

AVALIAÇÃO MECÂNICA DOS DANOS DE FLUÊNCIA EM UM RISER DE REFORMADOR PRIMÁRIO*

*Abraão Santos Silvar¹
Thiago Emanuel de Carvalho Souza²
Tiago Nunes Lima³
Jader Pitangueira Badaró⁴
Sandro Griza⁵*

Resumo

Reformadores primários são amplamente adotados em indústrias de fertilizantes. Nos tubos catalisadores que ficam localizados na zona de radiação ocorrem as reações que produzem o hidrogênio. Também nesta zona são localizados os tubos *risers* que levam os gases produzidos para o reformador secundário. A fluência é um dos principais mecanismos de danos que agem nestes tubos. O objetivo deste estudo é avaliar os danos causados pela fluência em segmento de riser. Foi realizada análise dimensional, microdureza Vickers, ensaio de tração a quente e análise da fratura. Os resultados mostraram que a fluência foi o principal mecanismo de falha, sendo decorrência da exposição dos *risers* a temperaturas superiores a de projeto.

Palavras-chave: Reformador primário; Riser; Fluência; Falha mecânica.

MECHANICAL DAMAGE ASSESSMENT OF FLOW IN A RISER FOR IMMEDIATE REFORM

Abstract

Primary reinforcement are widely adopted in fertilizer industries. In the catalyst tubes which are located in the radiation zone reactions occur that produce hydrogen. Also in the area are located risers pipes that carry the gases to the secondary reformer. Creep is a major mechanism of damage that act in these tubes. The objective of this study is to assess the damage caused by fluency in riser segment. Dimensional analysis was performed, Vickers hardness, tensile testing hot and analysis of fracture. The results show that streaming is the main failure mechanism, and the risers result of exposure to temperatures exceeding design.

Keywords: Primary reformer; Riser; Creep; Mechanical failure.

¹ *Engenheiro de Materiais, Pesquisador, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, Sergipe, Brasil.*

² *Engenheiro Mecânico, Pesquisador, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, Sergipe, Brasil.*

³ *Engenharia de Materiais, Estudante, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, Sergipe, Brasil.*

⁴ *Engenharia de Materiais, Estudante, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, Sergipe, Brasil.*

⁵ *Engenheiro Mecânico, Doutor em Engenharia de Materiais, professor efetivo, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, Sergipe, Brasil.*

1 INTRODUÇÃO

Reformadores primários são amplamente adotados em indústrias de fertilizantes, petroquímicas e refinarias de petróleo. Eles produzem hidrogênio a partir de reações endotérmicas a elevadas temperaturas acima de 800°C em um meio pressurizado [12].

O reformador primário é um equipamento de alta complexidade, sendo composto por tubos catalisadores, queimadores, válvulas, serpentinas de trocas térmicas, exaustores, motores entre outros. Também é considerado um dos principais equipamentos das unidades de geração de hidrogênio, plantas de metanol e amônia [9].

Os tubos são fabricados por aços especiais fundidos por centrifugação. Entre estes aços, o HP40 + Nb e microligas se destaca por ser um dos mais utilizados no mundo [11]. A vida útil de um tubo catalisador é de 100.000 horas (10,4 anos). Na prática, a vida útil dos tubos de reforma varia de 30.000 a 180.000 horas, podendo variar a depender do material empregado e das condições de trabalho [7].

A variação da vida útil é resultado das diversas falhas na zona de radiação, onde o tubo pode sofrer vários tipos de mecanismos de danos em operação, entre eles pode-se destacar a fluência, carburização, oxidação direta, fadiga térmica, *metal dusting*, fragilização por fase Sigma, choque térmico e sobreaquecimento [1-6].

Dentre todos os mecanismos mencionados, a fluência se destaca como o principal mecanismo de dano dos tubos de reforma a vapor. O presente estudo busca avaliar os danos causados pela fluência em um tubo *riser* que falhou prematuramente (próximo a 50.000 horas) em serviço. Para isto, foram realizadas análise dimensional, ensaios mecânicos de tração a quente, ensaio de dureza Vickers e análise da superfície de fratura.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Informações e Dados

O forno de reforma catalítica em que o segmento do tubo estudado foi retirado possui sete conjuntos de tubos catalisadores, onde cada conjunto é chamado de harpa. Cada harpa contém 52 tubos catalisadores montados em paralelo. O *riser* se posiciona no centro de cada harpa, entre os tubos catalisadores. Um dos *risers* do forno falhou, abrindo uma trinca passante de 0,115 m de comprimento aparente, visível na parte externa do tubo, como pode ser observado na Figura 1. O centro da fratura ocorreu a uma distância de 1,33 m do teto da câmara de radiação, provocando um vazamento. Foi coletada uma parte do tubo abaixo da trinca externa, mas ainda com o sulco formado pela trinca interna principal, com cerca de 180 mm, para a realização de testes para avaliação de danos no tubo. O tubo rompeu precocemente, com aproximadamente 50.000 horas de uso, metade do valor esperado em projeto.



Figura 1 Riser que falhou em operação. A seta indica o sulco formado pela trinca interna, bem como a própria trinca que atingiu a parede externa.

2.2 Dados de Projeto dos Tubos de Reforma

As temperaturas e pressões requeridas para tubos catalisadores e risers para suportar as condições de serviço no forno reformador são mostradas na Tabela 1. A espessura, diâmetro, composição química e tipo de processamento por fundição de projeto para os tubos e risers são mostrados na Tabela 2. A margem de tolerância permitida para o diâmetro interno do riser é de zero a menos 1,5 mm.

Tabela 1- Dados de temperatura e pressão de projeto.

Temperatura de projeto dos tubos catalisadores	Temperatura de projeto dos risers	Pressão de projeto dos tubos catalisadores	Pressão de projeto dos risers
879°C	903°C	36,4kgf/cm ²	33,7kgf/cm ²

Tabela 2- Composição, diâmetro e espessura requerida por projeto.

TIPO	COMPOSIÇÃO QUÍMICA	ESPESSURA	DIÂMETRO INTERNO
Tubo catalisador	[25Cr; 35Ni; 0,4C; Nb]	11,3mm	85,0mm
Riser	[25Cr; 35Ni; 0,4C; Nb]	15,8mm	108,0mm

2.3 Propriedades Mecânicas do Tubo

O modelo do aço é o Centraloy G 4852 Micros R, e a sua composição está mostrada na Tabela 3. As propriedades mecânicas em temperatura ambiente são mostradas na Tabela 4. As Propriedades mecânicas em diversas temperatura de trabalho podem ser vistas na Figura 2 (resistência a tração e escoamento X temperatura) e mostrado o alongamento do material em diversas temperaturas.

Tabela 3- Composição química do aço.

Elementos	C	Si	Mn	Cr	Ni	Nb	Ti	Fe
Porcentagem mássica	0.45	0.80	1.00	25.00	35.00	1.00	Adições	Saldo

Fonte: [10]

Tabela 4- Propriedades mecânicas do Aço.

tensão de escoamento (0,2%)	Resistência a Tração	Alongamento (l=5d)	
230MPa	450MPa	8% para o tubo centrífugo	6% para o tubo estático

Fonte: [10].

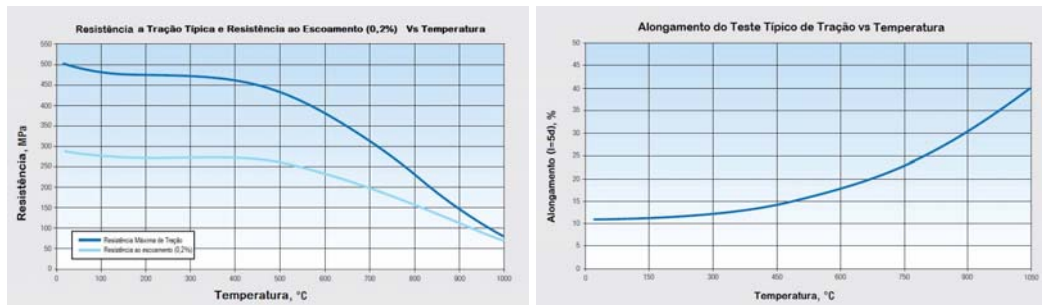


Figura 2- Resistência a tração e de Escoamento X Temperatura, alongamento X Temperatura. Fonte: modificado de [10].

2.3 Procedimentos

2.3.1 Análise dimensional

Foram medidos, com paquímetro, os diâmetros interno e externo da região superior e inferior do tubo, de forma a detectar variações devido a deformações ou outro processo. A resolução do paquímetro foi 0,05 mm.

2.3.2 Microdureza

Para os ensaios de microdureza do tubo, foram feitas três amostras das seguintes 3 regiões: próxima a fratura, defronte a fratura e a 270° da fratura. A unidade de dureza escolhida foi a Vickers (HV). Os ensaios foram realizados a uma carga de 4,903N e tempo de aplicação de carga de 10s.

Foram realizados perfis de microdureza nas peças, os quais iniciaram próximo à superfície externa. Os perfis foram efetuados com impressões distantes 1 mm em direção à superfície interna. A ideia do procedimento adotado é tentar observar diferenças de dureza em regiões diferentes ao longo da parede do tubo. E por fim, a partir da sua média, comparar com a dureza indicada para este material em outras referências.

2.3.3 Tração a quente

Para a realização do ensaio de tração a quente, foi utilizada a Norma ASTM E21-09 (*Standard test methods for elevated temperature tension tests of metallic materials*). O desenho com as dimensões do corpo de prova de tração a quente é mostrado na Figura 3.

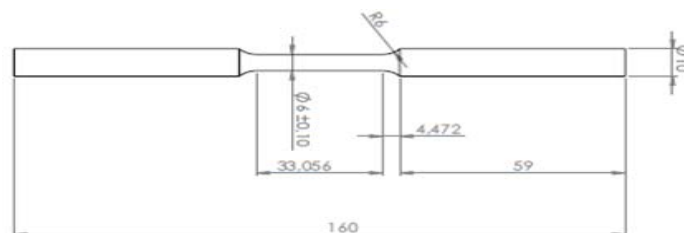


Figura 3- Desenho do Corpo de prova para ensaio de tração a quente.

Os corpos de prova foram extraídos com o auxílio de uma máquina de corte serrafita. A região de extração foi selecionada em uma região visivelmente livre de trincas, a 90° da trinca principal, a fim de não comprometer os resultados com uma ruptura precoce. Com a retirada do material do tubo, 4 corpos de prova foram usinados. Os testes foram realizados na máquina de ensaio servohidráulica MTS 100KN, que possui forno (653 High – temperature furnace) integrado com

capacidade de aquecimento de até 1400^o C. A temperatura de ensaio escolhida foi 903°C, que é a temperatura de projeto do *riser* utilizado neste estudo.

Para cada corpo de prova, foram realizados dois ensaios: um para obter a resistência ao escoamento e o segundo para obter a resistência máxima a tração, e o alongamento máximo. Para a obtenção do limite de escoamento, foi utilizada uma taxa de deslocamento de 0,15 mm/min, utilizando o extensômetro (Modelo No. 632 53F – 14) para controlar o deslocamento. Ao atingir a carga de 5 kN, o teste foi interrompido. Para a obtenção da resistência máxima, o teste foi reiniciado agora utilizando a taxa de deslocamento de 1,5 mm/min.

O primeiro corpo de prova foi testado em uma única etapa, sem extensômetro, e foi utilizado apenas para o resultado de resistência máxima. Em todos os corpos de prova restantes foi utilizado o extensômetro na primeira parte do ensaio, para obter o limite de escoamento. O ensaio pode ser visualizado na Figura 4. Os dados foram tratados e comparados com a literatura.



Figura 4- Ensaio de tração a quente utilizando o extensômetro. Região interna do forno durante o ensaio. Observa-se o brilho devido ao aquecimento do corpo de prova.

2.3.4 Análises da fratura

Para a análise da fratura do segmento do tubo, foram realizadas as seguintes etapas: abertura da trinca principal e seleção de uma das faces para a análise; limpeza da fratura; observação e análise em lupa e microscópio eletrônico de varredura (modelo JEOL JCM-5700 CARRY SCOPE). A região da trinca principal foi retirada com o uso de uma serra manual de corte. A abertura da trinca principal foi realizada abrindo-a em duas partes com a aplicação de um momento fletor.

A fratura do tubo possuía uma espessa camada de oxidação. A retirada da camada de óxidos foi realizada através de limpeza na seguinte ordem: escova com cerdas macias; água e detergente neutro; álcool; ácido nítrico (10%) diluído em água destilada, em temperatura de 60°C (Seguindo a Norma ASTM G1-03: *Standard Practice for Preparing, cleaning, and evaluating Corrosion Test Specimens*); imersão em álcool e ultrassom; ácido Nítrico (10%) em água destilada e Ultrassom.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Medições com Paquímetro

O aumento médio do diâmetro interno foi de 1,2 mm, representando aproximadamente um aumento de 1,1% do diâmetro interno (Tabela 5). As medidas da região superior mostraram uma grande e desigual deformação ao longo do perímetro da circunferência. Esta deformação foi causada pela ação da trinca principal. Estes valores não podem ser utilizados para prever o nível de deformação

real que o tubo sofreu em serviço. A variação ao longo das medições do diâmetro interno pode ser um indicativo de deformação acumulada por fluência [12].

Tabela 5- valores das medições realizadas na região inferior do riser analisado

Nº de Medições	1	2	3	4	5	Média	Desv. Padrão
Medidas (mm)	110,1	109,9	109,8	108,8	109,5	109,2	0,5

3.4 Microdureza

Os resultados dos ensaios de dureza são mostrados na Tabela 6. Na mesma circunferência do tubo, praticamente não há variação de valores. A região que sofreu a trinca principal mostrou uma média de 11 HV a menos que o da região localizada a 180 graus. A comparação estatística dos resultados com índice de significância de 95% (Anova monocaudal a $p \leq 0,05$) indica que não há diferença entre as durezas das duas regiões.

Tabela 6- Resultados dos ensaios de dureza, onde A1: amostra da região defrente a fratura; A2: Região da fratura; A3: Região a 90° da fratura.

RESULTADOS DOS ENSAIOS DE DUREZA (HV)			
Amostra	A1	A2	A3
Média (Des. Padrão)	189,1 (14,2)	178,1 (10,3)	186,3 (6,5)

Swaminathan [11] encontrou para duas amostras envelhecidas e com 80.000 horas e de mesmo material e fabricante que o do presente autor, a dureza média de 183 e 188HV. Já duas amostras distantes da região da fratura mas pouco envelhecidas, mas com 80.000 horas, mostrou-se com dureza média de 176 e 190HV. Estes resultados se mostraram semelhante a do presente trabalho. Portanto é razoável supor a hipótese que para o tubo analisado não houve mudança significativa da dureza.

3.5 Ensaio De Tração A Quente

Os resultados dos ensaios de tração a quente podem ser visualizado pelo gráfico da Figura 5, representativo de todos os corpos de prova, e pela Tabela 7.

Os ensaios indicaram uma resistência máxima a tração muito elevada em relação aos encontrados na literatura. Comparando com a Figura 2 percebe-se a princípio uma grande resistência do material para a faixa de temperatura dos ensaios, ultrapassando a resistência mecânica informada pelo fabricante do material.

Tabela 7- Resultados dos ensaios de tração a quente.

	ALONGAMENTO (%)	TENSÃO MÁXIMA (MPa)	TENSÃO DE ESCOAMENTO (MPa)
MÉDIA (Des. Padrão)	5,47 (2,48)	298,47 (34,94)	163,88 (10,44)

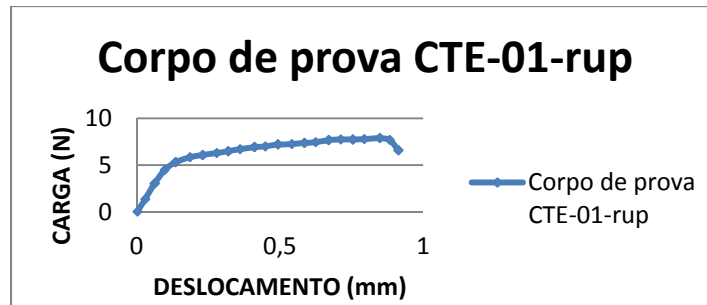


Figura 5-Gráfico Carga (N) X Deslocamento (mm), ensaio com taxa de 1,5mm/min

Os ensaios indicaram uma resistência máxima a tração muito elevada em relação aos encontrados na literatura. Comparando com a Figura 2 percebe-se a princípio uma grande resistência do material para a faixa de temperatura dos ensaios, ultrapassando a resistência mecânica informada pelo fabricante do material. A explicação para este fenômeno foi o uso de uma taxa muito elevada de deslocamento nos ensaios realizados no presente estudo. Comparando com outras literaturas, incluindo Queiroz [7], Swaminathan [11], Ray [8], Bagagli [2] e Voicu [13], foi percebido o uso de valores menores que 0,4 mm/min de taxa de deslocamento. Valores altos de deslocamentos causaram diferenças de resultados significativos. Comparando com a Figura 2, os valores de Swaminathan [11] são mais coerentes. O resultado da tensão de escoamento mostrou uma resistência superior a dada pelo fabricante e pelas literaturas pesquisadas. Com isso, não houve degradação das propriedades do material na região de retirada das amostras. A partir do limite de escoamento, pode-se dizer que não houve degradação na resistência mecânica do material na região onde foram extraídas as amostras. No entanto, o baixo alongamento torna-se um fator perigoso, visto que os tubos que trabalham em alta pressão devem ser dúcteis. Portanto é aconselhável realizar novos ensaios, utilizando regiões mais próximas da fratura para comparação.

3.5 Análise da Fratura

O reagente ácido Nítrico (10%) + água destilada + Ultrassom foi o mais eficaz para o processo de limpeza. O processo perdurou por 16 horas e apenas retirou parte das áreas oxidadas. A diferença da peça antes e depois pode ser visualizada nas **Erro! Fonte de referência não encontrada.6**. A região escura observada nas duas figuras são zonas de oxidação. A região superior clara na **Erro! Fonte de referência não encontrada.6** (A) e na ponta direita da **Erro! Fonte de referência não encontrada.6** (B) é a região onde foi realizada a indução da fratura, para abrir a trinca. As regiões de cor metálica na **Erro! Fonte de referência não encontrada.6** (B), na região da superfície de fratura, são os locais onde se obteve a decapagem.

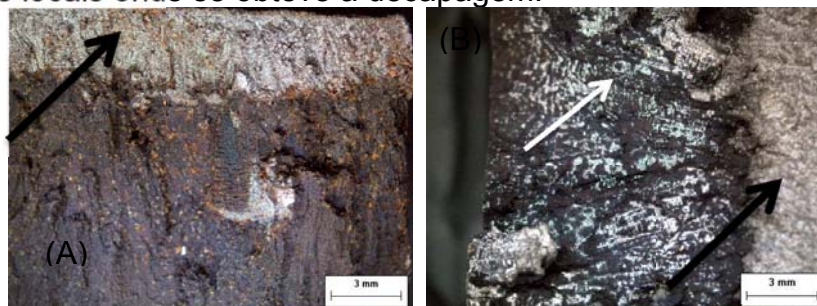


Figura 6- Superfície da fratura sem decapagem. Setas pretas: Fratura induzida (A), superfície da fratura após decapagem (B). Setas brancas: Regiões livre do óxido. Setas pretas: Fratura induzida.

Como resultado da análise no MEV, foram obtidas imagens da região de óxido que foi formado durante o funcionamento do tubo, devido à alta temperatura em conjunto com o vapor d'água e gases ricos em carbono.

Em uma das localidades da área estudada, foi observada a presença da formação dendrítica (Figura 7 (A)), mesmo que coberta pela oxidação. Nas regiões em que a superfície de fratura se encontrava limpa, pode-se observar regiões com carbonetos nos contornos de grão e vazios de fluência. Na Figura 7- Formação dendrítica na região de fratura7 (B), observa-se a camada de óxidos e uma superfície lisa do metal livre da camada de óxidos. Esta superfície lisa representa a morfologia da trinca de fluência. São encontrados vazios caracterizados pelas concavidades, de forma que estes parecem se unir e decretar a propagação do dano de fluência. Deste modo, análise de fratura mostrou a morfologia indicativa da ocorrência de vazios lenticulares de fluência na superfície de fratura, abaixo da camada de óxidos.

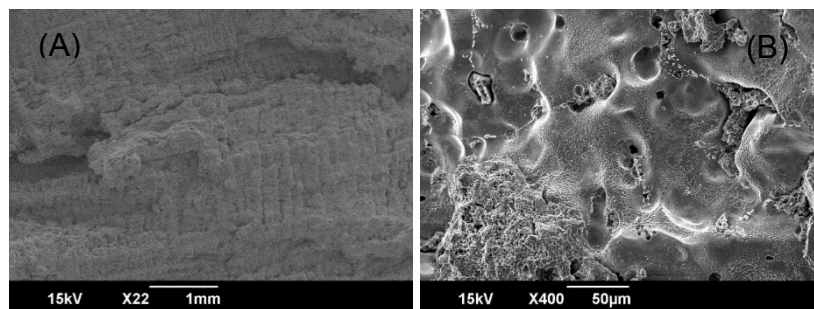


Figura 7- Formação dendrítica na região de fratura (A), vazios de fluência. Carbonetos nos contornos (B).

4 CONCLUSÃO

As análises dimensional e de dureza não apresentaram mudanças significativas dos valores esperados, no entanto os resultados do ensaio de tração apresentaram baixos valores de alongamento, o que pode ser um indício de fragilização do material. A resistência a tração a quente apresentou valores satisfatório para a temperatura de projeto, o que leva a supor que o sistema sofreu uma sobre carga térmica, o que diminuiu a sua resistência.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPQ, Finep, Capes.

REFERÊNCIAS

- 1 API RP 571. Damage Mechanism Affecting Fixed Equipment in the Refining Industry. 1. ed. [S.I.]: American Petroleum Institute, 2003.
- 2 Bagagli, R. P. (2012). Avaliação de Vida Residual de Tubos de Forno Reformador. *Revistamatéria*, 1074-1083
- 3 Cotton, B. . P. Common Problems on Primary Reformers. In: *Ammonia Technical Manual*. [S.I.]: [s.n.], 2004. p. 350-362.
- 4 Silveira, T. M. (Dezembro de 2006). Reformer furnaces: materials, damage mechanism and assessment. *The Arabian Journal for Science and Engineering*, 31(2C), pp. 99-119.

- 5 Iwasaki, S. K. (2002). Creep Damage on HP-Nb. Ammonia Technical Manual, pp. 158-164.
- 6 Junqueira, D. A. A. Estudo do Reparo por Soldagem de Aços Refratários do Tipo Hp Utilizados em Fornos de Pirólise. Dissertação de M.Sc., UFSC, Florianópolis, 2008. 159.
- 7 Queiroz, F. S. Influência de Surto de Temperatura Sobre o Comportamento dos Tubos de Fornos de Reforma Fundidos por Certrifugação Em Liga HP40 Modificada ao Nióbio. Trabalho de conclusão de curso, UFRJ, Rio de Janeiro, Novembro 2012.
- 8 Ray, A. K. (2011). Microstructural Studies and Remnant Life Assesment of Eleven Years Service Exposed Reformer Tube. Materials Science and Engineering A, 529, 102-112
- 9 Santana Neto, S. F. (Abril de 2008). Análise dos Fatores Determinantes do Tempo de Campanha do Catalisador Industrial de Reforma a Vapor do Gás Natural. Dissertação.
- 10 Schmidt + Clemens Group. Centralloy® G 4852 Micro, material data sheet. [S.l.]: [s.n.], v. 2, 2009.
- 11 Swaminathan, G. . G. K. . G. M. . R. P. . G. R. Failure Analysis and Remaining Life Assessment of Service Exposed Primary Reformer Heater Tubes. Engineering Failure Analysis, v. 15, p. 311-331, 2008.
- 12 Upandhyaya, K., Haribhakti, P., Patel, J., & Bafna, V. K. (s.d.). Integrated Approach for RLA of Reformer Tubes by NDT (ARTiS). NDT, 2013.
- 13 Voicu, R. L. (2009). Creep and Tensile Behaviour of Austenitic Fe-Cr-Ni Stainless Steels. Materials Science and Engineering A, 510-511, 185-189.