldolet. É recomendável que a marcação seja executada antes do corte. Esta marcação deve ser por meio indelével e legível. As distâncias devem ser indicadas em milímetros.

As amostras destinadas a caracterizar o estado do material ao longo do tubo devem ser constituídas por anéis com pelo menos 15mm de altura, exceto os anéis com juntas soldadas.

A amostra que contenha junta soldada, que também é destinada à análise laboratorial, deve ser constituída por segmento de tubo com 300mm de comprimento, com a junta soldada disposta em sua porção central.

Um exemplo de plano de retirada de amostra encontra-se resumido na Figura 3.12. Neste exemplo, um anel deve ser extraído da extremidade inferior do tubo de reforma, soldado ao weldolet, e identificado por anel 1. Os anéis de 2 a 10 devem ser retirados de metro em metro a partir da extremidade do tubo soldado ao weldolet.

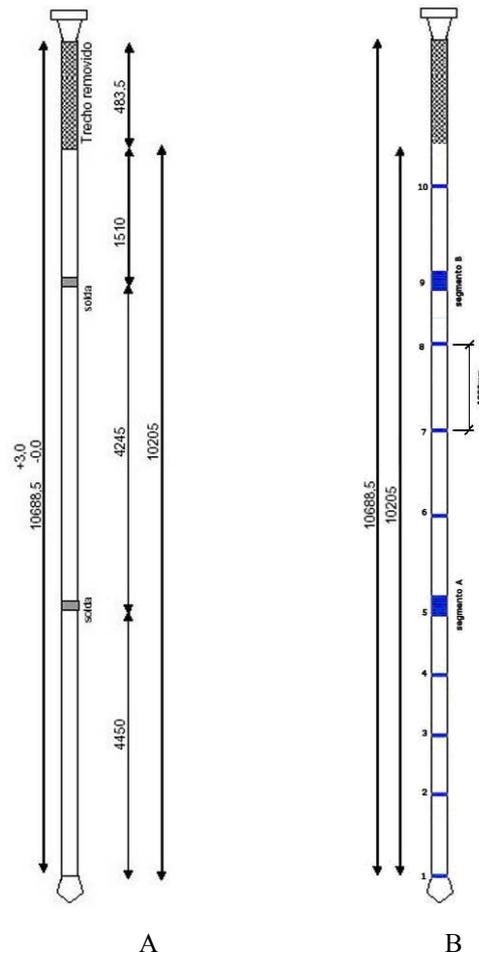


FIGURA 3.12 - Exemplo de plano de retirada de amostra. A: Dimensões do tubo. B: Plano de retirada de amostras. Dimensões em milímetros. Os Segmentos A e B com 300mm de comprimento, devem conter junta soldada em sua região central; os anéis devem ser espaçados em cerca de 1000mm ; os anéis 1 e 10 devem possuir 50mm de altura.

Etapa 2 - Avaliação do dano acumulado por fluência em tubos de reforma através de análise metalográfica

Esta etapa caracteriza, por análise metalográfica, o estado de dano acumulado por fluência e avalia qualitativamente a vida residual de tubos de reforma além de fornecer dados para a construção da curva característica.

Primeiramente amostras metalográficas devem ser retiradas de três anéis provenientes de posições vizinhas às seções transversais do tubo que distam $1/4 H$, $1/2 H$ e $3/4 H$, sendo H o comprimento do tubo exposto à radiação a contar da superfície interna do teto do forno. De cada um desses anéis devem ser retiradas pelo menos quatro amostras metalográficas a iguais intervalos sobre o perímetro, de tal forma que uma delas

corresponda à face do tubo exposto ao maior aquecimento. Caso as metalografias resultantes desses três anéis indiquem claramente uma distribuição uniforme dos danos ao longo do perímetro do anel ou uma localização preferencial de acumulação de dano em uma das faces do tubo, as amostras metalográficas dos demais anéis podem ser retiradas de apenas uma das faces. Caso contrário, a retirada de quatro amostras metalográficas deve ser estendida aos demais anéis.

As amostras provenientes de regiões sujeitas à possível aquecimento localizado devem ser retiradas e analisadas.

A quantificação dos níveis de dano acumulado por fluência deve ser feita através do critério indicado na Figura 2.7.

Etapa 3 - Avaliação da temperatura de parede do tubo de reforma através de análise metalográfica

Esta etapa estabelece um critério qualitativo para avaliação de temperatura de parede de tubo de reforma, baseado em metalografia ótica, com o objetivo de construção da curva característica.

O preparo da amostra metalográfica deve ser executado conforme item 3.2.1. As fotomicrografias devem ser executadas em 500 aumentos preferencialmente na região central da parede do tubo.

Por fim, as fotomicrografias devem ser comparadas com o critério apresentado na Figura 2.6.

Etapa 4 - traçado da curva característica de um tubo de reforma

Esta etapa se destina a documentar o nível de dano acumulado por fluência e o estado de envelhecimento em tubos de reforma através do traçado de suas curvas características.

A configuração básica para inserção dos dados é indicada na Figura 3.13, onde i) as linhas horizontais no campo destinado ao Estado de Envelhecimento devem coincidir

com as amostras metalográficas de segmentos analisados na etapa 3 e ii) as linhas horizontais no campo destinado ao Nível de Dano Acumulado por Fluência devem coincidir com as amostras metalográficas de segmento analisados na etapa 2.

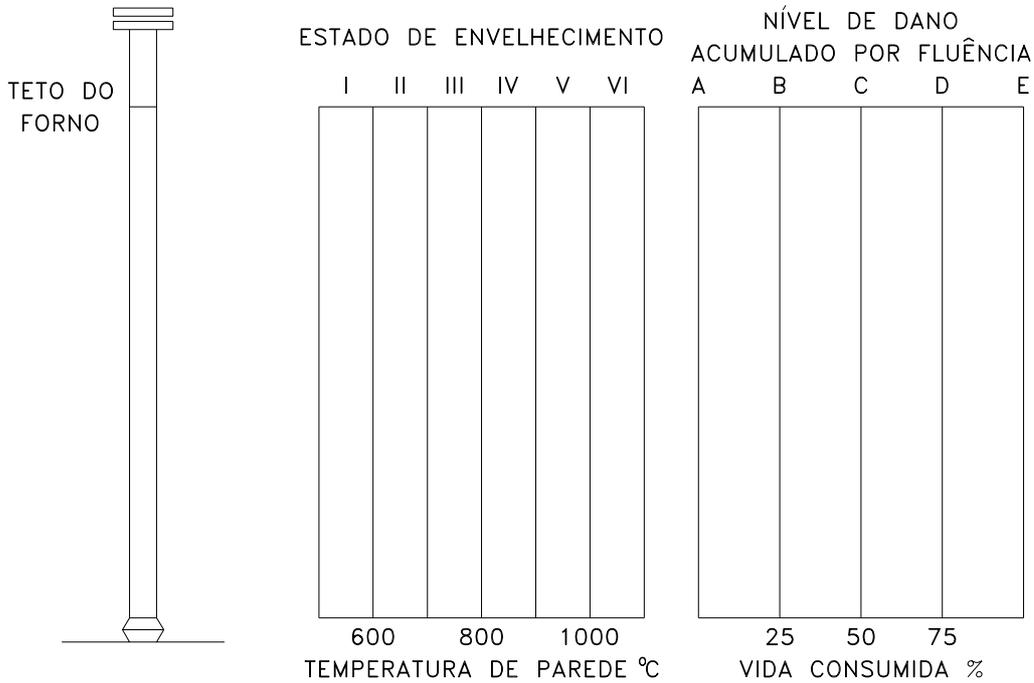


FIGURA 3.2.4 - Configuração básica para construção das curvas características de tubos de reforma.

Os dados para o traçado da curva característica devem ser obtidos através das etapas 2 e 3. Um exemplo de curva característica é mostrado na Figura 3.14.

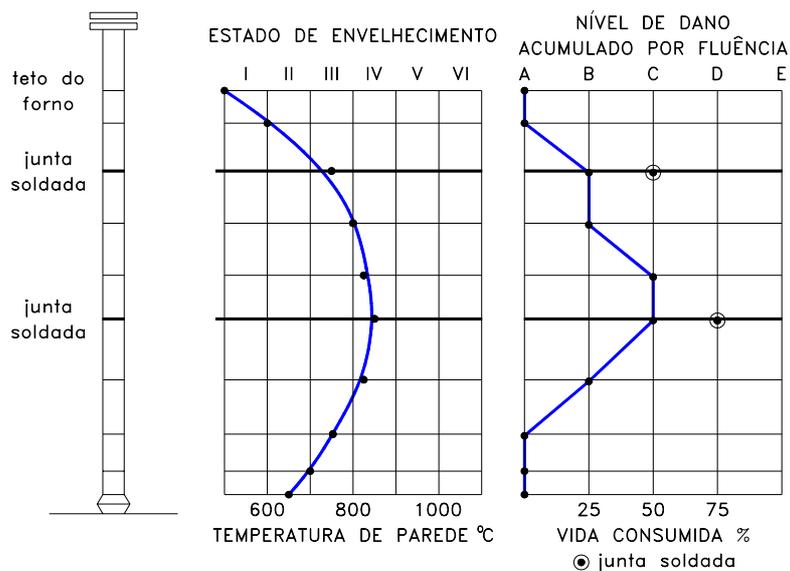


FIGURA 3.14 - Exemplo da construção de curvas características de um tubo de reforma.

3.2.2 - Ensaio de tração a quente e fluência

A fim de estudar o comportamento em fluência dos tubos referidos no item 3.1, foram realizados ensaios de tração a quente e ensaios de fluência nas amostras A1B, A3B, A6B, B3B, B4B e C3F, conforme item 3.1.2. Os dados obtidos foram utilizados para compor curvas de fluência correlacionando o comportamento de tração a quente com o de fluência conforme item 2.6.

Para tanto, as amostras foram usinadas, sendo cada uma gerando 8 corpos de prova, onde três seguiram para ensaio de tração a quente e três seguiram para ensaio de fluência, sendo as duas restantes utilizadas como sobressalentes. As dimensões nominais de cada corpo de prova são $L_0 = 25,0\text{mm}$ e $d_0 = 6,0\text{mm}$, apresentando cabeças com roscas M 10x1,5.



Figura 3.15 - Exemplo dos conjuntos de corpos de prova utilizados neste trabalho, para os ensaios de tração a quente e fluência.

Ensaio de tração a quente

Para o ensaio de tração a quente foram empregadas duas máquinas universais de ensaio da Time Gourps, modelos WDW-100 e WDW-20, capacidades de 100kN e 20kN respectivamente. Ensaios realizados com três velocidades de tração: 10, 0,25 e 0,01 mm/min, à temperatura de 950°C, para cada amostra. Forno operando com controlador de temperatura P.I.D microprocessado, tendo estabilidade de temperatura da ordem de $\pm 1^\circ\text{C}$. Foi realizado um total de 18 ensaios de tração a quente.

Ensaio de fluência

Para o ensaio de fluência foram empregadas máquinas de modelo STM / MF-1000. A modalidade dos testes foi de carga constante de acordo com a ASTM E-139. Foram utilizados extensômetros para geração de curvas de fluência. Foi realizado um total de 18 ensaios acelerados de fluência, sendo três para cada amostra, a 950°C, com níveis de tensão escolhidos entre 60, 50, 40 e 30 MPa.



Figura 3.16 - a) Vista de uma das máquinas utilizadas no ensaio de tração a quente (no caso a WDW-100); b) uma fileira com 10 máquinas de ensaio; c) vista parcial da parte lateral e posterior dos equipamentos organizados em 5 diferentes fileiras de 10 máquinas.

3.2.3 - Réplica Metalográfica

Logo após a ocorrência do surto, alguns tubos foram ensaiados por réplica metalográfica.

Para a execução das réplicas, as regiões analisadas foram desbastadas aproximadamente 1,5mm com disco abrasivo e discos de lixa até a granulação 220 e lixados manualmente até a lixa de granulação 600. O polimento foi efetuado pelo método mecânico utilizando pasta de diamante de 15 μ m e 1 μ m sendo o ataque micrográfico efetuado pelo método eletrolítico com reagente de ácido oxálico a 10%

4 - RESULTADOS

4.1 - Metalografia Ótica e Curva Característica

As metalografias dos tubos A, B e C estão presentes no apêndice A. Tais observações se deram nos anéis e seguimentos de tubos indicados nas Figuras 3.7 e 3.8.

As metalografias do tubo A foram utilizadas para construção da sua curva característica, Figura 4.1, de acordo com o procedimento 3.2.2.

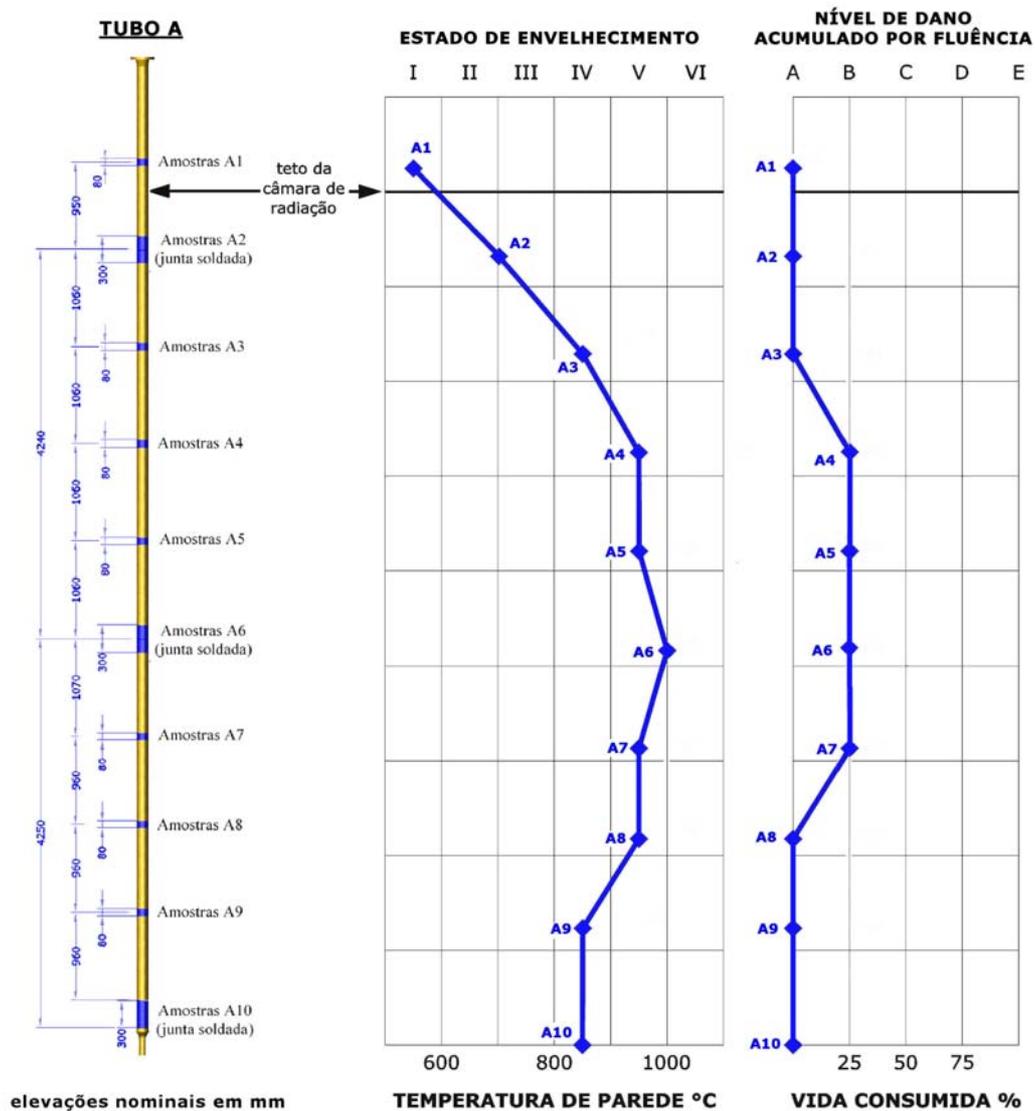


FIGURA 4.1 - Curva característica do tubo A.

4.2 - Resultados de líquido penetrante e réplicas metalográficas

Nos ensaios de LP não foram encontradas descontinuidades para registro.

Através das réplicas metalográficas, notou-se que os tubos apresentaram significativas mudanças microestruturais quando comparados com o tubo removido 10 meses antes do surto de temperatura, mas não foi caracterizada ocorrência de liquação de carboneto. Os resultados de réplicas metalográficas estão presentes no Apêndice B.

4.3 - Resultados dos ensaios de tração a quente e fluência

A Tabela 4.1 apresenta os dados obtidos no ensaio de tração a quente e a Tabela 4.2 os dados obtidos no ensaio de fluência. Os resultados individuais para cada ensaio estão presentes nos Apêndices C e D.

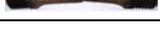
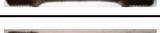
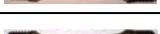
Amostra	CP	v [mm/min]	é [1/min]	σ_{LE} [MPa]	σ_{LR} [MPa]	E %	RA %	Pós Ensaio
A1B	A1B1	10,00	0,4	162,2	188,0	27,2	26,4	
	A1B2	0,25	0,01	97,9	111,7	29,4	42,9	
	A1B3	0,01	0,0004	74,4	82,3	21,4	36,7	
A3B	A3B1	10,00	0,4	132,2	188,4	39,1	30,6	
	A3B2	0,25	0,01	79,0	99,6	59,4	49,0	
	A3B3	0,01	0,0004	56,6	67,2	43,2	43,5	
A6B	A6B1	10,00	0,4	135,4	174,6	38,1	37,0	
	A6B2	0,25	0,01	74,8	91,9	61,0	45,6	
	A6B3	0,01	0,0001	50,3	55,7	55,7	47,3	
B3B	B3B1	10,00	0,4	133,7	167,9	30,0	39,4	
	B3B2	0,25	0,01	78,1	90,5	39,5	53,8	
	B3B3	0,01	0,0004	48,1	53,8	39,8	64,6	
B4B	B4B1	10,00	0,4	156,8	185,8	31,0	32,6	
	B4B2	0,25	0,01	89,4	104,7	28,7	50,1	
	B4B3	0,01	0,0004	51,5	56,4	31,9	63,6	
C3F	C3F1	10,00	0,4	138,7	164,3	38,4	51,1	
	C3F2	0,25	0,01	83,4	100,1	37,5	44,9	
	C3F3	0,01	0,0001	51,3	55,9	32,1	60,3	

Tabela 4.2 - Dados obtidos no ensaio de Fluência (950°C)							
Amostra	CP	σ_n [MPa]	t_r [h]	$t_r\%$ [1/h]	ϵ %	RA %	Pós Ensaio
A1B	A1B1	60	61,88	0,09080	19,7	18,9	
	A1B2	50	195,24	0,02380	16,2	23,0	
	A1B3	40	824,53	0,01160	18,5	24,7	
A3B	A3B1	60	13,51	1,32910	49,1	50,9	
	A3B2	40	240,30	0,02460	17,1	16,6	
	A3B3	30	1384,31	0,00880	19,2	17,6	
A6B	A6B1	50	17,21	1,69230	62,8	56,8	
	A6B2	40	83,14	0,27220	42,4	42,2	
	A6B3	30	534,80	0,02430	26,0	21,6	
B3B	B3B1	50	10,82	1,54260	41,3	51,4	
	B3B2	40	94,37	0,15890	43,8	41,1	
	B3B3	30	1035,77	0,00896	25,1	47,3	
B4B	B4B1	50	11,48	1,08420	31,4	66,6	
	B4B2	40	128,46	0,09153	28,1	65,3	
	B4B3	30	724,20	0,01210	28,8	64,2	
C3F	C3F1	50	30,16	0,24220	29,9	45,8	
	C3F2	40	104,14	0,05200	19,5	46,0	
	C3F3	30	842,03	0,01078	16,7	9,9	

Com os resultados dos ensaios de tração a quente e fluência foram construídos os gráficos indicados nas Figuras 4.2 e 4.3 e, utilizando o método proposto por BUENO [28], os diagramas de fluência presentes nas Figuras 4.4 a 4.10.

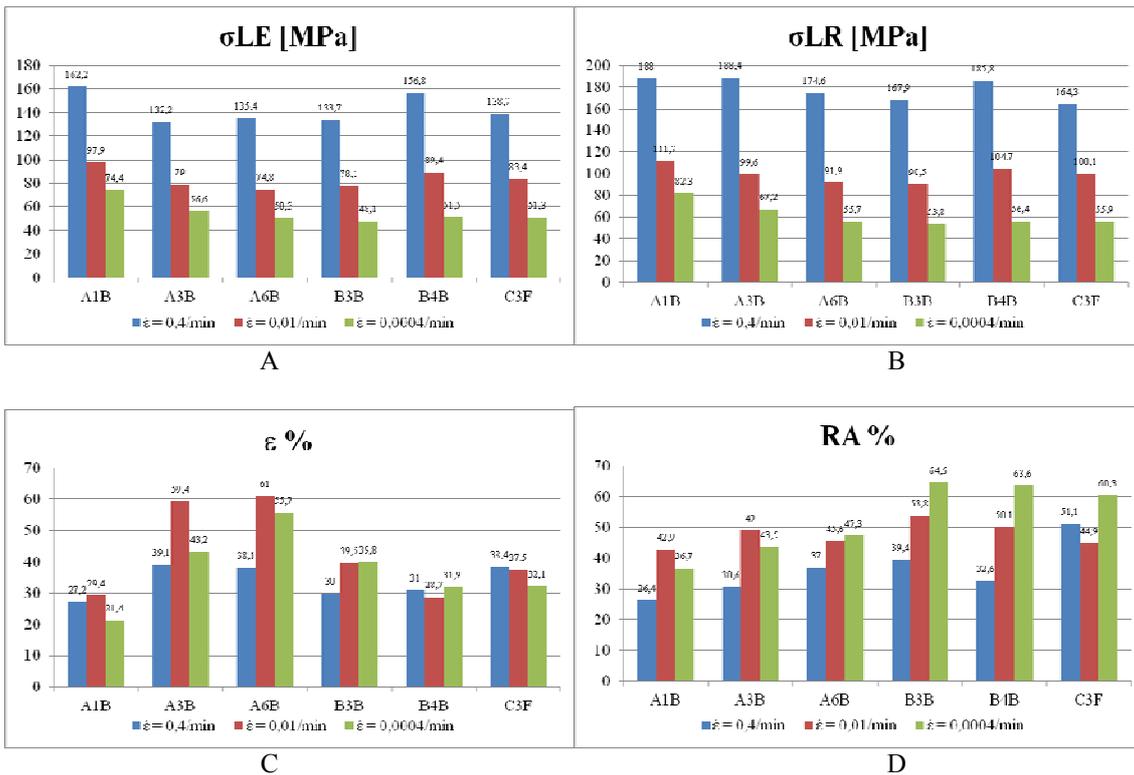


Figura 4.2 - Resultados do ensaio de Tração a quente. A: Limite de escoamento. B: Limite de ruptura. C: Alongamento. D: Redução de área.

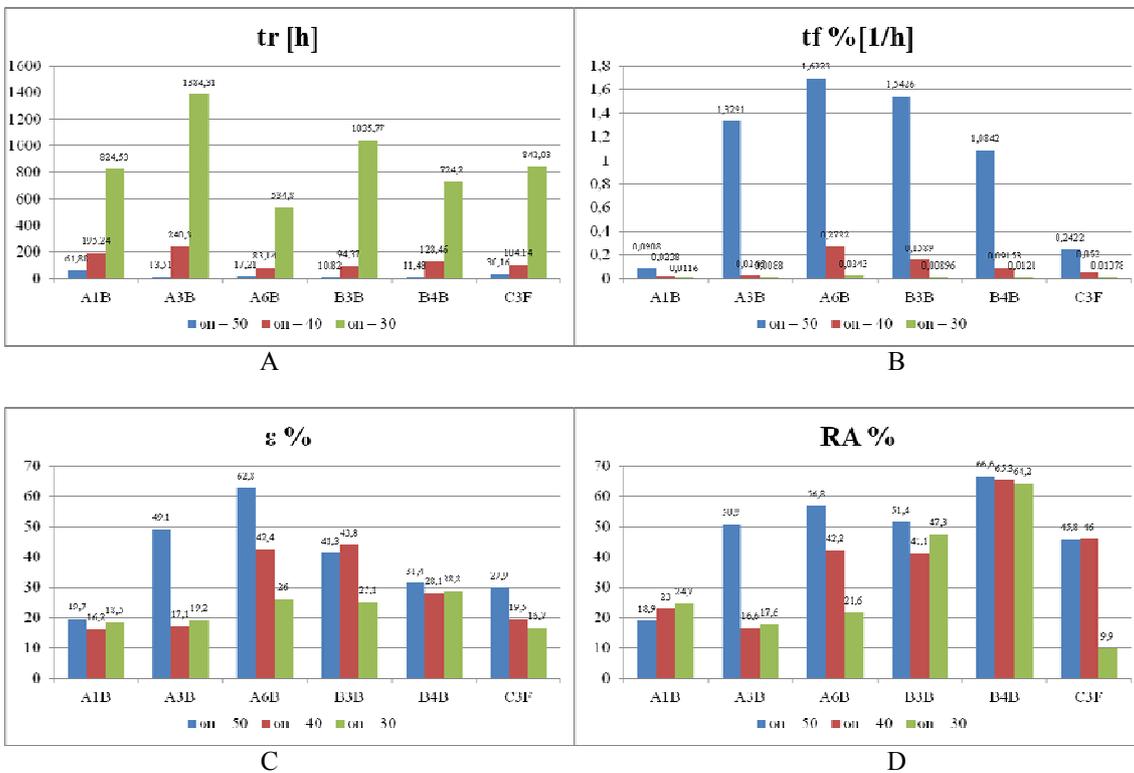


Figura 4.3 - Resultados do ensaio de Fluência. A: Tempo de ruptura. B: Taxa mínima de fluência. C: Alongamento. D: Redução de área.

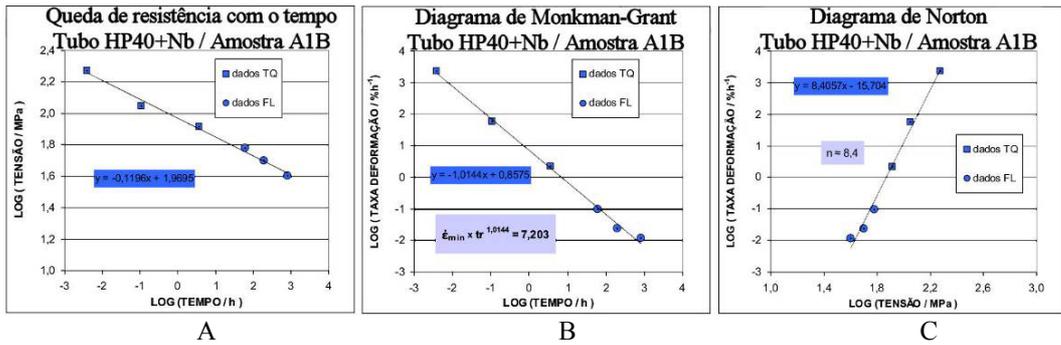


Figura 4.4 - Diagramas de fluência, aplicado o método BUENO [28] descrito no item 2.6, para a amostra A1B, A: Queda de resistência com o tempo. B: Diagrama de Monkman-Grant. C: Diagrama de Norton.

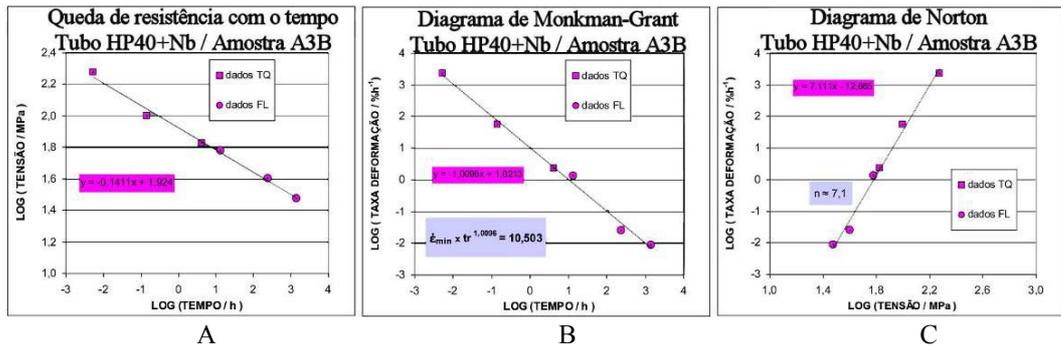


Figura 4.5 - Diagramas de fluência, aplicado o método BUENO [28] descrito no item 2.6, para a amostra A3B, A: Queda de resistência com o tempo. B: Diagrama de Monkman-Grant. C: Diagrama de Norton.

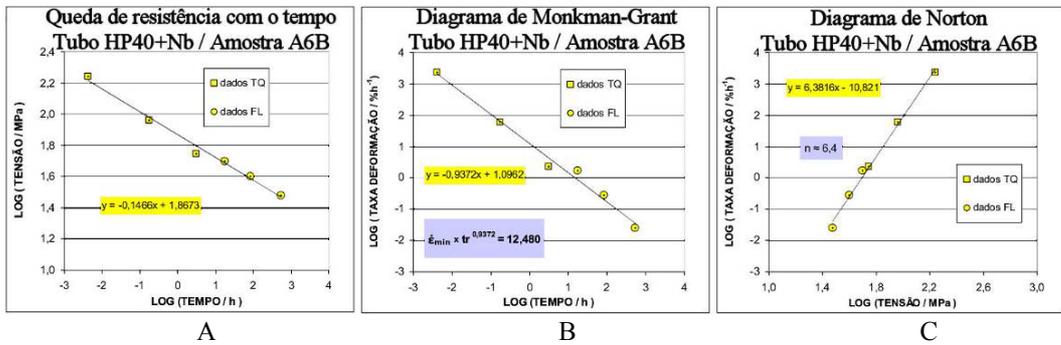


Figura 4.6 - Diagramas de fluência, aplicado o método BUENO [28] descrito no item 2.6, para a amostra A6B, A: Queda de resistência com o tempo. B: Diagrama de Monkman-Grant. C: Diagrama de Norton.

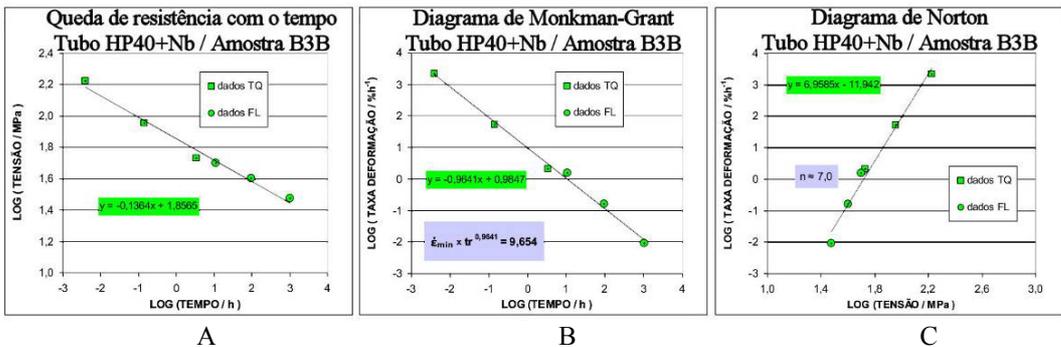


Figura 4.7 - Diagramas de fluência, aplicado o método BUENO [28] descrito no item 2.6, para a amostra B3B, A: Queda de resistência com o tempo. B: Diagrama de Monkman-Grant. C: Diagrama de Norton.

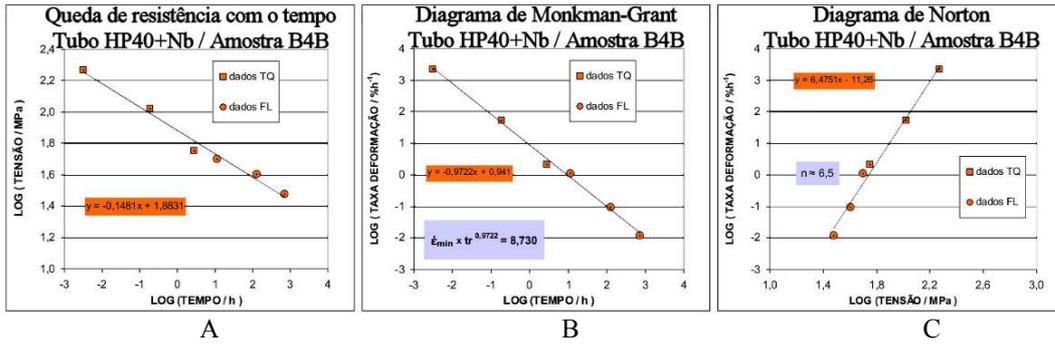


Figura 4.8 - Diagramas de fluência, aplicado o método BUENO [28] descrito no item 2.6, para a amostra B4B. A: Queda de resistência com o tempo. B: Diagrama de Monkman-Grant. C: Diagrama de Norton.

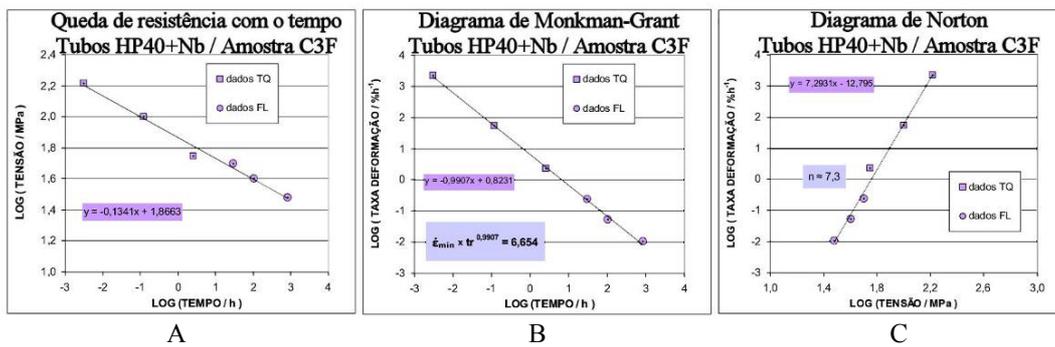


Figura 4.9 - Diagramas de fluência, aplicado o método BUENO [28] descrito no item 2.6, para a amostra C3F. A: Queda de resistência com o tempo. B: Diagrama de Monkman-Grant. C: Diagrama de Norton.

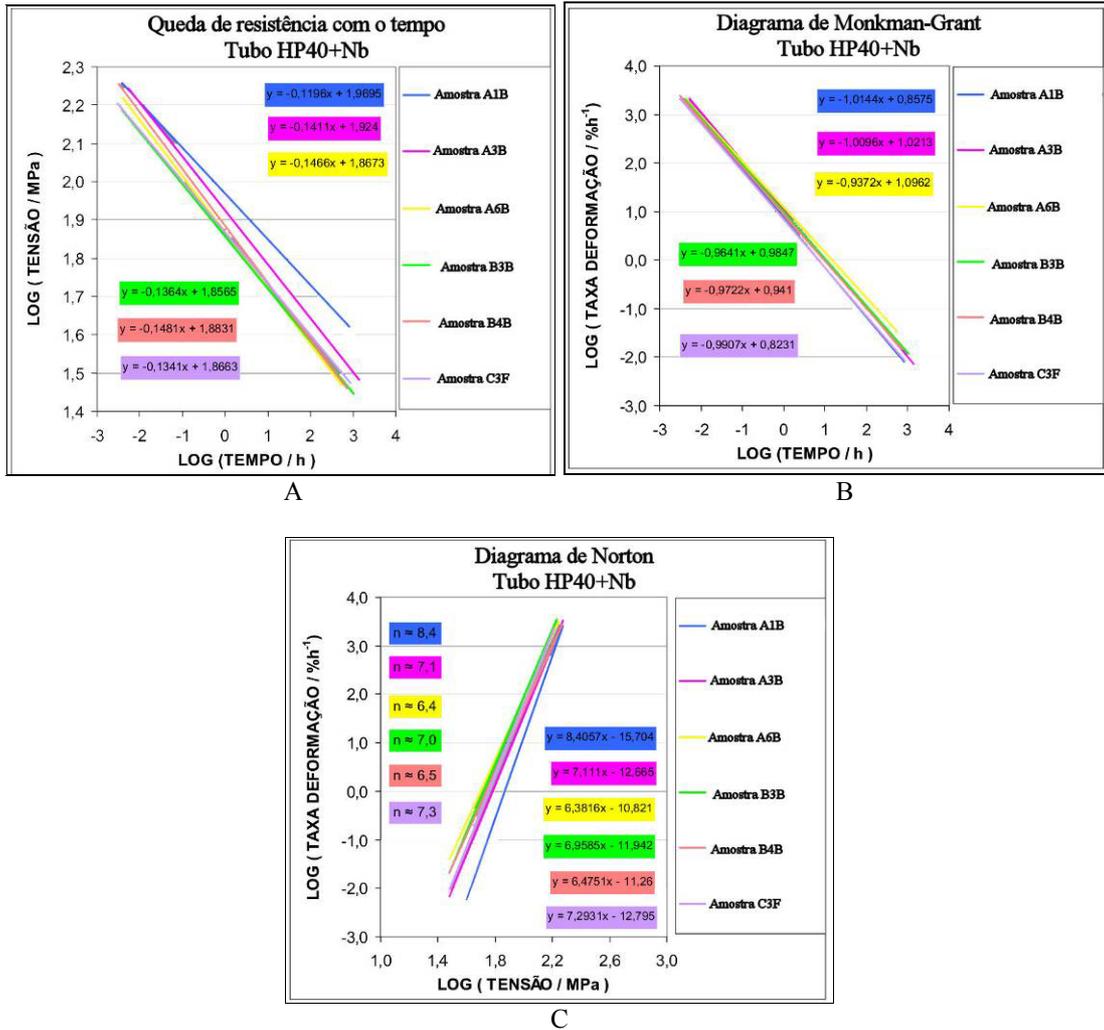


Figura 4.10 - Resumo dos diagramas das Figuras 4.4 a 4.9. A: Diagramas queda de resistência com o tempo para as 6 amostras. B: Diagramas de Monkman-Grant para as 6 amostras. C: Diagramas de Norton para as 6 amostras.

5 - DISCUSSÃO

5.1 - Observação metalográfica

Através das observações metalográficas, as amostras do tubo A foram classificadas conforme o seu Estado de Envelhecimento e Nível de Dano por Fluência para construção da sua curva característica, que será discutida no item 5.2.

Nas regiões tipicamente mais aquecidas, os tubos B e C apresentam microestruturas diferentes do tubo A, com uma aparência de envelhecimento mais intenso.

Nas observações metalográficas realizadas nas amostras dos tubos B e C, somente foram encontradas trincas exatamente ao lado da grande fratura do tubo C, ou seja, não foram identificadas trincas ou microtrincas no tubo B, e nem longe da fratura do tubo C.

No tubo C foram observadas cinco amostras, duas ao lado da fratura, C3A e C3B, e três em diferentes distâncias da base da trinca, C3C, C3D e C3E com 100, 200 e 300mm respectivamente. Somente na amostra C3B, retirada exatamente ao lado da fratura, foi encontrado microtrinca. As metalografias do tubo C estão presente nas Figuras A.20 a A.24 do Apêndice A.

Em nenhuma amostra observada por microscópio ótico foi encontrada evidência de liquação de carbonetos, assunto discutido no item 5.6.

5.2 - Curva característica

A curva característica do tubo A, Figura 4.1, que envelheceu em condições usuais de serviço, mostra que ele apresentou um sobreaquecimento em relação à temperatura máxima de projeto dos tubos catalisadores que corresponde 890,6°C, Tabela 3.1. Tubos de reforma podem ser submetidos a sobreaquecimento decorrente de escolha operacional para aumento de produção, sendo essa considerada uma condição usual de serviço.

Na curva característica do tubo A se percebe que a parte central do tubo, na elevação do anel A6, foi a que ficou exposta a maior temperatura de serviço, estimada em aproximadamente 1000°C. Na porção central do tubo também ocorre um maior dano por fluência, que se caracteriza pela presença e disposição dos vazios. Esse dano encontrado pode ser classificado em no máximo Nível B de dano por fluência, que correspondente a 25% da vida consumida, conforme critério de construção de curva característica do item 3.2.2.

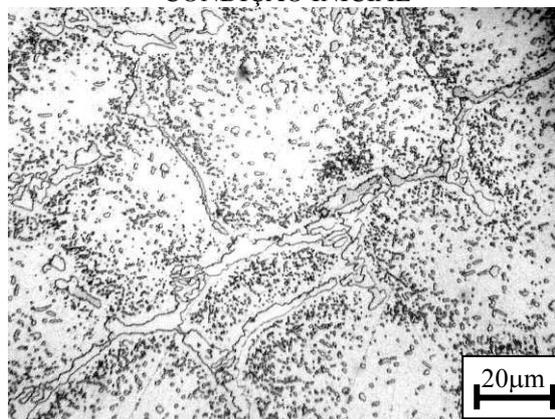
5.3 - Ensaio de réplica metalográfica

O anel A3 do tubo A compartilhava a mesma elevação de onde se extraíram as réplicas metalográficas. Com isso, pode-se deduzir que na elevação de 2 metros abaixo do teto do forno, o ponto de partida para a evolução das microestruturas apresentadas nos resultados de réplica metalográfica foi a microestrutura da amostra A3A, Figura A.3 do Apêndice A.

Em um surto de temperatura, os tubos do forno de reforma podem apresentar diferentes comportamentos, isso devido principalmente à distribuição do gás de reação entre os tubos do forno, que é necessário para sua refrigeração. Na região onde os tubos apresentam maior aquecimento, seus tubos tendem a romper primeiro.

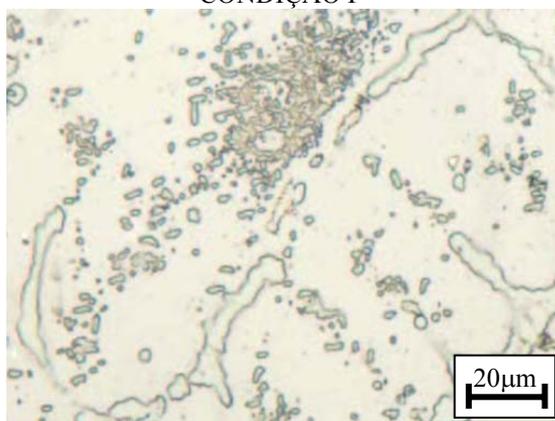
Nos resultados dos ensaios de réplicas metalográficas, notam-se diferentes intensidades de envelhecimento devido ao surto de temperatura. Uma classificação do envelhecimento causado pelo surto de temperatura é proposta na Figura 5.1, onde têm-se 2 condições que são: envelhecimento moderado e envelhecimento intenso.

ENVELHECIMENTO EM SERVIÇO
CONDIÇÃO INICIAL



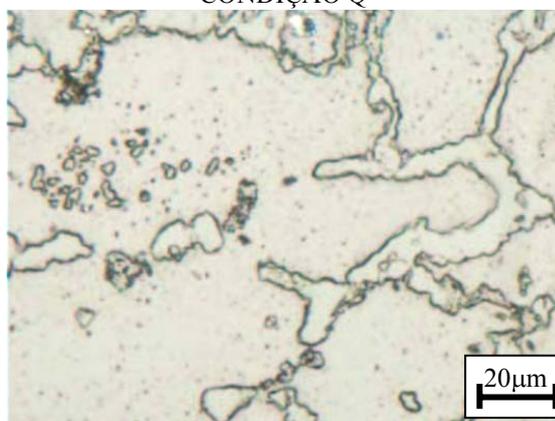
A

ENVELHECIMENTO MODERADO
CONDIÇÃO P



B

ENVELHECIMENTO INTENSO
CONDIÇÃO Q



C

FIGURA 5.1 - Critério para a classificação da intensidade das transformações de microestrutura resultantes do envelhecimento súbito dos tubos de reforma que não romperam em decorrência do surto de temperatura. A: Condição inicial atribuída aos tubos antes da ocorrência do surto de temperatura. B: Envelhecimento moderado devido ao surto de temperatura, condição P. C: Envelhecimento intenso devido ao surto de temperatura, condição Q.

Tomando como ponto de partida a microestrutura da amostra A3A, a condição P de envelhecimento devido ao surto de temperatura apresenta uma diminuição na quantidade de precipitados secundários presentes na matriz. A faixa desnuda ao longo dos limites dendríticos aumenta devido a uma intensa difusão de carbono para os carbonetos primários, em detrimento dos carbonetos secundários. A pequena quantidade de precipitados em algumas regiões da microestrutura é provavelmente atribuída a dissolução dos precipitados devido à breve exposição à temperatura do surto. Na condição Q de envelhecimento devido ao surto de temperatura, a quantidade de precipitado secundário é ainda menor que na condição P, e também ocorre um

espessamento dos contornos de grão e aparecimento de precipitados finamente dispersos, de baixíssima resolução.

Dos resultados das réplicas metalográficas, nota-se que as microestruturas dos tubos adjacentes aos tubos rompidos, Figuras B.1E, B.2C, B.2D, B.2E, B.2F, B.3A, B.3B e B.3C apresentam-se na condição Q de envelhecimento devido ao surto de temperatura, Figura 5.1C. Para as outras regiões, as condições se distribuem entre P ou no meio termo entre P e Q.

Utilizando-se da classificação de envelhecimento em condição de surto, juntamente com resultados de réplicas metalográficas, é possível descobrir a intensidade do referido surto, sendo a condição Q de maior intensidade. Além disso, também é possível estimar quais regiões do forno de reforma os tubos foram expostos a maiores aquecimentos, independente se em dada região ocorreu fratura de algum dos tubos.

5.4 - Ensaios de tração a quente e fluência

Das seis amostras ensaiadas a quente, três foram retiradas do tubo A, sendo estas A1, A3 e A6. A amostra A1, que no forno era posicionada acima da câmara de radiação, apresenta Estado de Envelhecimento I, aparentando o estado novo da liga. Essa amostra servirá de parâmetro para as demais. A amostra A3 posicionada na elevação dos centros das trincas apresenta um estado intermediário de envelhecimento (IV) e a amostra A6 aparenta o estado mais envelhecido do tubo A (entre V e VI).

Do tubo B seguiram para os ensaios a quente as amostras B3 e B4. A elevação de onde a amostra B3 foi removida é a mesma das fraturas ocorridas nos 13 tubos rompidos em decorrência do surto de temperatura. A amostra B4 apresentava elevação um pouco abaixo das bases das trincas dos tubos rompidos.

Do tubo C, foi encaminhado para os ensaios a quente a amostra C3B, localizada a 300mm abaixo da base da sua trinca.

Em cada amostra foram realizados três ensaios de tração a quente com velocidades diferentes, e três ensaios de fluência com cargas diferentes, todos eles a 950°C. As três velocidades utilizadas no ensaio de tração a quente foram 10, 0,25 e 0,01 mm/min, que correspondem às taxas de 0,4, 0,01 e 0,0004 min⁻¹, respectivamente. As três cargas utilizadas no ensaio de fluência dependeram das amostras ensaiadas. Para as amostras A6B, B3B, B4B e C3F foram utilizadas as cargas 30, 40 e 50MPa, para a amostra A3B foram utilizadas as cargas 30, 40 e 60Mpa e para a amostra A1B utilizadas as cargas 40, 50 e 60Mpa. Os resultados dos ensaios de tração a quente e fluência estão presentes nas tabelas 4.1 e 4.2 e nas Figuras 4.2 e 4.3 do item 4.2 e no Apêndice C.

O resultado do ensaio de tração a quente mostra que o limite de escoamento nas respectivas taxas de ensaio não variou substancialmente entre os tubos que sofreram o surto de temperatura e o tubo removido antes do surto. Também não variou significativamente a ductilidade dos tubos rompidos, pois os resultados de deformação dos tubos rompidos estão entre a deformação da amostra no estado novo e no estado mais envelhecido do tubo A. As variações dos limites de escoamentos e deformações a 950°C para diferentes taxas estão presentes na Figura 4.2.

O resultado do ensaio de fluência mostra que a amostra A6B apresentou o menor tempo de ruptura para as duas menores cargas. Essa amostra do tubo A, que foi removido antes do surto de temperatura, representa a parte mais envelhecida desse tubo. Se comparar o tempo de ruptura da amostra A6B com o da amostra B3B e o da amostra B4B, nota-se que o tempo da amostra A6B é 50 e 25% menor, respectivamente. Se comparado com o tempo de ruptura da amostra C3F do tubo C, é 35% menor. Isso indica que o surto de temperatura não diminuiu a resistência à fluência dos tubos. A variação do tempo de ruptura a 950°C para diferentes cargas esta presente na Figura 4.3A.

Com os ensaios de tração a quente e de fluência, e utilizando o método proposto por BUENO [28], foram traçados diagramas para avaliar o comportamento de fluência das amostras. A aplicação desses diagramas será discutida no item 5.5.

5.5 - Diagramas de fluência

Em revisão feita em distintas bases bibliográficas, não se encontrou referência específica sobre os efeitos de um surto de temperatura na resistência à fluência e na vida residual dos tubos de reforma sobreviventes.

Utilizando os resultados de tração a quente e de fluência, e o método proposto por BUENO [28], foi possível fazer uma avaliação relativa do comportamento dos tubos que sofreram o surto de temperatura, tomando como parâmetros os resultados dos ensaios do tubo removido antes da ocorrência desse surto.

A metodologia proposta por BUENO [28], que visa avaliar o comportamento de materiais em fluência através de tração a quente, estabelece uma equivalência entre tração a quente e fluência da seguinte forma:

- a) a taxa de deformação no ensaio de tração é equivalente à taxa mínima de fluência;
- b) o limite de resistência à tração (σ_{LRT}) é equivalente à tensão utilizada no ensaio de fluência;
- c) o tempo necessário para atingir o limite de resistência à tração é equivalente ao tempo de ruptura do ensaio de fluência.

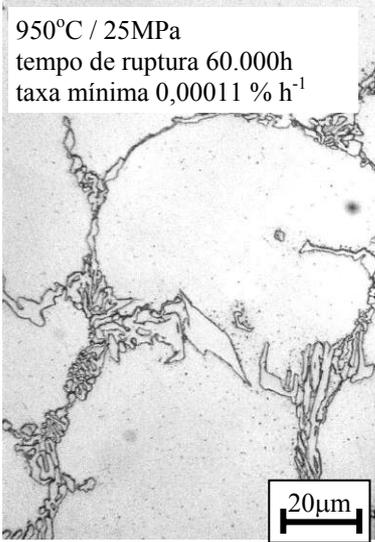
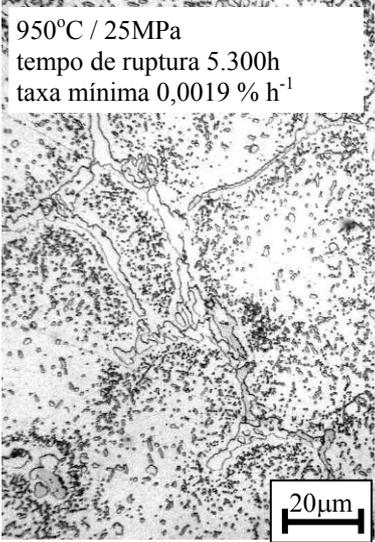
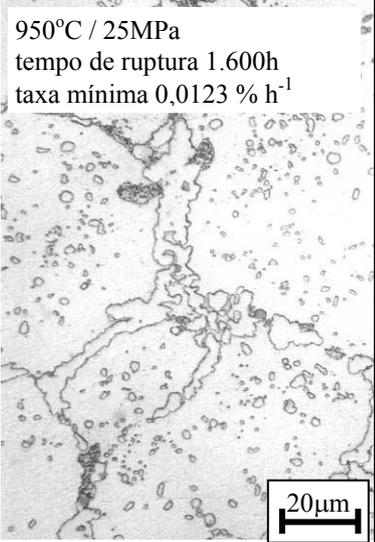
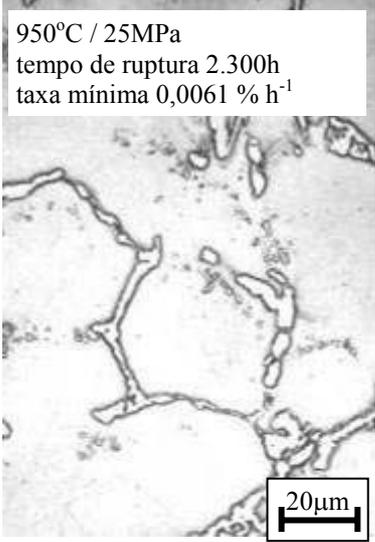
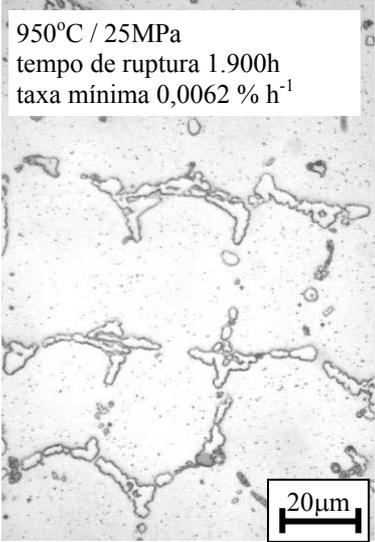
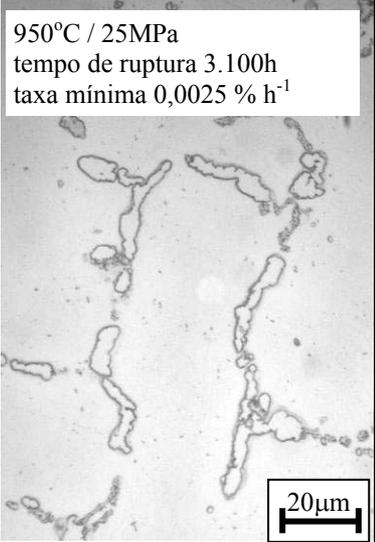
O método BUENO [28] propõe a construção de diagramas de fluência utilizando essas equivalências. Foram construídos os diagramas tensão *versus* tempo, Norton e Monkman-Grant.

Não será aqui discutido o método BUENO [28] de relação entre tração a quente e fluência. Os diagramas servirão principalmente para comparar o comportamento das amostras pertencentes aos tubos A, B e C, Figuras 4.4 a 4.10.

Para comparar as amostras, a tensão arbitrada de 25MPa foi utilizada nos diagramas de tensão *versus* tempo e de Norton. A Tabela 5.1 apresenta os resultados dessa aplicação. A Tabela 5.2 apresenta os resultados para as respectivas microestruturas das amostras.

TABELA 5.1 - Resultados dos ensaios mecânicos a 950°C ^(a) e utilizando a tensão de 25MPa.	
Amostra	Índices Característicos da Resistência à Fluência
A1	Relação entre tensão e tempo de ruptura: $\log(\text{tensão}) = -0,1196 \cdot \log(\text{tempo de ruptura}) + 1,970$ Para (tensão) = 25MPa tem-se (tempo de ruptura) = 60.000h
	Relação de Norton: $\log(\text{taxa mínima de fluência}) = 8,406 \cdot \log(\text{tensão}) - 15,704$ Para (tensão) = 25MPa tem-se (taxa mínima de fluência) = 0,00011 %h⁻¹
A3	Relação entre tensão e tempo de ruptura: $\log(\text{tensão}) = -0,1411 \cdot \log(\text{tempo de ruptura}) + 1,924$ Para (tensão) = 25MPa tem-se (tempo de ruptura) = 5.300h
	Relação de Norton: $\log(\text{taxa mínima de fluência}) = 7,111 \cdot \log(\text{tensão}) - 12,665$ Para (tensão) = 25MPa tem-se (taxa mínima de fluência) = 0,0019 %h⁻¹
A6	Relação entre tensão e tempo de ruptura: $\log(\text{tensão}) = -0,1466 \cdot \log(\text{tempo de ruptura}) + 1,8673$ Para (tensão) = 25MPa tem-se (tempo de ruptura) = 1.600h
	Relação de Norton: $\log(\text{taxa mínima de fluência}) = 6,381 \cdot \log(\text{tensão}) - 10,821$ Para (tensão) = 25MPa tem-se (taxa mínima de fluência) = 0,0123 %h⁻¹
B3	Relação entre tensão e tempo de ruptura: $\log(\text{tensão}) = -0,1364 \cdot \log(\text{tempo de ruptura}) + 1,8565$ Para (tensão) = 25MPa tem-se (tempo de ruptura) = 2.300h
	Relação de Norton: $\log(\text{taxa mínima de fluência}) = 6,9585 \cdot \log(\text{tensão}) - 11,942$ Para (tensão) = 25MPa tem-se (taxa mínima de fluência) = 0,0061 %h⁻¹
B4	Relação entre tensão e tempo de ruptura: $\log(\text{tensão}) = -0,1481 \cdot \log(\text{tempo de ruptura}) + 1,8831$ Para (tensão) = 25MPa tem-se (tempo de ruptura) = 1.900h
	Relação de Norton: $\log(\text{taxa mínima de fluência}) = 6,4751 \cdot \log(\text{tensão}) - 11,26$ Para (tensão) = 25MPa tem-se (taxa mínima de fluência) = 0,0062 %h⁻¹
C3	Relação entre tensão e tempo de ruptura: $\log(\text{tensão}) = -0,1196 \cdot \log(\text{tempo de ruptura}) + 1,9695$ Para (tensão) = 25MPa tem-se (tempo de ruptura) = 3.100h
	Relação de Norton: $\log(\text{taxa mínima de fluência}) = 8,4057 \cdot \log(\text{tensão}) - 15,704$ Para (tensão) = 25MPa tem-se (taxa mínima de fluência) = 0,0025 %h⁻¹
OBSERVAÇÃO: (a) Índices calculados a partir dos resultados apresentados no item 4.2.	

TABELA 5.2 - Relação entre resistência à fluência e microestrutura resultante do envelhecimento.

Tubo A desativado e envelhecido sob condições de operação usuais e acumulava 70.000h de serviço		
<p>950°C / 25MPa tempo de ruptura 60.000h taxa mínima 0,00011 % h⁻¹</p>  <p style="text-align: center;">A</p>	<p>950°C / 25MPa tempo de ruptura 5.300h taxa mínima 0,0019 % h⁻¹</p>  <p style="text-align: center;">B</p>	<p>950°C / 25MPa tempo de ruptura 1.600h taxa mínima 0,0123 % h⁻¹</p>  <p style="text-align: center;">C</p>
Tubos B e C expostos a surto de temperatura, acumulavam 77.000h de serviço		
Tubo B sobreaquecido, sem fratura		Tubo C com fratura
<p>950°C / 25MPa tempo de ruptura 2.300h taxa mínima 0,0061 % h⁻¹</p>  <p style="text-align: center;">D</p>	<p>950°C / 25MPa tempo de ruptura 1.900h taxa mínima 0,0062 % h⁻¹</p>  <p style="text-align: center;">E</p>	<p>950°C / 25MPa tempo de ruptura 3.100h taxa mínima 0,0025 % h⁻¹</p>  <p style="text-align: center;">F</p>
<p>A: Amostra A1, região acima do teto da câmara de radiação. B: Amostra A3, mesma elevação da região da máxima temperatura alcançada durante o surto de temperatura. C: Amostra A6, região onde os tubos se encontram expostos à máxima temperatura de parede durante a operação usual. D: Amostra B3, mesma elevação das trincas nos tubos que falharam em consequência do surto de temperatura. E: Amostra B4, elevação semelhante à da amostra C3, procedente do tubo C fraturado. F: Amostra C3E, distante cerca de 300mm do bordo inferior da fratura. O centro da fratura dista cerca de 2.000mm do teto do forno.</p>		

Para efeito de comparação, foi atribuído o índice de Resistência à Ruptura por Fluência 100 para o material do tubo disposto acima do teto do forno, que corresponde à amostra A1, Tabela 5.2A.

A tabela 5.3 apresenta os índices tomados para as 6 amostras em relação à amostra A1.

Tubos	Tubo A			Tubo B		Tubo C
Amostra	A1	A3	A6	B3	B4	C3
Tempo de ruptura	60.000	5.300	1.600	2.300	1.900	3.100
Índice	100,0	8,8	2,7	3,8	3,2	5,2

Na Tabela 5.2, ao comparar as amostras A3 e B3, que estão cotadas na mesma elevação no forno, nota-se que antes do surto de temperatura a microestrutura apresentava uma matriz austenítica com grande número de carbonetos secundários. Durante o breve surto de temperatura, ocorreu a dissolução dos carbonetos secundários e uma fração dos constituintes desses carbonetos migrou para os contornos das dendritas. A fração complementar foi solubilizada na matriz. Essa modificação na microestrutura foi suficiente para diminuir a resistência à fluência da amostra B3, que variou do índice 8,8 para 3,8, que corresponde a menos da metade.

A amostra mais envelhecida do tubo A apresenta o menor índice de resistência à ruptura por fluência.

Comparando a amostra A6, mais envelhecida do tubo A, com as amostras B3 e B4 do tubo B, o índices das amostras B3 e B4 são 40 e 20% maiores que o índice da amostra A6. E se comparar com a amostra do tubo rompido, o índice da amostra C3 é maior que o índice tanto da amostra A6, quanto das amostras B3 e B4. Isso leva a crer que os tubos que sofreram o surto de temperatura, mesmo quando da ocorrência da fratura, apresentam maior resistência à fluência se comparados com o tubo naturalmente envelhecido por longa exposição.

Com isso, no caso em estudo, os tubos podem permanecer em serviço com a mesma expectativa de vida antes da ocorrência do surto de temperatura. Caso um dos tubos de reforma sobrevivente ao surto de temperatura e posto novamente em operação apresentasse uma menor resistência à fluência, uma eventual falha se iniciaria sob a forma de um pequeno vazamento contido no interior da câmara de radiação, sem comprometimento para a segurança. Caso trincas, não detectadas em inspeções pós

surto de temperatura, causassem fraturas em alguns tubos de reforma após o religamento do forno, esses deveriam ser trocados por tubos de reforma sobressalentes para que o forno continue em operação.

Devido às incertezas em caso de surto e o longo tempo necessário para se fabricar os tubos de reforma, é recomendável providenciar uma nova bateria de tubos de reforma para uma eventual necessidade de integral substituição.

5.6 - Liquação de carbonetos

Na fabricação do tubo de reforma que são fundidos por centrifugação, os precipitados das regiões inter-dendríticas da liga HP são os últimos a se formarem no processo de resfriamento a partir do estado líquido do material. Esses precipitados apresentam menor ponto de fusão que a matriz.

Partindo do estado sólido e alcançando a temperatura entre 1250 e 1350°C, ocorre a liquação dos carbonetos devido ao seu menor ponto de fusão. Ao resfriar, essa liquação resulta em trincas a quente e o material perde sua resistência mecânica.

Em um surto de temperatura é possível que haja liquação de carbonetos, e quando isso ocorre o tubo de reforma tende despencar, pois a perda de resistência gera o seu colapso.

Em observações microestruturais, uma evidência da ocorrência de liquação de carbonetos é a forma dos precipitados nos contornos de grão que apresentam a mesma aparência quando do estado novo da liga. Somado a isso, também é percebido a presença de trincas nos contornos, provavelmente devido às contrações na solidificação.

Como uma medida urgente para avaliação dos efeitos do surto de temperatura, foram realizados ensaios de réplicas metalográficas a fim de identificar se houve liquação de carboneto.

Pelas evidências observadas no caso em estudo, é baixa a probabilidade de ter ocorrido liquação dos carbonetos, pois os tubos que romperam não despençaram e sim apresentaram trincas longitudinais. Além disso, a microestrutura do tubo rompido não apresenta contornos de grão característicos da liquação de carboneto, e também não apresenta trincas longe da fratura.

5.7 - Queda na resistência devido a alta temperatura

As tensões atuantes no material devido à pressão interna podem ser calculadas utilizando as equações do item 10.5.2.5a do API-579/ASME FFS-1 (válido para tubos cilíndricos com relação $D/t > 6$).

Utilizando os parâmetros do forno em questão temos:

$P = 3,33\text{MPa}$	pressão máxima de operação
$D_m = 102\text{mm}$	diâmetro médio do tubo
$t = 10,7\text{mm}$	espessura do tubo

Aplicando o item 10.5.2.5a do API-579/ASME FFS-1 obtemos as seguintes tensões:

$$\sigma_t = \frac{PD_m}{2t} = \frac{3,33 \times 102}{2 \times 10,7} = 15,87\text{MPa} \quad \text{tensão tangencial}$$
$$\sigma_L = \frac{\sigma_t}{2} = \frac{15,87}{2} = 7,94\text{MPa} \quad \text{tensão longitudinal}$$

Nota-se que a tensão tangencial é a maior dentre as duas. Uma tensão tangencial tende a gerar uma fratura longitudinal ao tubo.

Em um surto de temperatura quando há rompimento de tubos de reforma pressurizados internamente, este geralmente acontece devido à tensão tangencial, que tende a gerar trincas na direção longitudinal do tubo e na face voltada para a chama. Essa ruptura se dá devido a uma drástica diminuição do limite de resistência que chega a ficar abaixo da tensão tangencial e assim causando uma fratura repentina.

6 - CONCLUSÕES

No surto de temperatura ocorrido no forno de reforma romperam 13 dos 396 tubos de reforma, dos quais dois foram encaminhados para análise, um fraturado (tubo C) e outro não (tubo B). Além desses, também foi analisado um tubo de reforma, desativado 10 meses antes da ocorrência do surto de temperatura, que envelheceu naturalmente por longa exposição (tubo A). Como esperado, os tubos apresentam distintos envelhecimentos ao longo de sua extensão.

6.1 - Através de réplicas metalográficas realizadas após o surto de temperatura, foi proposto um critério de classificação de intensidade de envelhecimento devido a um surto de temperatura. Com esse critério é possível definir a intensidade do surto e estimar quais das regiões do forno os tubos foram expostos a um aquecimento mais intenso, inclusive em região isenta de rompimentos.

6.2 - As regiões do forno de reforma que apresentaram tubos rompidos em decorrência do surto de temperatura, também foram as que apresentaram tubos mais aquecidos, com envelhecimento mais intenso.

6.3 - De acordo com os ensaios de tração a quente a 950°C, ao se comparar o comportamento do material dos tubos expostos ao surto de temperatura (tubos B e C) com o material do tubo desativado meses antes da ocorrência desse surto (tubo A), nota-se que o limite de escoamento e a ductilidade não foram significativamente alterados devido à ocorrência do referido surto de temperatura.

6.4 - No tubo A, naturalmente envelhecido por longa exposição, a sua região mais intensamente envelhecida apresenta a menor resistência à fluência. Com isso, ao se comparar os tubos B e C expostos ao surto, com a região mais envelhecida do tubo do tubo A, os tubos B e C apresentaram maior resistência à fluência.

6.5 - Caso um tubo de reforma envelhecido sob condições normais de operação, seja exposto a um surto de temperatura na condição de pressurizado internamente, sem que ocorra fratura, esperasse a partir dos resultados experimentais obtidos que sua resistência a fluência não se reduza em comparação a condição anterior ao surto

6.6 - Ocorrendo fratura longitudinal em tubos expostos ao surto, é muito provável que seja decorrente de sobrecarga de tração devido à pressão interna que agiria junto com o abaixamento do limite de escoamento na temperatura em questão.

6.7 - No caso em estudo, de acordo com as evidências, não houve liquação de carbonetos, pois, além de nenhum tubo ter despencado, nenhuma microestrutura apresentou contornos de grão característicos desse mecanismo de dado.

6.8 - Após um surto, devido às incertezas e o longo tempo necessário para se fabricar os tubos de reforma, é recomendável providenciar uma nova bateria de tubos para uma eventual necessidade de integral substituição.

7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] NOGUEIRA, L.; QUEIROZ, F. S.; SILVEIRA, T. L.; “Short-Time Overheating in Catalytic Reformer Tubes”; presented in the 2nd DEMAT International Workshop on Degradation in Metallic Materials; UFRJ; Rio de Janeiro; Brazil; Nov 2010.

[2] LATHAM, D. A., MCAULEY, K. B., PEPPLEY, B. A., RAYBOLD, T. M. “Mathematical modeling of an industrial steam-methane reformer for on-line deployment”, *Fuel Processing Technology*; v. 92, n 8, pp. 1574-1586, Ago 2011.

[3] LOUREIRO, F. E. V. L., MELAMED, R., NETO, J. F. *Fertilizantes: Agroindústria e Sustentabilidade*, Rio de Janeiro, CETEM/MCT, 2009.

[4] MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, *Tabelas Completas do Balanço Energético Nacional, BEN*, 2011 - Disponível em:

<http://www.mme.gov.br/mme/galerias/arquivos/publicacoes/BEN/5_-_Tabelas_Completas/1_-_Tabelas_do_BEN_-_Capxtulos_1_a_8_-_Series_Historicas.xls>

Acessado em: 07/09/2012

[5] BALL, M., WIETSCHER, M., *The Hydrogen Economy - opportunities and challenges*. 1 ed. New York, Cambridge University Press, 2009.

[6] LIU, C. J., CHEN, Y. “Variations of the microstructure and mechanical properties of HP40Nb hydrogen reformer tube with time at elevated temperature”, *Materials & Design*; v. 32, n. 4, pp. 2507-2512, Abr 2011.

[7] RAMZAN, N., NAVEED, S., RIZWAN, M., WITT, W. “Root cause analysis of primary reformer catastrophic failure - A case study”, *Process Safety Progress*; v. 30, n1, pp. 62-65, Mar 2011.

[8] GARY, J. H. 1975, *Petroleum Refining: Technology and Economics*, v. 5, EUA, Marcel Dekker Inc., 1975.

- [9] 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.
- [10] SHANNON, B.E., JASKE, C.E., SMITH, M.C. “Optimizing reformer tube life through advanced inspection and remaining life assessment”, *Process Safety Progress*; v.29, n.4, pp. 299-304, Dez 2010.
- [11] DA SILVEIRA, 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.
- [12] GOMMANS, R. J., “Life Assessment and Inspection Techniques in Reformer Furnaces”, *6th Schmidt + Clemens Group Symposium*, Bali, Indonesia, Ago 2002.
- [13] ASM Metals Handbook, Volume 1, Properties and Selection: Irons, Steels, and High Performance Alloys, 10th, 1990.
- [14] 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*, v. 17, n. 02, pp. 183-190, Jul 2004.
- [15] 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.
- [16] BIEHL, L. V., *Estudo da Carburização de Tubos de Ligas de Fe-Cr-Ni Aplicadas em Fornos de Pirólise*. Tese de D.Sc., PPGEM / UFRGS, Rio Grande do Sul, RS, Brasil, 2002.
- [17] SHI, S., LIPPOLD J. C. “Microstructure evolution during service exposure of two cast heat-resisting stainless steels - HP-Nb modified and 20-32Nb”, *Mater Characterization*; v. 59, n. 8, pp. 1029-1040, Aug 2008.

- [18] MONOBE, L. S., *Caracterização do envelhecimento da liga 20Cr32Ni+Nb fundida por centrifugação e de seu efeito sobre o comportamento mecânico a frio*. Tese de M.Sc., USP, São Paulo, SP, Brasil, 2007.
- [19] PILLONI, G., QUADRINI, E., SPIGARELLI, S. “Interpretation of the role of Forest dislocation and precipitates in high temperature creep in a Nb-stabilised austenitic stainless steel” , *Materials Science and Engineering: A*, v. 279, n. 1-2, pp. 52-60, Fev 2000.
- [20] DA SILVEIRA, T. L., MAY, I. L. “Damage Assessment and Management in Reformer Furnaces”, *Journal of Pressure Vessel Technology*, v. 119, pp. 423-427, Nov 1997.
- [21] FERREIRA, N. A. M., DA SILVEIRA, T. L., LE MAY, I. “Characteristic Curves for Damage Assessment in Reformer Furnace Tubes”, *Materials Performance, Maintenance and Plant Life Assessment*, ed. 1, pp. 181-191, 1994.
- [22] GONG, J. M., TU, S. T., YOON, K. B.. “Damage assessment and maintenance strategy of hydrogen reformer furnace tubes”, *Engineering Failure Analysis*, v. 6, n. 3, pp. 143-153, Jun 1999.
- [23] SOARES G. D. A. ALMEIDA L. H., SILVEIRA, T. L., MAY, I. “Niobium Additions in HP Heat-Resistant Cast Stainless Steels”, *Mater. Characterization*, v. 29, n. 3, pp. 387-396, Out 1992.
- [24] DIETER, G. E., *Metalurgia Mecânica*. 2 ed. Rio de Janeiro, Guanabara Koogan S.A., 1981.
- [25] MEYERS, M., CHAWLA, K. *Princípios de Metalurgia Mecânica*. São Paulo, Edgard Blucher Ltda., 1982.
- [26] FROST, H. J., ASHBY, M. F. *Deformation Mechanism Maps: The Plasticity and Creep of Metals and Ceramics*. Pergamon Oxford, 1982.

- [27] API-579/ASME FFS-1 Fitness for Service, Segunda Edição, Part 10, Jul 2007.
- [28] BUENO, L. O. “Creep Behaviour of 2.25Cr-1Mo Steel - An Equivalence between Hot Tensile and Creep Testing Data”, In: *ECCC Creep Conference, London. Proc: Creep & Fracture in High Temperature Components - Design & Life Assessment Issues*. Ed.by I.A.Shibli, S.R.Holdsworth, G.Merckling. DEStech Publ, pp. 969-980, USA, 2005.
- [29] REIS SOBRINHO, J. F. *Correlação entre os comportamentos de tração a quente e fluência do aço 2,25Cr-1Mo na faixa de temperatura de 500°C a 700°C*. Tese de D.Sc., Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas / UFSCar, São Carlos, SP, Brasil, 2002.
- [30] SANTOS, N. B. *Novos resultados e análises visando a validação de um critério entre dados de tração a quente e fluência no aço 2,25Cr-1Mo*. Tese de M.Sc, Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas / UFSCar, São Carlos, SP, Brasil, 2007.
- [31] MORETO, J. A. *Avaliação do desempenho de aços inoxidáveis ferríticos com relação a propriedades mecânicas e oxidação em altas temperaturas*. Tese de M.Sc. Setor de Ciências Exatas / UFPR, Curitiba, PR, 2008.

APÊNDICE A

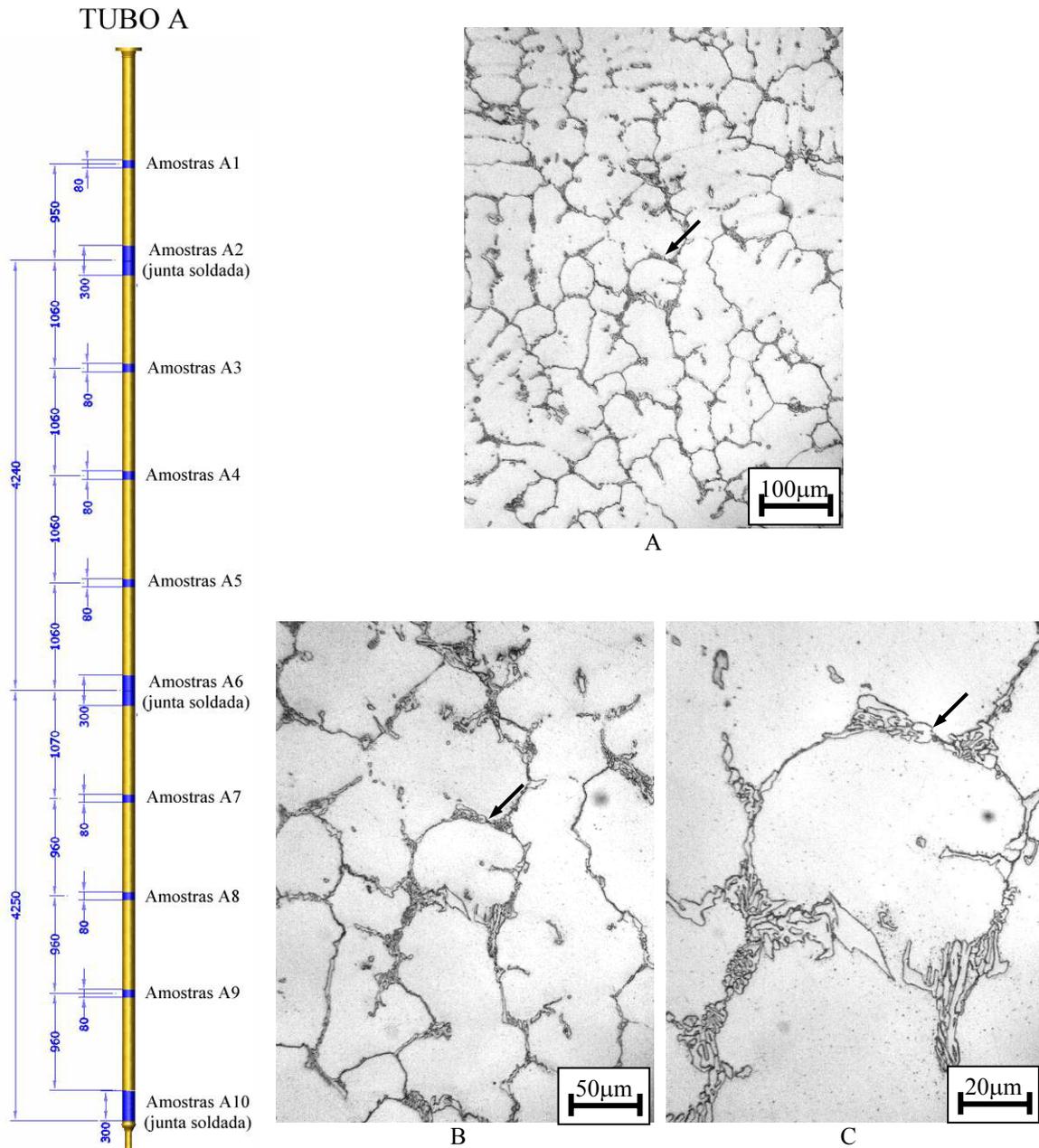


FIGURA A.1 - Amostra A1A. A matriz austenítica apresenta-se livre de precipitação. Os contornos dendríticos contêm carbonetos primários arranjados em lamelas. Tais propriedades são típicas de um aço inoxidável [25Cr; 35Ni; 0,4C; Nb] fundido por centrifugação no estado bruto de solidificação, não exposto a envelhecimento em serviço. Nessa região, a temperatura de parede relativamente baixa a que foi submetido o tubo não provocou alteração significativa na microestrutura original. Caracteriza-se o Estado de Envelhecimento I, para temperatura de parede inferior a 600°C. Dano Acumulado por Fluência Nível A, com 0% de vida útil consumida. Seção transversal ao tubo. Polimento mecânico. Ataque por Água Régia saturada com CuCl_2 .

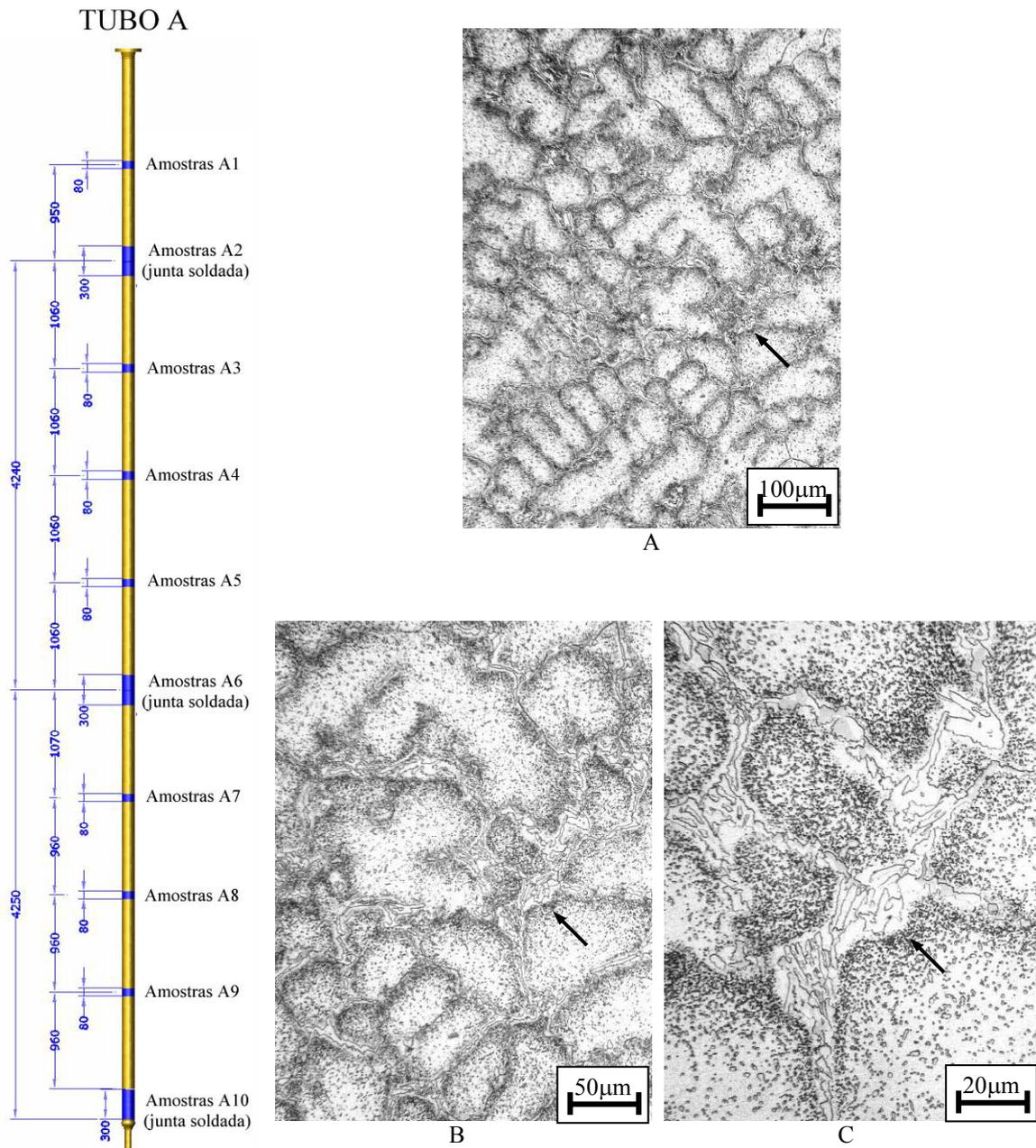


FIGURA A.2 - Amostra A2A. Intensa precipitação de carbonetos secundários na matriz austenítica. A densidade dos precipitados é elevada nas vizinhanças dos contornos dendríticos, sendo, entretanto, possível distinguir partículas individuais no interior das dendritas. Os carbonetos primários ainda conservam, em parte, o arranjo em lamelas característico da condição de solidificação. Tem-se uma condição intermediária entre os Estados de Envelhecimento II e III, para temperatura nominal de parede de 700°C. Dano Acumulado por Fluência Nível A, com 0% de vida útil consumida. Seção longitudinal ao tubo. Polimento mecânico. Ataque por Água Régia saturada com CuCl_2 .

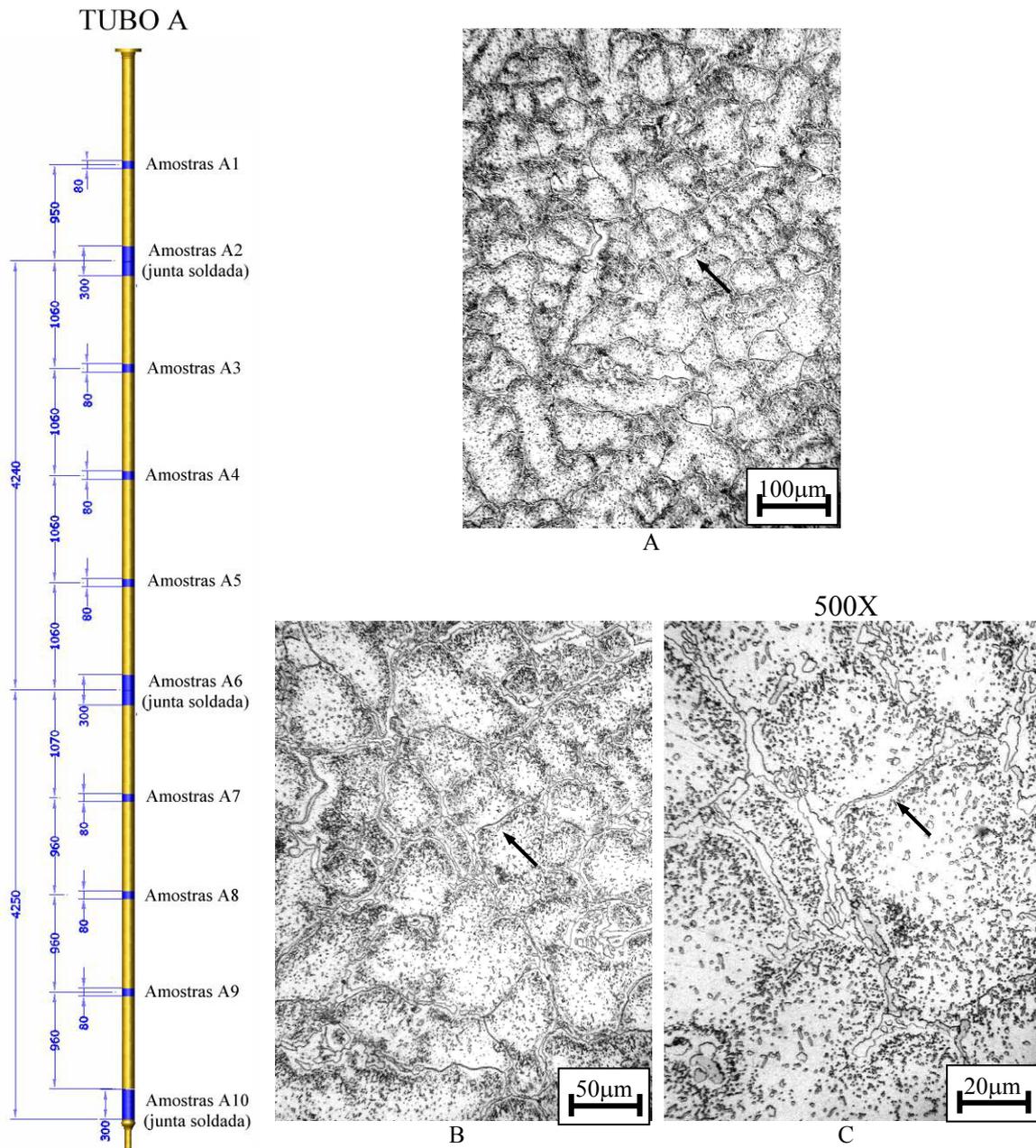


FIGURA A.3 - Amostra A3A. A matriz austenítica contém uma nuvem de precipitados finos, individualmente resolvidos. Embora a densidade desses precipitados seja maior nas proximidades dos contornos das dendritas, nota-se a formação de região denudada na imediata vizinhança desses contornos. Os carbonetos primários apresentam-se coalescidos. Tem-se o Estado de Envelhecimento IV, para temperatura nominal de parede entre 800°C e 900°C. Inexiste evidência de vazios lenticulares de fluência. Dano Acumulado por Fluência Nível A, com 0% de vida útil consumida. Seção transversal ao tubo. Polimento mecânico. Ataque por Água Régia saturada com CuCl_2 .

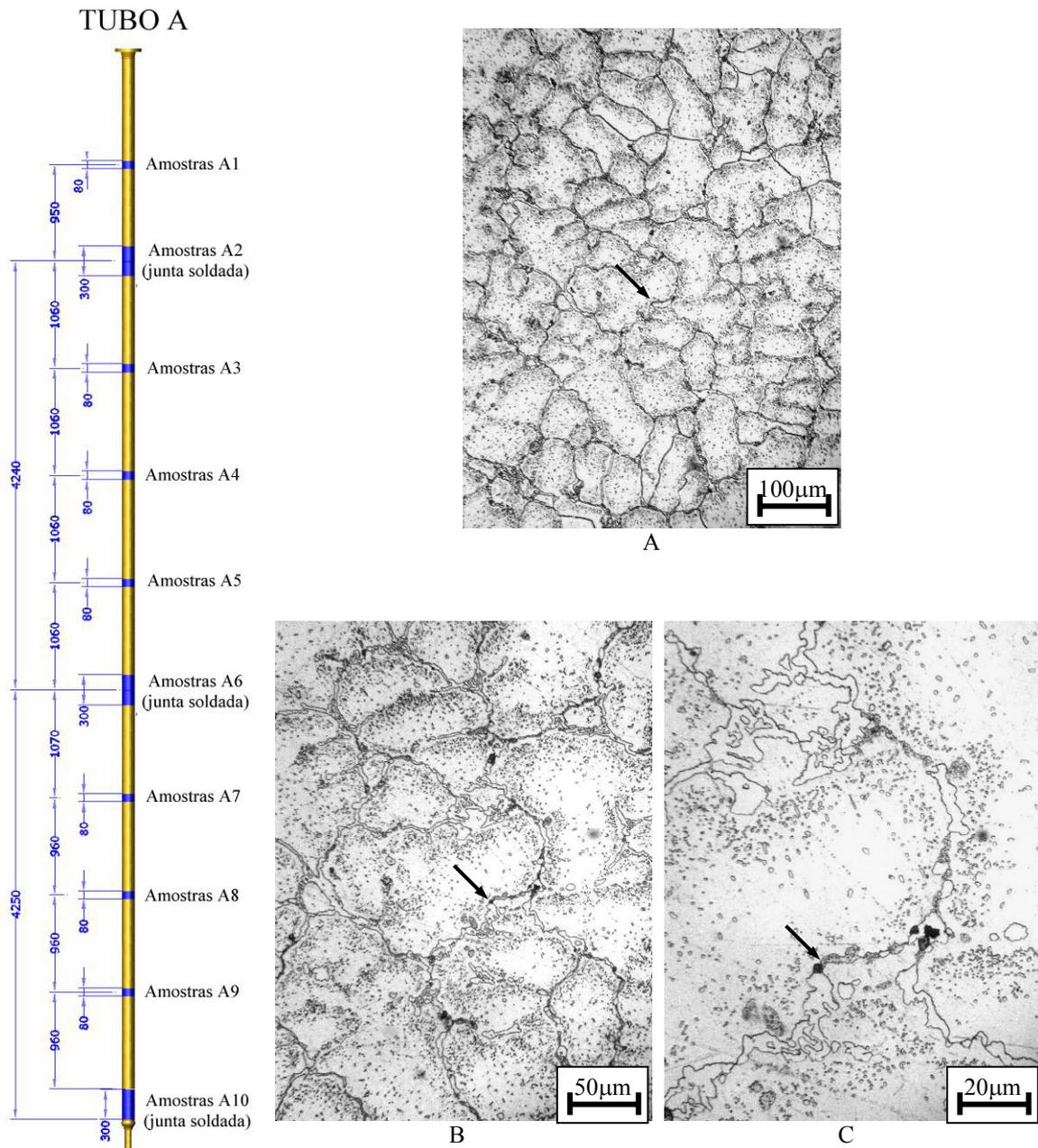


FIGURA A.4 - Amostra A4A. A quantidade de precipitados secundários contidos na matriz austenítica é substancialmente menor do que aquela observada na Figura A.3, mas o tamanho da maioria desses precipitados permanece semelhante. Os carbonetos primários encontram-se coalescidos. Classifica-se essa morfologia de precipitação no Estado de Envelhecimento V, para temperatura nominal de parede entre 900°C e 1000°C. Alguns pontos negros sobre os contornos das dendritas em arranjo aleatório de baixa densidade são interpretados como vazios lenticulares de fluência, embora também possam resultar de simples arrancamento de material durante o polimento metalográfico. Em sentido conservador, caracteriza-se o Dano Acumulado por Fluência Nível B, com 25% de vida útil consumida. Seção transversal ao tubo. Polimento mecânico. Ataque por Água Régia saturada com CuCl_2 .

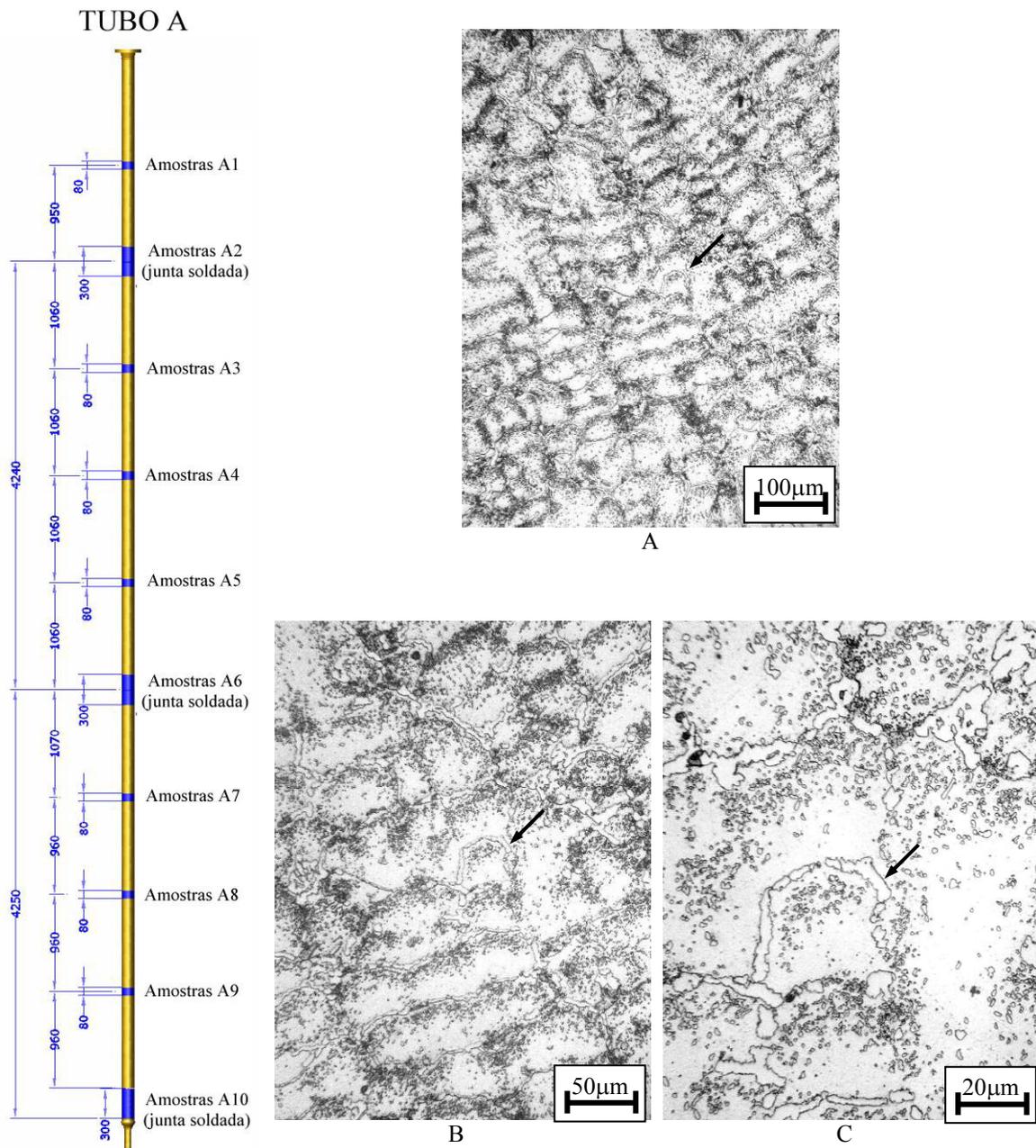


FIGURA A.5 - Amostra A5A. O tamanho médio dos precipitados secundários presentes na matriz austenítica aumenta em relação ao observado na Figura A.4. O coalescimento dos carbonetos primários se acentua. Essas características de precipitação ainda justificam a classificação no Estado de Envelhecimento V, para temperatura nominal de parede entre 900°C e 1000°C. Pontos negros sobre os contornos das dendritas são entendidos como vazios lenticulares de fluência, ainda que também possam ser interpretados como arrancamento de material. Permanece a atribuição de Dano Acumulado por Fluência Nível B, com 25% de vida útil consumida. Seção transversal ao tubo. Polimento mecânico. Ataque por Água Régia saturada com CuCl_2 .

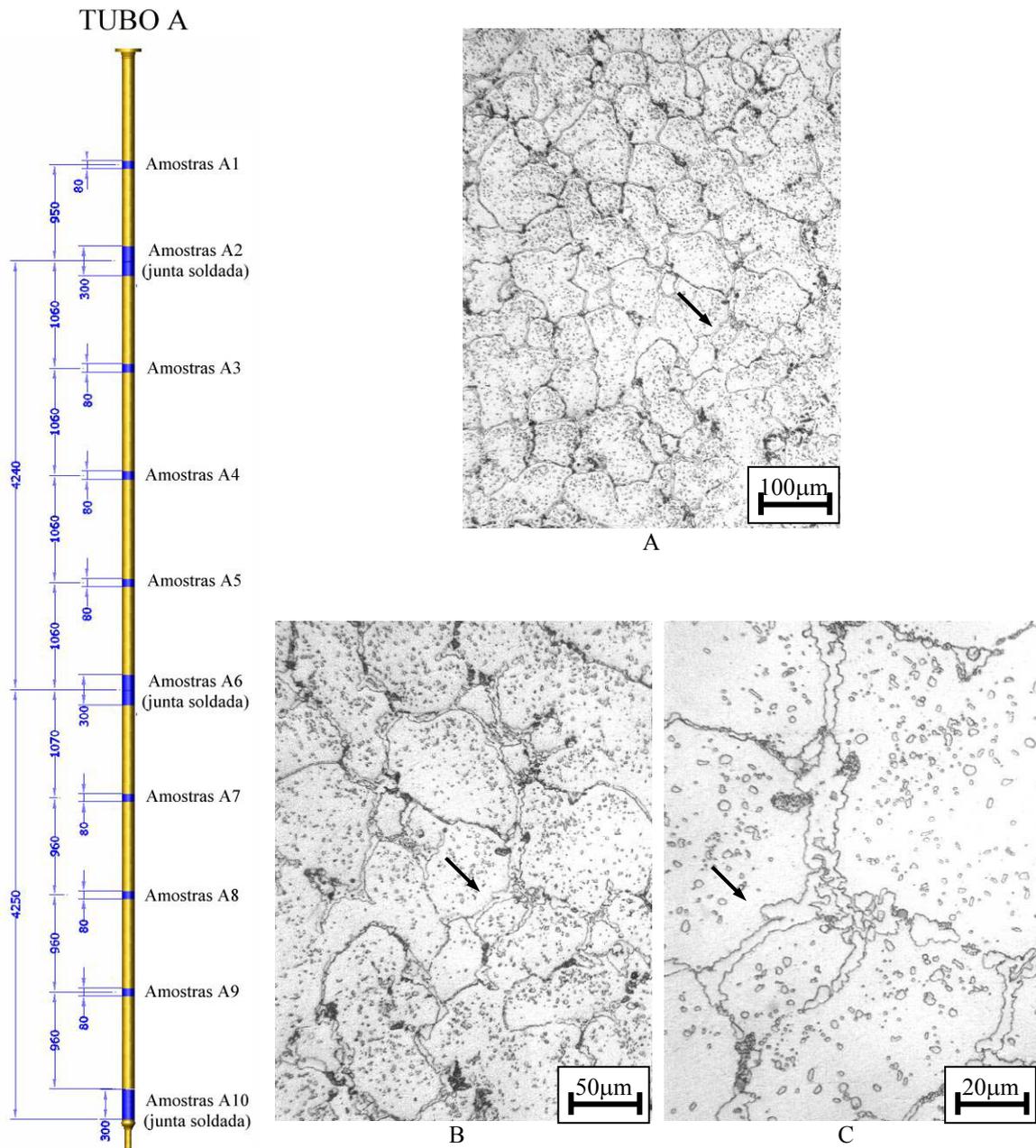


FIGURA A.6 - Amostra A6A. Em comparação com a Figura A.5, a quantidade de precipitados secundários no interior da matriz diminui e o tamanho médio dos precipitados aumenta substancialmente. Novas fases são formadas sobre os carbonetos primários, sendo essa uma característica atípica, porém possível, para o envelhecimento dos aços da família [25Cr; 35Ni; 0,4C; Nb]. Tem-se uma condição intermediária entre os Estados de Envelhecimento V e VI, para temperatura nominal de parede de 1.000°C. Tal como comentado na Figura A.4, é mantida a interpretação conservadora para as eventuais indicações como sendo vazios de fluência, correspondendo ao Dano Acumulado por Fluência Nível B, com 25% de vida útil consumida. Seção longitudinal ao tubo. Polimento mecânico. Ataque por Água Régia saturada com CuCl_2 .

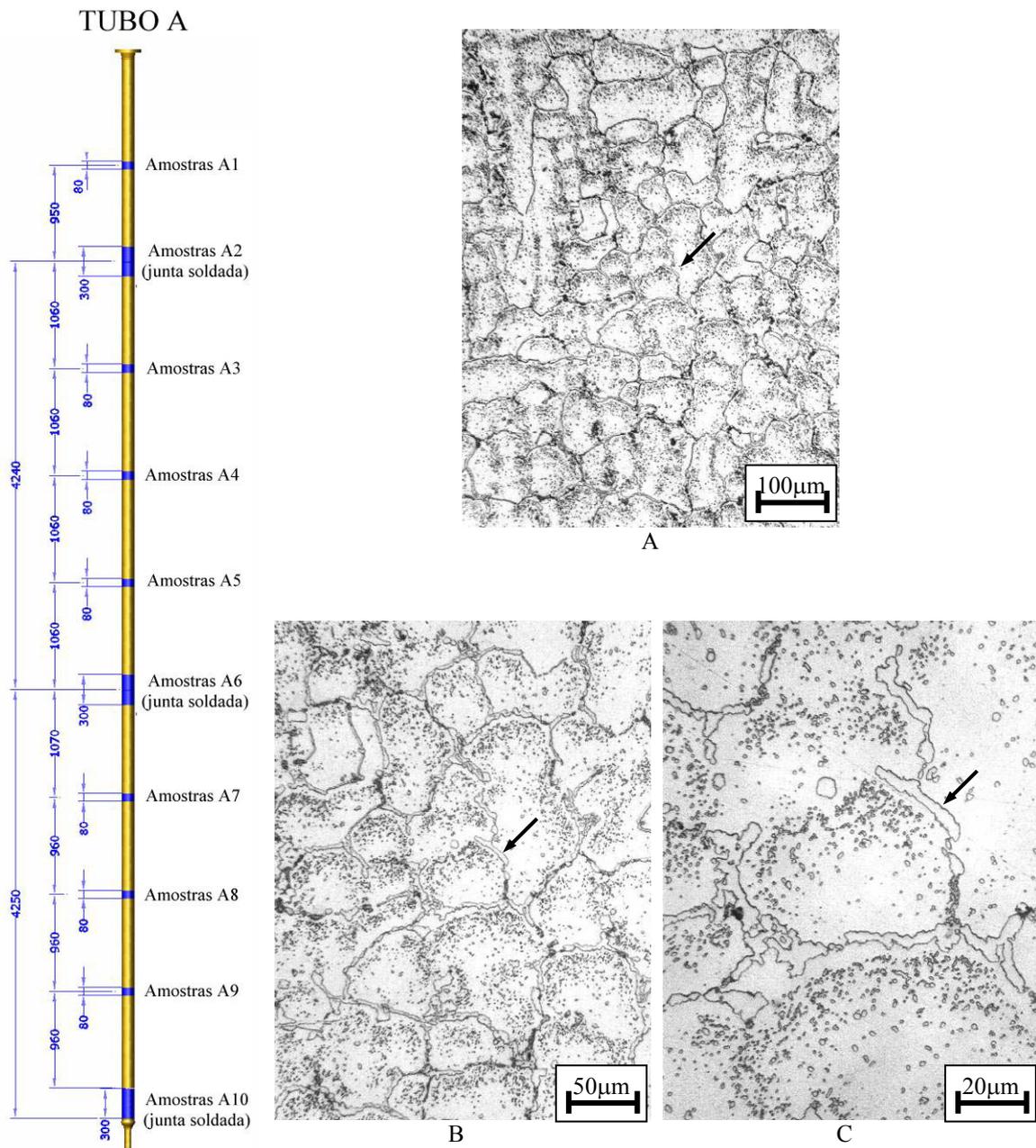


FIGURA A.7 - Amostra A7A. O tamanho e a distribuição dos precipitados secundários presentes na matriz austenítica são semelhantes ao comentado na Figura A.5. Classifica-se a microestrutura no Estado de Envelhecimento V, para temperatura nominal de parede entre 900°C e 1000°C. Permanece a atribuição de Dano Acumulado por Fluência Nível B, com 25% de vida útil consumida. Seção transversal ao tubo. Polimento mecânico. Ataque por Água Régia saturada com CuCl_2 .

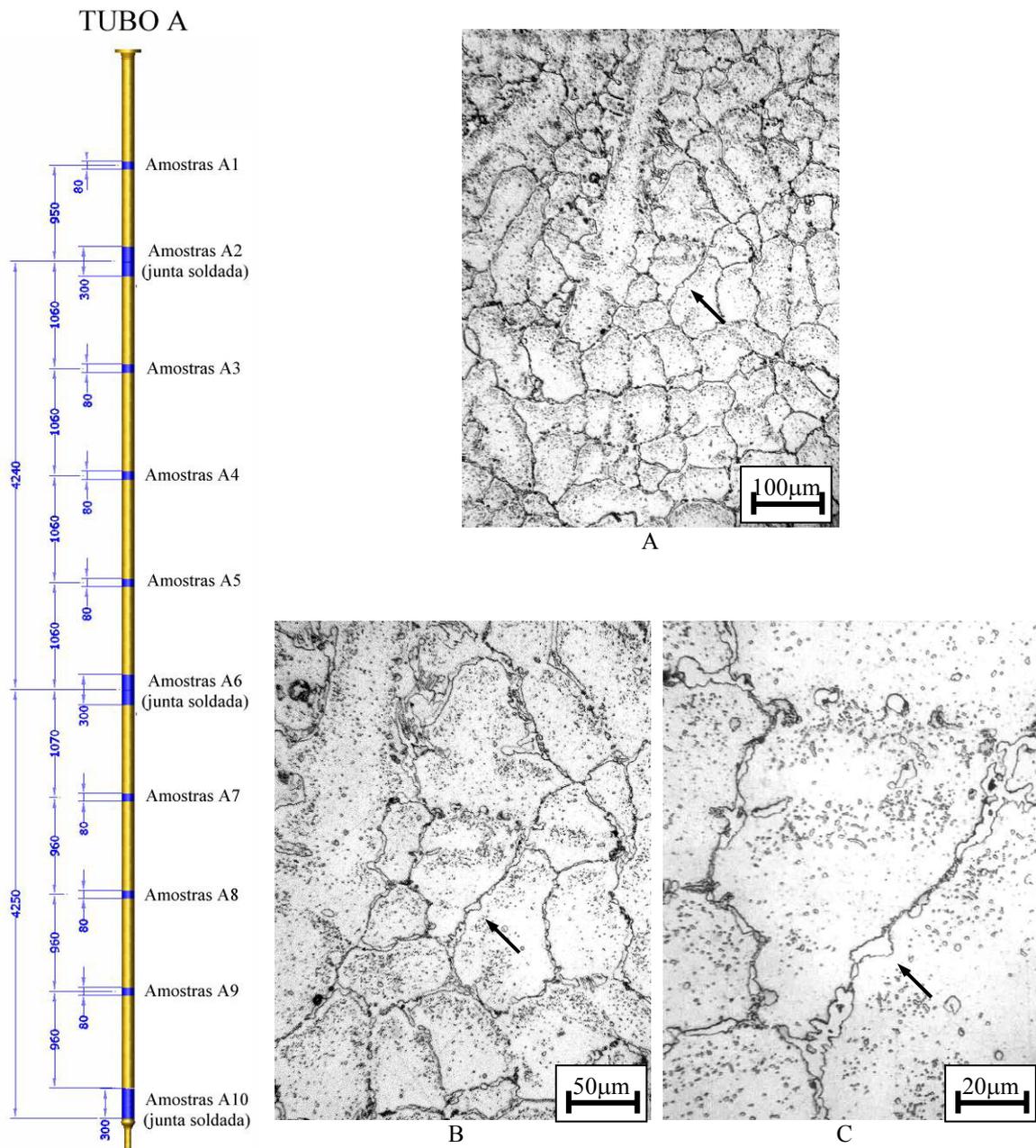


FIGURA A.8 - Amostra A8A. Os precipitados secundários mantêm as características registradas na Figura A.7. Classifica-se a microestrutura no Estado de Envelhecimento V, para temperatura nominal de parede entre 900°C e 1000°C. Não é observada indicação que possa ser interpretada como vazio lenticular de fluência, do que resulta a atribuição de Dano Acumulado por Fluência Nível A, com 0% de vida útil consumida. Seção transversal ao tubo. Polimento mecânico. Ataque por Água Régia saturada com CuCl_2 .

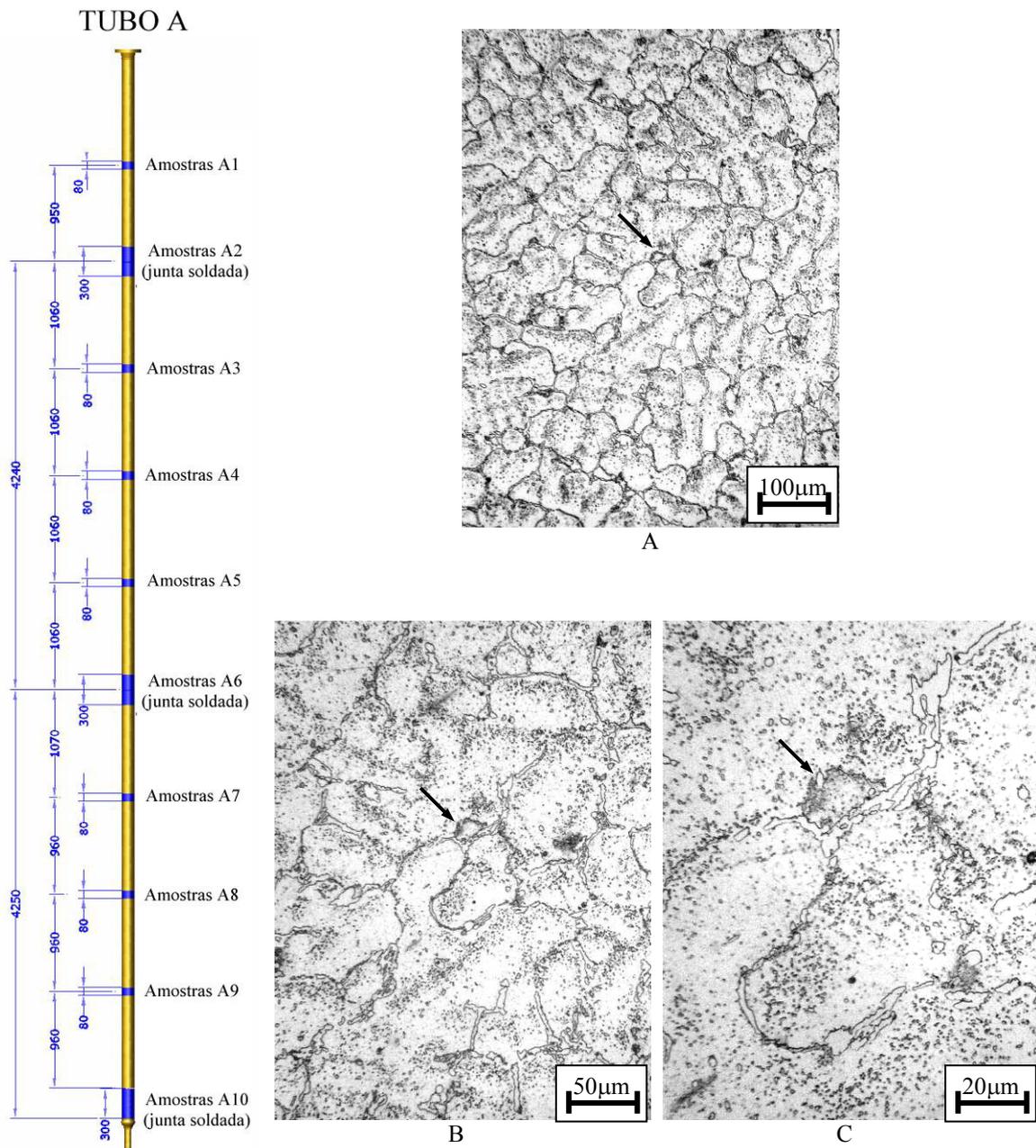


FIGURA A.9 - Amostra A9A. A densidade, o tamanho médio e a distribuição dos carbonetos secundários são semelhantes ao observado na Figura A.3. Tem-se o Estado de Envelhecimento IV, para temperatura nominal de parede entre 800°C e 900°C. Não é identificada evidência de vazios lenticulares de fluência. Dano Acumulado por Fluência Nível A, com 0% de vida útil consumida. Seção transversal ao tubo. Polimento mecânico. Ataque por Água Régia saturada com CuCl_2 .

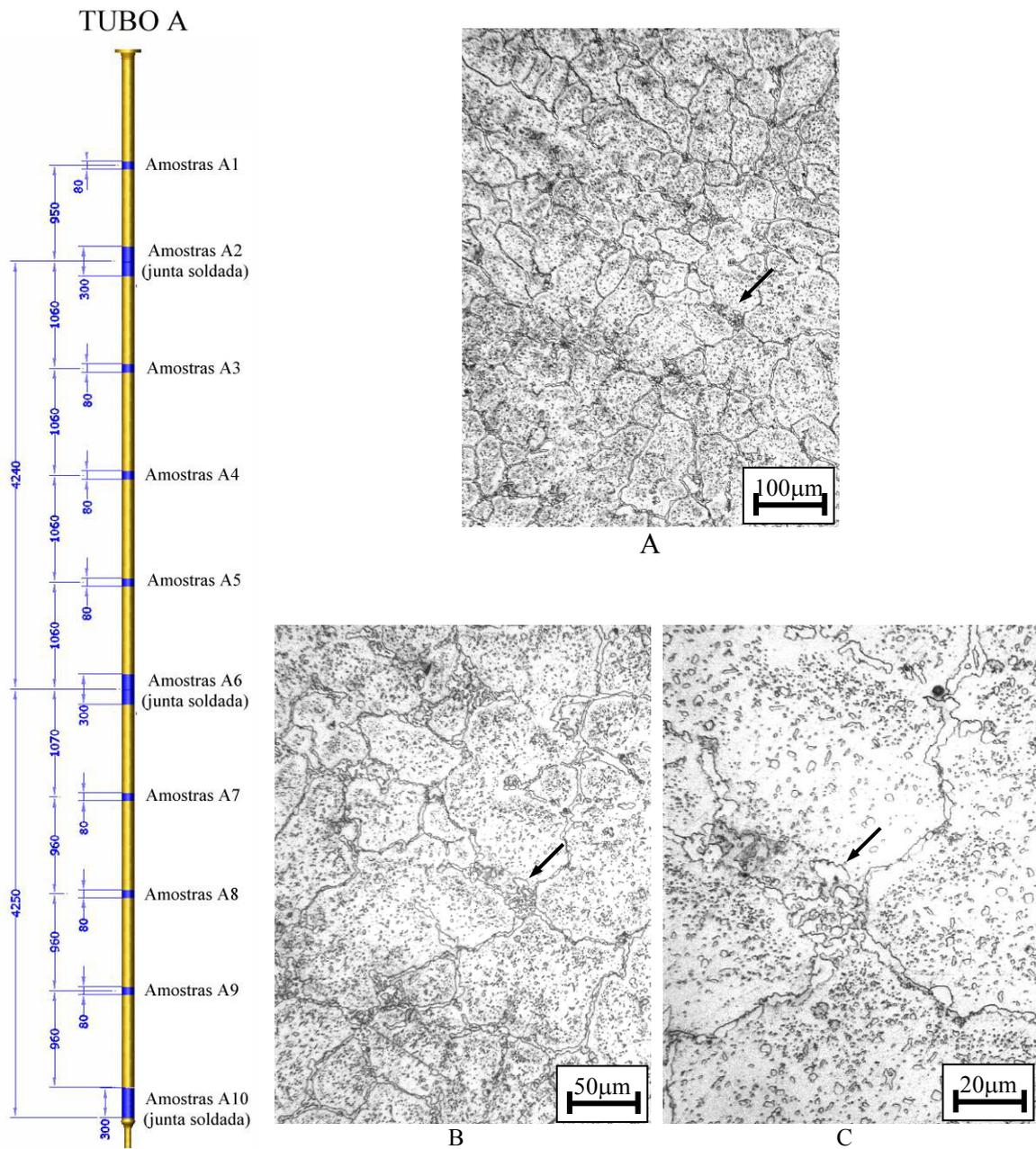
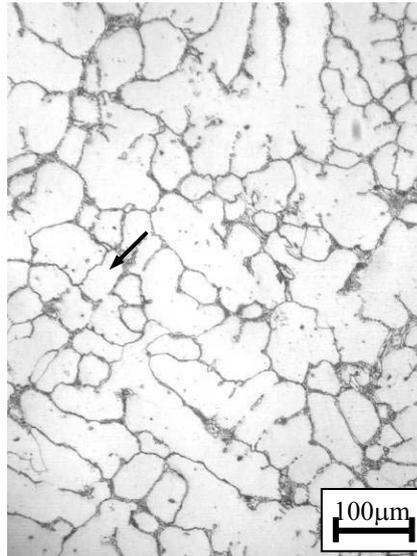
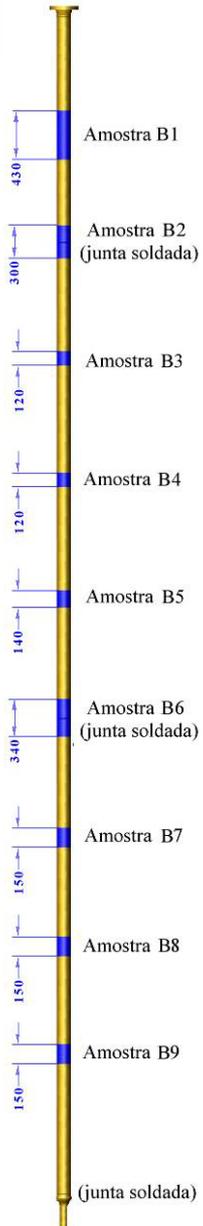
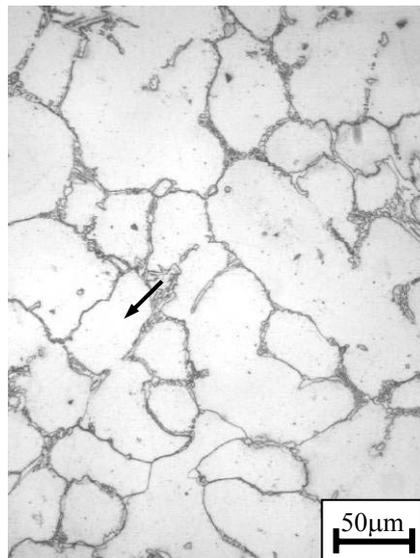


FIGURA A.10 - Amostra A10A. A matriz austenítica contém uma nuvem de precipitados finos, individualmente resolvidos, semelhante àquela registrada na Figura A.3. Os carbonetos primários encontram-se coalescidos. Tem-se o Estado de Envelhecimento IV, para temperatura nominal de parede entre 800°C e 900°C. Inexiste evidência de vazios lenticulares de fluência. Dano Acumulado por Fluência Nível A, com 0% de vida útil consumida. Seção transversal ao tubo. Polimento mecânico. Ataque por Água Régia saturada com CuCl_2 .

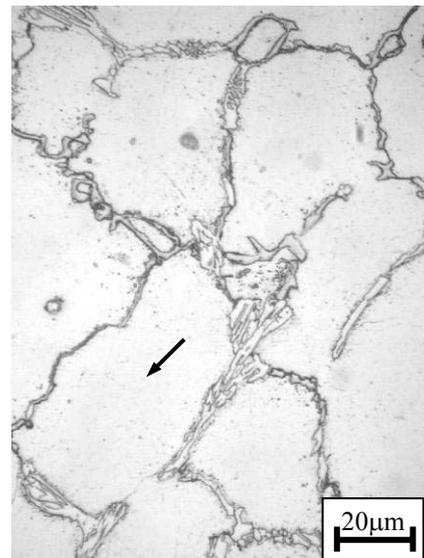
TUBO B



B



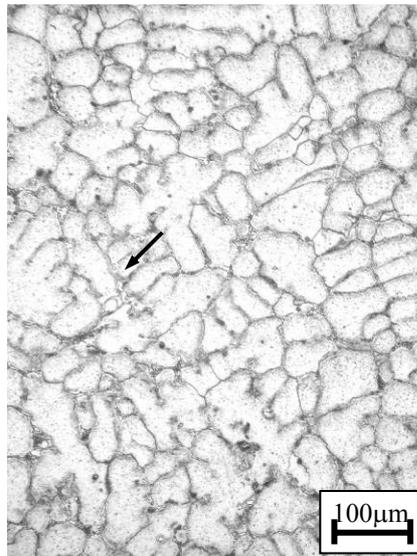
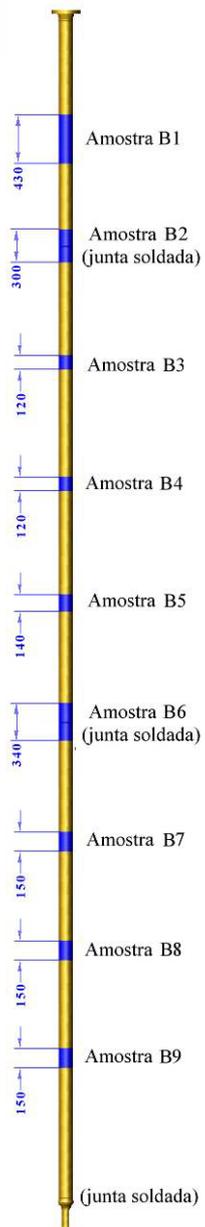
C



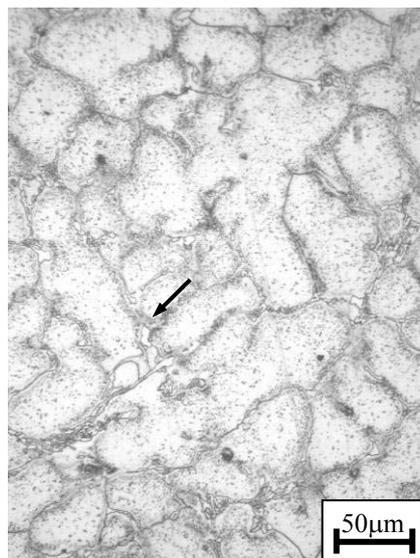
D

FIGURA A.11 - Amostra B1A. Tubo exposto ao surto de temperatura, mas que não rompeu. Seção transversal ao tubo. Polimento mecânico. Ataque por Água Régia saturada com CuCl_2 .

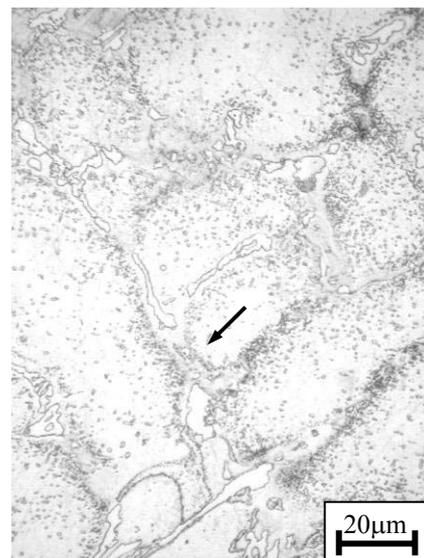
TUBO B



A



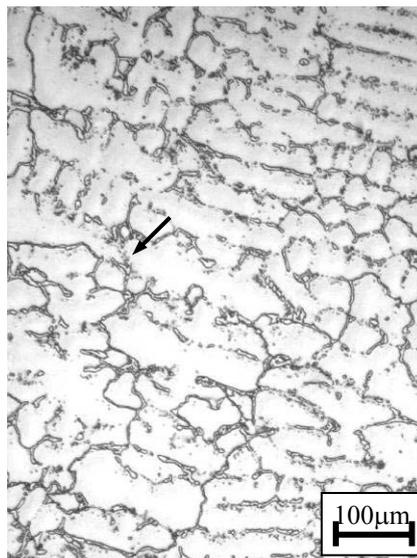
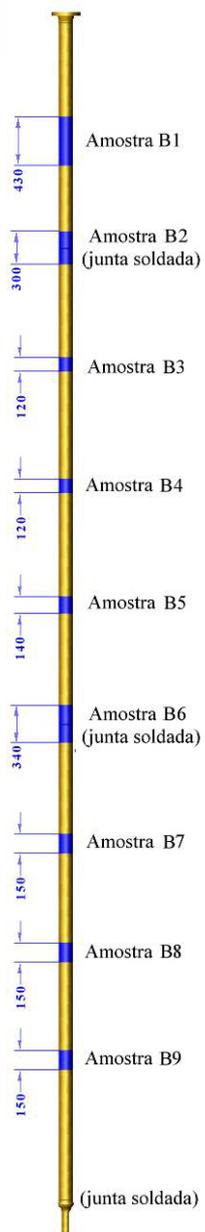
B



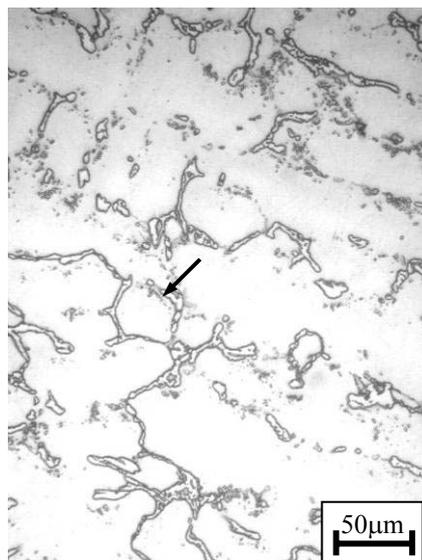
C

FIGURA A.12 - Amostra B2A. Seção longitudinal ao tubo. Polimento mecânico. Ataque por Água Régia saturada com CuCl_2 .

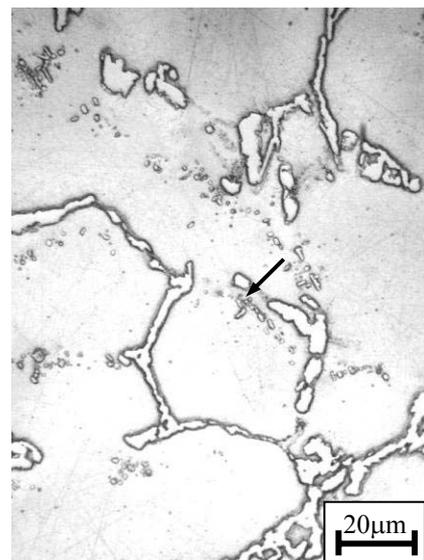
TUBO B



A



B



C

FIGURA A.13 - Amostra B3A. Seção transversal ao tubo. Polimento mecânico. Ataque por Água Régia saturada com CuCl_2 .

TUBO B

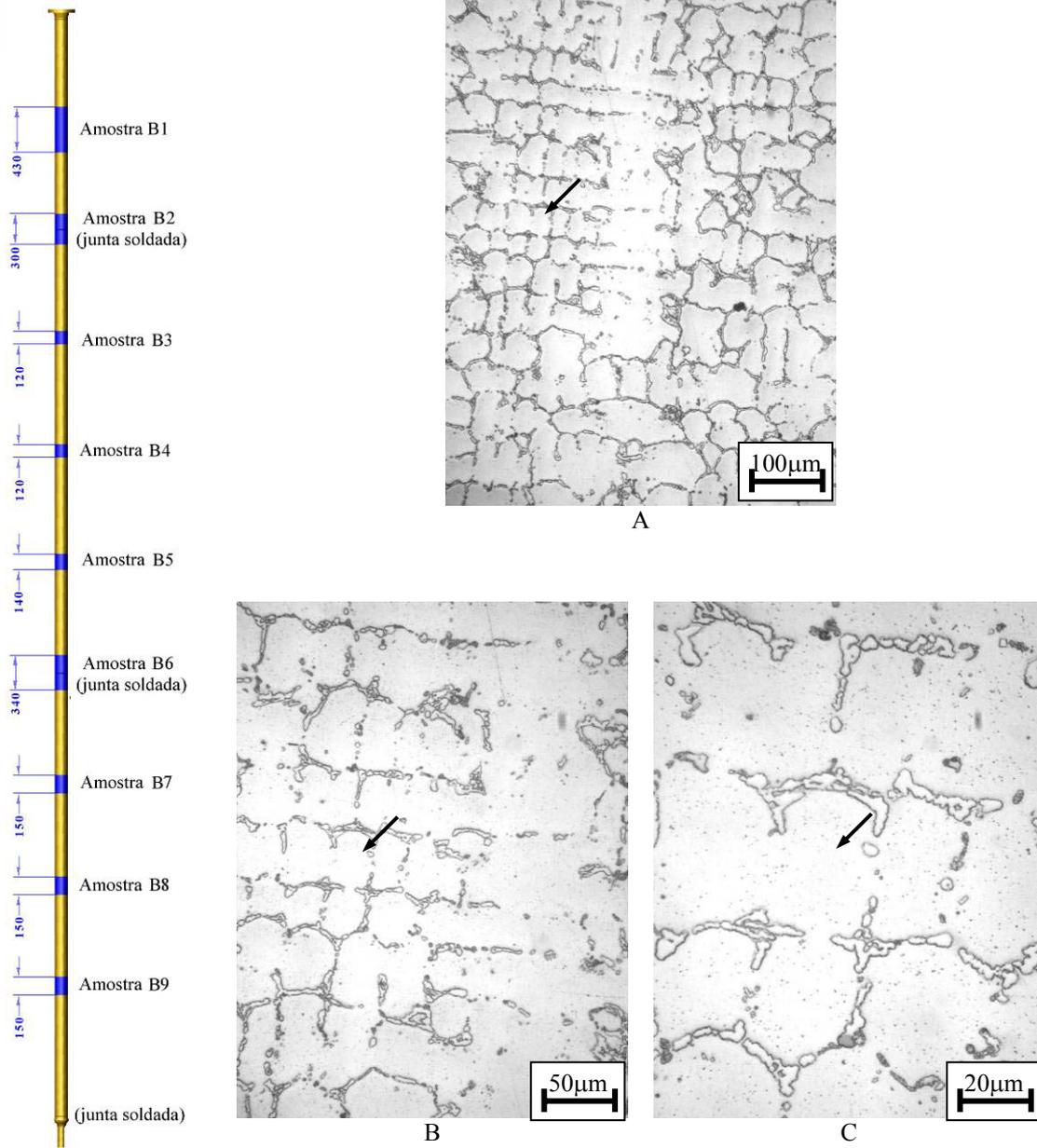
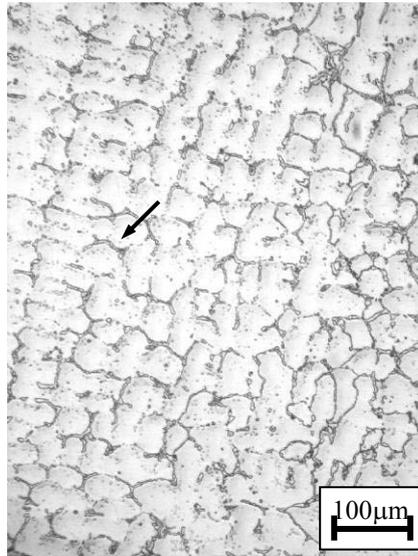
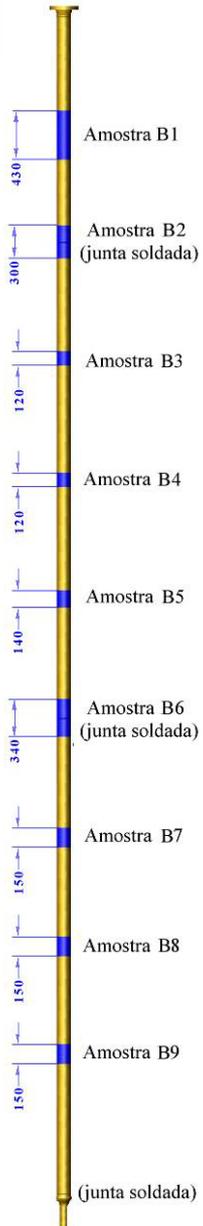
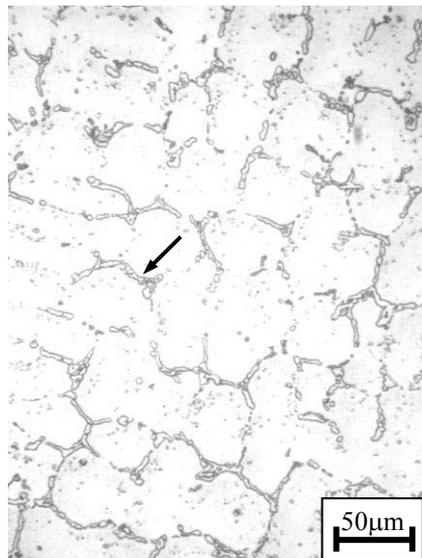


FIGURA A.14 - Amostra B4A. Seção transversal ao tubo. Polimento mecânico. Ataque por Água Régia saturada com CuCl_2 .

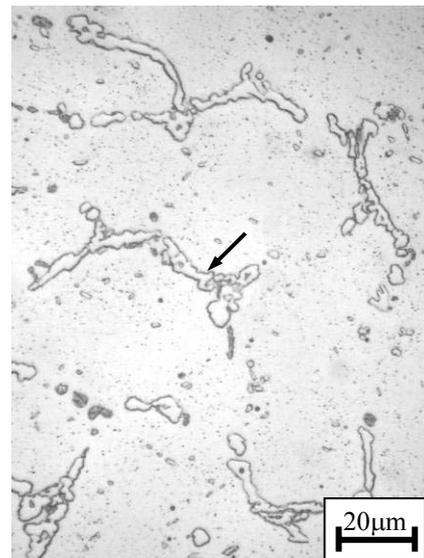
TUBO B



A



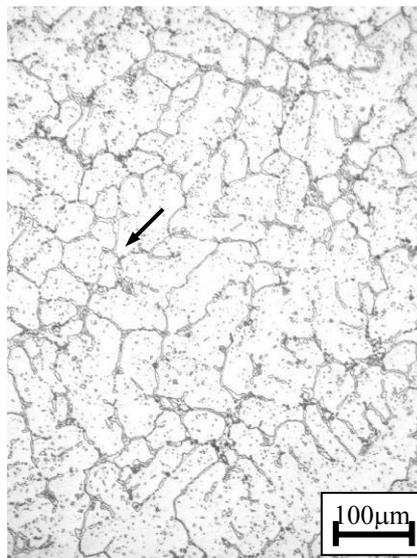
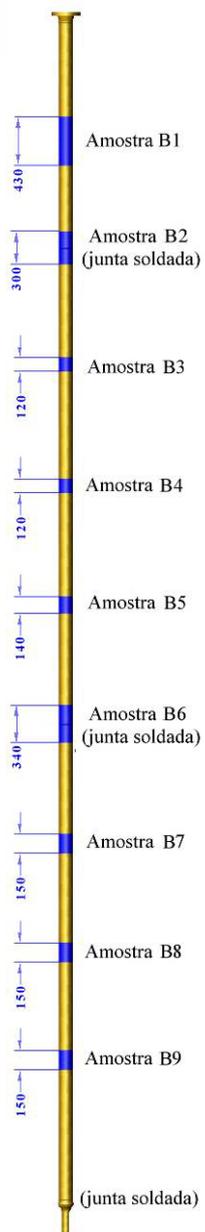
B



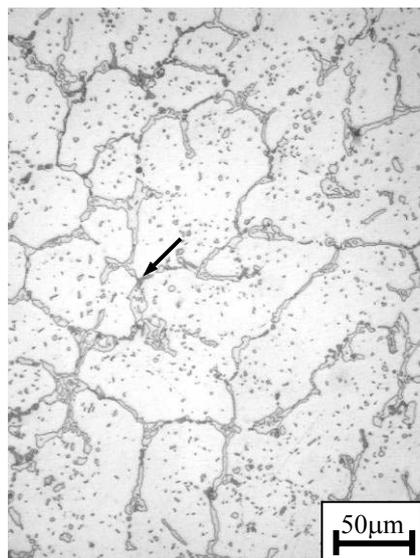
C

FIGURA A.15 - Amostra B5A. Seção transversal ao tubo. Polimento mecânico. Ataque por Água Régia saturada com CuCl_2 .

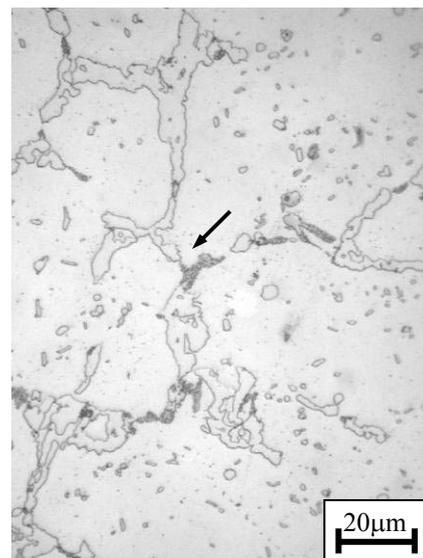
TUBO B



A



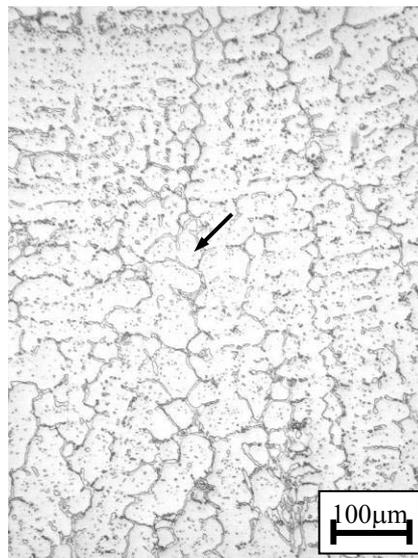
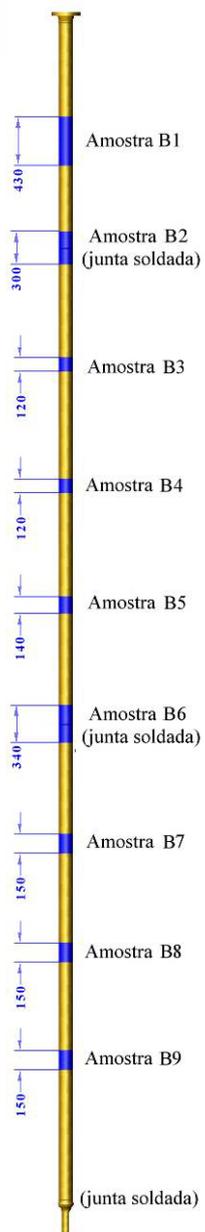
B



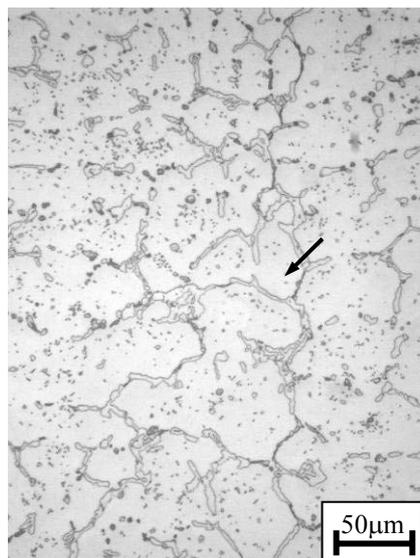
C

FIGURA A.16 - Amostra B6A. Seção longitudinal ao tubo. Polimento mecânico. Ataque por Água Régia saturada com CuCl_2 .

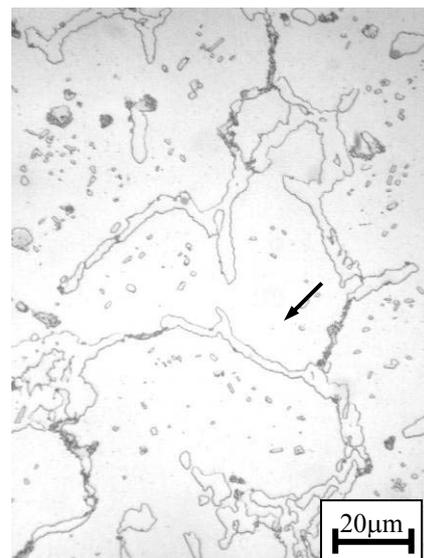
TUBO B



A



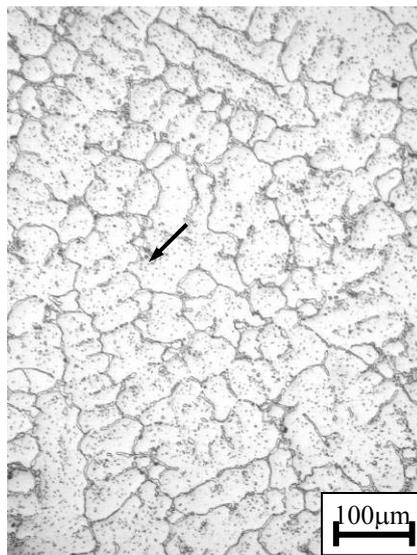
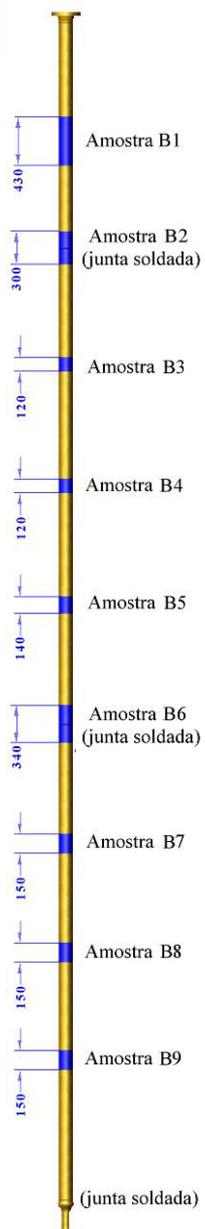
B



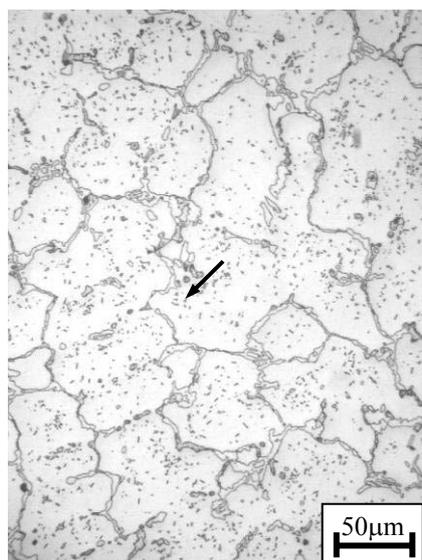
C

FIGURA A.17 - Amostra B7A. Seção transversal ao tubo. Polimento mecânico. Ataque por Água Régia saturada com CuCl_2 .

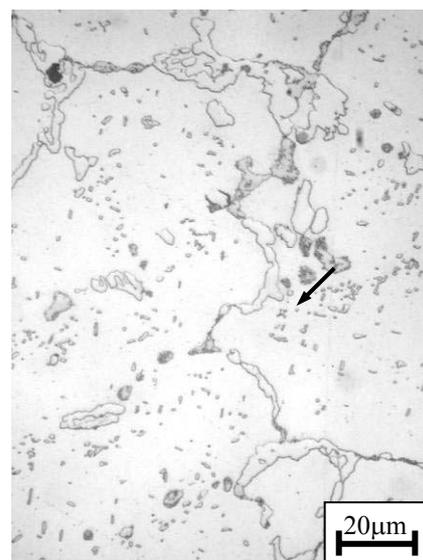
TUBO B



A



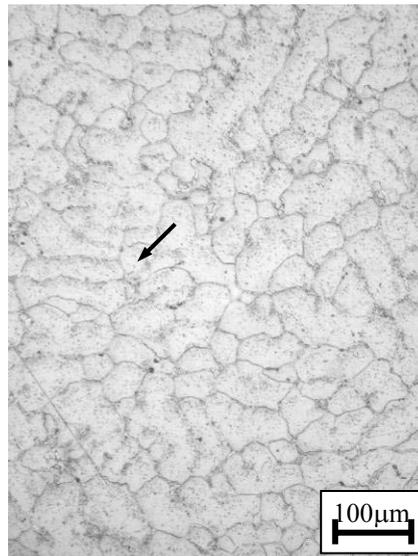
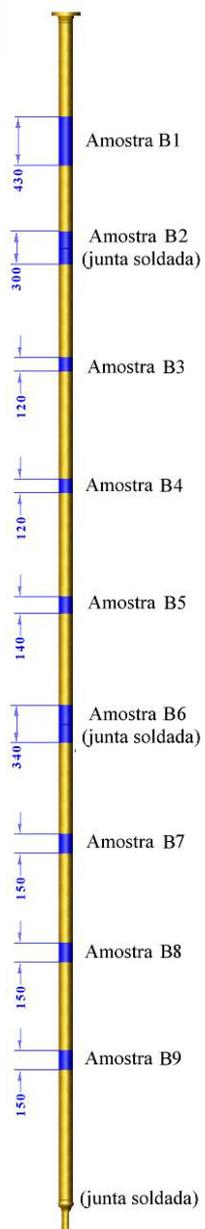
B



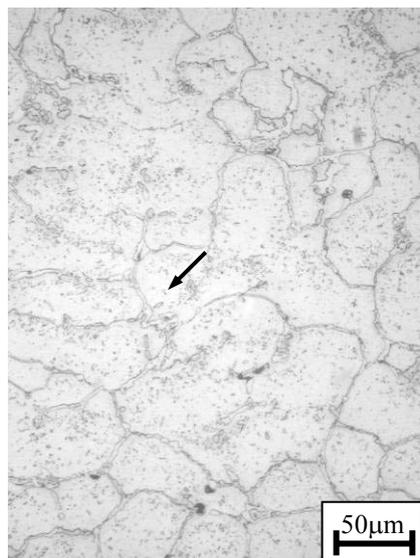
C

FIGURA A.18 - Amostra B8A. Seção transversal ao tubo. Polimento mecânico. Ataque por Água Régia saturada com CuCl_2 .

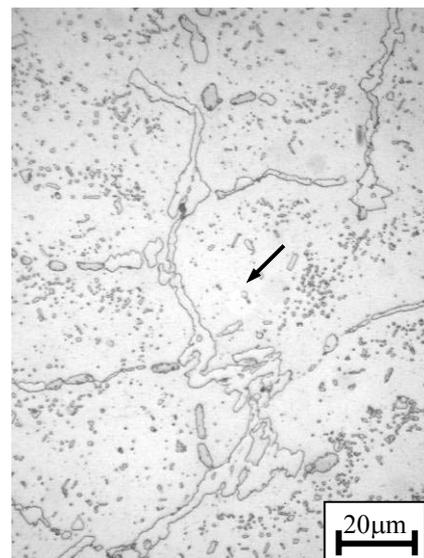
TUBO B



B



C



D

FIGURA A.19 - Amostra B9A. Seção transversal ao tubo. Polimento mecânico. Ataque por Água Régia saturada com CuCl_2 .

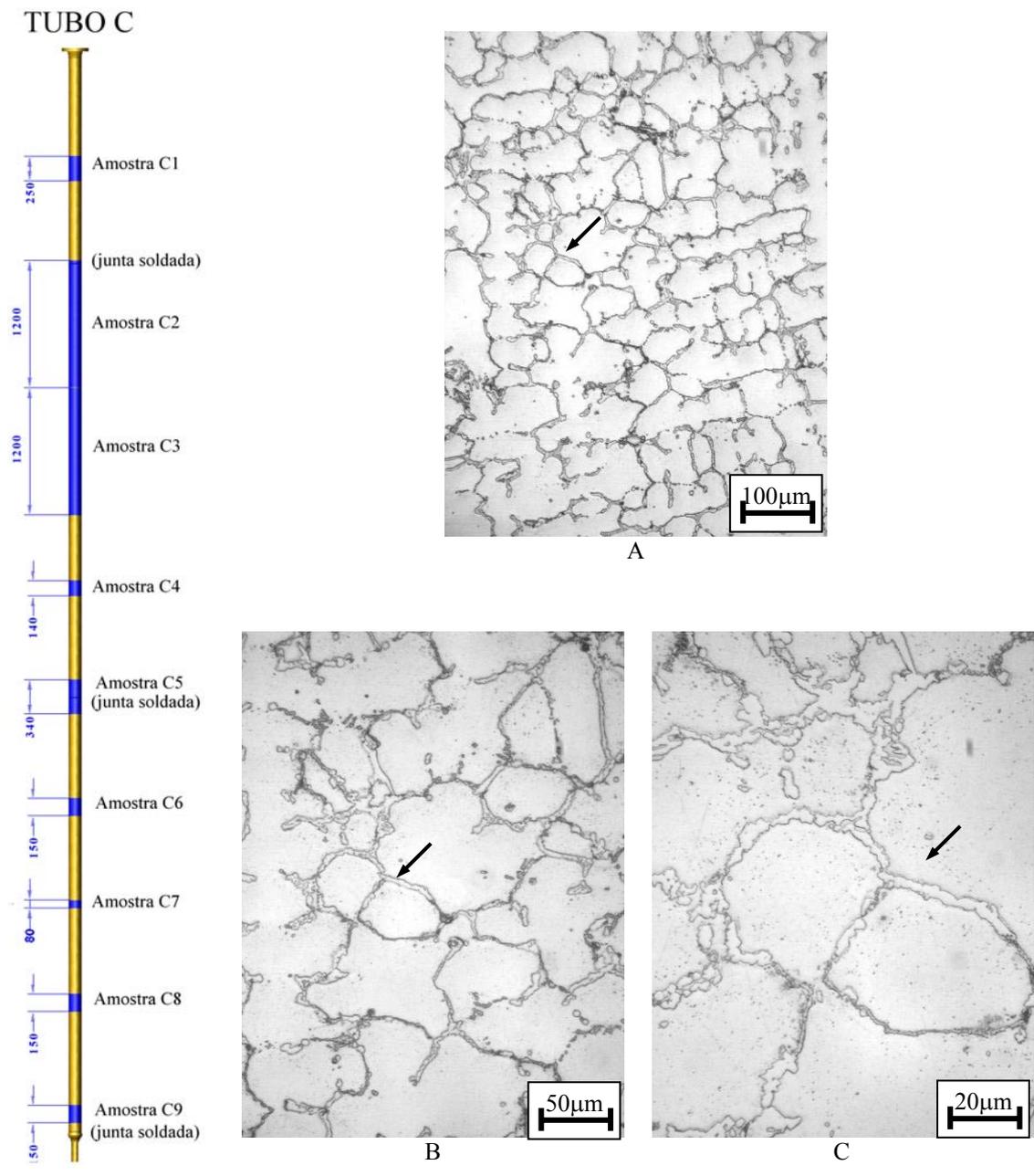


FIGURA A.20 - Amostra C3A. Tubo exposto ao surto de temperatura e que apresentou fratura. Região exatamente ao lado da fratura. O centro da fratura situa-se a aproximadamente 2.000mm do teto do forno. Seção transversal ao tubo. Polimento mecânico. Ataque por Água Régia saturada com CuCl_2 .

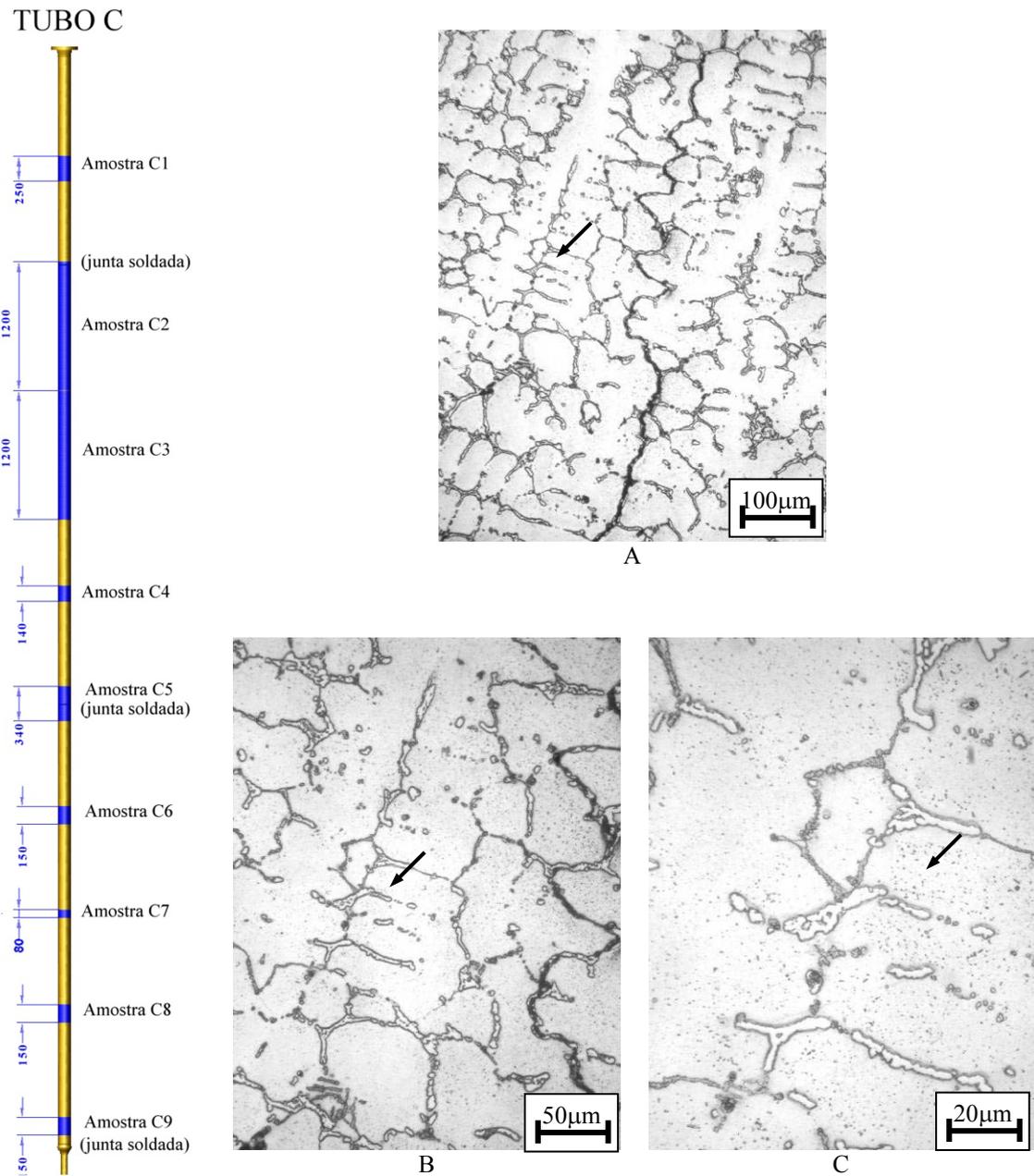


FIGURA A.21 - Amostra C3B. Região exatamente ao lado da fratura. O centro da fratura situa-se a aproximadamente 2.000mm do teto do forno. Seção transversal ao tubo. Polimento mecânico. Ataque por Água Régia saturada com CuCl_2 .

TUBO C

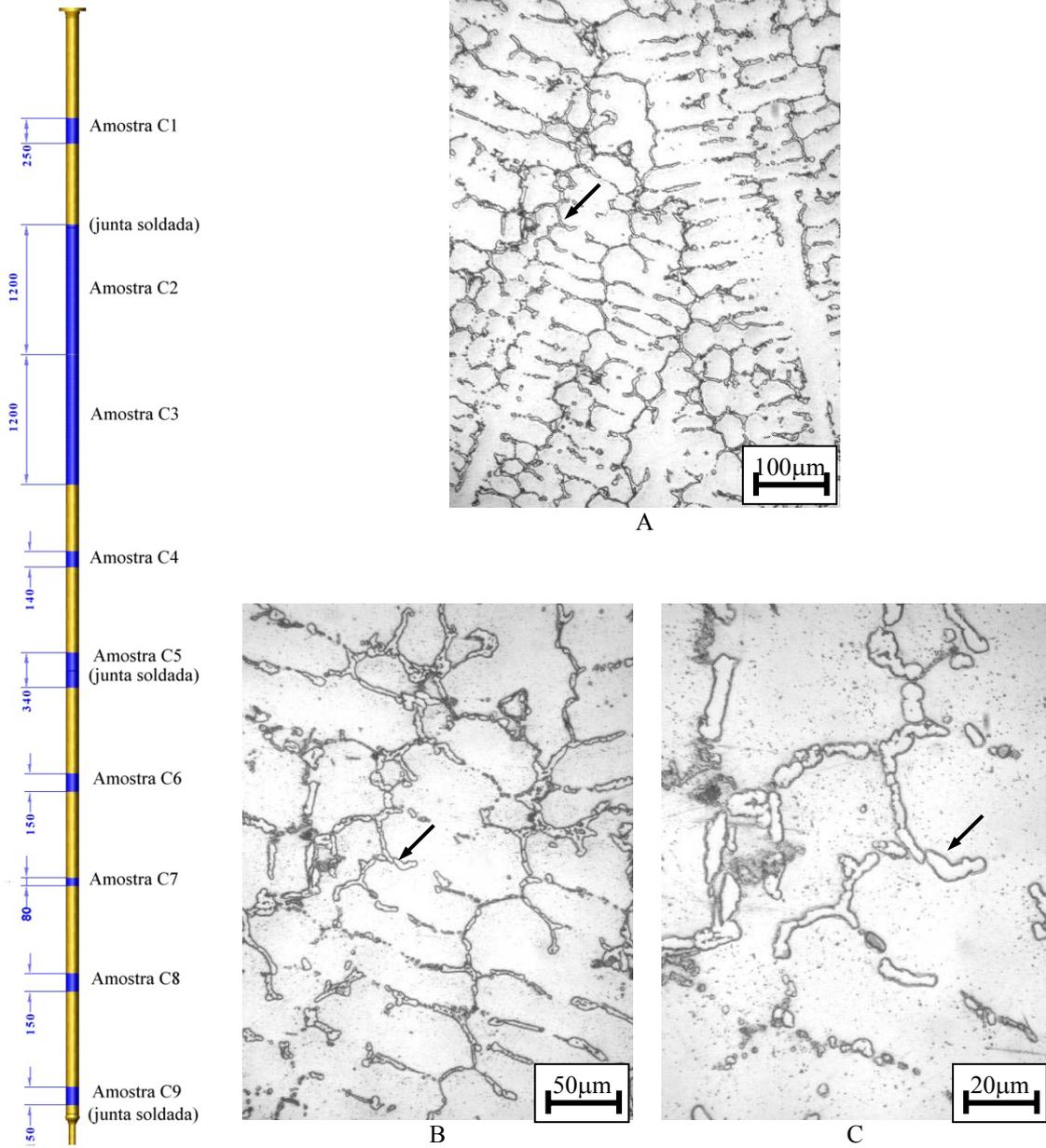
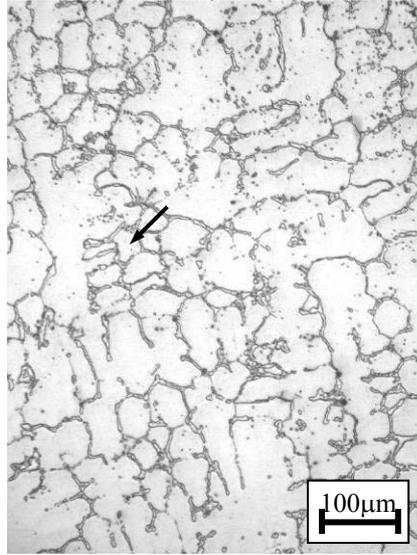
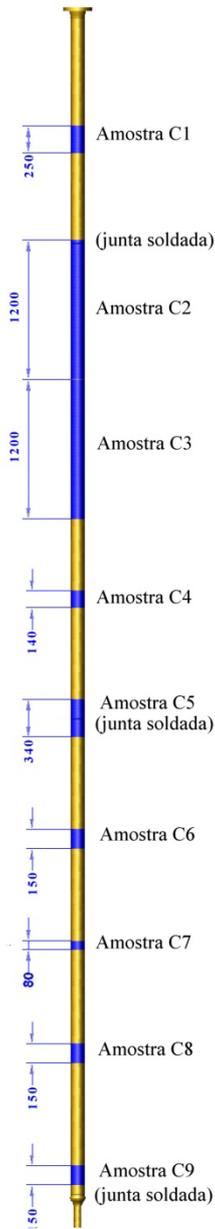
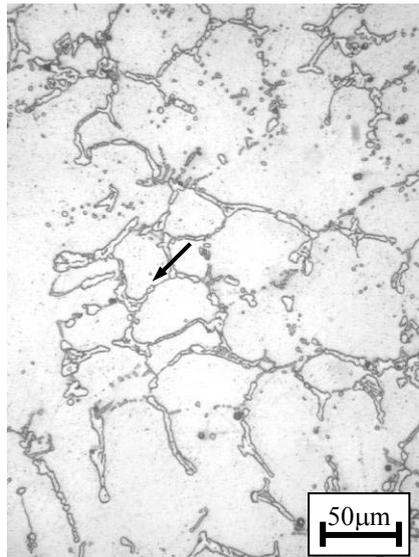


FIGURA A.22 - Amostra C3C, distante certa de 100mm do bordo inferior da fratura. Seção transversal ao tubo. Polimento mecânico. Ataque por Água Régia saturada com CuCl_2 .

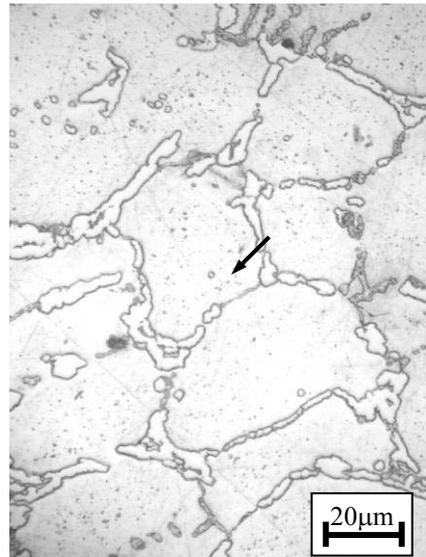
TUBO C



B



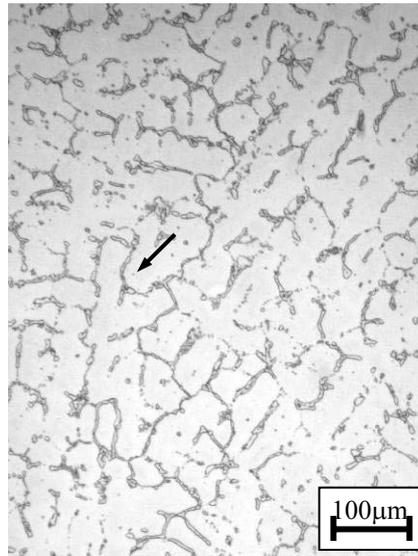
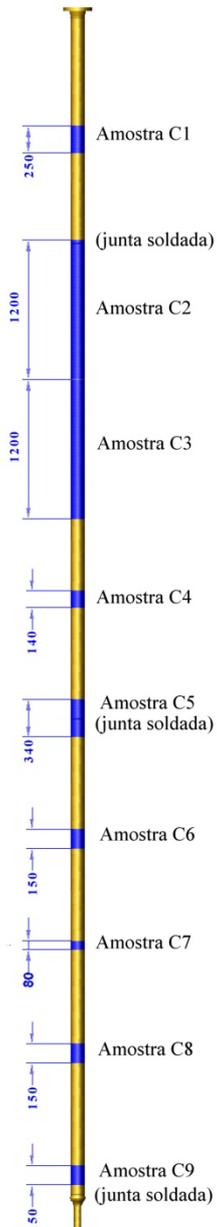
C



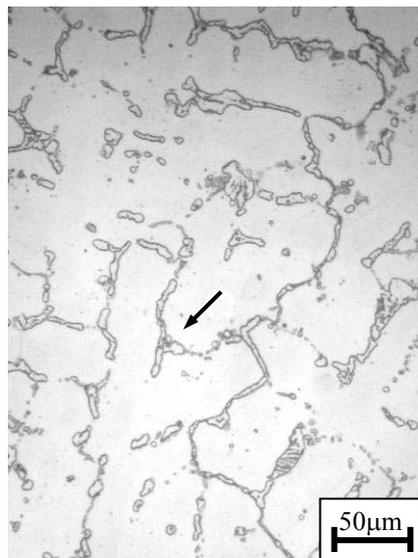
D

FIGURA A.23 - Amostra C3D, distante cerca de 200mm do bordo inferior da fratura. Seção transversal ao tubo. Polimento mecânico. Ataque por Água Régia saturada com CuCl_2 .

TUBO C



A



B



C

FIGURA A.24 - Amostra C3E, distante cerca de 300mm do bordo inferior da fratura. Seção transversal ao tubo. Polimento mecânico. Ataque por Água Régia saturada com CuCl_2 .

APENDICE B

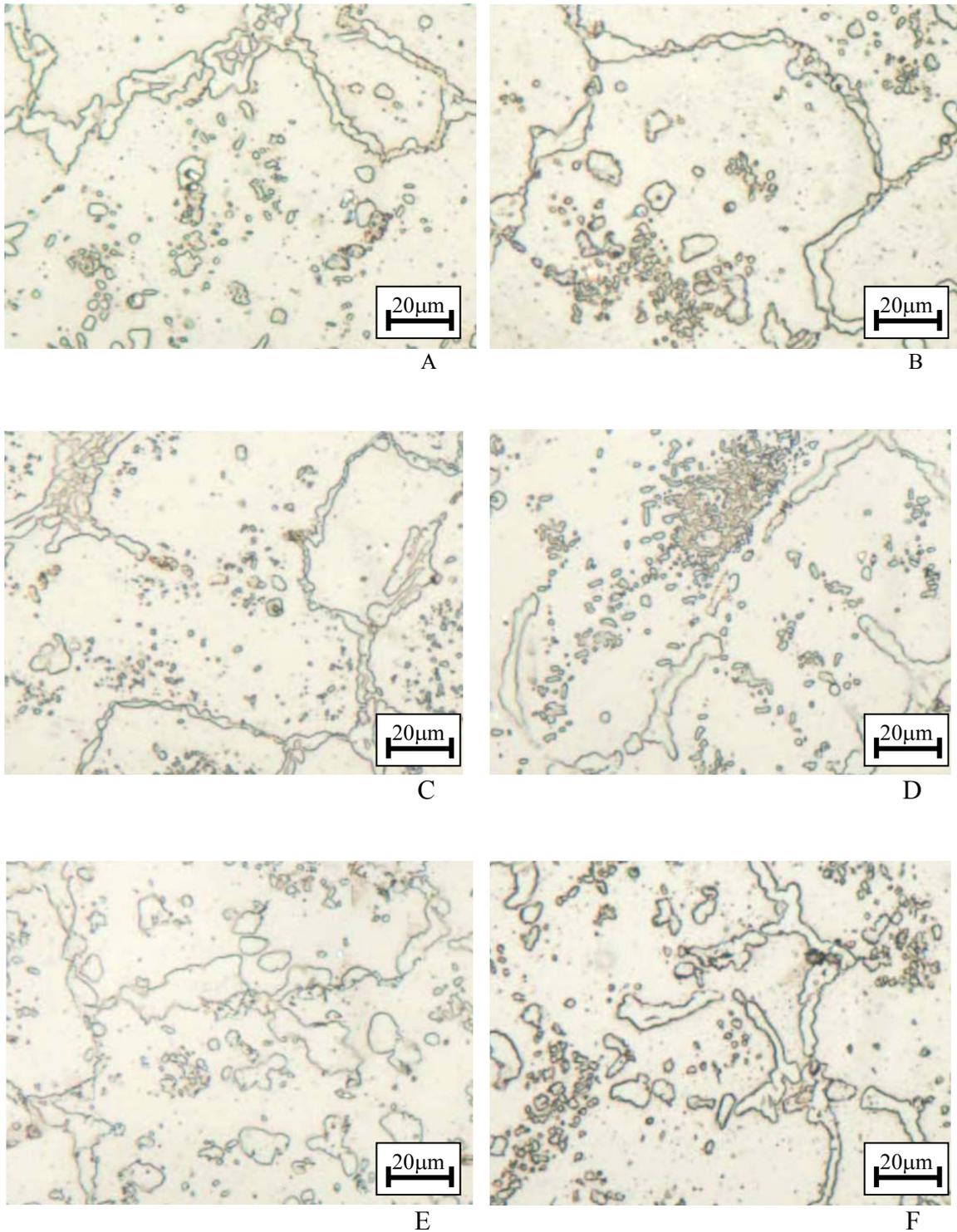


FIGURA B.1 - Resultados de réplicas metalográficas realizadas a 2000mm abaixo do teto do forno. A: Harpa 1, tubo 9. B: Harpa 2, tubo 9. C: Harpa 3, tubo 37. D: Harpa 4, tubo 32. E: Harpa 4, tubo 43. F: Harpa 5, tubo 5. Superfície externa. Ataque eletrolítico com reagente oxálico a 10%.

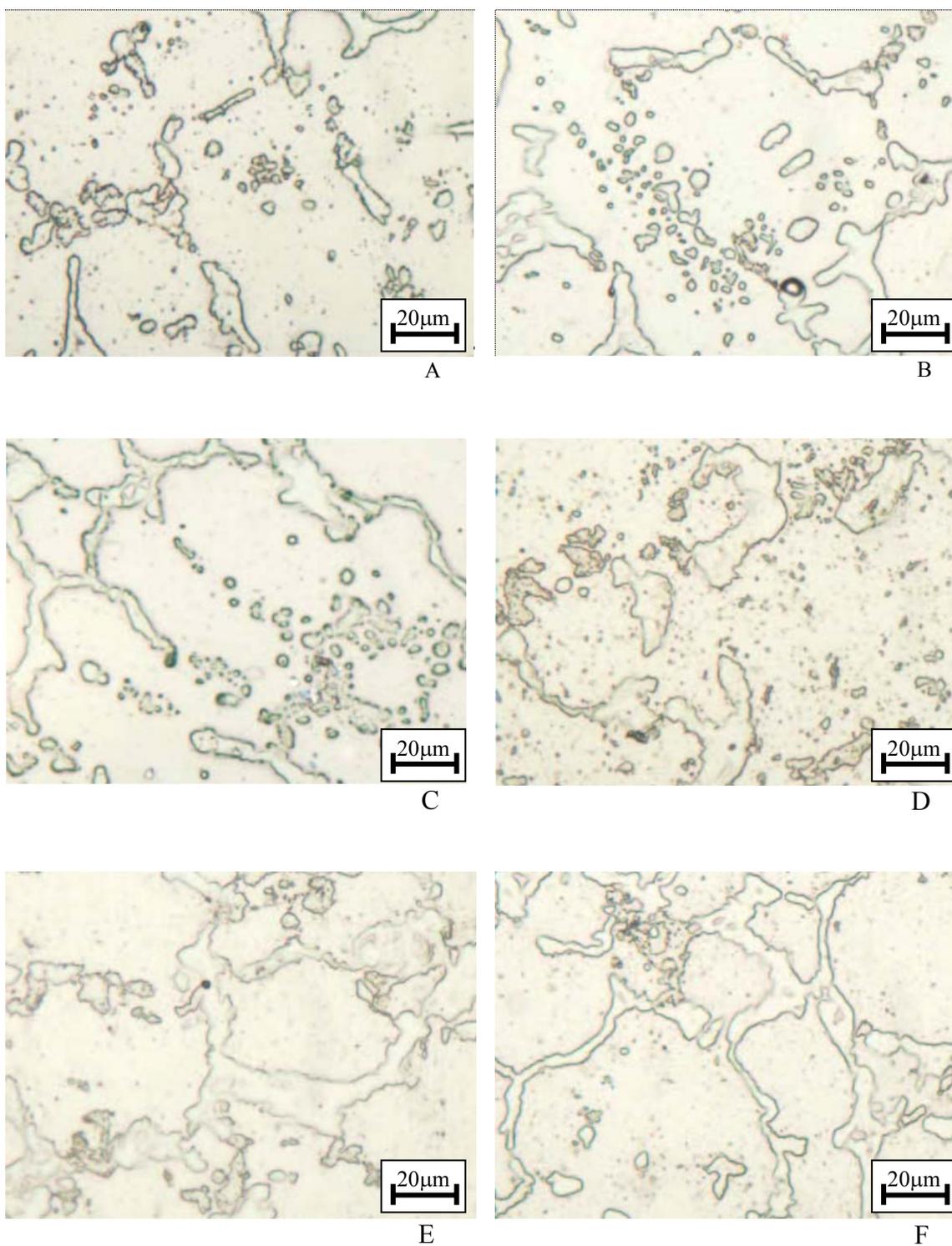


FIGURA B.2 - Resultados de réplicas metalográficas realizadas a 2000mm abaixo do teto do forno. A: Harpa 5, tubo 11. B: Harpa 6, tubo 5. C: Harpa 6, tubo 12. D: Harpa 6, tubo 41. E: Harpa 6, tubo 42. F: Harpa 7, tubo 10. Superfície externa. Ataque eletrolítico com reagente oxálico a 10%.

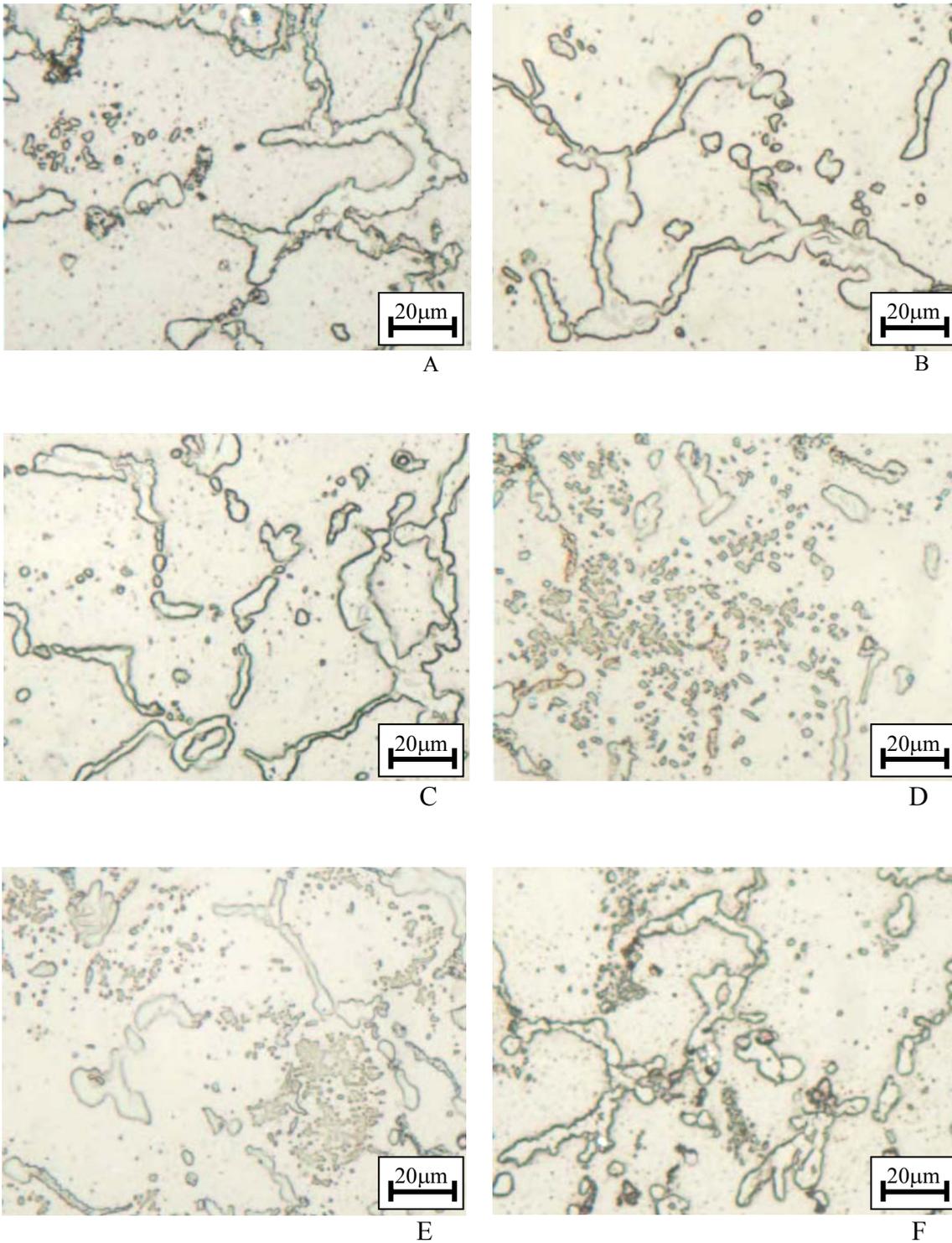


FIGURA B.3 - Resultados de réplicas metalográficas realizadas a 2000mm abaixo do teto do forno. A: Harpa 7, tubo 13. B: Harpa 8, tubo 9. C: Harpa 8, tubo 14. D: Harpa 8, tubo 37. E: Harpa 9, tubo 25. F: Harpa 9, tubo 37. Superfície externa. Ataque eletrolítico com reagente oxálico a 10%.

APENDICE C

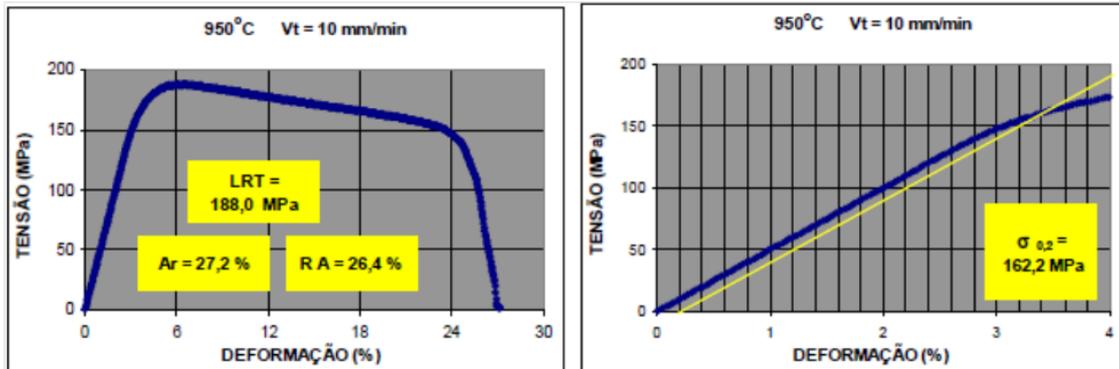


FIGURA C.1 - Amostra A1B1. Resultado do ensaio de tração a quente realizado a 950°C para uma velocidade de ensaio de 10mm/min.

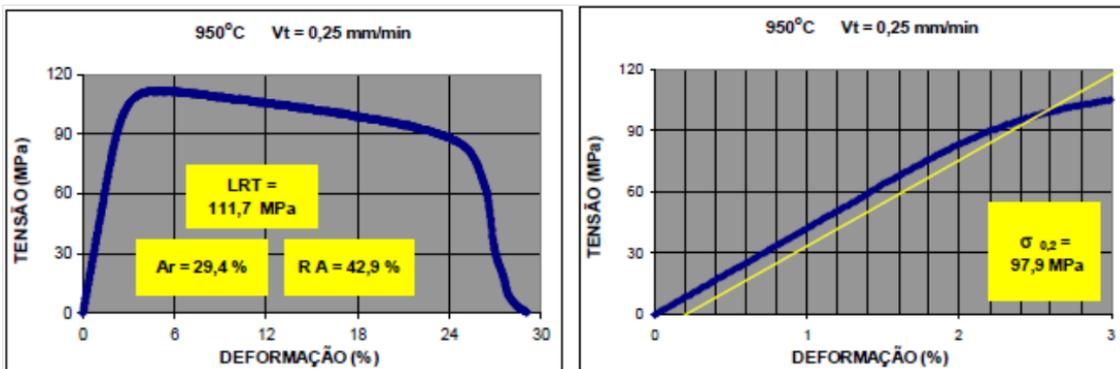


FIGURA C.2 - Amostra A1B2. Resultado do ensaio de tração a quente realizado a 950°C para uma velocidade de ensaio de 0,25mm/min.

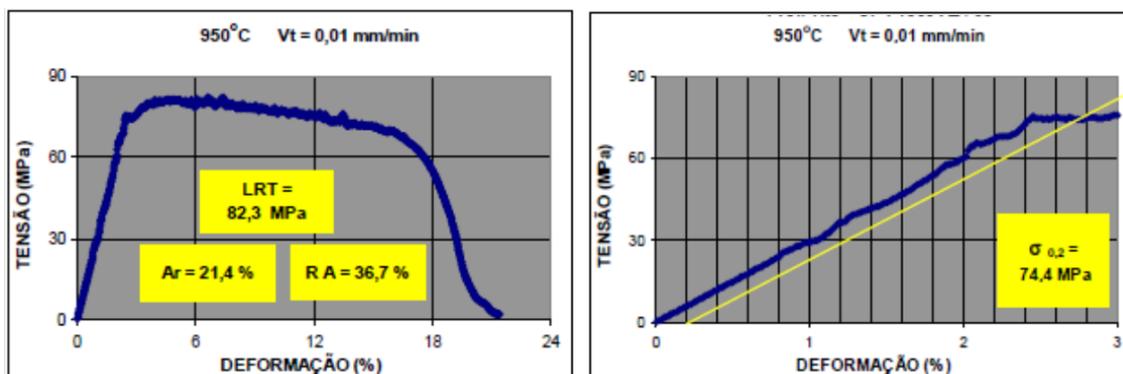


FIGURA C.3 - Amostra A1B3. Resultado do ensaio de tração a quente realizado a 950°C para uma velocidade de ensaio de 0,01mm/min.

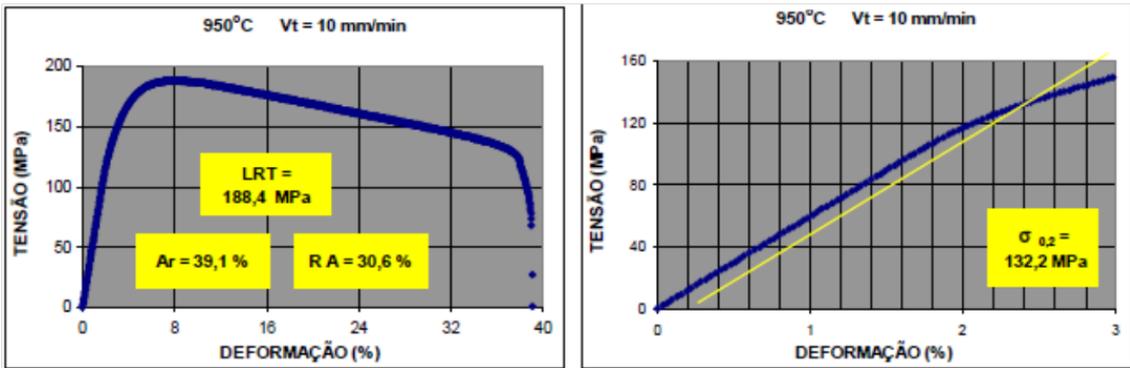


FIGURA C.4 - Amostra A3B1. Resultado do ensaio de tração a quente realizado a 950°C para uma velocidade de ensaio de 10mm/min.

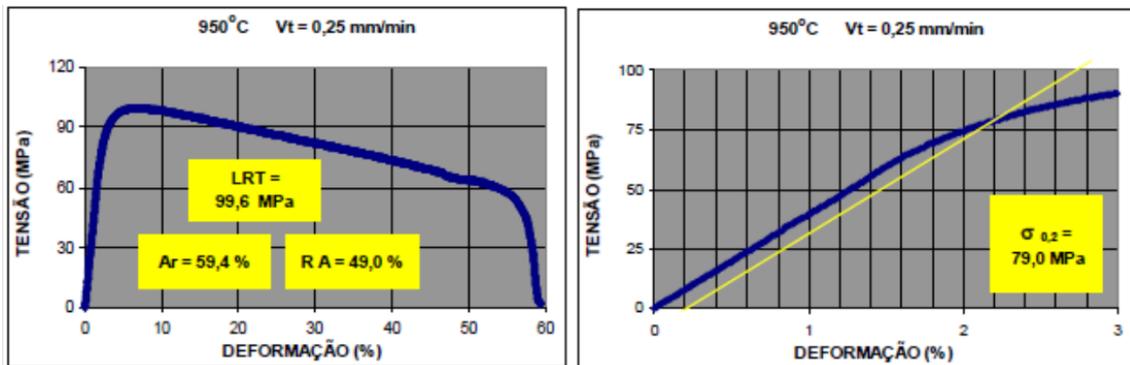


FIGURA C.5 - Amostra A3B2. Resultado do ensaio de tração a quente realizado a 950°C para uma velocidade de ensaio de 0,25mm/min.

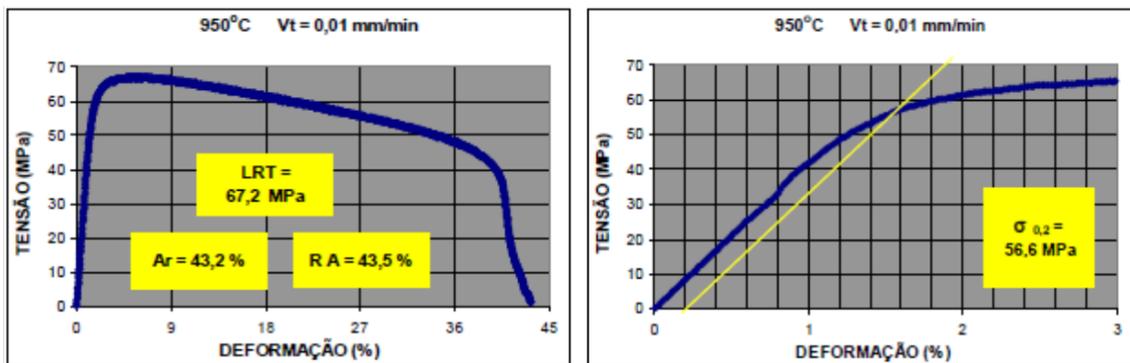


FIGURA C.6 - Amostra A3B3. Resultado do ensaio de tração a quente realizado a 950°C para uma velocidade de ensaio de 0,01mm/min.

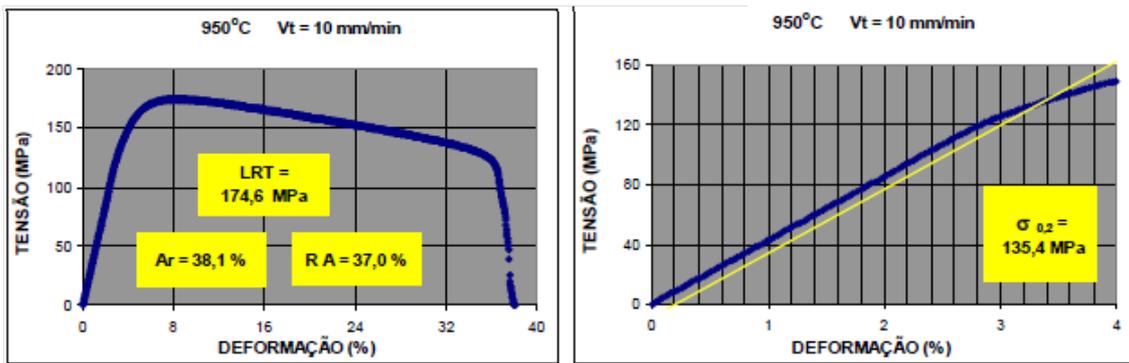


FIGURA C.7 - Amostra A6B1. Resultado do ensaio de tração a quente realizado a 950°C para uma velocidade de ensaio de 10mm/min.

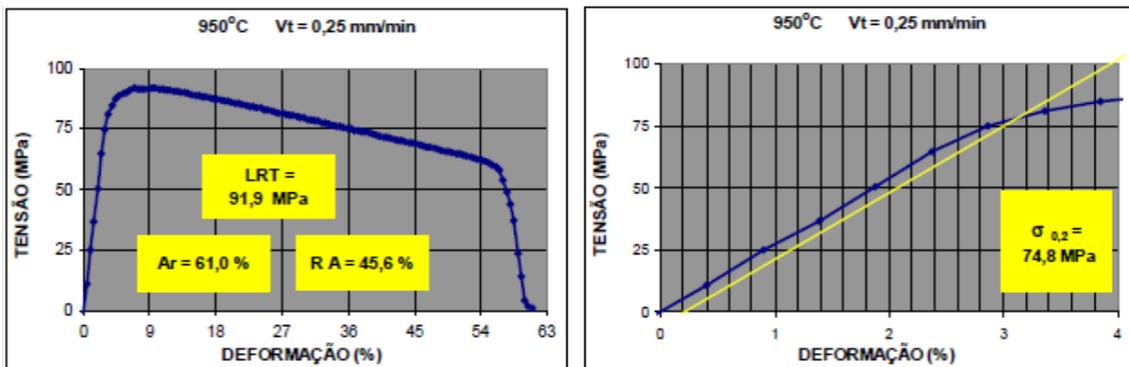


FIGURA C.8 - Amostra A6B2. Resultado do ensaio de tração a quente realizado a 950°C para uma velocidade de ensaio de 0,25mm/min.

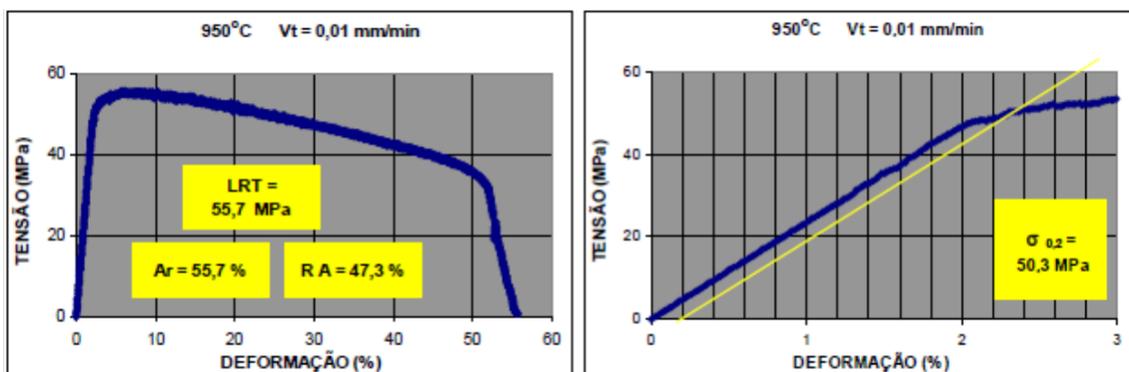


FIGURA C.9 - Amostra A6B3. Resultado do ensaio de tração a quente realizado a 950°C para uma velocidade de ensaio de 0,01mm/min.

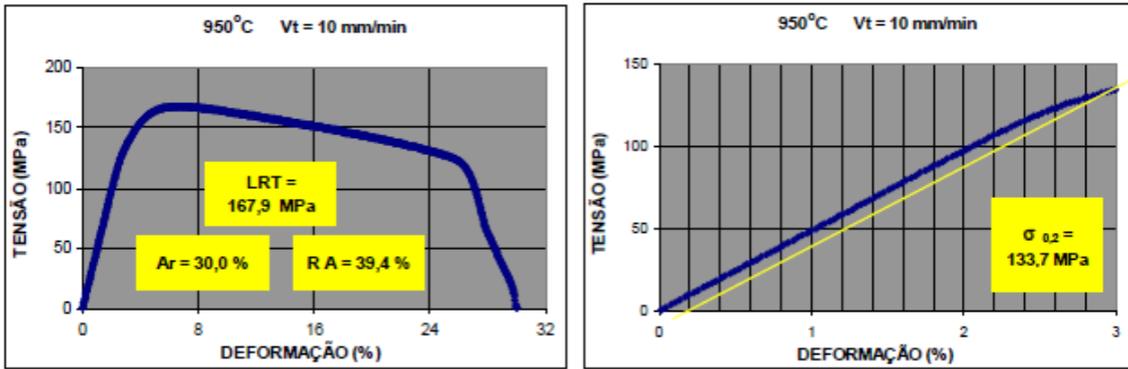


FIGURA C.10 - Amostra B3B1. Resultado do ensaio de tração a quente realizado a 950°C para uma velocidade de ensaio de 10mm/min.

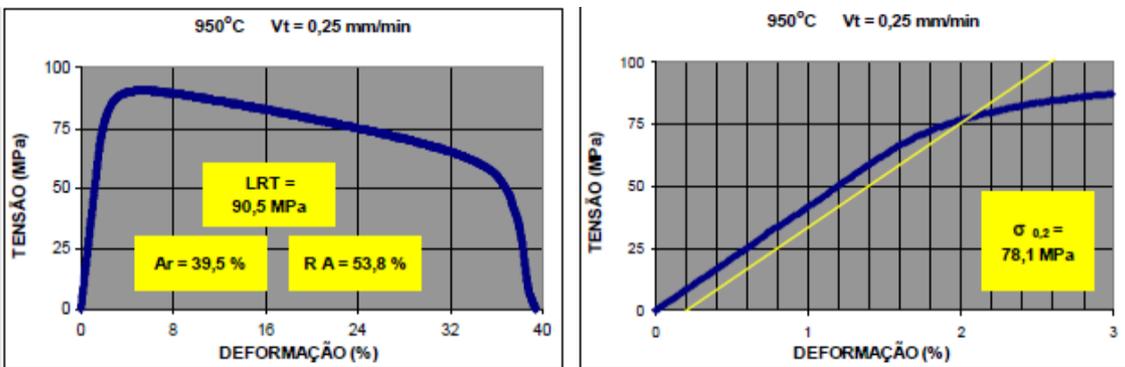


FIGURA C.11 - Amostra B3B2. Resultado do ensaio de tração a quente realizado a 950°C para uma velocidade de ensaio de 0,25mm/min.

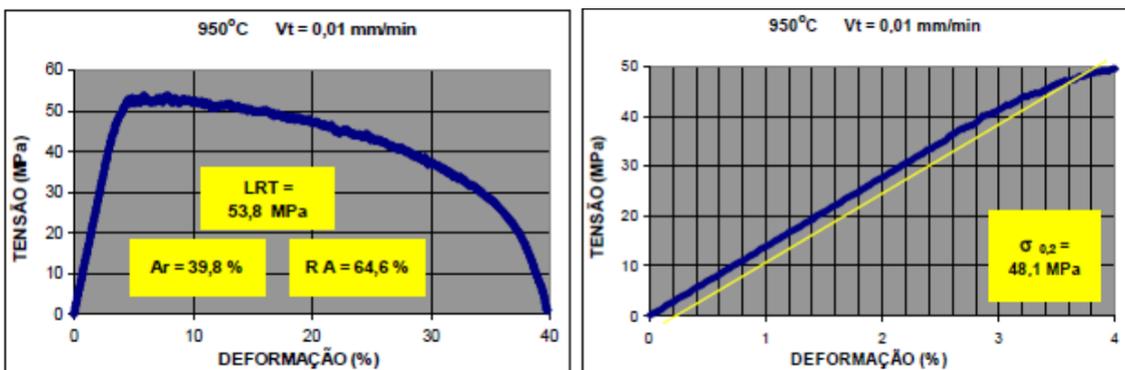


FIGURA C.12 - Amostra B3B3. Resultado do ensaio de tração a quente realizado a 950°C para uma velocidade de ensaio de 0,01mm/min.

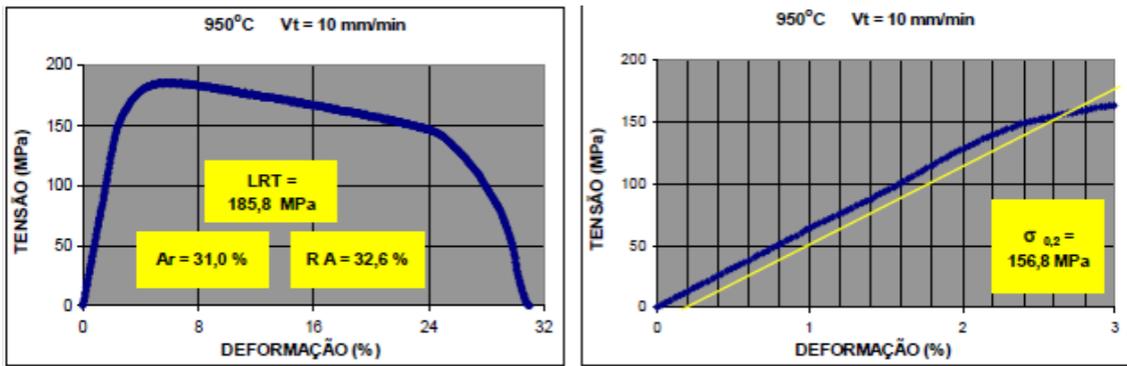


FIGURA C.13 - Amostra B4B1. Resultado do ensaio de tração a quente realizado a 950°C para uma velocidade de ensaio de 10mm/min.

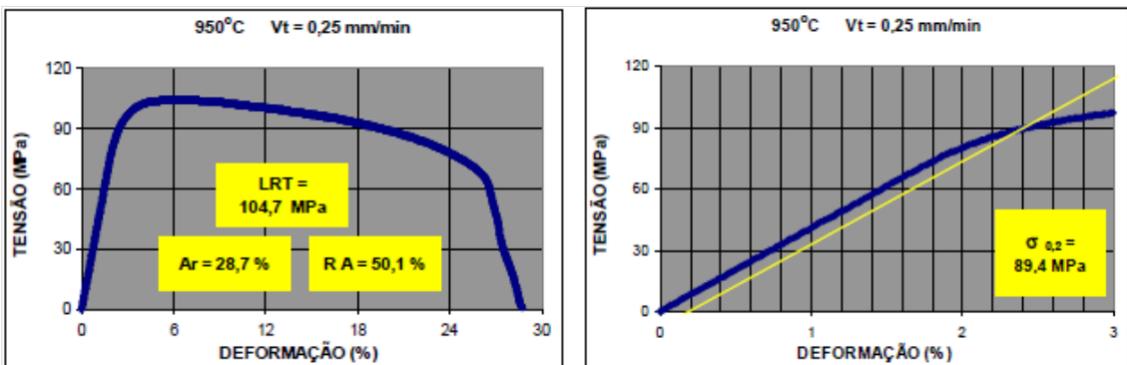


FIGURA C.14 - Amostra B4B2. Resultado do ensaio de tração a quente realizado a 950°C para uma velocidade de ensaio de 0,25mm/min.

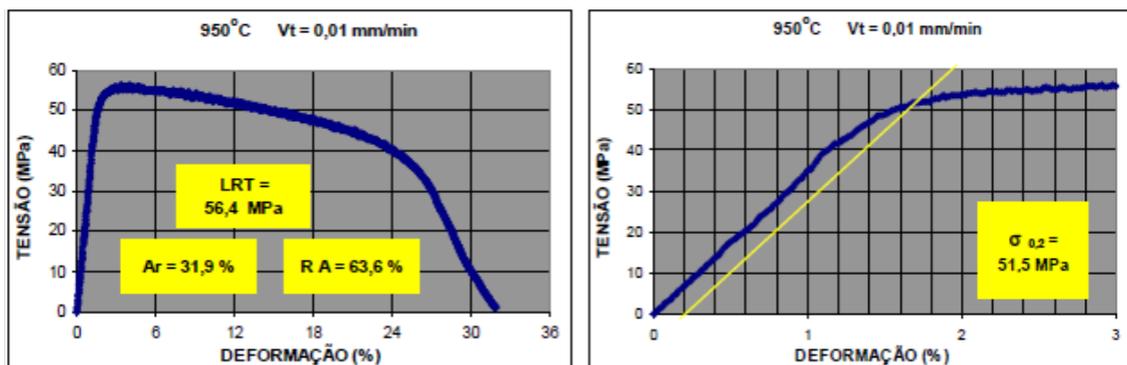


FIGURA C.15 - Amostra B4B3. Resultado do ensaio de tração a quente realizado a 950°C para uma velocidade de ensaio de 0,01mm/min.

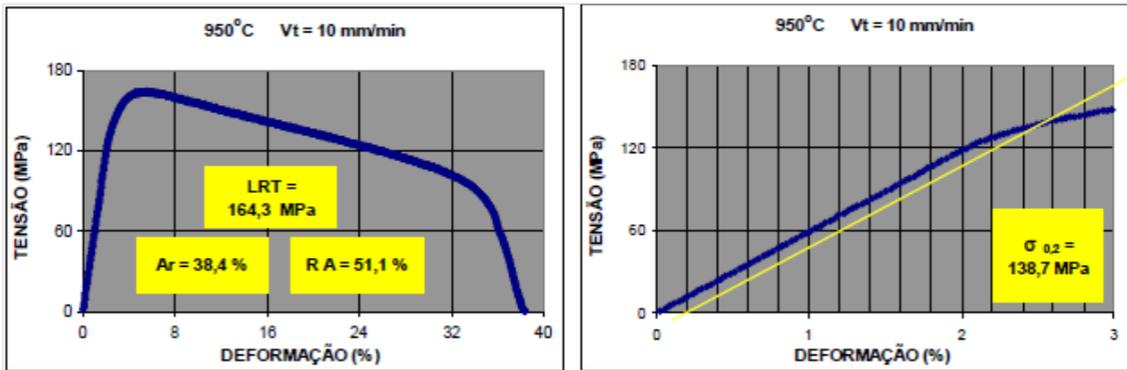


FIGURA C.16 - Amostra C3F1. Resultado do ensaio de tração a quente realizado a 950°C para uma velocidade de ensaio de 10mm/min.

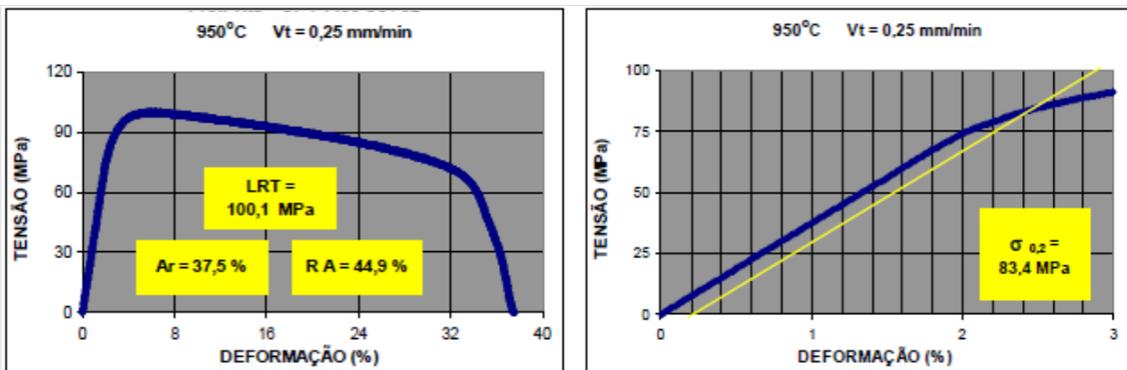


FIGURA C.17 - Amostra C3F2. Resultado do ensaio de tração a quente realizado a 950°C para uma velocidade de ensaio de 0,25mm/min.

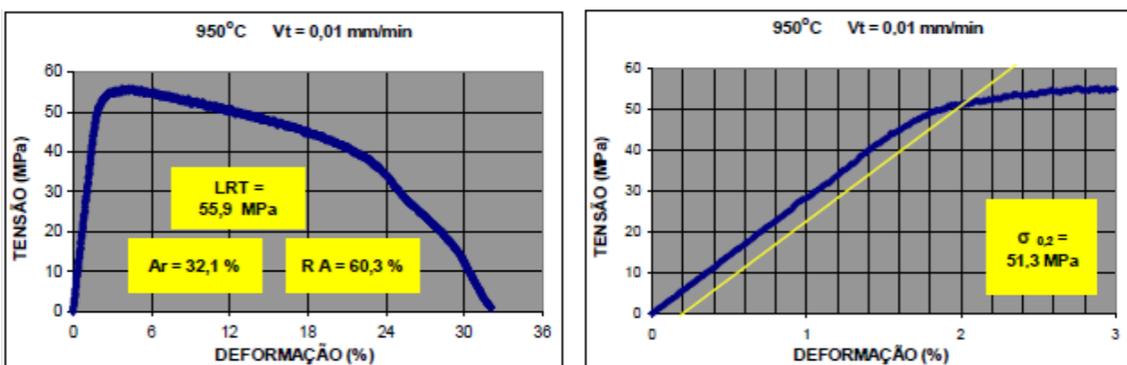


FIGURA C.18 - Amostra C3F3. Resultado do ensaio de tração a quente realizado a 950°C para uma velocidade de ensaio de 0,01mm/min.

APENDICE D

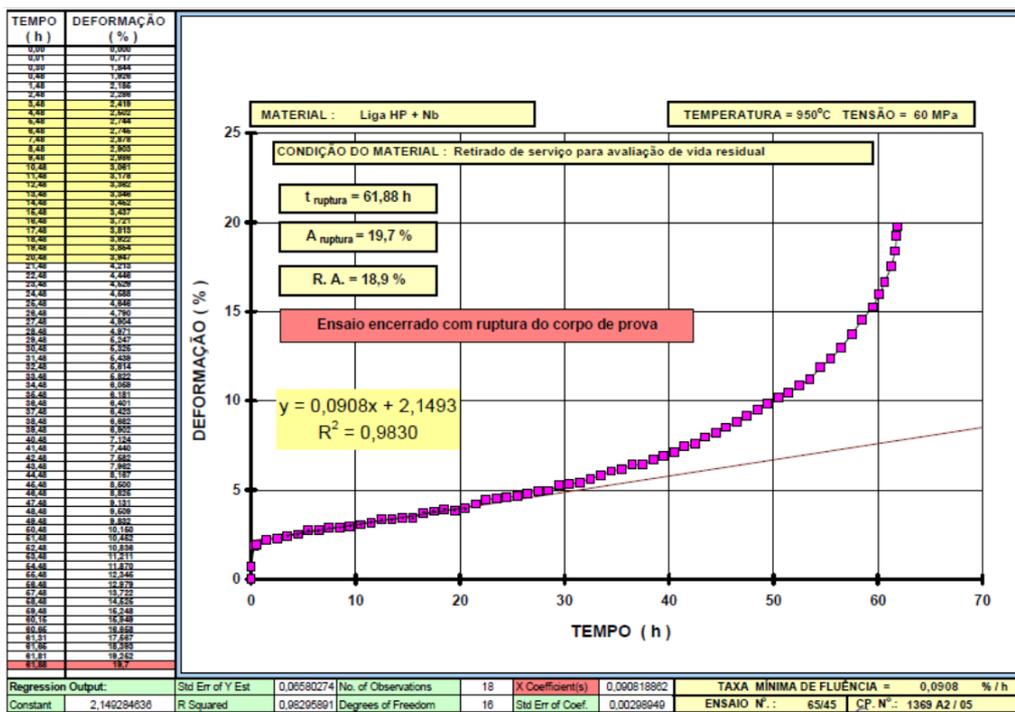
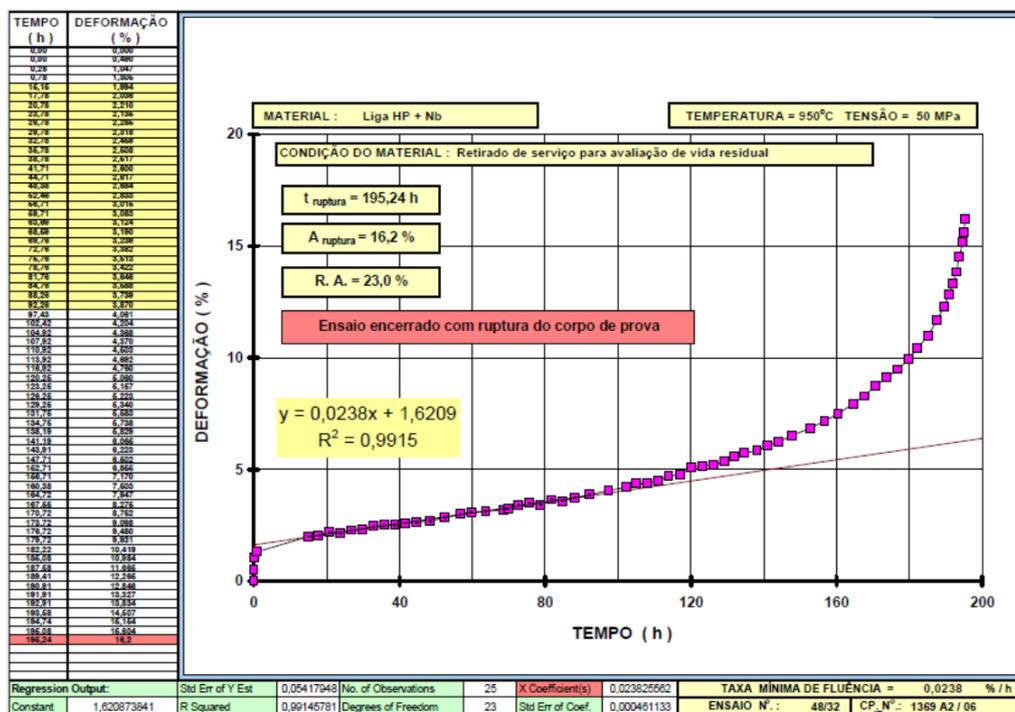
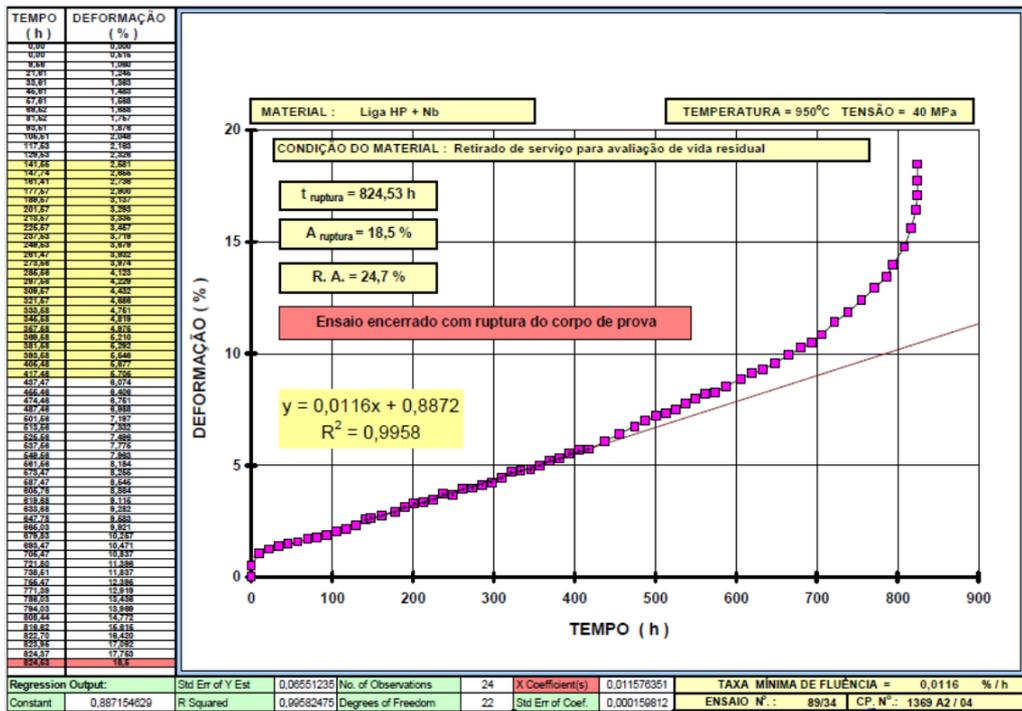
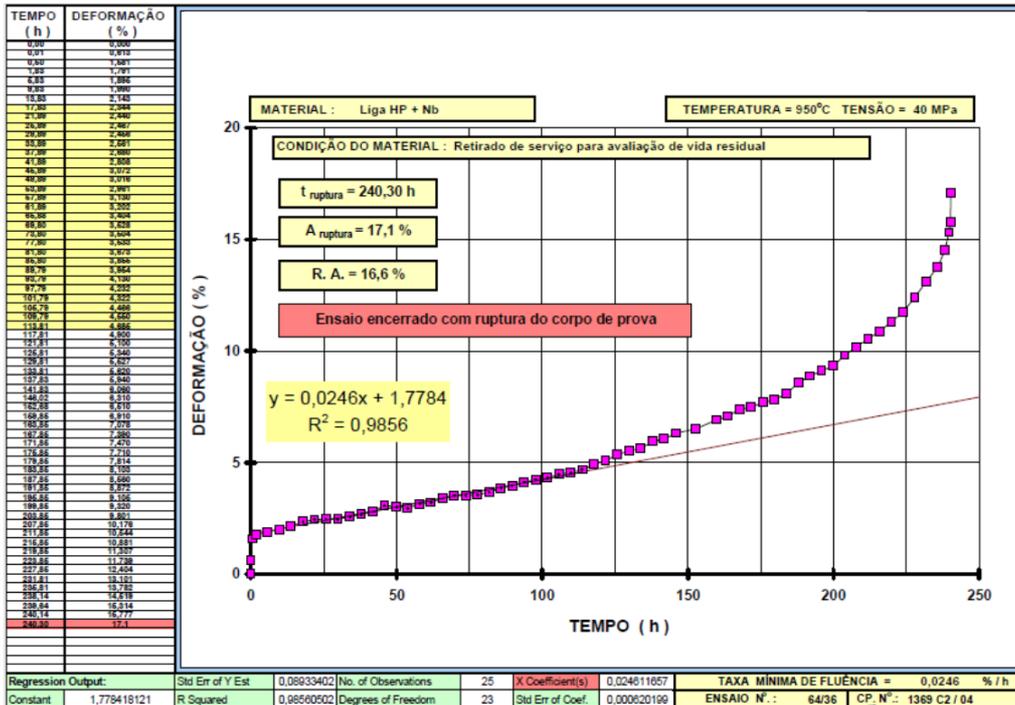


FIGURA D.1 - Amostra A1B1. Resultado do ensaio de fluência realizado a 950°C para uma carga de 60MPa.







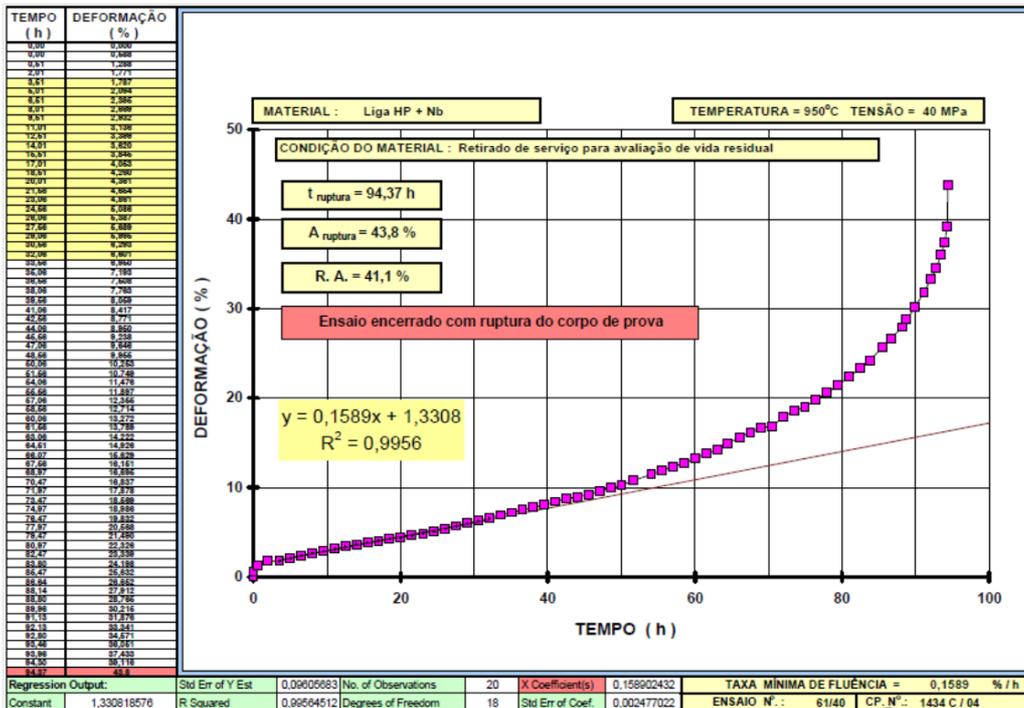
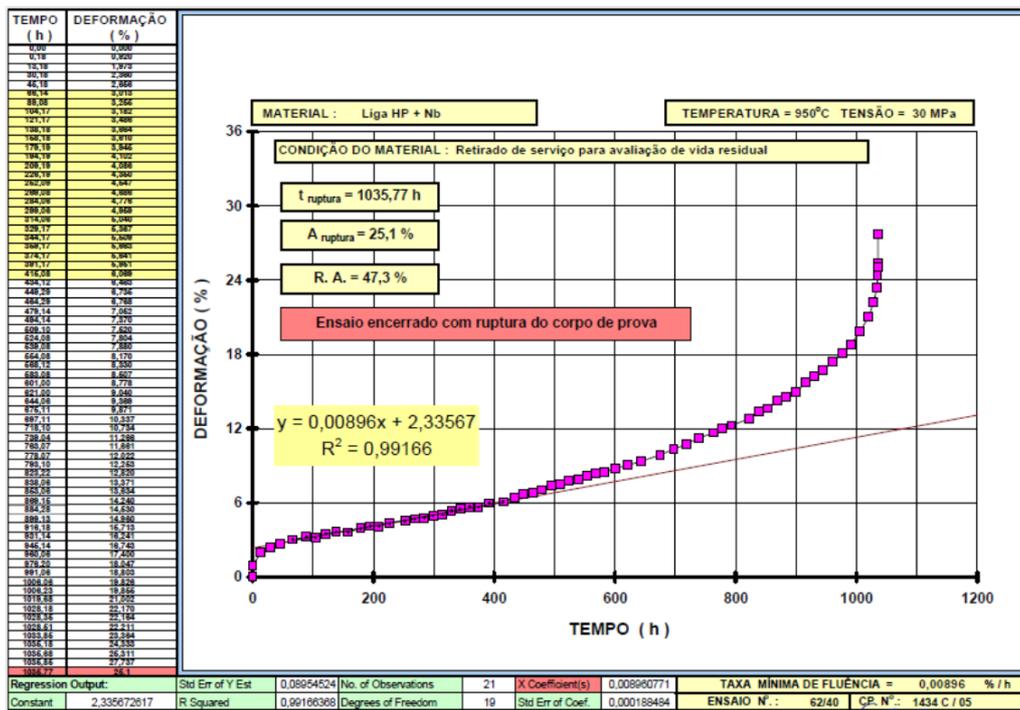


FIGURA D.11 - Amostra B3B1. Resultado do ensaio de fluência realizado a 950°C para uma carga de 40MPa.



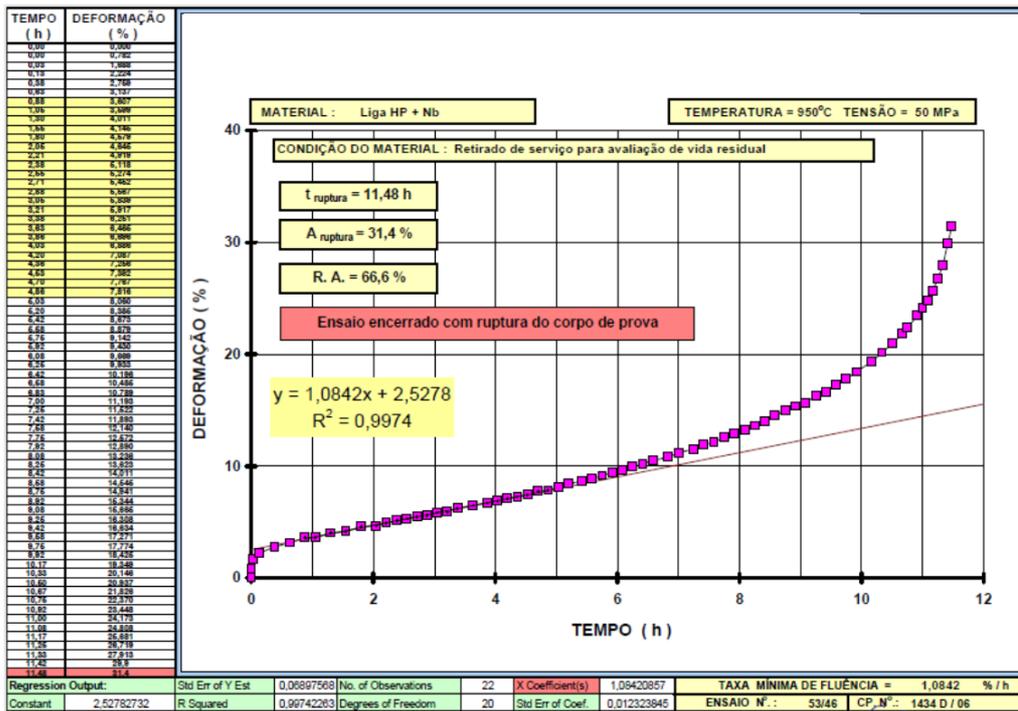
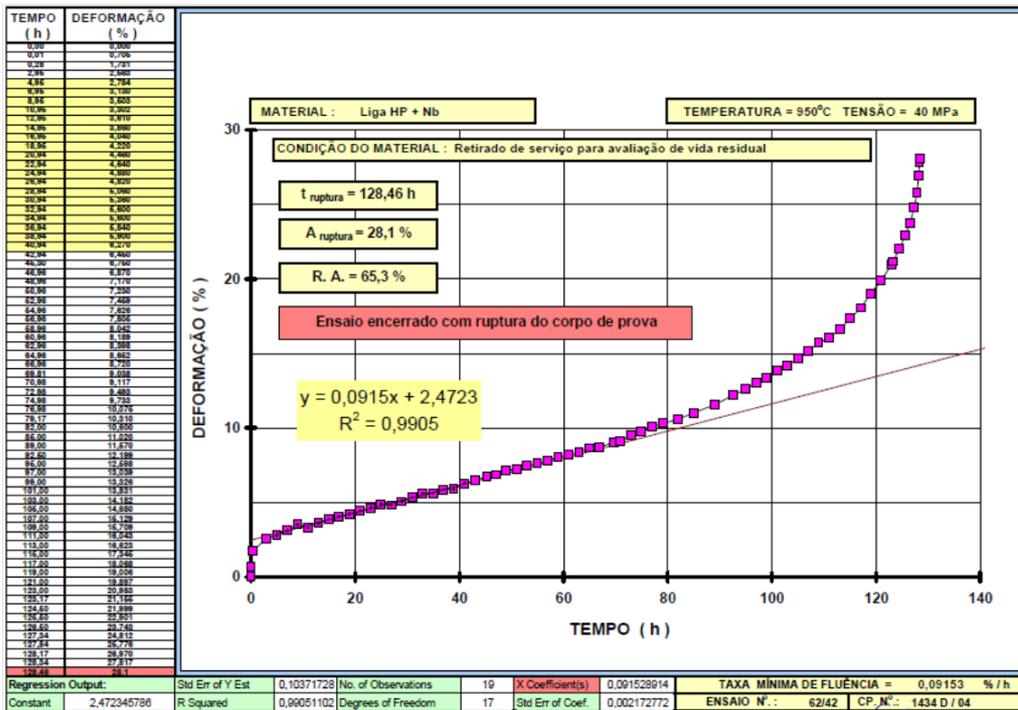


FIGURA D.13 - Amostra B4B1. Resultado do ensaio de fluência realizado a 950°C para uma carga de 50MPa.



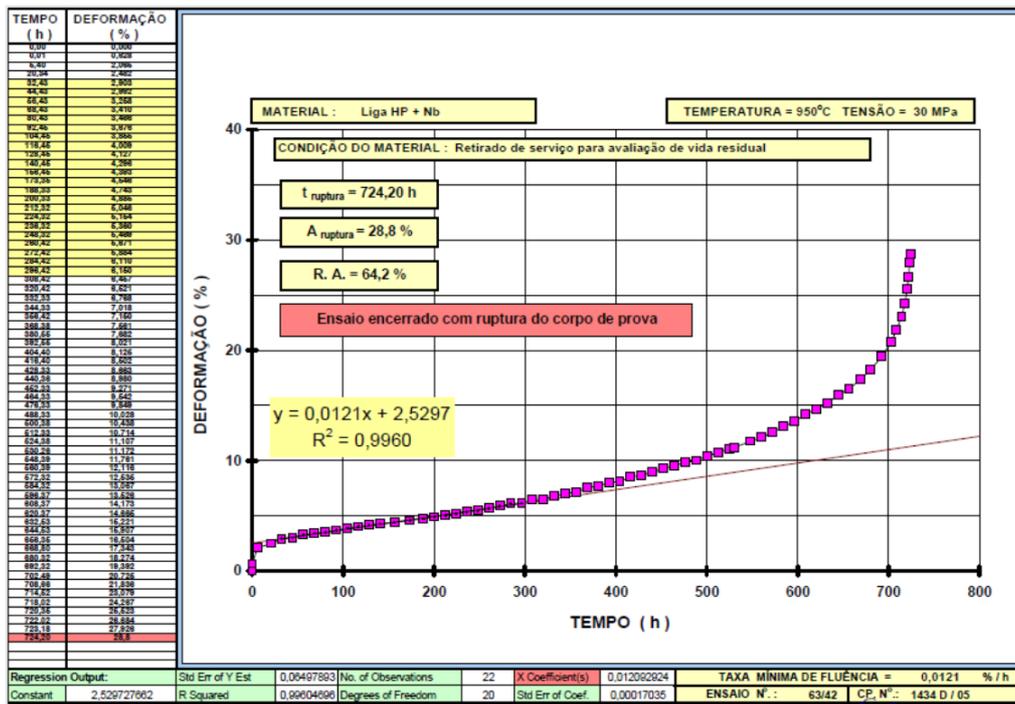
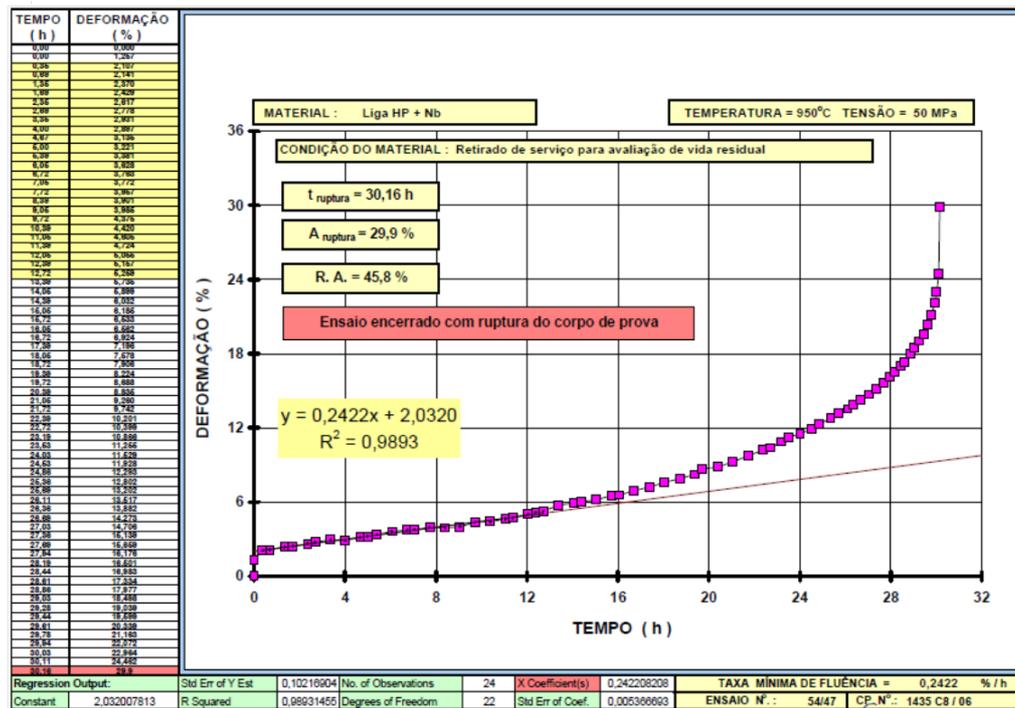


FIGURA D.15 - Amostra B4B1. Resultado do ensaio de fluência realizado a 950°C para uma carga de 30MPa.



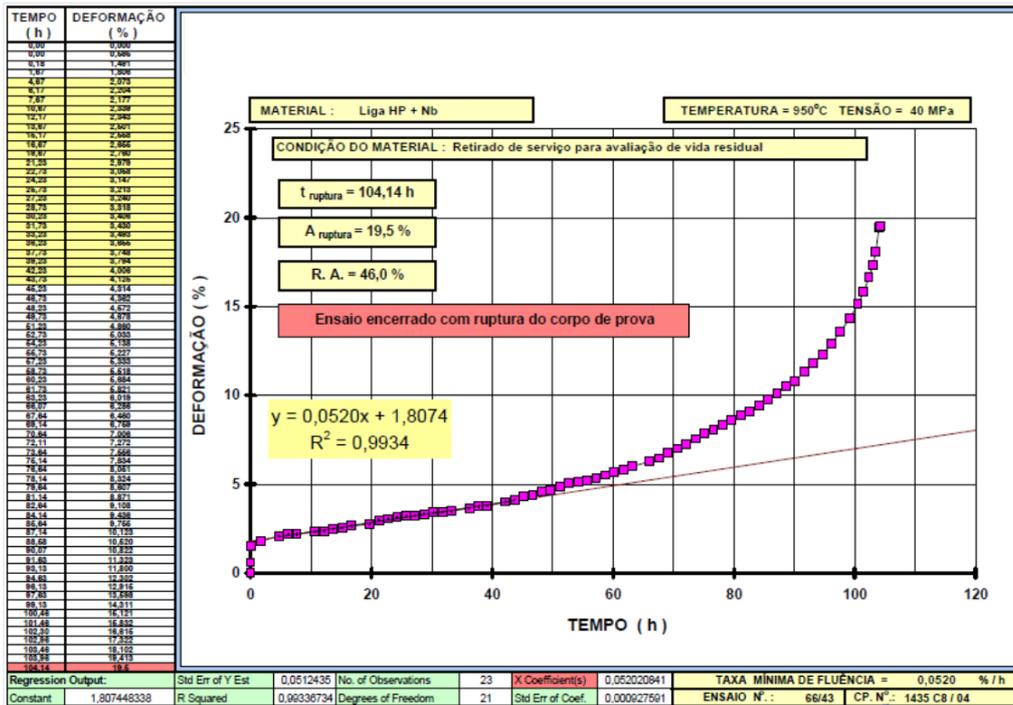


FIGURA D.17 - Amostra C3F1. Resultado do ensaio de fluência realizado a 950°C para uma carga de 40MPa.

