

MICROESTRUTURA DE AÇOS HP MODIFICADOS COM ÍTRIO USADOS EM COLUNAS DE FORNOS DE REFORMA A VAPOR D'ÁGUA

Maurício de Jesus Noronha¹, Frederico de Carvalho Nunes², Luiz Henrique de Almeida³

Universidade Federal do Rio de Janeiro, Cidade Universitária, Centro de Tecnologia, Bl. F

¹noronha@metalmat.ufrj.br, ²fcnunes@metalmat.ufrj.br, ³lha@metalmat.ufrj.br

Os fornos de reforma a vapor d'água são utilizados largamente na indústria do petróleo em plantas de produção de hidrogênio. Grandes quantidades deste elemento são consumidas no hidrotreatamento, que tem a função de melhorar a qualidade dos derivados de petróleo. As colunas destes fornos são fabricadas em aço inoxidável fundido resistente ao calor da classe HP, operando em temperaturas médias de 980 °C e pressões na faixa de 2,75 a 4,15 MPa. Dadas as condições de operação, o principal objetivo deste trabalho consiste na melhora das propriedades mecânicas a altas temperaturas por meio da modificação da microestrutura destes aços, através da adição de elementos de liga. Neste trabalho foram fabricados tubos de aço do tipo HP modificados com nióbio e titânio, com adição de ítrio, pelo processo de fundição por centrifugação. Para caracterizar as modificações causadas por esta adição, foram realizadas observações microestruturais nestes tubos, além do levantamento de suas propriedades mecânicas. A observação da microestrutura destes tubos revelou uma rede primária de carbeto mais fragmentada do que no aço não-modificado. O tubo também apresentou um perfil de composição química e dureza ao longo da espessura das paredes, causadas pelo processo de fundição centrífuga. Os ensaios de tração e fluência revelaram que os aços contendo ítrio apresentaram propriedades mecânicas superiores aos aços não modificados.

Palavras-Chave: aços inoxidáveis resistentes a altas temperaturas; fornos de reforma; fluência

Reformer furnaces have been extensively used in the petroleum industry, in hydrogen production plants. Large amounts of this element are consumed in hydrotreatment, whose aim is to improve petroleum derivatives quality. The columns of these furnaces are fabricated with heat resistant stainless steel grade HP, running at the average temperatures of 980 °C and with pressures in the range of 2,75 to 4,15 MPa. Due to the operational conditions, the objective of this work is to improve the mechanical properties under high temperatures, modifying the microstructure through the introduction of alloying elements. In this work, yttrium was added in centrifugal cast HP steel tubes modified with niobium and titanium. In order to evaluate the modifications caused by this addition, microstructural observations were made and mechanical properties were measured. The microstructural observation showed a primary carbide network more fragmented than in non-modified steels. The tube presented a chemical composition and hardness gradient along the thickness of the walls, caused by the centrifugal casting process. Tension and creep tests showed that yttrium-containing steels display better mechanical properties in comparison to non-modified steels.

Keywords: heat-resistant stainless steels, reformer furnaces, microstructure.

1. Introdução

Os aços inoxidáveis austeníticos resistentes ao calor, série H, apresentam larga aplicabilidade na indústria do petróleo e, dentre as mais diversas podem-se citar a utilização destes aços na fabricação de colunas para fornos de reforma a vapor d'água. Estes fornos são utilizados em refinarias para a conversão de gases de processo (misturas de hidrocarbonetos) e vapor d'água em um gás rico em hidrogênio, sendo este posteriormente utilizado em estações de hidrotreatamento para melhora da qualidade de combustíveis ou em outras aplicações, tais como produção de amônia e metanol.

A operação destes fornos se dá da seguinte maneira: a mistura de hidrocarbonetos e vapor d'água entra nas colunas verticais destes fornos, sob pressões da ordem de 2,75 a 4,15 MPa, na presença de um catalisador sólido (em geral óxido de níquel), gerando um gás rico em hidrogênio. As reações de reforma que ocorrem no interior das colunas são extremamente endotérmicas, e portanto estas são aquecidas externamente por queimadores.

Tendo em vista que os tubos dos fornos de reforma devem permanecer em operação por um longo tempo, entre 8 e 12 anos, sob condições severas de operação (altas temperaturas, ambiente agressivo e pressão interna elevada), vem sendo desenvolvida uma classe especial de aços inoxidáveis fundidos resistentes ao calor para esta aplicação.

Estas ligas especiais têm sido estudadas por muitas décadas e avanços importantes foram obtidos com relação ao aumento da sua resistência mecânica a altas temperaturas, proporcionando um aumento de sua vida útil em serviço. Dentre os diversos desenvolvimentos para estes aços, destacam-se a adição de elementos de liga formadores de carbeto estáveis a altas temperaturas como nióbio e titânio, misturas de terras raras (mischmetals) e, mais recentemente, a adição de ítrio. (Eduardo et al., 1986; Powell et al., 1988; Barbabela et al., 1991; Soares et al., 1992; Piekarski, 2001; Nunes et al., 2002; Almeida et al., 2003)

O desenvolvimento destas ligas é de grande importância para a indústria do petróleo, na medida em que o aumento da resistência a altas temperaturas destes aços proporcionará diversas vantagens, dentre as quais: aumento da vida útil dos componentes destes fornos, aumento dos intervalos entre as paradas para reparos e diminuição das paradas não programadas e a diminuição da espessura da parede dos tubos, maximizando assim a troca térmica e a eficiência do projeto e o permitindo o aumento da carga de catalisador utilizada. Todas estas vantagens induzem a uma diminuição dos custos decorrentes do processo.

O elevado teor de carbono destes aços, necessário à sua elevada resistência em altas temperaturas, torna estas ligas pouco conformáveis por processos convencionais e, em vista disso, os tubos são fabricados por fundição centrífuga, onde o metal fundido, é vazado em um molde metálico rotatório, sob altas taxas de solidificação. A ação da força centrífuga gera um tubo com estrutura íntegra, pois a maior parte das inclusões não-metálicas, impurezas e porosidade se acumulam em uma fina camada na parede interna do tubo, sendo facilmente removidos por usinagem. (Tavares, 2000; Nunes et al., 2002; Almeida et al., 2003)

O objetivo deste trabalho é caracterizar as modificações que a adição de ítrio promove na microestrutura e nas propriedades mecânicas em temperatura ambiente e em altas temperaturas de aços do tipo HP modificados com nióbio e titânio e comparar com os aços comerciais.

Neste trabalho fundiram-se dois tubos de aço inoxidável modificados com nióbio e titânio com adições distintas de ítrio, em escala industrial. A partir dos tubos obtidos foram realizadas a caracterização microestrutural em microscópio eletrônico de varredura (MEV), ensaios mecânicos de tração à temperatura ambiente e a 980°C e ensaios acelerados de fluência também a 980°C.

2. Materiais e Métodos

Os aços do tipo HP-modificado fabricados neste trabalho apresentaram a seguinte composição: 0,4% C; 25,0% Cr; 35,0% Ni; 0,8% Nb; 0,04% Ti; 1,7% Si e 1% Mn. A adição de ítrio a estes aços é um procedimento crítico, devido à sua forte reatividade com o oxigênio e o enxofre, e como forma de minimizar as perdas de ítrio fez-se necessário o uso de uma liga de adição, contendo 34% Fe, 27% Y e 39% Si. Por esse motivo a liga de adição não foi adicionada ao forno, mas sim ao fundo da panela de transferência.

O metal fundido a 1680 °C foi vazado para um coquilha girando a 2000 rpm. Após poucos segundos a coquilha foi desacelerada e o tubo retirado. Os dois tubos fundidos neste trabalho foram identificados como: Y1 – aço HP-modificado com pequena adição de ítrio, resultando numa concentração final de 7 ppm Y e Y3 – aço HP-modificado com maior adição de ítrio resultando numa concentração final de 0,15% Y.

A caracterização da microestrutura destes aços em MEV foi obtida a partir de amostras tomadas da seção transversal dos tubos que foram submetidas ao procedimento padrão de preparação de amostras (lixamento e polimento em pasta de diamante).

Os ensaios mecânicos de tração à temperatura ambiente e a 980 °C foram realizados em corpos de prova cilíndricos com diâmetro da seção útil de 6 mm. Os ensaios foram conduzidos em uma máquina universal de ensaios INSTRON a uma taxa de deformação de 10^{-3} s^{-1} .

Os ensaios de fluência utilizaram os mesmos corpos de prova dos ensaios de tração, sendo previamente tratados termicamente a 980°C por 12 horas. O ensaio consistiu na aplicação de uma carga constante no corpo de prova,

gerando uma tensão inicial de 43,1 MPa. O corpo de prova ficou mantido a uma temperatura controlada de 980° C, sofrendo deformação até a ruptura com o tempo.

3. Resultados e Discussão

A microestrutura dos aços do tipo HP-modificado consiste da matriz austenítica e uma rede primária de carbeto nos espaços interdendríticos: carbeto de cromo do tipo $Cr_{23}C_6$ e carbeto misto de nióbio e titânio com diversas proporções destes dois elementos. A adição de ítrio parece ocasionar a fragmentação dos carbeto primários de cromo, como pode ser observado na micrografia de MEV apresentada na figura 1. Esta fragmentação é importante do ponto de vista de propriedades mecânicas, visto que partículas alongadas são caminhos preferenciais para a propagação de trincas. É importante ressaltar que nos aços não-modificados, os carbeto são mais massivos. (Eduardo et al., 1986; Barbabela, 1990; Barbabela et al., 1991)

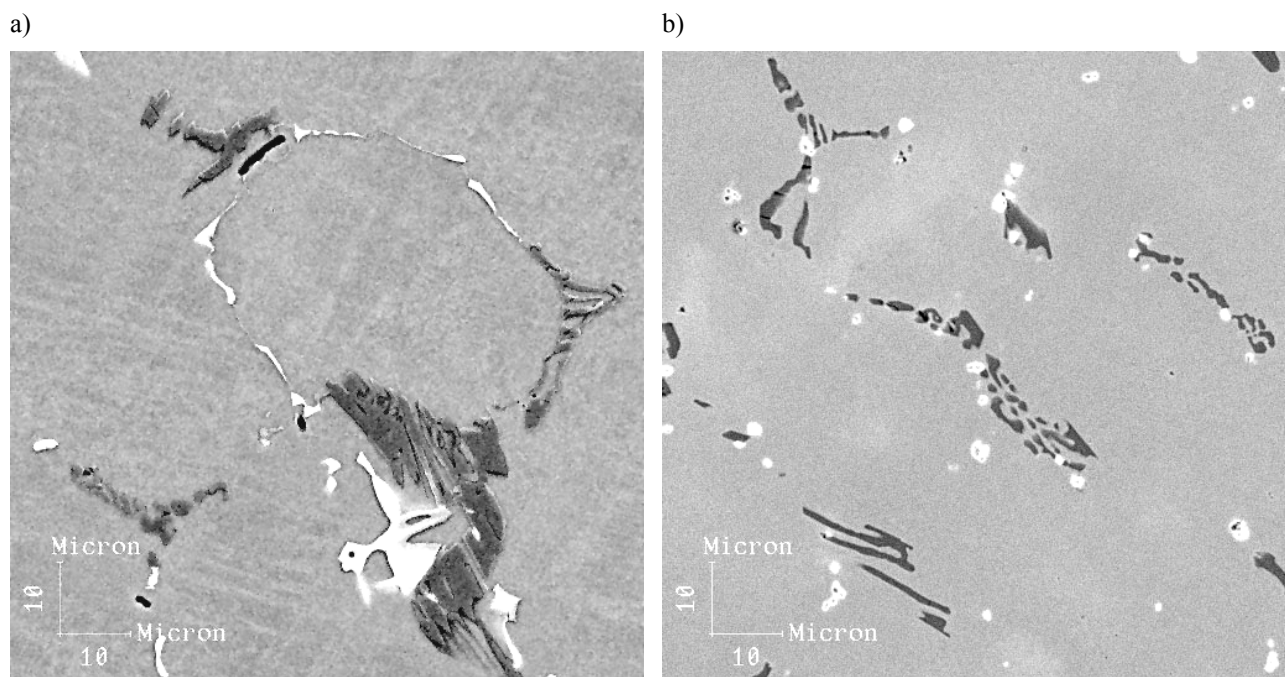


Figura 1: Microestrutura dos aços HP-modificados. Aumento: 1000x. a) aço Y1, onde nota-se a presença da rede primária de carbeto nos espaços interdendríticos, b) aço Y3, apresentando carbeto de cromo mais fragmentados

A tabela 1 apresenta os resultados dos ensaios mecânicos de tração realizados à taxa de deformação de $10^{-3} s^{-1}$ nos corpos de prova retirados dos tubos Y1 e Y3. Na mesma tabela são apresentados as propriedades mecânicas de tração de aços HP comerciais para fins de comparação.

Tabela 1: Propriedades mecânicas de tração dos aços HP modificados.

Temperatura de ensaio	Ambiente (25° C)			980° C			
	Material	σ_{esc} (Mpa)	σ_{max} (MPa)	ϵ_T (%)	σ_{esc} (MPa)	σ_{max} (MPa)	ϵ_T (%)
	Y1	275,0	496,0	18	133,0	138,0	22
	Y3	264,0	554,0	27	105,0	154,0	33
	PARALLOY ¹	250,0	450,0	8	72,0	128,0	42
	WISCALLOY ²	262,0	545,0	16	86,0	124,0	-
	KUBOTA ³	255,0	531,0	12	62,0	96,0	49
	CENTRALLOY ⁴	230,0	470,0	8	80,0	90,0	38

¹ Paralloy Limited, Paralloy House, Cleveland, England – aço HP - H39WM

² Wisconsin Centrifugal, Waukesha, U.S.A. – aço HP Wiscalloy 25-35 Nb MA

³ Kubota Metal Corporation, Ontário, Canadá – aço HP – KHR35CT

⁴ Schmidt-Clemens Spain, S.A. – Centracerro – Centralloy G/CA 4852 Micro – GX45NiCrSiNbTi35-25

Os resultados dos ensaios acelerados de fluência dos tubos Y1 e Y3 são apresentados na tabela 2, que mostra o tempo de ruptura dos corpos de prova ensaiados a 980°C sob uma tensão inicial de 43,1 MPa.

Tabela 2: Resultados preliminares dos ensaios de fluência dos aços do projeto.

Material	Y1	Y3
Tempo médio de ruptura (h)	68,85 h	98,71 h

Para uma comparação das propriedades de fluência, foi utilizada a constante de Larson-Miller de um aço HP comercial para obter o parâmetro característico de Larson-Miller dos aços Y1 e Y3. A curva característica do aço comercial PARALLOY é representada pela equação 1.

$$LMP = T(24,3 + \log t) \cdot 0,001 \quad (1)$$

Efetuada-se os cálculos tem-se: para o aço Y1, LMP = 32,75; e para o aço Y3, LMP = 32,95.

Com base nos valores obtidos e sabendo-se que a tensão inicial do ensaio é de 43,1 MPa, pode-se comparar a resistência à fluência dos aços desenvolvidos nesta pesquisa com um aço comercial, utilizando-se a curva característica de Larson-Miller deste aço, como mostra a figura 2.

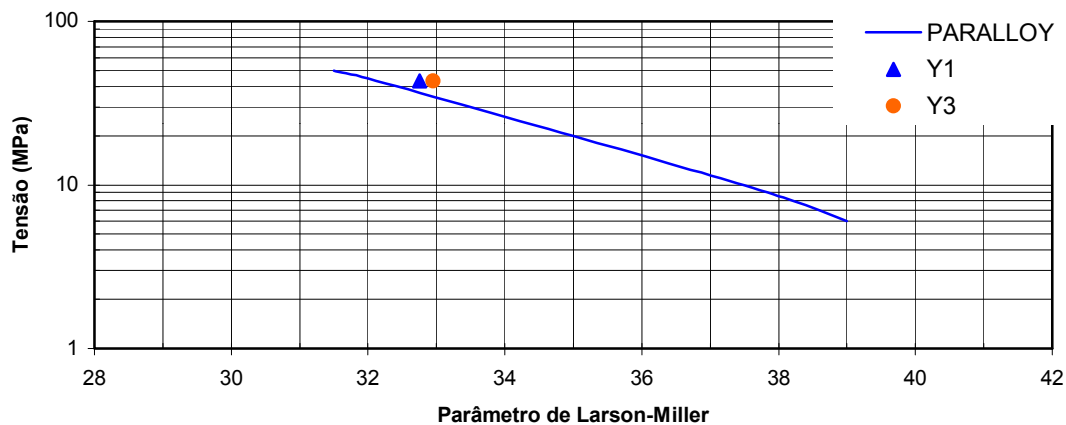


Figura 2: Gráfico da curva característica de Larson-Miller do aço comercial Paralloy em comparação com os resultados dos ensaios dos aços da pesquisa

Os resultados dos ensaios mecânicos de tração à temperatura ambiente e a 980 °C e dos ensaios de fluência indicaram que o aço Y3 é superior aos aços comerciais, assim como o aço Y1 em alguns casos. Os excelentes resultados do tubo Y3 são devidos à fragmentação dos carbeto de cromo primários ocasionada pelo ítrio. Mesmo o tubo Y1 (com baixo teor de ítrio) apresentou melhores propriedades do que alguns aços comerciais, devido provavelmente à alta reatividade do ítrio com o enxofre, auxiliando na retirada deste elemento para a escória.

Após os ensaios de fluência os corpos de prova rompidos foram lixados até o meio de sua espessura e sua microestrutura foi observada em MEV ao longo da direção longitudinal. A exposição a altas temperaturas ocasionou uma evolução microestrutural que consistiu no coalescimento da rede primária de carbeto, na precipitação de carbeto secundários de cromo do tipo $Cr_{23}C_6$ e na substituição dos carbeto mistos de nióbio e titânio em um composto contendo Ni, Nb e Si, conhecido como fase G (Barbabela, 1991; Almeida, 2003). Estas observações microestruturais podem ser vistas na figura 3. Nesta mesma figura também podem ser vistos vazios de fluência, em geral associados aos carbeto primários de cromo e à fase G, apontados pelas setas.

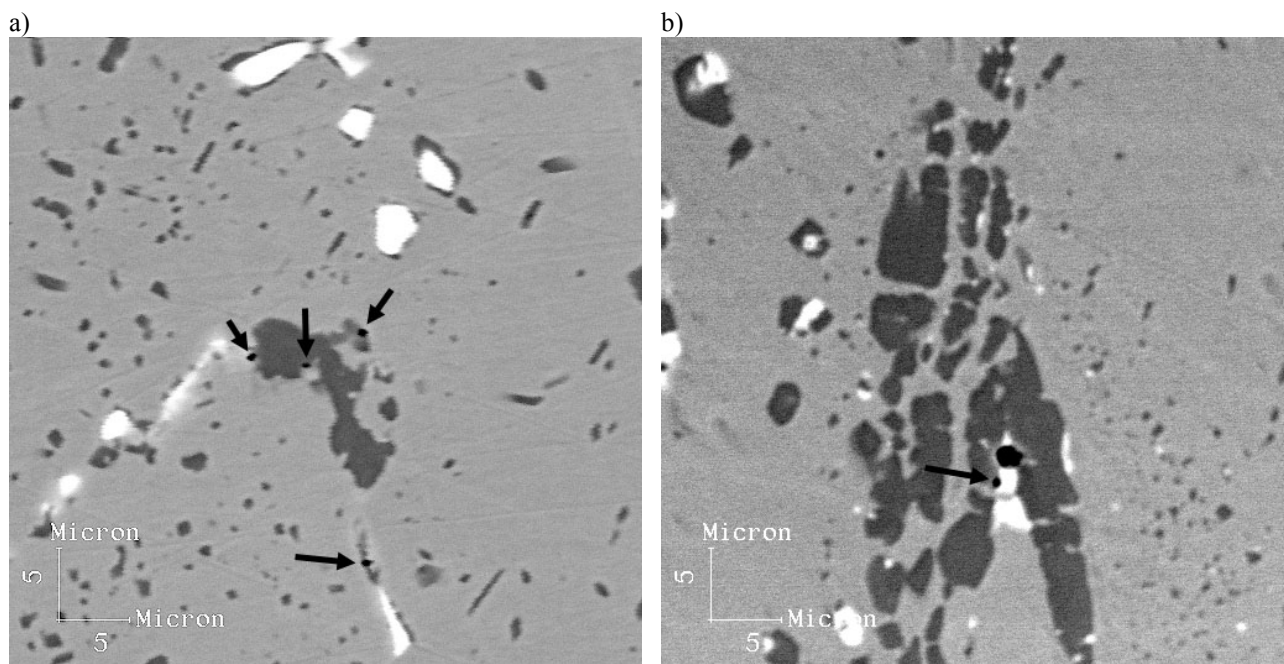


Figura 3: Microestrutura dos tubos após os ensaios de fluência. As setas indicam a presença de vazios de fluência. Nota-se o coalescimento dos carbetos primários e a precipitação de carbetos secundários.
Aumento: 2000x a) Tubo Y1, rompido após 70h, b) tubo Y3, rompido após 115h

4. Conclusões

Dos resultados obtidos nesta pesquisa podem ser retiradas algumas conclusões:

- A adição de ítrio em aços do tipo HP modificados com Nb e Ti promove a fragmentação da rede primária de carbetos, em especial do carbeto de cromo
- Os aços com adição de ítrio apresentaram propriedades mecânicas superiores aos aços comerciais, devido aos efeitos benéficos deste elemento
- Uma análise preliminar indica que os sítios preferenciais para nucleação de vazios de fluência localizam-se nas interfaces carbetos de cromo ou fase G com a matriz.

5. Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer ao IPT-SP pela fusão da liga de adição, à ENGEMASA pela confecção dos tubos e à ANP e ao CTPETRO pelo suporte financeiro à pesquisa realizada.

6. Referências

- ALMEIDA, L.H., RIBEIRO, A.F., LE MAY, I. Microstructural characterization of modified 25Cr-35Ni centrifugally cast steel furnace tubes. *Mat. Char.* V.49, pp. 1-11, 2003
- BARBABELA, G.D., ALMEIDA, L.H., SILVEIRA, T.L., LE MAY, I. Role of Nb in modifying the microstructure of heat-resistant cast HP steel. *Mat. Char.* V.26, pp. 193-197, 1991
- BARBABELA, G.D. Estabilidade Estrutural de Aços Resistentes ao Calor do Tipo HP com Adição de Nióbio. Tese de D. Sc. UFRJ. 132 p, 1990
- EDUARDO, A.A.G., RIBEIRO, R., PAPALÉO, R., GUIMARÃES, J.R.C. Microstructure and creep behavior of a niobium alloyed cast heat-resistant 26 pct Cr steel. *Metal. Trans.* V.17A, n.4, pp. 691-696, 1986
- NUNES, F.C., NORONHA, M.J., ALMEIDA, L.H. Effect of yttrium addition on the distribution of phases in a centrifugal cast HP steel. XVIII Congresso da Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise. Curitiba-PR, 2002

- PIEKARSKI, B. Effect of Nb and Ti additions on microstructure and identification of precipitates in stabilized Ni-Cr cast austenitic steels. *Mat. Char.* V.47, pp. 181-186, 2001
- POWELL, D.J., PILKINTON, R., MILLER D.A. The precipitation characteristics of 20% Cr/25% Ni-Nb stabilized stainless steel. *Acta Metal.* N. 3, pp. 713-724, 1988
- SOARES, G.D.A., ALMEIDA, L.H., SILVEIRA, T.L., LE MAY, I. Niobium additions in HP heat-resistant cast stainless steels. *Mat. Char.* V. 29, pp. 387-396, 1992
- TAVARES, R. Estudos da Adição de Ítrio em Tubos de Aço HP Centrifugado. Tese de M. Sc. UFRJ. 103 p, 2000