

# MARCADOR MICROESTRUTURAL DE SURTOS DE TEMPERATURA EM COLUNAS DE AÇO HP MODIFICADOS AO NIÓBIO\*

Mario Luiz Cruz nascimento<sup>1</sup>  
Luiz Henrique de Almeida<sup>2</sup>

## Resumo

Devido a seu preço competitivo e alta resistência à fluência e à corrosão, atualmente as colunas dos fornos de reforma são confeccionadas com tubos fundidos por centrifugação de aços inoxidáveis austeníticos da classe HP modificados ao nióbio. Apesar de projetadas para uma vida mínima de 100.000 horas em serviço, falham frequentemente devido a intercorrências operacionais que levam ao superaquecimento localizado, designados surtos de temperatura. No presente trabalho, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálise por energia dispersiva de raios-X (EDS) foram utilizadas para estudar duas colunas trincadas após um surto de temperatura. Descobriu-se que o NbC reprecipita na morfologia de pequenas partículas nos sítios onde a fase G foi dissolvida durante o surto de temperatura. Desta forma estas partículas servem como marcadores microestruturais da ocorrência do surto.

**Palavras-chave:** Aços inoxidáveis austeníticos HP; Fornos de reforma; Surtos de temperatura; Microestrutura.

## MICROSTRUCTURAL MARKER OF TEMPERATURE SURGES IN NIOBIUM MODIFIED HP STEEL ASSEMBLIES

## Abstract

Due to their competitive prices and high resistance to creep and corrosion, currently centrifugally cast niobium modified HP grade austenitic stainless steels are used to manufacture reformer furnace tube assemblies. Despite being designed for a minimum service life of 100,000 hours, these assemblies frequently fail due to operational problems that lead to localized superheating, known as temperature surges. By means of scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy, the present work has studied two tubes which cracked after a temperature surge. It was found that where G phase was dissolved during the temperature surge, NbC reprecipitates as small particles. Thus, these particles serve as microstructural markers of exposure to temperature surge superheating.

**Keywords:** HP grade austenitic stainless steels; Reformer furnaces; Temperature surges; Microstructure.

<sup>1</sup> Engenheiro Metalúrgico, MSc., aluno de Doutorado, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE-UFRJ

<sup>2</sup> Engenheiro Metalúrgico, DSc., Professor Titular, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE-UFRJ

## 1 INTRODUÇÃO

O tratamento de hidrolavagem que visa retirar metais pesados do petróleo pesado, típico das reservas brasileiras, consome grandes quantidades de hidrogênio. Desta forma a produção de hidrogênio é fundamental nas plantas petroquímicas. A reforma de metano a vapor é atualmente o método mais empregado para produção de hidrogênio em larga escala. Esta consiste em reações entre o metano e o vapor de água, que ocorrem simultaneamente, resultando em um processo altamente endotérmico gerando hidrogênio, monóxido e dióxido de carbono [1]. Na prática, estas reações ocorrem continuamente dentro de colunas em fornos de reforma, a temperaturas superiores a 900°C. As colunas são os componentes críticos dos fornos devido às condições severas em que operam. Estas são fabricadas pela união, por soldagem, de tubos fundidos por centrifugação de aço inoxidável austenítico resistente ao calor do grau HP. Este material, presentemente modificado com adições de Nb e por vezes microligado com Ti, além de custos competitivos, apresenta elevada resistência à fluência e à corrosão.

Entretanto, Intercorrências durante a operação, tais como falhas no abastecimento aos tubos, podem levar à interrupção da reação catalítica, que mantém as colunas operando na faixa de temperatura para as quais são projetadas. O superaquecimento decorrente dessa situação é denominado surto de temperatura. Este pode gerar situações extremas como empenamentos e até mesmo trincamento das colunas, que projetadas para uma vida útil superior a 100.000 h, falham prematuramente [2]. Porém, em situações como estas, pouco se sabe sobre as características e a vida útil remanescente das colunas que, tendo passado pelo surto de temperatura, não apresentam danos visíveis. Mediante o caráter operacional e econômico desta questão, o presente trabalho analisa as microestruturas de duas colunas que apresentaram trincas após um surto de temperatura.

Para tanto, utilizou-se eletrônica de varredura (MEV) em modo de elétrons retroespalhados, e microanálise por energia dispersiva de raios-X (EDS). Além de observações feitas a cada 2,0 m, nas colunas, as regiões das trincas nas duas colunas foram estudadas.

Verificou-se a dissolução da Fase G, um silicato de níquel e nióbio comumente formado a partir dos carbonetos NbC durante o envelhecimento em serviço a temperaturas elevadas, mediante o superaquecimento gerado pelo surto. Esse fenômeno foi seguido pela reprecipitação, de NbC na morfologia de pequenas partículas. Desta forma a presença do NbC na morfologia de pequenas partículas serve como marcador microestrutural da ocorrência do surto.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram estudadas as microestruturas de 2 colunas que falharam após surto de temperatura em um forno de reforma catalítica a vapor com queimadores laterais:

- Coluna C: Alto Nb (1,14%), sem adição de Ti – HP Modificado ao Nb
- Coluna E: Alto Nb (1,04%), com adição de Ti (0,05%) – HP Modificado ao Nb microligado com Ti

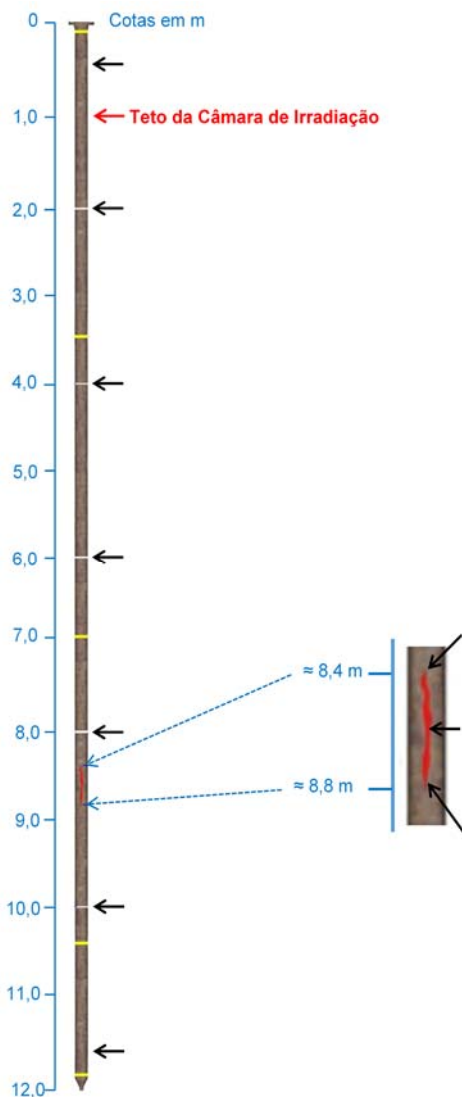
A tabela 1 apresenta a composição química amostras analisadas.

**Tabela 1.** Composição química de amostras das colunas C e E (em % peso).

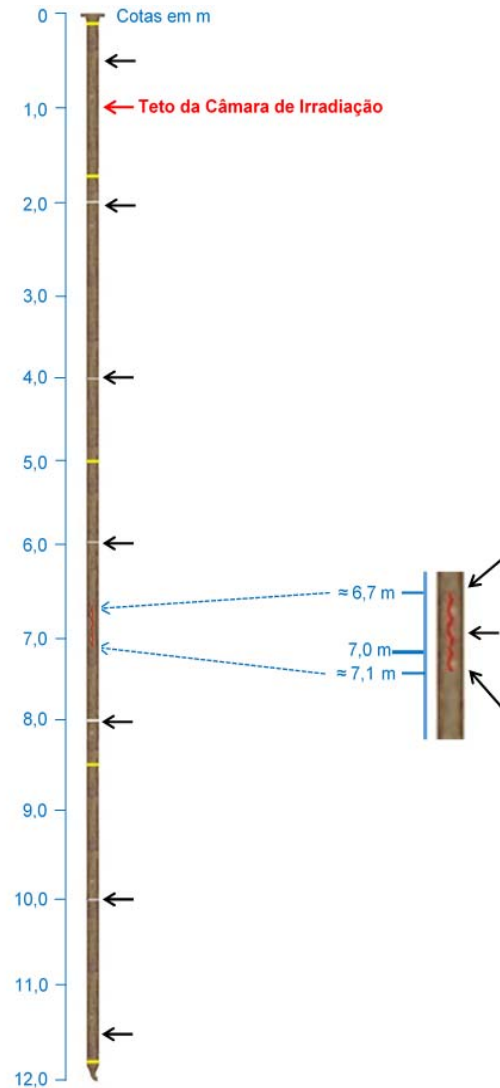
Coluna	Ni	Cr	C	Nb	Ti	Si	W	Mn	Mo	Zr	V
C	34,3	26,0	0,41	1,14	<0,010	1,72	0,037	1,32	<0,01	0,070	0,042
E	34,4	25,7	0,43	1,04	0,050	1,06	0,036	1,20	0,01	<0,001	0,019

As setas pretas na Figura 1 indicam as posições das colunas de onde foram retiradas as amostras observadas por MEV, no modo de elétrons retroespalhados, para caracterização de fases. As regiões que apresentaram trincas são apresentadas em destaque. Este trabalho apresenta somente os resultados que corroboram a identificação do NbC como marcador microestrutural da ocorrência de surto de temperatura.

### Coluna C: HP Modificado ao Nb



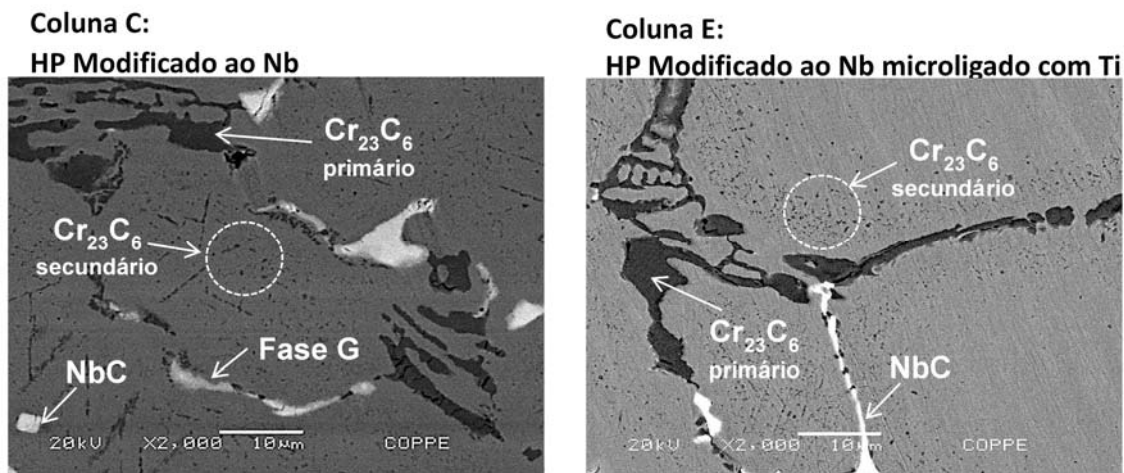
### Coluna E: HP Modificado ao Nb microligado com Ti



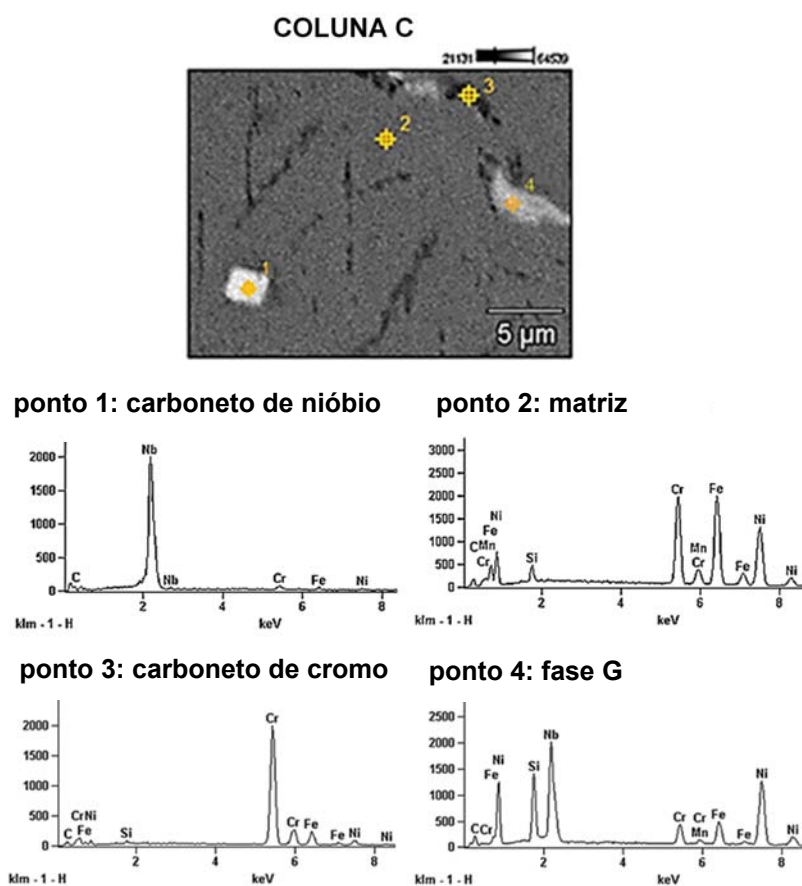
**Figura 1.** Posição das amostras retiradas das coluna C e E. As linhas amarelas representam junta soldadas. Adaptado de TSEC.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As microestruturas das colunas na cota 2,0 m são apresentadas Figura 2. Nesta cota, por meio dos espectros de EDS detectou-se a presença de fase G apenas na coluna C, não microligada com Ti. Na coluna E, microligada com Ti, a fase G não foi detectada, pois o Ti confere maior estabilidade microestrutural aos carbonetos (NbTi)C frente à transformação para fase G [3], Figuras 3 e 4.

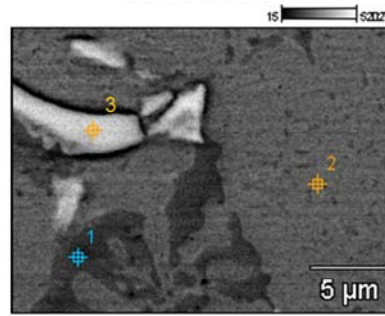


**Figura 2.** Microestruturas na cota 2,0 m. MEV, observação com elétrons retroespalhados.

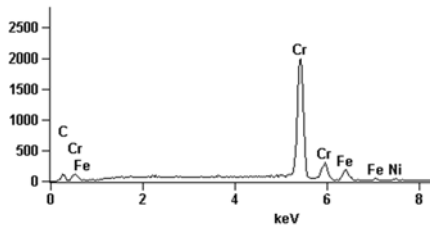


**Figura 3.** Coluna C, cota 2,0 m. Micrografia MEV, elétrons retroespalhados, e espectros EDS sob 20 kV de voltagem.

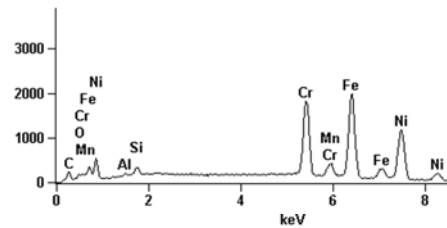
## COLUNA E



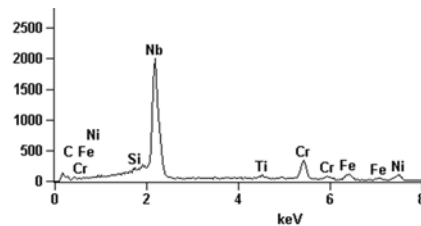
ponto 1: carboneto de cromo



ponto 2: matriz

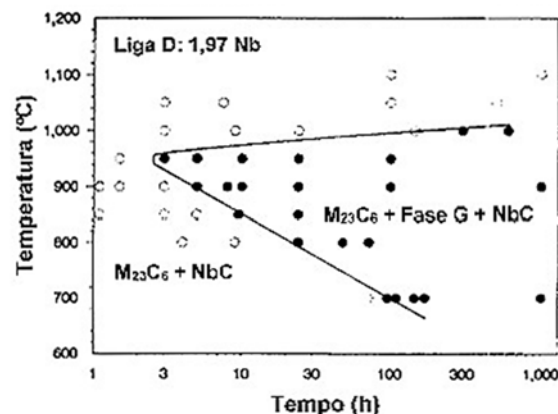


ponto 3: carboneto de nióbio



**Figura 4.** Coluna E, cota 2,0 m. Micrografia MEV, elétrons retroespalhados, e espectros EDS sob 20 kV de voltagem.

A compreensão da dinâmica de precipitação da fase G, estável até aproximadamente 1000°C, é importante na medida em se acredita que a interface desta com a matriz austenítica é um sítio preferencial para a ocorrência de danos por fluência [4]. O Diagrama de Precipitação Tempo Temperatura para um aço HP-Nb, mostrando a faixa de estabilidade para a fase G, é apresentado na Figura 5.



**Figura 5.** Diagrama de precipitação tempo temperatura para HP-Nb (1.97%Nb), determinado por meio de difração de raios-X, mostrando a faixa de estabilidade para a fase G. Os círculos sólidos indicam as condições nas quais as fases  $M_{23}C_6$ , G e NbC coexistem. Adaptado de [8].



Na cota 4,0 m observa-se uma mudança significativa na morfologia dos precipitados primários interdendríticos à base de Nb. As microestruturas das colunas C e E na cota 4,0m são apresentadas na Figura 6. A característica verificada mais importante é a presença de pequenas partículas de NbC e concomitante ausência da fase G, confirmadas pelos espectros EDS apresentados nas Figuras 7 e 8.

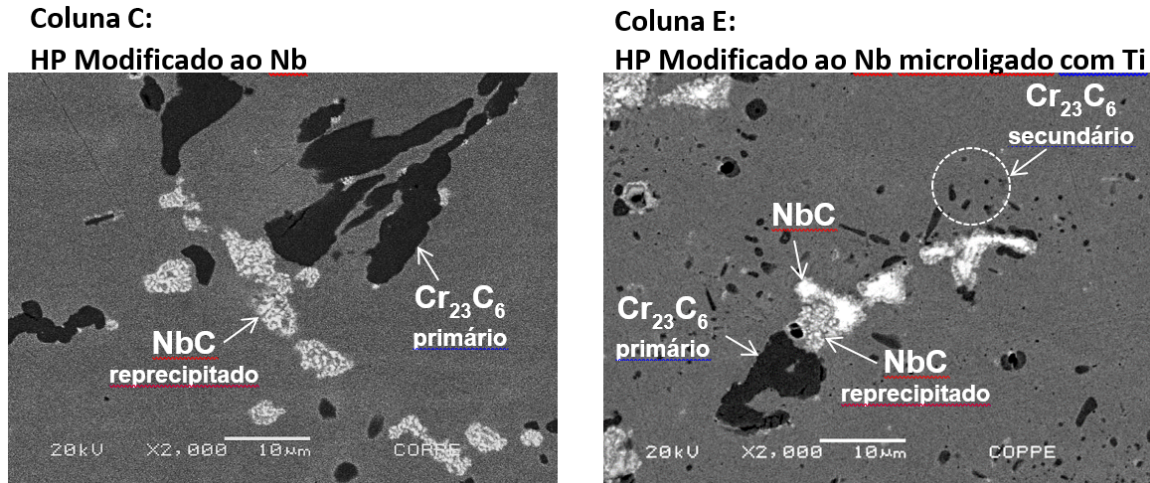


Figura 6. Microestruturas na cota 4,0 m. MEV, observação com elétrons retroespalhados.

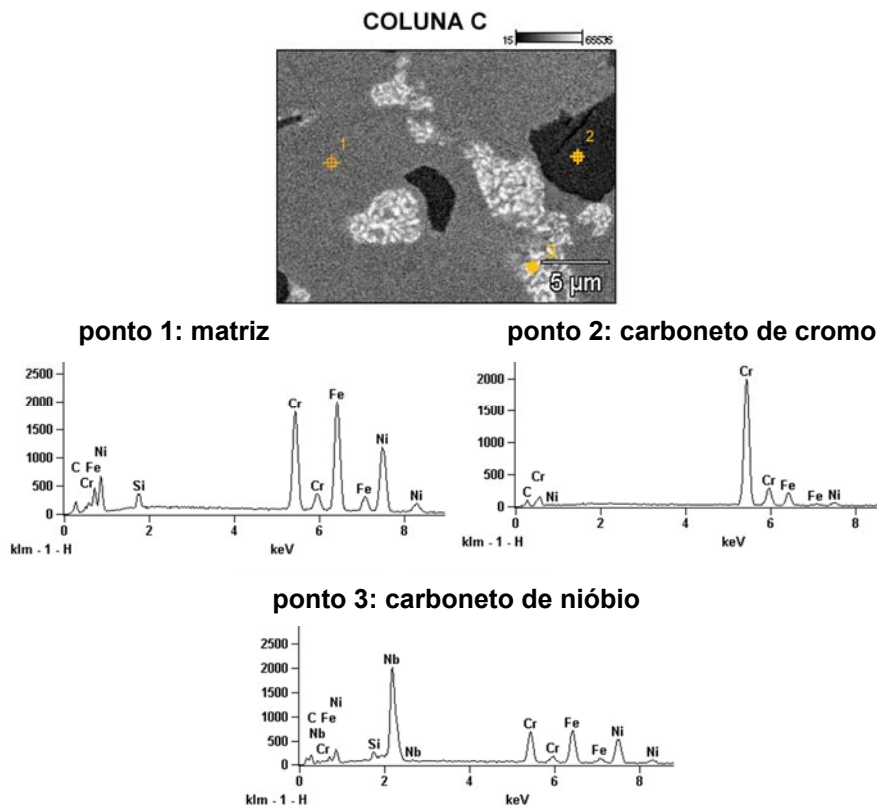
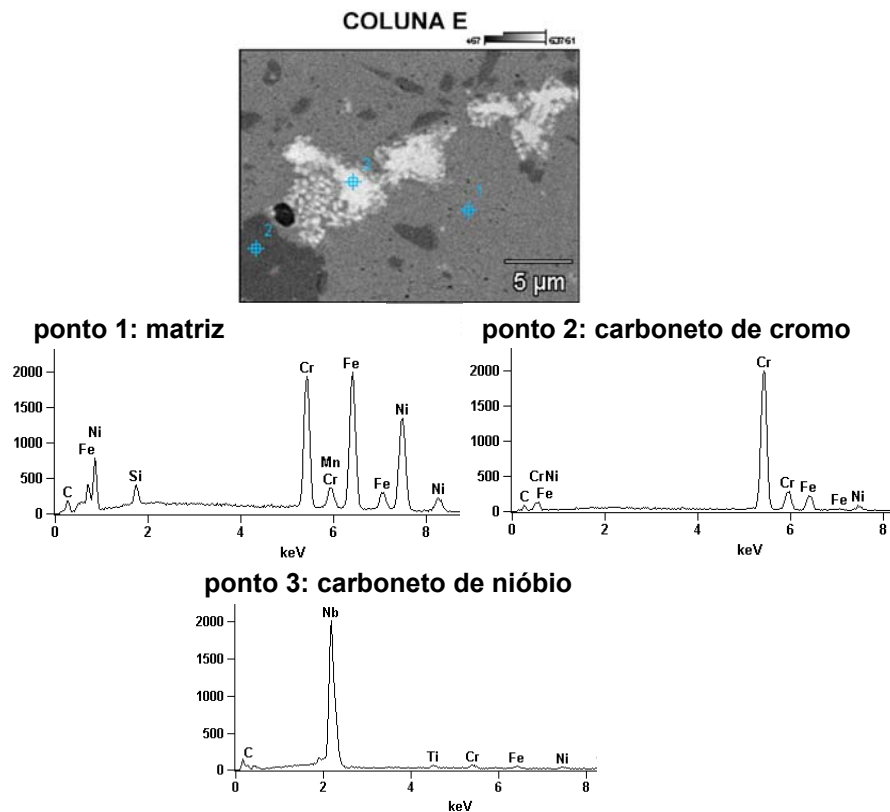


Figura 7. Coluna C, cota 4,0 m. Micrografia MEV, elétrons retroespalhados, e espectros EDS sob 20 kV de voltagem.



**Figura 8. Coluna E, cota 4,0 m. Micrografia MEV, elétrons retroespalhados, e espectros EDS sob 20 kV de voltagem.**

A elevação da temperatura acima de 1000°C leva à dissolução da fase G, conforme a Figura 5, formando uma região saturada de Nb em solução sólida. A elevada taxa de nucleação e o rápido resfriamento explicam a morfologia de pequenas partículas dos carbonetos de nióbio reprecipitados, vista na Figura 6. Na coluna C verifica-se apenas a presença de carbonetos NbC reprecipitados, indicando que no momento do surto havia apenas fase G nessas colunas. Na coluna E, carbonetos NbC reprecipitados são observados no entorno de carbonetos NbC primários massivos, reforçando que o Ti confere maior estabilidade microestrutural aos NbC frente à transformação para fase G e que no momento do surto haviam carbonetos de Nb não transformados para a fase G nessa coluna. Após o surto essas partículas permanecem com a mesma morfologia, enquanto a fase G presente, sofre o mesmo processo descrito acima. Verifica-se também que a transformação fase G → carboneto NbC ocorre de fora para dentro.

## 4 CONCLUSÃO

A morfologia de pequenas partículas dos carbonetos NbC é o principal marcador microestrutural indicador da ocorrência do surto e, conseqüentemente caracteriza e determina a região afetada e sua extensão nas colunas dos fornos.

## Agradecimentos

À Petrobrás, por ceder o material para este estudo.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico e à Petrobrás, pelo apoio financeiro dado a esta pesquisa.

## REFERÊNCIAS

- 1 FRANCISQUINI, D. R., G. GONÇALVES, A. ONÉLIA, A. SANTOS AND L. M. JORGE, "Desempenho de um reator integral de reforma a vapor de metano recheado com um catalisador industrial", **Acta Sci. Technol**, v. 27, n. 2, pp. 119-122, 2005.
- 2 DA SILVEIRA, T. L. AND I. LE MAY, "Effects of Metallographic Preparation Procedures on Creep Damage Assesment", **Materials Characterization**, v. 28, pp. 75-85, 1992.
- 3 DE ALMEIDA, L. H., A. F. RIBEIRO AND I. LE MAY, "Microstructural characterization of modified 25Cr–35Ni centrifugally cast steel furnace tubes", **Materials Characterization**, v. 49, n. 3, pp. 219-229, 2003.
- 4 DE ALMEIDA, L. H., F. C. FERRAZ AND I. LE MAY. "Microstructural Characterization and Geometrical Analysis of Welded Joints of High Temperature Stainless Steel Tubes." **Microstructural Science**, v. 24, pp. 193-198, 1996.
- 5 DE ALMEIDA SOARES, G. D., L. H. DE ALMEIDA, T. L. DA SILVEIRA AND I. LE MAY, "Niobium Additions in HP Heat-Resistant Cast Stainless Steels", **Materials Characterization**, v. 29, pp. 387-396, 1992.