



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

Fábio dos Santos Queiroz

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: Luiz Henrique de Almeida

Rio de Janeiro

Junho de 2017

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

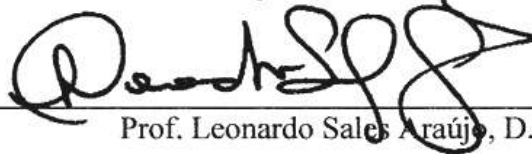
Fábio dos Santos Queiroz

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO  
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA  
(COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE  
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE  
EM CIÊNCIA EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS

Examinada por:



Prof. Luiz Henrique de Almeida, D.Sc.



Prof. Leonardo Sales Araújo, D.Sc.



Prof. Sérgio Souto Maior Tavares, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

JUNHO DE 2017

Queiroz, Fábio dos Santos

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 / Fábio dos Santos Queiroz. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2017.

VIII, 86 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Luiz Henrique de Almeida

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2017.

Referências Bibliográficas: p. 84-86.

1. Aço HP. 2. Estado de Envelhecimento. 3. Tubo de Forno de Reforma. I. Almeida, Luiz Henrique de. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

Dedico este trabalho à minha amada esposa Mônica Simplicio Queiroz.

## **AGRADECIMENTOS**

À minha esposa pelo amor, pelo carinho e pelo companheirismo em todos os momentos.

Aos meus pais pela dedicação de uma vida na construção da minha formação social, e às minhas irmãs Denise e Débora pelo carinho e apoio.

Aos professores Luiz Henrique de Almeida e Tito Luiz da Silveira pela confiança que depositaram em mim e pelas orientações durante o desenvolvimento desse trabalho.

À PETROBRAS, em especial aos engenheiros Carlos Bruno Eckstein e Laudomiro Nogueira Júnior, pela disponibilização de amostras e pelo apoio técnico e financeiro.

Aos antigos e aos novos colegas de trabalho que me ajudaram em diversos momentos dessa minha caminhada: Adriana Lusquinhos, Carla Woyames, Gabriela Pereira, Johanna Pacheco, Luiz Felipe Manhães, Manoel Jorge Marins, Mônica Arenas, Oswaldo Pires, Rogério Luis Pomocelli, Sônia Cristina Lira, Tito Fernando Antunes da Silveira e Wyllton Cândido do Nascimento, com quem tenho orgulho de trabalhar ou ter trabalhado.

Aos colegas de estudo que, até mesmo numa simples troca de informação, contribuíram para o meu crescimento que são: Leandro Martins, Mario Luiz Nascimento, Matheus Campolina Mendes, Rosa Silveira e à equipe do PROPMEC.

E a todos que de alguma forma me apoiaram ou contribuíram para o meu crescimento ou para a realização desse trabalho.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ comoparte dos requisitosnecessáriospara a obtenção do grau de MestreemCiências (M.Sc.)

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

Fábio dos Santos Queiroz

Junho/2017

Orientador: Luiz Henrique de Almeida

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Hidrogênio é produzido em fornos de reforma no interior de tubos, que atualmente são fabricados em aços HP-Nb e HP-NbTi. A temperatura de serviço desses tubos provocadiferentes níveis de envelhecimentometalúrgico que variam ao longo de suas longitudes. O objetivo do presente trabalho é caracterizar o envelhecimento desses aços em diferentes temperaturas, levando em conta os efeitos de adições de Nb e Ti para estabelecer um critério de classificação de envelhecimento para essas ligas.Para isso foram analisados quatro tubos de reforma desativados, apresentando composição combinada entre baixo Nb ou alto Nb, e com ou sem micro adição de Ti. Foi constatado que o critério de classificação do estado de envelhecimento para o aço HP pode ser baseado no critério dos aços HK, mas considerando, entretanto, três fatores: morfologia de “escrita chinesa” para os carbeto NbC, no estado I, exceto para aços com Ti ou Zr; precipitação secundária nos estados de envelhecimento II e III em função da razão Cr/Nb; e distribuição mais uniforme da precipitação secundária para os aços com alto Nb e sem Ti, no estado de envelhecimento IV.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION AS A FUNCTION OF SERVICE  
TEMPERATURE OF Nb AND Ti MODIFIED HP STEEL TUBES AGED IN STEAM  
REFORMER FURNACES

Fábio dos Santos Queiroz

June/2017

Advisor: Luiz Henrique de Almeida

Department: Metallurgical and Materials Engineering

Hydrogen is produced in reforming furnaces inside tubes, which are currently manufactured with HP-Nb and HP-NbTi steels. The service temperature of these tubes causes different degrees of metallurgical aging along their lengths. The purpose of the present work is to characterize the aging of these steels at different temperatures, taking into account the effects of Nb and Ti additions, to establish an aging classification criterion for these alloys. For this, four deactivated reforming tubes were analyzed, presenting compositions with low Nb or high Nb and with or without micro additions of Ti. It was verified that the aging stage classification criterion for HP steels can be based on the one used for HK steels, considering, however, three factors: NbC "Chinese script" morphology in stage I, except for those steels with Ti or Zr; secondary precipitation in the aging stages II and III as a function of Cr/Nb ratio; and a more uniform distribution of secondary precipitation for steels with high Nb in the absence of Ti in aging stage IV.

## ÍNDICE

<b>1 -</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2 -</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>4</b>
2.1 -	Reforma a vapor .....	4
2.2 -	Configurações típicas do forno de reforma .....	5
2.3 -	Ligas utilizadas nos tubos de reforma .....	8
2.4 -	Microestrutura como fundida do aço HP40 modificado .....	9
2.5 -	Envelhecimento do aço HP40 e HP40 modificado .....	19
2.6 -	Distribuição de temperatura nos tubos de reforma em serviço .....	28
<b>3 -</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>32</b>
3.1 -	Materiais.....	32
3.2 -	Metodologia .....	35
3.2.1 -	Microscopia ótica (MO) .....	35
3.2.2 -	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	36
<b>4 -</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>37</b>
4.1 -	Aspectos microestruturais dos aços HP-Nb sem micro adição de Ti .....	37
4.2 -	Aspectos microestruturais dos aços HP-Nb com micro adição de Ti.....	42
4.3 -	Aço HK .....	47
4.4 -	Classificação do estado de envelhecimento para os aços HP.....	48
4.5 -	Curvas características com base no critério adotado.....	52
4.6 -	Transformações de fases no envelhecimento .....	57
<b>5 -</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>83</b>
<b>6 -</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>84</b>



# 1 - INTRODUÇÃO

Os fornos de reforma a vapor produzem gás de síntese a partir de uma mistura de hidrocarbonetos e vapor d'água que reagem em altas temperaturas na presença de um catalisador. O gás de síntese é uma mistura rica em hidrogênio ( $H_2$ ) (PEREZ et al., 2013). Cerca de 96% do hidrogênio destinado às aplicações industriais é produzido a partir de combustíveis fósseis. O processo de reforma a vapor do gás natural responde por 48% da produção de hidrogênio. As parcelas restantes são 30% de hidrogênio recuperado em refinarias ou na química dos gases, 18% através do carvão e 4% da eletrólise (BALL; WIETSCHEL, 2009). O hidrogênio pode ser utilizado em aplicações energéticas, como alimentação direta de células de combustível (NESTL et al., 2015), e também em aplicações não energéticas. As principais aplicações não energéticas do hidrogênio são na produção de amônia para fertilizantes e no refino de petróleo em processo de hidrotreatamento (BASINI, 2005). Por esse motivo, refinarias e fábricas de fertilizantes contam com fornos de reforma a vapor para a produção de gás que é a principal rota utilizada pela indústria petroquímica para obtenção do hidrogênio.

A reação de reforma é fortemente endotérmica. Por esse motivo, ocorre em tubos no interior da câmara de radiação de fornos, para possibilitar a transferência de calor e favorecer a reação. Portanto, os tubos de reforma, são necessariamente fabricados em material resistente à alta temperatura. O projeto de composição química evoluiu ao longo dos anos, de modo a permitir a elevação da temperatura de operação, mantendo a vida útil tipicamente arbitrada em 100.000 horas de operação. Essas modificações na composição química permitiram também sua fabricação com paredes mais finas, favorecendo dessa forma ganhos de eficiência energética.

Os tubos de reforma a vapor, em substituição as ligas de níquel e aços inoxidáveis trabalháveis foram fabricados por muito tempo em aços do tipo HK40, [25Cr; 20Ni; 0,4C]. A partir dos anos 80 generalizou-se o emprego de aços do tipo HP40, [25Cr; 35Ni; 0,4C], que por sua vez passaram a incorporar a adição de elementos de liga com destaque para o nióbio e o titânio. Na atualidade tubos de fornos de reforma a vapor são fabricados com aços HP40 modificados segundo tecnologia própria dos respectivos fabricantes.

Os tubos de reforma ficam na posição vertical no interior da câmara de radiação dos fornos de reforma a vapor. A temperatura de parede desses tubos varia

longitudinalmente. O perfil dessa variação e o valor máximo da temperatura dependem principalmente do projeto do forno, da posição e da regulagem dos queimadores, bem como da relação vapor/hidrocarboneto do gás de reação que chega ao tubo e da degradação do catalisador.

O material de um tubo de reforma, quando exposto por longo tempo às temperaturas elevadas, apresenta alterações na sua microestrutura, caracterizando um processo de envelhecimento microestrutural. A natureza dessas modificações varia com o perfil de temperatura do tubo, apresentando diferenças marcantes na microestrutura, que são facilmente caracterizadas através de microscopia ótica e associadas a diferentes estados de envelhecimento. Tal comportamento fundamentou, em 1994, a proposição de um critério de classificação metalográfica do estado de envelhecimento em função da temperatura aplicável aos aços do tipo HK40 (FERREIRA; DA SILVEIRA; LE MAY, 1994). Esse critério permite, dessa forma, estabelecer o perfil de temperatura de parede em um tubo de reforma. Esse critério permanece utilizado ainda no presente, embora estabelecido para o material HK40, atualmente obsoleto para essa aplicação.

Até o presente, não foi ainda discutido na literatura a propriedade de utilizar esse critério de classificação para os aços HP na sua concepção mais moderna, modificado ao nióbio e ao titânio. Portanto o objetivo da presente dissertação é caracterizar os aspectos microestruturais provocados pelo envelhecimento do aço HP em diferentes temperaturas, levando também em conta os efeitos da adição de nióbio e titânio e com isso discutir critérios de classificação de envelhecimento para os aços HP modificados.

Para isso foram retiradas amostras em diferentes alturas de quatro tubos de reforma fornecidos pela PETROBRAS, que operaram em serviço por 70.000, 90.000, 107.000 e 135.000 horas, apresentando composições combinadas entre baixo nióbio, 0,7 a 1,0% (em peso), ou alto nióbio, 1,0 a 1,3% (em peso) e com ou sem micro adição de titânio a uma concentração de 0,05% (em peso). As amostras foram caracterizadas através de microscópio ótico, em amostras com ataque químico utilizado aumentos padronizados, e através de microscopia eletrônica de varredura em MEV-FEG de alta resolução, utilizando elétrons retroespalhados em amostras não atacadas, identificando as fases por espectros EDS.

Foi constatado que o envelhecimento dos aços HP-Nb e HP-NbTi pode ser baseado no critério original de (FERREIRA; DA SILVEIRA; LE MAY, 1994). Sendo

assim, foi proposta neste trabalho uma ampliação desse critério de classificação para os aços HP, considerando i) a morfologia de “escrita chinesa” para carbeto interdendrítico, no estado de envelhecimento I, exceto nos aços com microadição de titânio ou presença de zircônio; ii) precipitação secundária acicular para os estados de envelhecimento II em função da razão Cr/Nb na composição do aço e iii) refinamento dos precipitados secundários nos estados de envelhecimento IV, para os aços com alto Nb e sem Ti.

## 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 - Reforma a vapor

A reforma a vapor ocorre em fornos de reforma pela reação de um hidrocarboneto, geralmente gás natural, com vapor d'água, em altas temperaturas e na presença de catalisador(DA SILVEIRA; LE MAY, 2006). O vapor pode ser gerado em uma caldeira de recuperação que geralmente aproveita o calor do gás de processo para isso.As reações de reforma a vapor do metano são (LARMINIE; DICKS, 2003):



A reação 1 é mantida para a direita (a favor do hidrogênio) se a pressão no reator é baixa, diferente da reação 2 que sofre pouca influência da pressão(LARMINIE; DICKS, 2003). Usualmente, os fornos são alimentados com gás natural e vapor a uma temperatura entre 420 e 550°C e pressão entre 1 e 4MPa (PEREZ et al., 2013).

O gás resultante do processo de reforma a vapor é uma mistura de hidrogênio ( $\text{H}_2$ ), monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ),dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e possivelmente vapor d'água e metano não reagido.Esse gás depende da temperatura do reator (principalmente a de saída), da pressão de operação, da composição do gás inicial e da proporção do vapor injetado no reator(LARMINIE; DICKS, 2003).A temperatura do gás na saída do tubo de reforma, abaixo do piso, se encontra entre 800 e 900°C (DA SILVEIRA; LE MAY, 2006).A Figura 2.1éum exemplo darelação entre a temperatura e a composição desse gás.

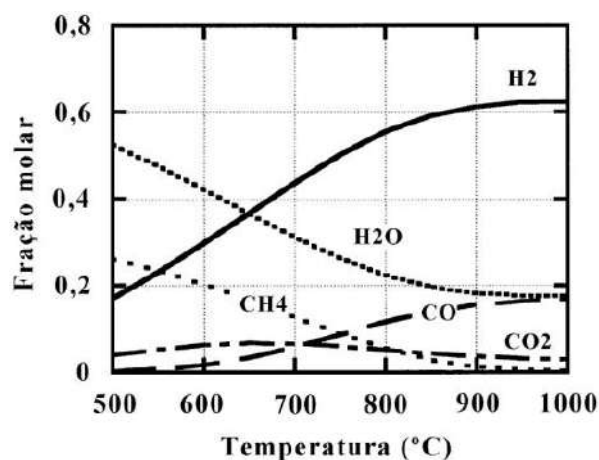


Figura 2.1 - Concentração de equilíbrio da reação de reforma a vapor em função da temperatura na pressão de 1MPa. Adaptada de (LUTZ et al., 2003).

Os catalisadores utilizados geralmente são a base de níquel suportado em  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  ou  $\text{ZrO}_2$  (NIEVA et al., 2014) e promovidos com  $\text{CaO}$  ou  $\text{K}_2\text{O}$  ou a mistura dos dois (BHARADWAJ; SCHMIDT, 1995).

Nas últimas décadas houve o desenvolvimento de catalisadores mais eficientes capazes de promover temperaturas de reações mais baixas. Ao mesmo tempo, houve uma tendência para o aumento da temperatura e da pressão para se conseguir aumentos de produção e de eficiência (DA SILVEIRA; LE MAY, 2006). Catalisadores que apresentam maior atividade e maior transferência de calor permitem reduzir a temperatura de parede dos tubos, o que pode aumentar a vida útil e a capacidade do mesmo (DIXON et al., 2008).

Um aumento na temperatura de parede do tubo, de 900 a 950°C para mais de 1.000°C, pode ocorrer no final de um ciclo de produção devido a uma progressiva degradação da catálise durante a operação normal do forno (PEREZ et al., 2013).

## 2.2 - Configurações típicas do forno de reforma

Nos fornos de reforma, os tubos são verticalmente arranjados na câmara de radiação. Essa câmara de apresenta queimadores que transferem calor aos tubos, principalmente por radiação, através da queima de combustível (EBRAHIMI et al., 2014).

Os fornos de reforma podem ser classificados de acordo com seu formato, posição e direção das chamas, tipo de gás de processo e direção do fluxo no interior do tubo (LATHAM et al., 2011). Dependendo da posição dos queimadores, os fornos podem ser também classificados como queima no teto (*top fired*), queima lateral (*side fired*), queima em prateleira (*terrace wall*), e o menos comum, queima no fundo (*bottom fired*), Figura 2.2. Os fornos menores podem ser construídos com apenas 10 tubos, enquanto que os maiores podem ter cerca de 700 tubos (KNOWLES et al., 2004).

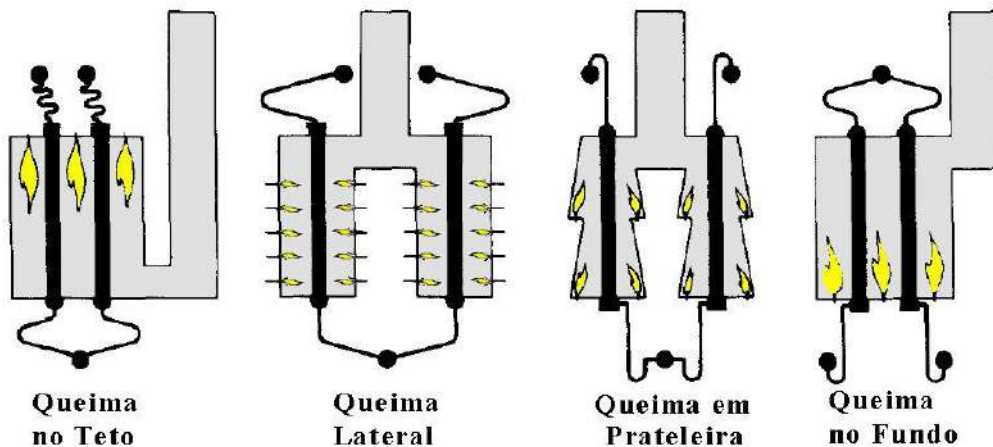


Figura 2.2–Figuras esquemáticas dos tipos de fornos de reforma. Adaptada de (DYBKJAER, 1995).

O forno de reforma mais comumé do tipo caixa e com queima no teto. Esses fornos são mais compactos e geralmente apresentam uma quantidade maior de tubos. Os maiores fornos deste tipo produzem entre 22.000 e 110.000Nm<sup>3</sup>/h de gás hidrogênio (LATHAM et al., 2011). Nesse tipo de forno, os tubos são posicionados na câmara de radiação em fileiras ou harpas, alternadas com fileiras de queimadores. A câmara de radiação, nesse caso, é uma caixa retangular, Figura 2.3.

No forno com queima no teto, o fluxo reagente do processo de reforma entra no coletor de entrada, e é distribuído aos tubos de reforma através de suas extremidades superiores. Após reagirem ao longo do tubo, o produto alcança o coletor de saída, que em seguida passa novamente pela câmara de radiação através do riser e finaliza sendo coletado na câmara de efluentes, Figura 2.3.

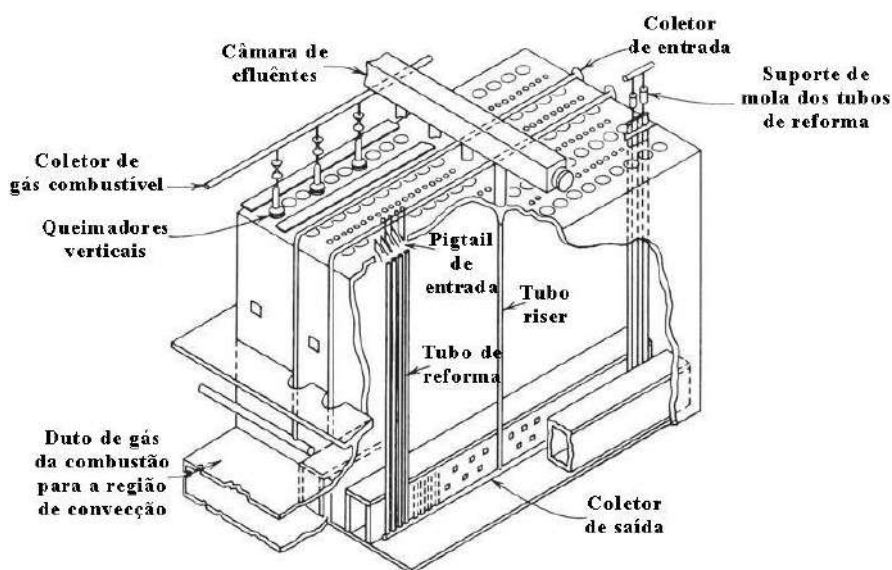


Figura 2.3 - Desenho de um forno de reforma com queima no topo (top fire). Adaptada de (SALMI; MIKKOLA; WARNA, 2011).

A ligação entre os tubos e o coletor de saída pode ser através de tubos flexíveis, conhecidos por pigtails, que compensa a expansão térmica vertical do tubo e a expansão térmica horizontal do coletor(DA SILVEIRA; LE MAY, 2006).

Os tubos de reforma apresentam suporte por cabide ou contrapesos para aliviar tensões verticais. Dependendo do arranjo do forno, uma parte do peso do tubo é transferida para a estrutura do forno através de suas extremidades inferiores (DA SILVEIRA; LE MAY, 2006).

Os tubos de reforma são fabricados para uma vida útil nominal de 100.000h em serviço em uma temperatura superior a 980°C (BONACCORSI et al., 2014) e pressão interna de 1 a 4MPa (PEREZ et al., 2013) e (SWAMINATHAN et al., 2008). A reação de reforma, que é endotérmica, controla a temperatura de parede do tubo. A vida útil normalmente encontra-se numa faixa entre 30.000 e 150.000h e depende das condições de operação e das características particulares do material (DA SILVEIRA; LE MAY, 2006). Eles são os componentes mais caros da planta. Cada tubo custa na ordem de dezenas de milhares de reais(BONACCORSI et al., 2014). O custo para trocar os tubos em um típico forno de reforma a vapor é aproximadamente 10% dos custos agregados da planta(LATHAM et al., 2011). Normalmente estes apresentam diâmetro interno de 60 a 200mm, espessura de parede na faixa de 10 a 25mm e comprimento total de 10 a 15m (BONACCORSI et al., 2014). Cada tubo de reforma é normalmente constituído por 3 a 4 segmentos de tubo soldados com comprimento individual de 2a5m(DA SILVEIRA; LE MAY, 2006). A Figura 2.4 apresenta um exemplo de tubo de reforma desativado após longo tempo de serviço.



Figura 2.4—Exemplo de tubos de reforma, com 13,4 metros de comprimento, desativados após 114.000 horas de serviço.

### 2.3 - Ligas utilizadas nos tubos de reforma

Ostubos de reforma são fabricados em materiais projetados para trabalhar em condições de fluência (*creep-rupture design ou rupture design*) (ANSI/API 530, 2003). Ligas fundidas resistentes ao calor são designadas para operar em temperaturas acima de 650°C (RODRIGUEZ et al., 2000). Em serviço, os tubos de reforma estão sujeitos a carburização, oxidação, sobreaquecimento, corrosão sob tensão, sulfidação e ciclagem térmica (RAY et al., 2016). As ligas super austeníticas com teor de cromo eníquel acima de 20% em peso, além da resistência a fluência, são soldáveis e apresentam resistência a oxidação e a carburização em temperaturas acima de 1000°C (WHITTAKER; WILSHIRE; BREAR, 2013).

Ligas com alto teor de cromo e níquel requeridas nos tubos de reforma não podem ser conformados ou extrudados. Dessa forma são produzidas com estruturas fundidas por centrifugação que constitui uma microestrutura adequada para essa aplicação, com grãos radialmente orientados para prover uma maior resistência à fluência (BONACCORSI et al., 2014).

Os aços inoxidáveis tradicionais e ligas de níquel aplicados em tubos de reforma foram substituídos pelo aço HK40 [20%Cr; 25%Ni; 0,4%C] fundido por centrifugação no início dos anos 1960s (DE ALMEIDA; RIBEIRO; LE MAY, 2003), e subsequentemente pelo aço HP40 [25%Cr; 35%Ni; 0,4%C] (RAY et al., 2016). Em meados de 1990 o aço HP40 tradicional foi modificado com nióbio com uma adição desse elemento entre 0,5 e 2%. Mais recentemente foram desenvolvidos aços com micro adição de titânio para aumentar a resistência à fluência (BONACCORSI et al., 2014). Outros elementos como molibdênio, zircônio e vanádio também são adicionados na composição química desses aços (DE ALMEIDA; RIBEIRO; LE MAY, 2003), assim como terras raras, particularmente o ítrio (NUNES et al., 2007).

Diferentemente dos aços HK40 e HP40, os aços HP40 modificados são ligas proprietárias e suas características são individuais e dependem do fabricante (WHITTAKER; WILSHIRE; BREAR, 2013). Isso significa dizer que os elementos modificadores (Nb, Ti e outros) podem variar sensivelmente entre os diferentes fabricantes.



## 2.4 - Microestrutura como fundida do aço HP40 modificado

A microestrutura do aço HP40 [25%Cr; 35%Ni; 0,4%C], na condição como fundido, apresenta uma estrutura dendrítica com matriz austenítica e carbeto primário decorando a região interdendrítica do tipo  $Cr_7C_3$ . Por sua vez o aço HP modificado apresenta uma microestrutura básica que consiste de uma matriz austenítica e de uma região interdendrítica com carbeto de nióbio e de cromo. A medida que aumenta o teor de nióbio, a microestrutura se apresenta mais refinada, Figura 2.5. Esse aumento pode também causar uma modificação estequiométrica dos carbeto de cromo primários, que passam do tipo  $M_7C_3$  para o tipo  $M_{23}C_6$  (SOARES et al., 1992). Nesse mesmo trabalho foi verificado que em testes acelerados de fluência o aço HP modificado ao nióbio apresenta um maior tempo de ruptura e menor taxa mínima de fluência se comparado ao aço HP tradicional (SOARES et al., 1992).

A microestrutura do aço HP modificado ao nióbio (1% em peso) como fundido, está apresentado na Figura 2.6, onde se observa estrutura dendrítica contendo grupos alternados de carbeto primário interdendríticos do tipo  $Cr_7C_3$  (cinza escuro) e do tipo NbC (branco) na matriz austenítica (BUCHANAN; KRAL, 2012). Nos precipitados NbC nota-se uma morfologia lamelar típica, também conhecida por “escrita chinesa” (DE ALMEIDA; RIBEIRO; LE MAY, 2003).

Para o teor de nióbio acima de 2% em peso no aço HP40 modificado, os carbeto primários são predominantemente formados pelo nióbio com carbeto de cromo do tipo  $Cr_{23}C_6$ , ao invés de  $Cr_7C_3$ . Isso se deve a maior afinidade do carbono pelo nióbio, disponibilizando uma baixa concentração de carbono para se combinar com cromo, resultando uma alta razão Cr/C (BARBABELA et al., 1991). A Figura 2.7 retirada do trabalho de (SOARES et al., 1992) apresenta a fração de cada carbeto presente na estrutura como fundida em função do teor de nióbio. Para um mesmo teor de nióbio (2% em peso), mas com o teor de cromo em torno de 20% em peso, (IBANEZ et al., 1993) observou que todos os carbeto de cromo presentes na estrutura do aço como fundido eram do tipo  $Cr_7C_3$ , confirmando a relação entre a razão Cr/C e o tipo de carbeto de cromo formado.

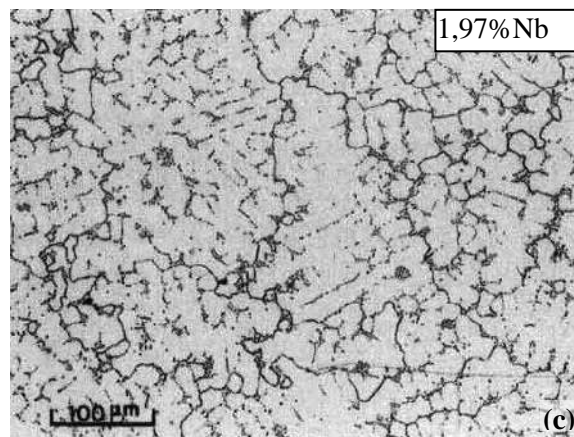
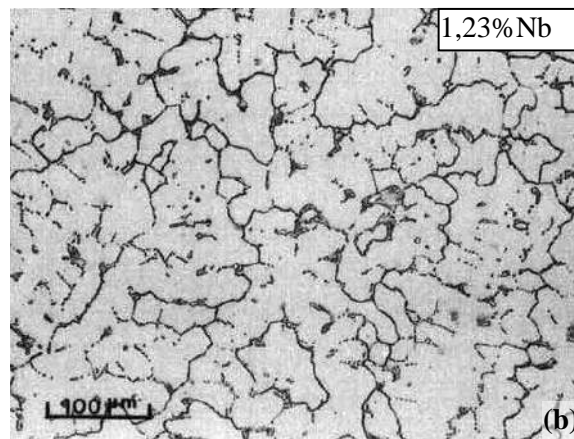
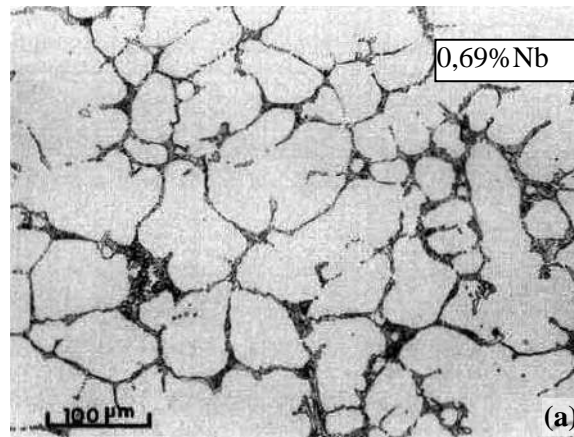


Figura 2.5 - Aço HP40 modificado com a) 0,69% de nióbio em peso, b) 1,23% de nióbio em peso e c) 1,97% de nióbio em peso. Adaptada de(BARBABELA et al., 1991).

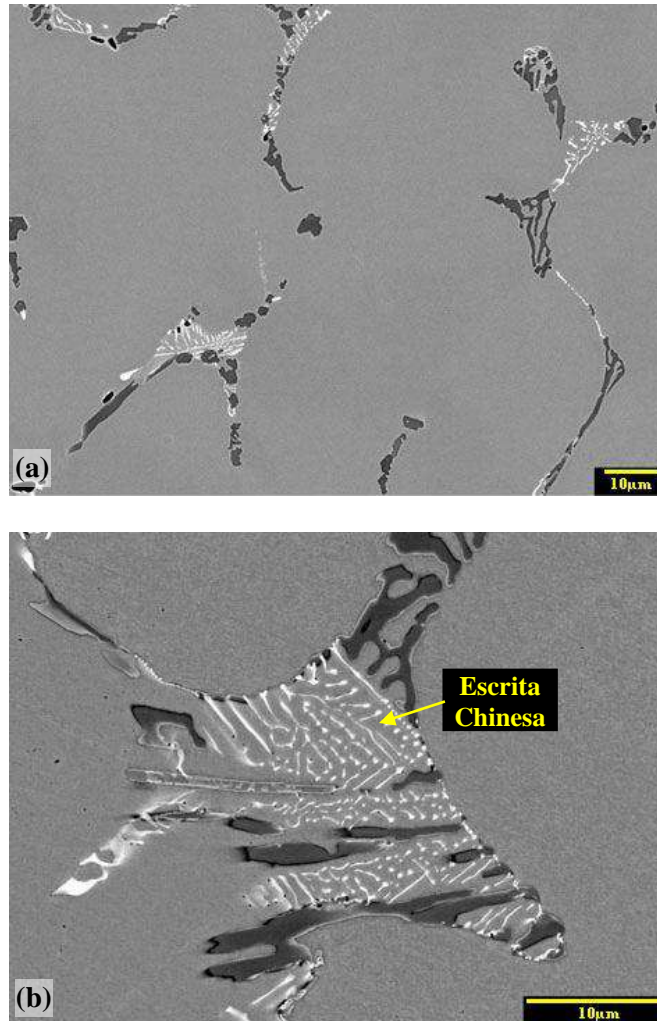


Figura 2.6–Microestrutura típica do aço HP modificado ao nióbio observada em MEV. Adaptada de(BUCHANAN; KRAL, 2012).

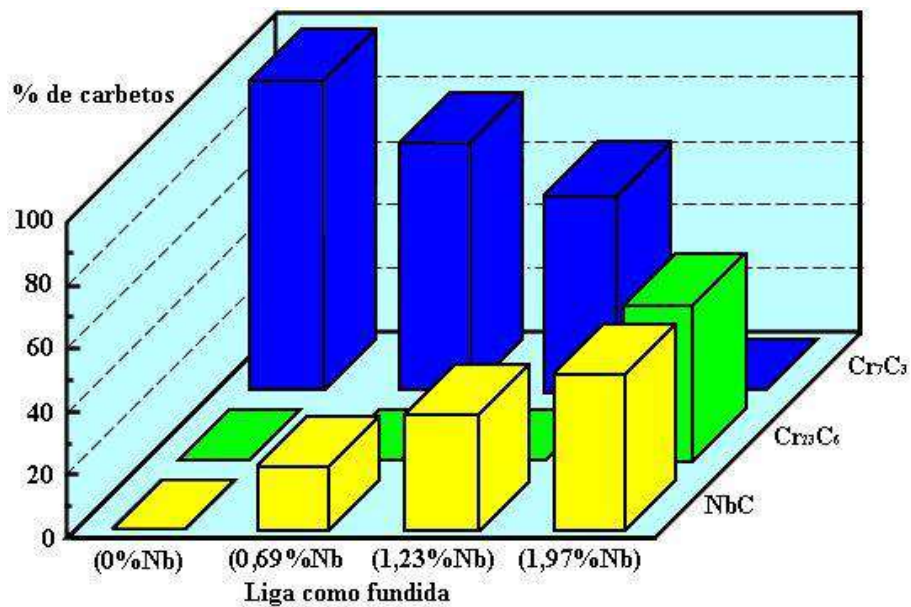


Figura 2.7 - Diagrama mostrando a fração em peso de cada tipo de carbeto, identificado por difração de raio-X e quantificados por análise química de resíduos extraídos da liga como fundida, considerando as relações estequiométricas. Adaptada de(SOARES et al., 1992).

Micro adição de titânio, de aproximadamente 0,05% em peso, no aço HP40-Nb fragmentam ainda mais os carbeto primários interdendríticos. A Figura 2.8 apresenta uma comparação, através de microscopia ótica, entre dois aços HP modificados ao nióbio, sendo um com micro adição de titânio e o outro sem adição de titânio (DE ALMEIDA; RIBEIRO; LE MAY, 2003). Nesse trabalho, os autores também observaram que esse aço HP-NbTi com teor de nióbio de 0,78% em peso e de titânio 0,05% em peso, apresentam os carbeto de cromo primários do tipo  $M_{23}C_6$ , equivalente ao que ocorre nos aços sem a micro adição de titânio com mais de 2% de nióbio em peso, reportado no trabalho de (SOARES et al., 1992). Isso é devido a adição de nióbio+titânio que consome uma significativa fração de carbono na precipitação de NbC e (NbTi)C em altas temperaturas, acima do intervalo de temperatura em que o precipitado de cromo é formado, e também atribui uma alta razão Cr/C que influencia na estequiometria do carbeto de cromo primário formado na precipitação, que nesse caso seria do tipo  $M_{23}C_6$  e coerente com a matriz.

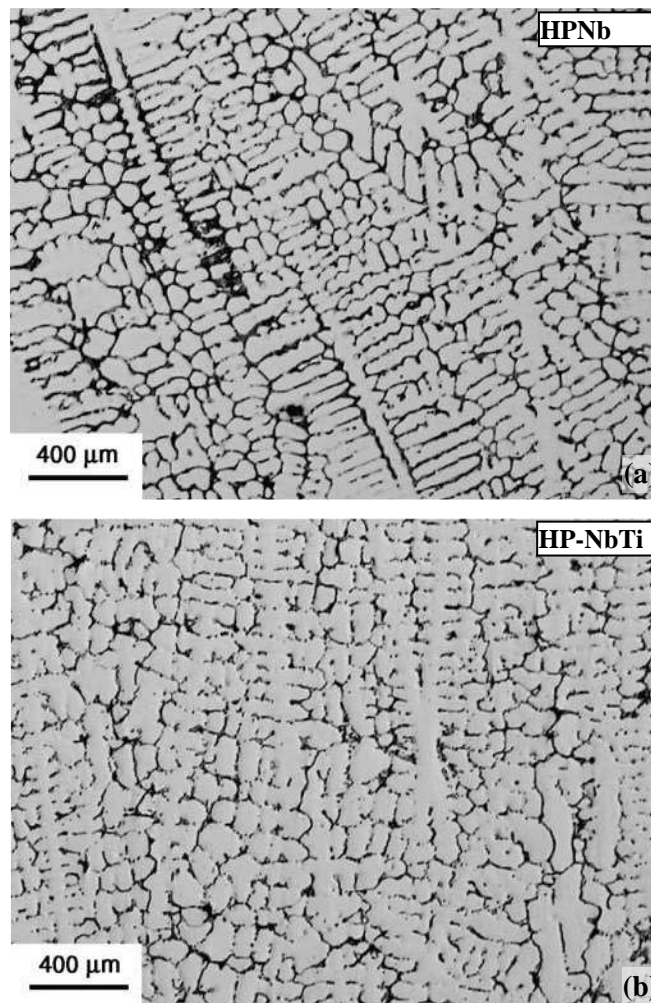


Figura 2.8 - Observação em microscopia ótica de dois aços HP40 modificados: a) HP com 1,34% de Nb em peso e b) HP com 0,78% de Nb e 0,04% de Ti em peso. Adaptada de (DE ALMEIDA; RIBEIRO; LE MAY, 2003).

Em relação ao carbeto primário de nióbio, a micro adição de titânio, altera a sua composição, a sua disposição e sua morfologia. Os autores (BUCHANAN; KRAL; BISHOP, 2014) identificaram que os carbetos de nióbio, para o aço com 0,85% de nióbio em peso e 0,08% de titânio em peso, se apresentavam em uma disposição mais fragmentada, Figura 2.9, quando comparada ao aço sem titânio da Figura 2.6. Esse refinamento e fragmentação, pode ser uma explicação da superior propriedade de fluência observada nos aços HP modificados ao nióbio e microaligado ao titânio, quando comparado aos aços que apresenta somente nióbio como elemento modificador (DE ALMEIDA; RIBEIRO; LE MAY, 2003). Foi constatado que os aços microaligados ao titânio apresentam os carbetos de nióbio com morfologia em blocos, diferente da morfologia escrita chinesa encontrada no aço HP somente modificado ao nióbio.

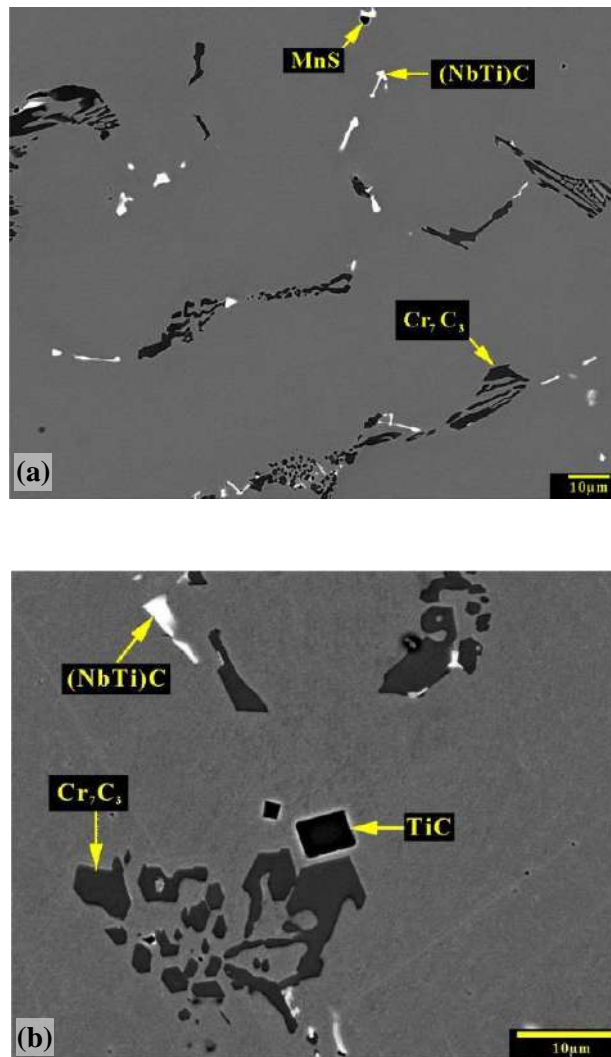


Figura 2.9–Microestrutura do HP modificado ao nióbio e aotitânio observada em MEV. Adaptada de (BUCHANAN; KRAL; BISHOP, 2014).

(BUCHANAN; KRAL, 2012), através de observações com maiores aumentos em MEV de dois aços HP comerciais, fabricados pela KUBOTA e pela PARALLOY, modificado ao nióbio com 0,77% e com 0,92% em peso, respectivamente, identificaram dois tipos de carbeto de nióbio, e classificaram de carbeto de nióbio tipo I e tipo II, conforme apresentado na Figura 2.10. A quantidade de carbeto de nióbio do tipo I não é a mesma nos dois materiais estudados, está entre 35% (PARALLOY) e 50% (KUBOTA) em relação ao tipo II.

Em outro trabalho mais recente, (BUCHANAN; KRAL; BISHOP, 2014) analisaram o aço HP comercial fabricado pela SCHMIDT AND CLEMENS modificado com 0,9% em peso de nióbio e microligado com 0,05% em peso de titânio e identificaram e classificaram mais dois tipos de carbeto de nióbio, que nomearam de tipo III e de tipo IV, conforme pode ser visto na Figura 2.11. A quantidade de carbeto de nióbio do tipo IV é ínfima, sendo menos de 1% quando comparada ao tipo III, logo, pouco relevante.

A Tabela 2.1 relaciona a classificação dos tipos de carbeto dos tipos I ao IV, de acordo com (BUCHANAN; KRAL, 2012) e (BUCHANAN; KRAL; BISHOP, 2014), com suas respectivas morfologias e composições. Essas morfologias do NbC são similares as dos carbeto MC encontrados nas ligas de níquel, e esta depende da taxa de resfriamento e composição química da liga.

De acordo com os autores (BUCHANAN; KRAL, 2012), o carbeto de nióbio do Tipo I exibe uma interface relativamente planar com a austenita, mas diferente do carbeto do Tipo II que apresenta uma superfície ondulada e aparentemente fragmentada. Acredita-se que o carbeto do tipo I é formado durante a solidificação eutética, onde a rejeição do nióbio e carbono para a massa fundida durante crescimento dendrítico da austenita ocorre até a composição eutética de MC +  $\gamma$  ser atingida. A nucleação desse carbeto tipo I ocorre na presença da dendrita austenítica e por isso exibe uma relação de orientação, no plano {100}, que permite esse precipitado obter extensa área superficial enquanto minimiza a energia livre total associada a interface.

No trabalho de (BUCHANAN; KRAL, 2012), é sugerido que a formação (nucleação e crescimento) do carbeto de nióbio tipo II se forma no líquido adiante da interface  $\gamma/L$ , pois os autores constataram que esse carbeto não obtém uma relação de orientação com a matriz. A maior quantidade de carbeto tipo II na liga da PARALLOY

sugere que é devido à maior concentração de nióbio, que promove uma maior nucleação no líquido. Além disso, uma pequena concentração de Mo foi detectada por EDS no carbeto do Tipo II e isso provavelmente influenciou na morfologia desse carbeto.

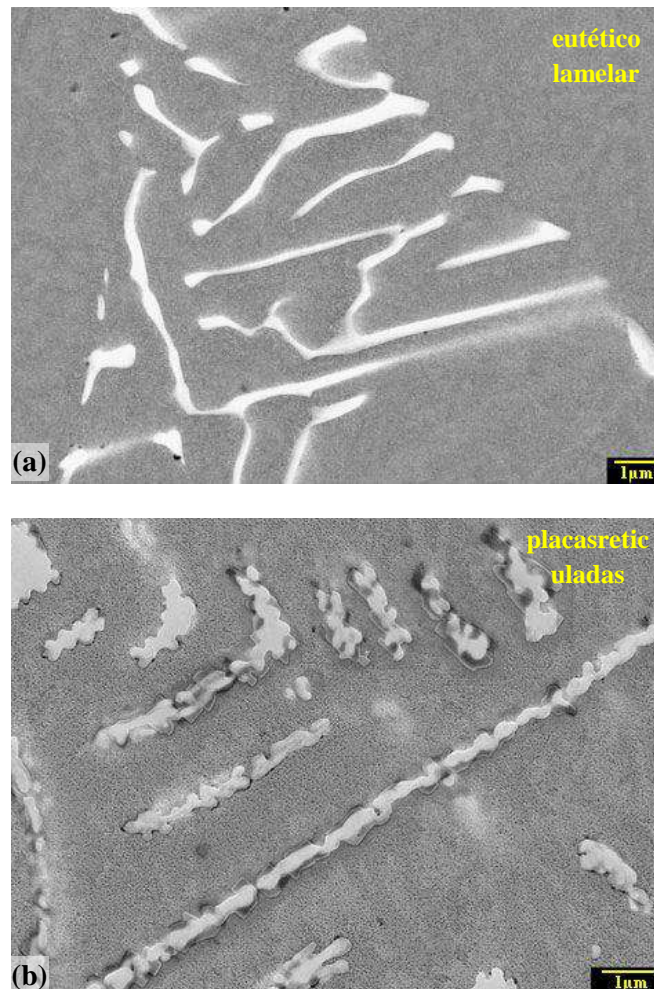


Figura 2.10–Carbeto de nióbio para duas morfologias distintas. a) Tipo I –eutético lamelar. b) Tipo II – placas reticuladas. Adaptada de(BUCHANAN; KRAL, 2012).

Tabela 2.1 - Sumário das morfologias dos precipitados carbetos de nióbio nos aços HP-Nb e HP-NbTi. Adaptada de (BUCHANAN; KRAL; BISHOP, 2014).

Liga	Identificação	Morfologia	Fase
HP-Nb	Tipo I	Eutético lamelar	NbC
	Tipo II	Placas reticuladas	NbC
HP-NbTi	Tipo III	Blocos	(NbTi)C
	Tipo IV	Nodular	(NbTi)C

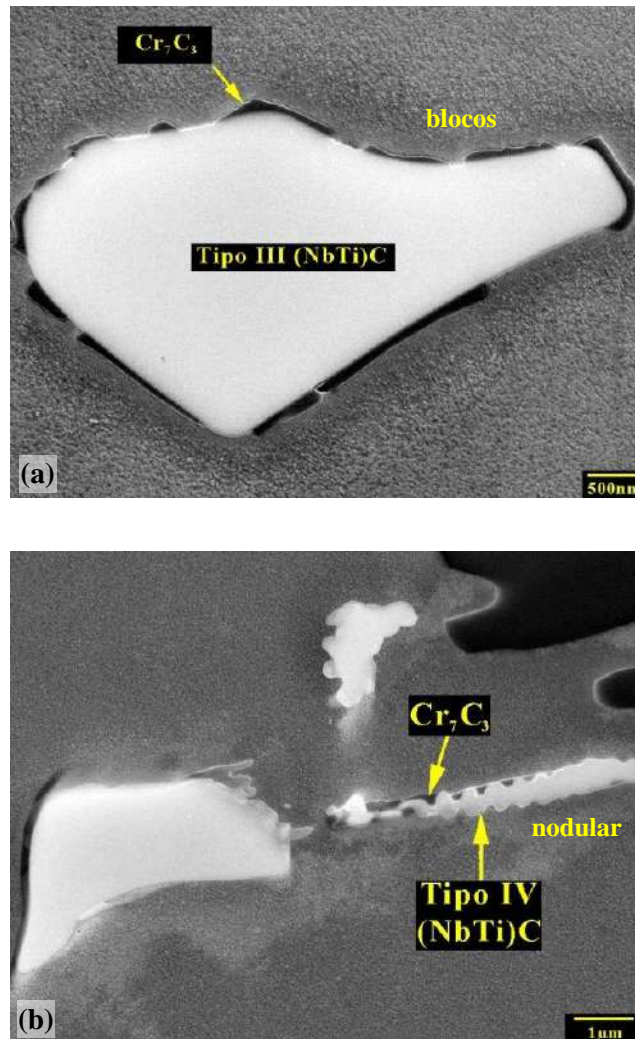


Figura 2.11 – Carbeto de nióbio a) Tipo III – blocos e b) Tipo IV – nodular. Adaptada de (BUCHANAN; KRAL; BISHOP, 2014).

Através de um ataque químico profundo (*deep etching*), foi possível revelar a estrutura 3D dos dois tipos de carbetos de nióbio para o aço HP-Nb (BUCHANAN; KRAL, 2012), Figura 2.12, e dos dois tipos de carbetos para o aço HP-NbTi (BUCHANAN; KRAL; BISHOP, 2014), Figura 2.13. O carbeto do Tipo I se apresenta com placas lisas em que as faces largas exibem vários graus de curvatura, Figuras 2.12a e b, enquanto que o carbeto do Tipo II se apresenta como uma teia ou reticulado, Figuras 2.12c e d, que em 2D deu uma impressão de fase fragmentada. A morfologia do carbeto do Tipo III se apresenta em bloco, Figuras 2.13a e b, isso devido à adição de titânio que nesse caso aumenta a energia superficial MC/matriz, o que induz uma menor área para minimizar essa energia. O carbeto Tipo IV, Figuras 2.13c e d, se mostrou pouco comum com menos de 1% do total de carbetos de nióbio presentes nos aços HP-NbTi estudados. Sua morfologia ondulada em 2D está relacionada com a razão Nb/Ti localizada, onde uma menor quantidade de titânio diminui a energia superficial.



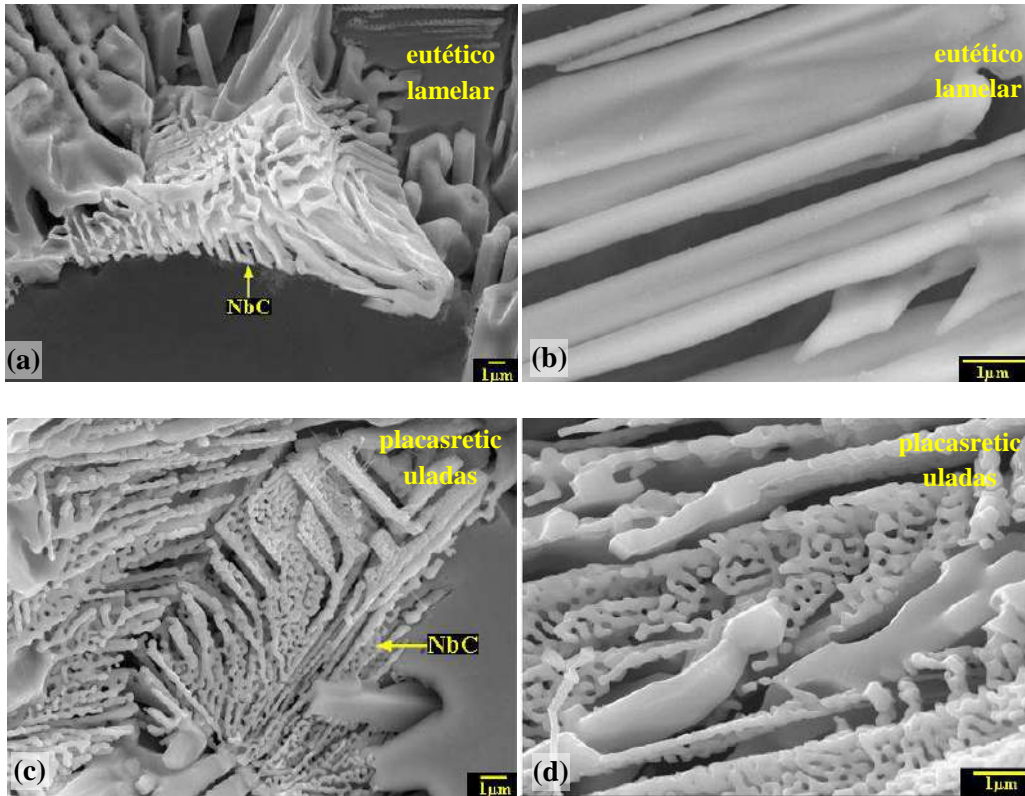


Figura 2.12–Morfologia tridimensional do carbeto de nióbio. a) Carbeto de nióbio Tipo I – eutético lamelar. b) Detalhe sobre o Tipo I c) Carbeto de nióbio Tipo II – placas reticuladas e d) Detalhe sobre o Tipo II. Adaptada de(BUCHANAN; KRAL, 2012).

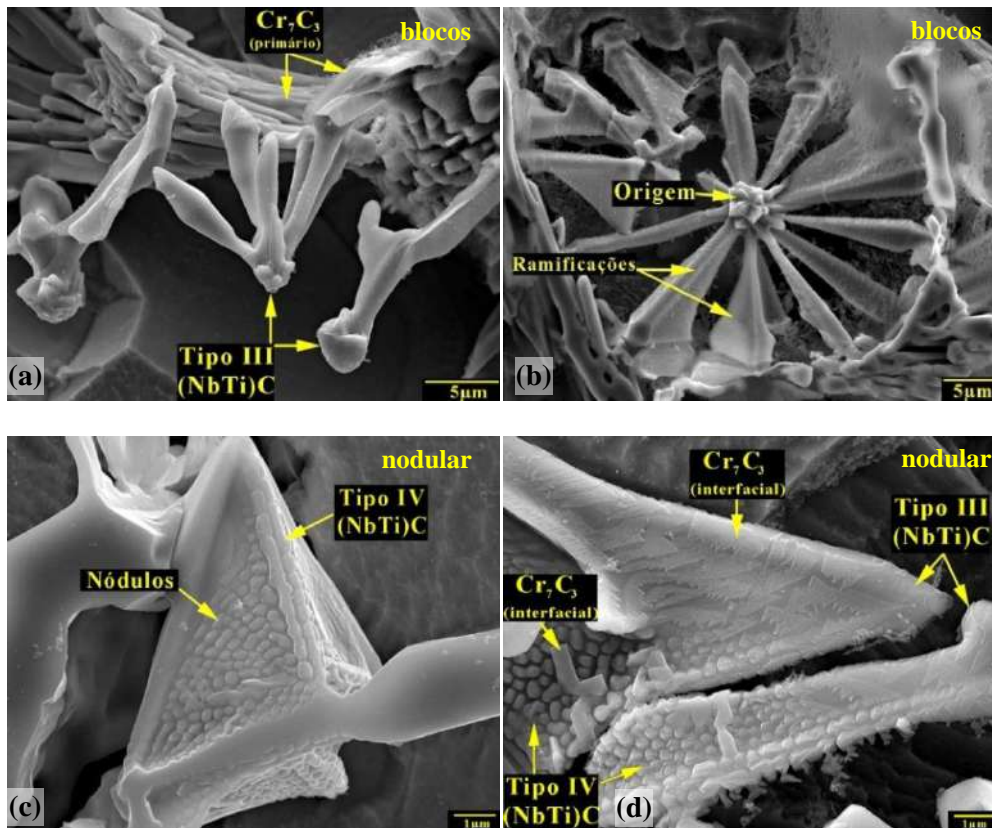


Figura 2.13 - Morfologia tridimensional do carbeto de nióbio. a) Carbeto de nióbio Tipo III - blocos. b) Detalhe sobre o Tipo III. c) Carbeto de nióbio Tipo IV – nódulos. d) Detalhe sobre o Tipo IV. Adaptada de(BUCHANAN; KRAL; BISHOP, 2014).

Não há estudos que indiquem qual a influência das quantidades relativas dos tipos de carbeto de nióbio I e II no aço HP-Nb e das quantidades relativas dos tipos III e IV nos aços HP-NbTi nas propriedades mecânicas dos respectivos aços.

Na caracterização uma liga HP-NbTi como fundida, (BORJALI; ALLAHKARAM; KHOSRAVI, 2012) encontraram também um carbonitreto de titânio, nióbio e alumínio,  $(Ti, Al, Nb)(N, C)$ , conforme Figura 2.14, mas que nesse caso não resultou em fragilidade da liga devido a sua baixa fração volumétrica e distribuição homogênea.

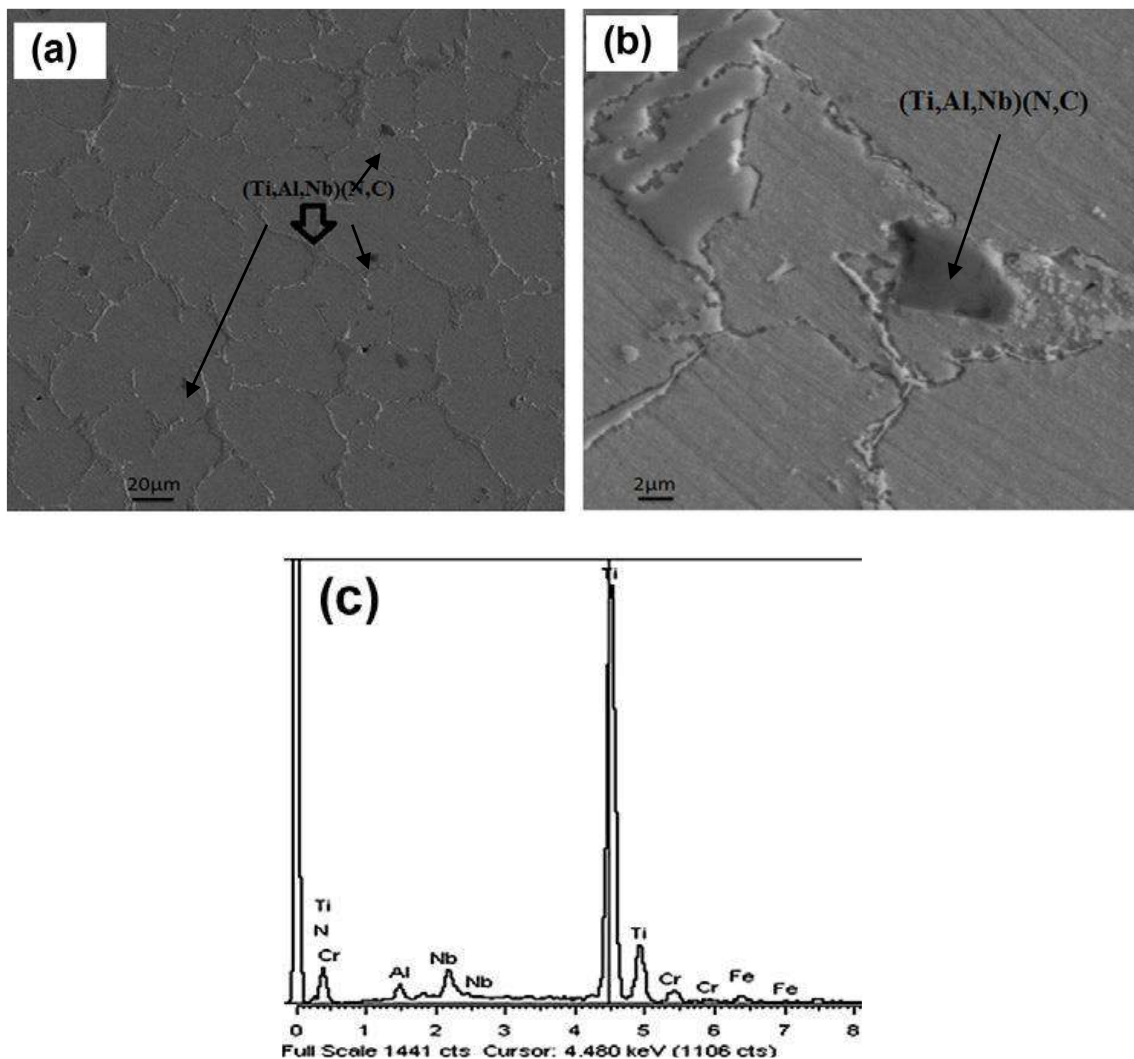


Figura 2.14 – Carbonitreto de titânio, nióbio e alumínio encontrada no aço HP-NbTi. Adaptada de(BORJALI; ALLAHKARAM; KHOSRAVI, 2012).

Foi observado por (NISHIMOTO et al., 2001) que os aços HP-Nb com micro adição de Zr, assim como na micro adição de Ti, também altera a morfologia do carbeto de nióbio de eutético (escrita chinesa) para massivo (em blocos).

## 2.5 - Envelhecimento do aço HP40 e HP40 modificado

Os aços fundidos HP40 e HP40 modificados são projetados para trabalhar em altas temperaturas levando em conta a evolução microestrutural muitas vezes interpretadas como uma degradação metalúrgica, processo conhecido como envelhecimento, devido ao serviço prolongado acima de 600°C. Esse envelhecimento não pode ser considerado um processo de dano como já reportado por (LE MAY; DA SILVEIRA; VIANNA, 1996).

As estruturas primárias das ligas fundidas estão fora do equilíbrio devido influência de segregação. O líquido eutético, formado no último estágio de solidificação é enriquecido com carbono e com cromo, se comparado com a média da composição química. Segundo (KONDRAT'EV et al., 2015), essa é a razão para as transformações das estruturas fundidas da liga exposta a altas temperaturas. Embora o tempo tenha influência no envelhecimento, a temperatura é o fator mais importante (LE MAY; DA SILVEIRA; VIANNA, 1996).

Para o aço HP40, quando envelhecida a 900°C por longo tempo, se desenvolve na matriz uma extensiva precipitação secundária do tipo  $Cr_{23}C_6$  e, além disso, ocorre a completa conversão do precipitado interdendrítico primário do tipo  $Cr_7C_3$  para o precipitado do tipo  $Cr_{23}C_6$  (BARBABELA et al., 1991).

Em altas temperaturas, a rede de carbeto nos contornos de grão inibe o deslizamento no contorno e os carbeto secundários dispersos na matriz dificultam a movimentação de discordâncias, ambos atribuindo resistência à fluência ao material (KENIK et al., 2003). Devido à rápida difusão do cromo na fase austenita (em comparação com o vanádio, nióbio e titânio), a taxa de coalescimento do carbeto interdendrítico do tipo  $Cr_{23}C_6$  é relativamente alta e isso reduz a eficácia desses carbeto na resistência a altas temperaturas. Por esse motivo, para melhorar a resistência a fluência do aço HP, este foi modificado com adição de elementos de liga, com destaque para nióbio e titânio, que refinam, fragmentam e também formam os precipitados primários (durante a solidificação) e os precipitados secundários interdendríticos (durante o envelhecimento) (BUCHANAN; KRAL, 2012).

No envelhecimento do aço HP modificado ao nióbio, os precipitados primários dos tipos  $M_7C_3$ ,  $M_{23}C_6$  e NbC são parcialmente transformados em precipitados secundários dos tipos  $M_{23}C_6$ , fase-G e NbC, dependendo da temperatura e composição

química(SOARES et al., 1992).Nesse mesmotrabalho, foi observado que após envelhecimento a 700°C o carbeto primário de cromo do tipo  $M_7C_3$  mantém a mesma estequiometria, mas se envelhecido a 900 ou 1100°C todo o carbeto se transforma para o tipo  $M_{23}C_6$ .

Segundo (KONDRAT'EV et al., 2015), o carbono da transformação  $23M_7C_3 \rightarrow 7M_{23}C_6 + 27C$  tende a se difundir para a matriz, rapidamente a elevadas temperaturas (1150°C) ou com o tempo em temperaturas mais baixas e, durante essa difusão reage com alguns elementos presentes na liga e formam carbetos estáveis. O caminho percorrido pelo carbono por 1h a 1150°C é  $\delta_c = (D_c \cdot \tau)^{0,5} \approx (10^{-8} \cdot 3600)^{0,5} \approx 0,006\text{cm} = 60\mu\text{m}$ , onde  $D_c$  é a difusividade do carbono a 1150°C e  $\tau$  é o tempo em segundos. Os átomos de carbono liberados durante a transformação no centro do carbeto  $M_7C_3$  migram para a interface da partícula/fase- $\gamma$  e depois esses átomos são dissolvidos na fase- $\gamma$ (KONDRAT'EV et al., 2015). Nesse mesmo trabalho, através de envelhecimentos de 2 a 100h a 1150°C, foram investigadas as mudanças ocorridas nos carbetos de cromo primários da liga HP40 modificada com nióbio (1,72%), titânio (0,14%) e outros (Mo, W, V e Terras raras). Observou-se que a partir das primeiras 2h ocorre fragmentação da estrutura cristalina hexagonal compacta (HC) do tipo  $M_7C_3$  em domínios de estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) do tipo  $M_{23}C_6$  de 500nm, Figura 2.15, e com mudança de composição química conforme Tabela 2.2. Essa estrutura CFC somente foi detectada por difração de raios-X a partir de 25h de tratamento. Observou-se também que após 2h houve formação de carbetos secundários  $(CrFeNi)_3C$ , de 0,2-0,4 $\mu\text{m}$  na matriz e a uma distância de 5 $\mu\text{m}$  dos carbetos primários, Figura 2.15a.

Diferentemente o trabalho anterior de (KONDRAT'EV et al., 2015), o trabalho de (SOARES et al., 1992) relaciona a precipitação secundária com a supersaturação da matriz. Segundo esse autor, devido à supersaturação da matriz os carbetos secundários precipitados após envelhecimento do aço HP40-Nb (~0,7% de nióbio em peso) a 900°C por 1000h são do tipo  $M_{23}C_6$  com orientação coerente com a matriz, Figura 2.16. Observou-se também, através de EDX, que a sua composição é  $(Cr_{0,86}Fe_{0,10}Ni_{0,04})_{23}C_6$ . Nesse mesmo trabalho também foram observados precipitados de cromo de morfologia acicular, conforme apresentado na Figura 2.17, que foi atribuído a um excesso de cromo em relação ao carbono em solução sólida. Os autores (SOARES et al., 1992) afirmam que esses precipitados em forma de agulhas podem fragilizar a liga. Uma menor

razãoCr/Nb pode prevenir, no envelhecimento, a precipitação dessas fases em forma de agulhas (BARBABELA et al., 1991).

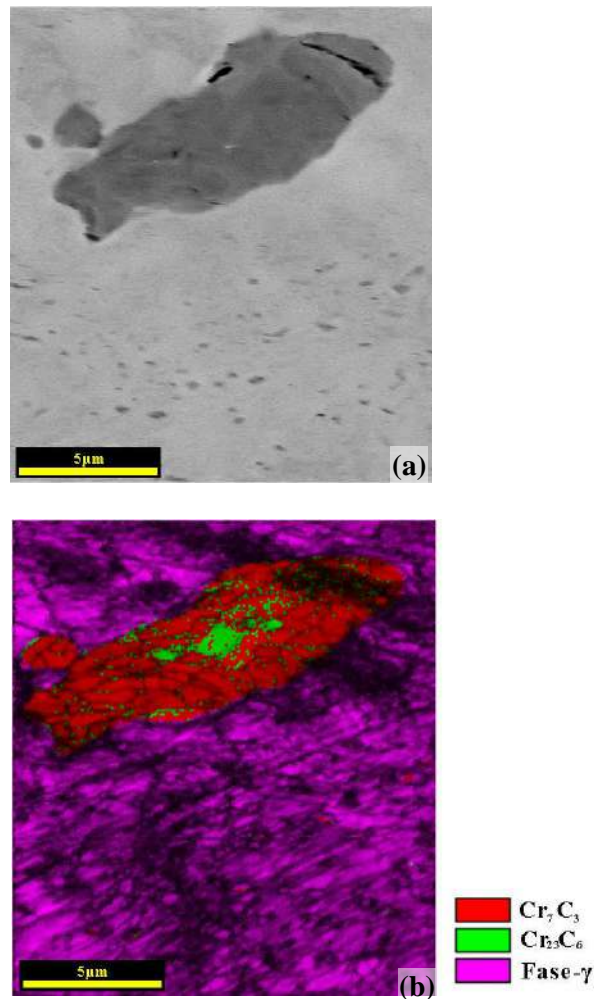


Figura 2.15–Microestrutura da liga HP40-Nb após mantida a 1150°C por 2h observada no MEV. a) imagem por elétrons retroespalhados. b) mapa de distribuição de fases, superposta em um mapa de difração. Adaptada de(KONDRAT'EV et al., 2015).

Tabela 2.2- Média da composição química dos carbeto eutéticos na condição como fundida e depois de envelhecimento a 1150°C para diferentes tempos. Adaptada de(KONDRAT'EV et al., 2015).

Estado da liga	Área do carbeto	Teor do elemento em % peso					
		C	Cr	Fe	Ni	Mo	W
Como fundida	---	9,1	78,8	8,5	1,5	0,7	1,4
1150°C, 2h	Escuro	10,3	71,1	11,8	4,4	0,8	1,6
	Claro	9,2	69,6	12,3	4,6	1,3	3,0
1150°C, 50h	---	5,6	72,8	12,8	4,4	1,2	3,2
1150°C, 100h	---	5,4	73,2	12,6	4,3	1,2	3,3

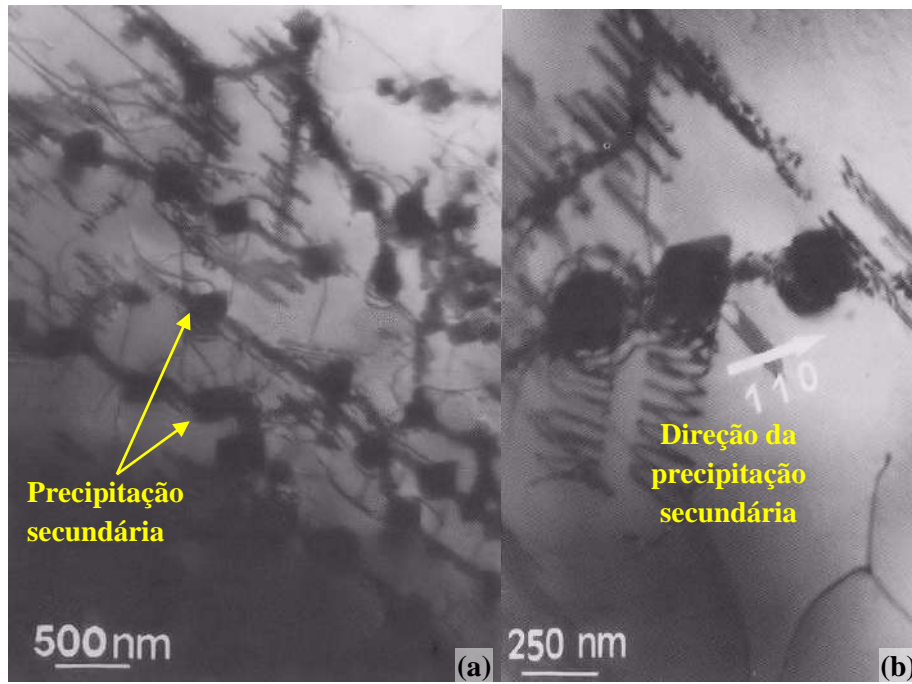


Figura 2.16 - Carbeto de cromo secundário do tipo  $M_{23}C_6$  precipitado em liga HP40 modificada ao nióbio(0,69%) envelhecida por 700°C por 1000h. A orientação é coerente  $[110]_{\text{carbeto}} \parallel [110]_{\text{matriz}}$ . Adaptada de (SOARES et al., 1992).

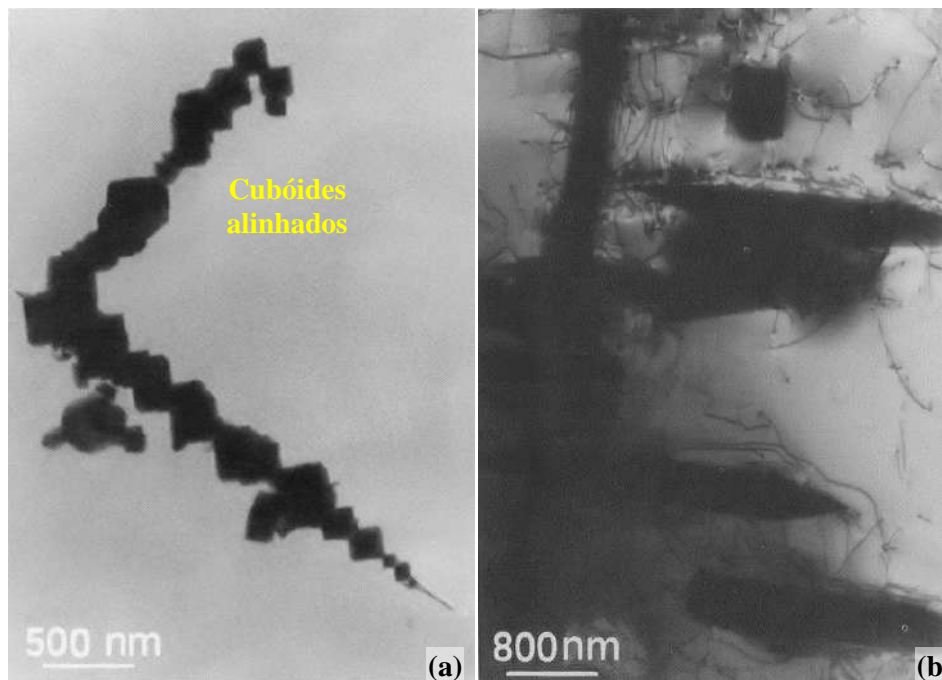


Figura 2.17 - Precipitado secundário em forma de agulha do tipo  $M_{23}C_6$  em orientação diagonal  $[113]$  após envelhecimento do aço HP40-Nb (~0,7) por 1000h a a) 700°C e b) 1100°C Adaptada de (SOARES et al., 1992).

Conforme resultado de (BARBABELA et al., 1991), a precipitação secundária de  $Cr_{23}C_6$  na matriz se torna mais refinada quanto maior o incremento de nióbio na liga, Figura 2.18. Os autores (DE ALMEIDA; RIBEIRO; LE MAY, 2003) constataram que a adição de titânio no aço HP-Nb também causam uma alteração dos precipitados

secundários intradendríticos que se tornam mais finos e distribuídos se comparados aos do aço sem titânio (DE ALMEIDA; RIBEIRO; LE MAY, 2003). A Figura 2.19 compara dois aços HP-Nb com e sem adição de titânio, envelhecidos sob as mesmas condições.

Através de tratamento térmico a diferentes temperaturas para aços HP com composição de nióbio variada, (SOARES et al., 1992) identificou a faixa de temperatura na qual ocorre a estabilidade dos carbeto dos tipos NbC,  $M_7C_3$ ,  $M_{23}C_6$  e da fase-G, Tabela 2.3. Nota-se que o carbeto NbC é instável entre 700 e 1050°C na qual ocorre transformação para o siliceto de nióbio e níquel conhecido por fase-G com composição usual de  $Ni_{16}Nb_6Si_7$  (SOARES et al., 1992).

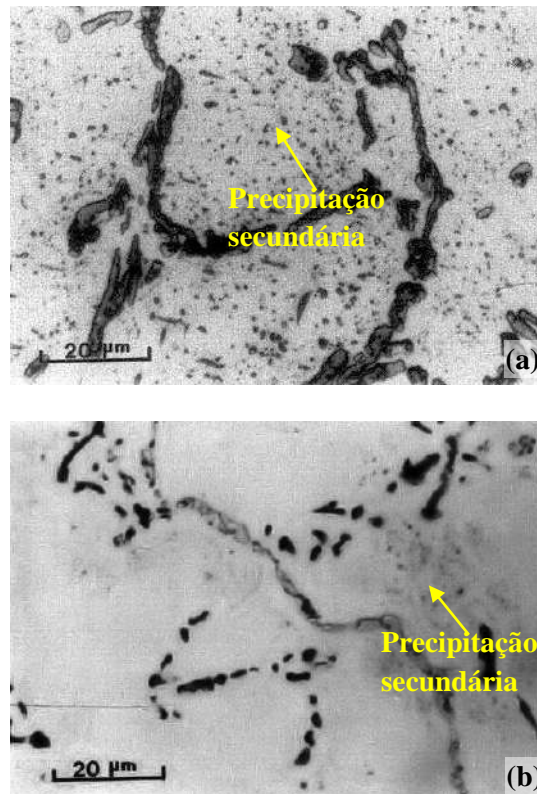


Figura 2.18 - Refinamento dos precipitados secundários após envelhecimento a 900°C por 1000h para o a) aço HP40 e b) aço HP40 modificado ao nióbio (~2% em peso). Adaptada de (BARBABELA et al., 1991).

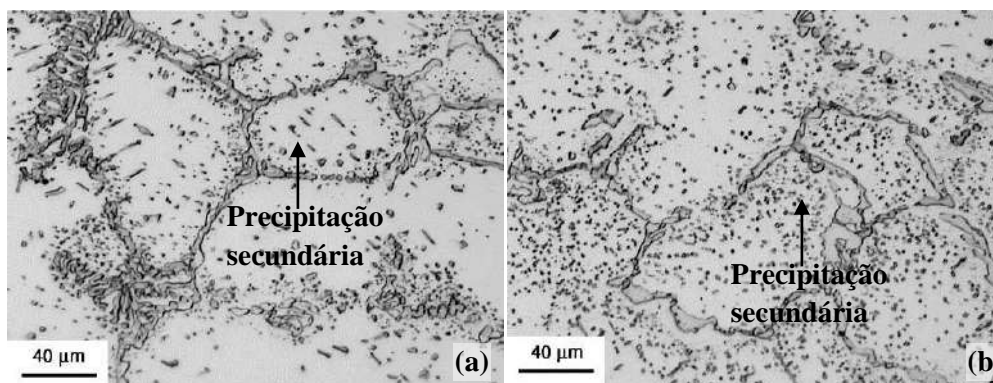


Figura 2.19 - Aços envelhecidos a 900°C por 1000h: a) HP-Nb e b) HP-NbTi. Adaptada de (DE ALMEIDA; RIBEIRO; LE MAY, 2003).

Tabela 2.3 - Fases detectadas em diferentes ligas e condições de envelhecimento. Adaptada de (SOARES et al., 1992).

Condições da liga	Liga			
	0% Nb	0,69% Nb	1,23% Nb	1,97% Nb
Como fundida	M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	---
	---	---	---	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
	---	NbC	NbC	NbC
Env. 700°C 1000h	M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> ↓	M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> ↓	M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> ↓	---
	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> ↑	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> ↑	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> ↑	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> ↑
	---	NbC ↓	NbC ↓	NbC ↓
	---	G ↑	G ↑	G ↑
Env. 900°C 1000h	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> ↑	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> ↑	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> ↑	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> ↑
	---	NbC ↓	NbC ↓	NbC ↓
	---	G ↑	G ↑	G ↑
Env. 1100°C 1000h	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> ↑	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> ↑	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> ↑	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> ↑
	---	NbC ↑	NbC ↑	NbC ↑

Obs.: As setas indicam se a fração volumétrica da fase particular está aumentando (↑) ou diminuindo (↓) em relação à condição como fundida.

(IBANEZ et al., 1993) construiu a curva Tempo-Temperatura-Precipitação para aços HP40 modificados ao nióbio com 1,97% em peso de cromo, onde considerou também a variação do silício, Figura 2.20. Nota-se que acima de 1000°C o NbC volta a ser estável novamente. Neste ficam definidos os campos de estabilidade de M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> + NbC e M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> + fase-G + NbC para tempos até 100h.



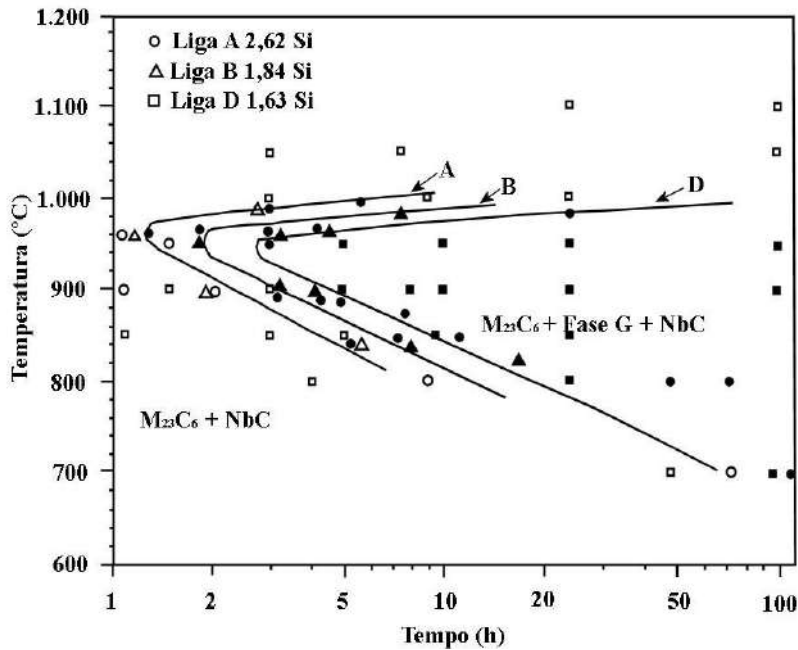


Figura 2.20 - Curva de Tempo-Temperatura-Transformação determinada por difração de raios-X para o aço HP40 modificado ao nióbio (~2% em peso) mostrando a faixa de estabilidade para a fase-G para diferentes teores de silício. Os círculos sólidos representam a condição em que os tipos  $M_{23}C_6$ , fase-G e NbC coexistem (mesmo em alguns casos a quantidade de nióbio sendo muito pequena para longo tempo). O teor de silício nesse aço é de 1,63%. Adaptada de (IBANEZ et al., 1993).

Em relação à instabilidade da fase-G em temperaturas acima de 1000°C (WANG et al., 2011) verificou, através de amostras envelhecidas em serviço e depois tratadas termicamente por 100h a 900 e a 1100°C, que no tratamento a 1100°C, a transformação da fase-G em carbeto de nióbio, ocorre de forma fragmentada granular, Figura 2.21.

Foi observado que a adição de titânio no aço HP-Nb inibe a transformação do carbeto primário (NbTi)C em fase-G quando o aço é envelhecido a 900°C por 1000h (DE ALMEIDA; RIBEIRO; LE MAY, 2003), sendo que nesta temperatura, considerando o mesmo tempo, o carbeto NbC é instável para o aço HP modificado somente ao nióbio (SOARES et al., 1992). Por esse motivo, foi possível observar essas três fases, através do MET, após o envelhecimento a 900°C por 1000h, para o aço modificado ao nióbio e titânio, Figura 2.22. A presença de finos precipitados de TiC, como mostrado na Figura 2.22, indica que a fase-G não dissolve o titânio. A morfologia da fase (NbTi)C parcialmente transformada sugere que se trata de uma reação “in situ” controlada pelo carbono e pelo titânio expulsos, e pela incorporação do silício e do níquel. As reações começam de fora e continuam em direção ao centro da partícula. Com a fase-G não dissolvendo o titânio, esse elemento controla o processo de transformação (DE ALMEIDA; RIBEIRO; LE MAY, 2003).

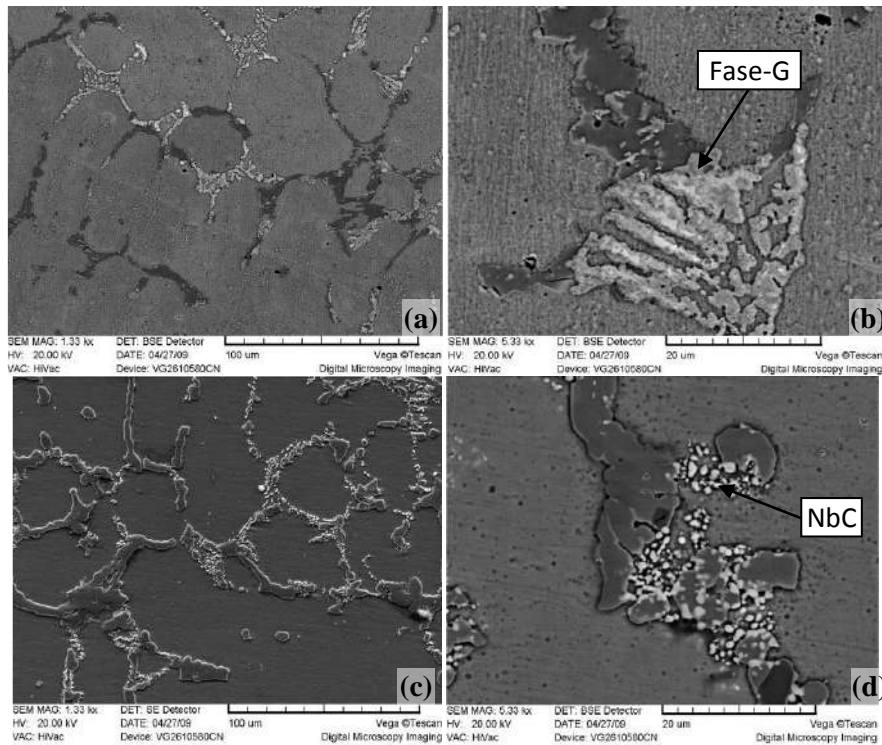


Figura 2.21—Amostras envelhecidas em serviço e tratadas termicamente por 100h nas temperaturas de: a) e b) 900°C; c) e d) 1100°C. Adaptada de (WANG et al., 2011).

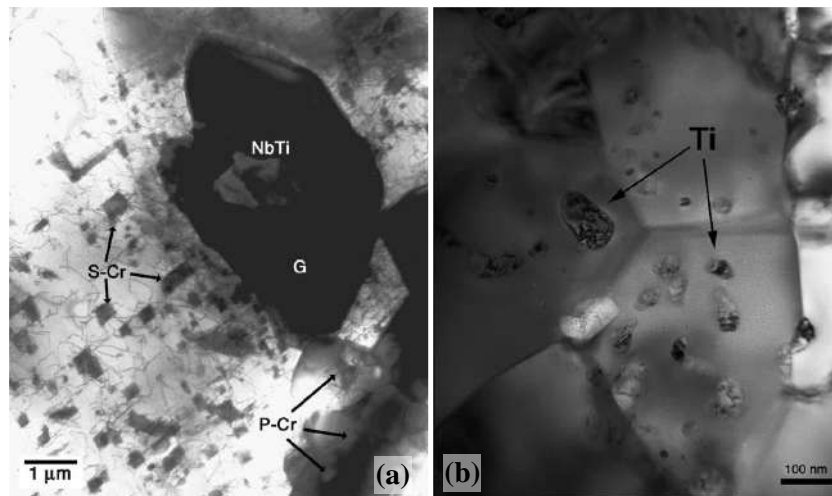


Figura 2.22- Observação em MET do aço HP-NbTi envelhecido a 900°C por 1000h. a) o carbeto de cromo primário (P-Cr) e secundário (S-Cr), o carbeto (NbTi)C e a fase-G (G) estão indicados. b) aumento na região da fase-G no qual é possível observar a partícula de TiC individual (Ti)(DE ALMEIDA; RIBEIRO; LE MAY, 2003).

A transformação parcial da fase-G nos aços HP-NbTi, juntamente com os mais finos e dispersos precipitados e também com a menor continuidade das fases interdendríticas, podem justificar do comportamento superior observado em fluência para essa liga(DE ALMEIDA; RIBEIRO; LE MAY, 2003). A interface entre a fase-G e a matriz foi considerada pelos autores como um local preferencial para ocorrência de danos por fluência. Durante a transformação, ocorre um aumento de volume da fase

causando um aumento de energia interfacial. Esse efeito é minimizado na liga HP-NbTi com menor fração volumétrica de fase-G.

No trabalho de (DE ALMEIDA; RIBEIRO; LE MAY, 2003) foram caracterizadas as estruturas cristalinas dos carbetos de cromo, de nióbio, de nióbio+titânio e da matriz onde constatou-se que são cúbica de face centrada (CFC), já a fase-G apresenta superestrutura cúbica de face centrada (super CFC) com 116 átomos por célula. Essas fases foram identificadas por difração de elétrons e por espectros EDS, Figura 2.23, onde foram medidos também os seus respectivos padrões de rede.

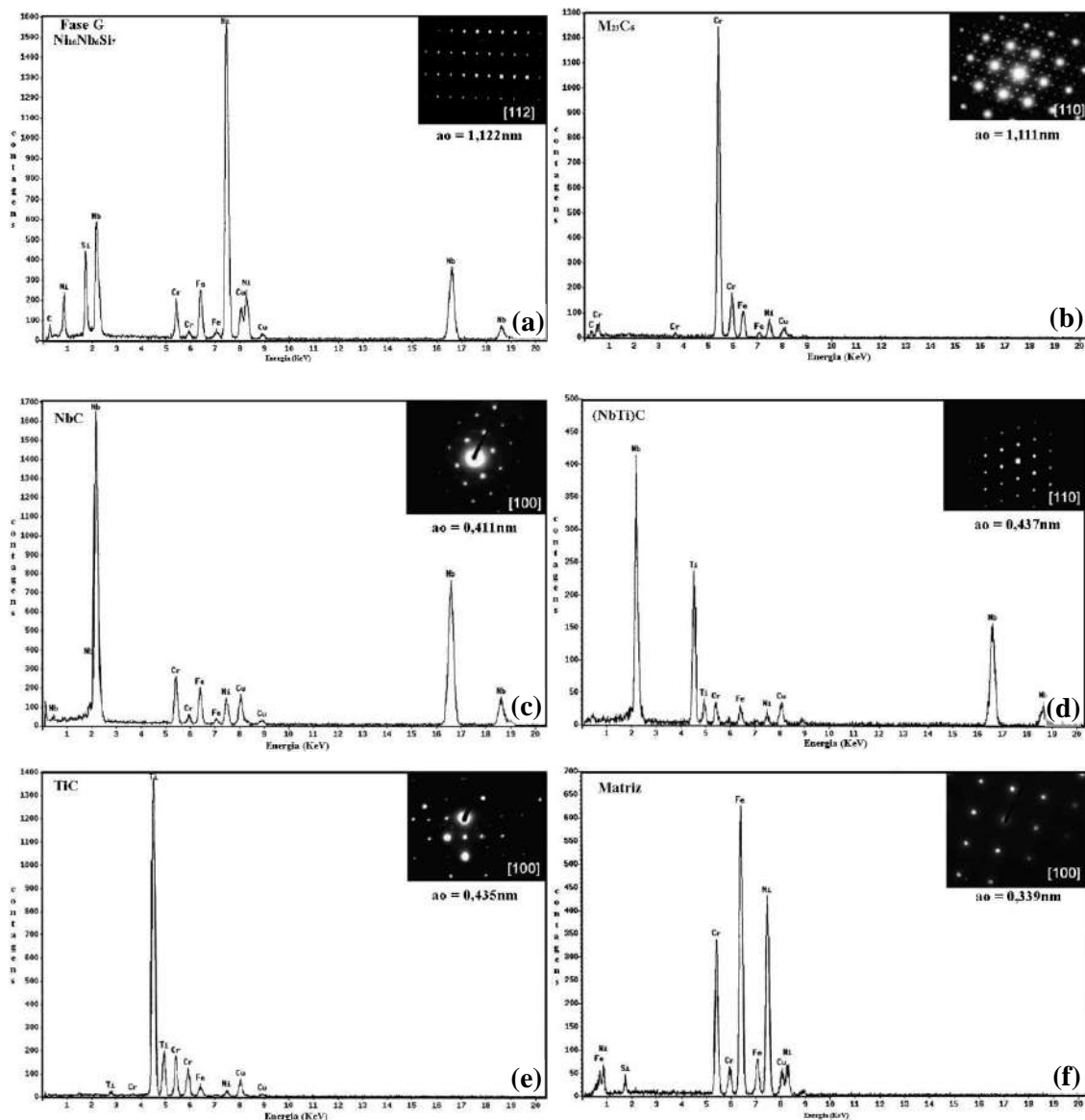


Figura 2.23 - Espectro EDS, difração da área selecionada, e parâmetro de rede calculado para: a) fase-G; b) NbC; c) (NbTi)C; d) TiC e e)  $M_{23}C_6$ . Adaptada de (DE ALMEIDA; RIBEIRO; LE MAY, 2003).

Outros autores consideram que no envelhecimento ocorre a formação de outro siliceto, além da fase-G, que seria a fase- $\eta$ . Segundo (THOMAS; STEVENS; RYAN,

1996) e (KENIK et al., 2003), essa fase parece ter estrutura  $M_6C$  do tipo  $M_3Ni_2Si$ , com parâmetro de rede de composição pura, onde M pode ser nióbio ou cromo, de 1,12nm e 1,06nm, respectivamente. Por outro lado, através de EDX do aço HP40 modificado ao nióbio, 0,85% de nióbio e 1,3% de silício em peso, (THOMAS; STEVENS; RYAN, 1996) identificaram a composição da fase- $\eta$  sendo  $Si_3Cr_6Ni_6Nb_4$  e apresentam as porcentagens em peso dos elementos na fase- $\eta$  na Tabela 2.4, que nesse caso corresponde à fase apresentando Si, Ni, Nb e Cr. Nesse mesmo trabalho também foi encontrado um nitreto com estrutura cristalina tetragonal cujo os parâmetros de rede são  $a = 0,303nm$  e  $c=0,735nm$  e que foi identificada por fase-Z (normalmente NbCrN).

Tabela 2.4 – Resultado da análise em MEV com raios-X para o aço HP40 modificado ao nióbio (0,85% em peso) e envelhecido em serviço por 70.000h. Adaptada de (THOMAS; STEVENS; RYAN, 1996).

Estado da liga	Teor do elemento em % peso				
	Cr	Nb	Fe	Ni	Si
Carbeto rico em Cr	83-87	0-2	6-10	4-6	0-15
Carbeto rico em Nb	0-10	70-99	0-9	0-12	0-2
Fase contendo Si, Ni, Nb e Cr	24-30	27-32	2-6	30-35	5-8

Em outra análise quantitativa por EDX no aço HP, sendo nesse caso com 1,0% de nióbio e 1,75% de silício, (NISHIMOTO et al., 2001) encontram como os principais elementos da fase- $\eta$  35% de Cr, 15% de Nb, 30% de Ni e 20% de Si. Esses mesmos autores, (NISHIMOTO et al., 2001), estimaram através de tratamento térmico a 1050°C, que a transformação de carbeto de nióbio em fase- $\eta$  para o aço HP-Nb ocorre entre 1000 e 3000 horas.

Não se tem na literatura uma caracterização definitiva da fase- $\eta$  e nem da fase-Z, há apenas algumas indicações de sua existência.

## 2.6 - Distribuição de temperatura nos tubos de reforma em serviço

Como a temperatura é o fator mais importante no envelhecimento, deve-se considerar que em serviço, a temperatura de parede do tubo de reforma a vapor varia de acordo com a altura na câmara de radiação, formando um perfil de temperatura. As alterações metalúrgicas, ou reações de envelhecimento observadas por microscopia ótica, que ocorrem nos aços das famílias HK acima 600°C por longo tempo variam de forma marcante com a temperatura a que esse material permanece exposto.

As alterações na microestrutura acompanham o perfil de temperatura do tubo. Com base nisso, para construção da curva característica, (FERREIRA; DA SILVEIRA;

LE MAY, 1994) propuseram, utilizando um aço HK40, um critério de classificação metalográfica do estado de envelhecimento observado por microscopia ótica. Esse mesmo critério foi rerepresentado em um artigo mais recente (PEREZ et al., 2013), Figura 2.24.

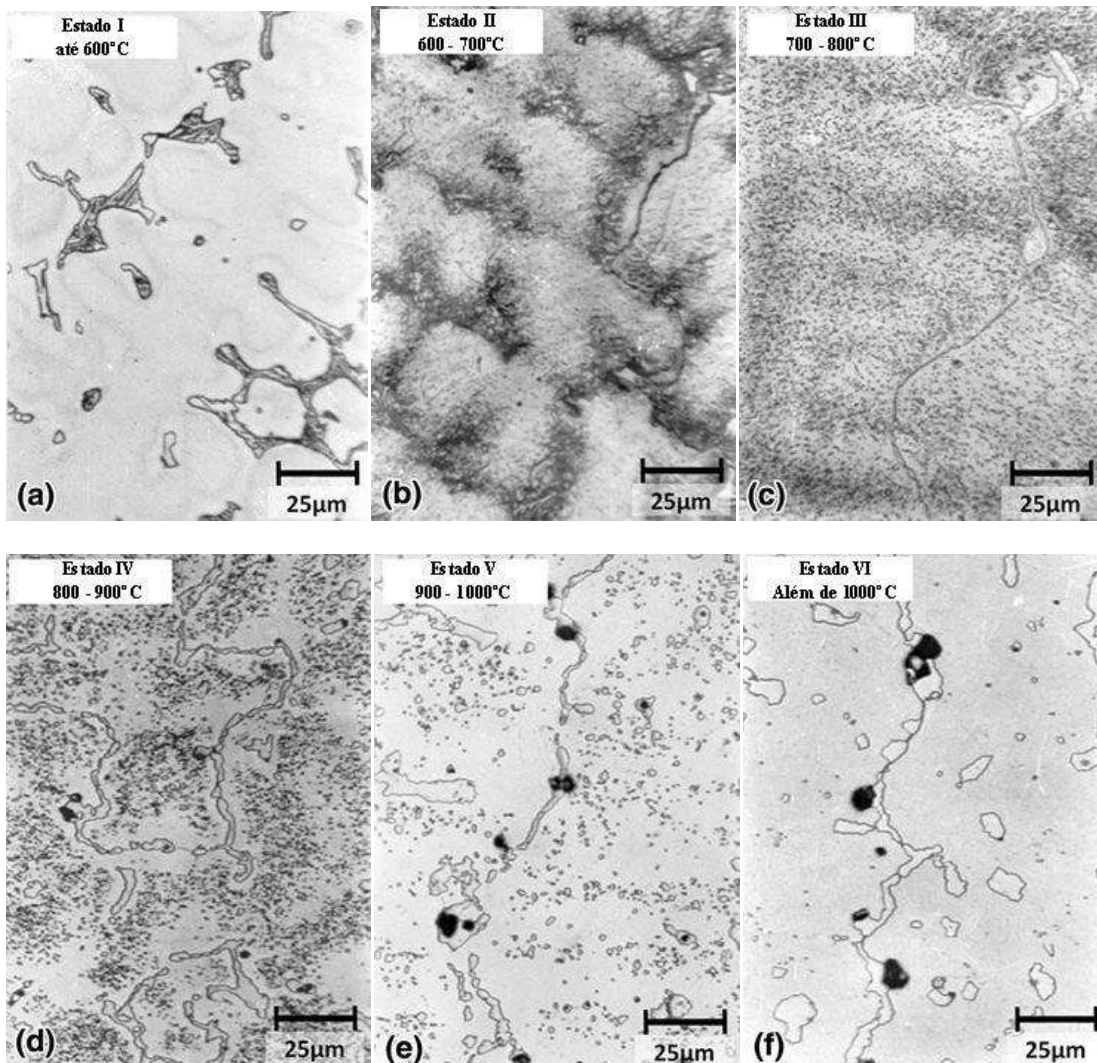


Figura 2.24 - Critério de classificação do estado de envelhecimento. a) < 600°C, estado de envelhecimento I. b) 600-700°C, estado de envelhecimento II. c) 700-800°C, estado de envelhecimento III. d) 800-900°C, estado de envelhecimento IV. e) 900-1000°C, estado de envelhecimento V. f) >1000°C, estado de envelhecimento VI. Adaptada de (PEREZ et al., 2013).

A distribuição de temperatura ao longo do tubo de reforma em serviço foi calculada por (EBRAHIMI et al., 2014), através de simulação, onde foi constatado que o coeficiente de transferência de calor que passa pela parede do tubo ao longo do seu comprimento, independente do diâmetro do tubo, é maior na parte inferior do tubo. O resultado dessa simulação está apresentado na Figura 2.25. Como as alterações metalúrgicas são dependentes da temperatura, logo essas transformações seguem o perfil de temperatura do forno. Nesse caso, espera-se que a parte inferior seja a que

apresente condições de envelhecimento mais intenso, como por exemplo, condição V ou VI.

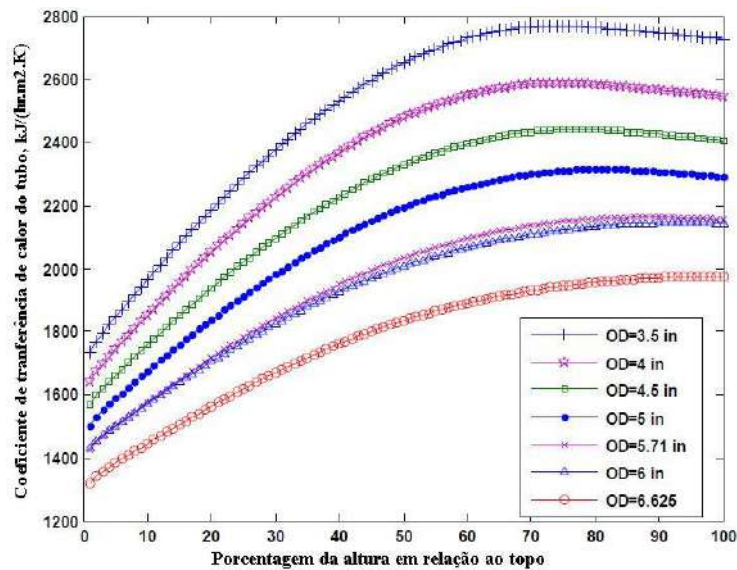


Figura 2.25 – Transferência de calor ao longo do tubo para diferentes diâmetros. Adaptada de (EBRAHIMI et al., 2014).

A temperatura de parede e o perfil de temperatura do tubo dependem também de outros fatores, como por exemplo: (i) a regulação dos queimadores, que pode se desviar com o tempo; (ii) perda de atividade do catalisador durante o ciclo de vida, que para compensar este efeito, a temperatura de parede geralmente é aumentada; (iii) formação de caminhos preferenciais para o fluxo de gás de reação, através do leito catalítico, devido a problemas no catalisador (que advém com a idade) e que acarreta falta de resfriamento para alguma região do tubo, onde áreas quentes aparecem na superfície externa, formando padrões como “pescoço de girafa” e “rabo de tigre”, quando observado através da janela do forno. Por esses e outros fatores, torna-se quase impossível prever com precisão suficiente a temperatura de parede do tubo na câmara de radiação somente se baseando no arranjo do forno (DA SILVEIRA; LE MAY, 2006). A Figura 2.26 apresenta algumas curvas características de diferentes fornos construídas, utilizando-se o critério de classificação do estado de envelhecimento da Figura 2.24. Nota-se que o aumento da temperatura de parede alcança um máximo mais ou menos próximo à metade da altura da câmara de radiação.

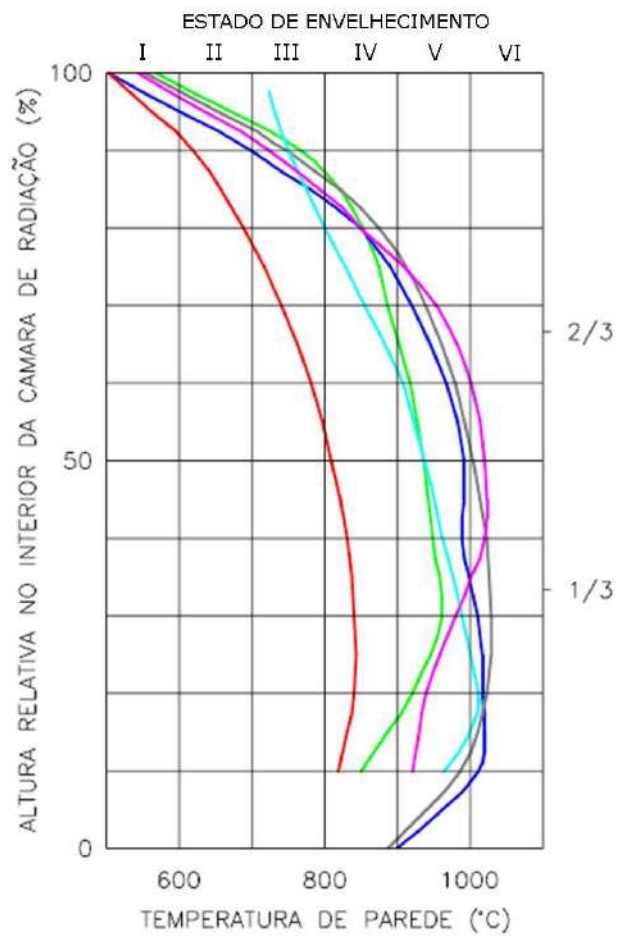


Figura 2.26 - Distribuição da temperatura na zona de radiação para diversos tubos de forno de reforma baseado em observações metalográficas. Adaptada de (DA SILVEIRA; LE MAY, 2006).

### 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 - Materiais

São utilizados 5 tubos de reforma envelhecidos em serviço em fornos de reforma a vapor distintos, do tipo queima no teto (*top fired*). No trabalho, esses materiais são identificados por A, B, C, D e E. A Tabela 3.1 apresenta a composição química dos mesmos. Destaca-se que os tubos de A a D combinam teores de baixo ou alto Nb, com ou sem Ti, além de teores crescentes de Si acompanhando o de teor Nb. Um tubo em aço inoxidável da família HK está incluído entre as amostras, tubo E, como referência. O mesmo foi utilizado para propor o critério de estado de envelhecimento referido na literatura por (FERREIRA; DA SILVEIRA; LE MAY, 1994).

Tabela 3.1 – Composição química dos tubos A, B, C, D e E.

Tubo	Ni	Cr	C	Nb	Ti	Si	W	Co	Mo	Zr
A	34,6	27,0	0,45	0,74	0,050	1,24	0,044	0,045	0,031	0,001
B	34,0	26,1	0,44	0,92	<0,010	1,34	0,130	0,057	0,050	0,016
C	35,0	25,5	0,54	1,13	0,083	1,60	0,039	<0,020	<0,010	0,001
D	34,3	26,1	0,52	1,26	<0,010	1,89	0,044	0,061	0,018	<0,001
E	20,8	24,4	0,36	<0,001	<0,001	1,15	0,160	0,720	0,452	---

A Tabela 3.2 apresenta informações adicionais como dimensões e tempo de operação dos tubos.

Tabela 3.2 – Dados técnicos dos tubos

Tubo	Tempo de operação [h]	Comprimento [m]	Diâmetro externo [mm]	Espessura de parede [mm]
A	70.000	10,7	112,7	10,7
B	107.000	13,4	128,0	11,0
C	90.000	11,1	107,6	13,0
D	135.000	12,6	135,0	16,5
E	69.000	13,0	122,6	10,5

As posições das amostras removidas dos tubos A a D estão apresentadas nas Figuras 3.1 e 3.2. Para o tubo E, foi utilizado o mesmo conjunto de amostras que permitiram a criação do critério da classificação de estado de envelhecimento referido na literatura por (FERREIRA; DA SILVEIRA; LE MAY, 1994).



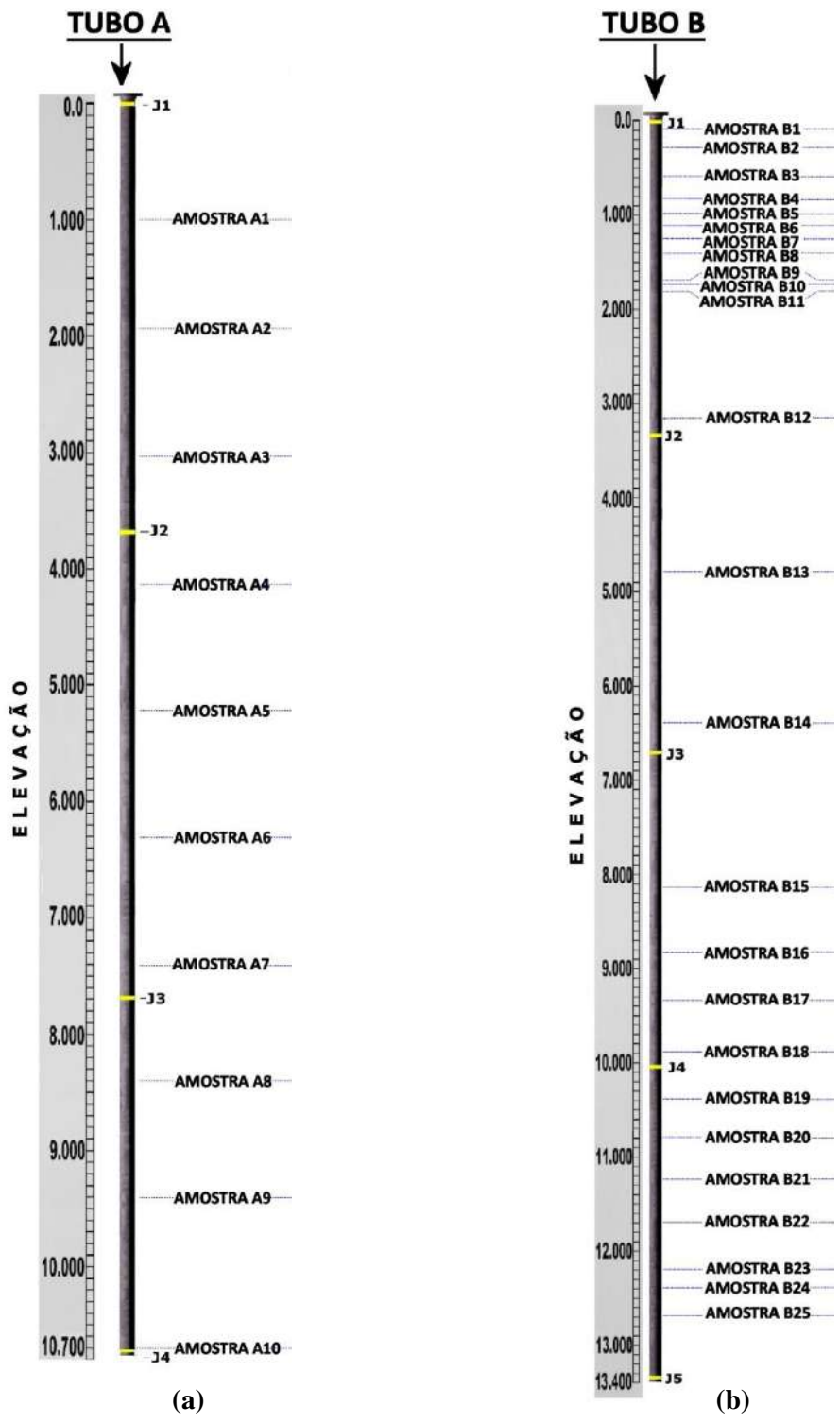


Figura 3.1 – Amostras retiradas dos tubos A e B.

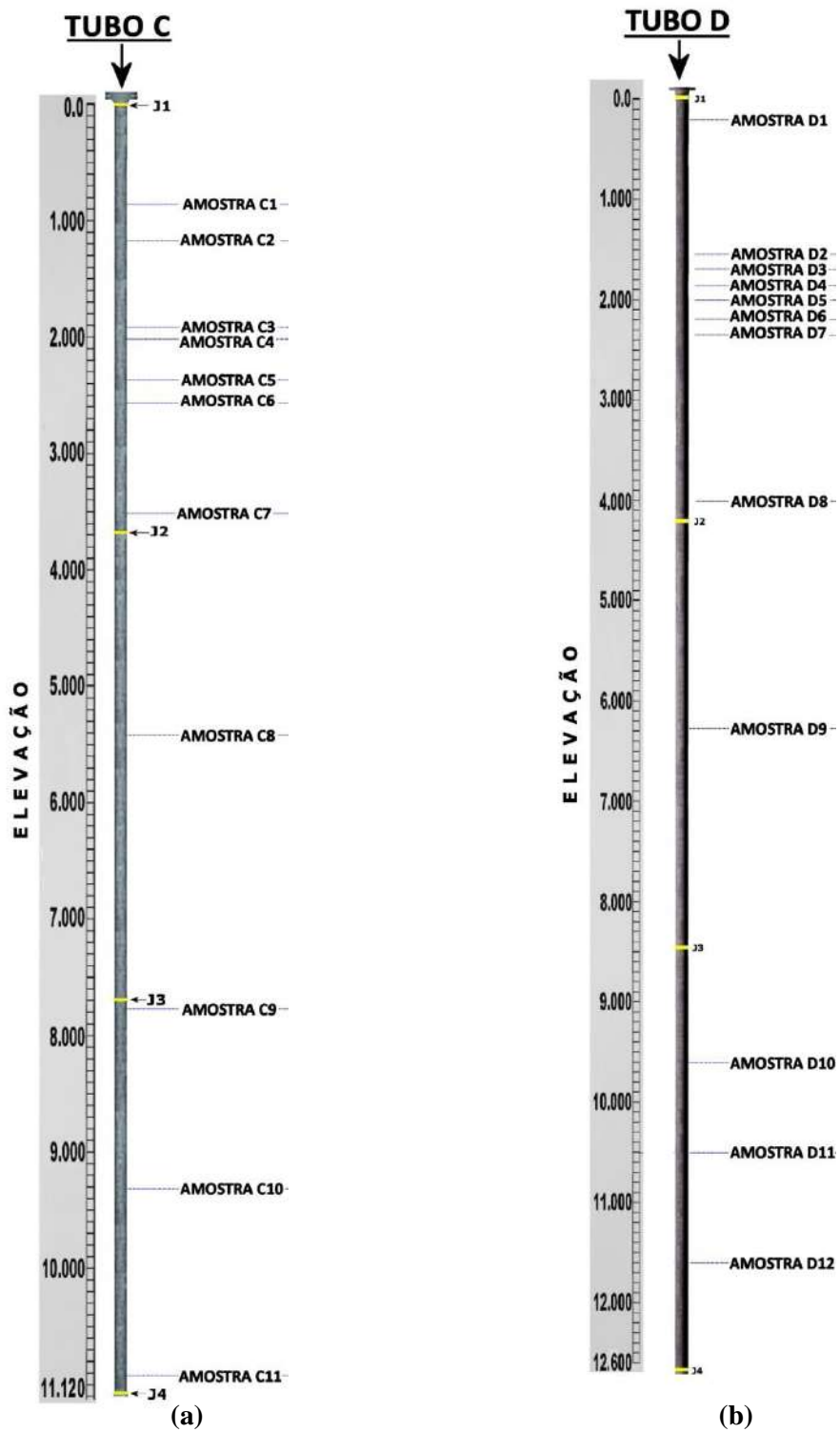


Figura 3.2 – Amostras removidas dos tubos C e D.

## 3.2 - Metodologia

Cada tubo foi analisado em diversas seções ao longo do seu comprimento através de técnicas metalográficas e observação em microscópio ótico e em microscópio eletrônico de varredura. As microestruturas foram analisadas para caracterizar o nível de envelhecimento levando em conta a composição química.

Ao final é construída uma curva característica para cada tubo conforme o critério de estado de envelhecimento a ser estabelecido.

### 3.2.1 - Microscopia ótica (MO)

Para se observar e fazer o registro das amostras no microscópio ótico, são necessárias as etapas de amostragem, de extração, de embutimento (opcional para alguns casos), de lixamento, de polimento e de ataque químico.

A extração da amostra metalográfica é realizada à frio, de forma a observar a seção transversal do tubo. As amostras são embutidas à frio utilizando resina ou à quente utilizando baquelite.

A preparação metalográfica é realizada com as lixas de granulação 100, 220, 320, 400, 500, 800 e 1200, nessa ordem em que aparece. Na mudança de lixa para granulação mais fina, as amostras são giradas em 90° para que a próxima etapa de lixamento remova os riscos da etapa anterior. Além disso, para cada troca de lixa, a amostra é lavada em água corrente para retirar qualquer possível resíduo da lixa anterior.

O polimento final foi realizado com pano adequado, molhado com alumina de granulação 1µm. No polimento as amostras são giradas em torno do seu próprio eixo ou no sentido contrário ao de rotação da politriz durante todo o processo, para evitar encruamento ou arrancamento. O processo de polimento dura em torno de 5 minutos cada, ou até a remoção dos riscos de lixamento.

Na etapa de ataque químico é utilizado o reagente Água Régia (10ml de HNO<sub>3</sub>, 20ml de HCl e 60ml de H<sub>2</sub>O) saturada com Cl<sub>2</sub>Cu. O ataque químico é executado por imersão no reagente até que seja observada uma mudança de coloração na superfície, que ocorre por volta dos 10 segundos.

Para melhorar o contraste e eliminar riscos, as etapas de polimento e de ataque químico podem ser repetidas por mais de uma vez.

### **3.2.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Para se observar e fazer o registro das amostras no MEV segue-se o mesmo procedimento de microscopia ótica, item 3.3.1, mas excluindo a etapa de ataque químico.

O microscópio utilizado é o FEI FEG Versa 3D Dual Beam. Nesse equipamento é possível a observação das amostras nos modos de elétrons retroespalhados e de elétrons secundários. Ele também permite executar espectroscopia de energia dispersiva (EDS), onde é possível fazer mapeamento dos elementos presentes mediante análise química semiquantitativa.

## 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

O conjunto de amostras extraídas dos tubos A, B, C, D e E foi observado por microscopia ótica (MO) e por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

As amostras foram separadas em três grupos: (i) amostras provenientes de tubos sem microadição de Ti, com baixo ou alto nióbio; (ii) amostras provenientes de tubos com microadição de Ti, com baixo ou alto nióbio e (iii) amostras provenientes de tubo HK, recuperadas do trabalho de (FERREIRA; DA SILVEIRA; LE MAY, 1994).

### 4.1 - Aspectos microestruturais dos aços HP-Nb sem micro adição de Ti

A primeira montagem de imagens metalográficas para os tubos B e D apresenta a varredura feita ao longo de seus respectivos comprimentos, Figuras 4.1 e 4.3. São tubos fabricados em aços HP com diferentes teores de nióbio e sem micro adição de titânio. As Figuras 4.2 e 4.4 sintetizam as diferentes micrografias encontradas nos tubos B e D que mais se enquadram no critério de (FERREIRA; DA SILVEIRA; LE MAY, 1994). Essas micrografias estão ordenadas de forma crescente à intensidade de envelhecimento e conseqüentemente em função das diferentes temperatura de exposição ao longo do tubo.

Nesses tubos sem micro adição de titânio, espera-se encontrar carbeto eutéticos de nióbio com a morfologia fragmentada conhecida como “escrita chinesa” ou “espinha de peixe” na região originalmente posicionada acima do teto da câmara de radiação. Essa região que ficou exposta a temperatura abaixo de 600°C. No tubo D é possível observar, mesmo por microscopia ótica, essa morfologia, Figura 4.4a. Já no tubo B essa morfologia não é observada, Figura 4.2a. Essa particularidade pode estar relacionada com a presença de zircônio nessa liga que, assim como o titânio, também inibe a morfologia de “escrita chinesa” nos carbeto de nióbio (DE ALMEIDA; RIBEIRO; LE MAY, 2003) e (NISHIMOTO et al., 2001).

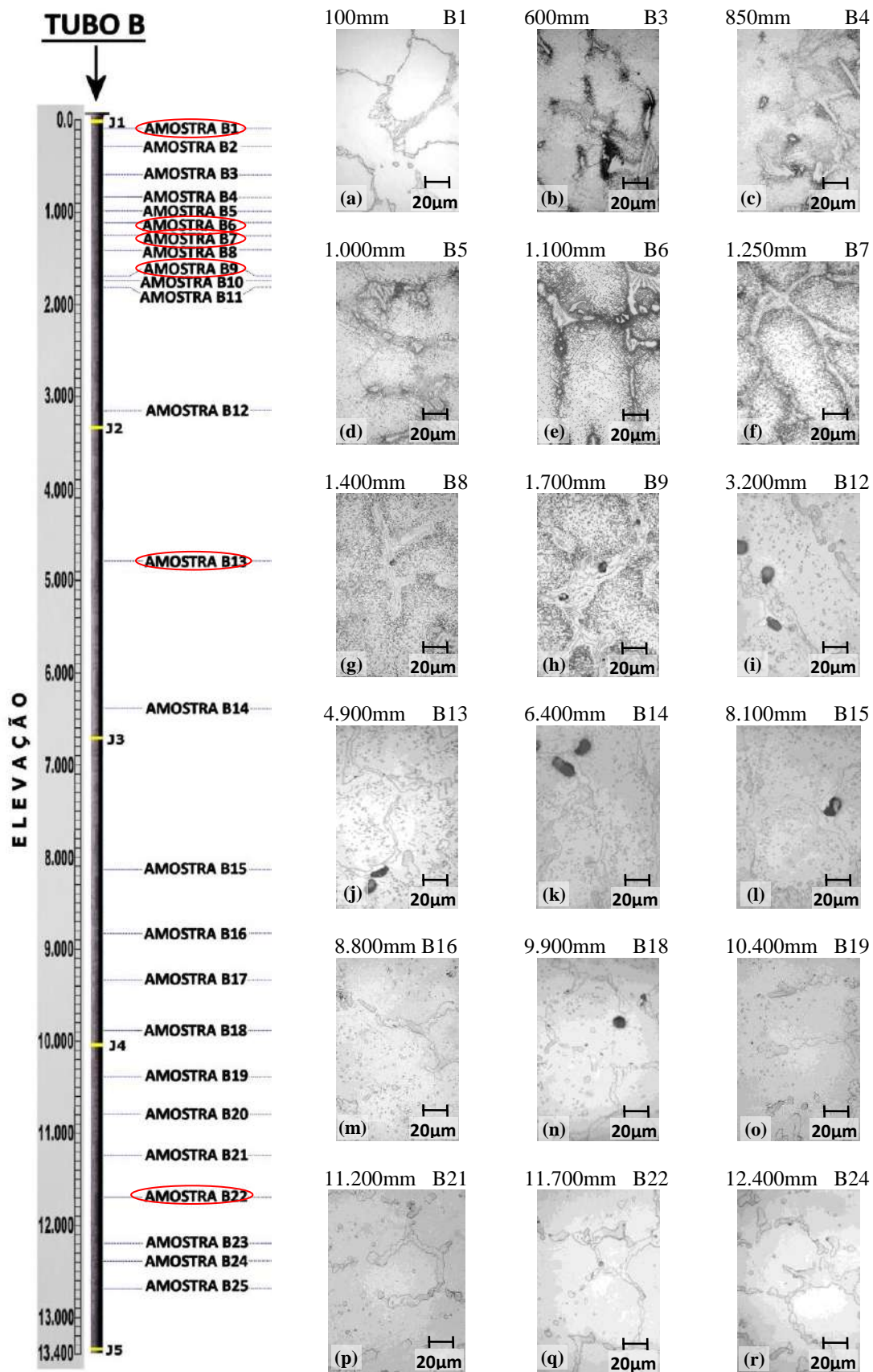


Figura 4.1 – Amostras da seção transversal retiradas do tubo B em diferentes cotas. A composição química desse tubo apresenta baixo teor de Nb (0,92% em peso) e ausência de Ti. As amostras marcadas em vermelho estão apresentadas em maior aumento na figura seguinte. Ataque químico por imersão em Água Régia saturada com  $\text{CuCl}_2$ .

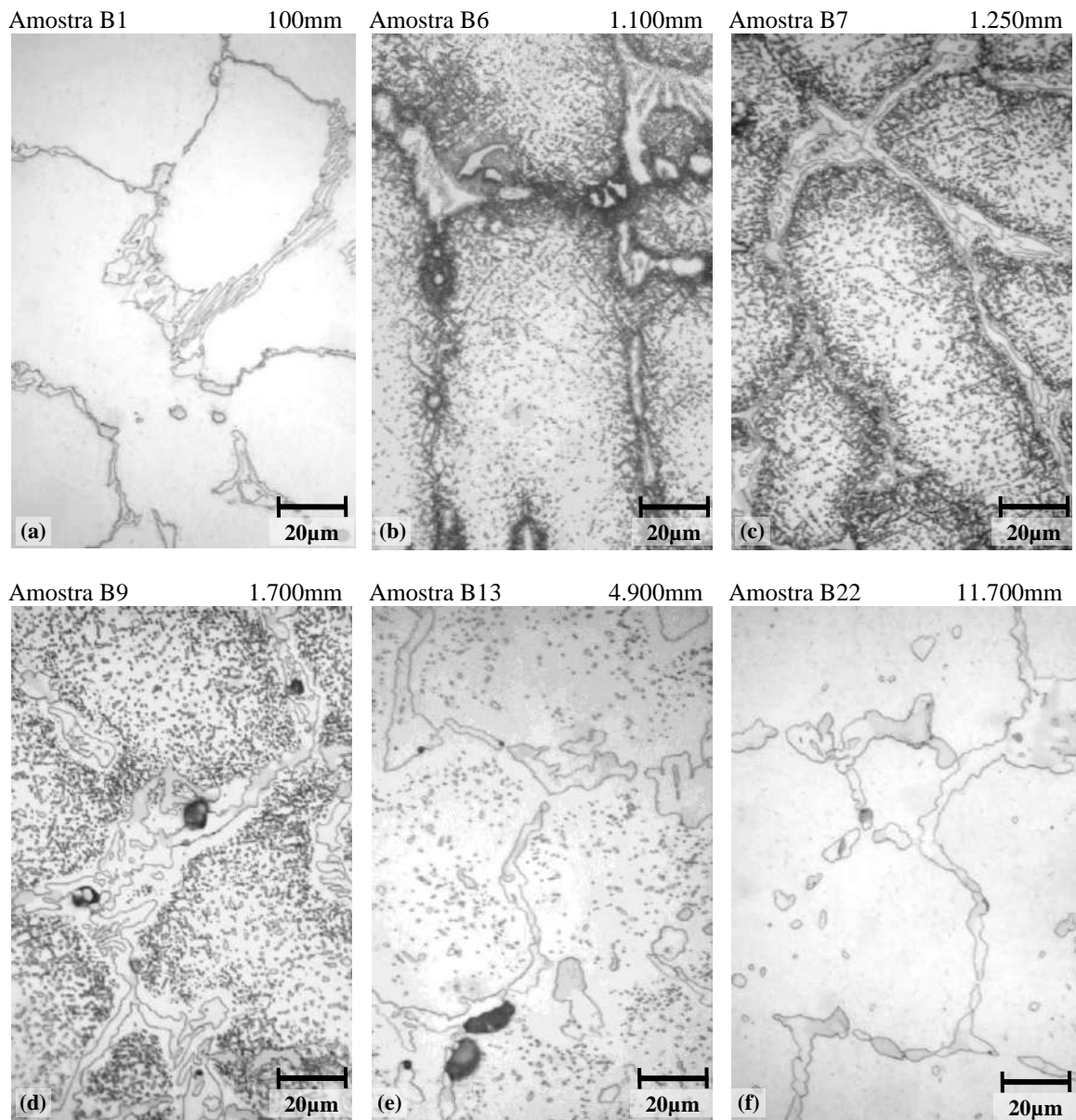


Figura 4.2 – Seleção das amostras, conforme Figura 4.1, que representam as diferentes microestruturas que poderiam ser associadas aos diferentes estados de envelhecimento do tubo B. As distâncias referidas são em relação a primeira junta soldada (J1) vizinha ao flange. As amostras foram polidas mecanicamente e o ataque químico foi por imersão em Água Régia saturada com  $\text{CuCl}_2$ .

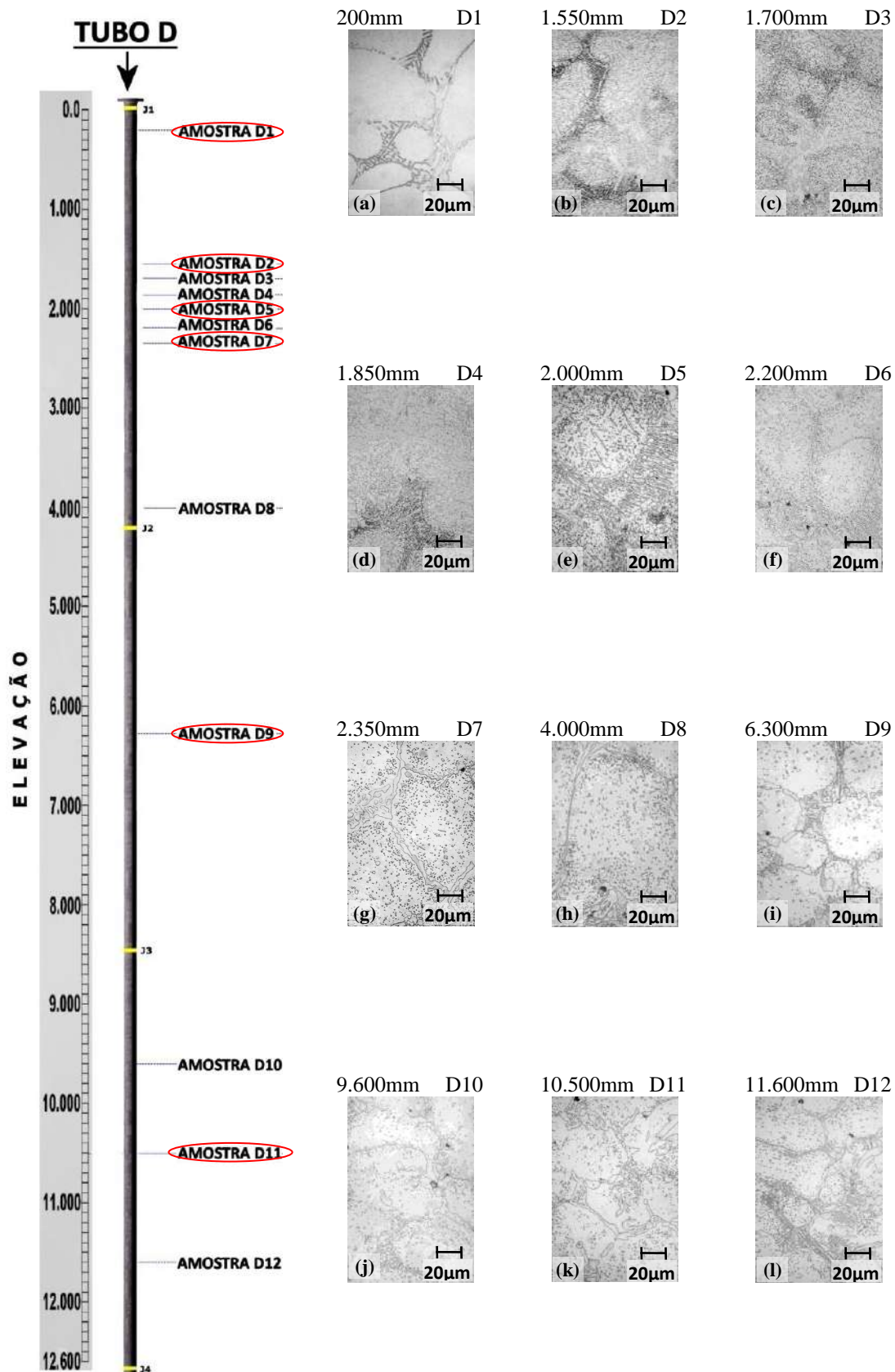


Figura 4.3 – Amostras da seção transversal retiradas do tubo D em diferentes cotas. A composição química desse tubo apresenta alto teor de Nb (1,13% em peso) e ausência de Ti. As amostras marcadas em vermelho estão apresentadas em maior aumento na figura seguinte. Ataque químico por imersão em Água Régia saturada com  $\text{CuCl}_2$ .



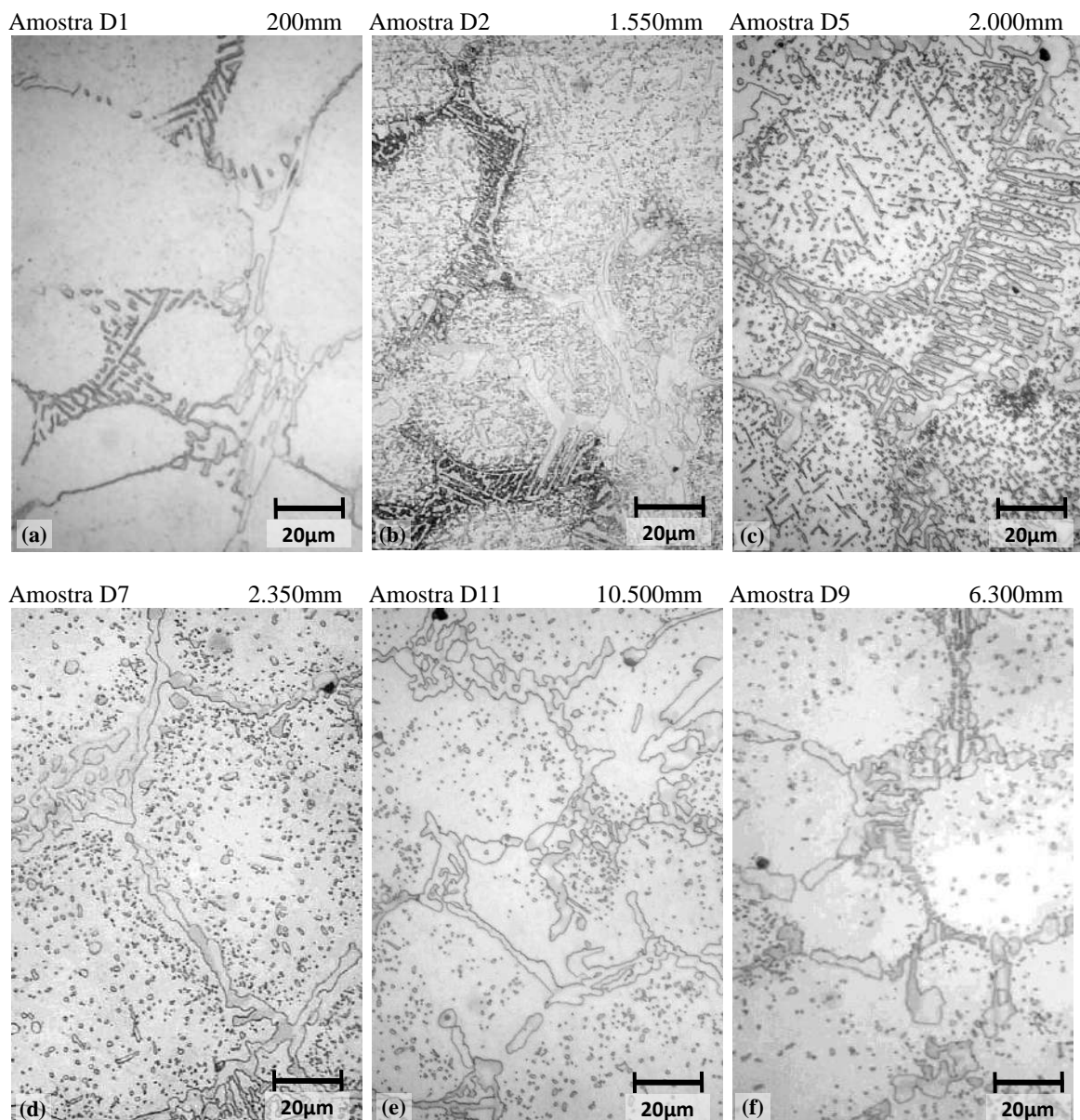


Figura 4.4 – Seleção das amostras, conforme apresentado na Figura 4.3, que representam as diferentes microestruturas que poderiam ser associadas aos diferentes estados de envelhecimento do tubo D. As distâncias referidas são em relação a primeira junta soldada (J1) vizinha ao flange. As amostras foram polidas mecanicamente e o ataque químico foi por imersão em Água Régia saturada com  $\text{CuCl}_2$ .

A precipitação secundária com partículas aciculares (em forma de agulhas) ocorrenos dois aços e nas condições envelhecidas em temperaturas mais baixas. Essa precipitação é mais pronunciada nas amostras envelhecidas do tubo D. Isso se deve a sua menor razão cromo/níobio. O níobio apresenta maior afinidade com o carbono para formar carbeto mais estáveis se comparado ao cromo e, nesse caso, implica em uma maior disponibilidade de cromo em solução sólida (SOARES et al., 1992). A razão cromo/níobio para o tubo D é de 20,7, e para o tubo B que é 28,4.

Nos dois tubos, além da precipitação secundária para as diferentes condições de envelhecimento, nota-se também uma mudança morfológica nos carbeto primários para

os envelhecimentos de maior intensidade, que consiste basicamente na perda ou diminuição das estruturas lamelares que dão lugar a blocos compactos massivos.

Comparando as micrografias desses dois tubos na sua região que apresenta envelhecimento mais intenso, é possível afirmar que o tubo B foi exposto a uma maior temperatura de serviço do que o tubo D, pois, a região com maior estado de envelhecimento do tubo B, Figura 4.2f, apresenta uma matriz limpa devido ao coalescimento dos carbeto secundários e um leve espessamento dos carbeto primários em relação ao estado de envelhecimento anterior. O mesmo não ocorre para o tubo D. Essa micrografia pode ser facilmente comparada com a Figura 2.24f que representa a condição mais envelhecida correspondente ao critério de classificação para o aço HK.

#### **4.2 - Aspectos microestruturais dos aços HP-Nb com micro adição de Ti**

As Figuras 4.5 e 4.7 apresentam as montagens de imagens metalográficas ao longo dos comprimentos dos tubos A e C, respectivamente. São tubos fabricados em aço HP com diferentes teores de nióbio e com micro adição de titânio. As Figuras 4.6 e 4.8 sintetizam as diferentes micrografias encontradas nos tubos A e C que se enquadram no critério de (FERREIRA; DA SILVEIRA; LE MAY, 1994). Essas micrografias também estão ordenadas de forma crescente à intensidade de envelhecimento

Na região correspondente a posição acima da câmara de radiação, onde não se observa envelhecimento por microscopia ótica, os carbeto de nióbio não se apresentam com a morfologia conhecida por “escrita chinesa”, conforme é observado nas Figuras 4.6a e 4.8a, referentes aos tubos A e C, respectivamente. Tal fato se deve à micro adição de titânio que inibe a formação de carbeto de nióbio com essa morfologia (DE ALMEIDA; RIBEIRO; LE MAY, 2003).

Nos aços HP com micro adição de titânio também ocorre a formação de fases aciculares, que nesse caso foi observado no tubo C. O tubo C apresenta menor razão cromo/nióbio, de 22,6, quando comparado ao tubo A. O tubo A apresenta a maior razão cromo/nióbio dentre todos os tubos HP analisados, que é de 36,5. Este tubo foi o único que não se observou, por microscopia ótica, o desenvolvimento de fases aciculares. Quando comparados os quatro tubos em relação à razão cromo/nióbio, nota-se uma relação inversa dessa razão com a precipitação acicular, como já salientado por (SOARES et al., 1992).

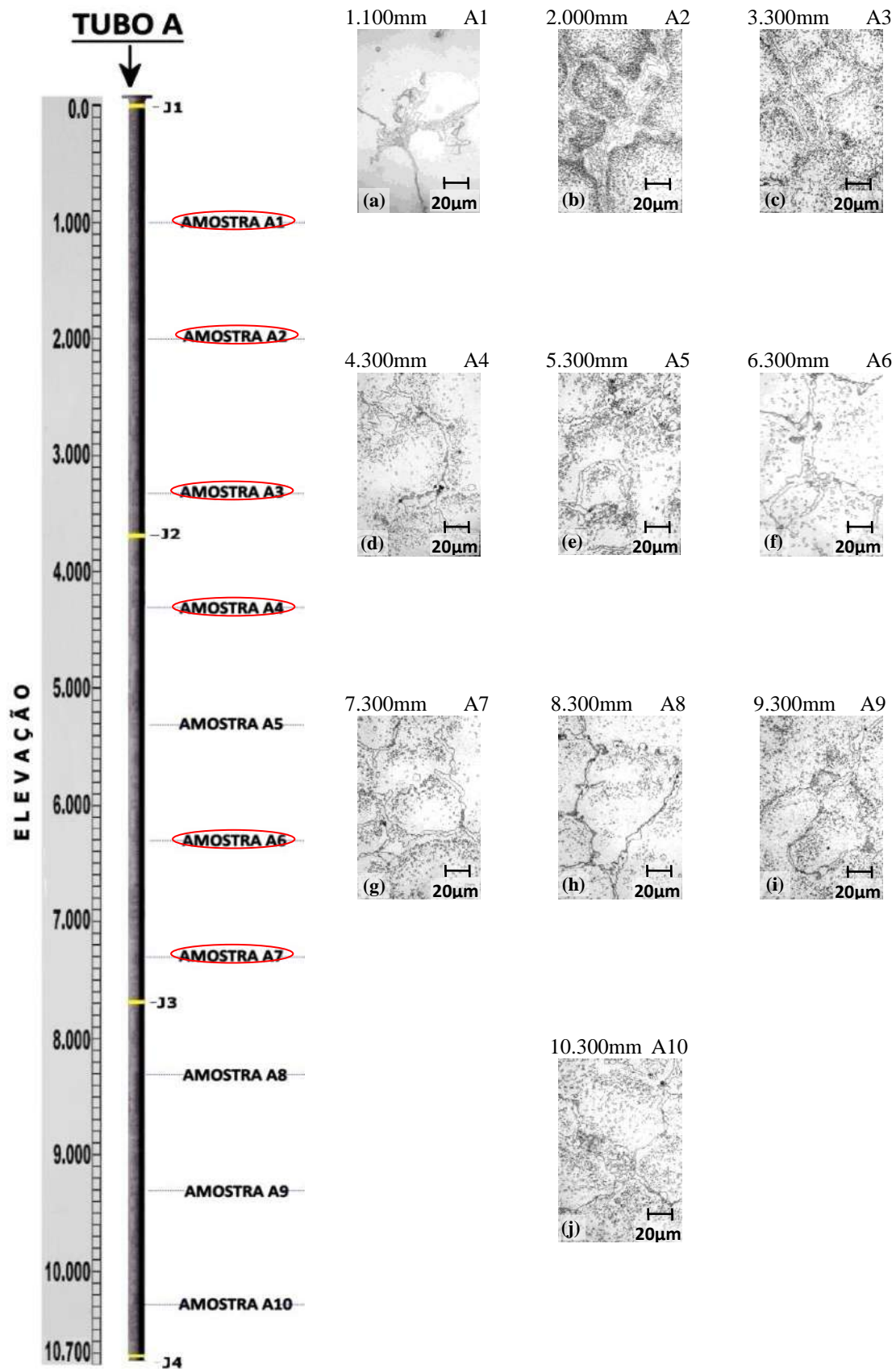


Figura 4.5 – Amostras da seção transversal retiradas do tubo A em diferentes cotas. A composição química desse tubo apresenta baixo teor de Nb (0,74% em peso) e micro adição de Ti. As amostras marcadas em vermelho estão apresentadas em maior aumento na figura seguinte. Ataque químico por imersão em Água Régia saturada com  $\text{CuCl}_2$ .

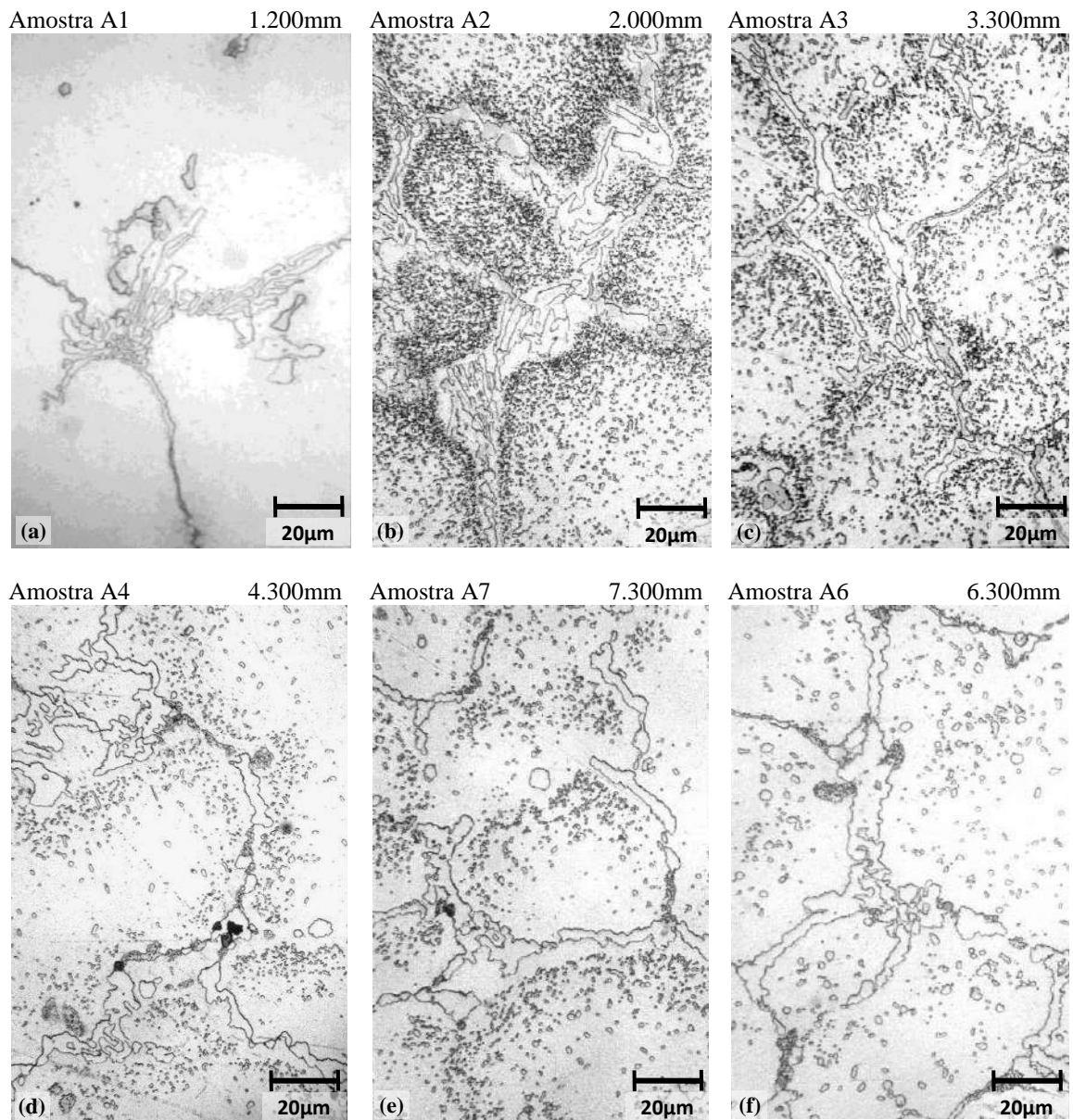


Figura 4.6 – Seleção das amostras, conforme Figura 4.5, que representam as diferentes microestruturas que poderiam ser associadas aos diferentes estados de envelhecimento do tubo A. As distâncias referidas são em relação a primeira junta soldada (J1) vizinha ao flange. Ataque químico foi por imersão em Água Régia saturada com  $\text{CuCl}_2$ .

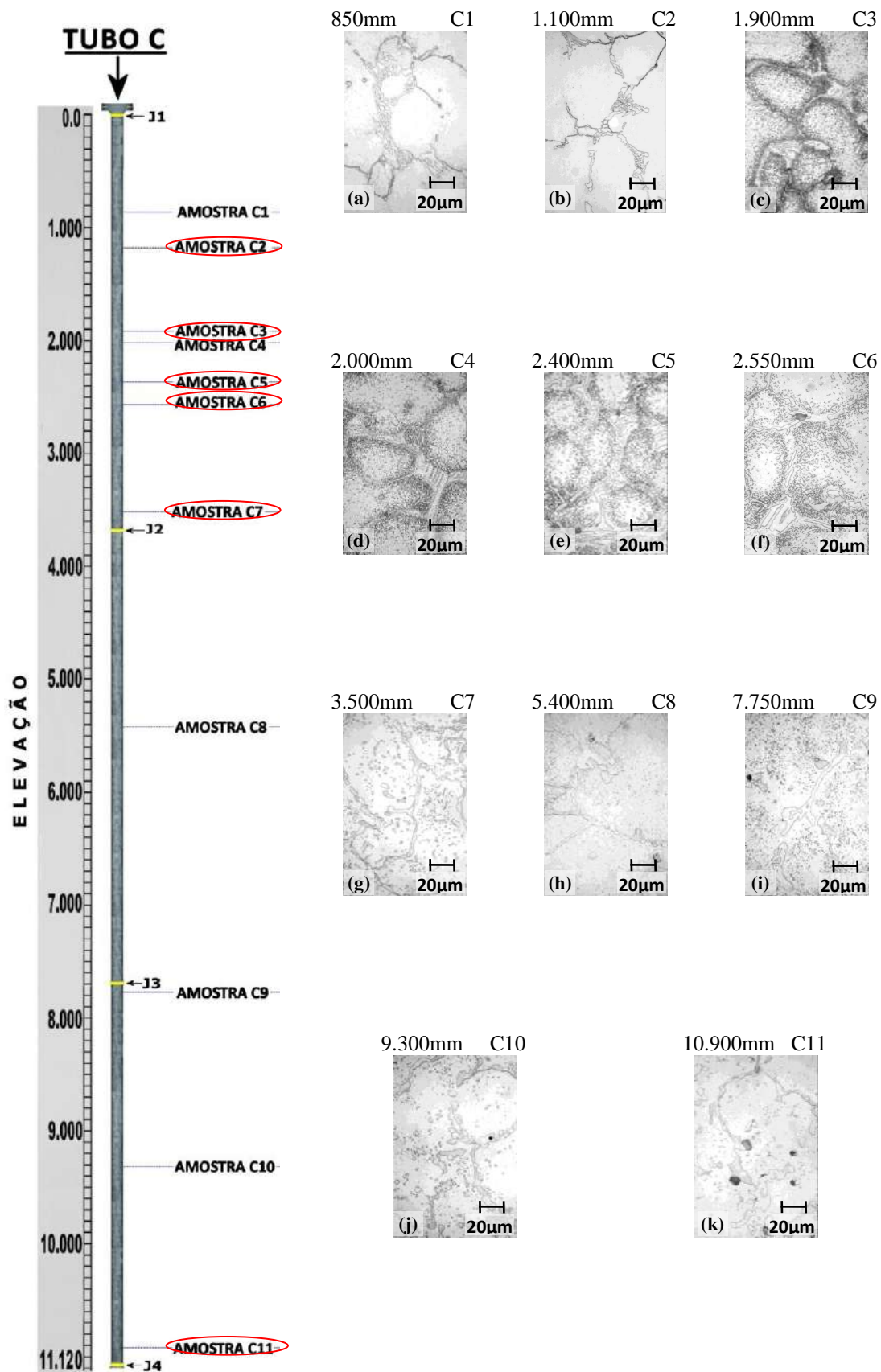


Figura 4.7 – Amostras da seção transversal retiradas do tubo Cem diferentes cotas. A composição química desse tubo apresenta alto teor de Nb (1,13% em peso) e micro adição de Ti. As amostras marcadas em vermelho estão apresentadas em maior aumento na figura seguinte. Ataque químico por imersão em Água Régia saturada com  $\text{CuCl}_2$

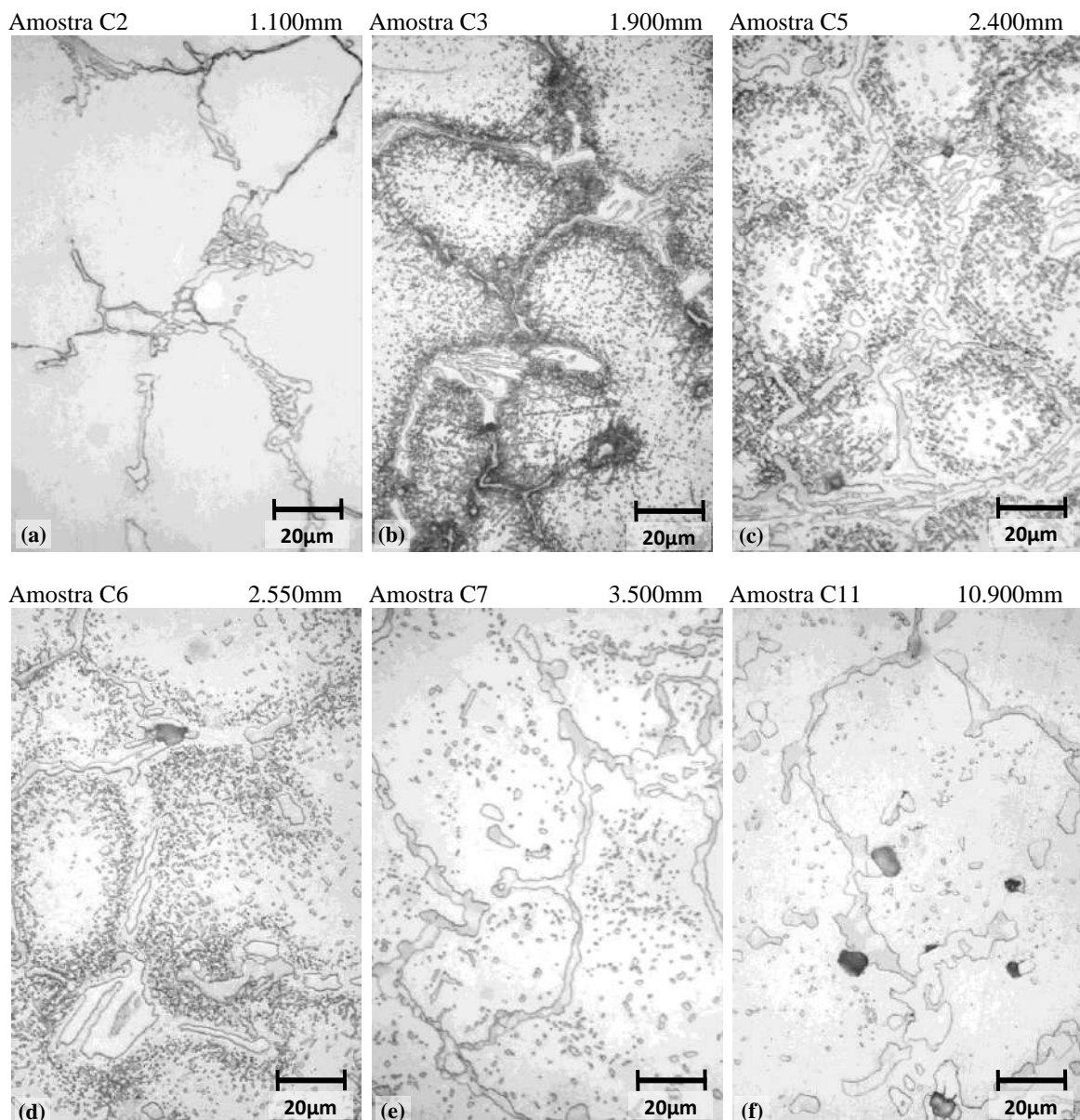


Figura 4.8 – Seleção das amostras, conforme apresentado na Figura 4.7, que representam as diferentes microestruturas que poderiam ser associadas aos diferentes estados de envelhecimento do tubo C. As distâncias referidas são em relação a primeira junta soldada (J1) vizinha ao flange. As amostras foram polidas mecanicamente e o ataque químico foi por imersão em Água Régia saturada com  $\text{CuCl}_2$ .

Os mesmos comentários das modificações ocorridas nos carbeto primários e secundários para os aços sem a micro adição de titânio valem para os aços com micro adição de titânio, quando também observados por microscopia ótica.

Os tubos C e D apresentam teores de carbono 20% superiores aos tubos A (0,45% de C em peso) e B (0,44% de C em peso) e isso não lhes atribui, quando observado por microscopia ótica, uma precipitação secundária mais intensa para os diferentes estados de envelhecimento.

### 4.3 - Aço HK

As mesmas amostras do tubo HK, utilizadas para construir o critério de estado de envelhecimento proposto por (FERREIRA; DA SILVEIRA; LE MAY, 1994), foram recuperadas e re-analisadas no presente trabalho, Figura 4.9, exceto a amostra característica do estado de envelhecimento VI, que não foi localizada.

A comparação da Figura 4.9 com a Figura 2.24 da literatura, mostra uma pequena diferença nos carbeto interdendríticos, que no caso da re-análise, estão um pouco mais espessos, fruto ou da sistemática de preparação ou da região escolhida para a observação.

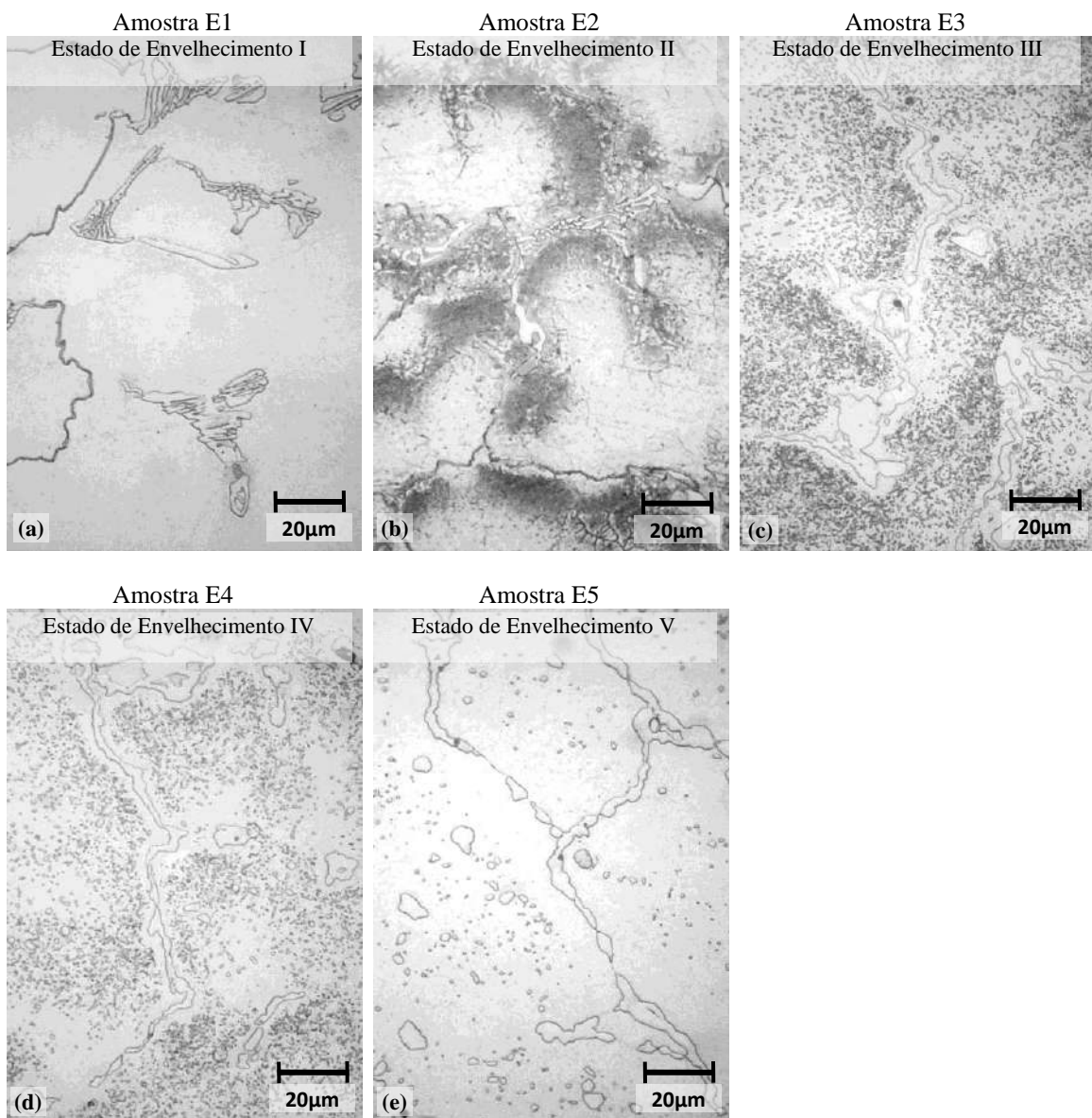


Figura 4.9 – Amostras recuperadas do trabalho original de (FERREIRA; DA SILVEIRA; LE MAY, 1994) que representam as diferentes microestruturas associadas aos estados de envelhecimento do tubo E, exceto o estado de envelhecimento VI. Ataque químico por imersão em Água Régia saturada com  $\text{CuCl}_2$ .

#### 4.4 - Classificação do estado de envelhecimento para os aços HP

Comparando as diferentes micrografias com o critério de classificação do estado de envelhecimento apresentado na Figura 2.24 proposto por (FERREIRA; DA SILVEIRA; LE MAY, 1994), e na re-análise das amostras HK na Figura 4.9, não se nota uma marcante diferença entre o envelhecimento dos aços HP-Nb e HP-NbTi em relação ao aço HK. Pode-se destacar os carbeto eutéticos interdendríticos que, no caso dos aços HP, se mostram mais estáveis até as temperaturas correspondentes aos estados de envelhecimento intermediários. Além disso, esses carbeto primários se apresentam mais espessos.

Com respeito ao teor de nióbio para os tubos sem micro adição de titânio ocorre o refinamento dos precipitados primários no tubo D em relação ao tubo B, somente no envelhecimento correspondente ao estado IV, Figura 4.10. Nos outros estados de envelhecimento, não é perceptível tal refinamento. O mesmo ocorre se for feita a comparação entre aços com e sem micro adição de titânio, onde é notado esse refinamento somente no estado de envelhecimento IV.

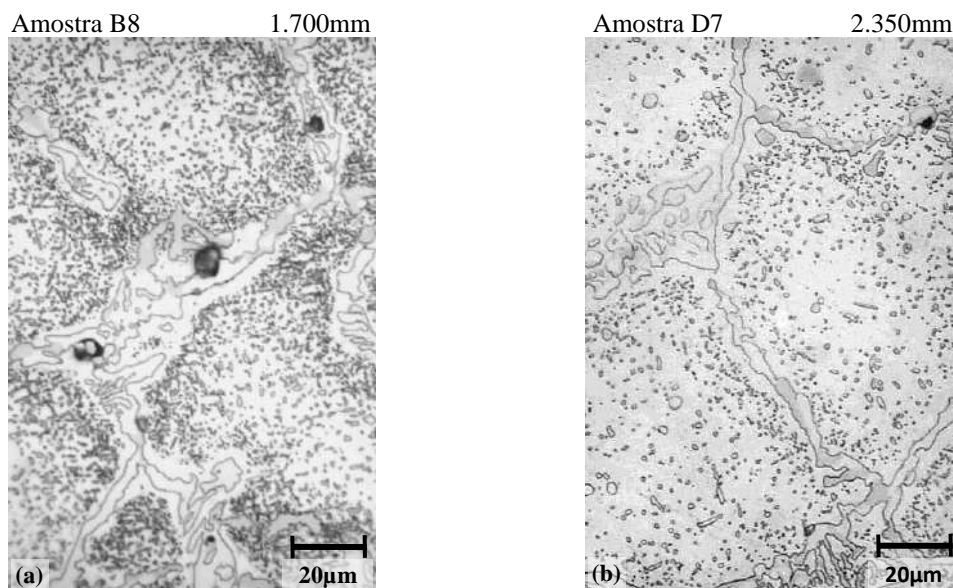


Figura 4.10 – Mesmo nível de envelhecimento para as amostras dos tubos B e D. A composição química do tubo B apresenta baixo teor de Nb (0,92% em peso) e ausência de Ti. A composição do tubo D apresenta alto Nb (1,13% em peso) e ausência de Ti. O tubo D apresenta menor nível de precipitação. Ataque químico por imersão em Água Régia saturada com  $\text{CuCl}_2$

Sendo assim, é apresentado nas Figuras 4.11 e 4.12o critério proposto para classificação do estado de envelhecimento dos aços HP modificados ao nióbio e dos aços HP modificados ao nióbio com micro adição de titânio, observados por microscopia ótica.



Esse critério apresenta as possibilidades de ocorrer ou não:

- (i) morfologia de “escrita chinesa” no estado de envelhecimento I;
- (ii) precipitação secundária acicular para os estados de envelhecimento II e III;
- (iii) refinamento dos precipitados secundários no estado de envelhecimento IV.

Nas Figuras 4.11 e 4.12 podemos observar, como no HK, 6 níveis de evolução microestrutural devido às distintas morfologias características e as diferentes faixas de temperaturas de envelhecimento. O estado de envelhecimento I apresenta apenas carbeto primários, interdendríticos, em uma matriz limpa, e seguindo a mesma lógica do aço HK, para temperatura de parede estimada abaixo de 600°C e considera a existência de morfologia de escrita chinesa para os aços sem Ti. À medida que o envelhecimento se processa em maiores temperaturas por longo tempo, estados de envelhecimento II e III, para as temperaturas estimadas entre 600 e 700°C e entre 700 e 800°C, respectivamente, ocorre intensa precipitação de carbeto secundários na matriz considerando a formação de precipitados aciculares para os aços com baixa razão Cr/Nb, Figuras 4.11c a f. Em altas temperaturas, onde se desenvolvem os estados de envelhecimento IV e V, para temperaturas estimadas entre 800 e 900°C e entre 900 e 1000°C, respectivamente, ocorre o coalescimento dos precipitados secundários e espessamento dos precipitados primários considerando o refinamento dos precipitados secundários para os aços com maior teor de Nb, Figuras 4.12a a c. Além disso, no estado de envelhecimento IV se desenvolve uma região livre de precipitado entre os carbeto primários interdendríticos e os carbeto secundários. Para as temperaturas de envelhecimento superiores, estado de envelhecimento VI, onde a temperatura estimada está acima de 1000°C, ocorre o coalescimento mais intenso dos precipitados secundários, resultando em uma matriz limpa, Figura 4.12d. Além de toda a precipitação secundária descrita, também ocorrem alterações nas morfologias dos precipitados primários interdendríticos à medida que o envelhecimento se processa nas diferentes temperaturas. No trabalho de (DE ALMEIDA; RIBEIRO; LE MAY, 2003), atribui-se ao Ti uma precipitação mais fina e mais distribuída. Entretanto, o referido trabalho considera o envelhecimento por 1000h à 900°C. Embora difícil de classificar as micrografias, estas não aparentam apresentar o mesmo estado de envelhecimento.

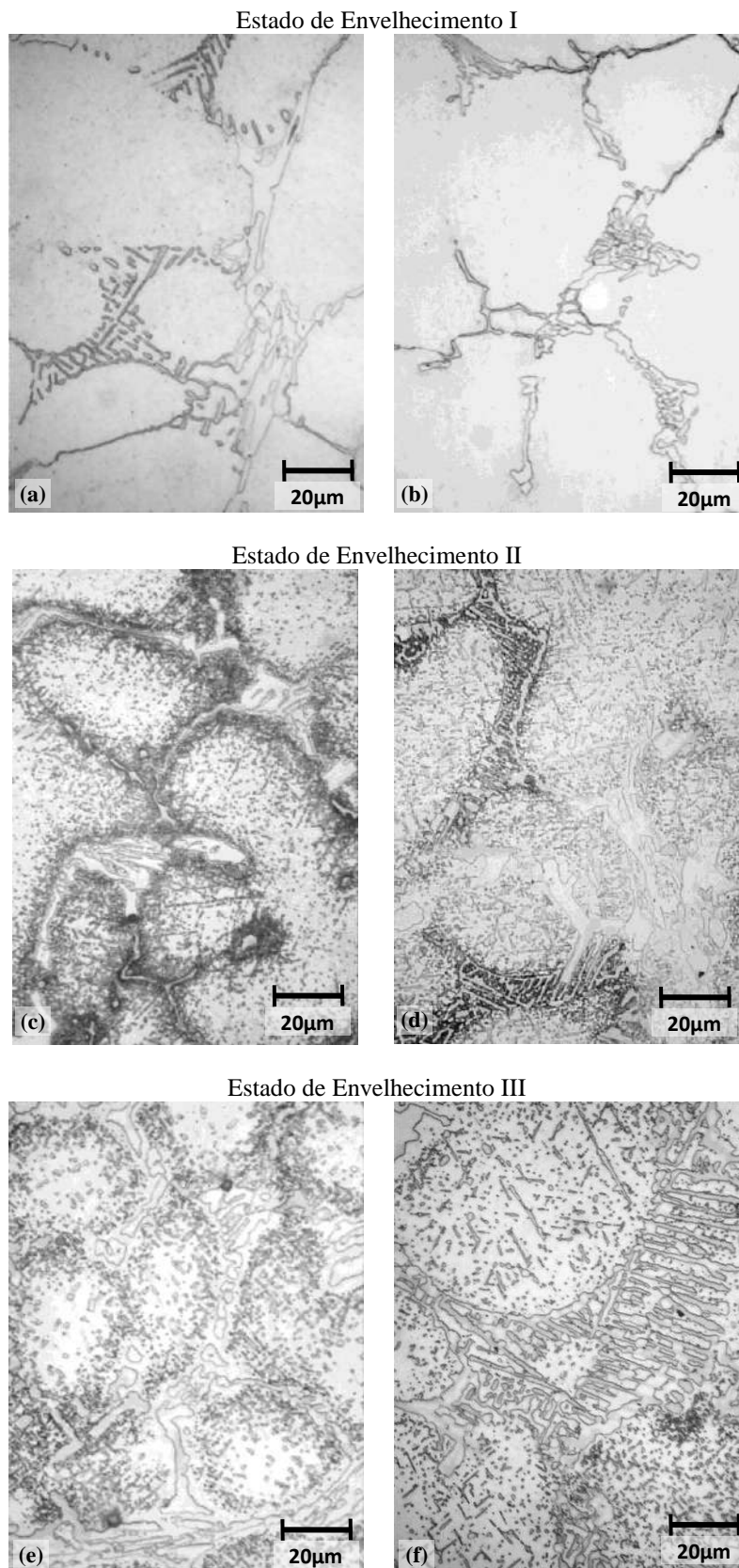
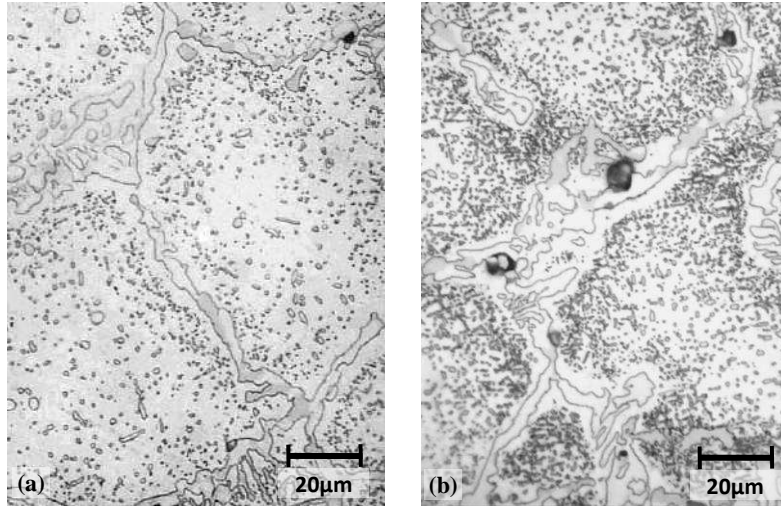
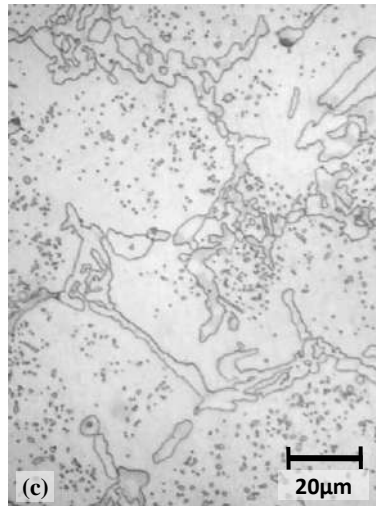


Figura 4.11 – Critério de classificação dos estados de envelhecimento I, II e III para os aços HP-Nb e HP-NbTi. (a) e (b) ocorrência ou não de morfologia “escrita chinesa” no estado I; (c) a (f) ocorrência ou não de precipitação acicular nos estados II e III.

Estado de Envelhecimento IV



Estado de Envelhecimento V



Estado de Envelhecimento VI

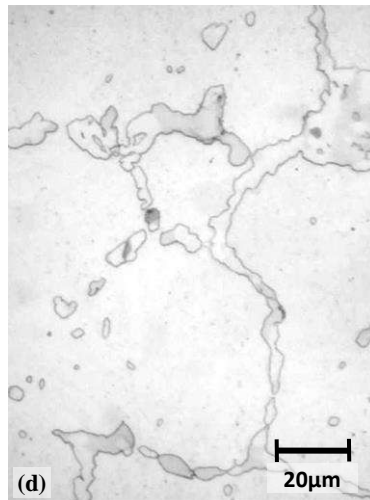


Figura 4.12 – Critério de classificação dos estados de envelhecimento IV, V e VI para os aços HP-Nb e HP-NbTi. (a) e (b) precipitação com diferentes refinamentos no estado IV; (c) característica dos estado V; (d) característica do estado VI.

#### **4.5 - Curvas características com base no critério adotado**

Através do critério de estado de envelhecimento proposto para aço HP-Nb e HP-NbTi, nas Figuras 4.11 e 4.12, as amostras foram classificadas de acordo com o estado de envelhecimento. Essa classificação permitiu construir as suas respectivas curvas características de estado de envelhecimento que estão apresentadas nas Figuras 4.13 a 4.16.

Partindo do estado de envelhecimento I, nota-se que o tubo já apresenta diferentes níveis de envelhecimento logo nos primeiros metros a partir do topo e isso se deve a região do tubo que passa através do teto do forno. O trecho do tubo que se mantém no estado de envelhecimento I esteve originalmente localizado fora da câmara de radiação, ou seja, acima do teto do forno.

Os perfis iniciais de envelhecimento não são os mesmos para os quatro tubos. Conforme informado pela PETROBRAS, os tubos A e C são os mais semelhantes entre si e que apresentam um trecho maior de tubo disposto acima do teto do forno, por volta de 1 metro. Isso é corroborado pela maior comprimento do tubo que permanece no estado de envelhecimento I, o que não ocorre no tubo B, por exemplo.

Analisando o perfil de temperatura dos quatro tubos, nota-se que em um curto trecho, o estado de envelhecimento evolui de I para IV e a maior parte do tubo permanece nos estados de envelhecimento IV, V e, dependendo das condições operacionais do forno, VI.

Geralmente a maior temperatura é alcançada na metade do comprimento do tubo, mas pode variar dependendo das condições de operação do forno. Tais variações podem indicar desvios como, por exemplo, no tubo B, onde a maior temperatura é alcançada na sua parte inferior e isso se deve ao projetode túneis de condução dos gases de combustão do forno em questão.

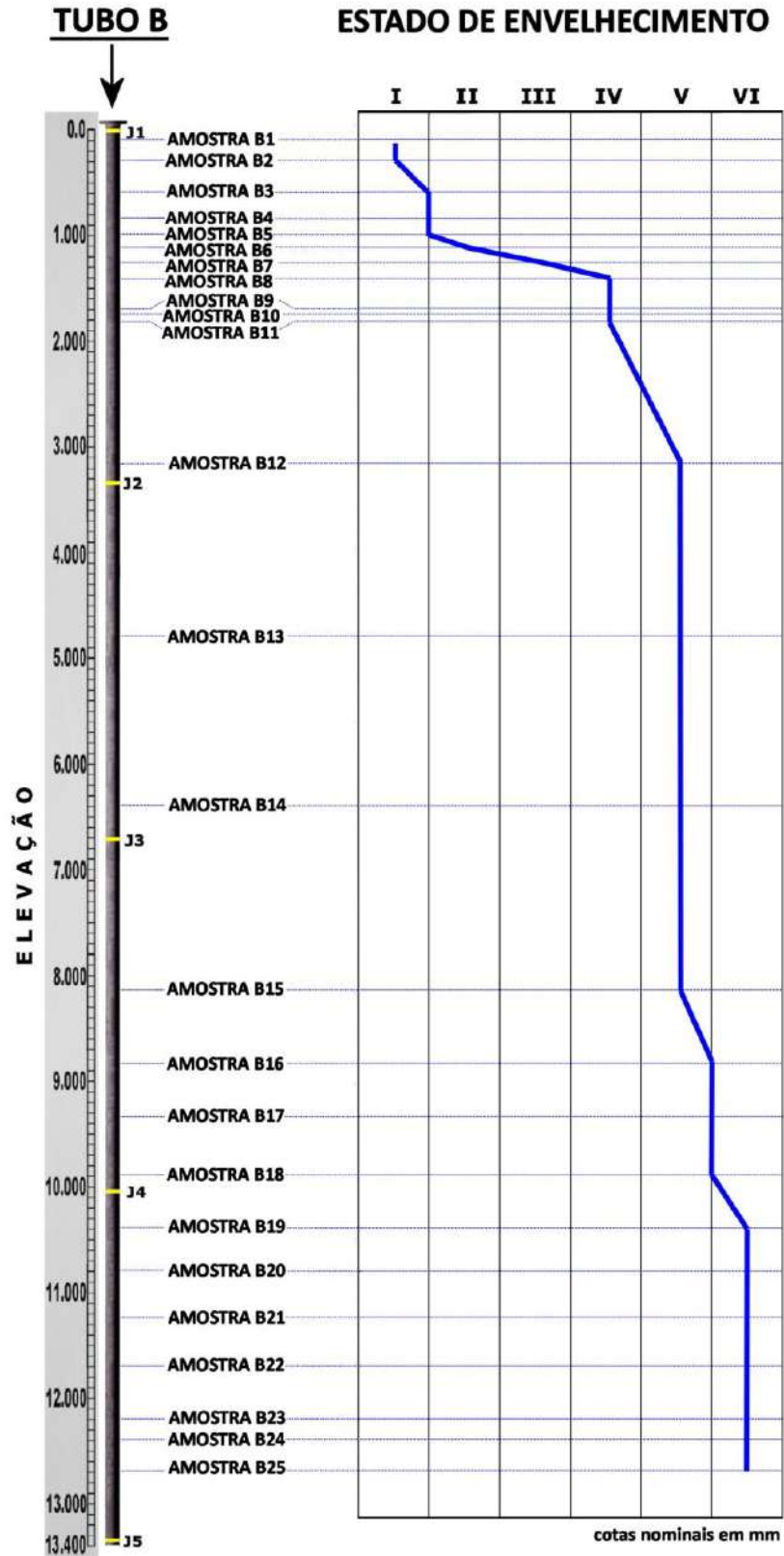


Figura 4.13 – Curva característica do estado de envelhecimento do tubo B. A composição química desse tubo apresenta baixo teor de Nb (0,92% em peso) e ausência de Ti.

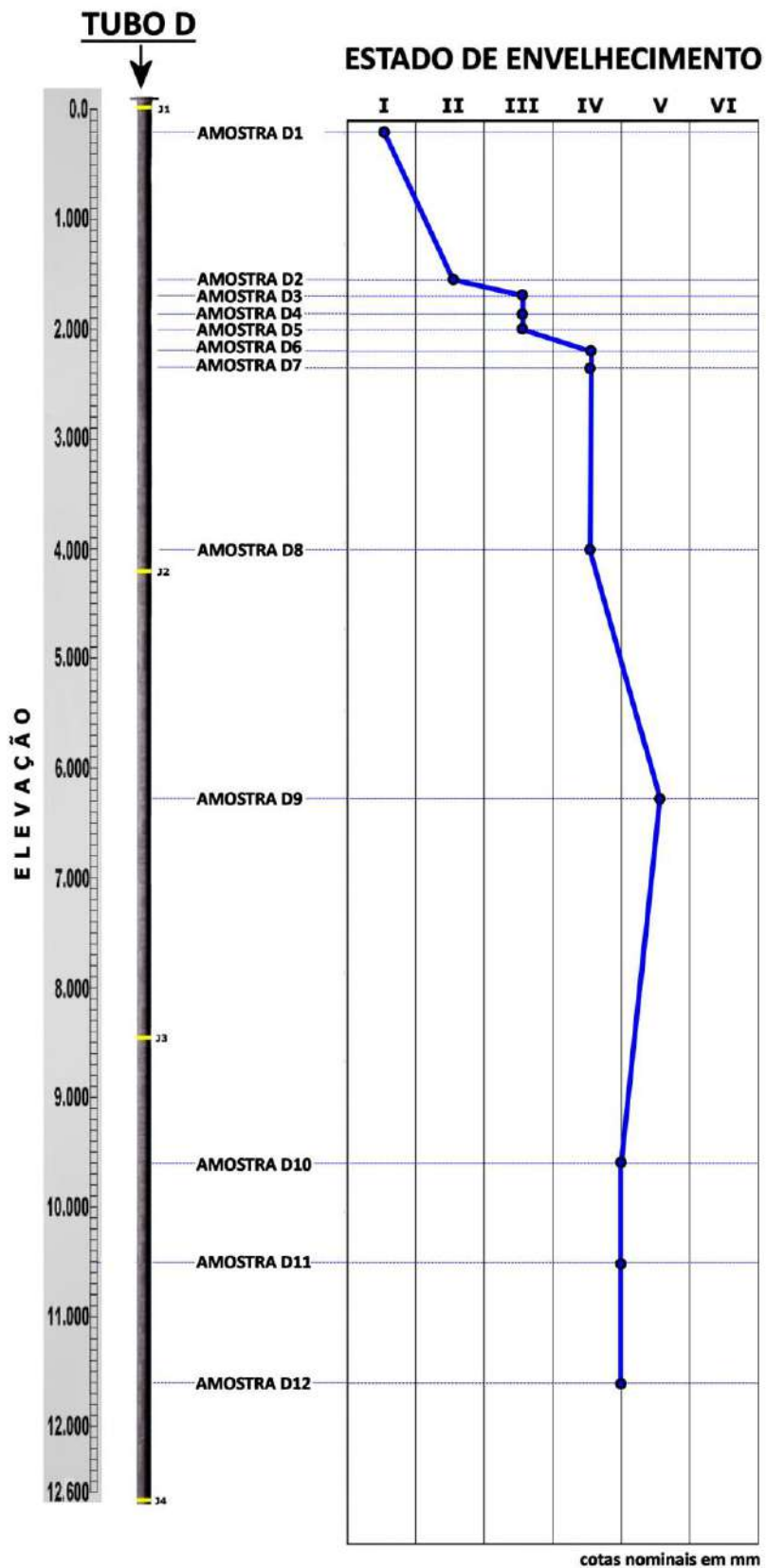


Figura 4.14 – Curva característica do estado de envelhecimento do tubo D. A composição química desse tubo apresenta alto teor de Nb (1,13% em peso) e ausência de Ti.

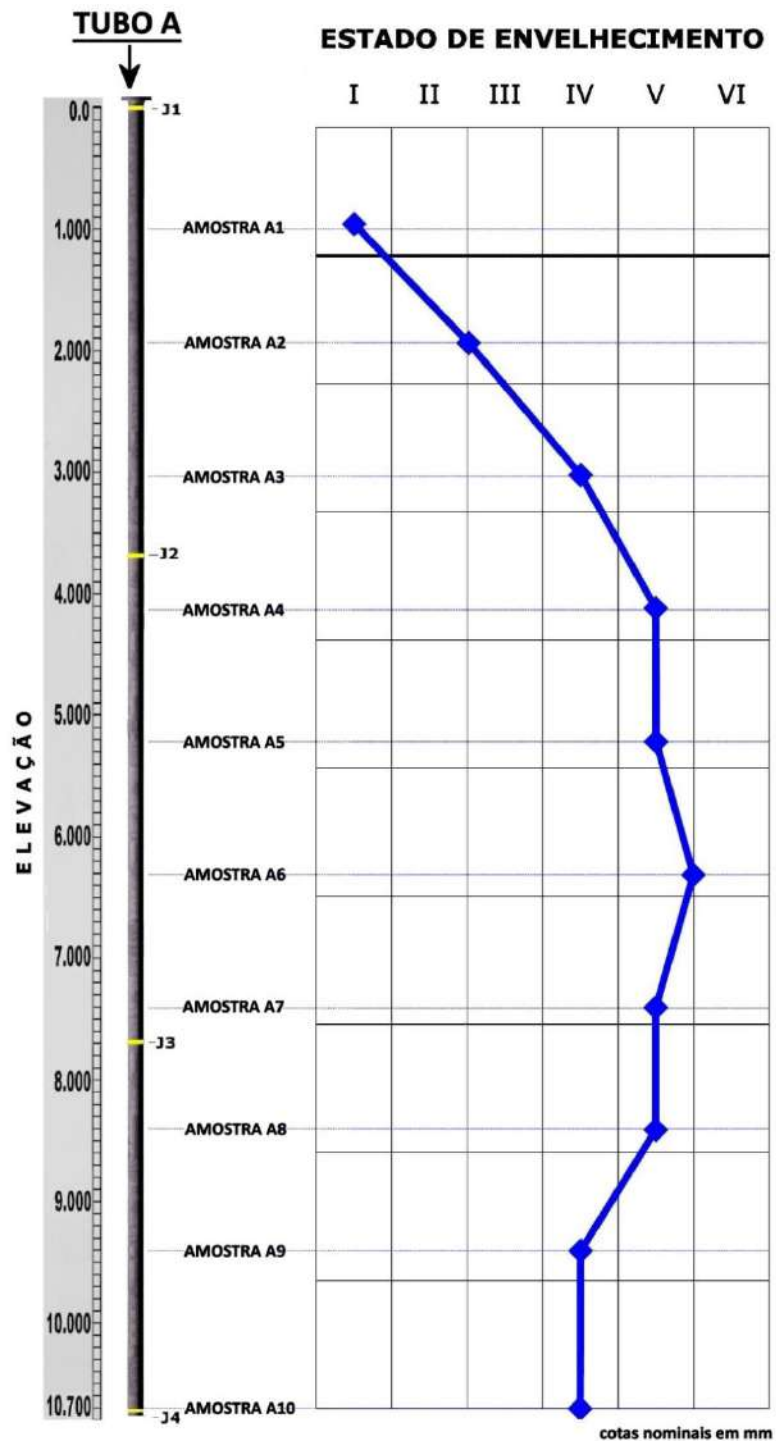


Figura 4.15 – Curva característica do estado de envelhecimento do tubo A. A composição química desse tubo apresenta baixo teor de Nb (0,74% em peso) e micro adição de Ti.

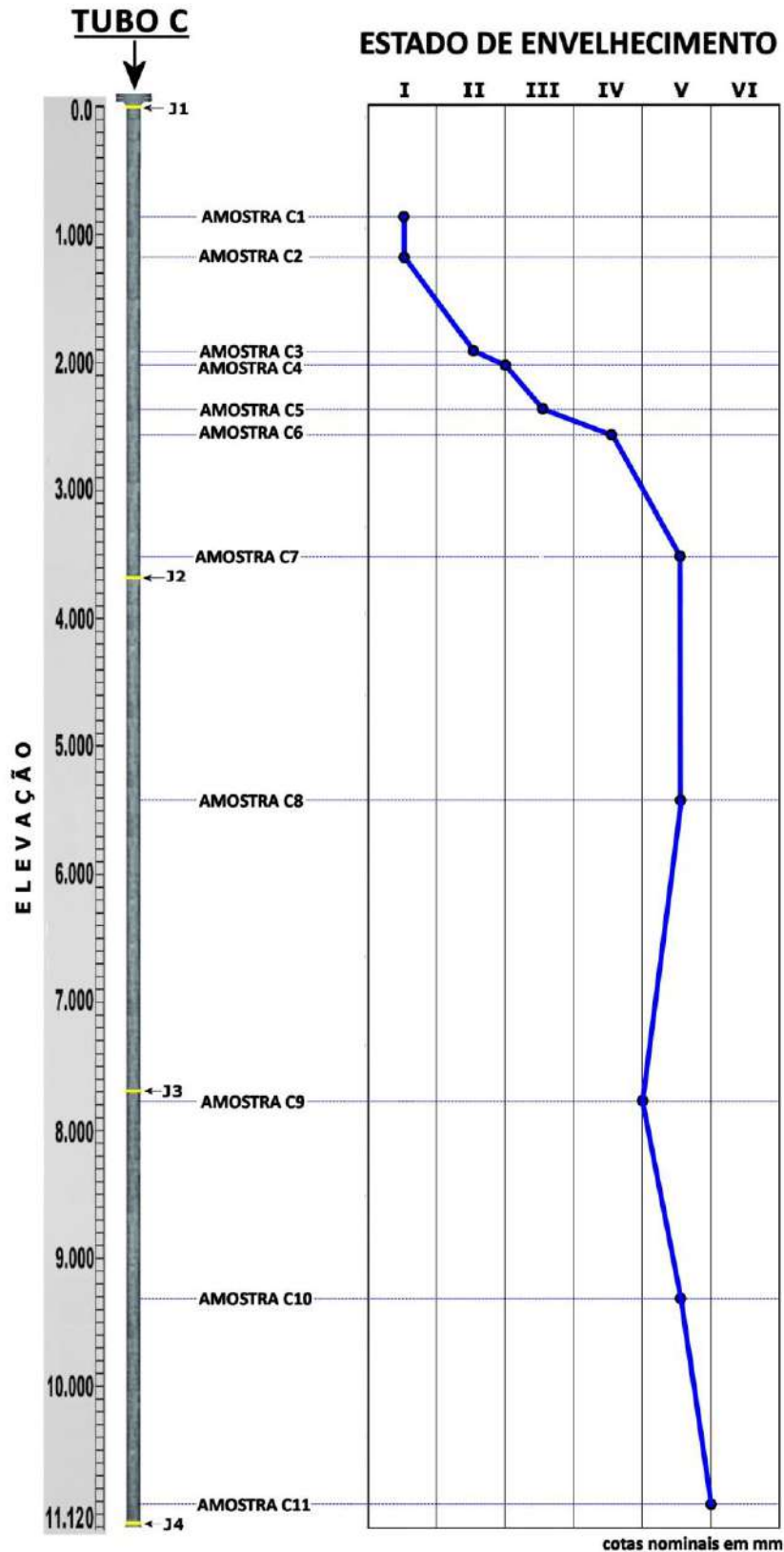


Figura 4.16 – Curva característica do estado de envelhecimento do tubo C. A composição química desse tubo apresenta alto teor de Nb (1,13% em peso) e micro adição de Ti.



#### 4.6 - Transformações de fases no envelhecimento

Em função da exposição do material nas temperaturas de operação por milhares de horas, ocorre transformação de fases na rede interdendrítica, como reportado na literatura. Estas transformações podem ser observadas no microscópio eletrônico de varredura (MEV) com a imagem formada por elétrons retroespalhados (MCLEOD et al., 2015).

Amostras dos diferentes estados de envelhecimento para os tubos B e C foram analisadas por MEV em modo retroespalhado e as fases presentes foram identificadas por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), conforme as Figuras 4.17 a 4.32.

Como não são observadas alterações microestruturais abaixo de 600°C, os estados de envelhecimento I podem ser utilizados como ponto de partida das fases originalmente presentes antes do envelhecimento. Nesse caso, quando as micrografias são observadas por MEV no modo retroespalhado, se observa a matriz, o carbeto de cromo (fase cinza escuro) e o carbeto de nióbio (fase branca), Figuras 4.17, 4.23a e 4.24 para o tubo B e Figuras 4.25, 4.31a e 4.32 para o tubo C. Para os demais estados de envelhecimento, surgem outras fases que estão indicadas nas respectivas micrografias.

Além das fases indicadas nas figuras anteriores, nas amostras C2 (estado I) e C3 (estado II), foi identificada uma fase rica em Ti e em Nb conforme apresentado nas Figuras 4.31b, 4.32e e 4.34. Análise EDS por mapeamento da amostra C3, Figura 4.35, corrobora tal afirmação, pois se observa que na distribuição do Ti, o mesmo se concentra nessa fase. Além disso, se observa também que não se detectou Ti no EDS por mapeamento nos carbeto de nióbio em amostra no envelhecimento II.

No estado de envelhecimento II, para os tubos B e C, uma pequena parcela do carbeto de nióbio já se apresenta transformado em siliceto de nióbio e níquel, identificado por fase-G (fase cinza claro), conforme são observadas nas micrografias das Figuras 4.23b e 4.31b e nos espectros das Figuras 4.24d e 4.32d. Essa pequena transformação também pode ser observada através de EDS por mapeamento da Figura 4.35. Nesse caso, a presença de fase-G está relacionada à maior concentração de Si e Ni em torno do carbeto de nióbio.

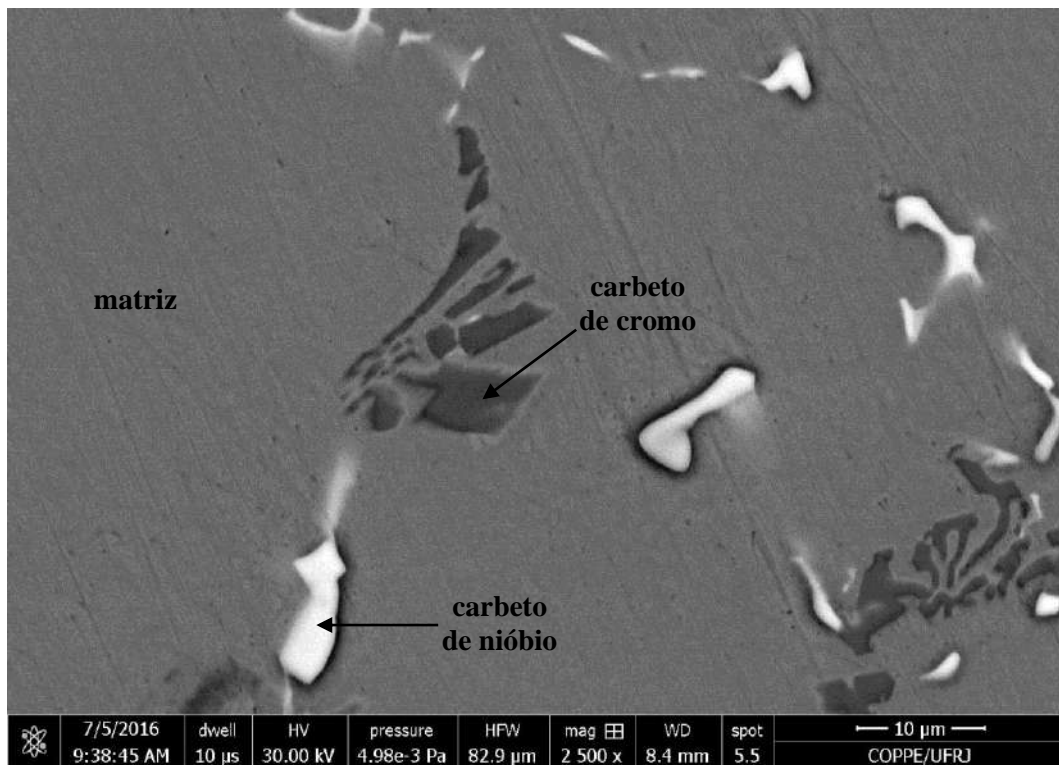


Figura 4.17 – Observação em MEV da amostra B1, baixo Nb e sem micro adição de Ti. Amostra no estado de envelhecimento I. Observação por elétrons retroespalhados sem ataque químico.

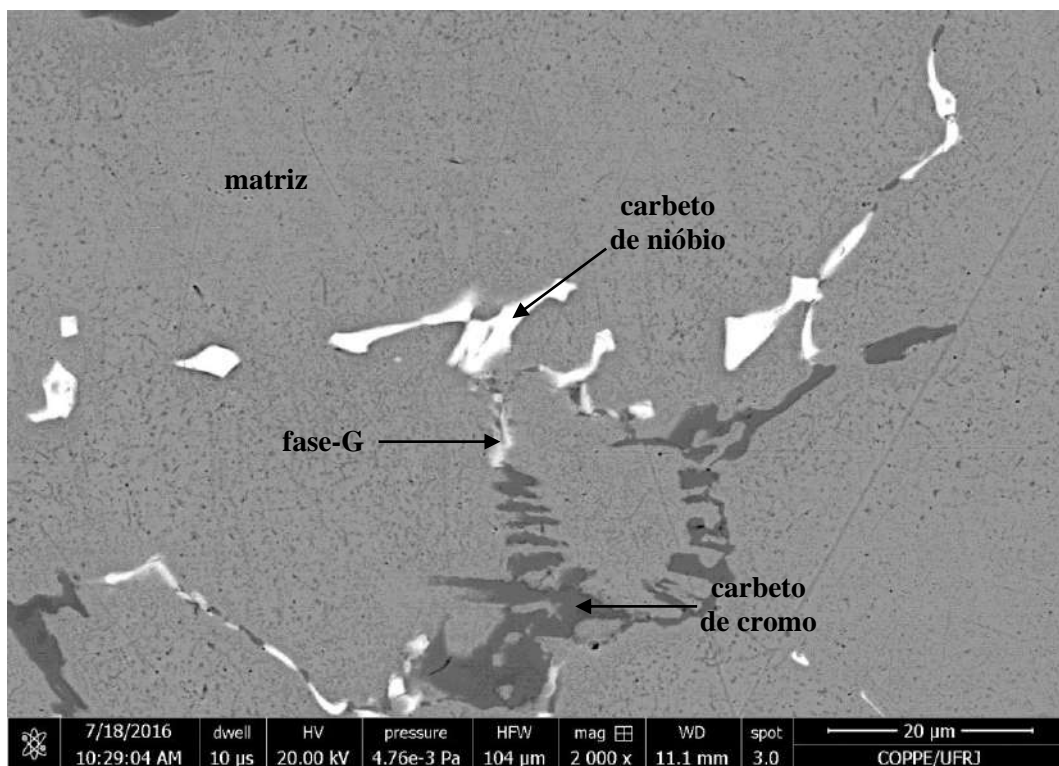


Figura 4.18 – Observação em MEV da amostra B6, baixo Nb e sem micro adição de Ti. Amostra no estado de envelhecimento II. Observação por elétrons retroespalhados sem ataque químico.

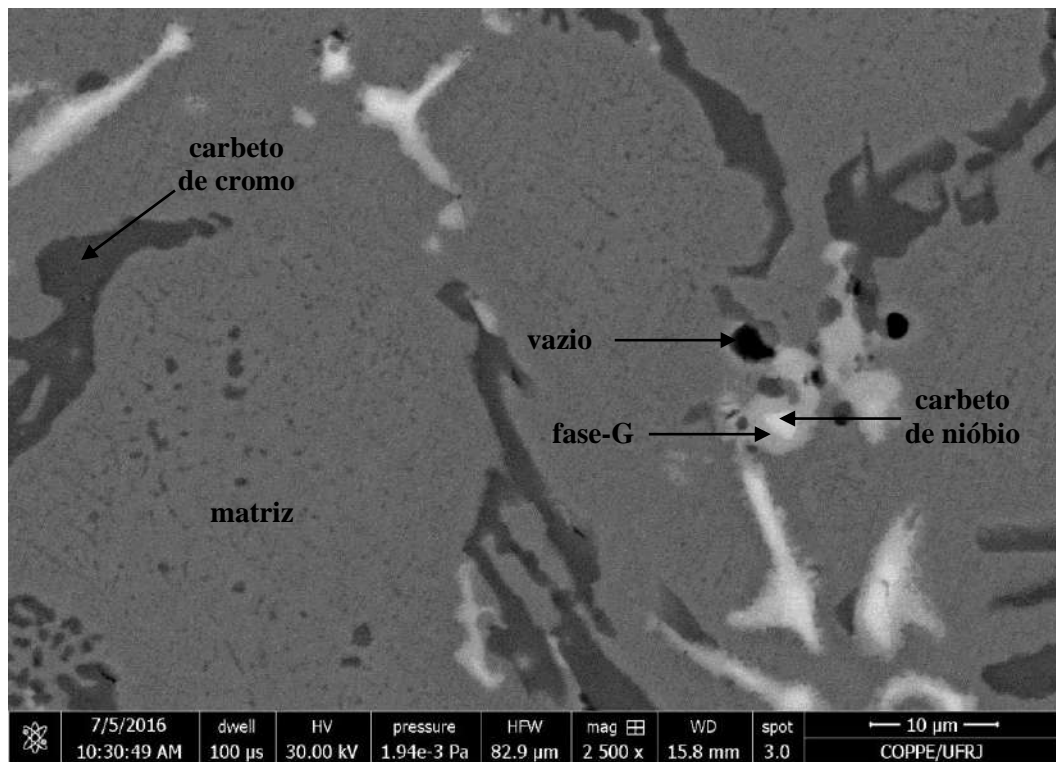


Figura 4.19 – Observação em MEV da amostra B7, baixo Nb e sem micro adição de Ti. Amostra no estado de envelhecimento III. Observação por elétrons retroespalhados sem ataque químico.

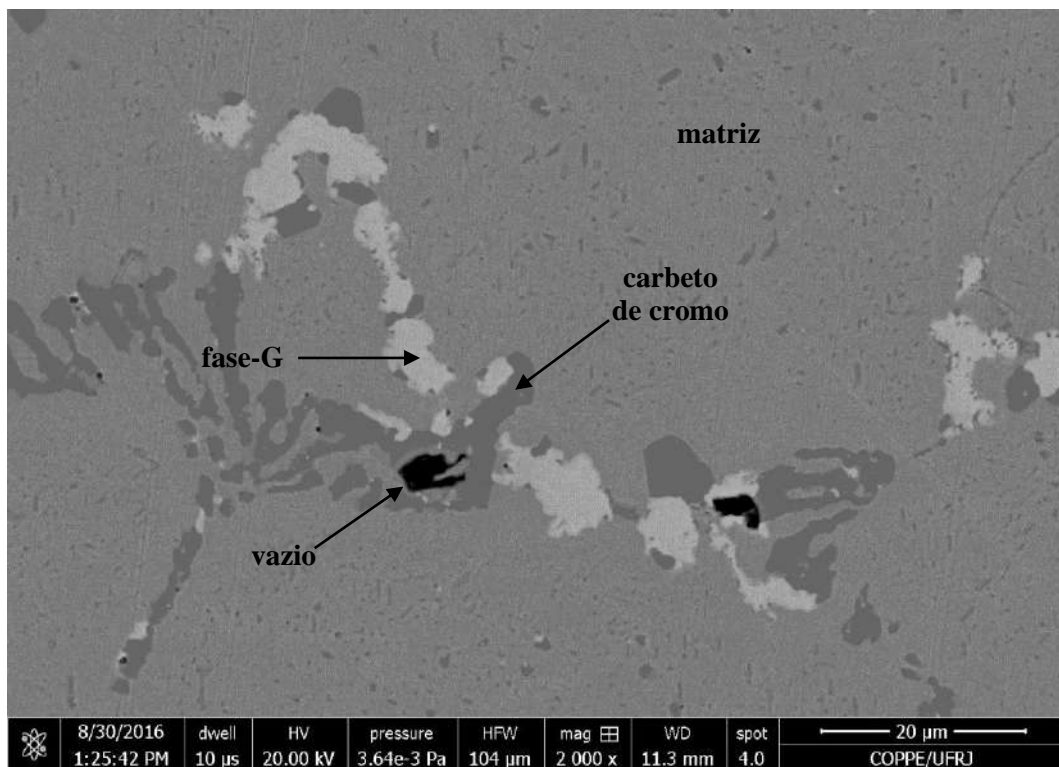


Figura 4.20 – Observação em MEV da amostra B9, baixo Nb e sem micro adição de Ti. Amostra no estado de envelhecimento IV. Observação por elétrons retroespalhados sem ataque químico.

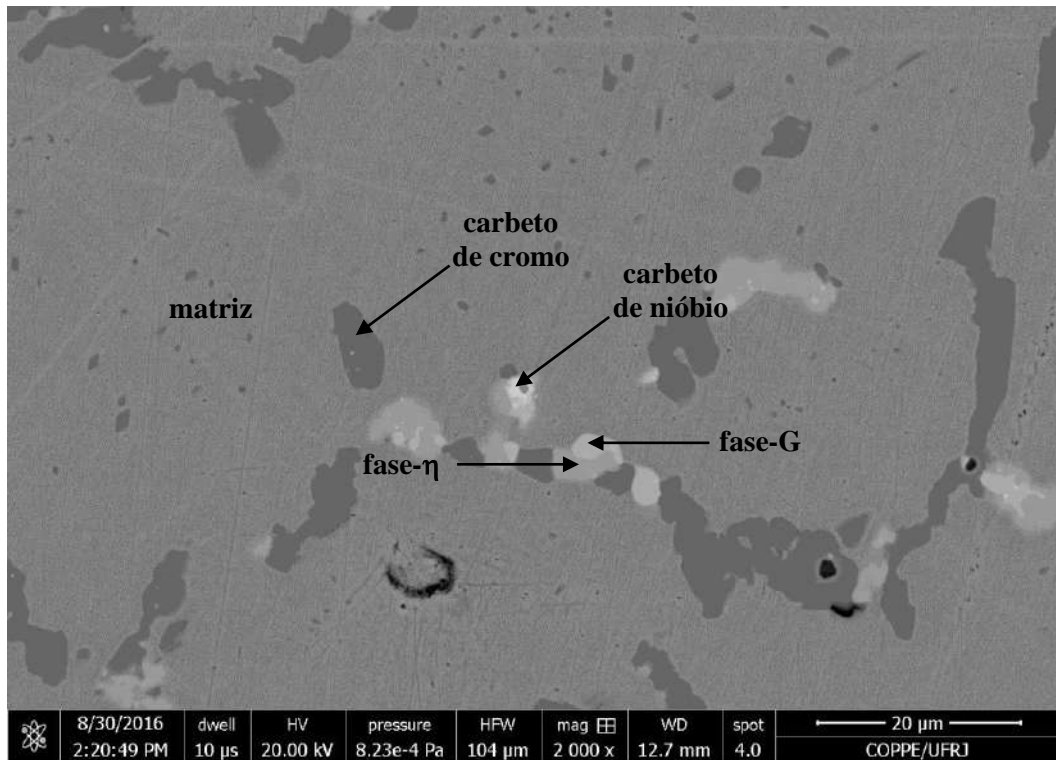


Figura 4.21 – Observação em MEV da amostra B13, baixo Nb e sem micro adição de Ti. Amostra no estado de envelhecimento V. Observação por elétrons retroespalhados sem ataque químico.

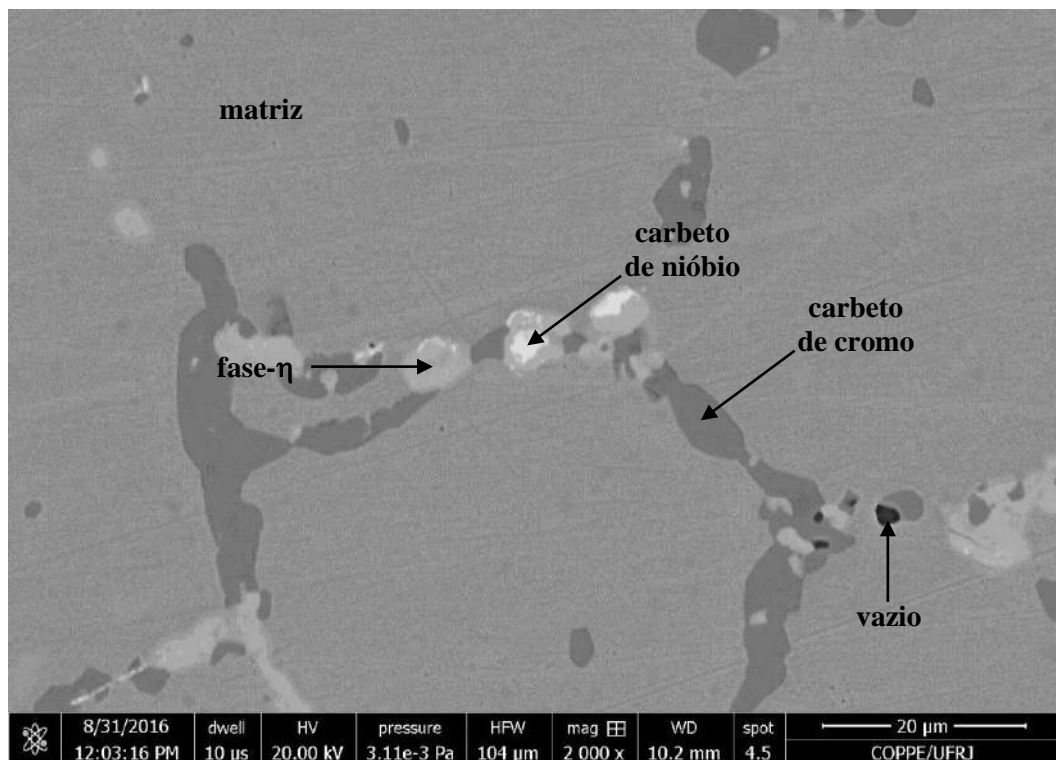


Figura 4.22 – Observação em MEV da amostra B22, baixo Nb e sem micro adição de Ti. Amostra no estado de envelhecimento I. Observação por elétrons retroespalhados sem ataque químico.

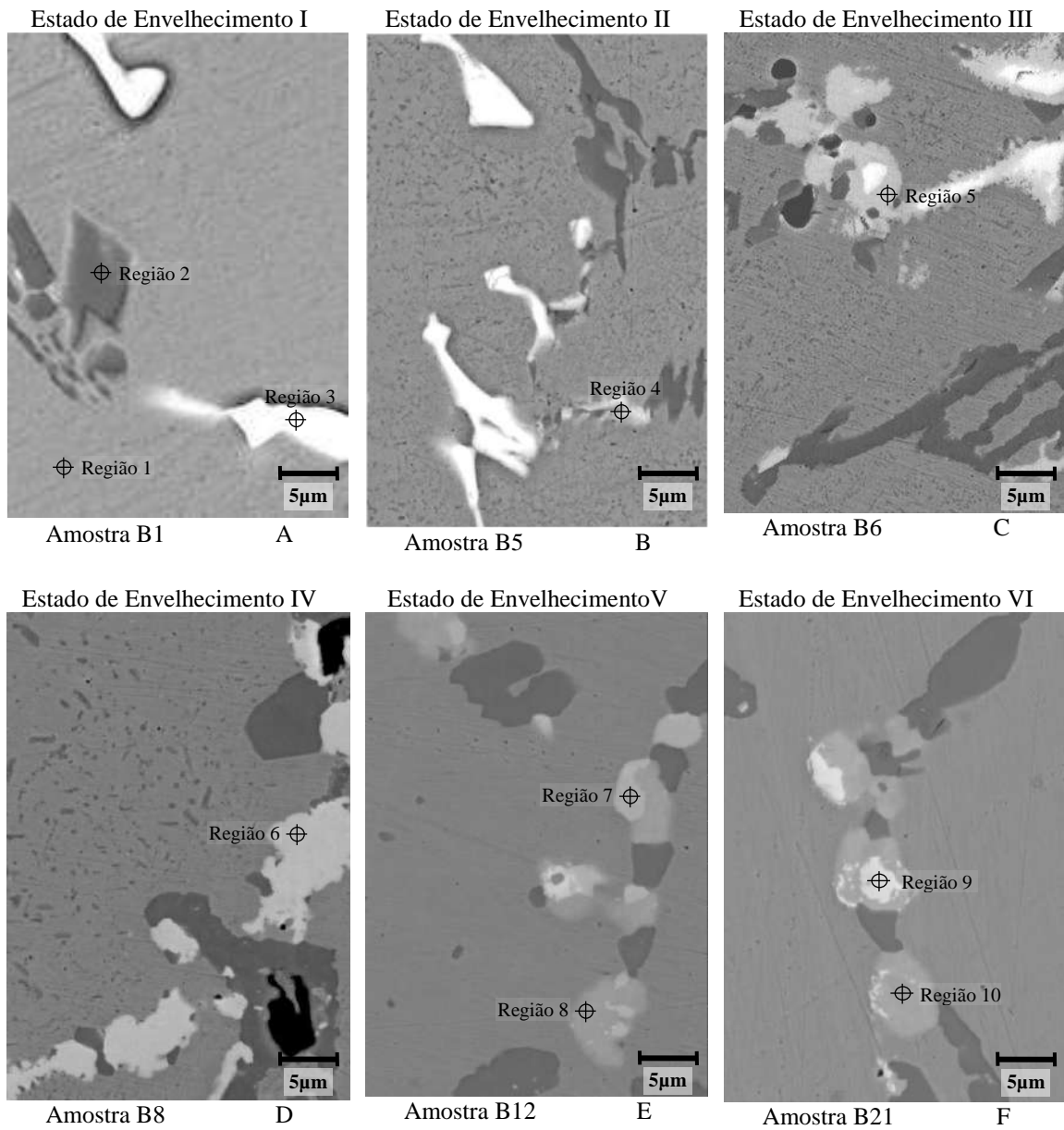


Figura 4.23 – Observação em MEV nas amostras dos diferentes estados de envelhecimento do tubo B, baixo Nb e sem micro adição de Ti. Observação por elétrons retroespalhados sem ataque químico. Estão indicadas as posições onde foram obtidos os espectros EDS apresentados na Figura 4.24.

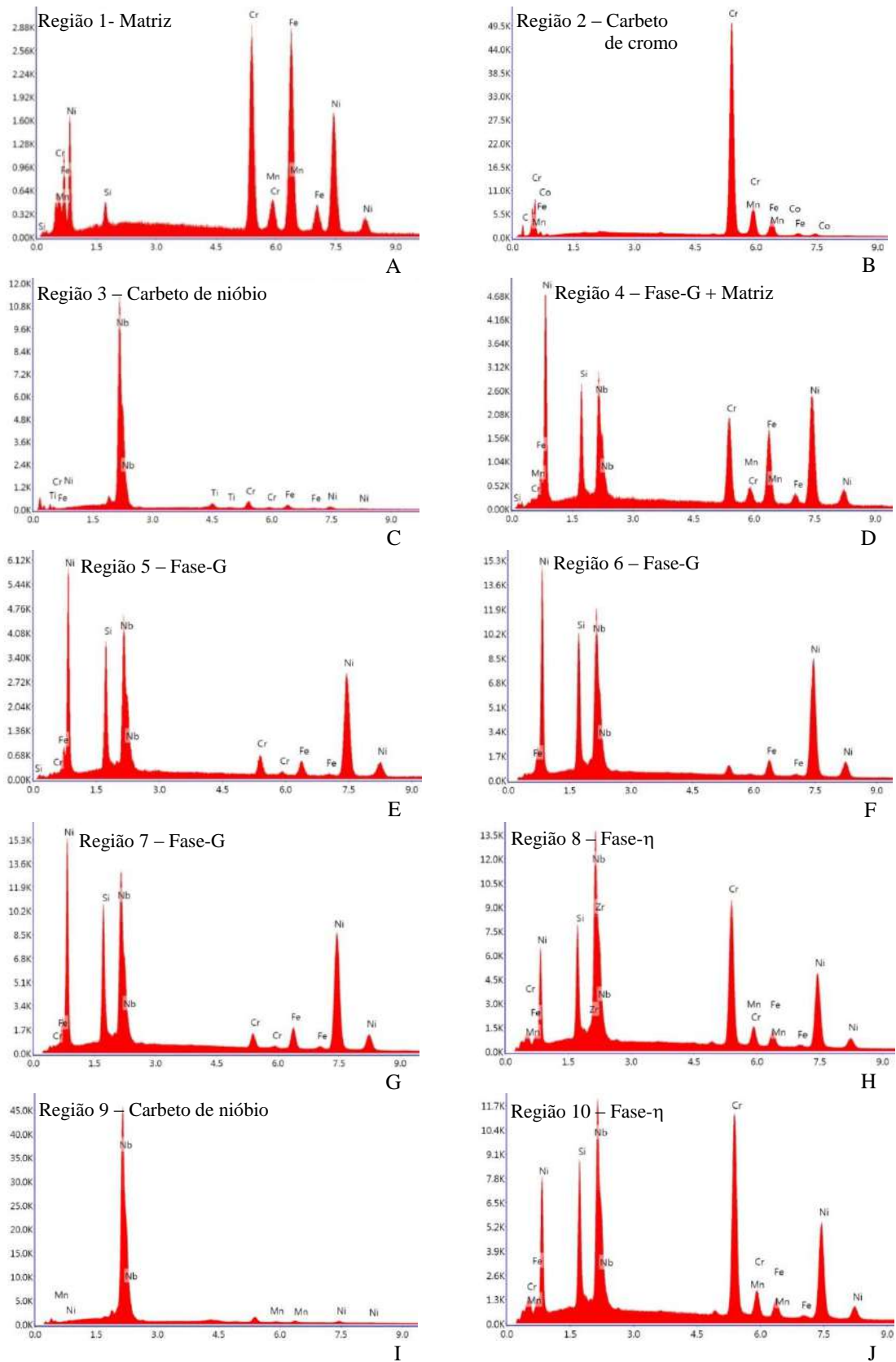


Figura 4.24 – Espectros EDS das regiões 1 a 10, das amostras do tubo B, indicadas na Figura 4.23.

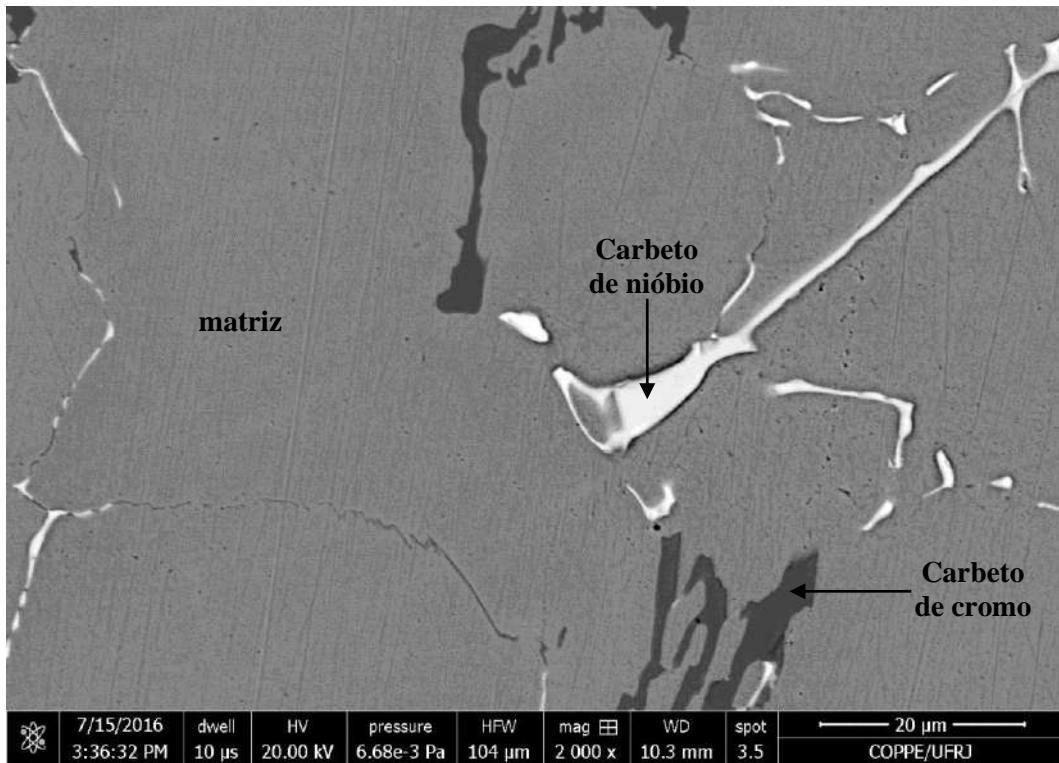


Figura 4.25 – Observação em MEV da amostra C2, altoNb e com micro adição de Ti. Amostra no estado de envelhecimento I. Observação por elétrons retroespalhados sem ataque químico.

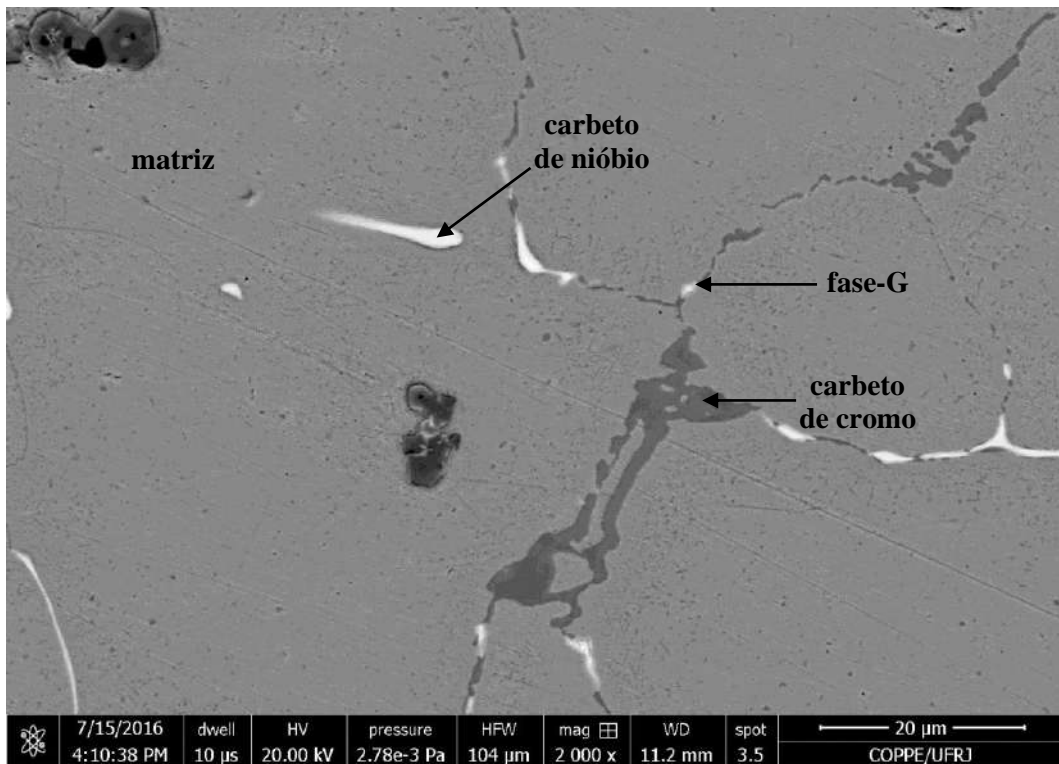


Figura 4.26 – Observação em MEV da amostra C3, altoNb e com micro adição de Ti. Amostra no estado de envelhecimento II. Observação por elétrons retroespalhados sem ataque químico.

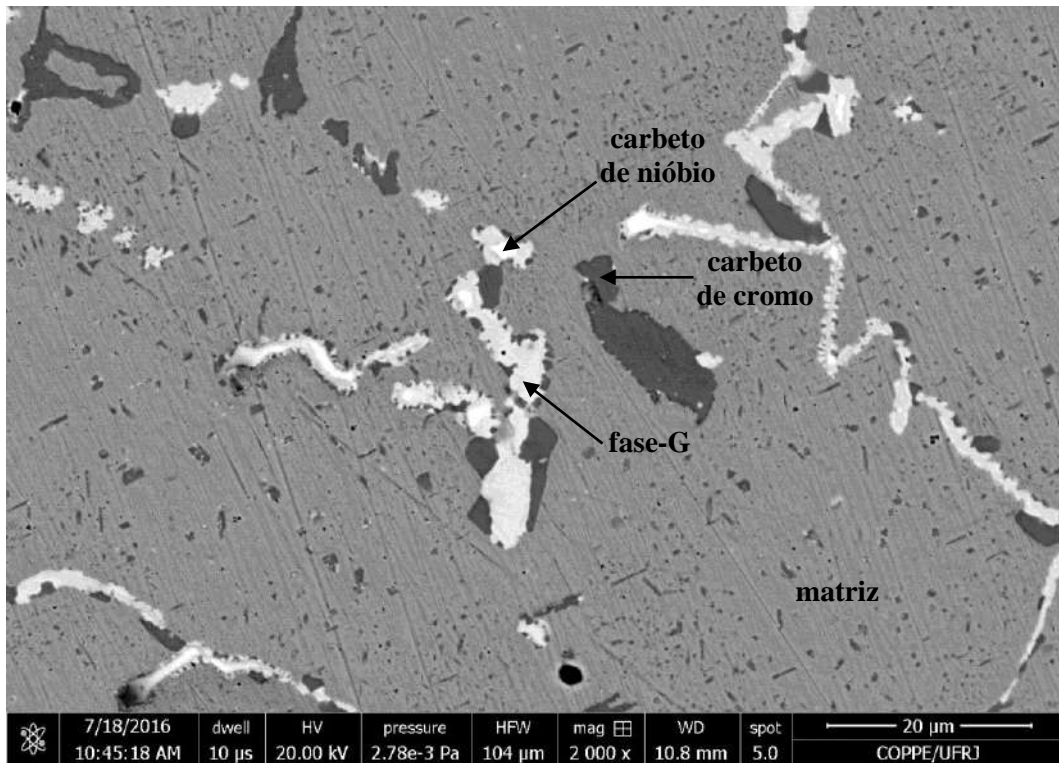


Figura 4.27 – Observação em MEV da amostra C5, altoNb e com micro adição de Ti. Amostra no estado de envelhecimento III. Observação por elétrons retroespalhados sem ataque químico.

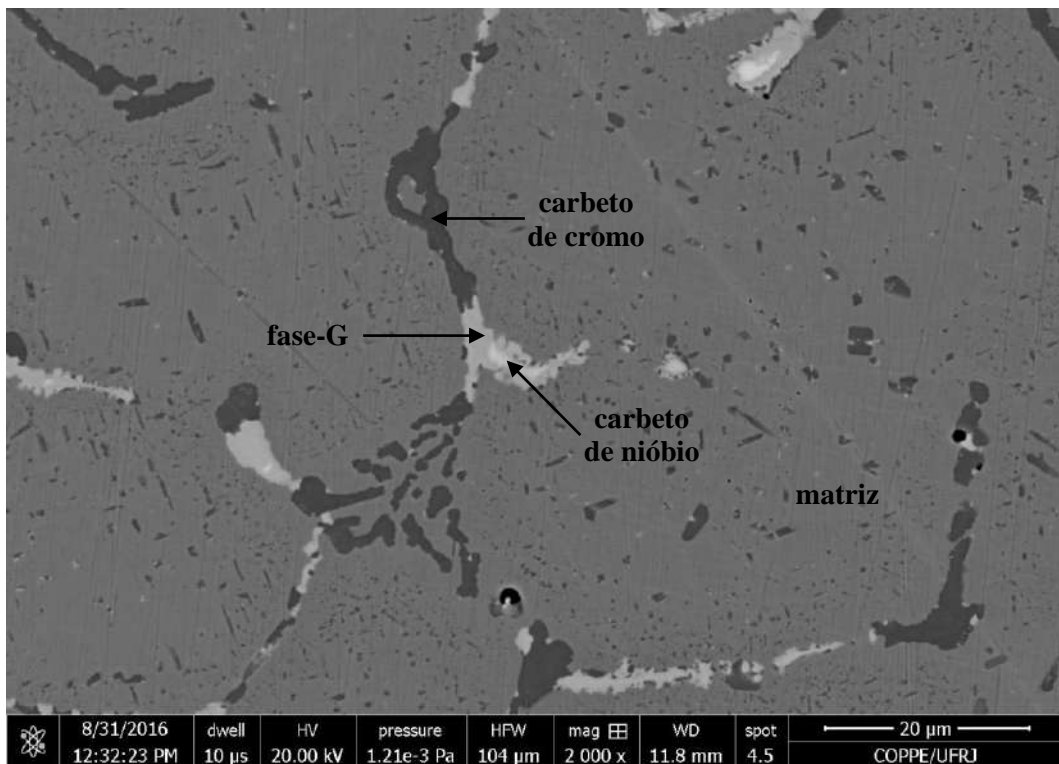


Figura 4.28 – Observação em MEV da amostra C6, altoNb e com micro adição de Ti. Amostra no estado de envelhecimento IV. Observação por elétrons retroespalhados sem ataque químico.



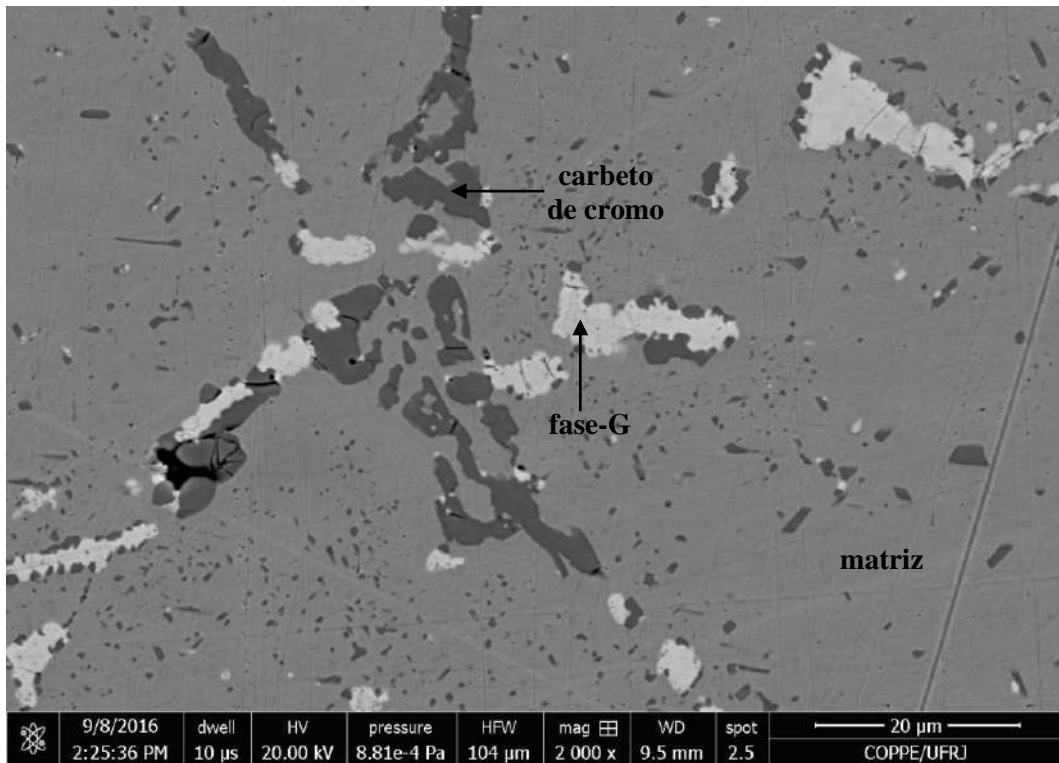


Figura 4.29 – Observação em MEV da amostra C7, altoNb e com micro adição de Ti. Amostra no estado de envelhecimento V. Observação por elétrons retroespalhados sem ataque químico.

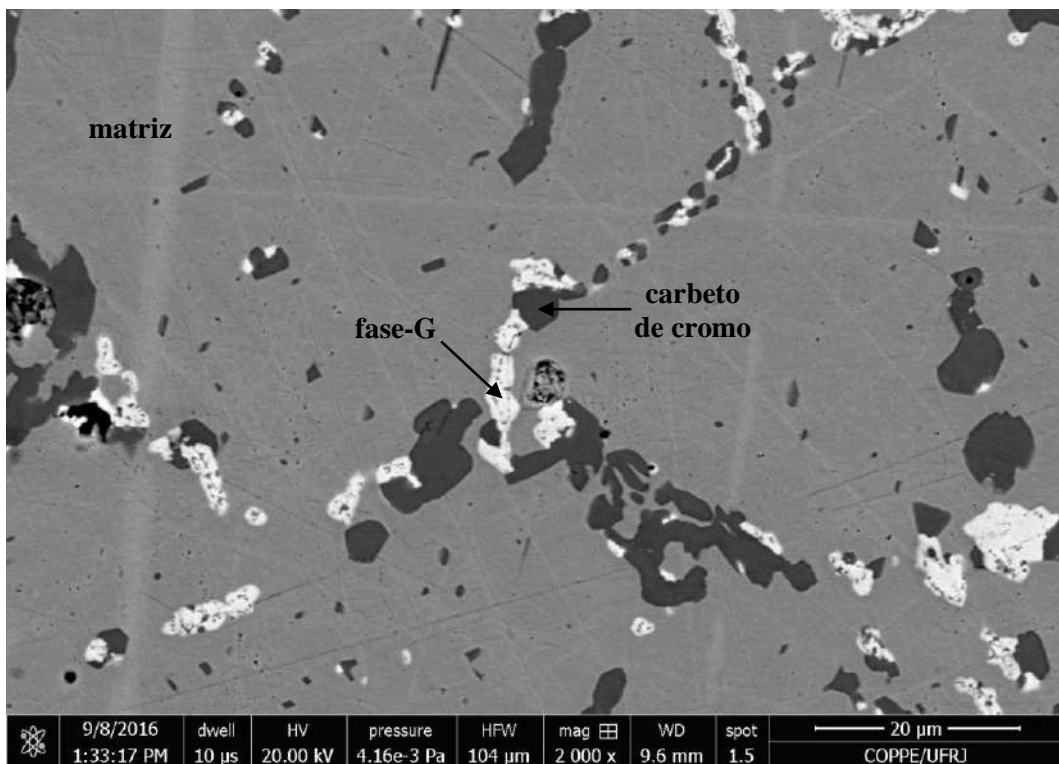


Figura 4.30 – Observação em MEV da amostra C11, altoNb e com micro adição de Ti. Amostra no estado de envelhecimento V/VI. Observação por elétrons retroespalhados sem ataque químico.

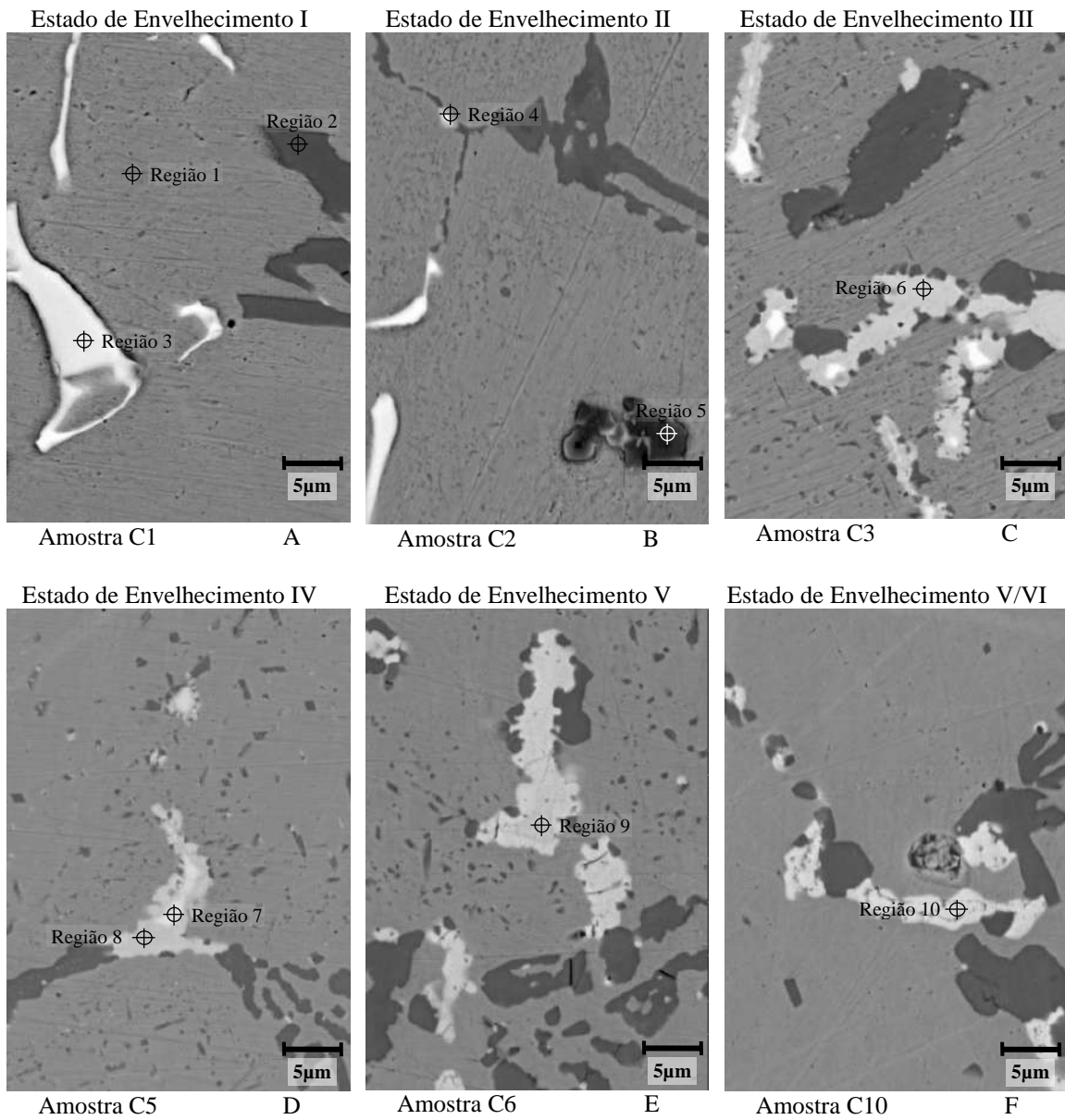


Figura 4.31 – Tubo C, com alto nióbio e com micro adição de titânio. Amostras observadas em MEV com a imagem formada pela detecção de elétrons retroespalhados.

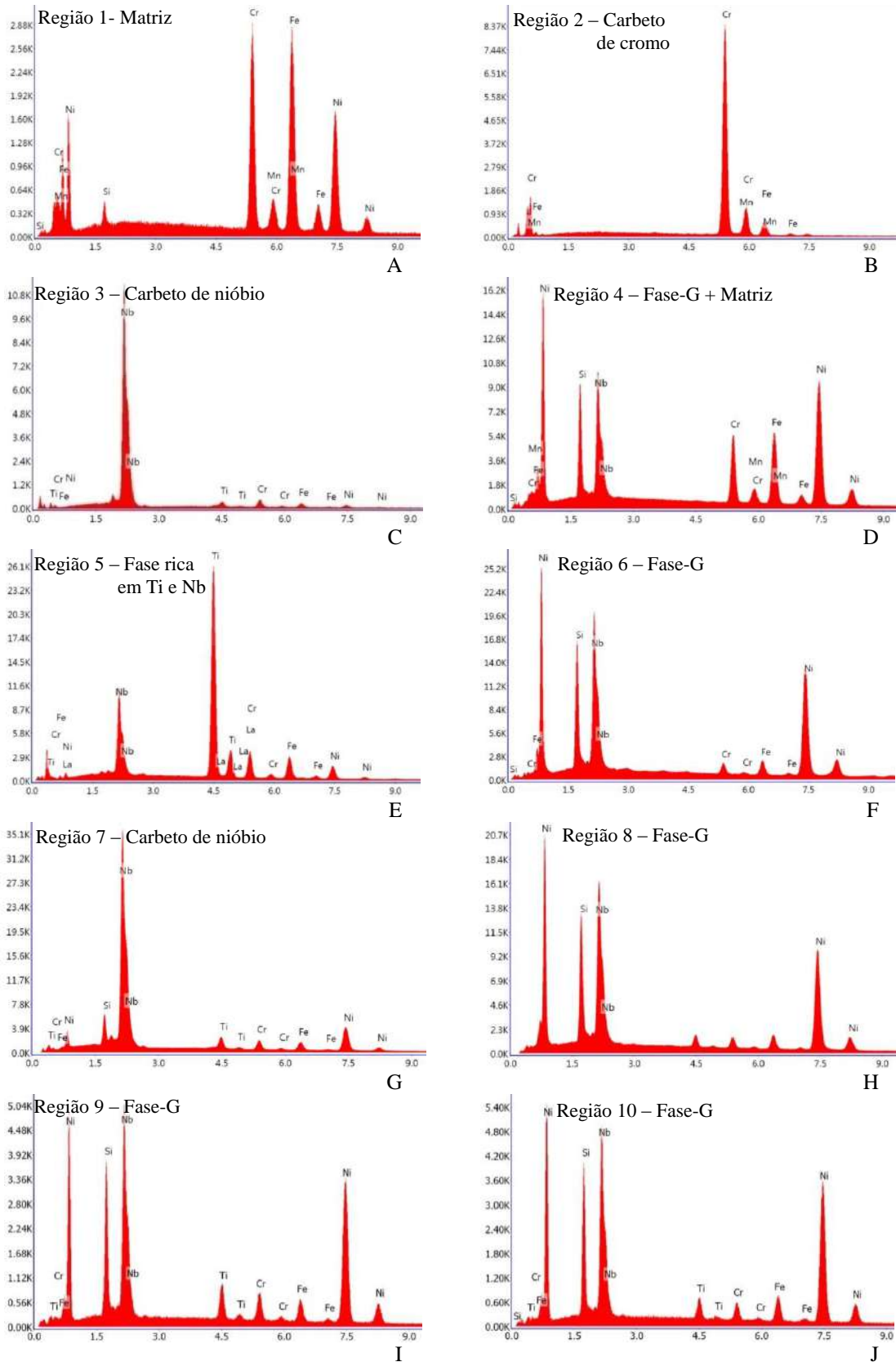


Figura 4.32 – Amostras do Tubo C. Espectros EDS nas regiões 1 a10 indicadas na Figura 4.31.

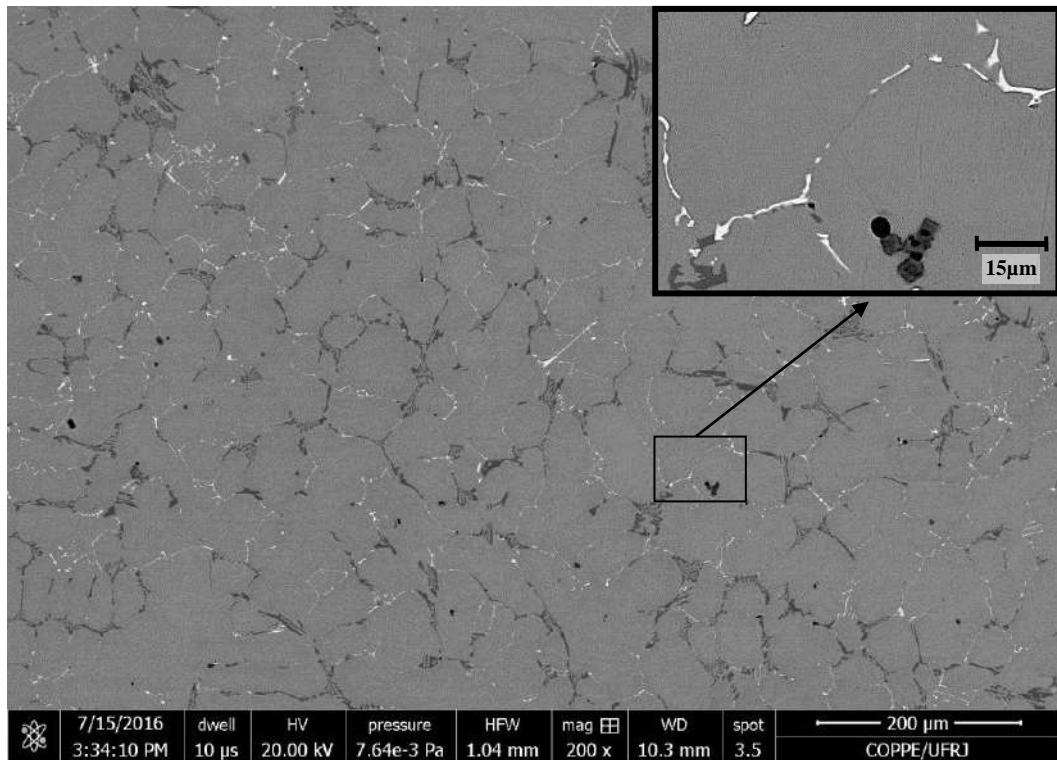


Figura 4.33 – Amostra C1 removida acima do teto do forno destacando fases ricas em titânio e nióbio encontradas no estado de envelhecimento I. Como identificado nas Figuras 4.31 e 4.32. Observação em elétrons retroespalhados sem ataque químico.

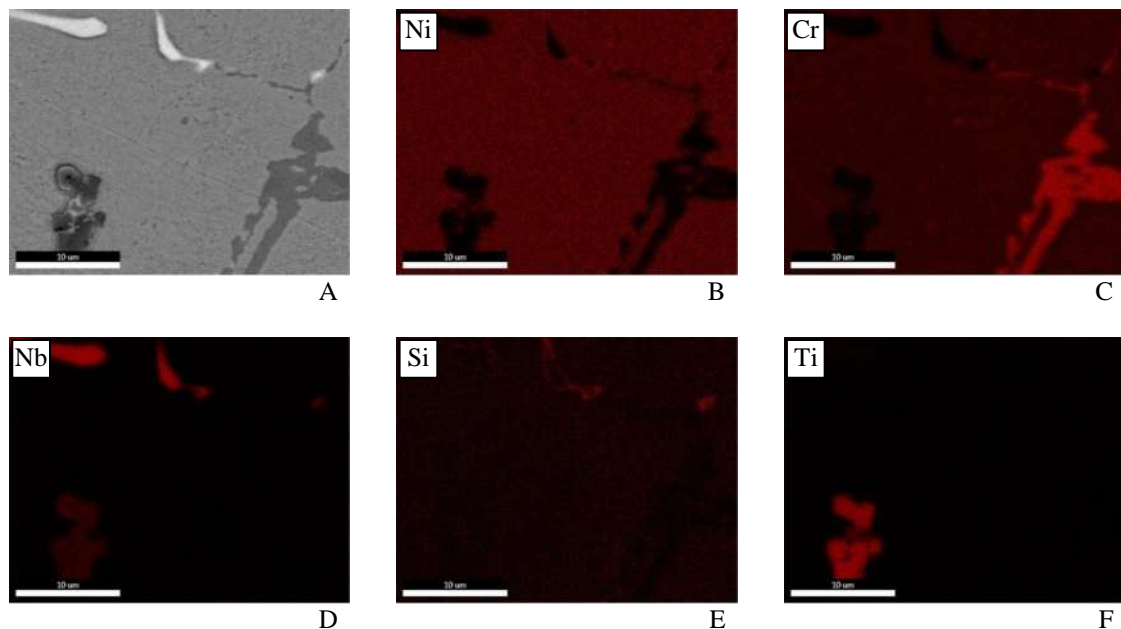


Figura 4.34 – Amostra C3 no estado de envelhecimento II. Análise EDS por mapeamento. A: área analisada. B/F: distribuição dos elementos indicados.

A transformação do carbeto de nióbio para fase-G é progressivamente maior nos estados de envelhecimentos III e IV, e ocorre de fora para dentro, com o carbeto de nióbio não transformado ainda ocupando a parte central, Figuras 4.19, 4.20, 4.27 e 4.28, conforme já reportado por (DE ALMEIDA; RIBEIRO; LE MAY, 2003). Nos estados de envelhecimento IV para os tubos B e C, é possível notar que a amostra C6, com Ti, ainda apresenta a presença de carbeto de nióbio envolvido por fase-G, enquanto que na amostra B8, sem Ti, ocorreu a completa transformação de carbeto de nióbio em fase-G. Isso provavelmente é devido à presença de Ti inibindo essa transformação, como reportado na literatura (DE ALMEIDA; RIBEIRO; LE MAY, 2003). As análises EDS por mapeamento dessas duas amostras, B8 e C6, presentes nas Figuras 4.36 e 4.37, corroboram tais afirmações, onde se observa na amostra C6 uma concentração de Ti no carbeto de nióbio não transformado em fase-G.

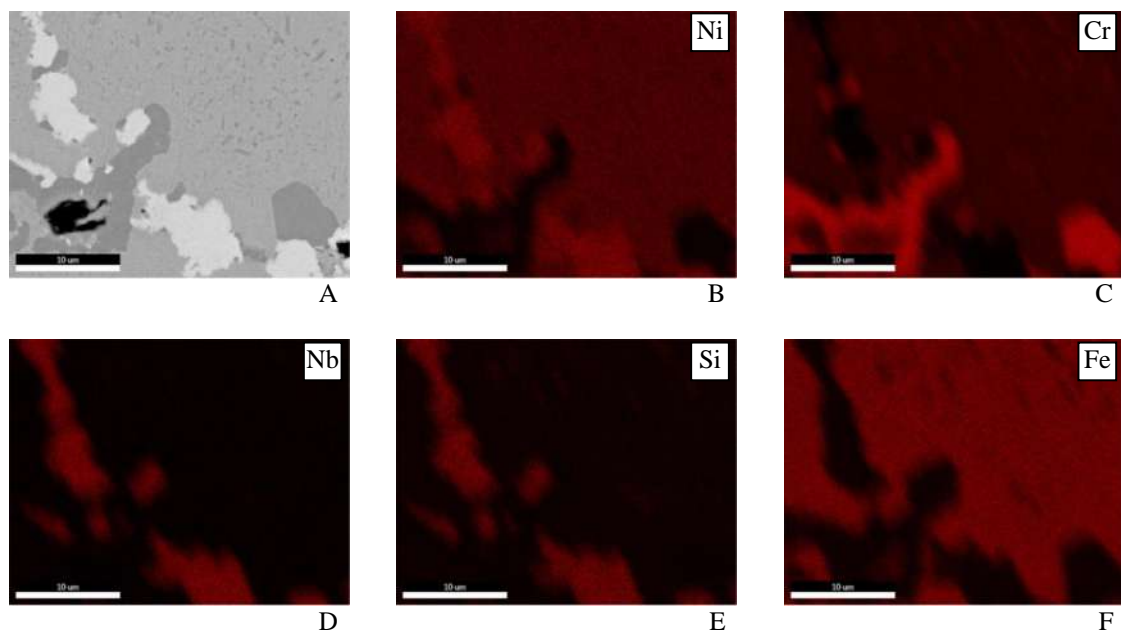


Figura 4.35 – Amostra B8 no estado de envelhecimento IV. Análise EDS por mapeamento. A: área analisada. B/F: distribuição dos elementos indicados

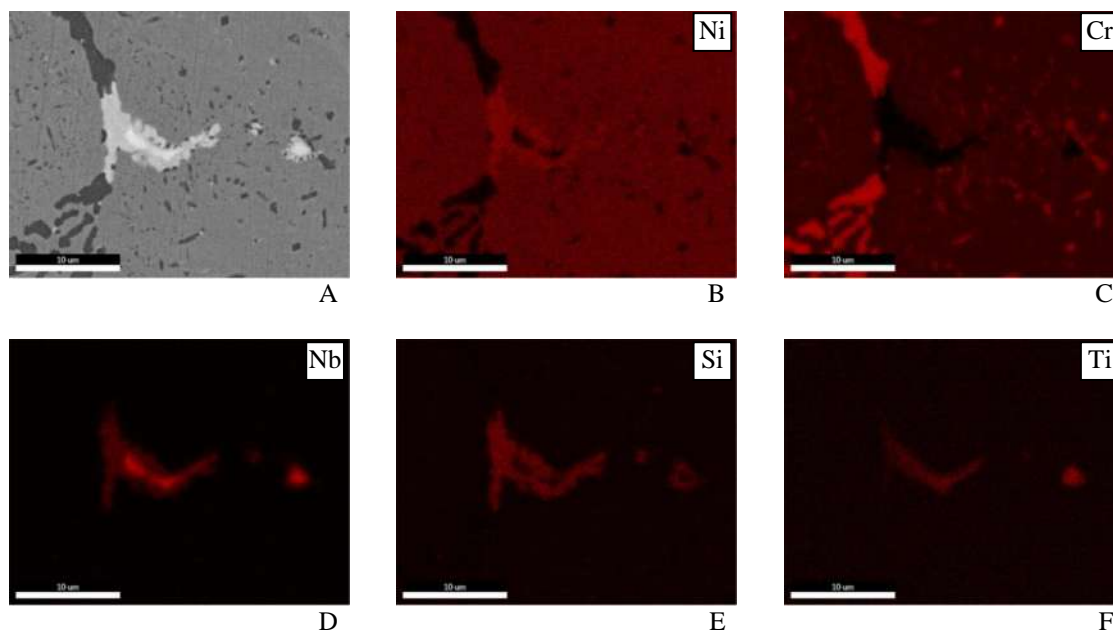


Figura 4.36 – Amostra C5 no estado de envelhecimento IV. Análise EDS por mapeamento. A: área analisada. B/F: distribuição dos elementos indicados

A completa transformação de carbeto de nióbio em fase-G para o tubo C somente ocorre a partir do estado de envelhecimento V, e se mantém para o estado de envelhecimento V/VI. Deve-se destacar que este tubo não desenvolveu o estado de envelhecimento VI.

Para o tubo B, como mostram os espectros, Figuras 4.24h e j, há uma indicação da formação de siliceto  $\eta$  a partir do estado de envelhecimento V. Não se tem na literatura uma caracterização completa dessa fase com a caracterização de sua estequiometria e parâmetro de reticulado, quer por raios-X ou difração de elétrons, se tem apenas a identificação por espectro EDS.

A temperatura em que se desenvolve o estado de envelhecimento V para esse tubo, também aparenta ser a mesma em que são estáveis a fase-G e possivelmente a fase- $\eta$ . Se confirmada a existência dessa fase, nessa temperatura em que se desenvolve o estado de envelhecimento V, parte do carbeto de nióbio (fase branca) se transforma em fase-G (fase cinza claro) e parte em fase- $\eta$  (fase cinza intermediário) conforme Figura 4.23e.

Em concordância com a diferença de contraste encontrada entre a fase-G e a fase- $\eta$ , na imagem formada por elétron retroespalhados pode-se notar também diferenças nos espectros EDS, onde a fase- $\eta$ , além de apresentar os picos de níquel, silício e nióbio tal qual a fase-G, apresenta também o pico de cromo, Figuras 4.24h e i.

Pela análise EDS por mapeamento pode-se estabelecer, através da distribuição dos elementos níquel e cromo, uma diferença entre a fase-G e a fase- $\eta$ , onde nesse último, as concentrações qualitativas desses dois elementos são as mesmas que as da matriz, Figura 4.38. Além disso, a fase-G apresenta ausência de cromo na análise EDS por mapeamento.

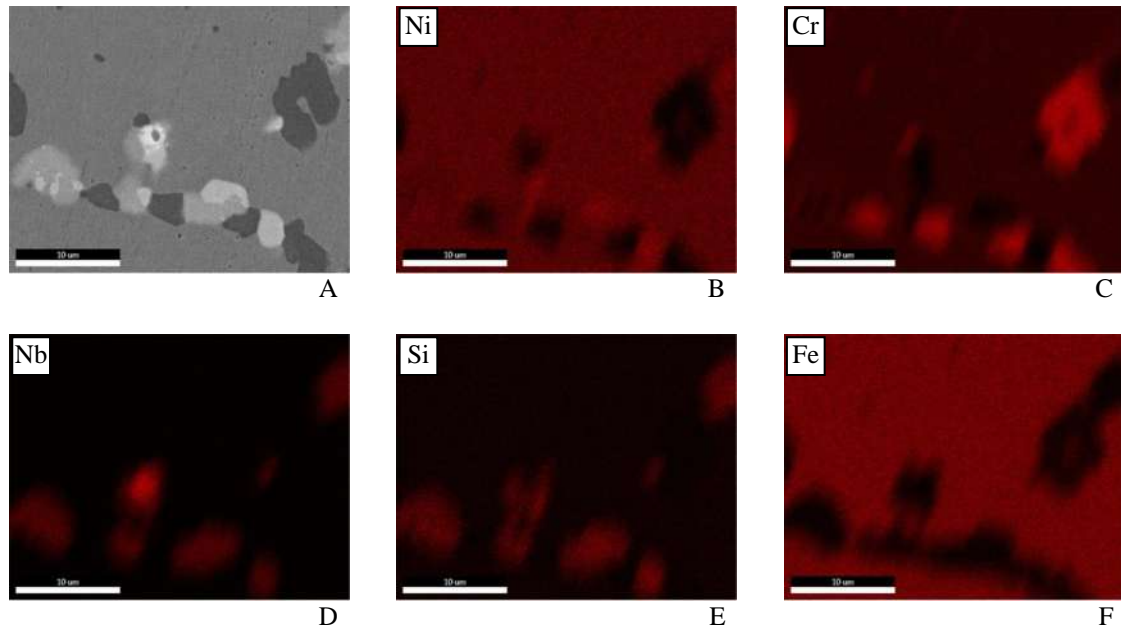


Figura 4.37 – Amostra B12 no estado de envelhecimento V. Análise EDS por mapeamento. A: área analisada. B/F: distribuição dos elementos indicados

No estado de envelhecimento V do tubo B, Figura 4.23e, é possível distinguir o carbeto de cromo (fase mais escura), o carbeto de nióbio (fase branca), a fase-G (cinza G) e a fase- $\eta$  (cinza  $\eta$ ). Através da Figura 4.39 é possível notar que a fração volumétrica do carbeto de nióbio é muito baixa em comparação com as outras fases. Esse fato pode reforçar a estimativa de que a temperatura do estado de envelhecimento V se apresenta entre a temperatura estimada de 900 e 1000°C. O início da faixa de estabilidade do carbeto de nióbio é reportada em torno de 1000°C (SOARES et al., 1992).

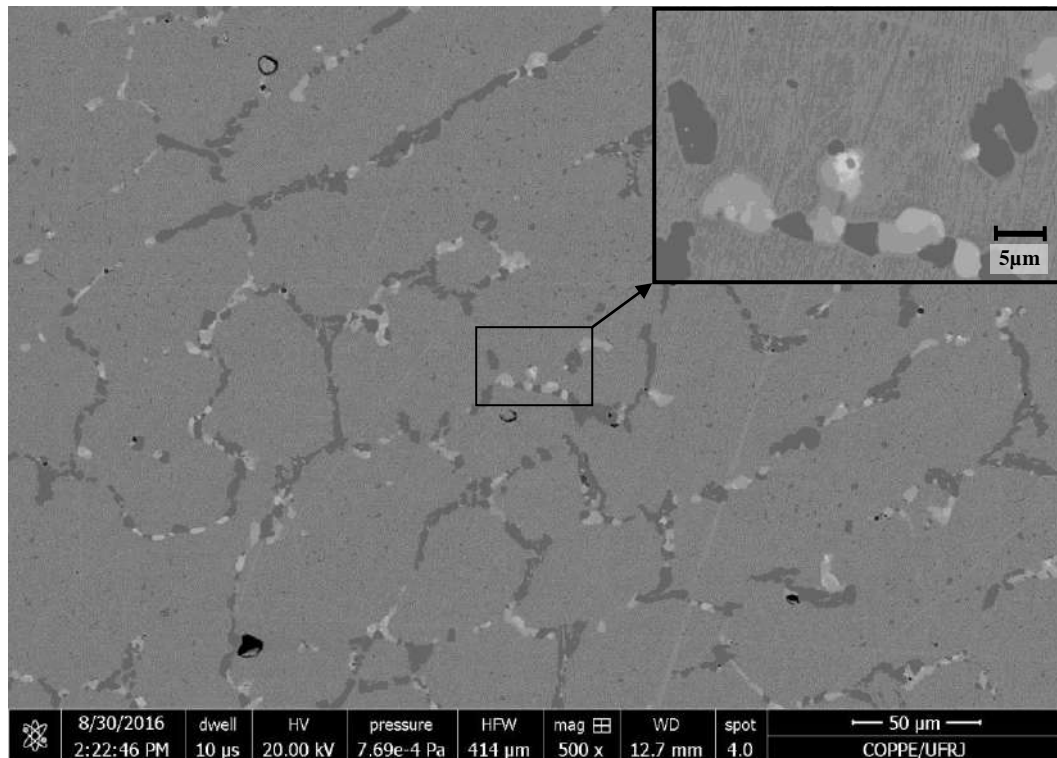


Figura 4.38 – Amostra B12 observadas em MEV com a imagem formada pela detecção de elétrons retroespalhados.

Já no estado de envelhecimento VI para o tubo B, o carbeto de nióbio somente se transforma na fase- $\eta$ , conforme espectros EDS da Figura 4.24i e EDS mapeamento na Figura 4.40. Nesse estado de envelhecimento ocorre um aumento da fração volumétrica do carbeto de nióbio, Figura 4.41, se comparado ao estado de envelhecimento V, anterior. Igualmente como no estado de envelhecimento V, há um reforço estimativa de que a temperatura de parede do tubo para o estado de envelhecimento VI está igual ou acima dos 1000°C, que seria a temperatura de transição para a estabilidade do carbeto de nióbio.



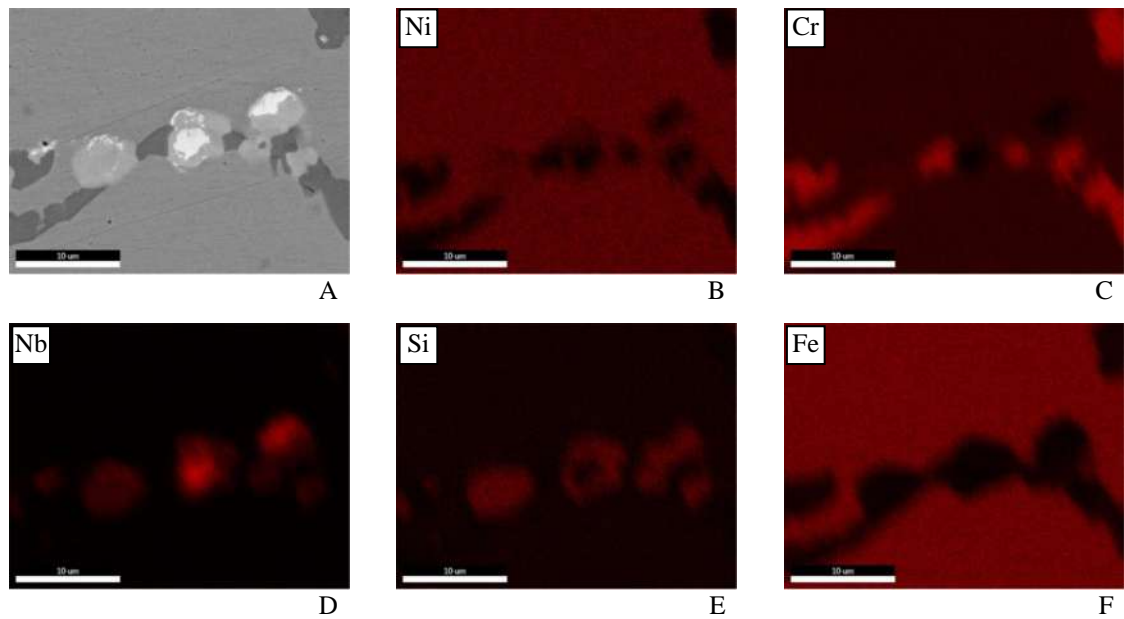


Figura 4.39 – Amostra B12 no estado de envelhecimento V. Análise EDS por mapeamento. A: área analisada. B/F: distribuição dos elementos indicados.

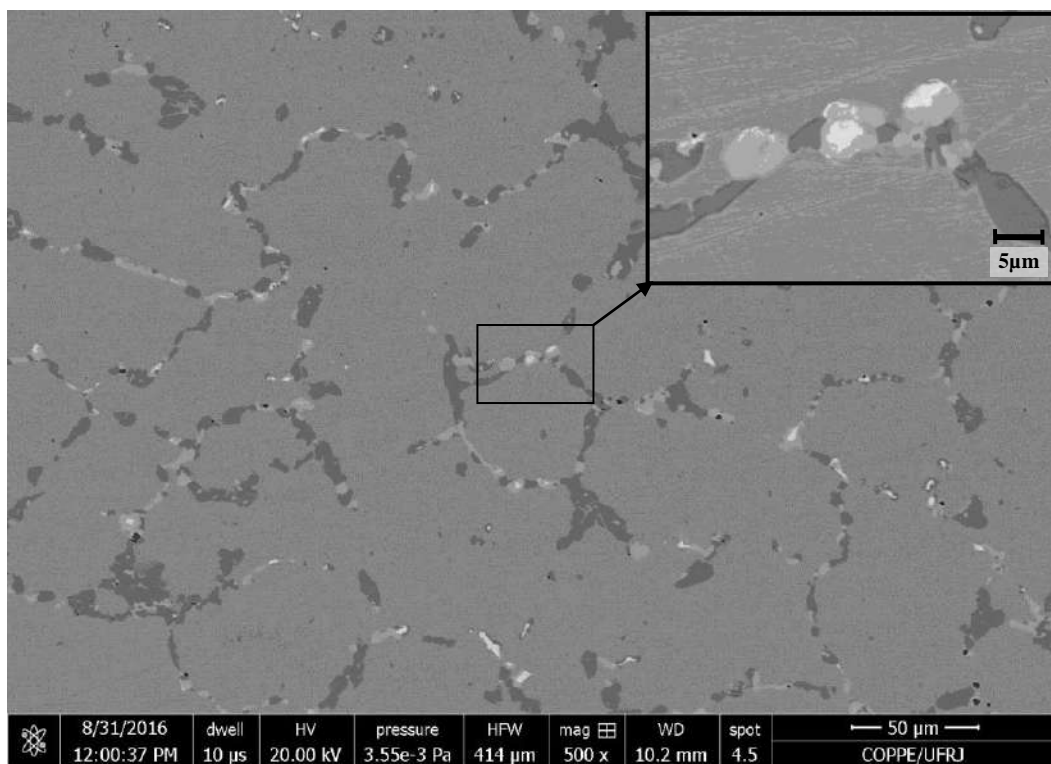


Figura 4.40 – Amostra B21 no estado de envelhecimento VI, observadas em MEV com a imagem formada pela detecção de elétrons retroespalhados.

Para o tubo B, se confirmada a presença da fase- $\eta$ , observa-se que as transformações de fase ocorridas para os diferentes estados de envelhecimento, temos em ordem crescente de temperatura de estabilidade das fases:

- i) NbC;
- ii) NbC + fase-G;
- iii) fase-G;
- iv) fase-G + fase- $\eta$ ;
- vi) fase- $\eta$  + NbC;
- vii) NbC.

As amostras A3 e A6 do tubo A, nos estados de envelhecimento IV e V, respectivamente, foram observadas no MEV e por EDS, Figuras 4.42 a 4.45. O fato do tubo C não apresentar a indicação da presença de fase- $\eta$  no envelhecimento em temperaturas mais elevadas, não teria relação com o fato desse tubo ter Ti na sua composição, pois o tubo A, que também tem Ti, apresenta a presença de fase- $\eta$ , logo no estado de envelhecimento IV e se mantém no estado V, conforme as Figuras 4.44, 4.45e, 4.45h, 4.46 e 4.47. Assim como no tubo B, a fase- $\eta$  poderia ser identificada (i) pela diferença de contraste entre ela e a fase-G na imagem formada por elétrons retroespalhados, (ii) pelos picos de Si, Nb, Cr e Ni no espectro EDS, e (iii) pela concentração dos elementos Cr e Ni no EDS por mapeamento se igualar com a concentração da matriz.

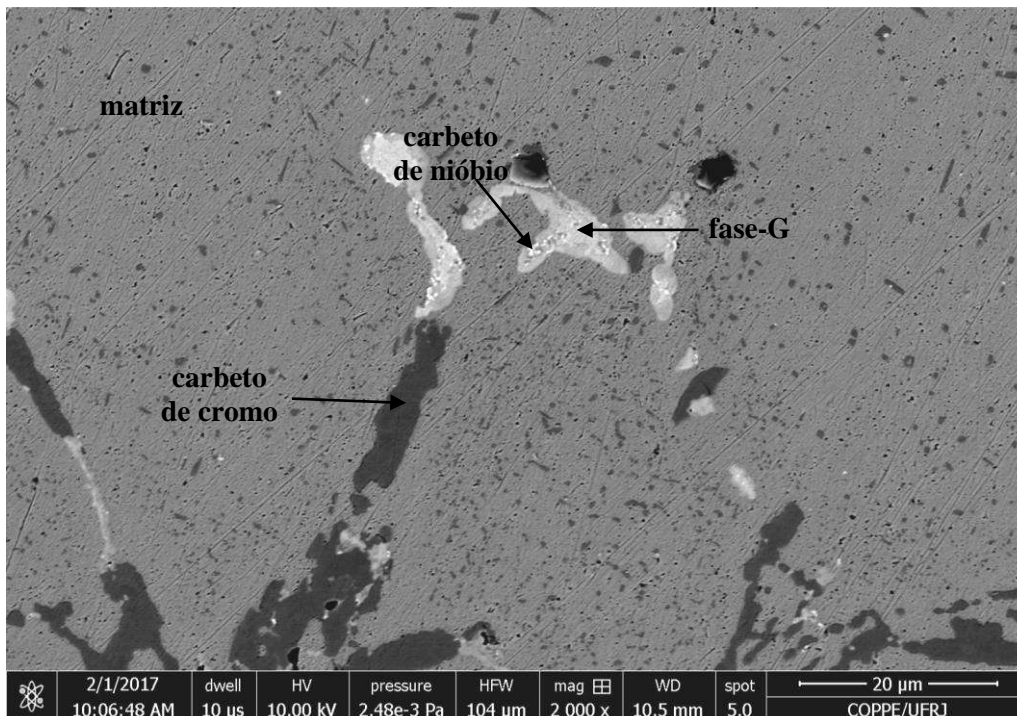


Figura 4.41 – Observação em MEV da amostra A3, baixo Nb e com micro adição de Ti. Amostra no estado de envelhecimento IV. Observação por elétrons retroespalhados sem ataque químico.

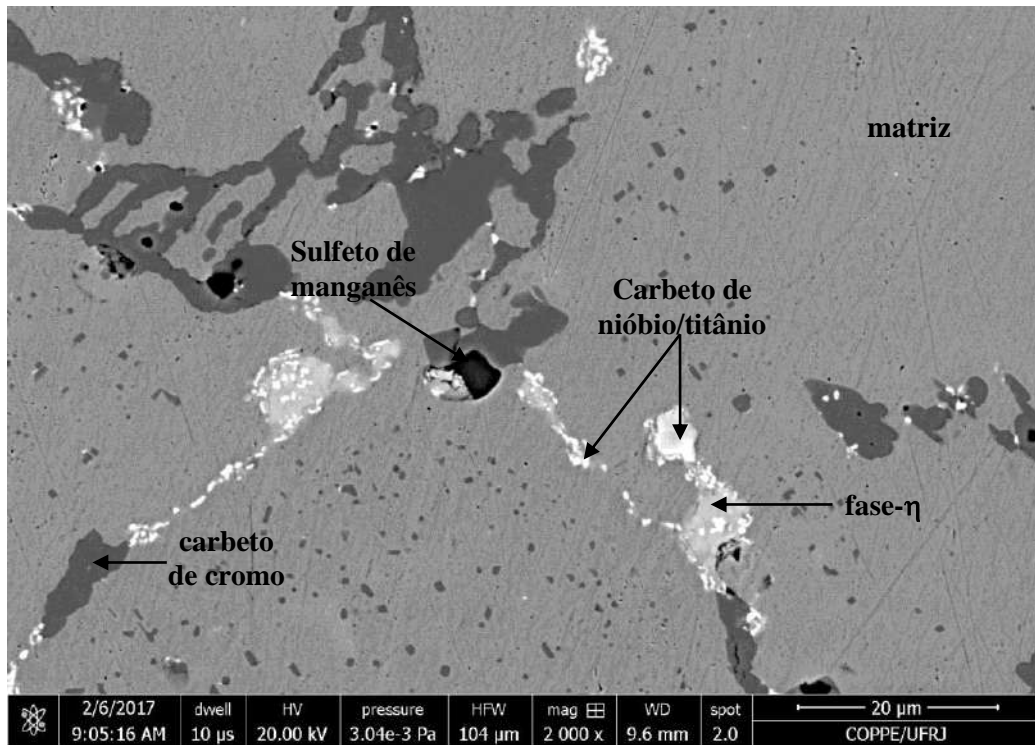


Figura 4.42 – Observação em MEV da amostra A6, baixo Nb e com micro adição de Ti. Amostra no estado de envelhecimento V. Observação por elétrons retroespalhados sem ataque químico.

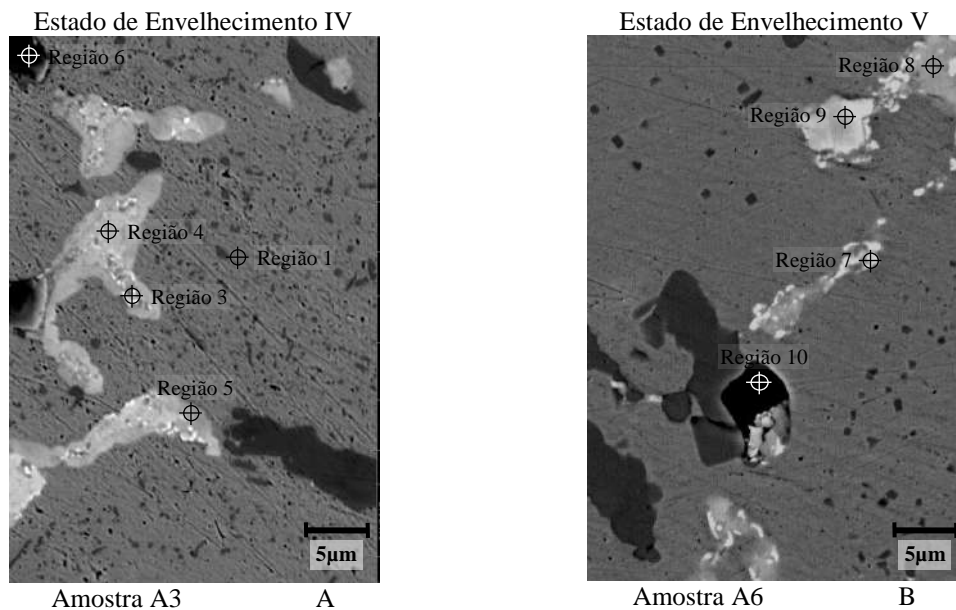


Figura 4.43 – Tubo A. Amostras observadas em MEV com a imagem formada pela detecção de elétrons retroespalhados.

Nos estados de envelhecimento IV e V do tubo A ocorrem transformações semelhantes aos estados de envelhecimento V e VI do tubo B, ou seja, em relação as fase-G e a fase- $\eta$ , para o estado mais envelhecido somente aparece a fase- $\eta$ . No estado de envelhecimento anterior ao mais envelhecido, a fase-G e a fase- $\eta$  aparecem concomitantemente.

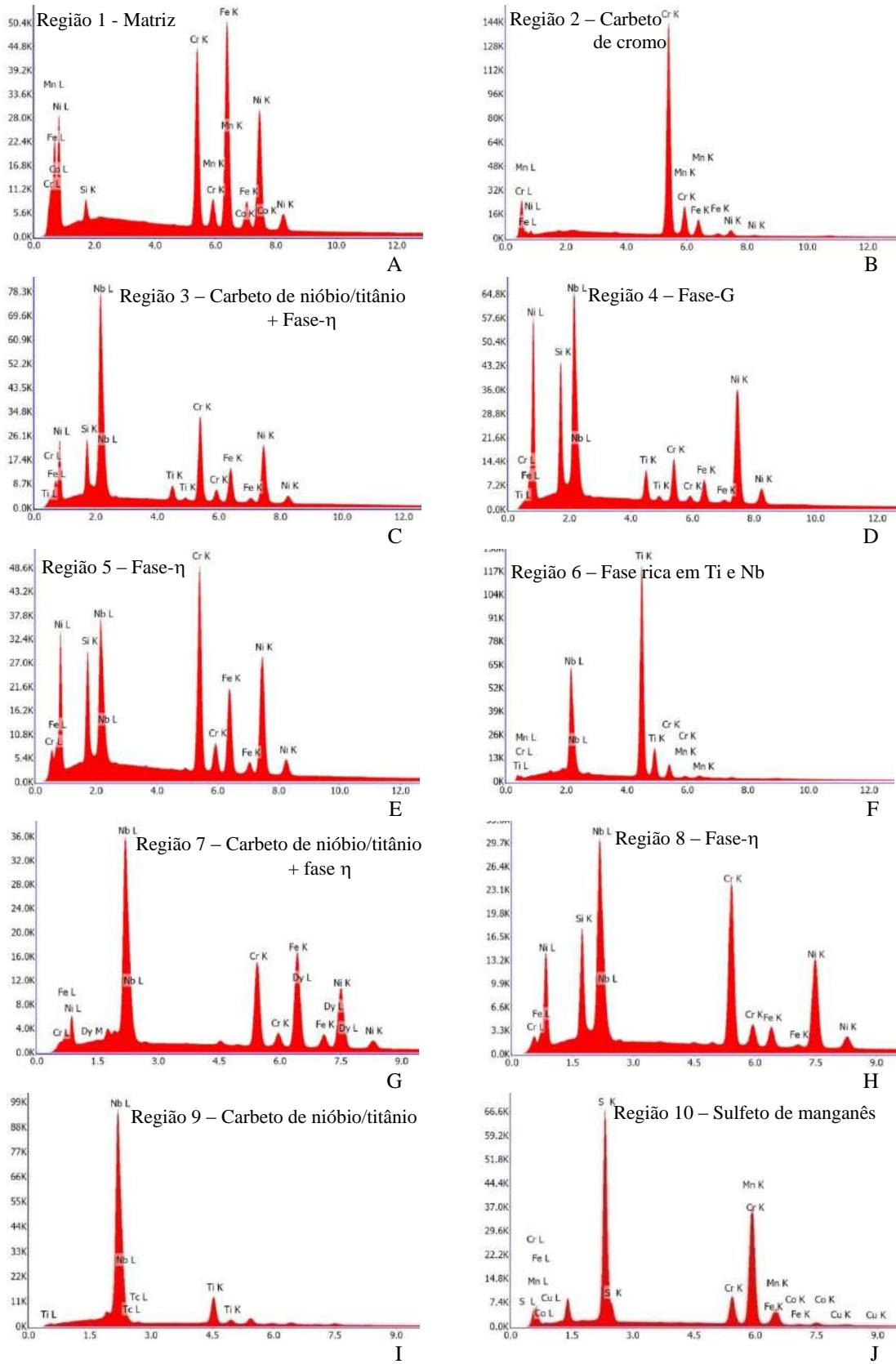


Figura 4.44 – Amostras nos estados de envelhecimento IV e V do Tubo A. Espectros EDS nas regiões 1 a10 indicadas na Figura 4.44.

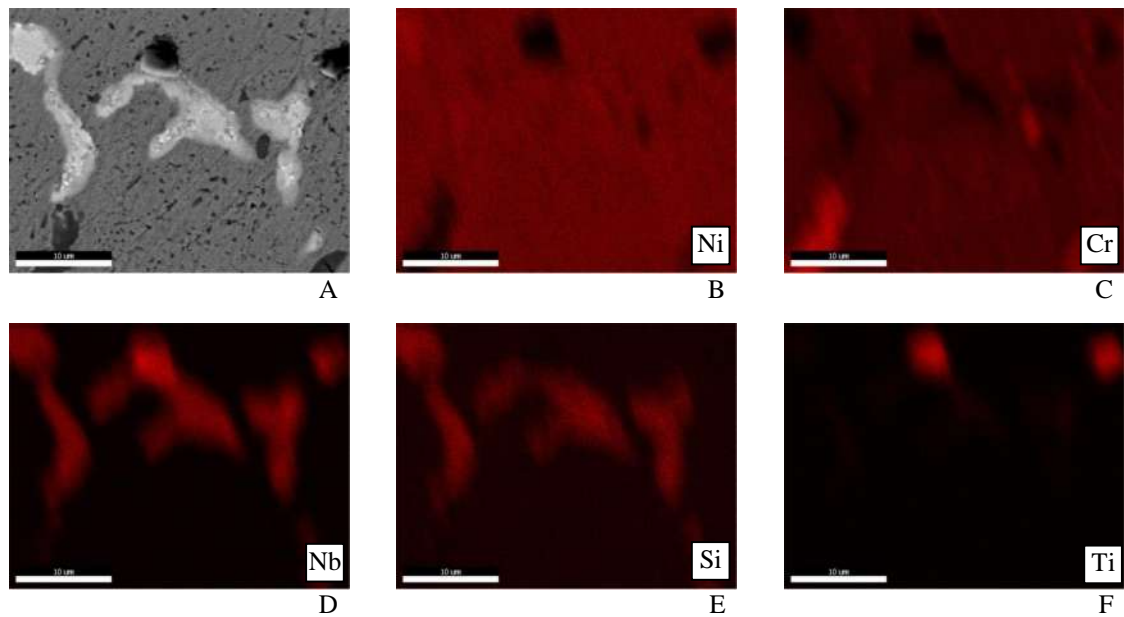


Figura 4.45 – Amostra A3 no estado de envelhecimento IV. Análise EDS por mapeamento. A: área analisada. B/F: distribuição dos elementos indicados.

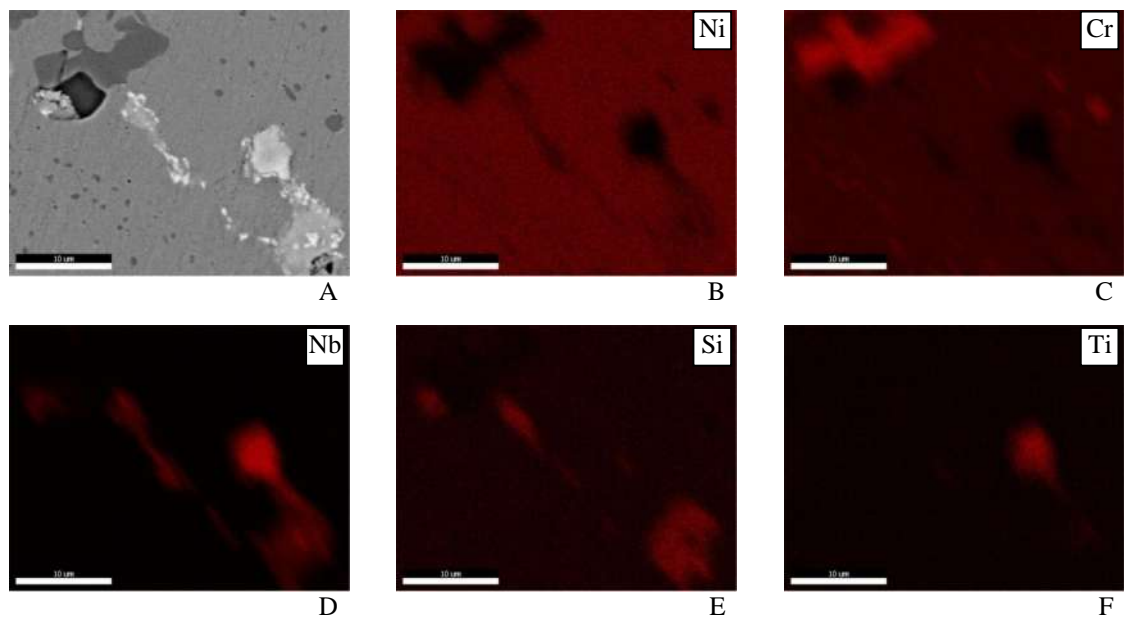


Figura 4.46 – Amostra A6 no estado de envelhecimento V. Análise EDS por mapeamento. A: área analisada. B/F: distribuição dos elementos indicados.

As amostras D7 e D9 do tubo D, nos estados de envelhecimento IV e V, respectivamente, também foram observadas no MEV e por EDS, Figuras 4.48 a 4.51.

No tubo D, com alto Nb e sem Ti, as micrografias nos estados de envelhecimento IV e V se apresentam semelhantes em relação as transformações dos carbeto interdendríticos. Nos dois estados de envelhecimento tanto estão presentes a fase-G, quanto a fase- $\eta$ . Só que nesse caso, a fração volumétrica dessa fase- $\eta$  é menor que no caso dos outros tubos.

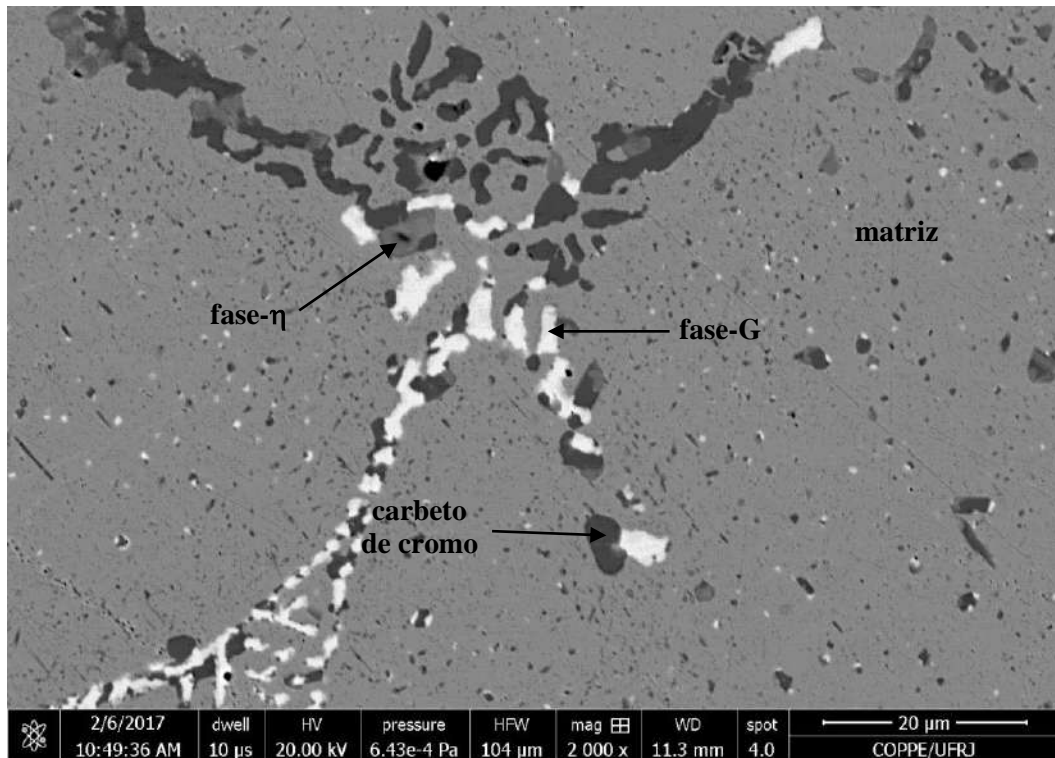


Figura 4.47 – Observação em MEV da amostra D7, altoNb e sem micro adição de Ti. Amostra no estado de envelhecimento IV. Observação por elétrons retroespalhados sem ataque químico.

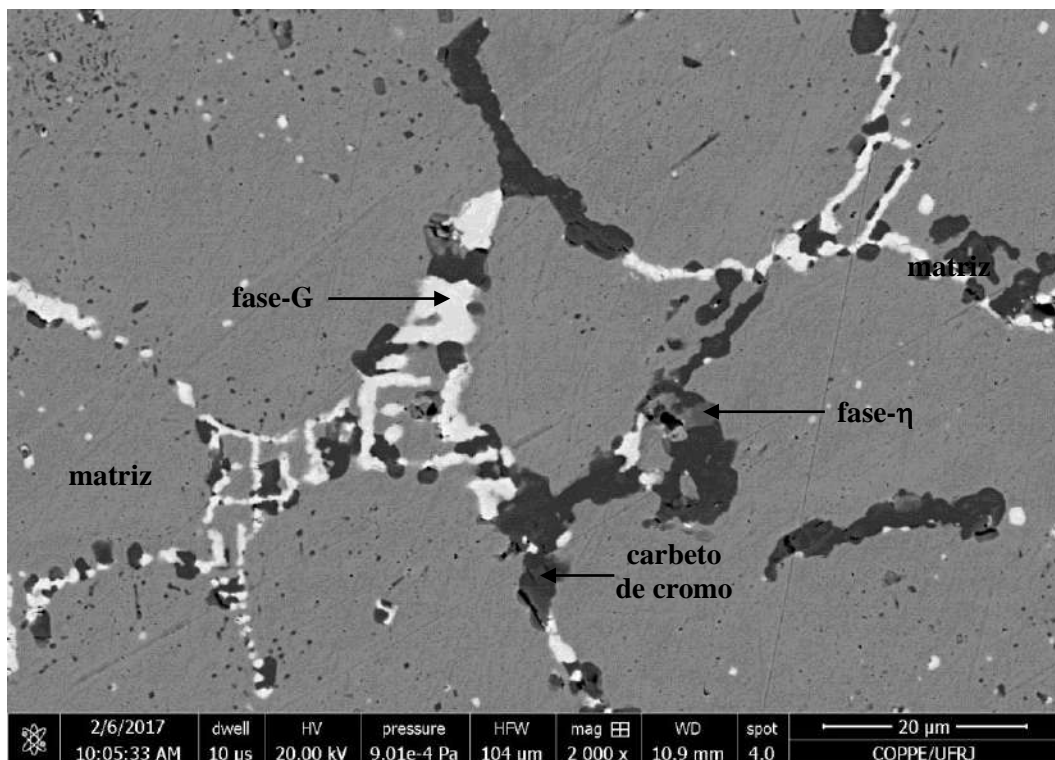


Figura 4.48 – Observação em MEV da amostra D9, altoNb e sem micro adição de Ti. Amostra no estado de envelhecimento V. Observação por elétrons retroespalhados sem ataque químico.

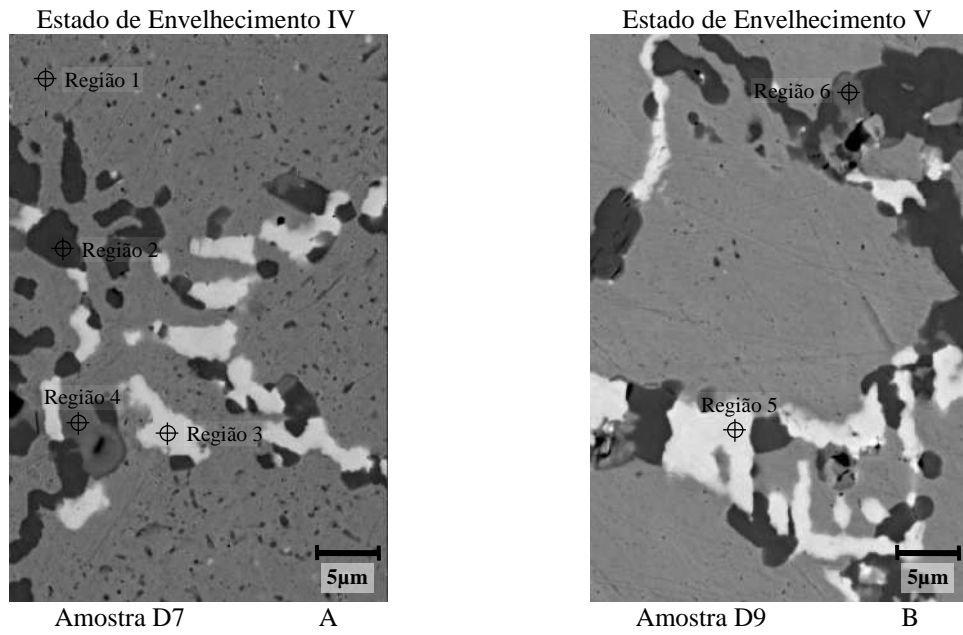


Figura 4.49 – Tubo D. Amostras observadas em MEV com a imagem formada pela detecção de elétrons retroespalhados.

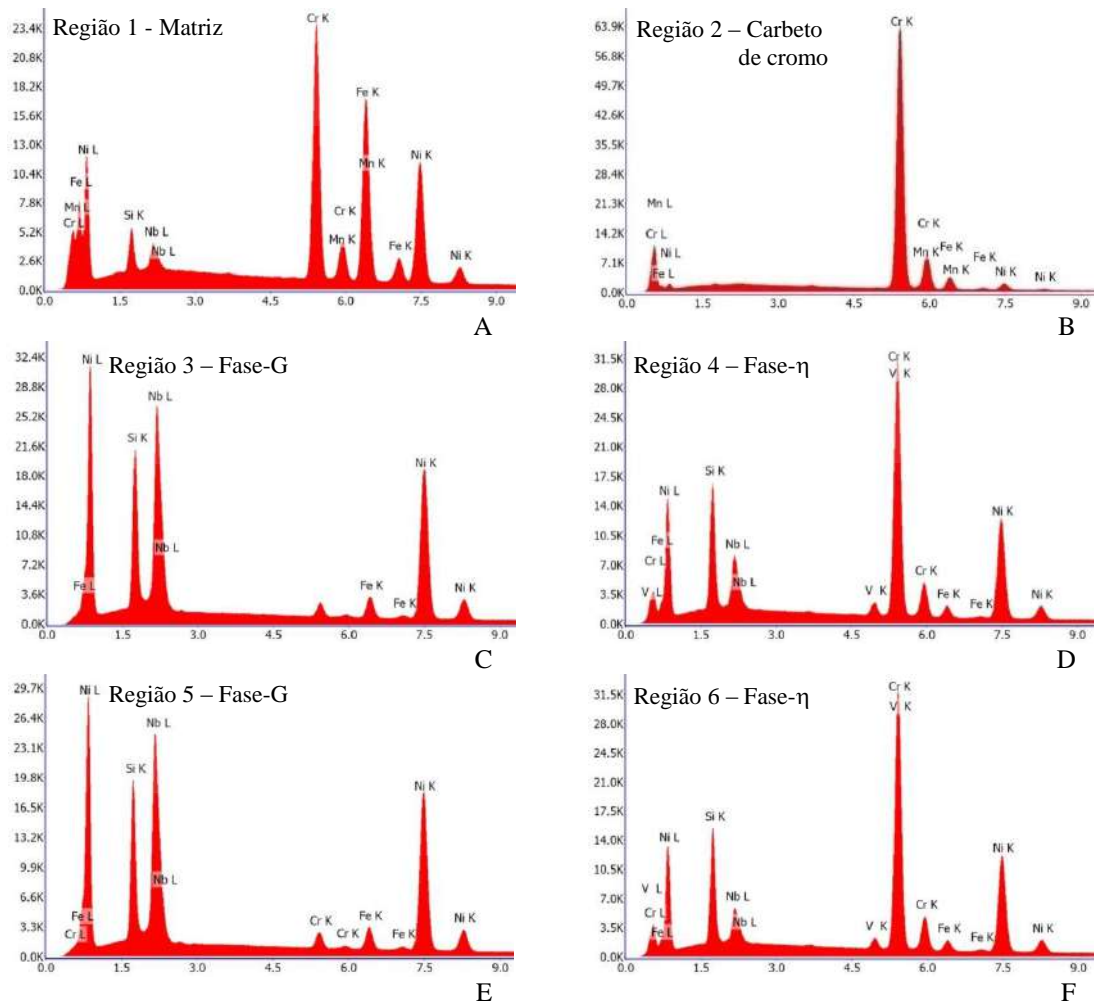


Figura 4.50 – Amostras nos estados de envelhecimento IV e V do Tubo D. Espectros EDS nas regiões 1 a7 indicadas na Figura 4.50.

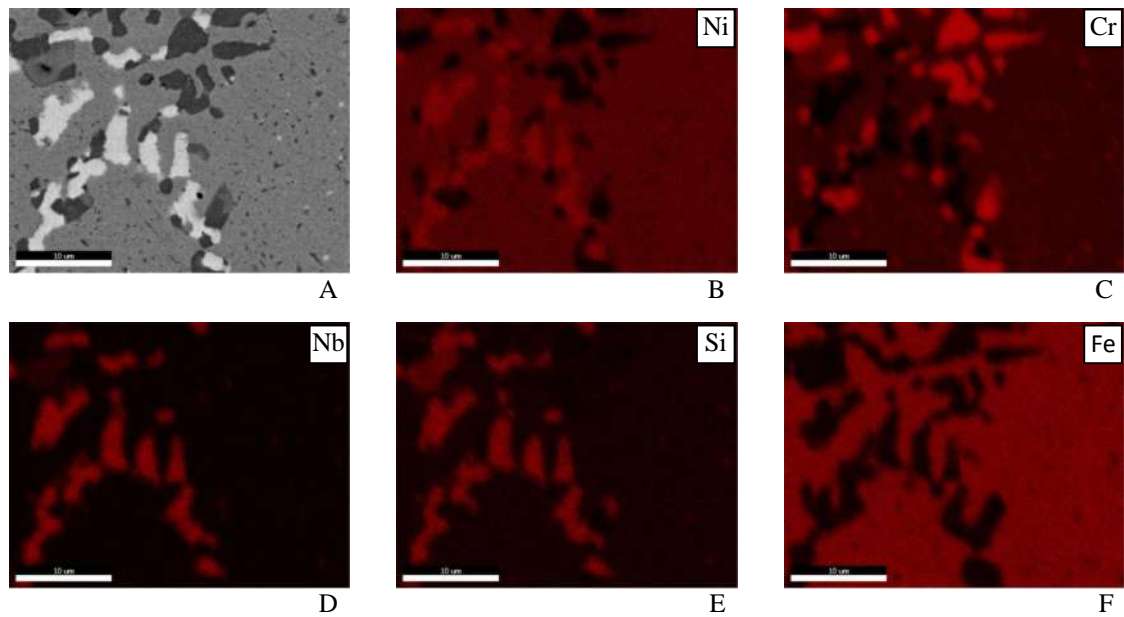


Figura 4.51 – Amostra D7 no estado de envelhecimento IV. Análise EDS por mapeamento. A: área analisada. B/F: distribuição dos elementos indicados.

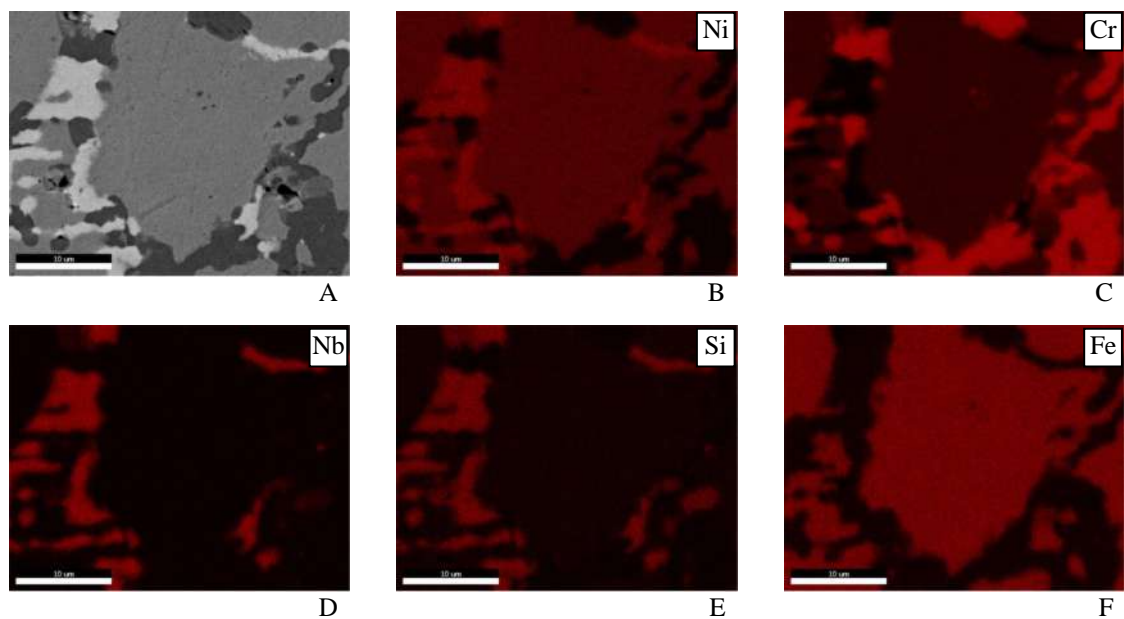


Figura 4.52 – Amostra D9 no estado de envelhecimento V. Análise EDS por mapeamento. A: área analisada. B/F: distribuição dos elementos indicados.

O tubo C é o único que não apresenta a fase- $\eta$  em nenhuma de suas amostras analisadas. Isso pode ter haver com os teores de cromo e carbono, que para essa liga são os mais baixos e os mais altos, respectivamente. Pode também está relacionado à ausência de molibdênio nessa liga. Parece haver uma relação entre o teor de molibdênio e a fase  $\eta$ , mesmo em concentração de micro adicionado.



Os aspectos relacionados à instabilidade da fase NbC não apresentaram características morfológicas que podem ser consideradas para ampliar o critério de classificação dos estados de envelhecimento como apresentado nas Figuras 4.11 e 4.12.

Já no tubo E, em aço HK, os carbeto interdendríticos são em sua maioria carbeto de cromo e por isso, ocorre pouco das transformações constatadas nos aços HP. A Figura 4.54 apresenta os diferentes estados de envelhecimento para o tubo E observados por elétrons retroespalhados. A Figura 4.55 apresenta os espectros EDS tomados nas amostras do tubo E.

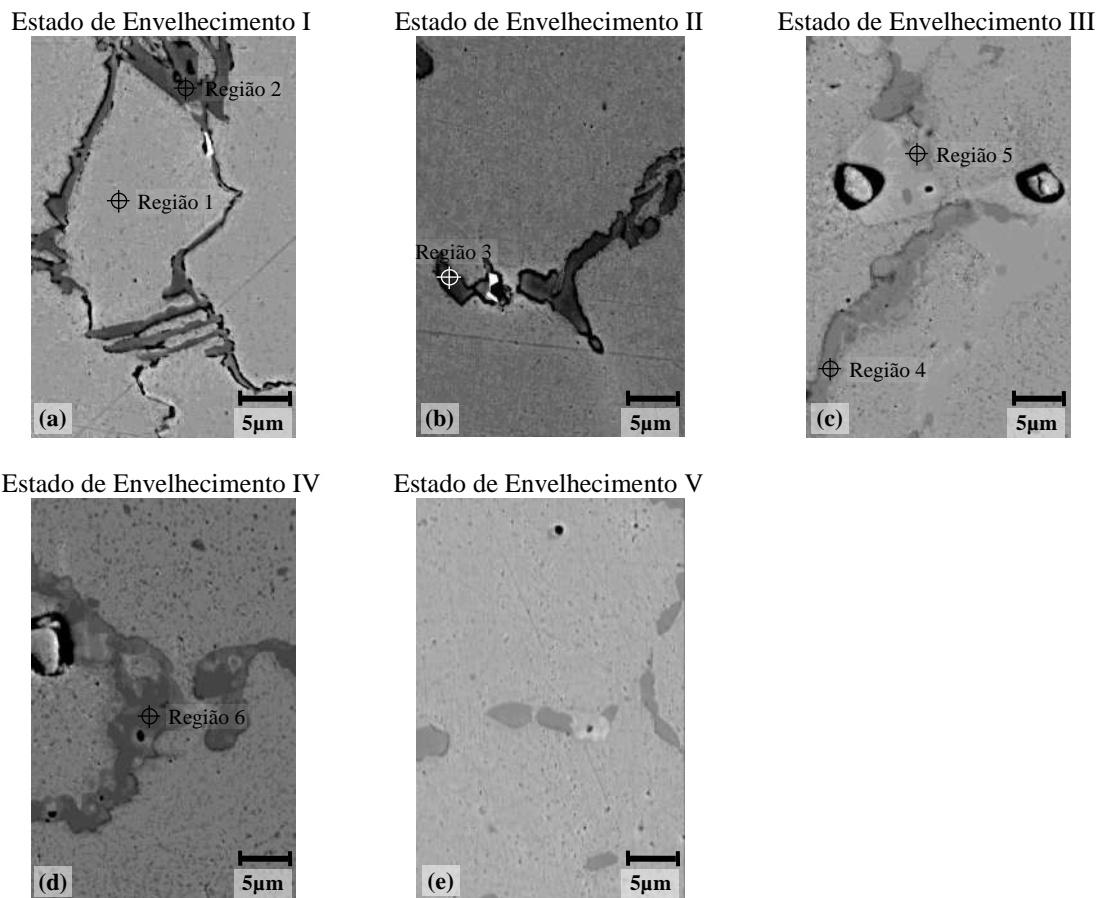


Figura 4.53 – Tubo E. Amostras observadas em MEV com a imagem formada pela detecção de elétrons retroespalhados.

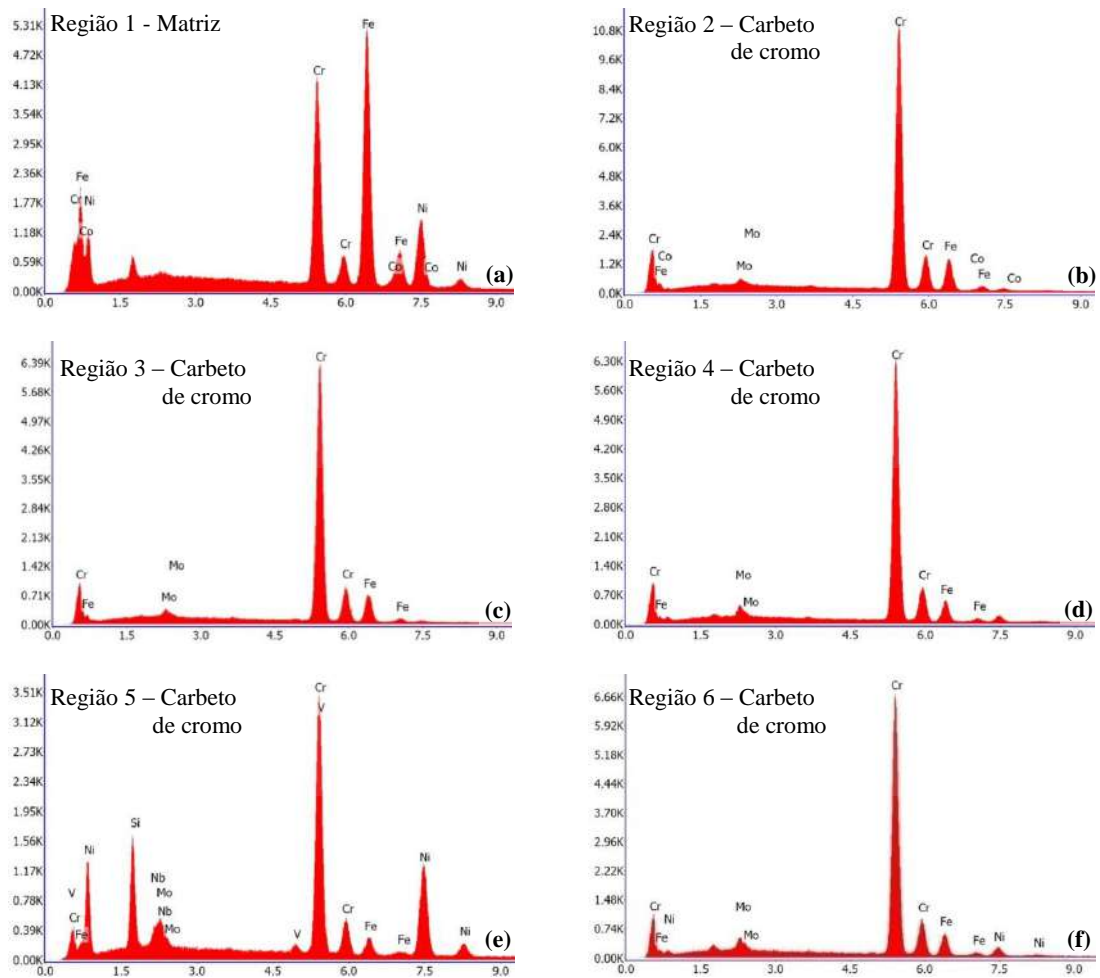


Figura 4.54 – Espectro EDS nas regiões 1 a 6, das amostras do tubo E, indicadas na Figura 4.54.

## 5 - CONCLUSÕES

- O critério de classificação dos estados de envelhecimento para os aços HP modificados pode ser baseado na proposição original de (FERREIRA; DA SILVEIRA; LE MAY, 1994) considerando:

i) A morfologia de “escrita chinesa” para carbeto interdendrítico, quando no estado de envelhecimento I, exceto nos aços com microadição de titânio ou presença de zircônio;

ii) A ocorrência de precipitação secundária acicular para os estados de envelhecimento II e III em função da razão Cr/Nb na composição química do aço. Quanto menor a razão Cr/Nb, maior a presença de precipitação secundária acicular.

iii) Distribuição mais uniforme da precipitação secundária, no estado de envelhecimento IV, para os aços com alto Nb e sem microadição de Ti.

- A instabilidade do NbC, frente a formação de silicetos, não apresentou características morfológicas que possam ser consideradas para ampliar ou refinar o critério de classificação do estado de envelhecimento dos aços HP modificados

- Levando em conta os aspectos construtivos do forno, a região do tubo de mudança do estado de envelhecimento I para o estado de envelhecimento IV varia entre os tubos e pode ser bem estreita ao longo do comprimento do tubo.

## 6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANSI/API 530. **Calculation of Heater Tube Thickness in Petroleum Refineries**. Washington: American Petroleum Institute, 2003.
- BALL, M.; WIETSCHER, M. **Hydrogen Economy - Opportunities and Challenges**. 1. ed. New York: Cambridge University Press, 2009.
- BARBABELA, G. D. et al. Role of Nb in modifying the microstructure of heat-resistant cast HP steel. **Materials Characterization**, v. 26, n. 3, p. 193–197, 1991.
- BASINI, L. Issues in H<sub>2</sub> and synthesis gas technologies for refinery, GTL and small and distributed industrial needs. **Catalysis Today**, v. 106, n. 1–4, p. 34–40, 2005.
- BHARADWAJ, S. S.; SCHMIDT, L. D. Catalytic partial oxidation of natural gas to syngas. **Fuel Processing Technology**, v. 42, n. 2–3, p. 109–127, 1995.
- BONACCORSI, L. et al. Damage analysis in Fe-Cr-Ni centrifugally cast alloy tubes for reforming furnaces. **Engineering Failure Analysis**, v. 36, p. 65–74, 2014.
- BORJALI, S.; ALLAHKARAM, S. R.; KHOSRAVI, H. Effects of working temperature and carbon diffusion on the microstructure of high pressure heat-resistant stainless steel tubes used in pyrolysis furnaces during service condition. **Journal of Materials & Design**, v. 34, p. 65–73, 2012.
- BUCHANAN, K. G.; KRAL, M. V. Crystallography and morphology of niobium carbide in as-cast HP-niobium reformer tubes. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 43, n. 6, p. 1760–1769, 2012.
- BUCHANAN, K. G.; KRAL, M. V.; BISHOP, C. M. Crystallography and morphology of MC carbides in niobium-titanium modified as-cast HP alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 45, n. 8, p. 3373–3385, 2014.
- DA SILVEIRA, T. L. DA; LE MAY, I. Reformer Furnaces: Materials, Damage Mechanisms, and Assessment. **The Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 31, n. 2, p. 99–119, 2006.
- DE ALMEIDA, L. H.; RIBEIRO, A. F.; LE MAY, I. Microstructural characterization of modified 25Cr-35Ni centrifugally cast steel furnace tubes. **Materials Characterization**, v. 49, n. 3, p. 219–229, 2003.
- DIXON, A. G. et al. Wall-to-particle heat transfer in steam reformer tubes: CFD comparison of catalyst particles. **Chemical Engineering Science**, v. 63, n. 8, p. 2219–2224, 2008.
- DYBKJAER, I. Tubular reforming and autothermal reforming of natural gas - an overview of available processes. **Fuel Processing Technology**, v. 42, n. 2–3, p. 85–107, 1995.
- EBRAHIMI, H. et al. Analysis of reformer furnace tubes for hydrogen production using radiative zonal model. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 25, p. 13164–13173, 2014.
- FERREIRA, N. A. M.; DA SILVEIRA, T. L.; LE MAY, I. Characteristic Curves for Damage Assessment in Reformer Furnace Tubes. **Materials Performance, Maintenance and Plant Life Assessment**, v. 1, p. 181–191, 1994.

- IBANEZ, R. A. P. et al. Effects of Si content on the microstructure of modified-HP austenitic steels. **Materials Characterization**, v. 30, n. 4, p. 243–249, 1993.
- KENIK, E. A. et al. Structure and phase stability in a cast modified-HP austenite after long-term ageing. **Scripta Materialia**, v. 49, n. 2, p. 117–122, 2003.
- KNOWLES, D. M. et al. In service embrittlement of cast 20Cr32Ni1Nb components used in steam reformer applications. **International Journal of Pressure Vessels and Piping**, v. 81, p. 499–506, 2004.
- KONDRAT'EV, S. Y. et al. Experimental observation and crystallographic description of M7C3 carbide transformation in Fe–Cr–Ni–C HP type alloy. **Acta Materialia**, v. 100, p. 275–281, 2015.
- LARMINIE, J.; DICKS, A. **Fuel cell systems explained**. Second ed. England: John Wiley & Sons Ltd, 2003.
- LATHAM, D. A. et al. Mathematical modeling of an industrial steam-methane reformer for on-line deployment. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 8, p. 1574–1586, 2011.
- LE MAY, I.; DA SILVEIRA, T. L.; VIANNA, C. H. Criteria for the evaluation of damage and remaining life in reformer furnace tubes. **International Journal of Pressure Vessels and Piping**, v. 66, n. 1–3, p. 233–241, 1996.
- LUTZ, A. et al. Thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 28, n. 2, p. 159–167, 2003.
- MCLEOD, A. C. et al. Microstructure and Carburization Detection in HP Alloy Pyrolysis Tubes. **Metallography, Microstructure, and Analysis**, v. 4, n. 4, p. 273–285, 2015.
- NESTL, S. et al. The production of pure pressurised hydrogen by the reformer-steam iron process in a fixed bed reactor system. **Journal of Power Sources**, v. 280, p. 57–65, 2015.
- NIEVA, M. A. et al. Steam-methane reforming at low temperature on nickel-based catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 235, p. 158–166, 2014.
- NISHIMOTO, K. et al. Changes in microstructure of HP modified , heat resisting cast alloys under long term aging . Repair weld cracking of service exposed , HP modified , heat resisting cast alloys ( 2nd report ). **Welding International**, v. 15, n. 7, p. 509–517, 2001.
- NUNES, F. C. et al. Microstructural changes caused by yttrium addition to NbTi-modified centrifugally cast HP-type stainless steels. v. 58, p. 132–142, 2007.
- PEREZ, I. U. et al. Short duration overheating in a steam reformer: Consequences to the catalyst tubes. **Journal of Failure Analysis and Prevention**, v. 13, n. 6, p. 779–786, 2013.
- RAY, A. K. et al. Structural integrity of service exposed primary reformer tube in a petrochemical industry. **International Journal of Pressure Vessels and Piping**, v. 137, p. 46–57, 2016.
- RODRIGUEZ, J. et al. Metallographic study of aging in a cast heat-resisting alloy. **Materials Characterization**, v. 45, n. 1, p. 25–32, 2000.
- SALMI, T. O.; MIKKOLA, J.-P.; WARNA, J. P. **Chemical Reaction Engineering and Reactor Technology**. New York: CRC Press, 2011.

SOARES, G. D. DE A. et al. Niobium additions in HP heat-resistant cast stainless steels. **Materials Characterization**, v. 29, n. 3, p. 387–396, 1992.

SWAMINATHAN, J. et al. Failure analysis and remaining life assessment of service exposed primary reformer heater tubes. **Engineering Failure Analysis**, v. 15, n. 4, p. 311–331, 2008.

THOMAS, C. W.; STEVENS, K. J.; RYAN, M. J. Microstructure and properties of alloy HP50- Nb : Comparison of as cast and service exposed materials. **Materials Science and Technology**, v. 12, p. 469–475, 1996.

WANG, W. Z. et al. Effect of overheating temperature on the microstructure and creep behavior of HP40Nb alloy. **Materials and Design**, v. 32, n. 7, p. 4010–4016, 2011.

WHITTAKER, M.; WILSHIRE, B.; BREAR, J. Creep fracture of the centrifugally-cast superaustenitic steels, HK40 and HP40. **Materials Science and Engineering A**, v. 580, p. 391–396, 2013.