

CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA MAGNETO-ÓTICA DA REGIÃO EMPOBRECIDA DE CROMO ASSOCIADA A FORMAÇÃO DA CAMADA DE ÓXIDOS EM AÇO HP*

*Thiago Tôrres Matta Neves¹
Cayo Vinicius da Silva Lima²
Clara Johanna Pacheco³
Carlos Bruno Eckstein⁴
Laudemiro Nogueira Junior⁵
Luiz Henrique de Almeida⁶
Gabriela Ribeiro Pereira⁷*

Resumo

Aços austeníticos HP atualmente são os materiais utilizados em tubos de fornos de reforma a vapor devido as suas propriedades superiores a altas temperaturas de operação. Por causa da exposição a ambientes oxidantes durante o serviço, na parede externa dos tubos é formada uma complexa camada de diferentes óxidos e, adjacente a esta, se forma região empobrecida de cromo. A presença de uma resposta magnética nesta região influencia diretamente o desenvolvimento de ferramentas de inspeção não destrutiva para avaliação magnética da evolução microestrutural em fornos de reforma a vapor. Para caracterizar a resposta magnética desta camada transformada, foi utilizada uma amostra com estado de envelhecimento V utilizando-se a técnica de microscopia Kerr. Foram realizadas análises qualitativas por meio de imagens e análises quantitativas através do levantamento da curva de histerese. Os resultados permitiram identificar regiões com domínios magnéticos e correlacionar o seu comportamento com o valor do campo magnético aplicado.

Palavras-chave: Microscopia Kerr; Aço austenítico HP; Tubo de forno de reforma a vapor; Domínios magnéticos.

CHARACTERIZATION BY MAGNETO-OPTIC MICROSCOPY OF THE CARBON-DEPLETED REGION ASSOCIATED WITH THE FORMATION OF OXIDE LAYER IN HP STEEL

Abstract

HP austenitic steels are currently the mostly used materials for refurbish furnaces tubes because of their superior properties in high temperature working conditions. Due to their exposition to oxidizing environments during service, a complex layer of different oxides is formed on the external wall of the tubes, followed by an adjacent chromium depleted layer. The presence of magnetic response in this region directly influences the development of non-destructive inspection tools, used for magnetic evaluation of the microestrutural evolution on refurbish furnaces. In order to characterize the magnetic response on the transformed layer, a sample with aging state V was analyzed using Kerr microscopy technique. It was initially performed qualitative analysis via imaging and subsequently a quantitative analysis by assessing its hysteresis curve. The results allowed for the identification of the regions that showed magnetic domains and correlate its behavior with the value of the magnetic field applied.

Keywords: Kerr microscopy; HP austenitic steel; Reformer furnace tube; Magnetic domain.

- ¹ Engenharia de Materiais, Engenheiro, Aluno de Mestrado, Laboratório de Ensaios Não Destrutivos Corrosão e Soldagem, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- ² Engenharia Metalúrgica, Aluno de graduação, Laboratório de Ensaios Não Destrutivos Corrosão e Soldagem, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE/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., Consultor Senior, SRGE, PETROBRAS, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- ⁵ Engenharia Mecânica, MSc., Engenheiro, SRGE, PETROBRAS, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- ⁶ Engenharia Metalúrgica, DSc., Professor titular, Laboratório de Propriedade Mecânica, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – Universidade Federal do Rio de Janeiro COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- ⁷ Física, DSc., Professora adjunta, Laboratório de Ensaios Não Destrutivos Corrosão e Soldagem, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais–COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Aços inoxidáveis austeníticos resistentes ao calor, fundidos por centrifugação, são projetados para atuarem de modo eficiente em condições severas de operação, como altas temperaturas e pressões, sem sofrer danos em sua resistência mecânica e resistência à fluência, para temperaturas de até 1000° C [1]. As ligas de aço HP modificadas são frequentemente utilizadas pela indústria petroquímica em tubos de fornos de pirólise e de reforma a vapor [2]. Os requisitos de projeto indicam que os tubos de um forno de reforma a vapor devem apresentar uma vida útil superior a 100.000 h de operação, sendo dependente de alguns fatores que devem ser levados em consideração, como a pressão interna a qual o tubo é submetido, temperatura da parede, crescimento de trincas, corrosão e de modo particular forças estruturais que podem provocar danos por fluência. Este último é de extrema relevância, uma vez que é o principal mecanismo de falha apresentado por tubos de fornos de reforma a vapor [1-5].

Nas condições de operação em altas temperaturas nos fornos de reforma a vapor, os aços HP apresentam modificações microestruturais características durante o envelhecimento. Na parede externa do tubo é identificado o surgimento da camada de óxidos seguida de uma região empobrecida de cromo conhecida também como camada transformada, e cuja composição e espessura variam de acordo com o ambiente oxidante e de variáveis cinéticas [6, 7]. Este fenômeno se dá pela difusão do cromo durante do processo de oxidação [6-12].

De acordo com trabalhos recentes reportados pelo nosso grupo [11,13], foi possível identificar a estrutura de domínios magnéticos na camada transformada, característica esta que influencia no desenvolvimento de fermentas de inspeção não destrutiva para avaliação magnética da evolução microestrutural em fornos de reforma a vapor. Os resultados de caracterização magnética, obtidos e apresentados através de imagens, foram feitos usando a técnica de microscopia de força magnética (MFM). Neste caso, as imagens foram conseguidas colocando a amostra a ser analisada sobre um ímã permanente, em consequência, a camada transformada encontra-se sobre o efeito de um campo magnético de valor fixo [9]. Considerando que a morfologia dos domínios magnéticos varia de acordo com o valor de campo magnético aplicado, é de interesse analisar como estes são alterados na camada transformada. Neste contexto, a técnica de microscopia magneto-ótica, conhecida como microscopia Kerr, mostra-se uma alternativa para o estudo dos domínios magnéticos [14]. A microscopia Kerr consiste na incidência de luz linearmente polarizada em uma superfície de um material magnetizado por um campo magnético externo. Devido aos efeitos magneto-óticos, a polarização é rotacionada e a orientação de rotação produzida por estes efeitos, está diretamente relacionada à magnetização do material. A resolução espacial da técnica está limitada pelo comprimento de onda da luz utilizada [15].

Com a microscopia Kerr é possível estudar o comportamento dos domínios magnéticos de forma qualitativa através de imagens e quantitativa através das curvas de histerese. As análises são realizadas considerando os modos longitudinal e transversal e em uma faixa de valores de campo magnético definida [15].

Deste modo, o objetivo do presente trabalho é caracterizar de forma qualitativa e quantitativa através da microscopia Kerr o comportamento dos domínios magnéticos na região empobrecida de cromo de uma amostra com estado de envelhecimento V proveniente de um tubo de reforma a vapor.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A amostra analisada neste trabalho foi retirada da seção transversal de um tubo de reforma a vapor, com tempo de operação de 90.000 horas, sendo caracterizado microestruturalmente como estado V de envelhecimento [12]. A composição química determinada com as técnicas de fluorescência de raios-X e de espectroscopia de plasma está descrita na Tabela 1.

Tabela 1. Composição química da liga HP-Nb microligada ao Ti (% peso).

	Cr	Ni	C	Mn	Si	P	S	Mo	Nb	Ti
A	25,5	35,0	0,54	1,3	1,6	0,02	0,006	0,01	1,13	0,083

A amostra analisada com dimensões de 5x5x3 mm, passou inicialmente por um tratamento superficial, por meio de lixas e panos de polimento padrões e posteriormente por um polimento eletrolítico utilizando uma solução ácida de HClO₄ (60mL) e álcool (940mL) com uma voltagem de 30V por aproximadamente 25 segundos.

Para caracterização magnética foi utilizado o microscópio magneto-ótico Kerr fabricado pela Evico-Magnetics[®], sendo empregado o sistema de alta resolução com eletroímãs externos rotacionáveis, Figura 1.a.

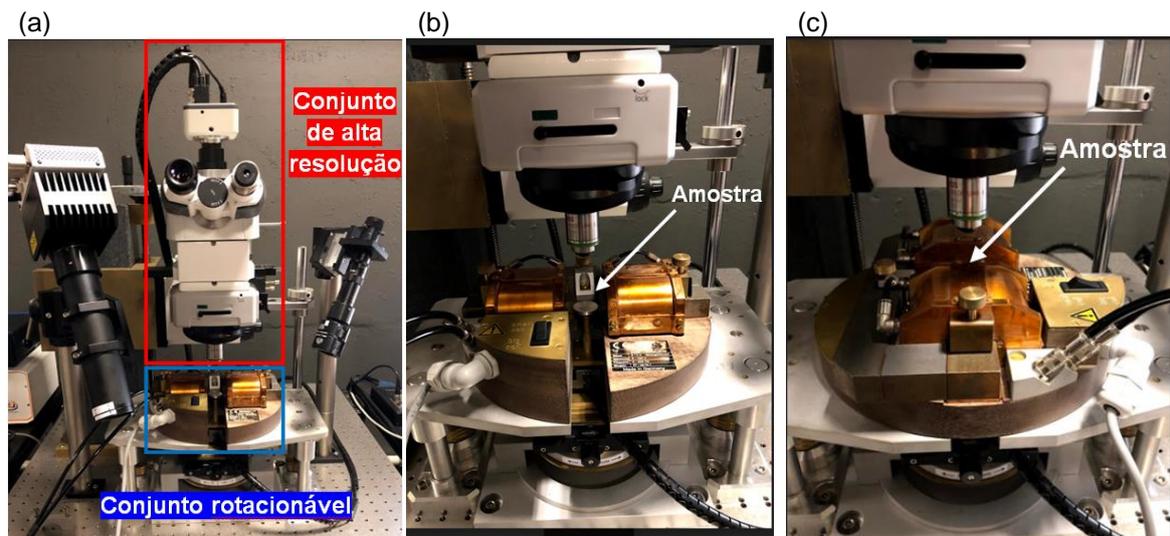


Figura 1. a) Microscópio Kerr usado para caracterização magnética, indicando o conjunto utilizado. b) configuração para efeito transversal com indicação do posicionamento da amostra e c) configuração para efeito longitudinal.

A análise da resposta magnética é realizada usando duas configurações de acordo com a direção do campo magnético aplicado gerado pelos eletroímãs: a primeira produz o efeito transversal (Figura 1.b), no qual a magnetização é paralela à superfície e perpendicular ao plano de reflexão; a segunda, causa o efeito longitudinal (Figura 1.c), na qual a magnetização é paralela à superfície e paralela ao plano de reflexão ou incidência. Para estas análises a incidência do feixe e a amostra não são alteradas, variando apenas a direção de aplicação do campo magnético, como demonstrado nas Figuras 1.b e 1.c. A fim de proporcionar maior estabilidade durante as medições, empregou-se uma plataforma piezoelétrica para fixação do porta-amostra. A caracterização magnética de forma qualitativa foi feita a

partir de imagens com aumentos de 100 x, e quantitativa por meio das curvas de histerese em determinadas regiões.

Para análise qualitativa seguiu-se o seguinte procedimento: uma imagem de topografia foi obtida com aproximação de 20 x e selecionada a região a ser analisada. Após esta etapa, utilizando a lente de 100 x, obteve-se em sequência uma nova topografia. Em seguida a amostra foi submetida à aplicação de um campo magnético de 100 mT e -100 mT e uma nova imagem foi obtida. Posteriormente, foi realizada a subtração entre estas imagens (magnética-topografia). A imagem de subtração elimina as informações topográficas, permanecendo apenas as alterações de natureza magnética. A área analisada foi de aproximadamente 100x100 μm para aumento de 100 x. Foi realizado este procedimento para obter as imagens com campos magnéticos aplicados nos valores de 0, 10, 20, 50, 75 e 100 mT.

Para a análise quantitativa foram tomadas duas regiões de 17x17 μm a partir do aumento de 100 x, sendo a primeira região tomada em um ponto no qual foram identificados domínios magnéticos como resposta e a segunda região tomada em um ponto no qual não foi detectado este tipo de resposta. As curvas de histerese foram medidas a partir de um campo aplicado num intervalo de -100 mT a 100 mT.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Inicialmente foi realizada a seleção da região da parede externa a ser analisada, para isto, foi utilizada uma lente de aumento de 20 x. A partir da topografia foi possível diferenciar a camada de óxido, a região empobrecida de cromo (camada transformada) e a região de centro de parede. A Figura 2 indica essas camadas e as regiões analisadas com o aumento de 20 x.

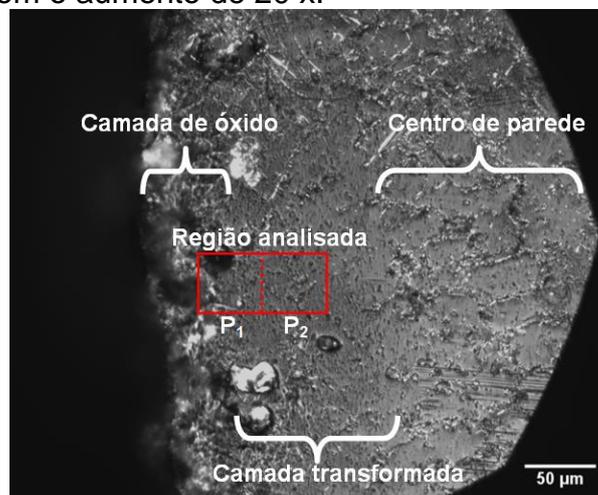


Figura 2. Topografia da parede externa de um tubo de aço HP por microscopia Kerr em aproximação de 20 x.

Para as análises qualitativas foram tomados dois pontos em sequência, conforme apresentado pelas topografias na Figura 3, neste caso foi utilizada a lente de 100 x de aumento. O primeiro ponto (P1), indicado na Figura 3.a, encontra-se situado próximo a camada de óxido e o segundo ponto (P2), indicado na Figura 3.b, posicionado na região empobrecida em cromo.

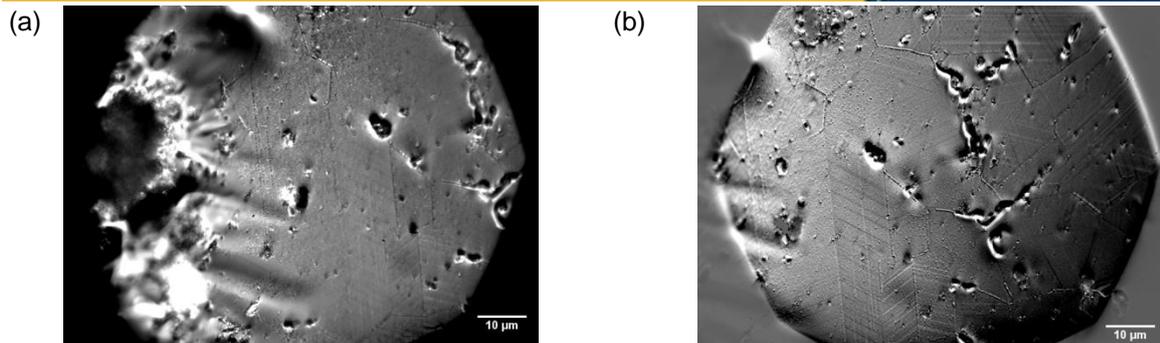


Figura 3. Topografia dos pontos P1 (a) e ponto P2 (b) a partir da aproximação de 100 x da região de interesse.

Foram realizadas as análises considerando a configuração dos efeitos longitudinal e transversal. De acordo com as imagens obtidas é possível observar a estrutura de domínios magnéticos em tons de cinza, a qual vai desaparecendo conforme a região analisada se afasta da camada de óxido. Para o caso da configuração usando o efeito longitudinal, nos pontos P1 e P2 é identificada a presença de domínios magnéticos quando é aplicado um campo magnético de 100 mT conforme apresentado nas Figuras 4.a, e 4.b. As imagens mostradas nas Figuras 4.c e 4.d, correspondentes ao campo aplicado com polaridade negativa (-100 mT) confirmam a presença destes, neste caso são visualizados como estruturas em preto e cinza. Nota-se, que a morfologia apresentada é semelhante em regiões específicas da superfície analisada para os campos magnéticos aplicados com diferente polaridade. Realizando a análise das imagens considerando a configuração do feito transversal na mesma posição de topografia, é possível identificar novamente os domínios magnéticos e observar a variação no contraste conforme a polaridade do campo magnético aplicado, como mostrado nas Figuras 4.e, 4.f, 4.g, 4.h. Comparando as imagens obtidas nas configurações dos efeitos longitudinal e transversal não é possível identificar uma correlação da morfologia dos domínios magnéticos para estes dois casos.

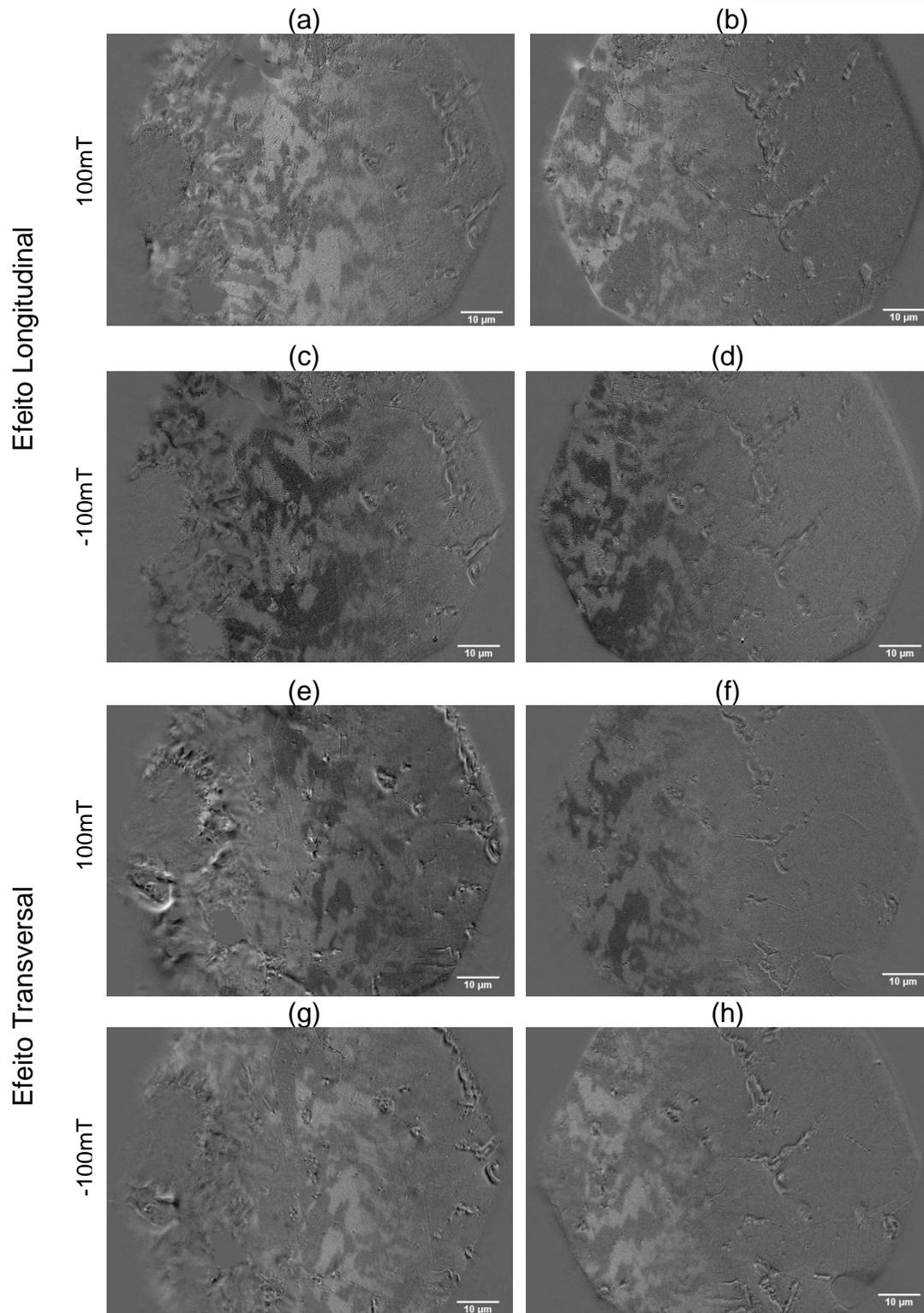


Figura 4. Domínios magnéticos observados próximos a camada de óxido e no interior da camada transformada para os efeitos longitudinal e transversal com campos aplicados de 100 mT e -100 mT. Sendo a) ponto P1 sob efeito longitudinal a 100 mT; b) ponto P2 sob efeito longitudinal a 100 mT; c) ponto P1 sob efeito longitudinal a -100 mT; d) ponto P2 sob efeito longitudinal a -100 mT; e) ponto P1 sob efeito transversal a 100 mT; f) ponto P2 sob efeito transversal a 100 mT; g) ponto P1 sob efeito transversal a -100 mT; h) ponto P2 sob efeito transversal a -100 mT.

Ainda para cada efeito, perseguindo o objetivo de observar o comportamento dos domínios magnéticos, na camada transformada no ponto P2, foi realizada a captura de imagens conforme variação do campo magnético aplicado.

A Figura 5 apresenta a sequência de imagens para as configurações dos efeitos longitudinal e transversal. Inicialmente foi tomada a imagem topográfica, em seguida, ainda sem aplicação de campo essa imagem topográfica foi subtraída, gerando as imagens a 0 mT, na qual não se evidencia nenhum tipo de contraste. Ao aplicar um campo magnético de 10 mT pode-se observar que para o efeito longitudinal a identificação dos domínios se deu de modo intenso, enquanto para o efeito transversal observa-se pequenas variações na sua morfologia. Ao passar para um campo magnético de 20 mT nota-se o aumento dos domínios magnéticos para o efeito longitudinal e uma ligeira intensificação para o efeito transversal. Para o campo magnético de 50 mT em diante é observada a estabilização dos domínios magnéticos para o efeito longitudinal, tanto a morfologia como a intensidade do contraste apresentado nas imagens não variam. Neste valor de campo magnético os domínios no modo do efeito transversal se tornaram mais evidentes. Para um campo magnético de 75 mT a intensidade no contraste aumentou para o efeito transversal, já para 100 mT são observadas pequenas modificações na morfologia. Assim foi possível observar a variação na morfologia dos domínios magnéticos seguida de sua estabilização, para o efeito longitudinal a 50 mT, enquanto no efeito transversal ainda foi possível observar sutis modificações até 100 mT.

A partir destas informações obtidas é possível prever uma direção preferencial de magnetização do material a partir do campo aplicado no efeito longitudinal.

Considerando que os domínios magnéticos sofrem alterações conforme o campo magnético aplicado, fato comprovado pela observação das imagens da Figura 5, é possível quantificar esta informação através da curva de histerese. Considerando o ponto P2, e selecionando uma área na qual foram identificados domínios magnéticos, foi levantada a curva de histerese usando as configurações do efeito longitudinal e transversal. Para o efeito longitudinal, a curva de histerese obtida mostra uma variação rápida na magnetização da amostra (eixo Y) correlacionada ao comportamento dos domínios magnéticos. A partir de um campo aplicado de 20 mT a curva cresce lentamente, e em campos superiores, 40 mT esta indica que a região analisada está saturada, conforme mostrado na Figura 6.a. No mesmo ponto P2, ao avaliar o efeito transversal fica evidenciado através da curva de histerese que a região não satura, cabe ressaltar que a 80 mT é possível identificar uma variação mais lenta na magnetização, Figura 6.b.

Foi avaliada também uma área na qual não foram identificados domínios magnéticos, onde a curva de histerese obtida indica uma variação na magnetização proporcional ao campo magnético aplicado como mostrado na Figura 6.c, curva típica de matérias paramagnéticos.

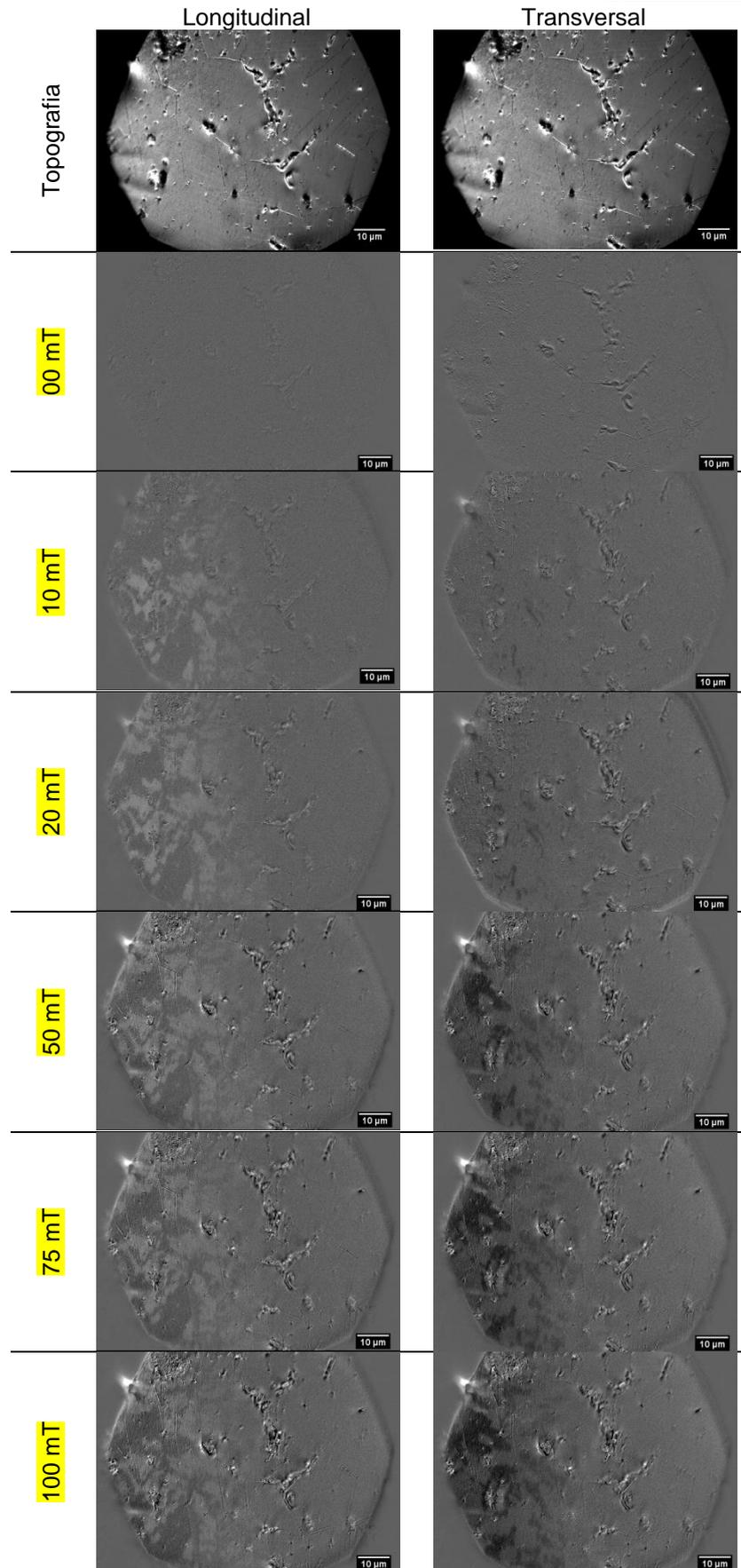


Figura 5. Observação da variação das paredes dos domínios magnéticos mediante o campo aplicado para os efeitos longitudinal e transversal.

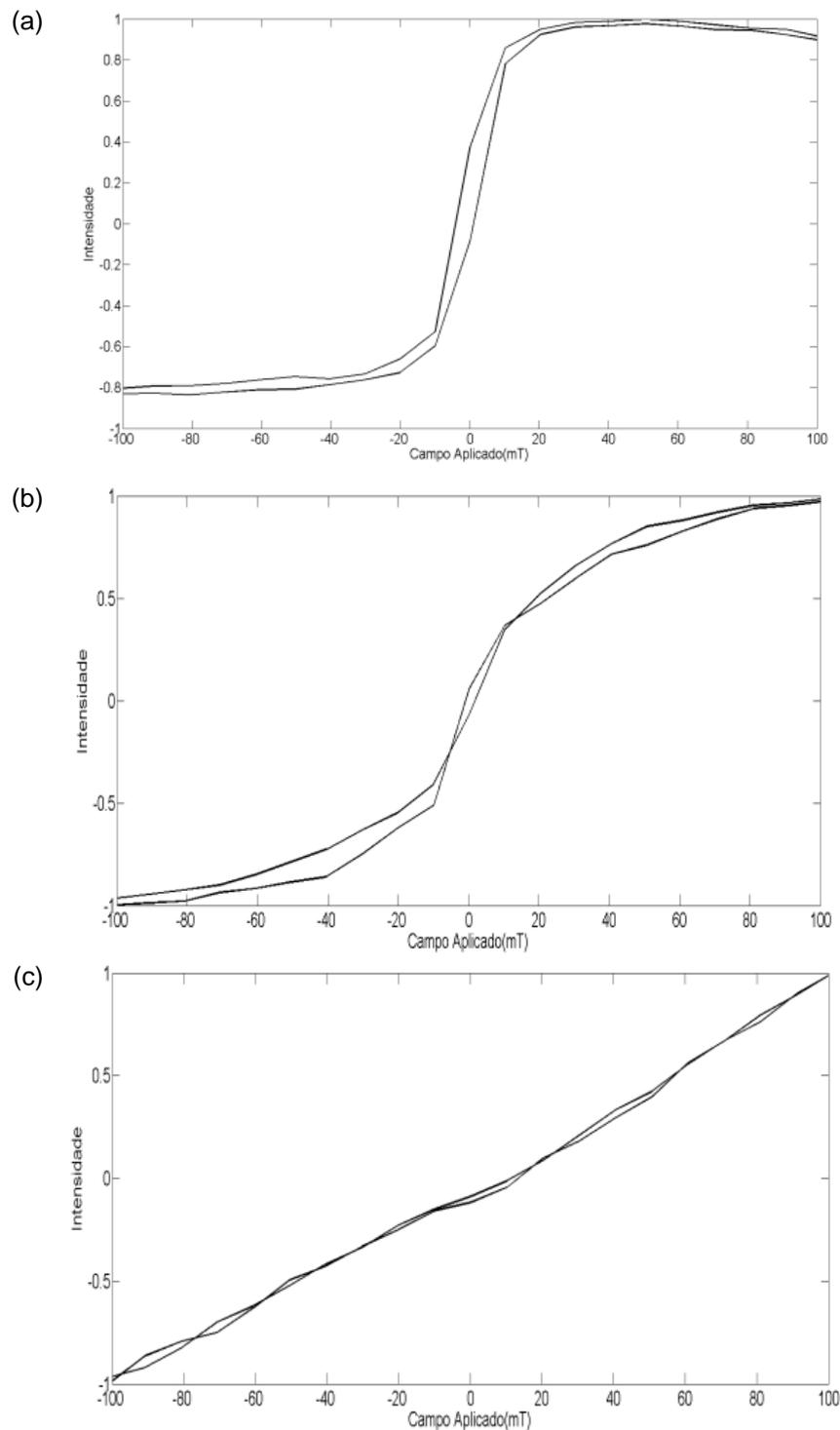


Figura 6. Curvas de histerese obtida para os efeitos (a) Longitudinal e (b) Transversal nas regiões próximas a camada de óxido e no interior da camada transformada (c).

5 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos a partir da caracterização qualitativa por microscopia Kerr possibilitaram a identificação dos domínios magnéticos na região empobrecida em cromo. Foi possível observar a variação da morfologia destes conforme o valor do campo magnético aplicado era alterado. Duas configurações para avaliar o efeito

transversal e longitudinal foram testadas, indicando mudanças na morfologia dos domínios magnéticos da região analisada com relação a direção do campo magnético aplicado sendo evidenciado através das curvas de histerese. Com o efeito longitudinal observou-se a saturação da região para campos aplicados de 50 mT.

Agradecimentos

À CAPES, ao CNPq e à FAPERJ pelo suporte financeiro. À Petrobras pelo apoio financeiro e fornecimento das amostras.

REFERÊNCIAS

- 1 da Silveira TL, Le May I. "Reformer Furnaces: Materials, damage mechanisms and assessment". Arab J Sci Eng. 2006;31(2):99–119.
- 2 Nunes FC, de Almeida LH, Dille J, Delplancke JL, Le May I. "Microstructural changes caused by yttrium addition to NbTi-modified centrifugally cast HP-type stainless steels". Mater Charact. 2007;58:132–42.
- 3 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.
- 4 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):23341.
- 5 Swaminathan J, Guguloth K, Gunjan M, Roy P, Ghosh R. "Failure analysis and remaining life assessment of service exposed primary reformer heater tubes". Eng FailAnal. 2008;15:311–31.
- 6 Xu N, Monceau D, Young D, Furtado J. "High temperature corrosion of cast heat resisting steels in CO+CO₂ gas mixtures". Corros Sci. 2008 Aug;50(8):2398–406.
- 7 Hayashi A, Hiraide N, Inoue Y. "Spallation Behavior of Oxide Scale on Stainless Steels". Oxid Met. 2016 Feb 19;85(1–2):87–101.
- 8 Kasai N, Ogawa S, Oikawa T, Sekine K, Hasegawa K. "Detection of carburization in ethylene pyrolysis furnace tubes by a C core probe with magnetization". J Nondestruct Eval. 2010;29(3):175–80.
- 9 Hasegawa K, Oikawa T, Kasai N. "Development of an Eddy Current Inspection Technique with Surface Magnetization to Evaluate the Carburization Thickness of Ethylene Pyrolysis Furnace Tubes". J Nondestruct Eval. 2012;31(4):349–56.
- 10 Pereira JMB, Pacheco CJ, Arenas MP, Araujo JFDF, Pereira GR, Bruno AC. "Novel scanning dc-susceptometer for characterization of heat-resistant steels with different states of aging". J Magn Magn Mater. 2017;442:311–18.
- 11 Arenas MP, Silveira RM, Pacheco CJ, Bruno AC, Araujo JFDF, Eckstein CB, et al. "Magnetic evaluation of the external surface in cast heat-resistant steel tubes with different aging states". J Magn Magn Mater. 2018;456:346–52.
- 12 Queiroz F dos 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 mestrado - PEMM/UFRJ; 2017.
- 13 Silveira RMS da, Arenas MP, Pacheco CJ, Rocha ADC, Eckstein CB, Bruno AC, et al. "Characterization of the oxide scale formed on external surface of HP reformer tubes". J Mater Res Technol [Internet]. 2018;7(4):578–83. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.08.001>
- 14 Hubert A, Schäfer R. "Magnetic domains: the analysis of magnetic microstructure". Berlin: Springer; 1998.
- 15 Soldatov IV, Schäfer R. "Advanced MOKE magnetometry in wide-field Kerr-microscopy". Journal of Applied Physics. 2017;122(15).