

CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA DE TUBOS DE AÇO HP APÓS SURTO DE TEMPERATURA EM FORNOS DE REFORMA A VAPOR*

*Iane de Araújo Soares¹
Yago Rodrigues de Moraes²
Clara Johanna Pacheco³
Matheus Campolina Mendes⁴
Carlos Bruno Eckstein⁵
Laudemiro Nogueira Junior⁶
Luiz Henrique de Almeida⁷
Gabriela Ribeiro Pereira⁸*

Resumo

Os aços austeníticos HP são empregados na fabricação dos tubos de fornos de reforma a vapor, sobretudo pela manutenção de sua elevada resistência mecânica e à corrosão, a temperaturas superiores à 700°C. Contudo, intercorrências durante a operação podem causar o bloqueio do fluxo interno de matéria-prima, gerando um aumento rápido de temperatura na parede do tubo, muito superiores àquelas de projeto. Este tipo de falha é conhecido como surto de temperatura, e pode levar à formação de grandes trincas longitudinais no equipamento. As caracterizações das transformações ocorridas no surto são importantes para determinar os parâmetros de detecção dessa condição através de ensaios não destrutivos. Por isso, com a finalidade de analisar a resposta magnética de amostras que sofreram surto, foram avaliados dois casos. O primeiro corresponde a análise de uma amostra proveniente de um tubo de reforma a vapor que sofreu surto de temperatura durante operação. O segundo caso, corresponde a amostras com estado V de evolução microestrutural, que foram submetidas a um ciclo térmico para simular o surto. A análise foi realizada via microscopia de força magnética. Os resultados obtidos mostraram resposta magnética no contorno dos carbetos da amostra surtada em serviço e na amostra com simulação a 1050°C.

Palavras-chave: Surto de temperatura; Aço HP; Caracterização Magnética; MFM.

MAGNETIC CHARACTERIZATION OF HP STEEL TUBES AFTER SHORT DURATION OVERHEATING IN REFORMING FURNACES

Abstract

HP austenitic steels are used in the manufacture of steam reforming furnace tubes mainly due its high mechanical strength and the corrosion at temperatures above 700°C. Nevertheless, problems during the operation can cause blocking of the internal feedstock flow, which generates a fast increase of temperature in the tube wall higher than the normal operation temperature. This type of failure is known as temperature surge, that can result in a large longitudinal cracks along the tube height. The microstructural characterization of the changes occurred during the temperature surge are important to determinate the detection parameters of this condition through nondestructive testing. Therefore, in order to analyze the magnetic response of the samples that suffered a temperature surge, two cases were evaluated. The first one corresponds to the analysis of a sample from a steam reforming tube that suffered the referred intercurrent during operation. The second case corresponds to the samples with state V of microstructural evolution, which were submitted to a thermal cycle in order to simulate the overheating. The analysis was performed by magnetic force microscopy. The obtained results showed a magnetic response in the boundary of the carbides of the sample exposed a temperature surge in service and in the simulated sample at 1050°C.

Keywords: Short duration Overheating; HP Steel; Magnetic Characterization; MFM.

- ¹ Engenharia Mecânica, Mestrando, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- ² Engenharia Metalúrgica, Graduando, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, POLI/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- ³ Física, DSc., Pesquisadora, Laboratório de Ensaios Não Destrutivos Corrosão e Soldagem, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- ⁴ Engenharia Metalúrgica, DSc., Professor, Departamento de Engenharia Mecânica, CEFET-RJ, Rio de Janeiro RJ, Brasil.
- ⁵ Engenharia Metalúrgica, DSc., Consultor Senior, SRGE, PETROBRAS, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- ⁶ Engenharia Mecânica, MSc., Consultor, SRGE, PETROBRAS, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- ⁷ Engenharia Metalúrgica, DSc., Professor, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- ⁸ Física, DSc., Professora, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Os fornos de reforma a vapor são responsáveis por produzir a matéria-prima necessária para os processos de hidrorefinamento e limpeza de contaminantes na produção de petróleo, assim como na produção de amônia para fabricação de fertilizantes. O hidrogênio (H_2) é obtido através das reações de reforma entre hidrocarbonetos e vapor d'água na presença de catalisadores no interior dos tubos desse forno [1,2]. Essas reações, de natureza endotérmica, demandam grande quantidade de energia, que é fornecida através de queimadores a gás no interior dos fornos, cenário tal que exige o emprego de materiais resistentes ao calor para a construção dos tubos onde ocorrem estas reações. Atualmente, os aços austeníticos da classe HP se apresentam como melhor alternativa devido à sua elevada resistência mecânica, sobretudo em fluência, e à corrosão nestas condições de operação a custos competitivos [3,4,5]. No entanto, durante a operação, algumas falhas podem surgir prejudicando a vida útil desses tubos, podendo suscitar defeitos e encurtar o tempo de serviço, resultando na necessidade de troca de tubos com danos. Um exemplo dessas falhas operacionais é chamado de surto de temperatura. Durante esse evento, um rápido aumento na temperatura ocorre em razão de um bloqueio do fluxo interno da matéria-prima, seja devido à redução ou falta de um reagente da reação, que por sua vez controla a temperatura na parede do tubo. No decorrer do surto as temperaturas envolvidas são superiores a $1000^\circ C$, podendo chegar a $1250^\circ C$ [6]. Após o reestabelecimento das condições normais de operação, a parede do tubo resfria-se e a microestrutura, parcialmente solubilizada durante o evento, volta a envelhecer nas condições de operação [6,7,8]. Contudo, durante esse rápido ciclo de temperatura significantes alterações na microestrutura são observadas e até mesmo utilizadas como um marcador microestrutural indicando a ocorrência do que pode ser surto de temperatura. No caso destes aços, durante o envelhecimento em operação, os carbeto do tipo NbC se transformam naturalmente em um siliceto intermetálico chamado fase G ($Ni_{16}Nb_6Si_7$). Durante o surto de temperatura estes são parcialmente solubilizados resultando, durante o resfriamento, na reprecipitação de carbeto de nióbio, agora com uma morfologia de pequenas partículas aglomeradas. No presente trabalho, foi analisada a resposta magnética através da microscopia de força magnética (MFM) de amostras surtadas em serviço e amostras submetidas a simulação de ciclo térmico de surto de temperatura. Os resultados mostraram que amostras com característica microestrutural de surto de temperatura possuem uma resposta magnética característica no contorno dos carbeto.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho, foram analisadas cinco amostras oriundas de cortes transversais de 2 tubos retirados de operação cuja composição química, determinada através da técnica de fluorescência de raios-X e espectrometria de emissão atômica de plasma [4], se encontra na Tabela 1.

Tabela 1. Composição química (% em peso) obtida no Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo (IPT) [4].

Coluna	Ni	Cr	C	Nb	Ti	Si	Mn	P	S
A	33,9	27	0,44	0,74	0,045	1,23	0,98	0,018	0,008
B	35,0	25,5	0,54	1,13	0,083	1,60	1,30	0,020	0,006

A amostra A foi retirada de um segmento de tubo que sofreu surto de temperatura após 77.000 horas de serviço. Enquanto o conjunto de amostras F foi retirado de um segmento de tubo, que não passou por surto, e apresentava um estado de envelhecimento V [2]. Neste caso, a amostra F1 foi analisada na condição como obtida, ao passo que as amostras F2 e F3 foram submetidas à simulação de surto de temperatura, que consistiu em duas rampas de aquecimentos seguidos para cada amostra, conforme descrito na Tabela 2, um primeiro aquecimento com duração de 30 minutos e um segundo por 12 minutos, que é o tempo estimado para ocorrência de surto [4].

Tabela 2. Descrição das amostras

Amostra	Dimensão (mm)	Tratamento térmico	1º	2º
			aquecimento	aquecimento
A	12,0 x 9,6 x 9,8	Não	-	-
B1	12 x 13,4 x 4,7	Não	-	-
B2	12 x 10,5 x 11,65	Sim	800°C	1000°C
B3	12 x 13,0 x 6,15	Sim	800°C	1050°C

Depois de finalizada esta etapa, todas as amostras passaram por uma preparação metalográfica na superfície para realização das análises de MFM. Primeiramente, foi feito lixamento (P150 até P1500), em seguida, polimento com pano usando pasta de alumina de 1 µm.

Com o objetivo de auxiliar na identificação da microestrutura na região de análise foram feitas imagens de MEV sem ataque metalográfico usando sinal de elétrons retro-espalhados em um microscópio Versa 3D FEI.

O AFM fabricado pela Nanosurf, modelo FlexAFM 5 100um foi utilizado para a análise de Microscopia de força magnética e os dados tratados através do *software Gwyddion*. As varreduras foram realizadas no centro de parede de cada amostra em uma área de 40 µm x 40 µm, com um *lift* de 100 nm para o mapeamento magnético, usando uma sonda de silício recoberta de cobalto [5]. Durante a varredura, foi posicionado um ímã no modo atrativo abaixo da amostra para aumentar o contraste e manter os domínios magnéticos alinhados.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Amostras retiradas de tubos que sofreram surto de temperatura em operação

A Figura 1(a), apresenta uma micrografia, obtida em MEV, da região escolhida para análise. Além da matriz austenítica identifica-se, na região interdendrítica, a presença de carbeto de nióbio, resultantes da reprecipitação após o surto de temperatura e carbeto primários de cromo. Na imagem de MFM, Figura 1(b), observa-se resposta magnética no contorno dos carbeto de cromo e nióbio, onde fica evidenciada pela variação do contraste apresentada nos contornos com relação a matriz austenítica e o interior dos carbeto.

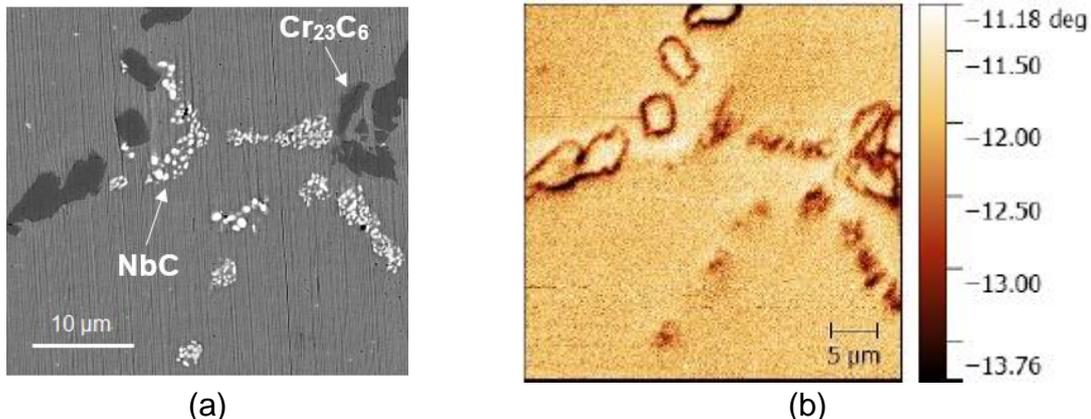


Figura 1. Amostra A com surto de temperatura em operação: (a) Imagem de MEV e (b) Imagem de MFM.

3.2. Amostras que passaram por ciclo térmico de simulação de surto de temperatura

Na figura 2 são apresentadas as imagens de MEV e MFM do conjunto de amostras B. Em (a) observa-se a amostra B1, que apresenta uma microestrutura típica do estado de envelhecimento V, com a presença de carbeto de cromo e nióbio e fase-G ($\text{Ni}_{16}\text{Nb}_6\text{Si}_7$) na região interdendrítica. Quando analisada por MFM não se observa resposta magnética na região de interesse, Figura 2(b). A amostra B2, que passou por surto simulado a 1000°C , não apresentou variação na microestrutura e mostrou o mesmo comportamento característico do estado V de envelhecimento [2]. Na região interdendrítica observam-se igualmente carbeto primários de cromo e de nióbio, assim como a fase-G ($\text{Ni}_{16}\text{Nb}_6\text{Si}_7$), Figura 2(c). Na análise por MFM, novamente não foi evidenciada resposta magnética nos carbeto e na matriz austenítica, 2(d). Na amostra B3, Figura 2(e), as micrografias mostram uma microestrutura sensivelmente alterada pelo surto simulado de temperatura, na região interdendrítica a presença de carbeto de nióbio com a morfologia de pequenas partículas indica a ocorrência da solubilização da fase-G seguida pela reprecipitação do NbC. Mais além, observam-se carbeto primários de cromo e carbeto do tipo (Nb,Ti)C não modificados pelo surto de temperatura. A imagem de MFM mostrou variação de contraste indicando resposta magnética no contorno do carbeto de cromo, 2(f). Comparando as imagens MFM da amostra surtida em operação com a amostra que passou por ciclo térmico para simular o surto de temperatura a 1050°C , nota-se que nos dois casos o comportamento é similar ao apresentado por amostras de aço austenítico HP com estado de envelhecimento I [5] a qual possui uma microestrutura próxima ao estado bruto de fusão.

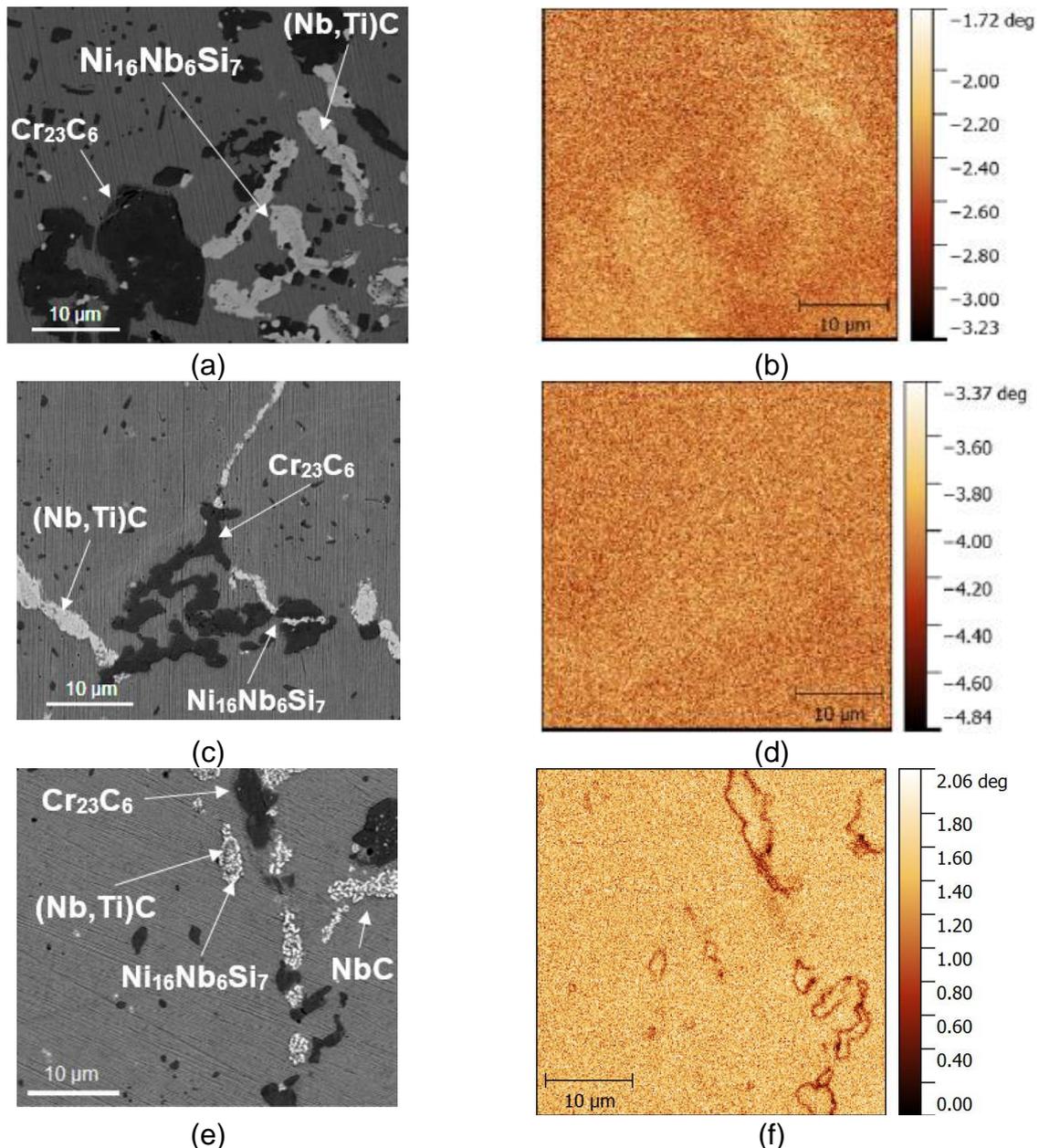


Figura 2. À esquerda imagem MEV e na direita imagem MFM correspondentes a: (a), (b) Amostra B1, com estado de envelhecimento V e sem tratamento térmico. (c), (d) Amostra B2, com estado de envelhecimento V e com segundo aquecimento a 1000°C. (e), (f) Amostra B3, com estado de envelhecimento V e segundo aquecimento a 1050°C.

3 CONCLUSÃO

Foi observado que amostras de aço austenítico HP com surto de temperatura em serviço apresentam resposta magnética no contorno dos carbeto. Em amostras que passaram por ciclo térmico de simulação de surto de temperatura foi observada resposta magnética no contorno do carbeto de cromo, verificado na amostra com segundo aquecimento a 1050°C. Mediante os resultados da análise de microscopia de força magnética, é possível concluir que amostras com surto de temperatura possuem resposta magnética no contorno dos carbeto, sendo essa característica predominante no carbeto de cromo.

Agradecimentos

Ao CNPQ e FAPERJ pelo apoio e incentivo à pesquisa. À PETROBRAS pelo apoio financeiro e fornecimento das amostras.

REFERÊNCIAS

- 1 Basini L. Issues in H2 and synthesis gas technologies for refinery, GTL and small and distributed industrial needs. Catal Today. 2005;106(1–4):34–40.
- 2 Da Silveira, T. L. and Le May, I. “Reformer Furnaces: Materials, Damage Mechanisms, and Assessment.” The Arabian Journal for Science and Engineering. 2006; 31: 99–119.
- 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 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 [Internet]. 2010;17(7–8):1526–41. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.engfailanal.2010.06.003>
- 5 Queiroz FS. 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 mestrado]. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro; 2017.
- 6 Nascimento MLC. Efeito do Surto de Temperatura na Microestrutura dos Aços HP Modificados Durante Operação em Fornos de Reforma a Vapor [dissertação de mestrado]. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro; 2016.
- 7 Perez IU, Júnior LN, De Oliveira Bueno L, De Almeida LH, Da Silveira TF. Short duration overheating in a steam reformer: Consequences to the catalyst tubes. J Fail Anal Prev. 2013;13(6):779–86.
- 8 Mendes MC. Caracterização das transformações microestruturais em aços austeníticos da classe HP após surto de temperatura e envelhecimento artificial [tese de doutorado]. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro; 2018.
- 9 Correa MPA. Caracterização magnética da microestrutura de diferentes estados de envelhecimento de uma liga austenítica HP modificada ao Nb-Ti [tese de doutorado]. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro; 2017.