

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DA CAMADA DE ÓXIDO PRESENTE NA SUPERFÍCIE EXTERNA DE TUBOS DE REFORMA EM FUNÇÃO DO ESTADO DE ENVELHECIMENTO*

Rosa Maria Sales da Silveira¹
Luiz Henrique de Almeida²
Adriana da Cunha Rocha³
Leonardo Sales Araujo⁴
Carlos Bruno Eckstein⁵
Laudemiro Nogueira Júnior⁶

Resumo

O objetivo do presente trabalho foi caracterizar a camada de óxido formada na superfície externa de tubos de reforma retirados de serviço após diferentes tempos de operação, em função da temperatura em que os mesmos estão expostos que varia com altura dos tubos. A caracterização consistiu da análise morfológica da camada de óxido utilizando um microscópio eletrônico de varredura de alta resolução e mapeamentos de composição química por EDS para verificar a distribuição dos óxidos presentes na mesma. Observou-se que a distribuição dos diferentes óxidos apresentou uma sequência padrão e que a camada de óxido aumenta com a temperatura e tempo de operação, bem como a camada subsuperficial empobrecida de carbeto de cromo.

Palavras-chave: Camada de óxido; Aço HP modificado; Forno de reforma a vapor.

MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION OF THE OXIDE LAYER PRESENT ON EXTERNAL SURFACE FROM REFORMER TUBES IN FUNCION OF THE AGING STATE

Abstract

The objective of the present work is to characterize the oxide layer formed on the external surface of reformer tubes extracted from service after different operation times, as a function of the temperature that varies with the columns height. The characterization consisted of a morphological analysis of the oxide layer, made with high-resolution scanning electron microscope and the distribution of the oxides present in it was verified with EDS mapping analysis. It was observed that the oxides distribution showed a standard sequence and that the oxide layer and the layer depleted in chromium carbides grows with the aging state.

Keywords: Oxide layer; modified HP steel; Steam reforming furnace.

¹ Engenheira Metalúrgica, Msc., doutoranda em Engenharia Metalúrgica. PEMM-COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

² Engenheiro Metalúrgico, Dsc., professor titular, PEMM-COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

³ Engenheira Metalúrgica, Dsc., professora adjunta, PEMM-COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

⁴ Engenheiro Metalúrgico, Dsc., professor adjunto, PEMM-COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

⁵ Engenheiro Metalúrgico, Dsc., engenheiro, CENPES-PETROBRAS, Rio de Janeiro-RJ, Brasil

⁶ Engenheiro Mecânico, Msc., engenheiro, CENPES-PETROBRAS. Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

* Contribuição técnica ao 72º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 17º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, parte integrante da ABM Week, realizada de 02 a 06 de outubro de 2017, São Paulo, SP, Brasil.

A produção de hidrogênio em grande escala é fundamental para o processamento de petróleo pesado pelas indústrias petrolíferas. Para isto, atualmente utilizam-se fornos de reforma a vapor, que consiste de sequências de colunas formadas por segmentos soldados de tubos de aço inoxidável de grau HP modificado e fundidos por centrifugação, preenchidos por material catalisador [1]. No interior das mesmas ocorrem as reações entre metano e vapor d'água, que são fortemente endotérmicas, gerando hidrogênio, monóxido e dióxido de carbono [2]. Estas reações ocorrem em altas temperaturas, alcançadas pelos queimadores posicionados no teto da câmara de radiação de forma intercalada entre as colunas. Devido à configuração do forno, os tubos HP apresentam um perfil de temperatura ao longo de sua altura, que varia entre 600 e 1000°C [1]. Desta forma, eles são os componentes mais críticos do forno e sofrem envelhecimento microestrutural característico da liga cujo estado varia de acordo com a altura da coluna, segundo o critério de Le May *et al.* [3].

O aço HP apresenta uma alta resistência à fluência, boa resistência a corrosão, dentre outras características que o torna apto a operar em altas temperaturas por um longo período de tempo. Atualmente, os tubos de aço HP vêm sendo modificados com a microadição de Nb e em alguns casos de Ti, que são fortes formadores de carbeto e contribuem significativamente para o aumento da resistência à fluência. Entretanto, apesar deles serem projetados para uma vida útil maior que 100.000 horas, podem sofrer danos prematuros devido principalmente à fluência, mas também por oxidação, carburização, choque térmico e falhas de operação do forno [4]. Em função disso surgiu a necessidade de desenvolver técnicas de inspeção não destrutivas a partir de ensaios magnéticos para serem aplicadas em campo, com o objetivo de detectar o estado de envelhecimento microestrutural, formação de vazios e trincas e dar subsídios para estimar a vida remanescente do tubo [5-6].

Por outro lado, a superfície externa das colunas de reforma está exposta a ambientes oxidantes e parte dela se encontra diretamente em contato com a chama dos queimadores na parte superior dos tubos. Consequentemente ao processo de oxidação em altas temperaturas, ocorre a formação de uma camada de óxido que apresenta um comportamento ferromagnético e interfere nas medidas realizadas. Uma vez que não há na literatura informações sobre o comportamento dessa camada de óxido em tubos de reforma, este trabalho visou caracterizar a camada de óxido em diferentes alturas de um tubo retirado de serviço e relacionar suas características microestruturais com o estado de envelhecimento do tubo, através de microscopia eletrônica de varredura e EDS. Através desta caracterização, objetiva-se contribuir no desenvolvimento das técnicas de inspeção acima descritas, bem como com informações para a literatura científica sobre a superfície externa dos tubos HP retirados de fornos de reforma a vapor.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A fim de caracterizar a camada de óxido externa exposta a diferentes condições de operação do forno, presentes em tubos que sofreram diferentes modificações microestruturais durante o envelhecimento, devido a adição dos elementos modificadores, foram analisados dois tubos de aço inoxidável HP modificados, classificados como tubos HP-A e HP-B, cujas composições químicas estão apresentadas na Tabela 1. O tubo HP-A é microligado ao titânio e foi retirado após 90.000h de operação, enquanto o tubo HP-B não possui Ti e operou por 135.000h. De cada tubo foram retirados três segmentos em diferentes alturas da coluna, que

foram expostas a diferentes temperaturas durante operação, e conseqüentemente se encontram em diferentes estados de envelhecimento microestrutural, a saber estados II, IV e V, segundo o critério adotado por Le May *et al.* [3].

Tabela 1 - Composição química dos tubos HP-A e HP-B (% em peso).

Tubo	Ni	Cr	C	Nb	Si	Mn	W	Ti
HP-A	35,00	25,50	0,54	1,13	1,60	1,30	0,039	0,083
HP-B	34,30	26,10	0,52	1,26	1,89	1,26	0,044	0,000

Os estados de envelhecimento foram identificados por microscopia ótica (MO) através da seção transversal das amostras extraídas de cada segmento retirado do tubo, Figura 1(a). As mesmas foram embutidas em resina acrílica e submetidas a preparação metalográfica convencional. Para revelar a microestrutura, foram feitos ataques químicos das amostras em uma solução de 10ml de HNO₃, 20ml de HCl e 60ml de H₂O, saturada com Cl₂Cu por 10 segundos.

Para a caracterização da superfície externa, utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura (MEV) de alta resolução modelo VERSA 3D Dual Beam com EDS acoplado, modelo EDAX EDS3. Através das análises de MEV foi possível analisar a morfologia da superfície externa, pelo modo de elétrons retroespalhados com a amostra sem ataque químico, e verificar através de mapeamentos de EDS os elementos presentes na camada de óxido e como eles se distribuem. As amostras utilizadas foram extraídas adjacentes às amostras retiradas para análise no MO. Todas passaram por um processo cuidadoso de extração, para preservar ao máximo a integridade da camada de óxido. Elas foram embutidas em baquelite condutora, lixadas e polidas em alumina 1µm, e não foram atacadas, Figura 1(b). A espessura média da camada de óxido foi medida através do software ImageJ.



Figura 1 - (a) Seção do tubo de onde foram extraídas as amostras para análise no MO e MEV. (b) Amostra de MEV embutida em baquelite condutora.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Uma vez que os tubos HP apresentam um perfil de temperatura de acordo com as condições de operação dos fornos de reforma, foram encontrados diferentes estados de envelhecimento microestrutural ao longo de sua altura. Os resultados de microscopia ótica são mostrados na Figura 2. Foram identificados os estados II, IV e V de envelhecimento nos tubos HP-A (a) e HP-B (b).

(a) (b)

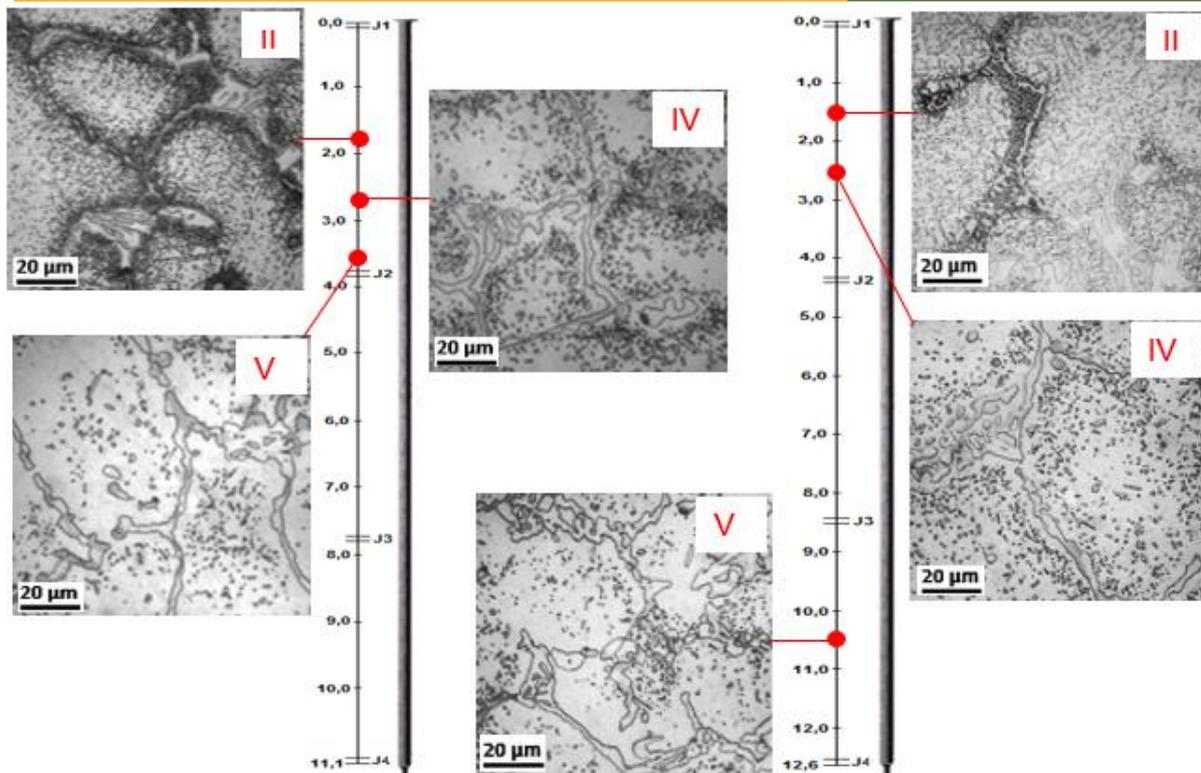


Figura 2 – Estados de envelhecimento identificados nas amostras extraídas nas posições indicadas nas colunas HP-A (a) e HP-B (b). As marcações J1, J2, J3 e J4 são referentes às juntas em que foram soldados os seguimentos de tubos de aço HP modificados.

A Figura 3 apresenta a morfologia da superfície externa das amostras analisadas. As medidas da espessura da camada de óxido em diferentes regiões, foram realizadas através do software ImageJ, em que foram obtidos uma média de $16\mu\text{m} \pm 3\mu\text{m}$, $51\mu\text{m} \pm 14\mu\text{m}$ e $56\mu\text{m} \pm 12\mu\text{m}$ referentes às amostras em que foram identificados os estados de envelhecimento II, IV e V, respectivamente, do tubo HP-A. Para o tubo HP-B as médias das espessuras da camada de óxido obtidas foram $41\mu\text{m} \pm 11\mu\text{m}$, $55\mu\text{m} \pm 10\mu\text{m}$ e $70\mu\text{m} \pm 14\mu\text{m}$, para os estados de envelhecimento II, IV e V, respectivamente. Cabe destacar que os tubos analisados foram retirados de serviço após anos de operação e, portanto, tiveram sua superfície externa comprometida durante manuseio, transporte e estocagem, bem como devido ao desprendimento oriundo das tensões térmicas que ocorrem no óxido devido ao resfriamento e variações de temperatura do forno [7]. Como consequência é possível observar uma variação de espessura ao longo da superfície externa, que justifica o grau de incerteza obtido nas médias calculadas.

O mapeamento de composição química da amostra com estado de envelhecimento V do tubo HP-A é mostrado na Figura 4. A distribuição dos elementos se repete para as demais amostras nos estados de envelhecimento II e IV, inclusive do tubo HP-B, apresentando apenas diferenças em sua morfologia e espessura. Os resultados do mapeamento de EDS mostram que os óxidos formados seguem uma mesma sequência de distribuição.

A amostra do tubo HP-B que se encontra no estado V de envelhecimento foi retirada de uma região afastada da chama. Apesar de seu mapeamento de composição química apresentar os mesmos elementos e distribuição em relação aos demais, observa-se que a camada de óxido mais externa apresenta ilhas ricas em níquel e visualmente uma menor concentração de óxido rico em ferro, Figura 5.

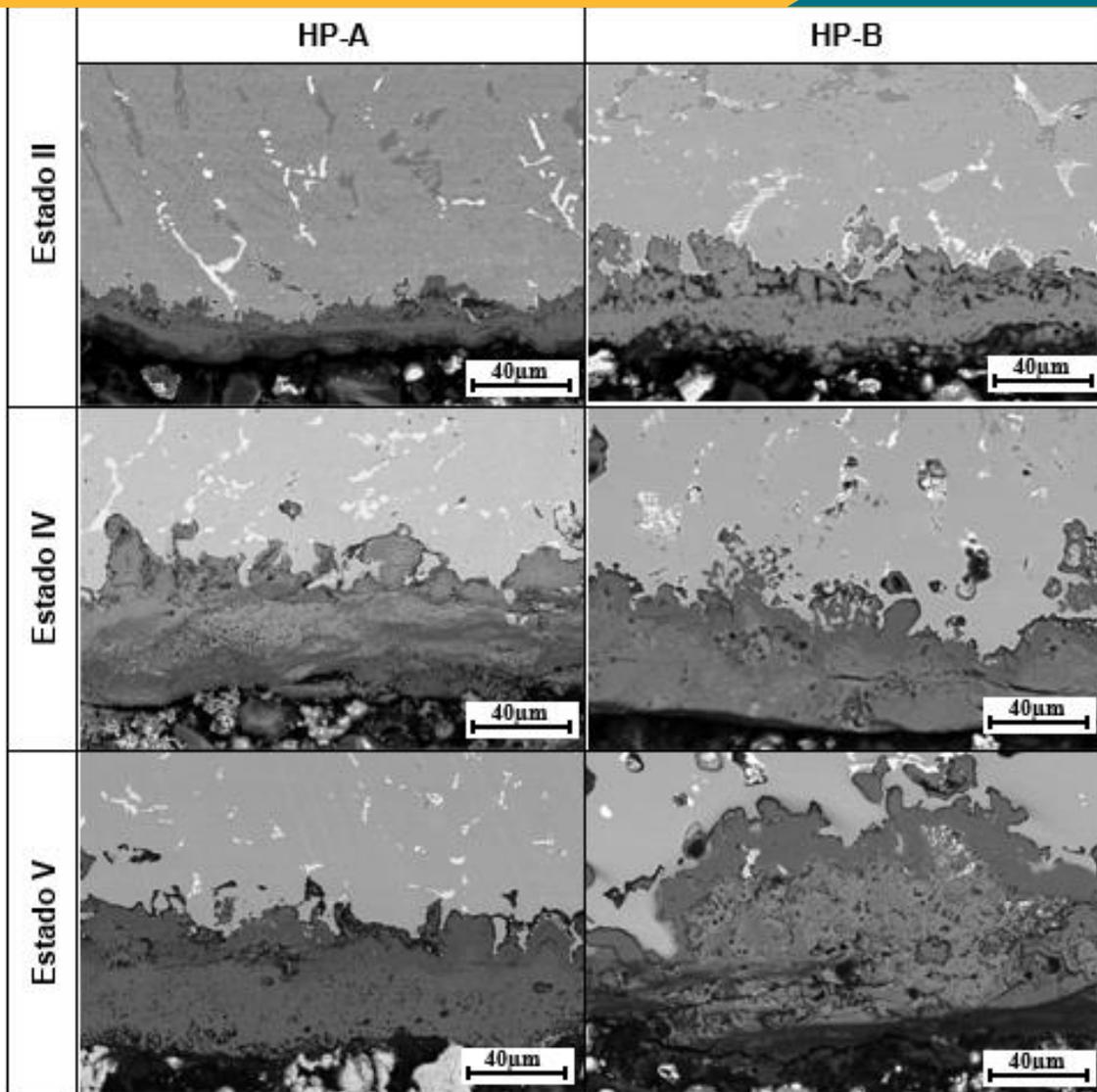


Figura 3 – Imagem MEV no modo de elétrons retroespalhados, mostrando a morfologia das camadas de óxido analisadas para os estados de envelhecimento II, IV e V dos tubos HP-A e HP-B. Amostras sem ataque. Aumento de 1000x. Voltagem de 20kV.

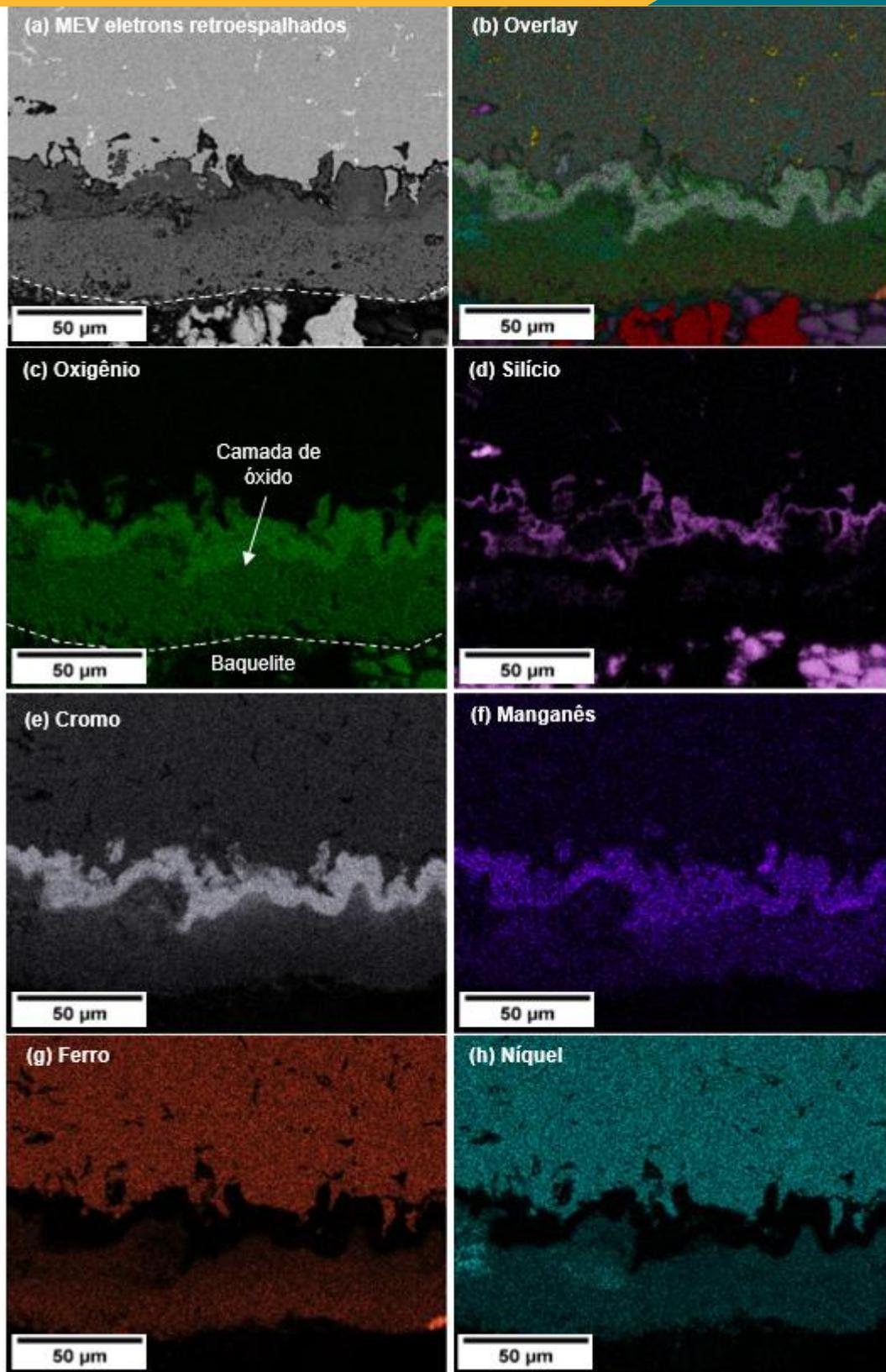


Figura 4 – Mapeamento de composição química da amostra do tubo HP-A que se encontra no estado V de envelhecimento. Amostra sem ataque. Aumento de 1000x.

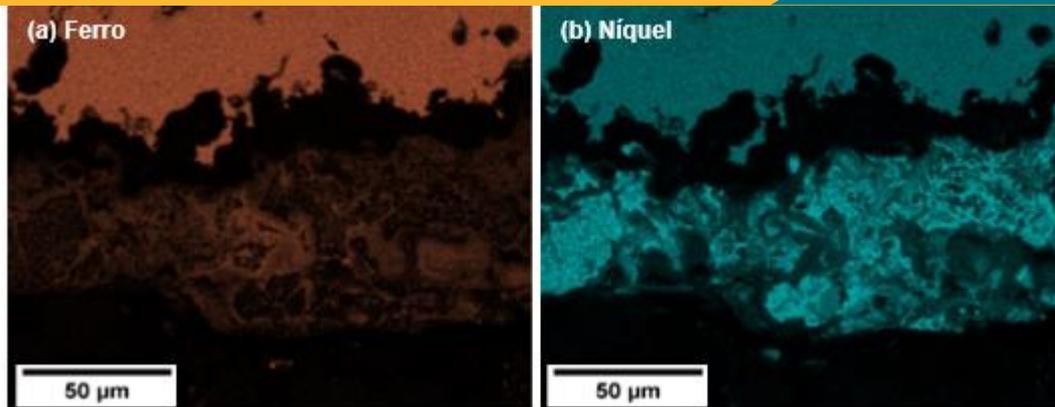


Figura 5 - Mapeamento de composição química da camada mais externa do óxido da amostra retirada do tubo HP-B, que possui estado de envelhecimento V. Observa-se uma camada rica em ferro e em ilhas de níquel, (a) e (b), respectivamente. Amostra sem ataque. Aumento de 1000x.

Em todas as amostras analisadas nos diferentes tubos, foi possível observar que a camada de óxido tende a aumentar com o estado de envelhecimento da liga, uma vez que este está diretamente relacionado com a altura do tubo e conseqüentemente com a temperatura que o mesmo está exposto. Os resultados de mapeamento de composição química mostraram que os elementos presentes na camada de óxido são os mesmos, independentemente da composição química do aço em função dos teores de Nb e Ti adicionados. A distribuição dos elementos presentes na camada de óxido apresentou um padrão, para os diferentes estados de envelhecimento abordados, uma vez que seguem a mesma seqüência de distribuição.

Em todas as amostras foi possível observar uma camada empobrecida de carbeto de cromo na região subsuperficial da liga, que tende a aumentar com o estado de envelhecimento, concomitantemente ao crescimento do óxido de cromo, devido a migração de íons de Cr presentes na matriz para a camada de óxido, resultando no empobrecimento de cromo nesta região e na dissolução de carbeto de cromo nela presentes [8].

O óxido rico em silício se forma na região mais interna do óxido, devido à capacidade deste tipo de óxido se formar em baixas pressões parciais de oxigênio [9], e serve como uma barreira protetiva contra oxidação interna [10]. O alto teor de manganês nas ligas HP-A e HP-B e sua distribuição sobreposta ao cromo, conforme pode ser visto no mapeamento de EDS, sugere a formação de uma quantidade significativa de espinel $MnCr_2O_4$ [8]. O mesmo também contribui para a resistência à oxidação. Os óxidos ricos em ferro e níquel são formados na região mais externa da camada, por estarem diretamente em contato com o ambiente oxidante, onde existe uma alta pressão parcial de oxigênio [9]. De acordo com a distribuição destes elementos e conforme identificado por Stevens e Trompeter [11], é possível que tenha ocorrido a formação dos espinéis de Fe_3O_4 e $NiFe_2O_4$.

A camada de óxido da amostra do tubo HP-B com estado de envelhecimento V, apresenta características diferentes em relação as demais, pois além de possuir uma maior espessura, também apresenta morfologia e composição diferenciada. Apesar de não haver informações sobre a pressão parcial do forno, tal fato indica que ela aumenta à medida que se afasta da chama, visto que esta apresenta gases redutores. Desta forma, a formação de ilhas de óxido rico em Ni na camada mais externa do óxido aponta uma maior pressão parcial de oxigênio na atmosfera do forno na região onde esta amostra foi retirada [10], que juntamente com o maior tempo em que este tubo ficou exposto (135.000 horas) em relação ao tubo HP-A

(90.000 horas), pode possivelmente ter contribuído para a cinética de formação do NiO.

4 CONCLUSÕES

As características da camada de óxido são função da composição química básica da liga, temperatura, tempo de exposição e pressão parcial de oxigênio em que a mesma está exposta, podendo haver uma relação direta com o estado de envelhecimento da liga. Elas independem dos teores de Nb e Ti adicionadas, uma vez que os elementos presentes na camada de óxido são os mesmos nos dois tubos. Os óxidos presentes na superfície externa de todas as amostras analisadas apresentaram uma sequência padrão de distribuição. Em regiões afastadas da chama posicionada no teto de radiação, pode ocorrer a formação do óxido rico em Ni na parte mais externa da camada de óxido, juntamente com os possíveis espinéis de ferro.

Observou-se que a espessura da camada de óxido e da região empobrecida de carbeto de cromo aumenta com o estado de envelhecimento do tubo, que é função da altura do mesmo e conseqüentemente da temperatura de exposição.

5 AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer à CAPES pelo suporte financeiro e à Petrobras pelo fornecimento das amostras.

6 REFERÊNCIAS

- 1 da Silveira TL, Le May I. Reformer Furnaces: Materials, Damage, Mechanisms, and Assessment. Arab J Sci Eng. 2006;31(2C):99–119.
- 2 Alvino A, Lega D, Giacobbe F, Mazzocchi V, Rinaldi A. Damage characterization in two reformer heater tubes after nearly 10 years of service at different operative and maintenance conditions. Eng Fail Anal. 2010;17(7–8):1526–41.
- 3 Le May I, da Silveira TL, Vianna CH. Criteria for the evaluation of damage and remaining life in reformer furnace tubes. Int J Press Vessel Pip. 1996;66(1–3):233–41.
- 4 Ray AK, Sinha SK, Tiwari YN, Swaminathan J, Das G, Chaudhuri S, et al. Analysis of failed reformer tubes. Eng Fail Anal. 2003;10(3):351–62.
- 5 Correa MPA. Caracterização por Ensaio Magnético Não Destrutivo de Aços HP Provenientes de Fornos de Reforma. Universidade Federal do Rio de Janeiro; 2013.
- 6 Arenas M, Pacheco CJ, Bruno AC, Pereira JM, Almeida LH, Pereira GR. Scanning magnetic susceptometry in HP steels with different aging stages. In: XIV Brazil MRS Meeting. Rio de Janeiro: SBPMat; 2015. p. 3–5.
- 7 Baleix S, Bernhart G, Lours P. Oxidation and oxide spallation of heat resistant cast steels for superplastic forming dies. Mater Sci Eng A. 2002;327(2):155–66.
- 8 Xu N, Monceau D, Young D, Furtado J. High temperature corrosion of cast

- heat resisting steels in CO + CO₂ gas mixtures. Corros Sci. 2008;50(8):2398–406.
- 9 Gaskell DR. Introduction to the Thermodynamics of Solids. Fourth. Vol. 61, Journal of Applied Mechanics. New York; 2003. 746 p.
 - 10 Stevens KJ, Trompetter WJ. Calibration of eddy current carburization measurements in ethylene production tubes using ion beam analysis. J Phys D Appl Phys [Internet]. 2004;37(3):501–9.
 - 11 Evans HE, Hilton DA, Holm RA, Webster SJ. Influence of Silicon Additions on the Oxidation Resistance of a Stainless Steel. Oxid Met. 1983;19(1/2):1–8.