

CARACTERIZAÇÃO DOS MICROMECANISMOS DE DEFORMAÇÃO POR FLUÊNCIA EM AÇOS HP MODIFICADOS COM DIFERENTES TEMPOS DE RUPTURA

Vitória Mattos Ferreira

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

Orientadores: Luiz Henrique de Almeida Fábio dos Santos Queiroz

Rio de Janeiro Agosto de 2018

CARACTERIZAÇÃO DOS MICROMECANISMOS DE DEFORMAÇÃO POR FLUÊNCIA EM AÇOS HP MODIFICADOS COM DIFERENTES TEMPOS DE RUPTURA

Vitória Mattos Ferreira

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

Examinado por:

Prof. Luiz Henrique de Almeida, D. Sc.

Prof. Leonardo Sales de Araujo, D. Sc.

Eng. Fábio dos Santos Queiroz, M. Sc.

Prof. Matheus Campolina Mendes, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

AGOSTO DE 2018

Ferreira, Vitória Mattos

Caracterização dos micromecanismos de deformação por fluência em aços HP modificados com diferentes tempos de ruptura / Vitória Mattos Ferreira – Rio de Janeiro: UFRJ/ESCOLA POLITÉCNICA, 2018.

VII, 60 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Luiz Henrique de Almeida e Fábio dos Santos Queiroz

Projeto de Graduação – UFRJ / Escola Politécnica / Curso de Engenharia de Materiais, 2018.

Referências Bibliográficas: p. 47-49.

1. Aços HP 2. Análise dos micromecanismos de deformação de fluência de aços HP I. de Almeida, Luiz Henrique *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, Engenharia de Materiais. III. Título.

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

CARACTERIZAÇÃO DOS MICROMECANISMOS DE DEFORMAÇÃO POR FLUÊNCIA EM AÇOS HP MODIFICADOS COM DIFERENTES TEMPOS DE RUPTURA

Vitória Mattos Ferreira

Agosto/2018

Orientadores: Luiz Henrique de Almeida e Fábio dos Santos Queiroz

Curso: Engenharia de Materiais

Os aços da classe HP-modificados são amplamente aplicados nos tubos de fornos de reforma a vapor utilizados para a produção de hidrogênio. Para alcançar o uso mais seguro e econômico dos tubos e planejar antecipadamente sua substituição, a extensão dos danos e a vida útil remanescente devem ser avaliados antes de uma campanha completa. Desta forma, procura-se evitar falhas e paradas não planejadas durante a operação. O objetivo do trabalho é de analisar a seção longitudinal de corpos de prova rompidos em fluência, focando nos aspectos microestruturais relacionados com os mecanismos de deformação. Para isso, amostras provenientes de três tubos de aço HP modificado ao Nb com e sem microadição de Ti foram submetidas a ensaios de fluência a 950°C e com tensões variadas. Microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura foram realizadas para caracterização das amostras. Constatou-se que o aumento da tensão acarreta em uma diminuição do tempo de ruptura e um aumento da deformação. Observou-se uma evolução microestrutural tendendo ao estado IV/V de envelhecimento. Amostras dos tubos com microadição de Ti apresentaram os menores tempos de ruptura. Maiores deformações foram obtidas em amostras que partiram do estado VI de envelhecimento.

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

CREEP DEFORMATION MICROMECHANISMS CHARACTERIZATION OF HP MODIFIED STEELS WITH DIFFERENT RUPTURE TIME

Vitória Mattos Ferreira

August/2018

Advisors: Luiz Henrique de Almeida and Fábio dos Santos Queiroz

Course: Materials Engineering

HP-modified grade steels are widely applied in steam reforming furnace tubes used for the production of hydrogen. In order to achieve safer and more economical use of the tubes and to plan their replacement in advance, damage extent and remaining life must be evaluated before a complete campaign. In this way, it's possible to avoid unplanned failures and stops during the operation. The objective of this work is to analyze the longitudinal section of ruptured specimens in fluence, focusing on the microstructural aspects related to the mechanisms of deformation. For this, samples from three Nbmodified HP steel tubes with and without Ti micro addition were subjected to flow tests at 950°C and with different tensions. Optical microscopy and scanning electron microscopy were performed to characterize the samples. It has been found that the increase in tension causes a decrease in the breaking time and an increase in the deformation. A microstructural evolution to the IV/V aging stage was observed for samples that started in the I and III aging stage. Samples of the tubes with Ti micro addition showed the shortest rupture times. Higher deformations were obtained in samples that started from aging stage VI.

Agradecimentos

Agradeço a Deus por me amparar nos momentos mais difíceis.

Agradeço a minha família por não ter poupado esforços para que eu tivesse uma educação de qualidade, sem vocês nada disso teria sido possível.

Agradeço aos meus amigos por toda a diversão e apoio durante minha vida.

Agradeço ao Professor Luiz Henrique de Almeida e Fábio dos Santos Queiroz pela compreensão, paciência e ajuda na elaboração desse projeto em um período curto de tempo.

Agradeço também ao Professor Dilson da Silva Santos por todos os conselhos e suporte durante minha graduação e por ter sido fundamental para que eu conseguisse realizar o meu tão esperado intercâmbio, contribuindo imensamente para minha formação.

Agradeço aos professores Leonardo Sales Araújo e Matheus Campolina Mendes pela compreensão e por aceitarem participar da banca desse projeto.

Agradeço a Sonia Cristina dos Santos Lira por sempre ter me ajudado a encontrar soluções nos momentos que eu pensei que nada poderia ser feito, você é incrível.

Agradeço aos técnicos Oswaldo Pires Filho, Laércio Rosignoli Guzela e Rafael Trindade por terem me ajudado na preparação de amostras sempre que precisei.

Agradeço a PETROBRAS pelo fornecimento das amostras e financiamento desse projeto.

Agradeço ao Programa de Iniciação Científica e Tecnológica da UFRJ pela bolsa de iniciação científica.

ÍNDICE

1	Ι	NTRODUÇÃO	. 1
2	F	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
	2.1	Fornos de Reforma	. 3
	2.2	Materiais utilizados em tubos de reforma	. 6
	2.3	Microestrutura bruta de fusão dos aços HP-40	. 7
	2.4	Envelhecimento dos aços HP-40-modificados	11
	2.5	Estados de envelhecimento	15
	2.6	Fluência	19
3	N	AATERIAIS E MÉTODOS	23
	3.1	Materiais	23
	3.2	Procedimentos	27
	3.	2.1 Microscopia ótica	27
	3.	2.2 Microscopia eletrônica de varredura	28
4	F	RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
	4.1	Estado de envelhecimento I	29
	4.2	Estado de envelhecimento III	38
	4.3	Estado de envelhecimento V/VI e VI	43
5	(CONCLUSÕES	46
6	F	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	47
A	PÊN	DICE A	50
A	PÊN	DICE B	56
A	PÊN	DICE C	59

1 INTRODUÇÃO

A reforma a vapor de hidrocarbonetos líquidos foi introduzida industrialmente durante a década de 60, criando a base para uma produção mais eficiente de gás de síntese $(CO + H_2)$ (ROSTRUP-NIELSEN; CHRISTENSEN; DYBKJAER, 1998). Esse processo consiste na reação, em meio catalítico, entre um hidrocarboneto (geralmente gás metano) e o vapor de água resultando na produção de hidrogênio, monóxido e dióxido de carbono (FRANCISQUINI *et al*, 2005).

A reação global de reforma é fortemente endotérmica. Por isso, ocorrem no interior de tubos de reforma que são os componentes mais críticos de um forno de reforma a vapor devido as severas condições de serviço que são submetidos (ALVINO *et al.* 2010). A temperatura de parede dos tubos depende de diversos fatores como regulagem e posicionamento dos queimadores, degradação do catalisador e da relação vapor/hidrocarboneto do gás de reação que chega ao tubo.

Durante a exposição em serviço a ambientes agressivos, os tubos de reforma estão sujeitos a carburização, oxidação, superaquecimento, corrosão sob tensão, sulfetação e ciclagem térmica. Desta forma, aços inoxidáveis fundidos e superligas de Ni tradicionalmente aplicados em tubos de reforma foram substituídos primeiramente pelos aços inoxidáveis resistentes ao calor fundidos por centrifugação da classe HK40, posteriormente pelos aços da classe HP e hoje em dia pelos aços HP-modificados. Apesar de avanços na tecnologia de fabricação dos tubos de aço HP-modificados, falhas prematuras por fluência ainda ocorrem com uma certa frequência, frustrando a expectativa de vida útil de projeto de mais de 100.000 horas de operação.

Para alcançar o uso mais seguro e econômico dos tubos e planejar antecipadamente sua substituição, a extensão dos danos e a vida útil remanescente devem ser avaliados antes de uma campanha completa. Desta forma, procura-se evitar falhas e paradas não planejadas durante a operação (LE MAY, DA SILVEIRA, VIANNA, 1996).

Portanto, o objetivo do presente trabalho é de analisar a seção longitudinal de corpos de prova ensaiados em fluência com diferentes tempos de ruptura, focando nos aspectos microestruturais relacionados com os mecanismos de deformação nestas

condições como formação de trincas secundárias, intergranulares e alinhamento de vazios.

Para tal, amostras foram obtidas a partir de três tubos de reforma que operaram por diferentes períodos de tempo. O material utilizado para a fabricação desses tubos foi aço HP modificado ao Nb com e sem adição de Ti. As amostras foram retiradas de diferentes alturas de um mesmo tubo com o objetivo de informações sobre o comportamento em fluência partindo de diferentes estados de envelhecimento inicial, mais precisamente I, III e VI. Ensaios de fluência a 950°C e com tensões variadas foram realizados até a ruptura dos corpos de prova. A caracterização foi realizada através de microscopia ótica com aumentos padronizados nas seções longitudinais dos corpos de prova rompidos por fluência após preparação e ataque químico das amostras. Além disso, imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras polidas, mas sem ataque químico, também foram obtidas utilizando o modo de elétrons retroespalhados para melhor identificação das fases presentes.

Foi constatado que um aumento da tensão ocasiona uma diminuição do tempo de ruptura e um aumento da elongação, confirmando a relação esperada para metais em fluência. Além disso, ensaios a partir de aproximadamente 3000 h para amostras provenientes do estado I de envelhecimento apresentaram uma boa representatividade dos mecanismos de fluência assistidos por difusão, trincas secundárias e dendritas pouco deformadas. Notou-se também uma evolução da microestrutura para o estado IV/V para as amostras que partiram do estado I e III. Já as amostras do estado V/VI, evoluíram para o estado VI. Os vazios de fluência apresentaram-se predominantemente na interface das fases ricas em nióbio (Fase G e NbC). Tubos de aço HP-Nb com microadição de Ti apresentaram tempos de ruptura inferiores ao tubo sem microadição de Ti para todos os estados de envelhecimento de partida analisados. Amostras do Tubo A (sem microadição de Ti) que partiram do estado de envelhecimento VI contaram com as maiores deformações observadas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Fornos de Reforma

O processo de reforma a vapor, amplamente utilizado na indústria petroquímica, tem como um de seus objetivos produzir hidrogênio a partir de hidrocarbonetos (DA SILVEIRA; LE MAY, 2006). As reações de reforma a vapor do metano são (LARMINIE; DICKS, 2003):

$$CH_4 + H_2 O \to CO + 3H_2$$
 [$\Delta H = 206 \text{ kJ mol}^{-1}$] (1)
 $CO + H_2 O \to CO_2 + H_2$ [$\Delta H = -41 \text{ kJ mol}^{-1}$] (2)

O produto gasoso obtido através da combinação das reações (1) e (2) é uma mistura de monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂) e hidrogênio (H₂) assim como metano (CH₄) e vapor d'água não convertidos. No entanto, a composição exata do produto final é dependente da temperatura do reator, da pressão de operação, da composição do gás inicial e da proporção de vapor d'água que é inserido no reator (LARMINIE; DICKS, 2003).

A reação global que rege o processo de reforma a vapor é de caráter fortemente endotérmico, sendo necessário um grande aporte de calor para que ocorra de forma adequada (FOSTER WHEELER, 2015). A Figura 1 apresenta a relação entre as concentrações dos gases de acordo com a temperatura. Observa-se que altas temperaturas (acima de 700°C) favorecem a formação de hidrogênio (LARMINIE; DICKS, 2003).



Figura 1 – Concentrações de equilíbrio dos gases reagentes do processo de reforma a vapor em função da temperatura. Adaptada de (LARMINIE; DICKS, 2003).

Dependendo do processo, a mistura de gases (hidrocarbonetos e vapor d'água) é inserida nos fornos de reforma a temperaturas entre 420 e 550°C e pressão que varia entre 1 e 4 MPa (PEREZ et al., 2013). As temperaturas de parede na parte inferior dos tubos de reforma variam entre 900 e 950°C (DA SILVEIRA; LE MAY, 2006). No entanto, a degradação do catalisador durante a operação dos fornos de reforma leva a um aumento da temperatura de parede que pode exceder 1000°C no final do ciclo de produção (PEREZ et al., 2013).

As reações de reforma ocorrem dentro de tubos de reforma preenchidos por catalizadores (BONACCORSI et al., 2014). Os tubos de reforma são dispostos verticalmente na região de radiação de calor dentro de fornos de reforma (EBRAHIMI et al., 2014).

Os fornos de reforma são classificados quanto ao seu formato, direção da chama, direção do fluxo de gases do processo e tipo de gás utilizado (LATHAM et al., 2011). De acordo com a disposição dos queimadores, os fornos podem ser classificados como queima no teto (*top fired*), queima lateral (*side fired*), queima em prateleira (*terrace wall*) e queima no fundo (*bottom fired*), Figura 2 Atualmente, a configuração mais utilizada em fornos é do tipo queima no teto (*top fired*) porém, no passado, fornos do tipo queima lateral (*side fired*) também eram empregados (DA SILVEIRA; LE MAY, 2006).



Figura 2 - Configurações típicas dos fornos de reforma de acordo com a disposição dos queimadores. Adaptado de (DYBKJAER, 1995).

A Figura 3 apresenta um esquema com os principais componentes de um forno de reforma do tipo queima no teto. Os tubos de reforma são posicionados em fileiras dentro da câmara de radiação, formando as harpas, com fileiras de queimadores dispostos em

ambos os lados. Os gases reagentes escoam na parte superior do teto da câmara de radiação através dos coletores de entrada. O produto gasoso das reações deixa os tubos através dos *pigtails* de saída e é transferido aos coletores de saída (DA SILVEIRA; LE MAY, 2006).



Figura 3 - Ilustração de um forno de reforma do tipo queima no teto. Adaptado de (DA SILVEIRA; LE MAY, 2006).

Os componentes mais críticos dos fornos de reforma são os tubos uma vez que são expostos a condições severas por longos períodos de tempo de serviço. Esses tubos são fabricados com diâmetro interno entre 60 e 200 mm, espessura de parede entre 10 e 25 mm e comprimento de aproximadamente 10-15 m. Eles são produzidos para obterem uma vida útil de 100.000 horas em serviço para temperaturas até 980°C (BONACCORSI et al., 2014) e pressão interna entre 1 e 5 MPa (DA SILVEIRA; LE MAY, 2006).

Além disso, são os componentes mais caros das plantas (aproximadamente 10% do custo total) e sua vida útil é sensível a mudanças na temperatura de operação. Desta forma, é importante monitorar a temperatura de parede visando otimizar a vida remanescente (LATHAM et al, 2011).

Os tubos de reforma são fabricados pelo processo de fundição por centrifugação, fator limitante do comprimento. Por isso, segmentos entre 2 e 5 m de comprimento são

fabricados e posteriormente soldados visando a obtenção de um único tubo com comprimento adequado (DA SILVEIRA; LE MAY, 2006).

2.2 Materiais utilizados em tubos de reforma

Os tubos de reforma são submetidos a altas temperaturas de serviço. Por esse motivo, é necessária a utilização de ligas com boas propriedades mecânicas e resistentes a corrosão e a altas temperaturas (BONACCORSI et al., 2014). Desta forma, aços altamente ligados são empregados, porém o aumento da resistência é acompanhado por uma diminuição da ductilidade e dureza. As ligas utilizadas são fabricadas pelo processo de fundição por centrifugação pelo fato da estrutura ser mais uniforme e os grãos serem orientados na direção radial, melhorando a resistência e propriedades em fluência (DA SILVEIRA; LE MAY, 2006).

Desde a década de 60, a indústria petroquímica começou a utilizar aços do tipo 25Cr-20Ni-0,4C-Fe, denominados aços HK-40, em fornos de reforma (BONACCORSI et al., 2014). Essa classe de aço substituiu as superligas tradicionalmente utilizadas por apresentarem melhores propriedades em fluência, principal mecanismo de degradação dos tubos, além do menor custo (DE ALMEIDA; RIBEIRO; LE MAY, 2003).

Durante as seguintes décadas, desenvolveu-se o chamado aço HP-40 com composição 25Cr-35Ni-0,4C-Fe. Essa nova classe substituiu o aço HK-40 devido a melhores propriedades mecânicas sob altas temperaturas (BONACCORSI et al., 2014). A Tabela 1 apresenta as propriedades de um aço HP no estado bruto de fusão. O aço HP-40 pode conter elementos adicionais como Nb, Ti, Zr, Y e W visando alcançar maior estabilidade estrutural e resistência a fluência (NASCIMENTO, 2016).

NAOIIIKIIANI, 2004).						
1350 °C						
8,02 kg/dm ³						
18,5 x 10 ⁻⁶ mm/°C						
30 W/m°C						
8%						
250 MPa						
450 MPa						

Tabela 1 – Propriedades do aço HP no estado bruto de fusão. Adaptado de (JAHROMI;

2.3 Microestrutura bruta de fusão dos aços HP-40

Os aços HP em sua composição básica, isto é, sem adição de elementos modificadores como Nb e Ti, apresentam uma microestrutura que consiste em uma matriz austenítica cercada por carbetos com orientação interdendrítica (SOARES et al., 1992). Essa rede de carbetos primários desempenha um papel importante na prevenção do deslizamento dos contornos de grão, fator que beneficia as propriedades de fluência desses aços (DE ALMEIDA; RIBEIRO; LE MAY, 2003).

No entanto, fortes elementos formadores de carbetos, como Nb e Ti, têm sido adicionados aos aços HP com o objetivo de melhorar ainda mais sua performance, dando origem os aços HP modificados (BARBABELA et al., 1991). Esses elementos são responsáveis por substituírem parcialmente os carbetos de cromo por carbetos de nióbio e titânio que são mais estáveis em altas temperaturas (SOARES et al., 1992).

(BARBABELA et al., 1991) analisou o papel do Nb na modificação da microestrutura dos aços HP. Para tal, quatro amostras de aço HP com diferentes composições químicas foram analisadas, Tabela 2. Observa-se que a liga A não conta com a presença de Nb em sua composição química. As ligas B, C e D possuem teores de Nb crescente.

Liga		compos	nguo qu	(,
Liga	С	Ni	Cr	Mn	Si	Nb
Α	0,43	32,6	26,0	0,92	1,81	-
В	0,43	33,8	24,3	1,11	1,71	0,69
С	0,39	33,4	22,3	1,11	1,80	1,23
D	0,39	32,6	20,4	0,97	1,63	1,97

Tabela 2 – Composição química das ligas utilizadas. Adaptado de (BARBABELA et al., 1991). Composição química (% Peso)

A Figura 4 apresenta as microestruturas brutas de fusão dos aços HP analisados. A Liga A, sem adição de Nb, possui uma microestrutura típica dos aços HP, com uma matriz austenítica e os carbetos localizados principalmente nas regiões interdendríticas. Apenas carbetos do tipo M₇C₃ foram identificados através de análises de raios X. A crescente adição de Nb nas ligas B, C e D, acarretou em um refinamento da microestrutura bruta de fusão. Isso ocorre devido a precipitação de carbetos do tipo NbC ao invés dos carbetos do tipo M_7C_3 . Nota-se também que a fragmentação da rede de carbetos primários é mais intensa conforme aumenta-se o teor de Nb na liga (BARBABELA et al., 1991) e é responsável por minimizar o crescimento de trincas de fluência na interface carbeto/matriz (SOARES et al., 1992).



Figura 4 – Microestrutura como fundida das ligas: (a) Liga A, aço HP básico, (b) Liga B, aço HP modificado 0,69% Nb, (c) Liga C, aço HP modificado 1,23% Nb e (d) Liga D, aço HP modificado 1,97% Nb. Adaptado de (BARBABELA et al., 1991).

O diagrama de barras que relaciona a fração em peso de cada tipo de carbeto de acordo com a composição química de cada liga no estado bruto de fusão está representado na Figura 5. Foi observado que a relação entre os picos de carbeto de cromo/carbeto de nióbio obtidos através de difração de raio X diminui com o aumento do teor de nióbio. Tal comportamento está relacionado com a maior afinidade do nióbio com o carbono do que o cromo, levando a substituição do cromo por nióbio na formação de carbetos (BARBABELA et al., 1991). Na Liga D, o carbeto de cromo primário identificado foi do tipo M₂₃C₆. Isso pode ser explicado por haver menos carbono disponível para combinar com o cromo uma, resultando em uma alta taxa Cr/C (SOARES et al., 1992).



Figura 5 – Diagrama de barras relacionando a fração em peso de cada tipo de carbeto identificado por difração de raio X e quantificado por análise química dos resíduos extraídos das ligas como fundidas, considerando as relações estequiométricas. Adaptado de (SOARES et al., 1992).

A microestrutura bruta de fusão do aço HP modificado ao Nb também foi analisada com maiores magnitudes usando elétrons retroespalhados, Figura 6. A estrutura dendrítica típica observada contém grupos de carbetos primários do tipo Cr₇C₃ (cinza escuro) e NbC (branco) em uma matriz austenítica (BUCHANAN; KRAL, 2012). Além disso, os carbetos primários precipitados do tipo NbC exibem uma morfologia lamelar típica, nomeada "Escrita Chinesa" (DE ALMEIDA; RIBEIRO; LE MAY, 2003).



Figura 6 – Imagens de MEV da microestrutura bruta de fusão do aço HP modificado ao Nb utilizando elétrons retroespalhados. Adaptado de (BUCHANAN; KRAL, 2012).

No estudo realizado por (DE ALMEIDA; RIBEIRO; LE MAY, 2003), aços HP modificados ao nióbio com e sem adição de titânio foram analisados com o objetivo de

compreender os efeitos do titânio. As composições químicas das duas amostras utilizadas estão apresentadas na Tabela 3.

Liga C Cr Ni Si Mn Nb Ti									
HP-Nb	0,43	24,8	34,1	1,67	1,0	1,34	-		
HP-NbTi	0,41	25,5	34,9	1,91	1,0	0,78	0,04		

Tabela 3 – Composição química das ligas HP-Nb e HP-NbTi. Adaptado de (DE ALMEIDA; RIBEIRO; LE MAY, 2003).

Microscopia ótica foi realizada com o intuito de avaliar o perfil microestrutural de ambas as ligas, Figura 7. A matriz austenítica decorada com carbetos interdendríticos foi observada na liga HP-Nb, como esperado. No entanto, a rede de carbetos interdendríticos mostrou-se menos contínua na liga HP-NbTi. Tal efeito é justificado pela presença do Ti na composição dessa liga.



Figura 7 – Microscopia ótica das ligas no estado como fundido. (a) Liga HP-Nb; (b) Liga HP-NbTi. Adaptado de (DE ALMEIDA; RIBEIRO; LE MAY, 2003).

A Figura 8 ilustra as micrografias de MEV das ligas como fundidas utilizando elétrons retroespalhados. A fase mais escura pode ser identificada como rica em Cr enquanto que a fase mais clara, rica em Nb ou NbTi. Isso se deve ao fato do peso atômico do Nb ser mais elevado que o do Cr. Em ambas as ligas, os carbetos de cromo primários são do tipo $M_{23}C_6$. Com a adição de Nb e Ti, boa parte do carbono passa a ser consumido pela precipitação de carbetos do tipo NbC e (NbTi)C em temperaturas acima daquelas em que os carbetos de cromo são formados. Desta forma, uma elevada taxa Cr/C está presente durante a precipitação. A liga contendo apenas adição de Nb conta com a presença de carbetos do tipo NbC com morfologia do tipo "Escrita Chinesa". Por outro lado, na liga contendo Nb e Ti, o carbeto presente é do tipo (NbTi)C e a morfologia do tipo "Escrita Chinesa" não é observada. Isso está relacionado com o fato da soma dos átomos de Nb e Ti nessa liga ser menor que o número dos átomos de Nb na liga HP-Nb. Consequentemente, uma menor fração volumétrica das fases ricas em Nb e Ti é observada.



Figura 8 – Micrografias de MEV das amostras utilizando elétrons retroespalhados. (a) Liga HP-Nb e (b) Liga HP-NbTi. Adaptado de (DE ALMEIDA; RIBEIRO; LE MAY, 2003).

2.4 Envelhecimento dos aços HP-40-modificados

Em seu estudo, (BARBABELA et al., 1991) também analisou a estabilidade microestrutural das ligas de aço HP após envelhecimento a 900°C por 1000 horas. Para a liga sem adição de Nb, foi possível notar uma extensa precipitação secundária de carbetos do tipo $M_{23}C_6$, Figura 9a. Uma análise feita por difração de raio X mostrou que carbetos do tipo M_7C_3 transformaram-se completamente em carbetos do tipo $M_{23}C_6$.

A liga com 1,97% de Nb, por outro lado, apresentou uma precipitação secundária mais fina, Figura 9b. Além disso, notou-se uma transformação parcial da fase NbC para Ni₁₆Nb₆Si₇ (Fase G). Os picos obtidos por difração de raio X das ligas de aço HP com diferentes percentagens de Nb, antes e depois de envelhecidas, foram comparados. Observa-se que em amostras com teor menor de carbono, os picos característicos da fase NbC desaparecem completamente. Porém, para amostras com maiores teores de carbono, os picos de ambas as fases (NbC e Ni₁₆Nb₆Si₇) encontram-se presentes.



Figura 9 – Microestrutura de ligas de aço HP após envelhecimento a 900°C por 1000 horas. (a) Liga A, sem adição de Nb e (b) Liga D, com 1,97% em peso de Nb. Adaptado de (BARBABELA et al., 1991).

(SOARES et al., 1992) analisou amostras de aço HP com diferentes teores de Nb envelhecidas a 700, 900 e 1100°C por 1000 horas. As temperaturas escolhidas referemse a temperatura na região fria, a temperatura de serviço e a temperatura máxima em fornos de reforma, onde esses aços são utilizados. O envelhecimento dessas ligas é caracterizado pela a transformação parcial dos precipitados primários da estrutura como fundida (M₇C₃, M₂₃C₆ e NbC) em precipitados secundários (M₂₃C₆, Fase G e NbC).

As mudanças estruturais são dependentes da temperatura e da composição química. Conforme aumenta-se o teor de Nb, diminui-se a extensão da precipitação secundária, aumenta-se a fragmentação da rede de carbetos primários e reduz-se a coalescência das fases precipitadas.

Os carbetos de cromo primários são estáveis durante o envelhecimento. A amostra envelhecida a 700°C manteve os carbetos de cromo com estequiometria M_7C_3 . No entanto, as amostras envelhecidas a 900 e 1100°C contaram com completa transformação dos carbetos do tipo M_7C_3 para $M_{23}C_6$. Ou seja, altas temperaturas de envelhecimento promovem um enriquecimento de cromo nos carbetos primários M_7C_3 .

O carbeto de nióbio mostrou-se instável sob certas condições de envelhecimento (700 e 900°C), transformando-se na Fase G. A Figura 10 apresenta os difratogramas obtidos para a liga com 1,23% em peso de Nb antes e depois de envelhecida a 900°C por 1000 horas. Observa-se um decréscimo na intensidade dos picos que representam a fase NbC na liga envelhecida além do aparecimento de picos característicos da Fase G. Por outro lado, após envelhecimento a 1100°C, os carbetos de nióbio foram a única fase rica

em nióbio detectada através de difração de raio X. O resumo das fases obtidas para as diferentes condições de envelhecimento encontra-se exposto na Tabela 4.



Figura 10 – Espectro de difração de raio X para a Liga C, contendo 1,23% de Nb, mostrando intensidade versus ângulo de difração. (a) Condição como fundida e (b) após 1000h a 900°C. As setas vermelhas indicam os picos relacionados a fase NbC que decrescem após envelhecimento. Adaptado de (SOARES et al., 1992).

Condições das ligas	Ligas						
Contrições das ligas	0% Nb	0,69% Nb	1,23% Nb	1,97% Nb			
	M7C3	M7C3	M7C3	_			
Como fundida	_	_	_	M ₂₃ C ₆			
	_	NbC	NbC	NbC			
	$M_7C_3\downarrow$	$M_7C_3\downarrow$	$M_7C_3\downarrow$	_			
Бру 700°С 1000 b	$M_{23}C_{6}\uparrow$	$M_{23}C_6\uparrow$	$M_{23}C_6\uparrow$	$M_{23}C_{6}\uparrow$			
	_	NbC ↓	NbC \downarrow	NbC ↓			
	_	G ↑	G ↑	$\mathrm{G}\uparrow$			
	$M_{23}C_{6}\uparrow$	$M_{23}C_{6}\uparrow$	$M_{23}C_{6}\uparrow$	$M_{23}C_6$ \uparrow			
Env. 900°C 1000 h	_	NbC ↓	NbC \downarrow	NbC ↓			
-	_	G ↑	$G\uparrow$	$\mathrm{G}\uparrow$			
E 11000C 1000 1	$M_{23}C_{6}\uparrow$	$M_{23}C_6$ \uparrow	$M_{23}C_6\uparrow$	$M_{23}C_6$ \uparrow			
Env. 1100°C 1000 h	_	NbC ↑	NbC ↑	NbC ↑			

Tabela 4 – Fases detectadas nos diferentes tipos de liga em diferentes condições de envelhecimento. Adaptado de (SOARES et al., 1992).

As setas indicam se a fração volumétrica da fase está aumentando (\uparrow) ou diminuindo (\downarrow) em relação ao estado como fundido.

O efeito da adição de Ti no envelhecimento de aços HP modificados ao Nb foi estudado por (DE ALMEIDA; RIBEIRO; LE MAY, 2003). Para tal, as amostras de aço HP modificados ao Nb com e sem adição de Ti foram envelhecidas durante 1000 h a 900°C. A análise das micrografias contidas na Figura 11 aponta uma matriz austenítica decorada por precipitação secundária bem definida. Além disso, a liga com adição de Ti apresenta uma precipitação secundária intradendrítica mais fina e uniformemente dispersa.



Figura 11 – Micrografia ótica de ambas as amostras após envelhecimento a 900°C por 1000 h. (a) Liga HP-Nb; (b) Liga HP-NbTi. Adaptado de (DE ALMEIDA; RIBEIRO; LE MAY, 2003).

Imagens de MEV utilizando elétrons retroespalhados mostraram a presença de três fases na liga HP-NbTi após envelhecimento: carbeto de cromo, fase G e carbeto de nióbio-titânio, Figura 12. Já a liga HP-Nb apresentou apenas duas fases (carbeto de cromo e fase G), como esperado. Tal diferença é explicada pela presença do Ti que inibe a transformação dos carbetos do tipo (NbTi)C em fase G. Análises de EDS também concluíram que a fase G não dissolve o Ti.

Além disso, mostrou-se que a liga com adição de Ti apresentou partículas parcialmente transformadas, ou seja, o centro era (NbTi)C e a parte exterior fase G. Essa morfologia sugere que a transformação é controlada pela expulsão de C e Ti e incorporação de Si e Ni.



Figura 12 – Imagens de MEV para ambas as amostras na condição como envelhecida utilizando elétrons retroespalhados. (a) Liga HP-Nb; (b) Liga HP-NbTi. Adaptado de (DE ALMEIDA; RIBEIRO; LE MAY, 2003).

2.5 Estados de envelhecimento

As alterações morfológicas dos carbetos são resultado da exposição prolongada a altas temperaturas na qual os aços HP são submetidos. Por mais que o tempo possua certa influência nessas mudanças microestruturais, o fator mais importante é a temperatura. Portanto, a microestrutura resultante pode ser um indicativo da temperatura de parede do tubo em serviço.

(LE MAY, DA SILVEIRA, VIANNA, 1996) propuseram um critério para correlacionar as mudanças microestruturais observadas por microscopia ótica com a temperatura de parede em serviço para aços HK40, estabelecendo os estados de envelhecimento desse material.

No entanto, (QUEIROZ, 2017) propôs um novo critério para classificação do estado de envelhecimento dos aços HP modificados ao Nb e dos aços HP modificados ao Nb com micro adição de Ti, que são mais utilizados na indústria petroquímica atual. O novo critério conta com os mesmos seis diferentes estados de envelhecimento observados para os aços HK40 mas leva em consideração as diferenças microestruturais resultantes da adição de certos elementos na composição química dos aços HP.

Os estados de envelhecimento estão representados nas Figura 13 e Figura 14. Abaixo de 600°C, as mudanças microestruturais não são detectáveis. Desta forma, o estado de envelhecimento I caracteriza-se pela presença de carbetos primários interdendríticos dispersos em uma matriz austenítica. Para aços HP sem Ti, carbetos com morfologia de escrita chinesa também encontram-se presentes.

Para temperaturas entre 600 e 700°C, os carbetos primários tendem a coalescer e a apresentar morfologia de blocos. Ao mesmo tempo, ocorre a nucleação de carbetos secundários no interior da matriz austenítica, preferencialmente ao longo dos contornos dendríticos, caracterizando o estado de envelhecimento II.

A precipitação dos carbetos secundários torna-se mais intensa entre 700 e 800°C, definindo o estado de envelhecimento III. Deve-se considerar a formação de precipitados aciculares para aços com baixa razão Cr/Nb nos dois estados de envelhecimento citados anteriormente.

Entre 800 e 900°C, estado de envelhecimento IV, a morfologia dos carbetos primários se estabiliza e os carbetos secundários coalescem, considerando o refinamento dos precipitados secundários para aços com maiores teores de Nb. Uma vez que ocorre a difusão do carbono para os carbetos primários, existe uma perda de carbetos secundários ao longo dos contornos dendríticos.

O estado de envelhecimento V caracteriza-se por maior coalescimento dos carbetos secundários, apresentando-se em menor quantidade do que em estados anteriores. Além disso, forma-se uma zona ausente em carbetos secundários ao redor dos carbetos primários. Esse estado está relacionado a temperaturas entre 900 e 1000°C.

Acima de 1000°C observa-se o estado de envelhecimento VI. Nesse estado o coalescimento dos carbetos secundários torna-se bastante intenso e a matriz austenítica apresenta-se de forma similar a condição como fundida.

Estado de Envelhecimento I - até 600°C



Estado de Envelhecimento II – 600-700°C



Estado de Envelhecimento III - 700-800°C



Figura 13 - Critério de classificação dos estados de envelhecimento I, II e III para os aços HP-Nb e HP-NbTi. (a) e (b) ocorrência ou não de morfologia "escrita chinesa" no estado I; (c) a (f) ocorrência ou não de precipitação acicular nos estados II e III. Adaptado de (QUEIROZ, 2017).

Estado de Envelhecimento IV - 800-900°C



Estado de Envelhecimento V - 900-1000°C



Estado de Envelhecimento VI – além de 1000°C



Figura 14 - Critério de classificação dos estados de envelhecimento IV, V e VI para os aços HP-Nb e HP-NbTi. (a) e (b) precipitação com diferentes refinamentos no estado IV; (c) característica dos estado V; (d) característica do estado VI. Adaptado de (QUEIROZ, 2017).

2.6 Fluência

Fluência pode ser definida como uma deformação plástica lenta e contínua dos materiais quando submetidos a uma carga por um longo período de tempo. Por mais que esse fenômeno possa ocorrer a qualquer temperatura, ele é mais comumente associado a deformação plástica dependente do tempo em temperaturas elevadas (0,5T_m, sendo T_m a temperatura de fusão). Em tempos elevados, a temperatura acarreta em uma perda de resistência dos metais. Isso ocorre devido a maior influência de processos controlados por difusão sobre as propriedades mecânicas em altas temperaturas. Temperaturas elevadas aumentam a mobilidade dos átomos e discordâncias, a concentração de lacunas e também podem dar lugar a novos mecanismos de deformação por fluência (DIETER, 1981).

Os ensaios de fluência consistem em aplicar uma carga constante a um corpo de prova de tração mantendo-se a temperatura constante. Desta forma, pode-se determinar a sua deformação (extensão) em função do tempo. Os resultados obtidos a partir desses testes podem ser plotados dando origem a curvas de fluência que representam graficamente a dependência temporal da deformação medida a partir de um referencial.

A Figura 15 apresenta a ilustração de curvas típicas de ensaios de fluência. A inclinação da curva determina a taxa de fluência ($\dot{\varepsilon} = d\varepsilon/dt$), sendo ε a deformação e t o tempo. Três regiões podem ser delimitadas através dessa curva (KASSNER, PÉREZ-PRADO, 2004).

A Fluência Primária inicia-se após a deformação instantânea inicial (ε_0) do corpo de prova. É caracterizada pela diminuição da taxa de fluência ($\dot{\varepsilon}$) com o tempo. Tal fator está relacionado com o encruamento e com a diminuição de discordâncias livres.

Já a Fluência Secundária é representada pela porção da curva em que a variação da a taxa de fluência com o tempo é muito pequena, podendo ser considerada constante. Esse comportamento é atribuído a um estado de equilíbrio entre a taxa de geração de discordâncias e a taxa de recuperação. O valor médio da taxa de fluência nessa região é denominado taxa mínima de fluência.

A Fluência Terciária é definida pelo aumento da taxa de fluência com o tempo até a ruptura do corpo de prova (fratura). O aumento da taxa de fluência nessa região pode ser resultante do aumento da tensão devido ao empescoçamento do corpo de prova, da evolução microestrutural (crescimento de partículas de precipitado, recristalização ou variações difusionais nas fases presentes) ou da evolução dos danos (vazios e trincas de fluência geralmente localizados ao longo dos contornos de grão).



Figura 15 - Ilustração de curvas típicas de fluência. Curva A representando ensaio a carga constante e Curva B ensaio a tensão constante.

A extensão e o formato das três regiões da curva de fluência dependem fortemente da tensão e temperatura aplicadas durante os ensaios de fluência. Na Figura 16, observase que o aumento da tensão e temperatura ocasiona em uma redução do tempo de ruptura e da extensão da fluência secundária. No entanto, nota-se também um aumento da elongação total.



Figura 16 – Esquema representando o comportamento de curvas de fluência com a variação da tensão e temperatura. Adaptado de (ABE, KERN, VISWANATHAN, 2008).

A Figura 17 ilustra os três mecanismos de fratura em fluência: fratura por fluência intergranular, fratura por fluência transgranular e ruptura. Em metais, o aumento da temperatura acarreta em uma mudança no mecanismo de fratura de transgranular para

intergranular. Na fratura transgranular, os planos de deslizamento são mais fracos que os contornos de grão.



intergranular (vazios e trincas em formato de cunha)

rescimento de vazios de fluência (transgranular e intergranular)

Ruptura devido a recuperação dinâmica ou recristalização

Figura 17 - Esquema representativo dos mecanismos de fratura em regimes de fluência sob altas temperaturas. Adaptado de (ABE, KERN, VISWANATHAN, 2008).

Na fratura intergranular, os contornos de grão são os componentes menos resistentes. Trincas intergranulares podem ser classificadas em tipo cunha ou resultantes de cavidades aproximadamente esféricas nos contornos de grão. As trincas do tipo cunha (tipo w) são resultantes do escorregamento dos contornos de grão em um ponto concentrador de tensões. Por isso, são originadas principalmente nos pontos triplos dos contornos de grão e propagam-se ao longo de contornos normais à tensão aplicada. Associam-se tais trincas a condições de fluência com temperaturas moderadas e tensão elevada.

Por outro lado, as cavidades esféricas (trincas do tipo r) que se formam nos contornos de grão estão relacionadas com temperaturas mais elevadas e tensões mais baixas de fluência. O aumento da temperatura acarreta em uma maior quantidade de cavidades ao longo dos contornos de grão assim como o escorregamento dos mesmos, fator necessário para a formação das cavidades.

Em temperaturas e taxas de deformações elevadas, a recristalização dinâmica pode permitir que os materiais se deformem extensivamente fazendo com que a deformação fique localizada em uma região específica do corpo de prova. Desta forma, a fratura ocorre pelo empescoçamento da amostra até que a seção de área transversal tenha sido reduzida a zero, denominando o mecanismo chamado de ruptura. Uma vez que a mobilidade dos contornos de grão é elevada sob condições de recristalização dinâmica, o desenvolvimento de vazios de fluência e cavidades é suprimido (DIETER, 1981). O principal dano que pode levar a falha dos tubos de fornos de reforma é o causado por fluência que se inicia no interior das paredes dos tubos, impossibilitando a detecção. Desta forma, (LE MAY, DA SILVEIRA, VIANNA, 1996) desenvolveu um critério classificatório do dano de fluência em um tubo de forno de reforma com o objetivo de prever a vida útil remanescente. Os cinco níveis de dano determinados se baseiam na quantificação e distribuição dos vazios de fluência ao longo da espessura do tubo, Figura 18.

O Nível A não apresenta vazios detectáveis e corresponde a 0% da vida útil consumida. Já no Nível B (30% da vida útil consumida), nota-se a presença de cavidades isoladas, ou seja, vazios aleatoriamente distribuídos. O Nível C (50% da vida útil consumida) é caracterizado por vazios alinhados, mas não interligados. O Nível D (75% da vida útil consumida) apresenta microtrincas resultantes do coalescimento de vazios alinhados. Por fim, o Nível E (fim da vida útil) constituído por macrotrincas que atingem mais de 2/3 da espessura a partir da parede interna do tubo.

Os vazios estão inicialmente localizados nos contornos dendríticos a aproximadamente na região correspondente a um terço da parede do tubo tendo como referência a superfície interna. Outro fator importante é que os vazios tendem a se alinhar na direção normal à tensão aplicada. Além disso, as microtrincas propagam-se para a superfície interna e após para a superfície externa do tubo. Esses processos são suficientemente lentos e uma boa previsão da vida útil remanescente dos tubos pode ser obtida através da metalografia quantitativa de uma amostra extraída da seção transversal do tubo.



Figura 18 – Classificação do dano na parede de um tubo de reforma após preparação metalográfica. Adaptado de (LE MAY, DA SILVEIRA, VIANNA, 1996).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

As amostras utilizadas no presente trabalho são provenientes de tubos de reforma a vapor de três fornos de reforma distintos que se encontravam em operação. Os tubos foram denominados como A, B e C para facilitar a identificação.

Os fornos de reforma a vapor dos tubos A e B são do tipo queima no teto (*top fired*) e operaram por 107.000 e 90.000 horas, respectivamente. Por outro lado, o tubo C foi obtido a partir de um forno de reforma a vapor do tipo queima lateral (*side fired*) e não se dispõe de informações sobre seu histórico de operação. A Tabela 5 presenta as características dos tubos.

Tabela 5 - Características dos tubos.									
Tubos	Tempo de operação (h)	Comprimento (m)	Diâmetro externo (mm)	Diâmetro interno (mm)	Espessura de parede (mm)				
Α	107.000	13,4	128,0	106,5	11				
В	90.000	11,1	107,6	84,5	13				
С	-	11,8	132,5	104,5	14				

As composições químicas dos tubos estão apresentadas na Tabela 6. Observa-se que todos os tubos são modificados ao Nb, porém, os tubos B e C contam também com micro adição do elemento Ti.

Tubos	Tabela 6 - Composição química dos tubos.TubosNiCrCNbTiSiWCoMoZr									
A	34	26,1	0,44	0,92	<0,010	1,34	0,13	0,057	0,05	0,016
В	35	25,5	0,54	1,13	0,083	1,6	0,039	<0,020	<0,010	0,001
С	34,5	25,9	0,42	1,16	0,05	1,07	0,036	<0,020	0,011	0,0012

Os tubos foram cortados segundo o procedimento ilustrado na Figura 19 para obtenção de corpos de prova de fluência. A Figura 20 apresenta um esquema dos tubos de reforma A, B e C utilizados para a obtenção dos corpos de prova de fluência assim como as posições relativas a cada amostra obtida. As amostras foram nomeadas de acordo com o tubo de origem. A avaliação do estado de envelhecimento inicial ocorreu através da observação do centro de parede de amostras metalográficas retiradas em regiões próximas as das amostras utilizadas no projeto. Após preparação e ataque químico concluiu-se que as amostras partiram dos seguintes estados de envelhecimento:

- Estado I: A1, A2, A3, B1, B2 e C1;
- Estado III: A4, A5 e B3;
- Estado V/VI e VI: A6, A7 e B4.

Uma amostra foi obtida a partir de uma porção dos tubos localizada acima do teto do forno. Os segmentos que ficam fora do forno são submetidos a temperaturas inferiores a 600°C. Para essas temperaturas, mudanças microestruturais não são detectáveis por metalografia ótica e, portanto, uma noção sobre a microestrutura do aço como fundido pode ser obtida. A Figura 21 apresenta as micrografias obtidas da seção transversal das amostras previamente descritas, ou seja, a parte superior das imagens representam a parede interna enquanto a parte inferior está relacionada a parede externa dos respectivos tubos.

O Tubo A apresenta uma estrutura colunar com dendritas sem orientação preferencial. O Tubo B, por outro lado, possui os grãos com um formato equiaxial até aproximadamente o centro de parede. A partir desse ponto, os grãos apresentam a estrutura colunar similar a observada para o Tubo A. No Tubo C uma estrutura intercalada entre colunar e equiaxial está presente entre a parede interna e o centro de parede sendo a porção restante apresentando apenas a estrutura colunar similar aos outros tubos analisados.



Figura 19 - Ilustração do procedimento para obtenção de corpos de prova de fluência a partir dos tubos de reforma a vapor.



Figura 20 - Ilustração dos tubos de reforma A, B e C utilizados para a obtenção dos corpos de prova de fluência. As setas representam aproximadamente as posições que as respectivas amostras foram retiradas.



Figura 21 – Microestrutura das paredes dos Tubos A, B e C obtida por microscopia ótica após ataque químico.

3.2 Procedimentos

3.2.1 Microscopia ótica

As seções longitudinais dos corpos de prova foram observadas com o auxílio de um microscópio ótico com o intuito de avaliar a evolução da microestrutura e dos danos causados após submetidas aos ensaios de fluência anteriormente citados.

As porções das amostras rompidas que continham mais informações sobre o ensaio passaram pelas etapas necessárias para obtenção de uma micrografia ótica (embutimento, lixamento, polimento e ataque químico). Primeiramente, as amostras foram embutidas a quente utilizando baquelite condutora para facilitar a manipulação nas etapas seguintes.

A etapa de lixamento foi realizada com o auxílio de lixas com granulação 100, 220, 320, 400, 500, 800 e 1200 exatamente na ordem que foi apresentada. Durante a mudança de uma lixa com granulometria mais grosseira para uma mais fina, as amostras foram rotacionadas em 90° para assegurar a retirada de todos os riscos obtidos nas etapas anteriores. Além disso, as amostras foram lavadas em água corrente para remoção de possíveis resíduos.

Para o polimento, utilizou-se um pano adequado em conjunto com alumina de granulação 1 µm. Durante o polimento, as amostras foram rotacionadas no sentido contrário de rotação do eixo da politriz para evitar encruamento ou arrancamento até completa eliminação dos riscos provenientes da etapa de lixamento.

O ataque químico foi realizado utilizando o reagente Água Régia (10 ml de HNO₃, 20 ml de HCl e 60 ml de H₂O) saturada com Cl₂Cu. O procedimento do ataque consiste na imersão da amostra no reagente por cerca de 7 segundos. Caso a microestrutura não tenha sido revelada conforme esperado, pode-se repetir o processo de polimento e ataque químico.

Imagens representativas da microestrutura das amostras foram obtidas em regiões das roscas (Figura 22 A) e seções úteis (Figura 22 B) dos corpos de prova a fim de comparar as duas regiões.



Figura 22 – Ilustração das regiões escolhidas para obter as micrografias utilizando microscópio ótico e microscópio eletrônico de varredura (MEV). Sendo A a região da rosca e B a seção útil.

3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura

A preparação de amostras para análise no MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura) segue o mesmo princípio descrito para observação no microscópio ótico, excluindo apenas a etapa de ataque químico. Além disso, o padrão de obtenção das imagens foi o mesmo utilizado anteriormente (Figura 22). Essa técnica foi utilizada visando a caracterização da microestrutura e a observação das fases presentes nas amostras após submetidas a ensaios de fluência.

O equipamento utilizado no presente trabalho foi o VEGA3 TESCAN localizado no Núcleo de Microscopia da COPPE/UFRJ. Este equipamento permite a obtenção de imagens no modo de elétrons retroespalhados e no modo de elétrons secundários.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A caracterização microestrutural das amostras obtidas a partir de diferentes alturas dos Tubos A, B e C foi realizada através de microscopia ótica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). As amostras foram separadas em três grupos de acordo com o estado de envelhecimento inicial, ou seja, antes de serem submetidas aos ensaios de fluência: (i) Estado de envelhecimento I; (ii) Estado de envelhecimento III e (iii) Estado de envelhecimento V/VI. O critério utilizado para a classificação dos estados de envelhecimento tem como referência o critério proposto por (QUEIROZ, 2017).

Cada amostra foi submetida a ensaios de fluência a 950°C e a tensões variadas. Após o ensaio, dados como tempo de ruptura, elongação, redução de área e taxa mínima de fluência foram obtidos para cada amostra. Vale lembrar que a nomenclatura das amostras está relacionada com o respectivo tubo de origem.

4.1 Estado de envelhecimento I

O conjunto de amostras analisados nesse grupo partiram do estado de envelhecimento I, ou seja, o estado em que mudanças microestruturais não são distinguíveis em relação ao material como novo. É o estado caracterizado por carbetos primários interdendríticos dispersos em uma matriz austenítica. As amostras analisadas partiram de porções superiores do tubo onde as temperaturas de operação são mais baixas. A relação dos resultados obtidos após os ensaios de fluência de cada amostra encontra-se na Tabela 7.

		do estudo de envenier	intento I.	
Amostra	Tensão (MPa)	Tempo de ruptura (h)	Deformação (%)	Redução de área (%)
A1	31	9125	10,2	27,3
A2	38	1125	10,4	34,4
A3	45	329	15,8	59,5
B1	28	2942	4,0	6,2
B2	38	681	11,4	11,8
C1	38	1282	10,1	17,2

Tabela 7 – Dados obtidos através dos ensaios de fluência a 950°C para amostras provenientes do estado de envelhecimento I.

A Figura 23 apresenta o gráfico que correlaciona a tensão de ensaio com a deformação total obtida para cada amostra. Os círculos, quadrados e triângulo correspondem as amostras dos tubos A, B e C, respectivamente. É possível concluir que uma tendência crescente foi observada de acordo com os princípios que regem o comportamento dos metais em fluência, ou seja, um aumento da tensão acarretou em um aumento da deformação. A mesma relação também está presente quando analisamos separadamente os conjuntos de amostras provenientes de um mesmo tubo.



Figura 23 – Gráfico tensão versus deformação para as amostras que partiram do estado de envelhecimento I.

O gráfico da Figura 24, por outro lado, relaciona a tensão com o tempo de ruptura de cada ensaio. Uma tendência decrescente foi observada, ou seja, amostras submetidas a maiores tensões de ensaio apresentaram menores tempos de ruptura novamente de acordo com o comportamento típico de fluência. O mesmo comportamento pode ser observado ao comparar conjuntos de amostras provenientes de um mesmo tubo.

As curvas de fluência das amostras com estado de envelhecimento I estão apresentadas na Figura 25. Essas curvas permitem a análise do comportamento da amostra em fluência. É importante ressaltar que, como mostrado nas Figura 23 e Figura 24, curvas com maiores deformações são teoricamente associadas a menores tempos de ruptura e vice-versa.



Figura 24 - Gráfico tensão versus tempo para as amostras que partiram do estado de envelhecimento I.



Figura 25 - Curvas de fluência obtidas após os ensaios das amostras partindo do estado de envelhecimento I.

A primeira comparação que pode ser feita a partir desses resultados é entre as amostras A3 e B1. A amostra A3 foi submetida tensão mais elevada (45 MPa) e obteve o menor tempo de ruptura (329,28 h) e a maior elongação (15,8%), como observado anteriormente. Por outro lado, a tensão aplicada na amostra B1 foi a mais baixa (28 MPa) levando a um tempo de ruptura mais elevado (2942,39 h) e a menor elongação observada (4%). Consequentemente, a amostra A3 apresenta uma taxa mínima de fluência mais elevada. A combinação dessas propriedades (tempo de ruptura, deformação e taxa mínima de fluência) entre as duas amostras segue o comportamento típico para a fluência em aços.

As imagens de MO da seção útil das duas amostras com baixo aumento encontram-se na Figura 26. Duas estruturas distintas podem ser observadas. A amostra A3 sofreu uma grande deformação da seção útil durante o ensaio de fluência. Essa amostra conta também com a presença dendritas claramente deformadas no sentido da tensão aplicada (longitudinal). A deformação das dentritas pode ser constatada ao comparar as imagens obtidas para a região da rosca do corpo de prova de fluência da mesma amostra, Figura 27. Essa região não é submetida a tensão durante o ensaio, apenas a elevadas temperaturas sendo, portanto, uma boa aproximação da estrutura das dendritas iniciais.

Por outro lado, a amostra B1 apresenta pouca deformação da seção útil além de dendritas com características próximas de partida, ou seja, não alongadas. Outra observação que pode ser feita é o grande número de trincas secundárias que indica ser uma característica da atuação de mecanismos de fluência associado a difusão, além de decoesão nas junções tríplice das dendritas.

Desta forma, pode-se concluir que os mecanismos de fluência que ocorreram na amostra A3 estão predominantemente associados a movimentação de discordâncias. Esses mecanismos levam a grande deformação do corpo de prova e das dendritas. Além disso, são mecanismos, como dito anteriormente, associados a tensões mais elevadas e, consequentemente, tempos de ruptura mais curtos. A deformação observada na amostra B1, por sua vez, contou com a participação de mecanismos assistidos por difusão. Esses mecanismos podem ser caracterizados por baixa deformação do corpo de prova e das dendritas, grande número de trincas secundárias, tensões mais baixas e tempos de ruptura mais longos.

32



Figura 26 - Imagens obtidas por MO da seção útil das amostras: A3 (45 MPa, 329 h) e B1 (28 MPa, 2942 h).



Figura 27 – Imagem de MO da região da rosca da amostra A3.

Ao comparar as amostras retiradas do Tubo A, observa-se que a amostra A1 contou com o tempo de ruptura mais elevado (9125 h), seguida pela amostra A2 (1125 h) e, por fim, a amostra A3 com o menor tempo de ruptura (329 h). Esse comportamento era esperado pois maiores tensões acarretam em menores tempos de ruptura. Desta forma, esperava-se que a amostra com o tempo de ruptura superior apresentasse a menor elongação. No entanto, isso não foi observado já que as amostras A1 e A2 apresentaram elongações de 10,2 e 10,4%, ou seja, valores aproximadamente iguais.

Apesar de dendritas deformadas terem sido observadas nessa amostra A2 (Figura 28), estas mostraram mais regulares e menos deformadas quando comparadas as da amostra A3 (Figura 26). Além disso, é possível a identificação de trincas e decoesão nos pontos tríplices, porém em menor quantidade se comparada por sua vez a amostra B1. Desta forma, pode-se concluir que os mecanismos que ocorreram na amostra A2 estão associados tanto a movimentação de discordâncias quanto assistidos por difusão, porém com uma predominância do primeiro.

Por outro lado, a seção útil da amostra A1 (Figura 28) apesar de ter apresentado uma elongação similar à da amostra A2, não possui as mesmas características. Sua seção útil se aproxima mais da estrutura observada para a amostra B1 onde predominam os mecanismos assistidos por difusão com dendritas menos deformadas e menor deformação do corpo de prova. No entanto, essa amostra não conta com grande número de trincas como observado para a amostra B1.

Uma característica da amostra A1 é a presença de uma maior quantidade de pequenos pontos de decoesão que podem ser observados em maiores aumentos utilizando o MEV, Figura 29. Esses pontos encontram-se principalmente nas interfaces da Fase G (branca) e carbetos de Nb (cinza claro), fases ricas em Nb, ao invés das fases ricas em Cr (cinza escuro).

Com base no material no estado I de evolução microestrutural, ou seja, estado I de envelhecimento, conclui-se que a partir de cerca de 3000 h de ensaio, os mecanismos típicos de fluência assistidos por difusão puderam ser observados (trincas secundárias e dendritas pouco deformadas). Conclusão tomada a partir da observação do formato das dendritas e da presença de grande número de trincas secundárias na seção longitudinal dos corpos de prova rompidos.



Figura 28 - Imagens obtidas por MO da seção útil das amostras: A1 (31 MPa, 9125 h) e A2 (38 MPa, 1125 h).



Figura 29 – Imagem de MEV utilizando o método de elétrons retroespalhados da amostra A1, sem ataque químico. As setas apontam para os vazios.

Da mesma forma que o apresentado para o conjunto de amostras do Tubo A, as amostras B1 e B2 mostraram o comportamento típico das propriedades de fluência. A curva de fluência da amostra B2 possui um caráter mais vertical do que a curva de fluência da amostra B1, ver Figura 25. Isso condiz com o esperado pois a amostra B2 foi submetida a uma tensão mais elevada levando a uma maior elongação e menor tempo de ruptura. Desta forma, espera-se que mecanismos associados a movimentação de discordâncias sejam observados na análise da seção útil da amostra B2.

No entanto, a imagem obtida por MO da seção útil da amostra B2 exibida na Figura 30 apresenta uma característica que destoa da esperada. É possível notar que as dendritas dessa amostra possuem uma orientação equiaxial que difere da estrutura colunar encontrada em outras amostras. Essa característica pode estar relacionada com a porção do Tubo B em que a amostra foi retirada uma vez que esse tubo apresenta uma variação da estrutura das dendritas ao longo da parede como exposto anteriormente na Figura 21.

Além disso, as dendritas não apresentaram a deformação esperada para altas tensões e baixos tempos de ruptura. Uma grande quantidade de trincas também pôde ser observada. Portanto, conclui-se que essa amostra não pode ser utilizada como um critério de comparação com as demais devido a diferenças encontradas na microestrutura de partida.



Figura 30 - Imagem obtida por MO da seção útil da amostra B2 (38 MPa, 681 h).

O gráfico da Figura 25 aponta para a presença de duas amostras provenientes de tubos distintos, mas que contaram com um comportamento em fluência semelhante (A2 e C1). A seção útil da amostra C1 (Figura 31) apresentou um certo grau de deformação além de dendritas parcialmente deformadas assim como observado para a amostra A2 (Figura 28). No entanto, a amostra C1 apresentou uma maior quantidade de decoesão nos pontos tríplices e de macrotrincas. Desta forma, o comportamento analisado pode ser classificado da mesma forma que o da amostra A2, ou seja, houve tanto a presença de mecanismos associados a movimentação de discordâncias quanto mecanismos associados a difusão.



Figura 31 - Imagem obtida por MO da seção útil da amostra C1 (38 MPa, 1282 h).

A análise da evolução microestrutural das amostras que partiram do estado de envelhecimento I pode ser feita através das imagens de MO e MEV com maiores aumentos exibidas no Apêndice A. Todas as amostras apresentaram uma tendência a evoluir para o estado de envelhecimento entre o IV e V, ou seja, um estado de envelhecimento mais avançado do que o de partida, caracterizados pela maior coalescência dos carbetos secundários.

4.2 Estado de envelhecimento III

O conjunto de amostras analisado nesse grupo partiram do estado de envelhecimento III, caracterizado por pela intensa precipitação de carbetos secundários na matriz. As amostras partiram de porções intermediárias dos tubos onde a temperatura encontra-se entre aproximadamente 700 e 800°C. Os resultados obtidos após os ensaios de fluência das amostras A4, A5 e B3 encontra-se na Tabela 8.

estado de envelnecimento III.										
Amostra	Tensão (MPa)	Tempo de ruptura (h)	Deformação (%)	Redução de área (%)						
A4	28	4712	4,7	6,5						
B3	28	2467	4,4	5,5						
A5	35	770	8.1	19.8						

Tabela 8 - Dados obtidos através dos ensaios de fluência a 950°C para amostras provenientes do estado de envelhecimento III.

A relação entre a tensão aplicada e a deformação final para os corpos de prova anteriormente citados encontra-se na Figura 32. A partir desse gráfico, é possível notar o comportamento crescente dessas duas variáveis, ou seja, o aumento da tensão acarreta no aumento da deformação. O mesmo foi observado para as amostras do estado de envelhecimento I anteriormente analisadas.

Além disso, uma tendência decrescente foi observada ao comparar a tensão aplicada com o tempo de ruptura. As amostras submetidas a maiores tensões apresentaram os menores tempos de ruptura e vice-versa, condizendo com o esperado para o comportamento em fluência.

As curvas de fluência obtidas para essas amostras (Figura 34) demonstram que as amostras A4 e B3, submetidas a mesma tensão de ensaio de 28 MPa apresentaram curvas com deformações totais muito próximas. Essas amostras diferem apenas no tempo de ruptura que se mostrou maior para a amostra A4. Já a curva da amostra A5, com tensão aplicada mais elevada e tempo de ruptura inferior, localiza-se mais próxima do eixo vertical.



Figura 32 - Gráfico tensão versus deformação para as amostras que partiram do estado de envelhecimento III.



Figura 33 - Gráfico tensão versus tempo para as amostras que partiram do estado de envelhecimento III.



Figura 34 - Curvas de fluência obtidas após os ensaios das amostras partindo do estado de envelhecimento III.

As imagens de MO obtidas para a seção útil das amostras A4, A5 e B3 estão expostas na Figura 35. Espera-se que a amostra com maior tempo de ruptura (A4) apresente as características dos mecanismos assistidos por difusão. A partir da análise da seção útil da amostra A4 é possível notar uma baixa deformação e, além disso, a presença de decoesão em pontos tríplices. Portanto, os mecanismos que ocorreram durante o ensaio de fluência da amostra A4 podem ser classificados como assistidos por difusão, como esperado.

Dendritas deformadas no sentido da tensão aplicada e maior deformação do corpo de prova puderam ser observados na amostra A5. Levando a crer que o mecanismo predominante nesse ensaio está relacionado à movimentação de discordâncias. Esse fator já era esperado através da observação da curva de fluência dessa amostra que apresenta uma grande deformação e curto tempo de ruptura.

Apesar das amostras A4 e B3 terem sido ensaiadas sobre as mesmas condições (28 MPa e 950°C), suas seções úteis possuem algumas divergências. No que diz respeito a deformação, ambas as amostras apresentaram características semelhantes, ou seja, com baixo grau de deformação. No entanto, a amostra B3 apresentou um maior número de trincas mais espessas além dos pontos de decoesão que caracterizaram a amostra A4. O maior nível de dano para a amostra B3 pode ser melhor observado na Figura 36. Além

disso, os pontos de decoesão apresentam uma tendência a se nuclearem nas interfaces das fases ricas em Nb, Figura 37.



Figura 35 - Imagens obtidas por MO da seção útil das amostras: A4 (28 MPa, 4712 h), A5 (35 MPa, 770 h) e B3 (28 MPa, 2467 h).



Figura 36 – Imagens de MEV para as amostras A4 e B3 representando o nível de dano mais avançado da amostra B3.



Figura 37 - Imagem de MEV utilizando o método de elétrons retroespalhados das amostras A4 e B3, sem ataque químico. As setas apontam para os vazios.

A análise da evolução microestrutural das amostras que partiram do estado de envelhecimento III pode ser feita através das imagens de MO e MEV com maiores aumentos exibidas no Apêndice B. As amostras apresentaram a mesma tendência observada para o grupo de amostras com estado I de partida, isto é, evoluíram para o estado de envelhecimento entre o IV e V.

4.3 Estado de envelhecimento V/VI e VI

O conjunto de amostras analisados nesse grupo partiram do estado de envelhecimento V/VI (B4) e VI (A6 e A7) caracterizado pelo intenso coalescimento de carbetos secundários o que resulta em uma matriz mais limpa e, consequentemente, com a presença de carbetos secundários mais grosseiros. As amostras analisadas foram retiradas das cotas inferiores dos tubos onde a temperatura encontra-se próxima a 1000°C. Os resultados obtidos após os ensaios de fluência das amostras A6, A7 e B4 encontram-se na Tabela 9. A Figura 37 apresenta as respectivas curvas de fluência.

Amostra	Tensão (MPa)	Tempo de ruptura (h)	Deformação (%)	Redução de área (%)
A6	18	8187	33,2	47,4
B4	21	2916	5,4	6,2
A7	23	1264	42,7	63,8

Tabela 9 – Dados obtidos através dos ensaios de fluência a 950°C para amostras provenientes do estado de envelhecimento V/VI (B4) e VI (A6 e A7).

A amostra A6, submetida a uma tensão de 18 MPa, contou com um tempo de ruptura elevado (8187 h) e uma deformação de 33,2%. Já a amostra A7, por sua vez, apresentou menor tempo de ruptura (1264 h) e maior deformação (42,7%) que a amostra anteriormente descrita. Tal comportamento é condizente devido a tensão mais elevada que foi aplicada na amostra A7. Desta forma, pode-se concluir que os resultados dessas amostras estão de acordo com o esperado para o comportamento em fluência quando comparados entre si.

Como também relatado para os estados de envelhecimento I e III, as amostras do grupo A apresentaram elevado nível de deformação por fluência que as demais. Dessa forma, as amostras A6 e A7 apresentaram uma deformação muito destoante da obtida para a amostra B4 (5,4%), apesar das três terem sido submetidas a tensões relativamente próximas. Vale ressaltar que a amostras B4 partiu de um estágio V/VI, ou seja, inferior ao de partida das demais amostras. Amostras provenientes do Tubo A apresentaram um comportamento em fluência superior ao obtido para os tubos com microadição de Ti, Tubos B e C. Comparando essas amostras A6 e A7 com amostras provenientes do mesmo tubo, mas que partiram de estados menos avançados (I e III), nota-se que os valores

obtidos para deformação são muito mais elevados para as duas amostras com estado VI de partida (A6 e A7).

A curva de fluência da amostra B4 (Figura 38) como descrito acima, apresenta um tempo de ruptura elevado e uma baixa deformação. Desta forma, espera-se que a análise por MO dessa amostra B4 apresente características típicas de mecanismos de fluência assistidos por difusão. A amostra B4 apresentou dendritas pouco deformadas além da presença de trincas secundárias (Figura 39), como esperado.

A amostra A7, por outro lado, contou um elevado grau deformação das dendritas no sentido de aplicação da tensão (Figura 39), características dos mecanismos associados a movimentação de discordâncias, foram observadas também trincas secundárias. Novamente, os mecanismos condizem com o esperado a partir da curva de fluência dessa amostra A7 (Figura 38) que está localizada mais próxima ao eixo de deformação devido ao baixo tempo de ruptura e elevada deformação. Já a curva de fluência da amostra A6 (Figura 38) apresentou um comportamento não esperado devido a sua elevada taxa de deformação apesar de submetida a uma tensão inferior. Sua seção útil apresentou um alto grau de deformação assim como trincas secundárias.

A microestrutura da amostra que partiu do estado de envelhecimento V/VI evoluiu para um estado de envelhecimento mais avançado (estado VI). Já as amostras que partiram do estado VI de envelhecimento não apresentaram evolução microestrutural, mantendo-se no estado VI ao fim do ensaio. Essa análise pode ser realizada a partir das imagens de MO e MEV com maiores aumentos exibidas no Apêndice C.



Figura 38 - Curvas de fluência obtidas após os ensaios das amostras partindo do estado de envelhecimento V/VI (B4) e VI (A6 e A7).



Figura 39 - Imagens obtidas por MO da seção útil das amostras: A6 (18 MPa, 8187 h), A7 (23 MPa, 1264 h) e B4 (21 MPa, 2916 h).

5 CONCLUSÕES

As seguintes conclusões podem ser obtidas a partir do estudo apresentado:

- As microestruturas das amostras provenientes de estados de envelhecimento I e III, ao serem submetidas a ensaios de fluência a 950°C, evoluem para estados mais envelhecidos, IV e V. Já as amostras que partiram do estado V/VI apresentaram microestruturas finais típicas do estado de envelhecimento VI.
- O aumento da tensão aplicada acarreta em um menor tempo de ruptura além de uma maior deformação, comportamento típico de fluência em metais.
- Com base no material no estado I de evolução microestrutural, ou seja, estado I de envelhecimento, conclui-se que a partir de cerca de 3000 h de ensaio, os mecanismos típicos de fluência assistidos por difusão puderam também ser observados, trincas secundárias e dendritas pouco deformadas.
- Os vazios puderam ser observados predominantemente nas interfaces das fases ricas em Nb, Fase G e NbC.
- Amostras provenientes de tubos de aço HP modificados ao Nb com microadição de Ti apresentaram tempos de ruptura menores que tubos sem a presença de Ti para todos os estados de envelhecimento de partida analisados. No entanto, isso não representa um comportamento do material pois pode estar relacionado com o histórico prévio de operação.
- As amostras do Tubo A que partiram do estado VI de envelhecimento (A6 e A7) apresentaram deformações mais elevadas que as obtidas para os estados de envelhecimento I, A1, A2 e A3, e III, A4 e A5 (com os dados do projeto ainda não se pode interpretar esse comportamento no campo da metalurgia física).

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABE, F.; KERN, T.; VISWANATHAN R., **Creep-resistant steels**. 1 ed. Cambridge, Woodhead Publishing Limited, 2008.

ALVINO, A. et al. Damage characterization in two reformer heater tubes after nearly 10 years of service at different operative and maintenance conditions. **Engineering Failure Analysis**, v. 17, n. 7–8, p. 1526–1541, 2010.

BARBABELA, G. D. et al. Role of Nb in modifying the microstructure of heatresistant cast HP steel. **Materials Characterization**, v. 26, n. 3, p. 193–197, 1991.

BONACCORSI, L. et al. Damage analysis in Fe-Cr-Ni centrifugally cast alloy tubes for reforming furnaces. **Engineering Failure Analysis**, v. 36, p. 65–74, 2014.

BUCHANAN, K. G.; KRAL, M. V. Crystallography and morphology of niobium carbide in as-cast HP-niobium reformer tubes. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 43, n. 6, p. 1760–1769, 2012.

DA SILVEIRA, T. L. DA; LE MAY, I. Reformer Furnaces: Materials, Damage Mechanisms, and Assessment. **The Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 31, n. 2, p. 99–119, 2006.

DE ALMEIDA, L. H.; RIBEIRO, A. F.; LE MAY, I. Microstructural characterization of modified 25Cr-35Ni centrifugally cast steel furnace tubes. **Materials Characterization**, v. 49, n. 3, p. 219–229, 2003.

DIETER, G. E., **Metalurgia Mecânica**. 2 ed. Rio de Janeiro, Guanabara Koogan S.A., 1981.

DYBKJAER, I. Tubular reforming and autothermal reforming of natural gas - an overview of available processes. **Fuel Processing Technology**, v. 42, n. 2–3, p. 85–107, 1995.

EBRAHIMI, H. et al. Analysis of reformer furnace tubes for hydrogen production using radiative zonal model. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 25, p. 13164–13173, 2014.

FOSTER WHEELER. Steam-hydrocarbon reformer furnace design. p. 1–26, 2015.

FRANCISQUINI, D. R. et al. Desempenho de um reator integral de reforma a vapor de metano recheado com um catalisador industrial. **Acta Sci. Technol**, p. 119–122, 2005.

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.

KASSNER, M. E.; PÉREZ-PRADO, M.T., Fundamentals of creep in metals and alloys. 1 ed. Oxford, Elsevier, 2004.

LARMINIE, J.; DICKS, A. **Fuel cell systems explained**. Second ed. England: John Wiley & Sons Ltd, 2003.

LATHAM, D. A. et al. Mathematical modeling of an industrial steam-methane reformer for on-line deployment. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 8, p. 1574–1586, 2011.

LE MAY, I.; DA SILVEIRA, T. L.; VIANNA, C. H. Criteria for the evaluation of damage and remaining life in reformer furnace tubes. **International Journal of Pressure Vessels and Piping**, v. 66, n. 1–3, p. 233–241, 1996.

NASCIMENTO, M. L. C. Efeito do surto de Temperatura na microestrutura dos aços HP-modificados durante operação em fornos de reforma a vapor, Dissertação de M.Sc.; COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2016.

PEREZ, I. U. et al. Short duration overheating in a steam reformer: Consequences to the catalyst tubes. **Journal of Failure Analysis and Prevention**, v. 13, n. 6, p. 779–786, 2013.

QUEIROZ, F. S. Caracterização microestrutural em função da temperatura de serviço de tubos de aços HP-modificados ao Nb e Ti envelhecidos em fornos de reforma a vapor, Dissertação de M.Sc.; COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2017.

RAY, A. K. et al. Structural integrity of service exposed primary reformer tube in a petrochemical industry. **International Journal of Pressure Vessels and Piping**, v. 137, p. 46–57, 2016.

ROSTRUP-NIELSEN, J. R.; CHRISTENSEN, T.; DYBKJAER, I. Steam Reforming of Liquid Hydrocarbons. **Recent Advances in Basic and Applied Aspects of Industrial Catalysis**, v. 113, n. 3, p. 81–95, 1998.

SOARES, G. D. DE A. et al. Niobium additions in HP heat-resistant cast stainless steels. **Materials Characterization**, v. 29, n. 3, p. 387–396, 1992.

APÊNDICE A



Figura 40 – Imagens de MO e MEV da amostra A1 submetida a uma tensão de 31 MPa, tempo de ruptura de 9125 h e deformação de 10,2%.



Figura 41 - Imagens de MO e MEV da amostra A2 submetida a uma tensão de 38 MPa, tempo de ruptura de 1125 h e deformação de 10,4%.



Figura 42 – Imagens de MO e MEV da amostra A3 submetida a uma tensão de 45 MPa, tempo de ruptura de 329 h e deformação de 15,8%.



Figura 43 - Imagens de MO e MEV da amostra B1 submetida a uma tensão de 28 MPa, tempo de ruptura de 2942 h e deformação de 4,0%.



Figura 44 – Imagens de MO e MEV da amostra B2 submetida a uma tensão de 38 MPa, tempo de ruptura de 681 h e deformação de 11,4%.



Figura 45 – Imagens de MO e MEV da amostra C1 submetida a uma tensão de 38 MPa, tempo de ruptura de 1282 h e deformação de 10,1%.

APÊNDICE B



Figura 46 - Imagens de MO e MEV da amostra A4 submetida a uma tensão de 28 MPa, tempo de ruptura de 4712 h e deformação de 4,7%.



Figura 47 - Imagens de MO e MEV da amostra A5 submetida a uma tensão de 35 MPa, tempo de ruptura de 770 h e deformação de 8,1%.



Figura 48 – Imagens de MO e MEV da amostra B3 submetida a uma tensão de 28 MPa, tempo de ruptura de 2467 h e deformação de 4,4%.

APÊNDICE C



Figura 49 – Imagens de MO das amostras: A6 (18 MPa, 8187 h), A7 (23 MPa, 1264 h) e B4 (21 MPa, 2916 h).



Figura 50 – Imagens de MO e MEV das amostras: A6 (tensão de 18 MPa, tempo de ruptura de 8187 h e deformação de 33,2%) e B4 (tensão de 21 MPa, tempo de ruptura de 2916 h e deformação de 5,4%).