



CARACTERIZAÇÃO DA CAMADA DE ÓXIDO FORMADA NA SUPERFÍCIE
EXTERNA DAS COLUNAS DE FORNOS DE REFORMA A VAPOR

Rosa Maria Sales da Silveira

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.

Orientadores: Luiz Henrique de Almeida
Adriana da Cunha Rocha

Rio de Janeiro
Abril de 2017

CARACTERIZAÇÃO DA CAMADA DE ÓXIDO FORMADA NA SUPERFÍCIE
EXTERNA DAS COLUNAS DE FORNOS DE REFORMA A VAPOR

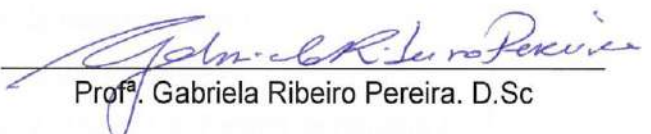
Rosa Maria Sales da Silveira

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 CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:



Prof. Luiz Henrique de Almeida, D.Sc.



Prof. Gabriela Ribeiro Pereira, D.Sc.



Prof. Sérgio Souto Maior Tavares, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

ABRIL DE 2017

Silveira, Rosa Maria Sales da

Caracterização da Camada de Óxido Formada na Superfície Externa das Colunas de Fornos de Reforma a Vapor/ Rosa Maria Sales da Silveira. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2017.

VIII, 98p.: il.; 29,7cm.

Orientadores: Luiz Henrique de Almeida

Adriana da Cunha Rocha

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

Referências Bibliográficas: p. 95-98.

1. Camada de óxido. 2. Aço HP. 3. Fornos de reforma a vapor. 4. Oxidação em altas temperaturas. I. Almeida, Luiz Henrique de *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

*Dedico este trabalho aos meus pais,
por toda fé depositada em mim.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter me guiado até aqui.

A minha mãe pelo amor e apoio incondicional.

Ao meu pai, por sempre acreditar em mim, e de alguma forma estar sempre presente.

Ao Filipe por toda parceria, carinho e incentivo que vem me dando ao longo desses anos.

Aos amigos que conquistei durante o mestrado, em especial a Melânea, Mariana, Elisa, Clarissa, Débora e Thaís, por tornarem meus dias mais divertidos e prazerosos.

Ao professor Luiz Henrique pela orientação, pelos ensinamentos e por todo suporte durante o período de mestrado.

A professora Adriana Rocha pela orientação e pelos ensinamentos sobre oxidação em altas temperaturas e difração de raios-X.

Ao Fábio Queiroz pelo auxílio na obtenção das amostras e pelas orientações que sempre me ajudaram muito.

A Mônica Arenas e Johanna Pacheco por toda ajuda na caracterização magnética das amostras, e pela dedicação que foi dada para o desenvolvimento do meu trabalho.

A Amanda pela amizade e pela ajuda na revisão do abstract.

Ao técnico Oswaldo pela ajuda na confecção e preparação das minhas amostras, por sempre ter feito um trabalho impecável, com muita dedicação e boa vontade.

Ao Manuel pelo treinamento no MEV Versa.

Aos técnicos Laerte, Tiberio, Alexandre e Iane pela ajuda na preparação de algumas amostras e execução de experimentos.

Ao Leandro Martins e Andrea Pedroza pela ajuda na realização do DRX.

À equipe Propmec pelo companheirismo nos momentos de dificuldade e alegria.

Ao LNDC pelas análises no MFM.

Ao Laboratório de Instrumentação e Medidas Magnéticas do Departamento de Física da PUC-RJ, pelas análises no Susceptômetro Magnético de Varredura, em especial ao professor Antônio Carlos O. Bruno.

Ao Evandro Lanzoni do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) de Campinas, pela ajuda na realização e análise do MFM.

Ao Luiz Antônio M. Ferreira pela valiosa contribuição com informações sobre o processo de produção dos tubos HP.

Aos membros da banca pela avaliação e crítica imprescindíveis ao meu crescimento pessoal e profissional.

A Petrobras pelo fornecimento dos materiais para esta pesquisa.

A CAPES pelo suporte financeiro.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

CARACTERIZAÇÃO DA CAMADA DE ÓXIDO FORMADA NA SUPERFÍCIE EXTERNA DAS COLUNAS DE FORNOS DE REFORMA A VAPOR

Rosa Maria Sales da Silveira

Abril/2017

Orientadores: Luiz Henrique de Almeida

Adriana da Cunha Rocha

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Fornos de reforma a vapor são compostos por harpas formadas por tubos de aços HP fundidos por centrifugação, modificados ao Nb e em alguns casos, microligados ao Ti. Estes tubos são expostos a condições severas de operação por trabalhar em altas temperaturas por um longo período, resultando no envelhecimento característico da liga e em danos que ocorrem principalmente por fluência. Desta forma, estudos vêm sendo realizados para o desenvolvimento de técnicas de inspeção não destrutiva por métodos magnéticos para ser aplicadas em campo. Entretanto, uma vez que a superfície externa fica em contato com um ambiente oxidante e de alta temperatura resultante da ação dos queimadores, ocorre a formação de uma camada de óxido na mesma, que pode influenciar nas medidas feitas na inspeção. O objetivo do presente trabalho é caracterizar a superfície externa dos tubos HP retirados de serviço de diferentes unidades de refino da Petrobras e relacionar suas características com o estado de envelhecimento do tubo, bem como com a resposta magnética da mesma. A caracterização de diferentes tubos retirados de serviço após longo tempo de operação, foi realizada por microscopia ótica e eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva e difração de raios-X, considerando diferentes alturas da coluna de reforma, associadas aos seus característicos estados de envelhecimento. A caracterização da resposta magnética foi realizada pelo microscópio de força magnética e susceptômetro magnético de varredura. Os resultados mostraram que o processo de oxidação em altas temperaturas resulta na formação de uma camada de óxido complexa formadas por uma sequência padrão de diferentes óxidos. Além disso observou-se uma modificação microestrutural na sua subsuperfície, devido ao empobrecimento de cromo nesta região. Foi obtido uma relação da espessura do óxido e da camada transformada com o estado de envelhecimento e com a resposta magnética das amostras. A origem da resposta magnética da superfície externa foi identificada por microscopia de força magnética.

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

CHARACTERIZATION OF OXIDE LAYER FORMED ON EXTERNAL SURFACE
FROM REFORMER FURNACES COLUNS

Rosa Maria Sales da Silveira

April/2017

Advisors: Luiz Henrique de Almeida

Adriana da Cunha Rocha

Department: Metallurgical and Materials Engineering

Steam reforming furnaces are constituted by harps of centrifugally cast HP steel tubes, added with Nb and in some cases Ti microalloyed. These tubes are exposed to severe operating conditions by working at high temperatures for a long period, resulting in the characteristic aging of the alloy and in damages, which occur mainly by creep. Therefore, studies have been carried out for the development of non-destructive inspection techniques by magnetic methods to be applied in the field. However, once the outer surface is in contact with an oxidizing environment and high temperature caused by the burners, the formation of an oxide layer occurs on it, which can influence the measurements made on the inspection. The objective of the present work is to characterize the external surface of the HP tubes removed from operation of different refining units of Petrobras and to relate their characteristics with the aging stage of the tube, as well as with its the magnetic response. The characterization of different tubes removed after long operating times was performed by optical and scanning electron microscopy, energy dispersive spectrometer and X-ray diffraction, considering different heights of the reforming column, associated with its characteristic aging conditions. The magnetic response was analyzed by magnetic force microscopy and scanning magnetic susceptometry. The results showed that the oxidation process at high temperatures results in the formation of a complex oxide layer formed by a standard sequence of different oxides. In addition, a microstructural modification was observed in its subsurface, due to the impoverishment of chromium in this region. A relation between both the thickness of the oxide and the transformed layer with the aging state and the magnetic response of the samples was obtained. The origin of the magnetic response of the external surface was identified by magnetic force microscopy.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. Operação dos Fornos de Reforma a Vapor	3
2.2. Os Aços HP e HP Modificados.....	8
2.2.1. Relação entre composição química, microestrutura e propriedades mecânicas.....	8
2.3. Oxidação em altas temperaturas	20
2.3.1. Conceitos gerais	20
2.3.2. Tipos de oxidação em ligas	22
2.3.3. Oxidação Interna	25
2.3.4. Integridade mecânica da camada de óxido.....	25
2.4. Oxidação em alta temperatura de aços HP e HK	28
2.5. Influência da camada de óxido na inspeção utilizando métodos magnéticos	38
3. FUNDAMENTAÇÃO DOS MÉTODOS UTILIZADOS NA CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA DA CAMADA DE ÓXIDO	41
3.1. Susceptômetro magnético de varredura.....	41
3.2. Microscópio de Força Magnética	42
4. MATERIAIS E MÉTODOS	44
4.1. Materiais de Análise.....	44
4.2. Microscopia Óptica.....	47
4.3. Microscópio Eletrônico de Varredura	48
4.3.1. Medida da espessura da camada de óxido.....	49
4.4. Difração de Raios-X	49
4.5. Medida da resposta magnética da camada de óxido	50
4.5.1. Microscópio de Força Magnética – MFM.....	50
4.5.2. Análise por susceptômetro magnético de varredura	51
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
5.1. Caracterização do estado de envelhecimento das amostras.....	53
5.2. Caracterização microestrutural da camada de óxido	57
5.2.1. Microscópio Eletrônico de Varredura	57
5.2.2. Difração de Raios-X	80
5.3. Resposta magnética da camada de óxido	83
5.3.1. Análise MFM.....	83
5.3.2. Resultados da Análise no Susceptômetro Magnético de Varredura.....	87
6. CONCLUSÕES	92
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	94
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	95

1. INTRODUÇÃO

Aços inoxidáveis austeníticos fundidos por centrifugação, têm sido largamente utilizados como ligas para fabricação de tubos em operações de fornos de reforma para a produção de hidrogênio. Ligas de aço HP modificado fundidas por centrifugação tem se destacado por sua boa resistência a altas temperaturas, fluência, carburização e a oxidação, além do seu menor custo em relação às clássicas superligas de níquel. A composição dos aços HP modificados inclui adição de nióbio ou nióbio e titânio como elementos de liga, por serem fortes formadores de carbeto [1–3].

Durante a operação nos fornos de reforma as colunas deste material, por estarem expostas a elevadas temperaturas, sofrem modificações na sua microestrutura e conseqüentemente nas suas propriedades, podendo comprometer o tempo de vida do aço. Os danos ocorridos nas colunas de reforma podem ser por fluência, com a formação de vazios alinhados e trincas, carburização e modificação microestrutural causada por superaquecimento [4]. A detecção e avaliação destes danos não é trivial, podendo ser muitas vezes subsuperficiais, destacando-se a necessidade de inspeção por métodos magnéticos não destrutivos para verificar a natureza e a extensão dos mesmos e conseqüentemente estimar sua vida útil remanescente.

Tubos radiantes em fornos de reforma são expostos internamente aos gases utilizados no processo de obtenção de hidrogênio, sendo estes hidrocarbonetos e vapor d'água, que com a ação de catalisadores, sofrem uma reação fortemente endotérmica produzindo gás carbônico e hidrogênio. Externamente, estão expostos por gases de combustão, devido à ação dos queimadores. Esta condição oxidante resulta na formação de uma camada de óxido na superfície externa da liga. Entretanto, por ser magnética, ela interfere na inspeção não destrutiva que utiliza métodos magnéticos [5].

As colunas de um forno de reforma do tipo *top fired*, por exemplo, estão submetidas a um perfil heterogêneo de temperatura, sendo a extremidade superior exposta a temperaturas menores pelo fato das reações endotérmicas serem mais intensas nessa região. Desta forma, as características da camada de óxido formada na superfície externa dos tubos serão influenciadas pela temperatura ao longo da altura das colunas e tempo de exposição.

Tendo em vista a necessidade periódica de inspeção das colunas de reforma e a interferência nos resultados obtidos em ensaios não destrutivos devido a ação dos óxidos formados na superfície, o objetivo deste trabalho é caracterizar a camada de óxidos formada nas colunas retiradas de serviço em função da altura, tempo de

operação e composição química do aço e correlacionar suas características com o estado de envelhecimento do tubo e sua resposta magnética.

A caracterização foi feita a partir de amostras de seção transversal retiradas de diferentes alturas das colunas de acordo com o perfil de temperatura. As colunas analisadas foram retiradas de serviço de diferentes fornos de reforma a vapor. Os estados de envelhecimento de cada amostra foram caracterizados por microscopia óptica (MO). As características morfológicas das camadas de óxidos foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de alta resolução, incluindo análise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e mapeamento de composição química. A composição química dos óxidos foi obtida utilizando a técnica de difração de raios-X (DRX). A resposta magnética da superfície externa do tubo foi avaliada pela análise no susceptômetro magnético de varredura (SMV), além da caracterização através do microscópio de força magnética (MFM).

A caracterização da superfície externa dos tubos HP mostrou que a mesma é composta por uma camada transformada na interface entre a matriz e o óxido, além de multicamadas de óxidos que possuem uma sequência de formação padrão, mostrada a partir de um modelo proposto. As espessuras da camada de óxido, assim como da camada transformada, aumentam com o estado de envelhecimento das amostras, uma vez que está diretamente relacionada com a posição no tubo e correspondente faixa de temperatura na qual as mesmas estiveram expostas. Resultados da caracterização magnética mostraram a origem da resposta magnética da superfície externa, e possibilitou relacionar a espessura da mesma com a intensidade do campo magnético induzido para amostras provenientes de diferentes tubos e estados de envelhecimento.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Operação dos Fornos de Reforma a Vapor

Fornos de reforma são largamente utilizados nas indústrias petroquímicas para a produção de hidrogênio em grande escala. São compostos por harpas, que consistem de seguimentos de colunas enfileiradas formadas por tubos de aço HP, também chamados de radiantes, os quais ficam suspensos por contra pesos a fim de aliviar as tensões verticais [4]. As colunas são os componentes mais críticos do forno, por serem expostos a condições de operações severas. Suas dimensões variam entre 10 e 15 metros de altura, 100 a 200 mm de diâmetro e 10 a 25 mm de espessura da parede [4]. O interior das colunas é preenchido por um catalisador a base de níquel, que aumentam a produtividade, acelerando as reações que convertem hidrocarbonetos mais vapor d'água em hidrogênio e dióxido de carbono, de acordo com as equações 1 e 2 [6].



Estas reações são endotérmicas, e ocorrem devido ao calor fornecido por radiação a partir de queimadores que se encontram na parte externa das colunas, dispostos de acordo com o design do forno, que pode ser basicamente de quatro tipos, conforme ilustrado na Figura 2-1.

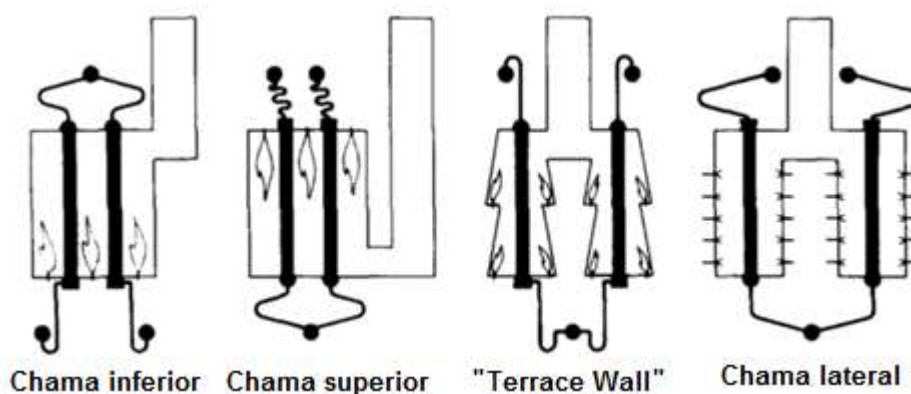


Figura 2-1 - Configurações típicas de fornos de reforma (Adaptado de [7]).

A maioria dos fornos mais modernos são do tipo *top fired*, Figura 2-2, cujos queimadores ficam dispostos em linhas na parte superior em ambos os lados das colunas. Neste tipo de forno, há um pico da temperatura externa devido à posição dos queimadores, resultando em um maior fluxo de calor nesta região, Figura 2-3 [7]. As reações de caráter endotérmico garantem o controle da temperatura do forno, evitando o superaquecimento devido à ação dos queimadores [4,7].

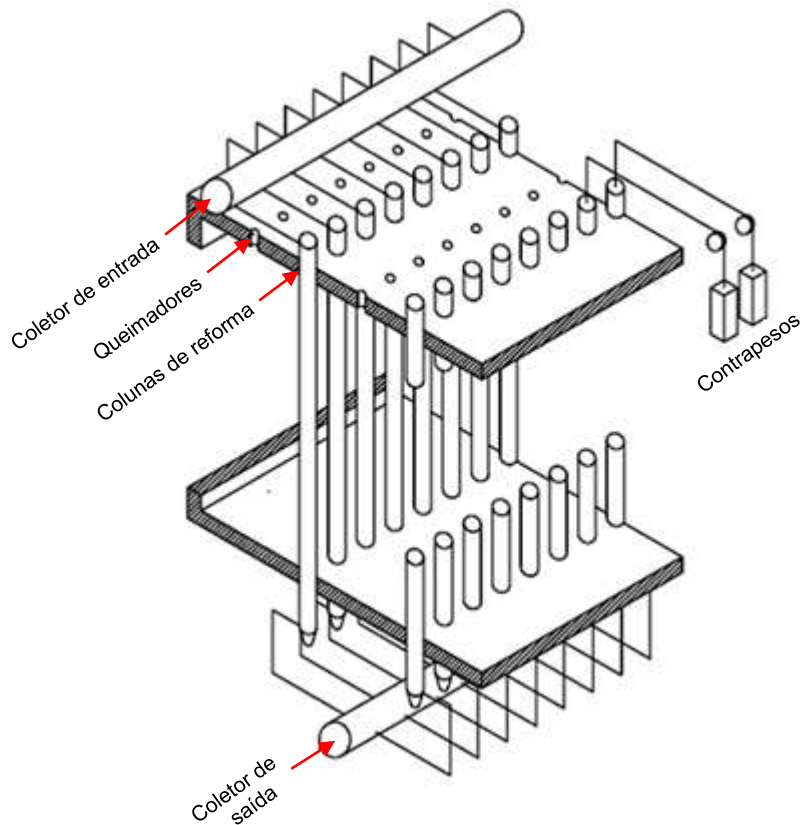


Figura 2-2 - Desenho esquemático de um forno de reforma do tipo *top fired* (Adaptado de [4]).

O balanço entre a entrada de calor pelas paredes do tubo e o consumo de calor pela reação endotérmica que ocorre em seu interior é o problema central em fornos de reforma a vapor. O fluxo de calor e a temperatura máxima na parede do tubo tem forte influência sobre as tensões que ocorrem nela. Segundo DYBKJAER [7] mesmo um pequeno aumento na temperatura máxima da parede do tubo pode resultar em sério declínio da expectativa de vida do tubo. Por outro lado, temperaturas mais baixas afetam a produtividade da unidade.

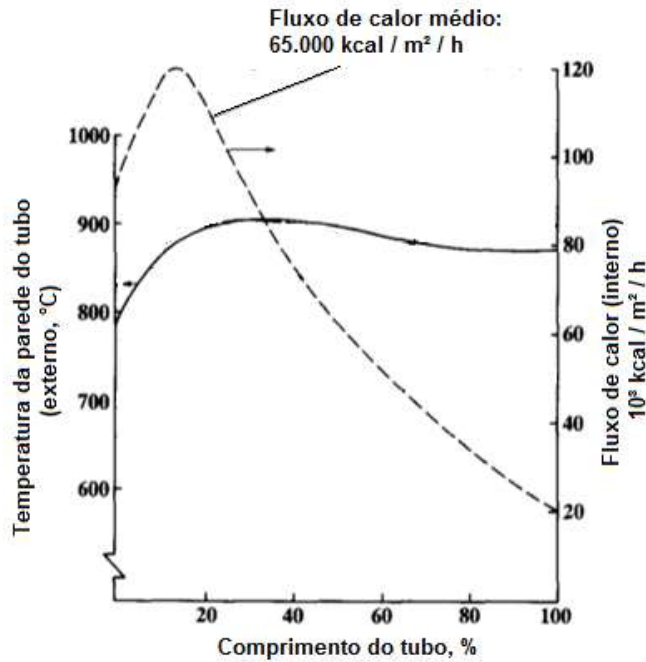


Figura 2-3 - Perfis de temperatura da parede do tubo e fluxo de calor (Adaptado de [7]).

A temperatura das paredes das colunas depende de vários fatores: a posição, vazão e tamanho da chama dos queimadores podem variar ao longo do tempo, bem como a perda da atividade do catalisador durante seu ciclo de vida, causando a perda de refrigeração. Tais fatores resultam em regiões mais ou menos aquecidas ao longo da extensão dos tubos de reforma [4]. Sendo assim, a temperatura da parede ao longo da altura das colunas não é uniforme, apresentando um perfil de temperatura para cada condição de operação, conforme a Figura 2-4.

As condições normais de operação destes tubos apresentam temperaturas de trabalho em torno de 800 a 1000°C e pressão de 1 a 5 MPa [2,4]. De fato, são severas, exigindo do material utilizado como tubos de reforma, uma alta resistência à fluência, combinado com boa soldabilidade, boa ductilidade e boa resistência à oxidação e carburização. Neste contexto, os aços da série H resistentes a altas temperaturas apresentam a maioria destes requisitos, sendo de grau HP os mais utilizados em unidades mais modernas. Eles são produzidos pelo processo de fundição por centrifugação, sendo assim, o comprimento dos tubos é limitado, tornando necessário uma soldagem para união de seguimentos para compor as colunas do forno de reforma.

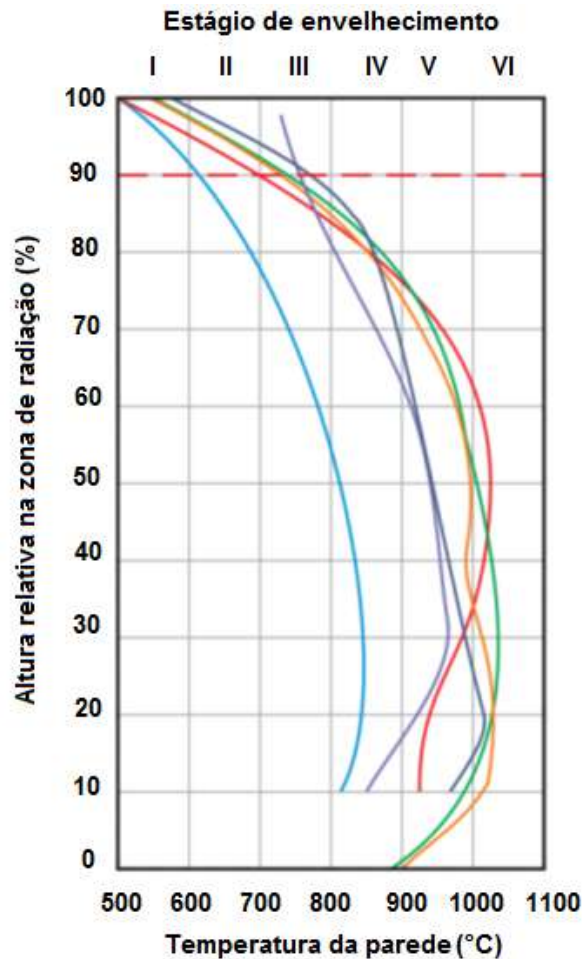


Figura 2-4 - Perfis de temperatura de fornos de reforma do tipo *top fired* sob diferentes condições de operação (Adaptado de [4]).

Com base na American Petroleum Institute (API), os tubos HP são projetados para uma vida de 100.000h. Entretanto, devido à longa exposição em altas temperaturas, sua vida em serviço acaba variando entre 30.000 e 180.000h, uma vez que as alterações microestruturais irão depender das condições de operação do forno de reforma, além da qualidade do material [8]. Falhas prematuras em fornos de reforma também ocorrem frequentemente devido a diferentes mecanismos, dentre eles a fluência é reconhecida como o principal mecanismo que leva a falha dos tubos HP, Figura 2-5 [8–11].

Surto de temperatura é uma condição operacional que também interfere no tempo de vida das colunas em fornos de reforma a vapor. Ele é causado devido a interrupções acidentais no fluxo que alimenta as colunas de reforma, restringindo as reações endotérmicas, sem que haja diminuição ou desligamento dos queimadores. Isto provoca o superaquecimento do tubo podendo gerar falhas catastróficas em alguns tubos, pela nucleação, crescimento e coalescimento de grandes trincas longitudinais, Figura 2-6,

devido às tensões circunferenciais criadas pelas pressões internas que excedem o limite de resistência do material, sendo este diminuído com o aumento da temperatura [8,10]. A pressão interna varia pouco ao longo do comprimento da coluna, sendo assim os danos geralmente ocorrem em sua seção mais quente.

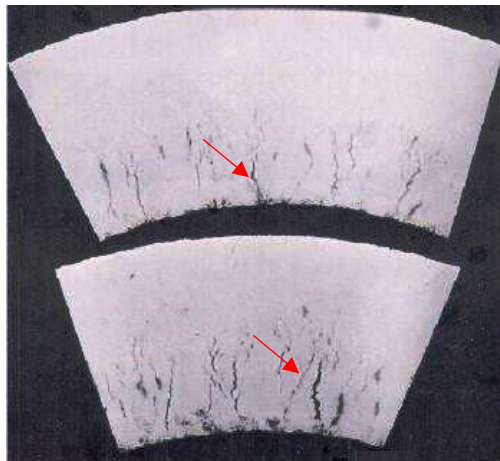


Figura 2-5 – Danos de fluência ocorrido em um tubo de aço HP (Adaptado de [12]).

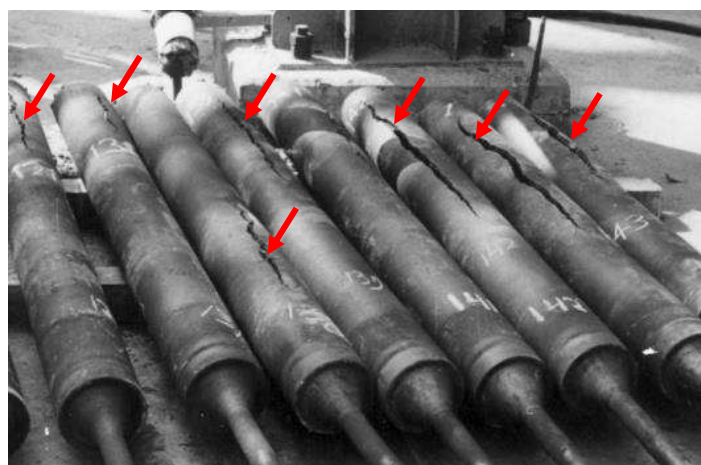


Figura 2-6 - Trincas longitudinais em tubos HP formadas após surto de temperatura (Adaptado de [8]).

Devido as condições severas de operação como descrito acima, os danos de fluência das colunas dos fornos de reforma são continuamente monitorados durante as paradas de campanha através de caracterização metalográfica, ensaios de fluência e ensaios não destrutivos. Tendo em vista os prejuízos das indústrias petrolíferas devido às falhas catastróficas que ocorrem nesses tubos, uma vez que a montagem do tubo de reforma representa em torno de 25% do custo do forno [9]; muitos estudos vêm sendo realizados para melhor compreensão da evolução microestrutural causada pelo

envelhecimento devido às condições normais de operação, bem como os danos causados na microestrutura pela fluência [2–4,11,13].

A Figura 2-7 esquematiza a classificação dos danos de fluência na parede do tubo segundo o método de Neubauer e Wedel adotado por LE MAY *et al.* [14]. No nível A os vazios ainda não são detectáveis; no B é possível visualizar vazios isolados. Quando as colunas atingem 50% de sua vida útil, isto é, no nível C, os contornos dendríticos mostram um alinhamento de vazios de fluência, entretanto eles ainda não coalesceram. Após 50% da vida útil, no nível D, os vazios alinhados se encontram formando microtrincas e finalmente no nível E há a formação de macrotrincas.

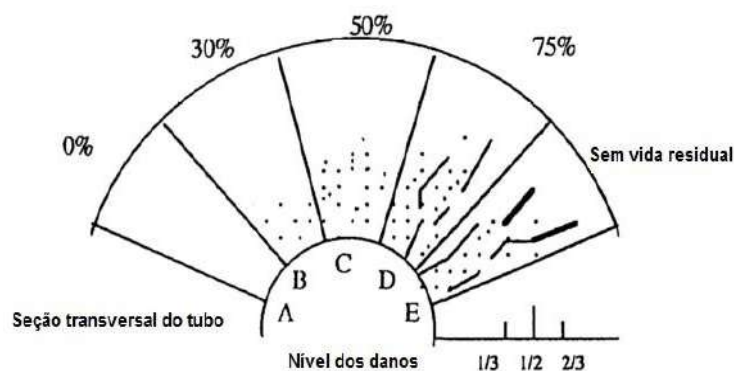


Figura 2-7 – Classificação dos danos na parede de um tubo do forno de reforma (Adaptado de [14]).

2.2. Os Aços HP e HP Modificados

2.2.1. Relação entre composição química, microestrutura e propriedades mecânicas

Como já relatado anteriormente, os aços austeníticos de grau HP (25%Cr-35%Ni) modificados ao nióbio vem sendo largamente utilizados em fornos de reforma catalítica, como tubos fundidos por centrifugação, devido a sua alta resistência à fluência, boa resistência à corrosão, dentre outras características. Esta liga, substituiu os aços austeníticos de grau HK (25%Cr-25%Ni), que vinham sendo utilizados desde os anos 60 em fornos de reforma e de pirólise, por apresentar maior resistência em altas temperaturas, conforme mostrado no gráfico da Figura 2-8.

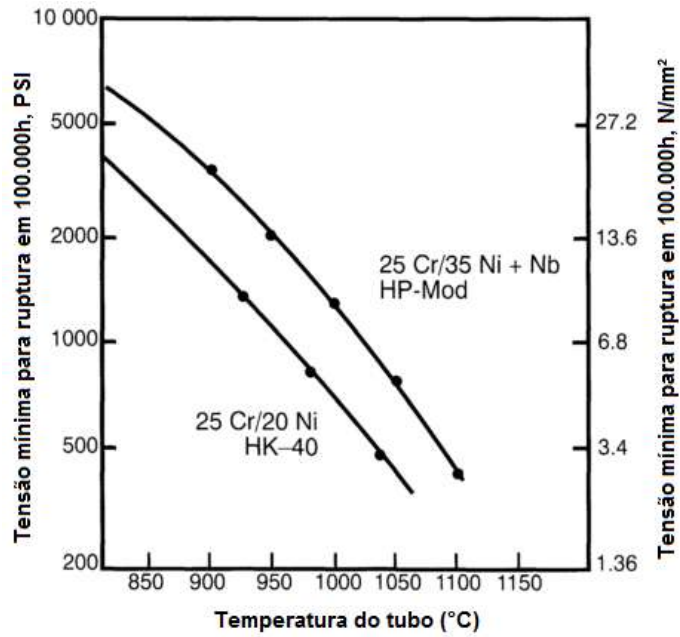


Figura 2-8 - Tensão mínima para ruptura por fluência em 100.000h de serviço (Adaptado de [9]).

O aumento do teor de níquel é particularmente importante em estabilizar a estrutura austenítica e melhorar substancialmente, em conjunto com o Si, a resistência à carburização da liga em fornos de pirólise [9], conforme mostra a Figura 2-9.

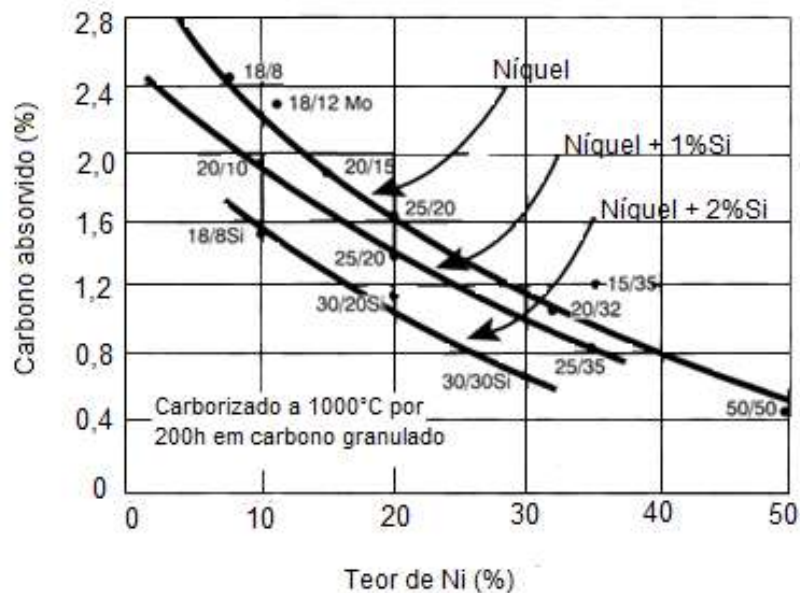


Figura 2-9 – Efeito do teor de níquel e silício na resistência à carburização em ligas Cr-Ni (Adaptado de [9]).

Estas ligas apresentam um alto teor de carbono, elemento necessário para melhorar a resistência mecânica devido ao endurecimento por solução sólida, além de promover a precipitação inter e intragranular de carbeto, que aumentam a resistência a fluência em altas temperaturas inibindo a movimentação de discordâncias e inicialmente o deslizamento de contornos dendríticos.

Segundo WANG *et al.* [15], quando o teor de carbono está abaixo de 0,2%, o aço fundido não possui resistência mecânica suficiente. Entretanto, quando o teor de carbono excede 0,6% e o aço é utilizado por um longo tempo em altas temperaturas, os carbeto coalescem e degradam a ductilidade. Sendo assim, o teor de carbono requerido para que a distribuição dos carbeto necessária para se obter uma melhor combinação de propriedades, deve ser tal que as tensões possam ser aliviadas por um grau restrito de deslizamento, e de forma que um filme contínuo de precipitados seja evitado. Em seu estudo, foram determinadas as estruturas e as propriedades mecânicas de quatro ligas HP-Nb com teores de carbono variando entre 0,35-0,62%, no estado bruto de fusão e após envelhecidas por 950°C. As propriedades ótimas de resistência à fluência foram obtidas com teores de carbono de 0,45-0,56%.

A Tabela 2-1 mostra a composição química básica dos aços HP e HK. A composição básica destes aços no estado bruto de fusão apresenta uma microestrutura consistindo tipicamente de matriz austenítica com carbeto ricos em cromo distribuídos nas regiões interdendríticas, Figura 2-10(a), que formam uma rede primária de importante função na prevenção do deslizamento do contorno de grão, apesar de serem caminhos preferenciais para o coalescimento de vazios de fluência e eventual propagação de trincas [3,16].

Tabela 2-1 - Composição química básica dos aços inoxidáveis austeníticos de grau HK e HP (Adaptado de [17]).

Composição (% em peso)									
Grau	Tipo	C	Mn, máx	Si, máx	P, máx	S, máx	Cr	Ni	Mo, máx
HK	25Cr - 20Ni	0,20 - 0,60	2,00	2,00	0,04	0,04	24,0 - 28,0	18,0 - 22,0	0,50
HP	26Cr - 35Ni	0,35 - 0,75	2,00	2,50	0,04	0,04	24,0 - 28,0	33,0 - 37,0	0,50

A utilização de tubos fundidos por centrifugação em fornos de reforma, garante uma estrutura mais uniforme com a formação de grãos orientados na direção radial, promovendo maior resistência mecânica e à fluência [4]. As características das ligas HP

possibilitaram o uso de paredes mais finas para os tubos, resultando em uma melhor transferência de calor e aumento da resistência ao ciclo térmico, proporcionando menor custo e maior tempo de vida em serviço [9].

Quando o aço HP possui composição básica, os carbeto primários formados nas regiões interdendríticas são do tipo M_7C_3 . Durante o serviço, em temperaturas entre 800°C a 1000°C , estes tendem a evoluir para carbeto do tipo $M_{23}C_6$. Com a exposição em altas temperaturas, a microestrutura envelhece, ocorrendo a precipitação secundária intradendrítica de carbeto do tipo $M_{23}C_6$, Figura 2-10(b) [18].

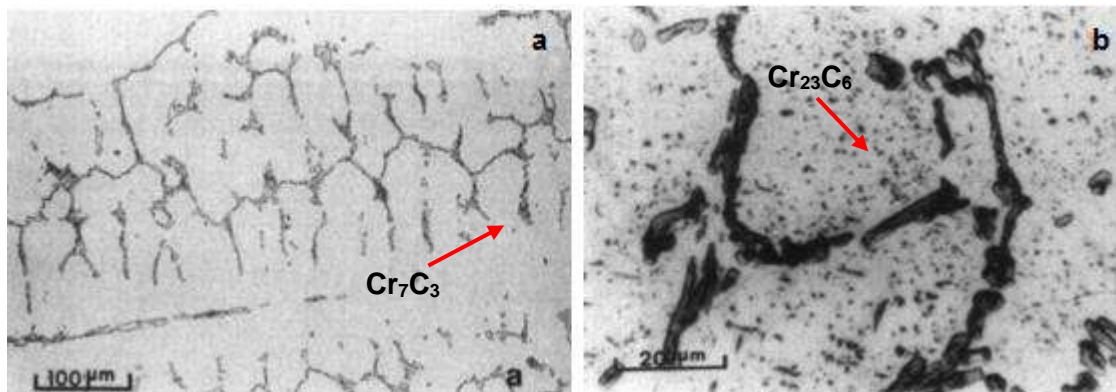


Figura 2-10 – Liga de HP básica. (a) Condição como fundida, apresentando uma rede de carbeto primários do tipo M_7C_3 nas regiões interdendríticas. (b) Microestrutura após exposta por 1000h a 900°C , mostrando grande precipitação de carbeto do tipo $M_{23}C_6$ (Adaptado de [19]).

Atualmente os fornos de reforma vêm substituindo as colunas de ligas HP básicas, por ligas de HP modificadas, devido à grande melhora na sua performance em condições de fluência. A adição do Nb em ligas HP fundidas por centrifugação tornou-se prática usual. Outros elementos como Ti, Mo, Zr, V e Y também têm sido utilizados na composição química destes aços [3,20,21].

O Nb é um forte formador de carbeto. Sua adição durante o processo de fundição causa o refino da microestrutura e principalmente a fragmentação na rede primária de carbeto, que é de extrema importância na resistência a fluência, uma vez que irá evitar a presença de caminhos contínuos para a propagação favorável de trincas oriundas de vazios de fluência coalescidos, sendo necessárias maiores tensões para que ocorra a ruptura [19,22]. Os carbeto de Nb formam uma morfologia típica conhecida como “escrita chinesa”, conforme ilustrado na Figura 2-11 [23].

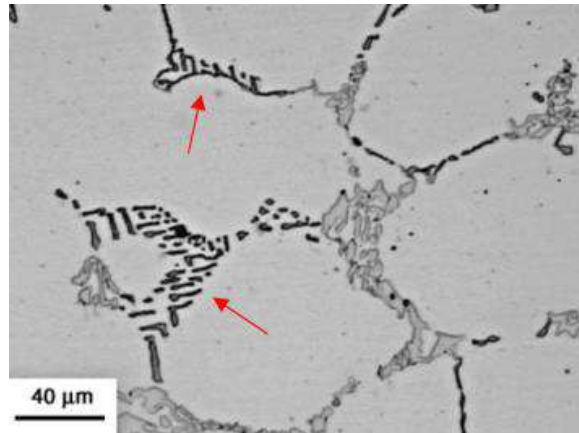


Figura 2-11 – Imagem obtida por microscopia ótica, mostrando a morfologia primária do NbC conhecida como “Escrita Chinesa” (Adaptado de [3]).

A adição do Nb causa uma modificação estequiométrica na microestrutura da liga HP, por transformar parcialmente a rede primária de carbeto do tipo M_7C_3 em $M_{23}C_6$. A presença de $M_{23}C_6$, bem como a fragmentação da rede de carbeto, aumenta com o aumento do teor de nióbio, como é evidenciado no diagrama da Figura 2-12. Esta transformação ocorre, pois como o nióbio tem maior afinidade com o carbono em relação ao cromo, ele retira o carbono em solução sólida para formar NbC e empobrece a matriz de carbono. Consequentemente a relação Cr/C aumenta, não tendo quantidade suficiente de C para formar carbeto com a estequiometria M_7C_3 , por isso eles se formam como $M_{23}C_6$, que são mais estáveis sob estas condições, inclusive em altas temperaturas [19,23].

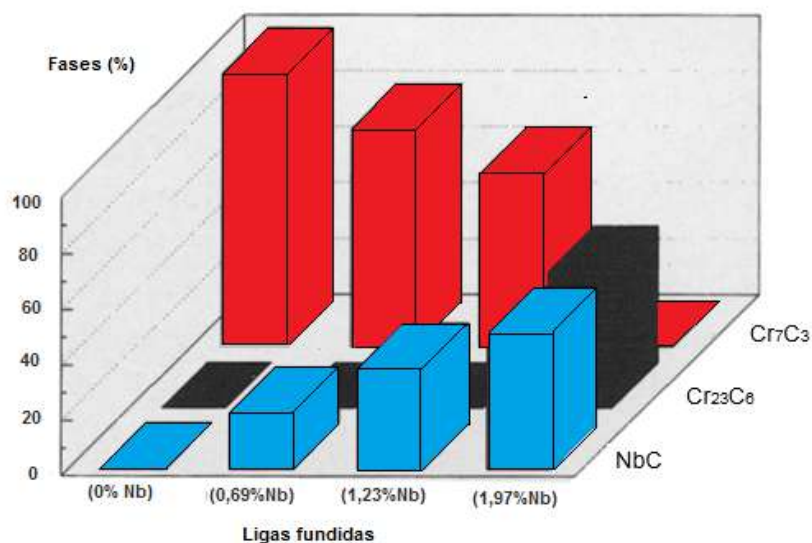


Figura 2-12 – Diagrama de barras mostrando a diminuição da concentração de Cr_7C_3 com o aumento do teor de Nb (Adaptado de [23]).

A exposição desta liga em temperaturas na faixa de 600°C a 900°C leva a precipitação secundária de carbeto do tipo $M_{23}C_6$ [24], que devido a presença do Nb, que consome carbono, permanecem mais finos e bem distribuídos em relação a liga HP não modificada, Figura 2-13. A Figura 2-14 mostra a orientação coerente dos carbeto de cromo com a matriz $[110]_{\text{carbeto}} // [110]_{\gamma}$. Acredita-se que isto contribui na melhoria das propriedades do material sob fluência, uma vez que o campo de deformação em torno das partículas coerentes diminui seu espaçamento efetivo, promovendo aumento na resistência a movimentação de discordâncias [3,25].

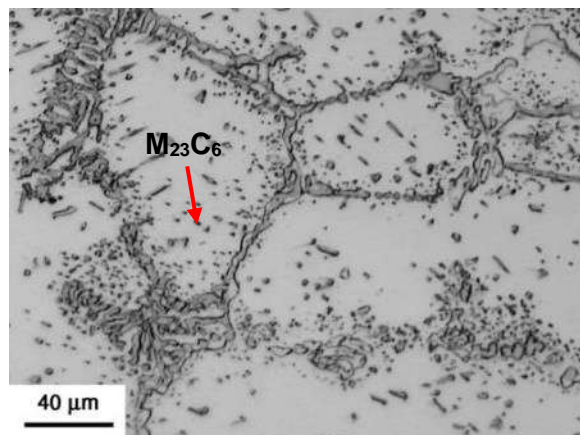


Figura 2-13 – Imagem obtida por microscopia ótica. Liga HP-Nb envelhecida, mostrando a precipitação secundária de carbeto de cromo do tipo $M_{23}C_6$ dispostas na matriz austenítica (Adaptado de [3]).

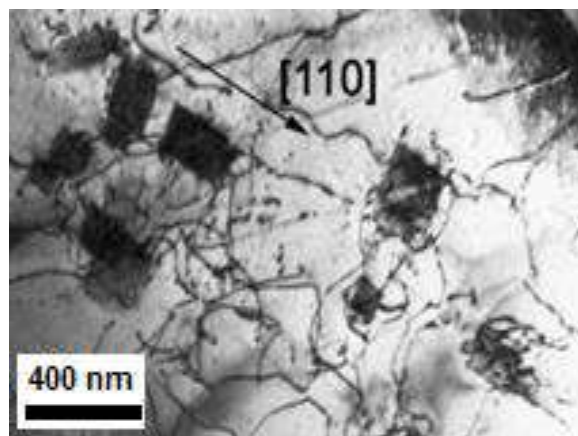


Figura 2-14 – Imagem TEM de uma liga HP-NbTi, mostrando a precipitação secundária de carbeto de cromo e a orientação $[110]_{\text{carbeto}} // [110]_{\gamma}$ entre eles e a matriz (Adaptado de [3]).

Após um maior tempo de exposição em temperaturas na faixa de 900°C, os carbeto de Nb presentes nas ligas HP-Nb irão se transformar parcialmente no siliceto $Ni_{16}Nb_6Si_7$ denominado fase G. Ainda não há um consenso se a fase G pode ser considerada

deletéria ou não. SOARES *et al.* [23], mostraram que a fase G não é deletéria para as propriedades de fluência em ligas HP modificadas ao Nb, uma vez que ensaios indicaram uma maior contribuição para a resistência à fluência de uma microestrutura primária fragmentada contendo fase G quando comparada com uma contendo NbC. Por outro lado, segundo RIBEIRO *et al.* [26], a interface entre a fase G e a matriz são sítios preferenciais para nucleação de vazios de fluência, Figura 2-15, devido às tensões internas provocadas por seu volume.

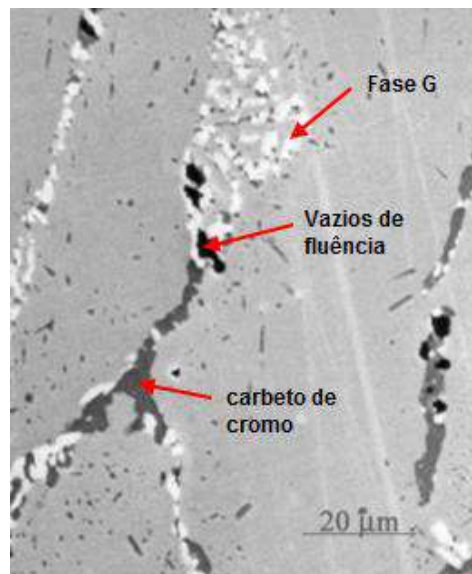


Figura 2-15 – Vazios de fluência em liga HP-Nb observado por MEV usando elétrons retroespalhados (Adaptado de [26]).

A adição de titânio é responsável pela modificação na morfologia dos carbeto do tipo MC de lamelar para blocos, resultando na formação de carbeto complexos do tipo NbTiC. Estes carbeto são mais estáveis em altas temperaturas, o que provoca o retardamento de sua transformação em fase G [3,20]. Segundo ALMEIDA *et al.* [3] a transformação do NbTiC começa de fora para o interior da fase, e a presença de partículas de TiC precipitadas na interface entre a fase G e a matriz, indica que a fase G não dissolve Ti, Figura 2-16. Em seu trabalho, ALMEIDA *et al.* [3] realizaram uma caracterização microestrutural detalhada dos aços HP modificados ao Nb e ao Nb + Ti no estado bruto de fusão, soldados e envelhecidos. Os autores observaram que, na condição envelhecida, após exposto por 1000h na temperatura de 900°C, onde os carbeto de Nb e de Nb-Ti são instáveis, a liga HP-Nb apresentou apenas dois tipos de precipitados, sendo estes carbeto de cromo e fase G, devido a transformação total do NbC primário em fase G, enquanto que a liga HP-NbTi apresentou três tipos de precipitados, $M_{23}C_6$, (NbTi)C e fase G.

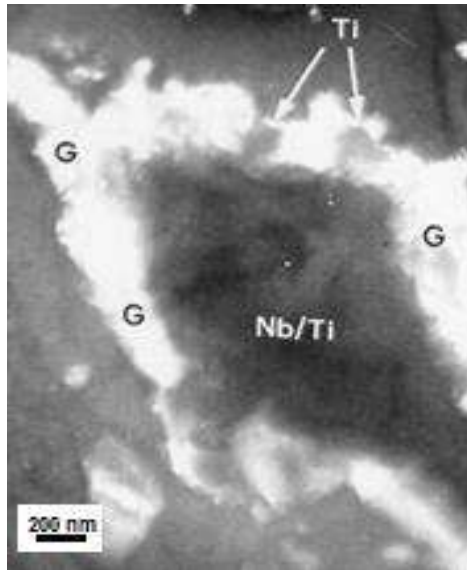


Figura 2-16 – Imagem MET: Partículas de TiC localizadas na interface matriz/fase G (Adaptado de [26]).

ANDRADE *et al.* [20] ao adicionar 0,13% em peso de Ti a uma liga HP-Nb contendo 0,90% de Nb, durante a solidificação, verificaram que a presença do titânio requer um maior consumo tanto de carbono quanto de Nb para formar carbeto do tipo MC. Conseqüentemente a concentração destes elementos na matriz irá diminuir. A menor concentração de carbono livre na matriz irá proporcionar a formação de uma menor fração volumétrica de carbeto do tipo M_7C_3 . Como consequência, observa-se carbeto MC (fase branca) e M_7C_3 (fase escura) maiores na liga HP-Nb, Figura 2-17(a), enquanto na liga HP-NbTi os mesmos são relativamente menores, Figura 2-17(b). Neste caso, o baixo teor de Nb na liga não favoreceu a formação de carbeto do tipo $M_{23}C_6$. Os autores verificaram através de testes de tração feitos em altas temperaturas, que a resistência mecânica da liga HP-Nb é superior à liga HP-NbTi, pois por não ter Ti, haverá uma maior quantidade de Nb e C na matriz, na forma de solução sólida substitucional e intersticial, respectivamente [20]. Por outro lado, ALMEIDA *et al.* [3] verificaram que a micro adição de Ti na ordem de 0,04% em peso, melhora a resistência à fluência, em relação aos aços modificados somente ao Nb, pois ele proporciona uma precipitação secundária mais fina e bem distribuída, uma rede de carbeto interdendrítico menos contínua, além de uma menor fração volumétrica de fase G transformada.

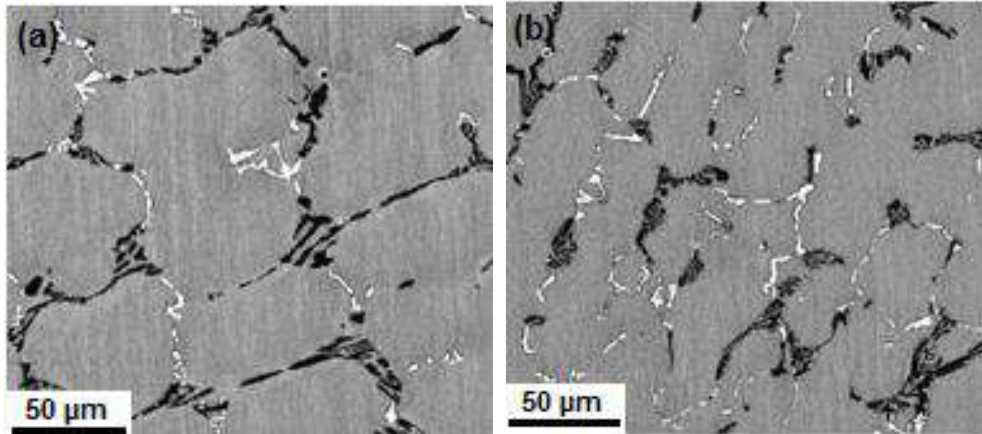


Figura 2-17 – Imagens obtidas por MEV, mostrando a comparação entre as microestruturas das ligas (a) HP-Nb e (b) HP-NbTi, na condição bruta de fusão (Adaptado de [20]).

A transformação e estabilidade da fase G tem sido associada com o teor de silício. IBÁÑEZ *et al.* [1] caracterizaram o efeito do Si em duas ligas HP-Nb contendo 1,84 e 2,62% em peso de Si cada uma. Ele verificou que a liga com maior teor de Si na condição fundida apresentou uma maior formação de carbeto eutéticos NbC, pois o silício aumenta a atividade do carbono no processo de fundição. Os resultados do seu trabalho geraram o gráfico apresentado na Figura 2-18, que mostra a contribuição do aumento do teor de Si para acelerar a transformação do carbeto de nióbio em fase G. Entretanto, o teor de silício em aços HP deve ser controlado, geralmente em torno de 1,8% em peso, a fim de evitar a formação de ferrita e/ou fase sigma, que são deletérias para o material [1].

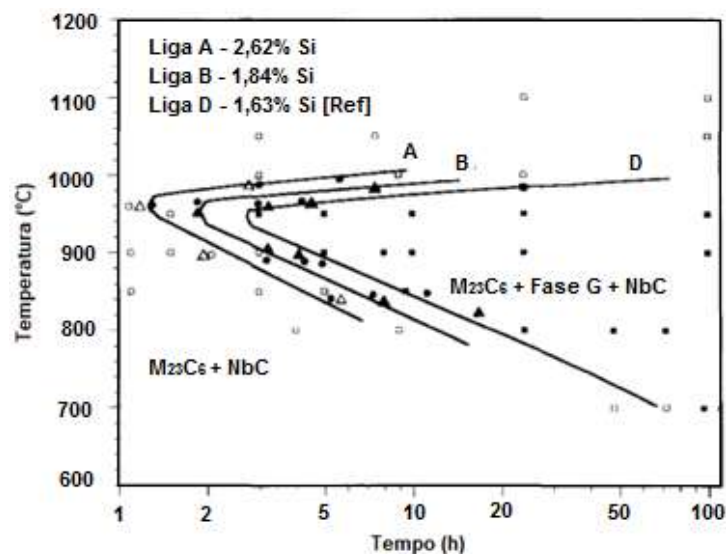


Figura 2-18 – Curvas tempo-temperatura-transformação (TTT) mostrando o regime de estabilidade da fase G. O tempo para alcançar o cotovelo da curva diminui com o aumento do teor de Si (Adaptado de [1]).

Outro elemento adicionado com o propósito de contribuir no aumento da resistência a fluência é o ítrio. Segundo NUNES *et al.* [27], este elemento aumenta o nível de fragmentação de carbeto primários, pois carbeto de ítrio solidificam primeiro, agindo como substratos para a nucleação heterogênea de outros carbeto.

Como mencionado anteriormente, as colunas dos fornos de reforma apresentam um perfil de temperatura ao longo de sua altura, conforme mostrado na Figura 2-4 para o caso do forno do tipo *top fired*. As mudanças microestruturais que ocorrem no tubo fundido, como resultado da exposição prolongada em altas temperaturas, irão variar ao longo de sua altura, apresentando diferentes estados de envelhecimento. LE MAY *et al.* [14] adotaram o seguinte critério para classificação dos estados de envelhecimento:

- Estado I: considerado abaixo de 600°C, onde as mudanças microestruturais não são detectáveis por microscopia óptica;
- Estado II: ocorre entre 600 e 700°C. Nesta faixa os carbeto primários tendem a coalescer e formar blocos, ao mesmo tempo em que os carbeto secundários nucleiam ao redor dos contornos dendríticos.
- Estado III: Entre 700 e 800°C, os carbeto primários se transformam completamente de uma morfologia eutética para a forma de blocos compactos, enquanto que os carbeto secundários se tornam extremamente finos e se apresentam dispersos pela matriz;
- Estado IV: Entre 800 e 900°C a morfologia dos carbeto primários estabiliza e os carbeto secundários coalescem;
- Estado V: Entre 900 e 1000°C, há um maior coalescimento dos carbeto secundários, que se apresentam em menor quantidade em relação a temperaturas menores;
- Estado VI: Acima de 1000°C, os carbeto secundários desaparecem e a matriz austenítica tem uma aparência similar a condição apresentada no estado bruto de fusão.

As microestruturas referenciadas a estes estados são apresentadas na Figura 2-19. As mesmas foram obtidas no centro de parede dos tubos [14]. Apesar de serem utilizadas como uma representação geral, a fim de se ter uma base de comparação, vale ressaltar que estas microestruturas dos diferentes estados de envelhecimento foram obtidas de um aço HK, pois ainda não tem disponível na literatura para aço HP, muito menos para o HP modificado. No entanto, a classificação adotada também se adequa para o caso do HP.

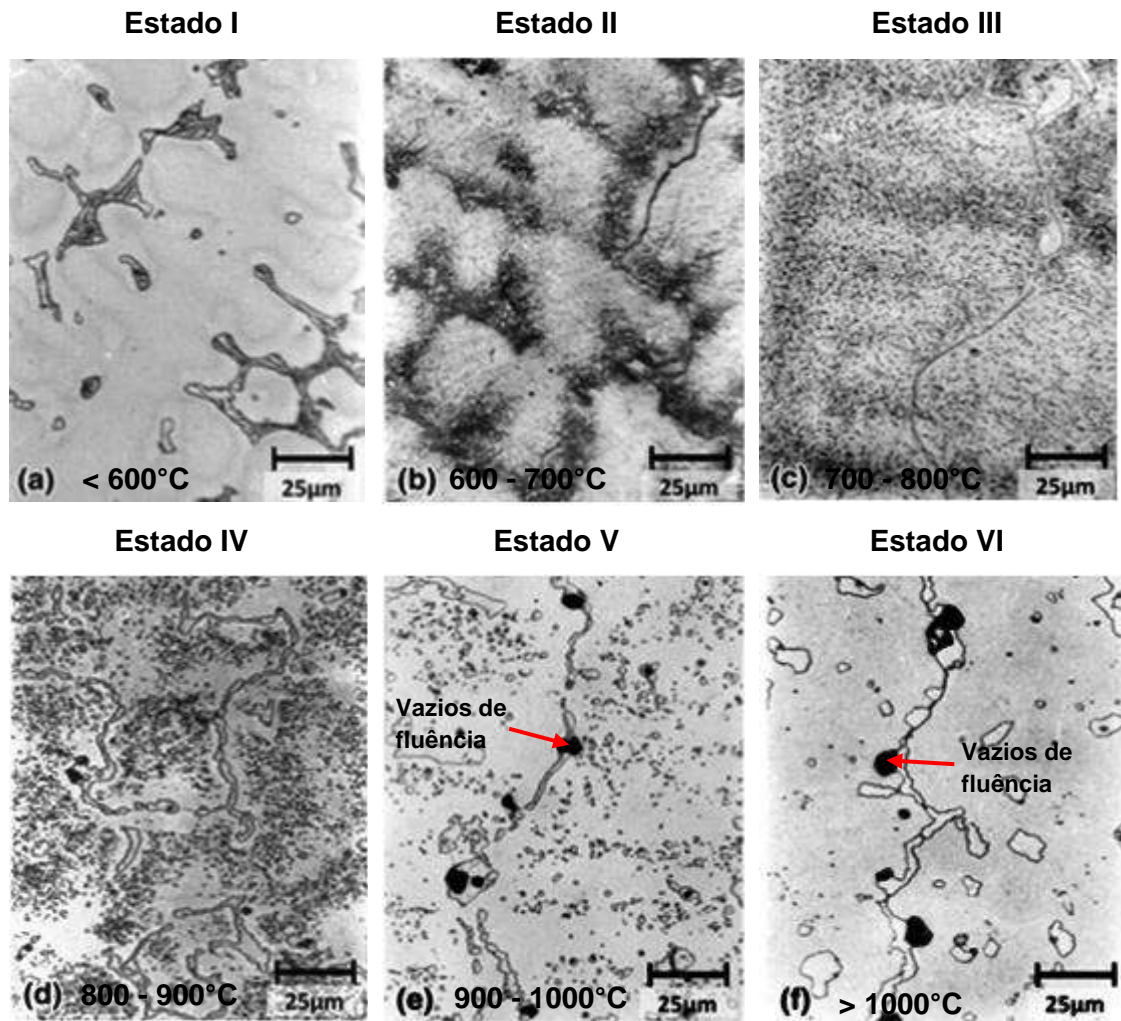


Figura 2-19 – Estados de envelhecimento de um aço HK40 após exposto por 69.000 h em serviço. As microestruturas foram classificadas no centro de parede dos tubos. As regiões escuras presentes nas figuras (d) a (f) são vazios de fluência, que ocorrem em altas temperaturas (Adaptado de [14]).

O processo de envelhecimento é normal durante a vida em serviço dos tubos de reforma, e é levado em consideração no projeto dos fornos. As mudanças microestruturais que ocorrem em aços HP no estado bruto de fusão, devido ao envelhecimento, irão consequentemente alterar suas propriedades mecânicas. A resistência a fluência dessas ligas é dependente da composição química e da distribuição das fases que se formam durante a solidificação ou que se transformam durante serviço [3]. SOARES *et al.* [23] verificaram a variação no tempo de ruptura como função da temperatura de envelhecimento em testes feitos a 925°C e 45MPa para quatro ligas HP com teores crescentes de Nb. O gráfico da Figura 2-20 mostra que a liga A apresenta os menores valores para o tempo de ruptura, por não apresentar adição

de Nb, enquanto que as outras ligas de B a D apresentam melhores propriedades em fluência, principalmente após envelhecidas a 700 e 900°C.

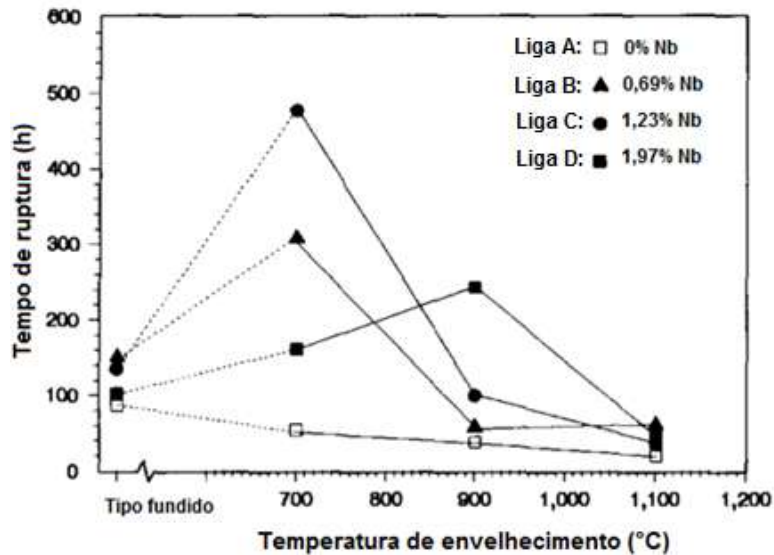


Figura 2-20 – Tempo de ruptura como função da temperatura de envelhecimento dos testes de fluência feitos nas ligas HP-Nb a 925°C e 45MPa (Adaptado de [23]).

Ou seja, o comportamento em fluência observado no gráfico acima está relacionado com a fragmentação dos carbeto primários pela adição de nióbio. O aumento no tempo de ruptura mostrado nas ligas envelhecidas a 700°C é uma consequência da extensiva precipitação secundária e fragmentação dos carbeto primários que ocorre nesta faixa de temperatura.

2.3. Oxidação em altas temperaturas

2.3.1. Conceitos gerais

A oxidação de metais depende de uma grande variedade de fatores e mecanismos de reações, podendo ser um processo um tanto complexo. Normalmente o resultado da oxidação em altas temperaturas é a formação de um filme ou camada de óxido na superfície metálica. A natureza da camada irá controlar o mecanismo de oxidação, isto é, a camada poderá ser compacta ou porosa. Uma vez que a camada é compacta, ela agirá como uma barreira entre o metal e o gás oxigênio [28].

Se há oxigênio suficiente na superfície do óxido, a taxa de oxidação em altas temperaturas será limitada pela difusão no estado sólido através da camada compacta. É importante distinguir o crescimento da camada de óxido pela orientação da difusão de íons: o crescimento da camada pela migração de cátions levará a formação de uma camada na interface óxido-gás e pela migração de ânions, a formação se dará na interface metal-óxido [29].

A Figura 2-21 esquematiza as reações interfaciais sob condições de altas temperaturas. Em ambos os casos, nota-se que o produto da reação irá separar os reagentes e para que o processo de oxidação prossiga, é necessário garantir que a migração iônica e eletrônica através do óxido seja acompanhada por reações iônicas nas interfaces para a formação de um novo óxido. A medida que a distância para difusão se estende com o crescimento da espessura do óxido, ocorrerá uma queda na taxa de reação com o tempo. A reação na superfície do óxido quando esta é composta por filmes ou camadas espessas, é determinada pelo gradiente de potencial químico através da camada [28].

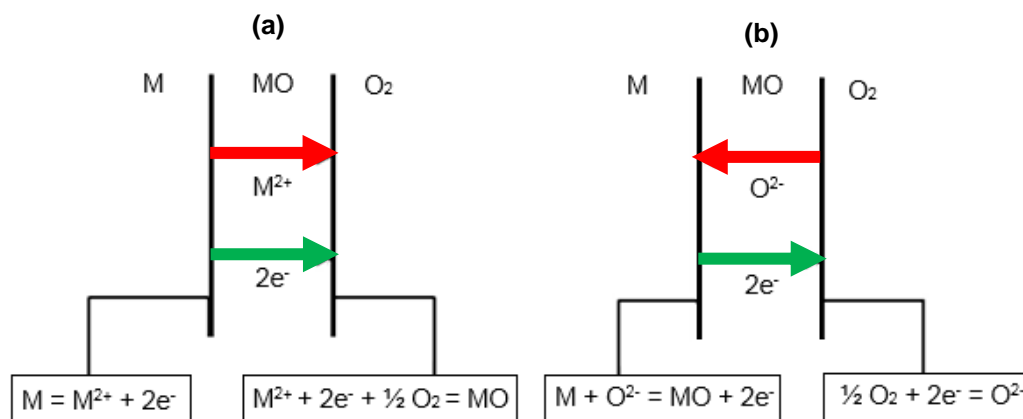


Figura 2-21 - Reações interfaciais que ocorrem em oxidação sob altas temperaturas. (a) mobilização de cátions. (b) mobilização de ânions (Adaptado de [29]).

Um gráfico típico para a oxidação das ligas Fe-Cr e aços inoxidáveis é apresentado na Figura 2-22. Este gráfico obtido por WOOD *et al.* [30], indica de forma generalizada as várias etapas do comportamento que uma liga específica pode apresentar quando submetida a longos tempos de oxidação.

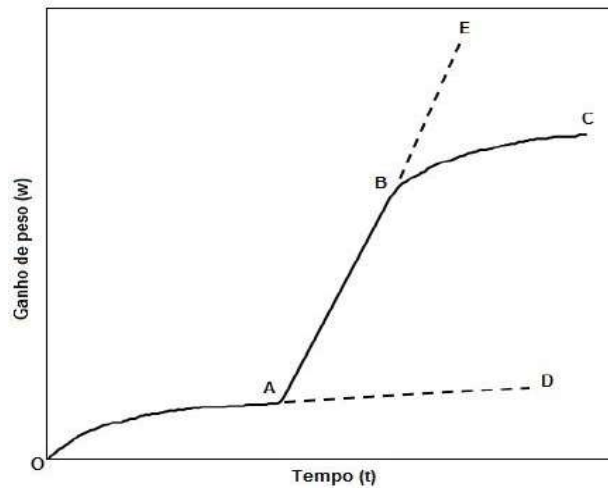


Figura 2-22 – Curvas com os comportamentos típicos da oxidação de ligas Fe-Cr e aços inoxidáveis ao longo do tempo (Adaptado de [30]).

O passo inicial para a reação entre um metal e o oxigênio é a absorção do gás na superfície metálica. Assume-se que a absorção do oxigênio na superfície do metal é a taxa determinante do processo durante a formação inicial do filme de óxido. No início da oxidação, a camada de óxido formada na superfície é muito fina, tornando rápida a difusão através dela. A medida que a reação prossegue a uma taxa constante, a espessura da camada de óxido irá aumentar, resultando na redução do gradiente de atividade do metal ao longo da mesma, e conseqüentemente na redução do fluxo de íons. Nessas condições, o transporte de íons através da camada se torna o processo controlador da taxa de reação, que diminui com o tempo obedecendo uma taxa parabólica [28,29].

2.3.2. Tipos de oxidação em ligas

A oxidação em ligas pode ser classificada de acordo com diferentes tipos de comportamentos: oxidação seletiva, formação de camadas compostas e formação de óxidos complexos.

Na oxidação seletiva, dependendo da temperatura e pressão parcial de oxigênio, o elemento menos nobre da liga é preferencialmente oxidado. Sua concentração na liga é um fator também determinante. Como consequência, será formado uma camada de óxido frequentemente protetiva, que contém apenas uma fase. Uma maneira simples de verificar a influência de afinidades em diferentes pressões parciais de oxigênio (P_{O_2}) e diferentes temperaturas (T) é através do diagrama de Ellingham, no qual a oxidação seletiva é observada de forma mais clara [31]. Conforme apresentado na Figura 2-23, este diagrama relaciona a energia livre de Gibbs (ΔG) com a temperatura. A curva ΔG x T é linear, onde ΔS é a inclinação da curva e ΔH é o coeficiente linear da mesma. Quando ocorre mudança de fase do metal ou óxido, a entropia do sistema irá mudar, provocando uma mudança na inclinação da curva, marcadas pelos pontos M, B e \boxed{M} . A posição de uma dada reação no diagrama mostra a estabilidade do óxido em função da temperatura. Sendo assim, as curvas mais abaixo vão se tornando progressivamente mais reativas, e os metais são mais facilmente oxidados. A escala P_{O_2} no lado direito do diagrama permite determinar a pressão parcial de oxigênio em equilíbrio com o metal e seu óxido a uma dada temperatura. Desta forma, se a pressão parcial de oxigênio do sistema é maior que o valor do equilíbrio, então o metal será oxidado, e se é menor o óxido será reduzido [31].

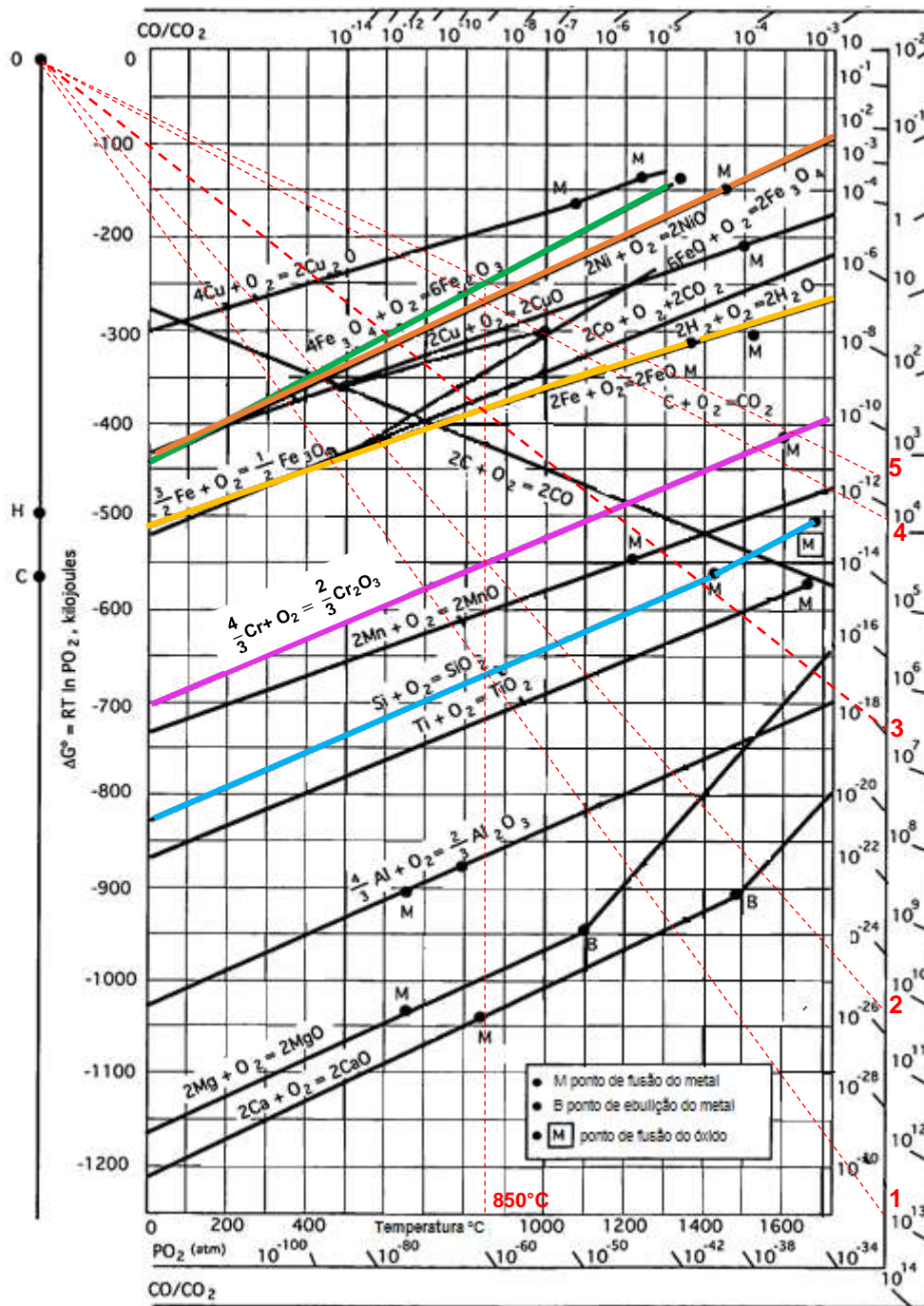


Figura 2-23 - Diagrama de Ellingham para diferentes óxidos. As retas coloridas tem como função destacar as reações recorrentes ao presente trabalho. Para verificar a P_{O_2} de equilíbrio, determina-se a temperatura de interesse e o ponto onde a linha de oxidação de interesse cruza com a temperatura. Assim, liga-se este ponto ao ponto O no canto superior esquerdo traçando uma reta e estendendo-a até cruzar com a escala P_{O_2} , que será a pressão parcial de equilíbrio, conforme exemplificado nas retas 1, 2, 3, 4 e 5 acima referentes a temperatura de 850°C (Adaptado de [31]).

Quando óxidos mutuamente insolúveis se formam e não reagem um com outro, há a formação de óxidos compostos, isto é, em uma liga A-B, com concentrações intermediárias de A e B, a camada de óxido será dita composta, possuindo os óxidos AO e BO. Entretanto, quando os óxidos formados durante a oxidação de uma liga podem

reagir uns com os outros é possível formar em pelo menos parte da camada de óxido, um óxido complexo, ou espinel, cuja composição e morfologia muda à medida que a oxidação procede. Taxas de difusão em espinéis são apreciavelmente menores em relação aos óxidos simples, o que justifica seu caráter protetivo. Um exemplo é a oxidação prolongada de ligas Fe-Cr. Nestas condições o Cr difunde para o óxido de Fe mais externo e forma espinéis de FeCr_2O_4 [28].

Tipicamente dois tipos de espinéis podem ser formados: espinel normal e inverso. A estrutura do primeiro consiste de cátions M^{2+} ocupando sítios tetraédricos, enquanto M^{3+} preenchem sítios octaédricos. Se os sítios tetraédricos estão ocupados por íons M^{3+} , enquanto M^{2+} ocupam sítios octaédricos, o espinel é considerado inverso. Na prática, uma estrutura mista do espinel também pode ser observada; neste caso, os cátions são distribuídos de uma forma combinada entre estrutura normal e inversa [32,33].

Quando um metal pode formar diferentes óxidos devido a sua capacidade de variar de valência, é possível formar uma sequência de camadas de óxidos dependendo da pressão parcial de oxigênio atuante [28]. Um exemplo disso é a oxidação do ferro ao ar em altas temperaturas, que cresce uma camada de óxido consistindo de camadas de FeO , Fe_3O_4 e Fe_2O_3 , dependendo da temperatura. O diagrama de fases apresentado na Figura 2-24 mostra que não há formação de FeO abaixo de 570°C . Esta fase pode existir em uma grande faixa de estequiometria, devido a rápida mobilidade de cátions e elétrons, variando de $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$ a $\text{Fe}_{0,88}\text{O}$ em 1000°C [29]. A fase Fe_3O_4 é um espinel do tipo $\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})_2\text{O}_4$, que possui íons Fe^{2+} ocupando sítios octaédricos e metade dos íons trivalentes, Fe^{3+} , ocupando sítios tetraédricos. A fase Fe_2O_3 existe em duas formas: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ com estrutura romboédrica e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ com estrutura cúbica [29].

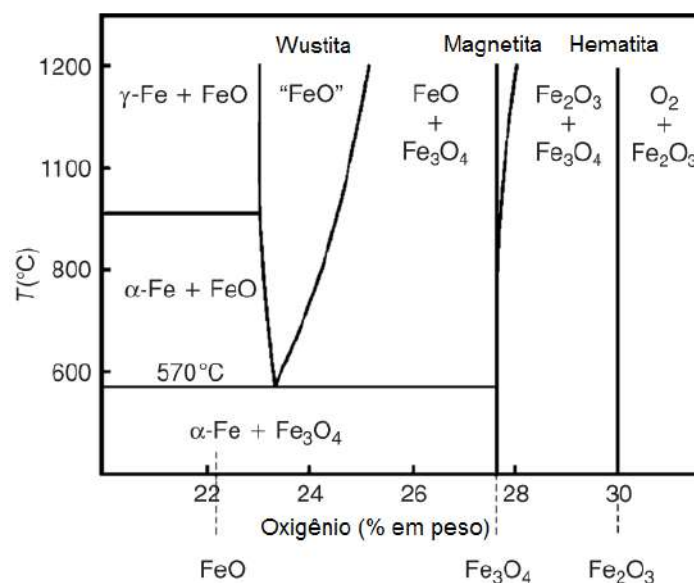


Figura 2-24 – Diagrama de fases Fe-O (Adaptado de [29]).

2.3.3. Oxidação Interna

O fenômeno de oxidação interna ocorre quando o oxigênio dissolve na liga reagindo com um ou mais elementos, resultando na precipitação de óxidos na zona subsuperficial. Para isso, é requerido que a taxa de difusão do oxigênio seja maior do que o elemento de liga, estabelecendo um gradiente de oxigênio na mesma. A profundidade da zona oxidada internamente irá se estender até o momento em que a concentração de oxigênio dissolvido se torna muito baixa para formar óxidos [28,29].

A morfologia dos óxidos precipitados durante a oxidação interna irá influenciar nas propriedades mecânicas, magnéticas e no processo geral de corrosão da liga [29]. A oxidação interna é um processo muito destrutivo, sendo responsável por uma grande porcentagem de falhas em altas temperaturas [34].

Em ligas austeníticas, a oxidação interna ocorre preferencialmente em contornos de grãos. No caso de ligas resistentes a altas temperaturas, a presença de carbeto de cromo pode influenciar fortemente o comportamento das ligas na oxidação, uma vez que quando localizados próximo à superfície da liga, podem ser oxidados pela difusão interna de oxigênio [34]. A oxidação seletiva de cromo, acarreta em uma zona empobrecida deste elemento na região subsuperficial da liga, sendo esta responsável pela severidade do ataque oxidante e da evolução morfológica dos produtos da reação [35]. A extensão da oxidação interna em diferentes ligas é consequência das diferentes taxas em que o oxigênio difunde no material, ou seja, é dependente da solubilidade e difusividade do oxigênio na liga [36].

A precipitação de óxidos internos é quase sempre acompanhada por uma expansão de volume, gerando tensões na zona de oxidação interna. Entretanto essas tensões acabam sendo aliviadas pelo consumo de metal na interface óxido-matriz, fornecendo o espaço necessário para acomodar os óxidos precipitados internamente [34].

Exemplos práticos sobre o fenômeno da oxidação interna serão abordados em mais detalhes no **item 2.4**.

2.3.4. Integridade mecânica da camada de óxido

O desprendimento (*Spallation*) das camadas de óxidos é gerado por tensões que derivam de quatro fontes principais: tensões associadas ao seu próprio crescimento, tensões de serviço, limitações geométricas e tensões térmicas [37]. A precipitação interna de óxidos ou a oxidação de carbeto presentes nas regiões subsuperficiais da liga, pode causar uma expansão de volume considerável, gerando tensões trativas nas

camadas externas [34]. O efeito da geometria interfere no crescimento e desprendimento do óxido, que é mais efetivo em regiões côncavas por provocarem tensões compressivas na camada, Figura 2-25, resultando no cisalhamento da interface óxido-matriz [38]. O coeficiente de expansão térmica do óxido é normalmente menor do que do metal, sendo assim, irão se desenvolver tensões no óxido durante o resfriamento [29]. Na maioria dos casos, o resfriamento irá produzir tensões compressivas, mas existem exceções onde as tensões trativas podem ocorrer.

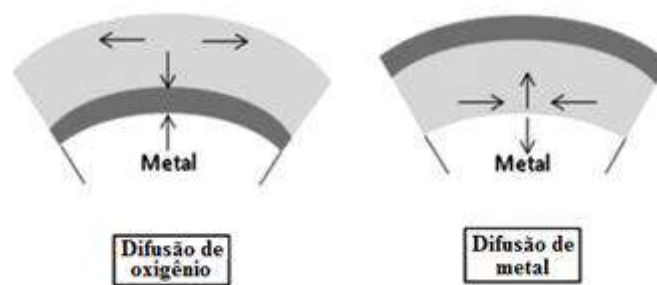


Figura 2-25 – Efeito concavidade da superfície do metal nas tensões presentes nas camadas de óxido. A camada cinza escuro representa o óxido crescido recentemente [34].

EVANS [37] estudou a influência das tensões térmicas na integridade da camada de óxido. Segundo o autor, duas rotas levam ao desprendimento da camada sob auxílio de tensões compressivas, conforme Figura 2-26, sendo: (a) Rota 1 - quando a aderência óxido-metal é forte e o óxido é fraco, há a formação inicial de trincas de cisalhamento na camada de óxido, entretanto uma partícula se desprende somente quando a decoesão é perdida na interface; (b) Rota 2 - quando a aderência óxido-metal é fraca mas o óxido é forte, ocorre primeiramente a decoesão da camada sem presença de trincas através da espessura da mesma. Neste caso, o desprendimento ocorrerá por flambagem em regiões instáveis do óxido.

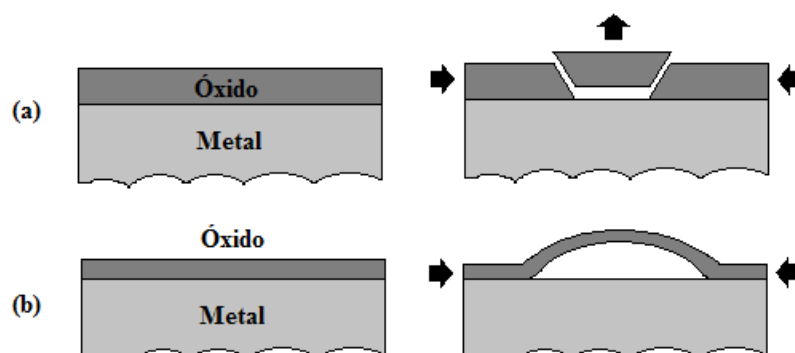


Figura 2-26 – Mecanismos de desprendimento de uma camada de óxido sob compressão. (a) Rota 1 e (b) Rota 2 (Adaptado de [37]).

O desprendimento da camada de óxido pode ser analisado dinamicamente a partir de análises termogravimétricas, tomando como base a medida da variação de massa da amostra. Pode também ser avaliado por análise de emissão acústica e por espectroscopia Raman, através das tensões geradas no óxido durante o resfriamento. Análise estatística também é bastante utilizada, considerando a perda de massa da amostra e/ou a massa de óxido desprendido. A aparência da camada de óxido após testes de oxidação, utilizando microscopia eletrônica de varredura e/ou transmissão também é uma ferramenta útil [39].

BALEIX *et al.* [40] estudaram o comportamento do desprendimento do óxido que cresce na superfície externa de um aço inoxidável austenítico, quando exposto a ciclos de alta temperatura. Para isto, eles utilizaram análise gravimétrica, microestrutural e mecânica. Para discriminar a influência da amplitude da queda de temperatura, foram impostos dois tipos de resfriamento, após as amostras serem expostas a diferentes tempos de oxidação. No primeiro tipo, elas foram oxidadas isotermicamente e então resfriadas até a temperatura ambiente. Enquanto que no segundo tipo, as amostras foram primeiro resfriadas para uma temperatura mais baixa, mantidas nela por um tempo e então resfriadas até a temperatura ambiente. Os autores observaram que as amostras que sofreram ciclos acumulativos, apresentaram um maior aumento na quantidade de óxido desprendido, entretanto o que de fato causa maior dano nas camadas de óxidos é o retorno final para a temperatura ambiente, que é mais severo para uma maior amplitude da queda de temperatura imposta. Ao avaliarem a temperatura crítica na qual se inicia o desprendimento, os autores constataram que quanto maior a espessura do óxido, menor é a energia requerida para provocar seu desprendimento. Tal fato foi justificado pela diminuição da resistência mecânica do óxido ou pela diminuição da adesão na interface substrato-óxido [40].

HAYASHI *et al.* [39] verificaram que este fenômeno se inicia em altas temperaturas e se estende com o resfriamento. Tal fato foi constatado a partir de observações visuais dinâmicas, em um aço inoxidável austenítico do tipo 19Cr-14Ni-3Si. Para isso, uma amostra foi colocada no forno e oxidada ao ar em laboratório a 1000°C por 100h. O aspecto da amostra foi filmado durante o resfriamento até a temperatura ambiente, e a temperatura foi gravada a partir de um termopar. Os autores verificaram a formação de uma camada de óxido com duas camadas, que foram identificadas via EDS, sendo a mais externa $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$ e a mais interna Cr_2O_3 . Imagens MEV mostraram que o desprendimento ocorreu na interface destes óxidos. As observações visuais dinâmicas mostraram que o início do desprendimento ocorre acima de 710°C e se intensifica quando o resfriamento atinge a temperatura de 400°C, conforme Figura 2-27.

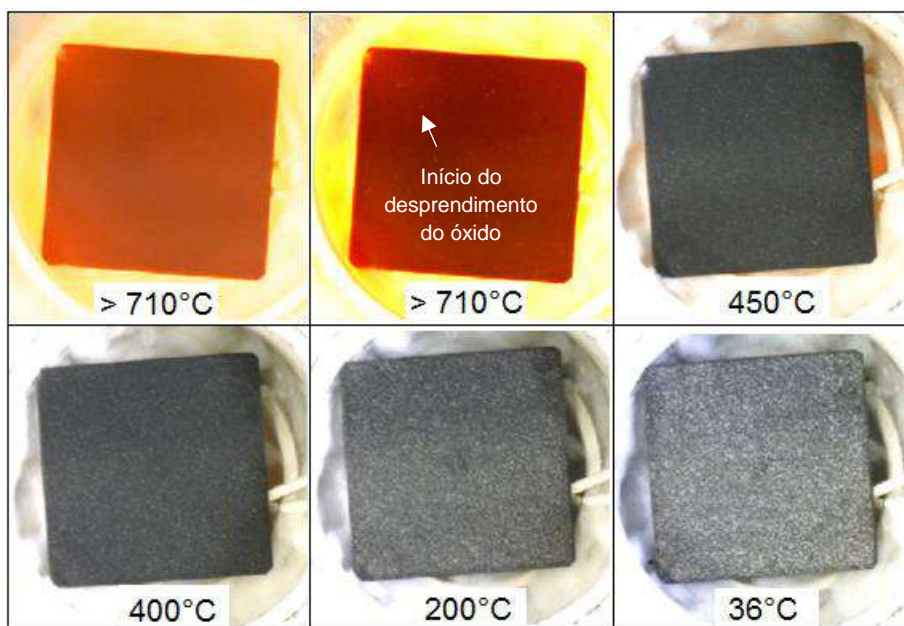


Figura 2-27 – Fotografias da amostra de aço inoxidável austenítico, mostrando a evolução do desprendimento (pontos claros) durante o resfriamento de 1000°C até temperatura ambiente (Adaptado de [39]).

Como resultado do desprendimento do óxido, a capacidade protetiva do mesmo é comprometida, e a superfície da liga é exposta ao ambiente oxidante, ocorrendo dissolução do oxigênio na liga, resultando na oxidação interna da liga devido à precipitação subsuperficial de óxidos de um ou mais elementos, que se estende a cada ciclo de dano na camada. Se a camada protetiva não é reproduzida rapidamente quando é desprendida, pode ocorrer o rápido crescimento de óxido de ferro, e a proteção ser perdida [39].

2.4. Oxidação em alta temperatura de aços HP e HK

Como dito anteriormente, os tubos de reforma estão sujeitos a condições agressivas de operação por estarem expostos a altas temperaturas por um longo período de tempo. Enquanto a superfície interna dos tubos de reforma está exposta aos gases da reação juntamente com os catalisadores, a superfície externa é continuamente exposta aos gases oriundos da combustão devido a ação dos queimadores.

Ligas Fe-Ni-Cr em condições ambientes apresentam uma camada característica de óxido de cromo, Cr_2O_3 , aderente e impermeável, denominada camada passiva, que garante proteção ao aço inoxidável contra processos corrosivos e fornece maior resistência contra oxidação em altas temperaturas. Entretanto, o filme de óxido tem sua integridade influenciada por tensões oriundas de diferentes fontes [37], que podem levar

ao desprendimento (*spallation*) da interface óxido-metal, sujeitando a superfície a um rápido ataque oxidante.

Quando expostas em condições puramente oxidantes, os aços inoxidáveis austeníticos resistentes a altas temperaturas como os de grau HK e HP, geralmente formam uma camada de óxido complexa, cuja composição irá depender da temperatura, composição química da liga e pressão parcial de oxigênio. A seguir serão discutidos os resultados de estudos de autores que analisaram a oxidação em ligas de grau HK e/ou HP, expostas sob diferentes condições oxidantes.

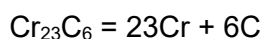
XU et al. [5] submeteram duas ligas HP40-Nb a uma mistura oxidante-carburizante de CO-4,3%CO₂ em temperaturas de 982°C e 1080°C a 1 atm, por 100 horas. A composição química das ligas A1 e A2 está exposta na Tabela 2-2. A Figura 2-28 mostra que para um mesmo tempo de exposição a camada de óxido será maior para maiores temperaturas. Também foi observado que ambas as ligas sofreram desprendimento parcial da camada passiva durante o resfriamento após a reação.

Tabela 2-2 - Composição química das ligas A1 e A2 (% em peso) [5].

Liga	Ni	Cr	Nb	Si	Al	Mo	Mn	Ti	C
A1	32,60	25,05	1,00	1,50	8,20 ^a	0,10	1,30	340 ^a	0,39
A2	34,90	26,00	1,40	0,60	560 ^a	0,10	0,70	0,14	0,41

^a ppm

A camada de óxido formada com a oxidação das ligas apresentou uma camada mais externa de espinel MnCr₂O₄, seguida por Cr₂O₃ e SiO₂ na camada mais interna. Os autores verificaram que, uma vez que o manganês tem uma rápida difusão através do Cr₂O₃, quanto maior o seu teor na liga, tem-se como resultado uma maior quantidade formada da camada de MnCr₂O₄. A medida que a camada de óxido de cromo cresce, sua concentração na região subsuperficial da liga diminui, levando inclusive a dissolução de carbeto secundários de cromo nesta região, conforme equação 3 [5]:



Equação 3

A princípio, o maior teor de Si na liga A1 levaria ao crescimento mais rápido da camada de sílica, porém isto não ocorreu. Os autores constataram que devido ao seu baixo nível de Si, a liga A2 formou sílica interna mais rapidamente, e desenvolveu uma camada mais contínua, diminuindo o processo de oxidação. Eles verificaram que a taxa de difusão do Si não pode ser avaliada pela relação diretamente proporcional entre sua

concentração e coeficiente de difusão, pois deve-se levar em consideração os demais componentes presentes na liga, uma vez que as interações termodinâmicas entre o oxigênio intersticial e os solutos substitucionais da liga influenciam no processo de difusão do silício. Entretanto a discussão sobre esta questão não foi aprofundada no estudo. Os autores observaram uma zona de oxidação interna imediatamente abaixo da superfície da liga, Figura 2-28(a-d). Como a liga A1 não foi capaz de produzir uma camada contínua e protetiva de SiO_2 , a profundidade e intensidade da oxidação interna foi muito maior do que na liga A2.

Em outro trabalho, OQUAB *et al.* [41] estudaram a mesma liga A2 oxidada a 1080°C por 1000h, focando nas mudanças microestruturais que ocorrem na subsuperfície da liga, onde ocorreu oxidação interna. Foram retiradas folhas FIB (*focused ion beam*) em diferentes profundidades, conforme Figura 2-29(b), para análise no microscópio eletrônico de transmissão (MET). Os autores identificaram as mesmas camadas de óxidos encontradas por XU *et al.* [5], sendo uma camada de SiO_2 na interface com a matriz, seguido de Cr_2O_3 e a camada mais externa do espinel MnCr_2O_4 .

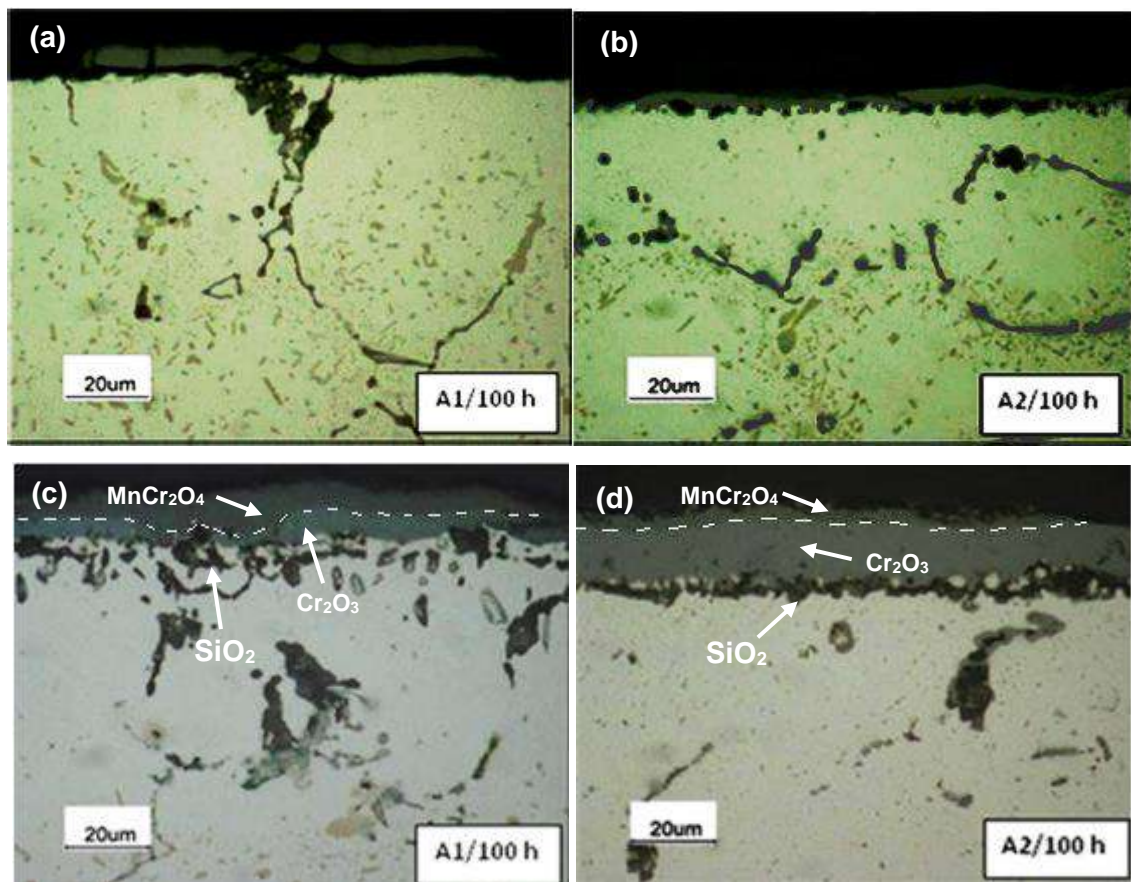


Figura 2-28 – Superfícies das ligas após reação a 982°C (a) e (b) e a 1080°C (c) e (d), por 100h (Adaptado de [5]).

Como consequência do gradiente no potencial de oxigênio, foram identificadas múltiplas zonas de precipitação interna. Conforme Figura 2-29(a-b), onde o potencial de oxigênio apresenta seu valor máximo, isto é, na região mais próxima da interface óxido-matriz, posições (1) e (2), múltiplos precipitados finos de SiO_2 , Al_2O_3 e outras aglomerações de óxidos foram identificados via EDS. Na posição (4), já não havia mais sílica precipitada. Assim, somente o óxido mais estável, Al_2O_3 , se precipita onde o potencial de oxigênio apresenta seu menor valor, isto é, na posição (6), onde a alumina em forma de agulhas foi preponderante. Até que na posição (7) a oxidação interna já não era mais evidente, possuindo apenas finos precipitados de Cr_7C_3 distribuídos nesta região. Carburização ocorreu em regiões mais profundas, no interior da liga. As mudanças microestruturais na subsuperfície da liga ocorreram simultaneamente com o extensivo desenvolvimento de vazios nesta zona, evidenciados na Figura 2-29(a).

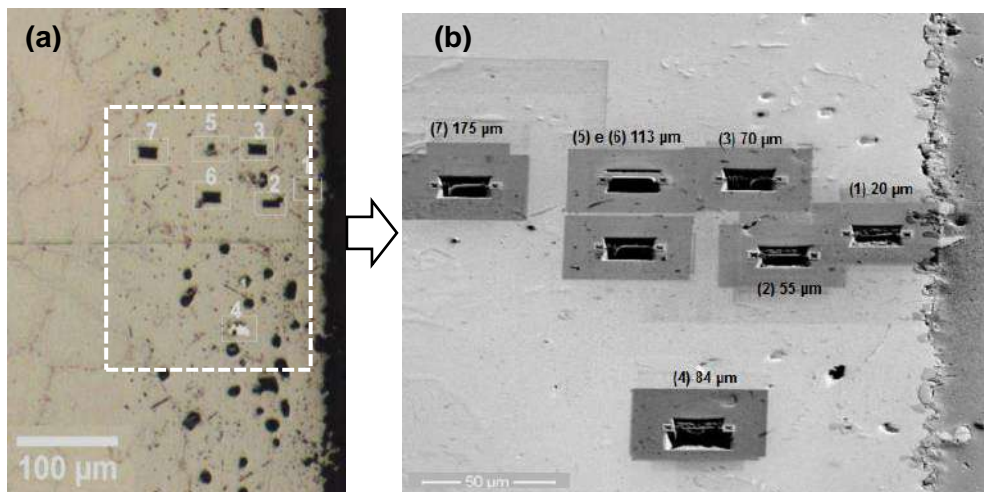


Figura 2-29 – Posições onde as folhas FIB foram retiradas para análise no MET. (a) Imagem do microscópio óptico e (b) Imagem de elétrons secundários, mostrando a profundidade em que foram retiradas em relação a interface matriz-óxido (Adaptado de [41]).

As diferentes mudanças de fases acarretaram consequentemente mudanças de volume na subsuperfície da liga, uma vez que o volume aumenta devido a oxidação dos carbeto e precipitação de óxidos. Entretanto o consumo de metal, principalmente do cromo, pela formação da camada de óxido corroborou para a diminuição do volume, acomodando não só a oxidação interna, mas também a formação de vazios. Os autores verificaram que a nucleação desses vazios ocorreu preferencialmente nas interfaces entre precipitado-austenita.

JOOS *et al.* [38] estudaram o efeito da temperatura e pressão na estabilidade microestrutural de um tubo de aço inoxidável HP40 modificado ao Nb e Ti e fundido por

centrifugação. Este aço apresenta 1,5% em peso de Si e 1,25% de Mn em sua composição. Foram analisadas amostras deste material envelhecidas a temperaturas de 980 e 1100°C sob pressão atmosférica por um período de 3.000 horas. Além das mudanças microestruturais no centro de parede do tubo, os autores verificaram as modificações subsuperficiais na parede externa do mesmo. Como consequência da exposição ao ar em altas temperaturas, houve a formação de uma camada duplex de óxido, que consistiu de uma camada mais externa e contínua de Cr_2O_3 e abaixo outra camada de SiO_2 um pouco descontínua, Figura 2-30. Foi observado que a 1100°C a camada mais externa de Cr_2O_3 sofreu intenso desprendimento, devido às tensões térmicas durante o resfriamento. Apesar do teor considerável de Mn contido na liga, não foi identificado pelos autores a presença do espinel MnCr_2O_4 , conforme visto em outros trabalhos [5,41].

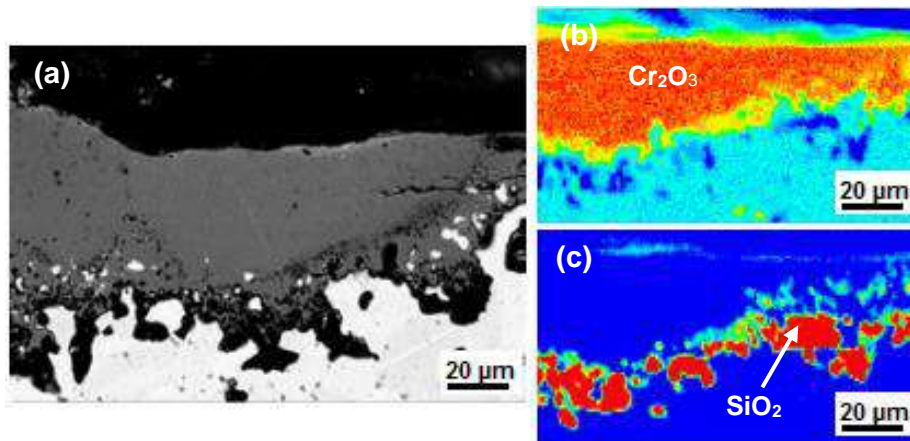


Figura 2-30 – Amostra envelhecida a 980°C por 3000 h. (a) Imagem MEV no modo elétrons retroespalhados da camada de óxido. (b) microsonda de Cr. (c) microsonda de Si (Adaptado de [38]).

Abaixo da camada de óxido identificou-se uma zona empobrecida de carbeto de cromo, com a presença de vazios ao longo da mesma, da mesma forma que foi observado por OQUAB *et al.* [41]. Segundo os autores, estes vazios são consequência da desestabilização dos carbeto primários. Uma vez que a difusão induzida de carbono, devido à difusão do cromo da matriz para a superfície, leva à perda dos carbeto, formando vazios em seu lugar, Figura 2-31.

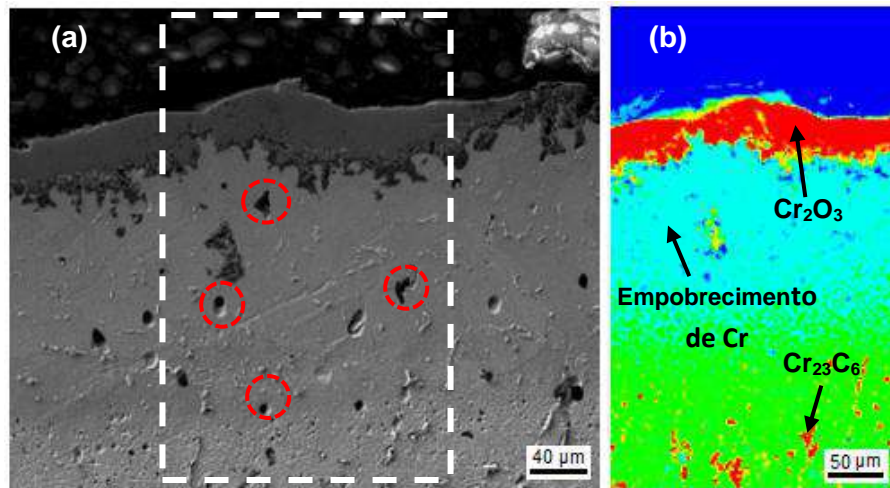


Figura 2-31 – Amostra envelhecida a 1100°C por 3000 h. (a) imagem MEV de elétrons secundários mostrando a presença de buracos na zona abaixo da camada de óxido (círculos vermelhos). (b) imagem microsonda mostrando a zona empobrecida de carbetos de cromo (região azul clara) (Adaptado de [38]).

KAYA *et al.* [42] estudaram a sequência de oxidação dos elementos constituintes em um tubo da liga HK40, contendo 1,6% em peso de Si e 1,5% de Mn, retirado de um forno de pirólise após 25.000h de operação, exposto a 800°C. Foram analisadas as superfícies interna (exposta a um ambiente carburante e oxidante) e externa (exposta a condições oxidantes devido aos queimadores) do tubo. Em relação à superfície externa, os autores verificaram que o óxido continha basicamente três camadas distintas, cujas composições químicas foram identificadas via EDS e DRX. A camada mais externa é composta por óxidos mistos, seguida por uma camada contínua e bem definida de Cr_2O_3 e por fim uma camada mais interna de SiO_2 , conforme Figura 2-32. Segundo os autores, a camada composta por óxidos mistos sofreu extenso desprendimento (*spallation*) devido às condições de operação, não sendo possível detectar uma composição química confiável. Embora, a princípio, os resultados de EDS tenham mostrado que os óxidos mistos são ricos em Fe (37% em peso), Cr (2,7% em peso) e Ni (2,3% em peso).

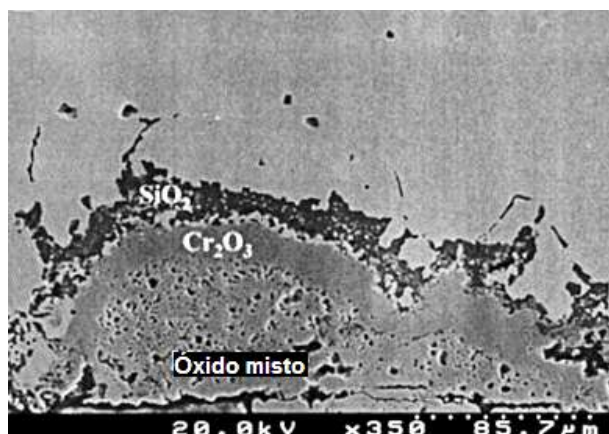


Figura 2-32 – Imagem de MEV mostrando os óxidos presentes na superfície externa do tubo (Adaptado de [42]).

Segundo KAYA *et al.* [42], a formação da camada de SiO_2 abaixo do Cr_2O_3 deve-se não só ao fato do Si ser capaz de se formar em baixas pressões parciais de oxigênio, mas também devido a diferenças locais de concentração. Isto é, à medida que vai ocorrendo a oxidação, o Si vai sendo expulso da camada de Cr_2O_3 por sua baixa solubilidade neste óxido, e conseqüentemente a concentração local de Si vai aumentando sobre esta camada. Os autores afirmam que a primeira camada de óxido a se formar é a de Cr, pois apesar do Si ter a maior afinidade com o oxigênio em relação aos outros elementos de liga presentes, sua concentração em relação ao Cr é muito baixa. Sendo assim, termodinamicamente falando, ele não consegue ser o primeiro óxido a se formar. Entretanto, a medida que a oxidação prossegue, a concentração de cromo na matriz diminui, tornando possível a formação de uma camada de SiO_2 , com o aumento relativo da atividade do Si em relação ao Cr.

Pelo que foi abordado nos trabalhos acima, adições relativamente pequenas de silício têm efeitos benéficos na resistência à oxidação devido a formação de uma camada de óxido rica de silício que se desenvolve abaixo da camada de óxido de cromo. Esta subcamada atua como uma barreira parcial para a difusão de íons, além de prevenir a oxidação interna de cromo [5,42–46]. Esta condição protetiva, entretanto, não é facilmente obtida. EVANS *et al.* [43], estudaram o comportamento de ligas do tipo Fe-20%Cr-25%Ni modificadas ao Nb e Ti, com diferentes teores de silício, sendo 0,05, 0,62, 0,92, 1,56, 2,02 e 2,35% em peso de Si, na resistência a oxidação, Figura 2-33. Os testes foram feitos a 850°C por 6000h em atmosfera a base de CO_2 , CO e pequenas quantidades de metano e água. Eles verificaram que a condição protetiva máxima foi obtida na liga com 0,92% Si, na qual a oxidação interna do cromo foi suprimida pela formação de uma camada contínua de sílica, Figura 2-33(e-f). Segundo os autores,

quanto mais se aproxima desta condição, a atividade de oxigênio abaixo desta camada é insuficiente para oxidar o cromo, desta forma este elemento pode migrar para a camada externa de Cr_2O_3 , resultando em um crescimento contínuo da mesma. Nestas condições, a taxa de oxidação é determinada pelo transporte de íons de cromo através da camada de óxido de silício, sendo um processo consideravelmente lento, Figura 2-34.

Na liga com 0,62% de Si, formou-se uma camada de sílica adjacente ao metal, Figura 2-33(c-d), entretanto a barreira não foi eficiente em impedir a oxidação interna. A liga com 0,05% de Si, não teve silício suficiente para formar a camada de sílica. Porém, os autores verificaram que a aparência da superfície externa das ligas com aproximadamente 2% de Si foi similar a liga com 0,05% de Si, Figura 2-33(g-l). Ou seja, nas ligas com teores acima da condição protetiva máxima obtida (0,92% de Si), apesar de terem maiores teores deste elemento, a formação da camada contínua de sílica não ocorreu, não sendo possível impedir a oxidação interna. O mesmo foi observado por XU *et al.* [5], uma vez a liga A2 com menor teor de silício apresentou uma camada mais contínua e protetiva em relação a liga A1 com maior teor.

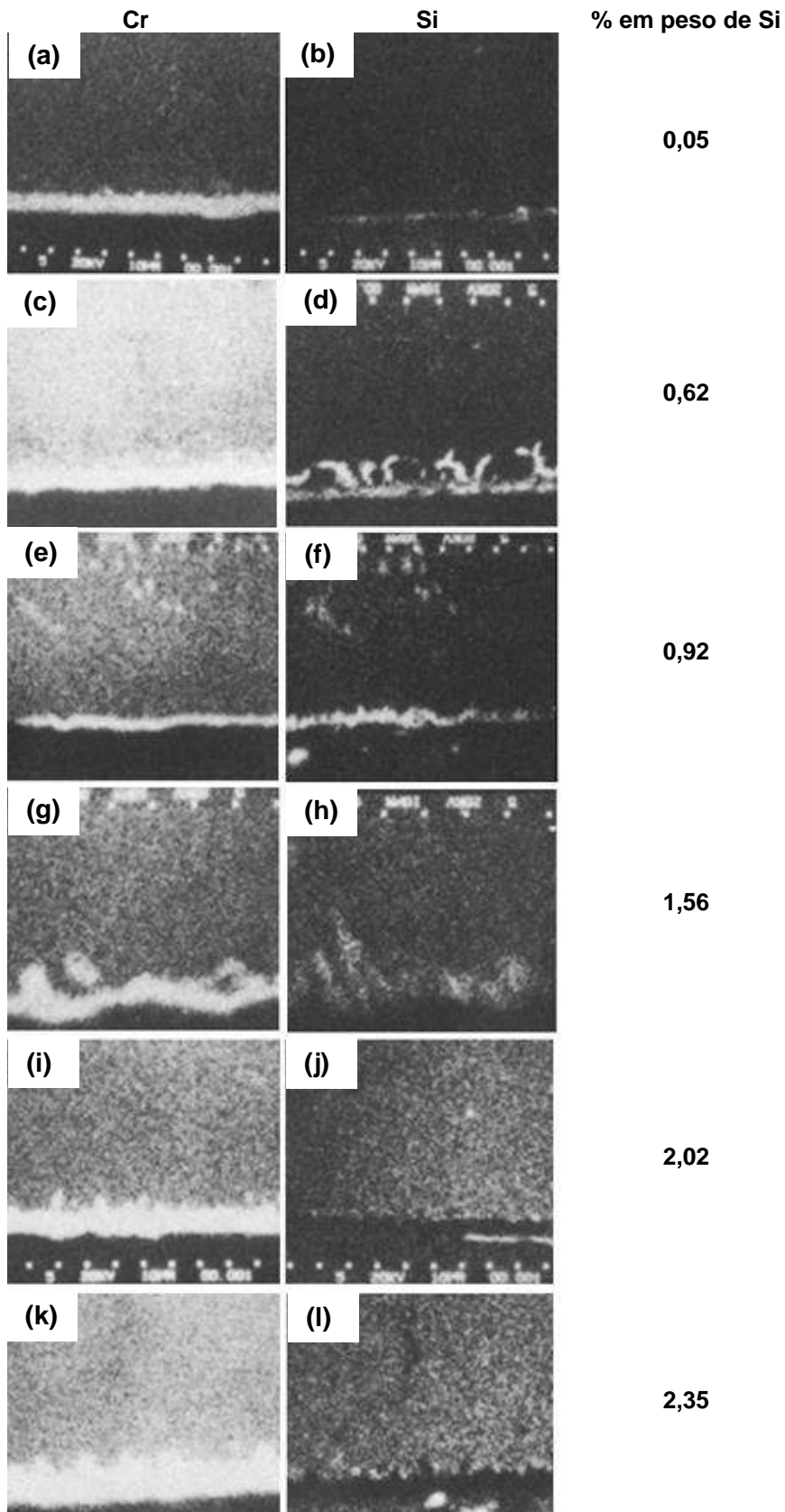


Figura 2-33 - Análise da distribuição elemental de cromo (esquerda) e silício (direita) obtidas por EPMA (*electron probe microanalysis*). (a) a (d) entre 0,05 a 0,62% de Si, não se forma uma camada contínua e protetiva de SiO₂, causando oxidação interna do silício na subsuperfície da liga. (e) e (f) 0,92% foi o ponto ótimo de Si, possibilitando a formação de uma camada contínua e protetiva, impedindo a oxidação interna. (g) a (l) entre 1,56 e 2,35% a camada de SiO₂ tende não se formar, apresentando morfologia semelhante a liga com 0,05% de Si (Adaptado de [43]).

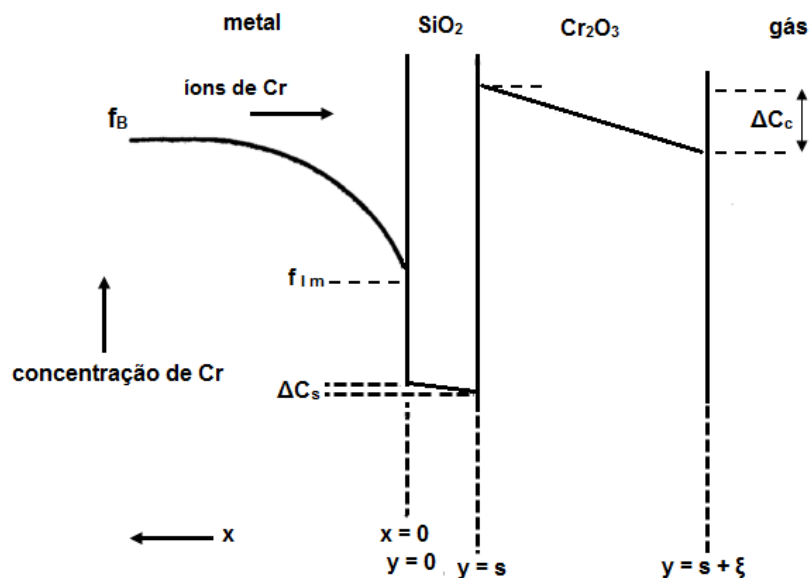


Figura 2-34 – Diagrama esquemático mostrando a difusão quando há a presença de uma camada de óxido duplex. Na condição protetiva máxima, assume-se que a reação dos íons de cromo com o oxigênio ocorre na interface cromo-gás (Adaptado de [43]).

Dependendo do teor de Al na liga, a alumina, assim como a sílica, pode se formar abaixo do óxido de cromo como uma camada contínua ou como partículas oxidadas internamente [47]. Tal fato foi constatado por BELEN *et al.* [46] ao investigarem o efeito da adição de alumínio em uma liga HP modificada ao Nb com 3,3% de Al na resistência à oxidação. Os autores verificaram que a presença de alumínio altera drasticamente a natureza do processo de oxidação interna nos aços HP, por formar uma camada de Al_2O_3 em torno de carbeto interdendríticos, ao mesmo tempo em que uma grande quantidade deste óxido é precipitada na forma de bastonetes dentro das dendritas de austenita, na zona de oxidação, Figura 2-35. Esta difusão do alumínio acarreta uma extensiva diminuição deste elemento a frente da zona de precipitação. Com o passar do tempo, ao expor a liga a altas temperaturas, a formação de uma camada contínua de Al_2O_3 na frente de precipitação, funciona como uma barreira efetiva para o transporte contínuo de oxigênio, resultando na interferência da oxidação interna. A presença de precipitados de alumínio também foi identificado por OQUAB *et al.* [41] na zona de oxidação interna. A alumina possuía morfologia de agulhas e sua presença foi preponderante em regiões mais profundas, onde o potencial de oxigênio era mínimo. Entretanto, neste caso não se formou uma camada contínua de óxido de alumínio na interface matriz-liga, provavelmente pelo seu baixo teor na liga (560 ppm).

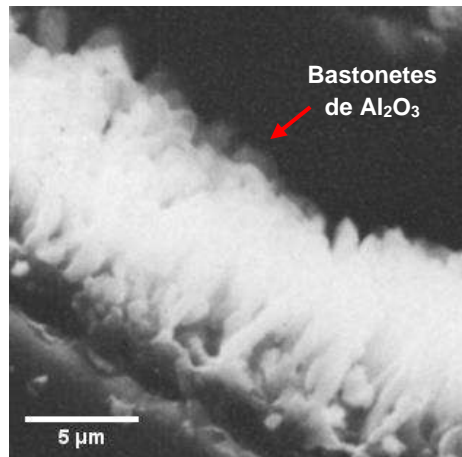


Figura 2-35 – Bastonetes de alumina intragranular após ataque profundo da seção transversal da liga HP-Nb contendo 3,3% em peso de Al. Resultado após 24h de oxidação (Adaptado de [46]).

2.5. Influência da camada de óxido na inspeção utilizando métodos magnéticos

Métodos magnéticos vem sendo utilizados em estudos com o objetivo de relacionar a resposta magnética com o estado de envelhecimento das colunas de aço HP retiradas de fornos de reforma a vapor [48–50]. Outros trabalhos encontrados na literatura científica abordam o desenvolvimento de metodologias para correlacionar as propriedades magnéticas com as modificações metalúrgicas relacionadas com os problemas de carburização de tubos de aço HP e HK utilizados em fornos de pirólise [51–54]. Entretanto, em ambos os casos a camada de óxido formada na superfície externa destes tubos, devido à exposição ao ambiente oxidante dos fornos, possui comportamento ferromagnético que pode influenciar na resposta magnética global do material.

ARENAS *et al.* [50] desenvolveram estudos que procuravam correlacionar a resposta magnética das amostras aos diferentes estados de envelhecimento do aço HP retirado de forno de reforma a vapor. Entretanto, os resultados obtidos permitiram verificar que a resposta magnética na superfície externa foi significativamente maior do que no seu interior. Os autores utilizaram o susceptômetro magnético de varredura para obter valores quantitativos e qualitativos do campo magnético induzido (**B_z**) nas amostras. A medição foi feita com um sensor Hall com resolução espacial de 250μm e sensibilidade de 500 nT/ $\sqrt{\text{Hz}}$. As amostras foram expostas a um campo magnético de 400mT. A Figura 2-36(a) apresenta a amostra no estado I de envelhecimento, segundo o critério de LE MAY *et al.* [14], enquanto a Figura 2-36(b) apresenta a amostra no estado V. Verifica-se que a superfície externa (região 2) de ambas amostras possui maiores valores de **B_z** em relação ao interior do material, e que a amostra com grau de

envelhecimento maior obteve uma resposta mais intensa na superfície externa em relação a amostra no estado I.

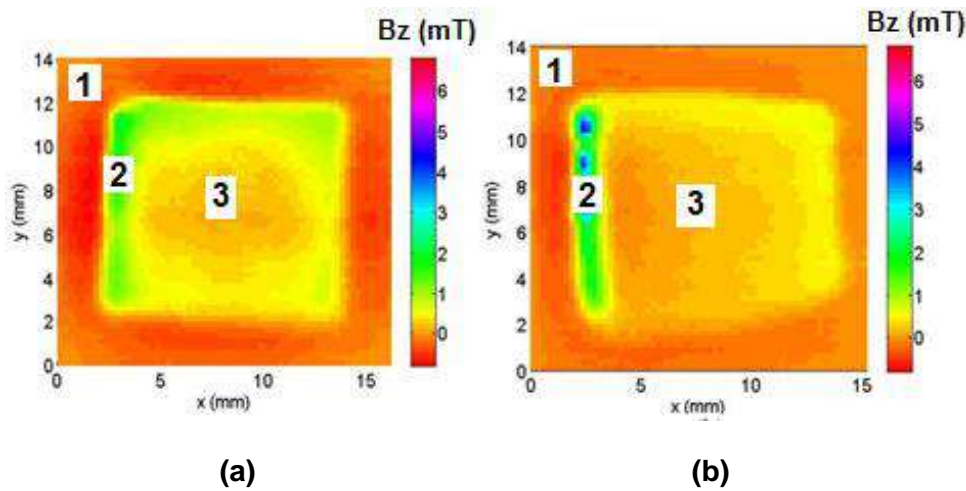


Figura 2-36 – Mapeamento do campo magnético de duas amostras de ligas HP retiradas da mesma coluna do forno de reforma, em alturas diferentes, sendo: (a) Amostra no estado I e (b) Amostra no estado V. Verificam-se três regiões distintas, sendo (1) área da resina, (2) superfície externa e (3) interior da amostra. (Adaptado de [50]).

HASEGAWA *et al.* [52] verificaram o comportamento ferromagnético da superfície externa tubos de aços HP retirados de fornos de pirólise, medindo as curvas B-H (campo magnético induzido x campo magnético aplicado) em três regiões através de um VSM, sendo (I) Superfície externa, (II) Centro de parede e (III) Região carburizada, Figura 2-37(a-d). As curvas indicaram que apesar da região carburizada apresentar uma resposta magnética mais intensa em relação às regiões I e II, a superfície externa na qual se encontra a camada de óxido possui uma resposta significativamente maior em relação ao centro de parede. Segundo STEVENS e TROMPETTER [55] o comportamento ferromagnético da superfície externa desses tubos, se deve a camada de óxido formada na mesma. Por DRX, os autores mostraram que ela é composta pelas fases Fe_3O_4 , $NiFe_2O_4$, SiO_2 e Cr_2O_3 . Além disso, pelo microscópio ótico, foi identificada a presença de uma zona uniforme empobrecida de carbeto de cromo, com espessura de $200\mu m$, Figura 2-38.

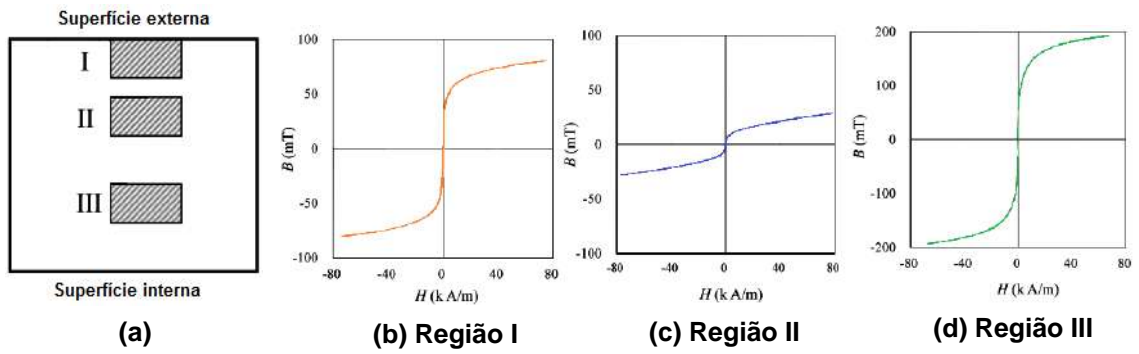


Figura 2-37 – Curvas B-H obtidas no ensaio VSM (vibrating sample magnetometer) (Adaptado de [52]).

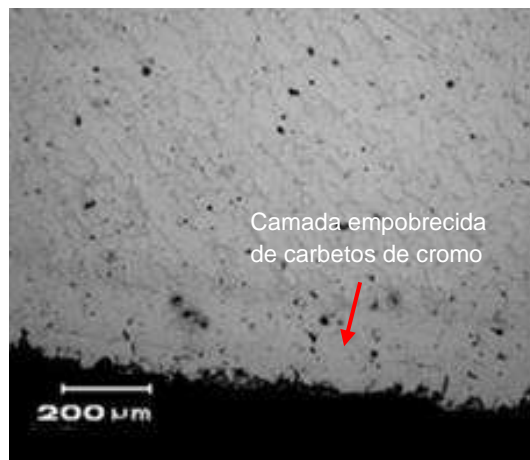


Figura 2-38 - Superfície externa do tubo HP retirado de serviço de um forno de pirólise, mostrando uma camada contínua empobrecida de carbeto de cromo (Adaptado de [55]).

3. FUNDAMENTAÇÃO DOS MÉTODOS UTILIZADOS NA CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA DA CAMADA DE ÓXIDO

3.1. Susceptômetro magnético de varredura

O Susceptômetro magnético de varredura (SMV) detecta através de um sensor Hall a susceptibilidade magnética, isto é, a resposta magnética de um material quando o mesmo é exposto a um campo magnético DC (estático). O campo magnético é produzido por um eletroímã que magnetiza a amostra, e de acordo com as propriedades magnéticas do material, será induzido pelo mesmo um campo magnético que será detectado pelo sensor.

A amostra e o sensor são posicionados no meio das bobinas do eletroímã, de forma a se obter uma intensidade de campo máxima no eixo z, possibilitando que o sensor detecte o campo magnético induzido B_z . O porta amostras no qual é colocado a amostra pode ser deslocado no plano xy por estar apoiado em uma mesa motorizada, permitindo que a varredura seja feita em toda a superfície da amostra, Figura 3-1. Os resultados obtidos são plotados em um mapa de contraste, reproduzido pelo software MATLAB, o qual mostra a variação do campo magnético B_z , permitindo obter qualitativamente a variação da resposta magnética ao longo da amostra.

Além da susceptibilidade magnética, o SMV mede a remanência da amostra, propriedade característica de materiais ferromagnéticos. Isto é, a capacidade de um material ferromagnético absorver o campo magnético aplicado e mesmo após a remoção do campo externo, permanecer no material uma densidade de fluxo magnético residual. Desta forma, o campo magnético aplicado é cessado para que o sensor Hall detecte o campo magnético absorvido pela amostra, cuja intensidade irá variar com a propriedade do material.

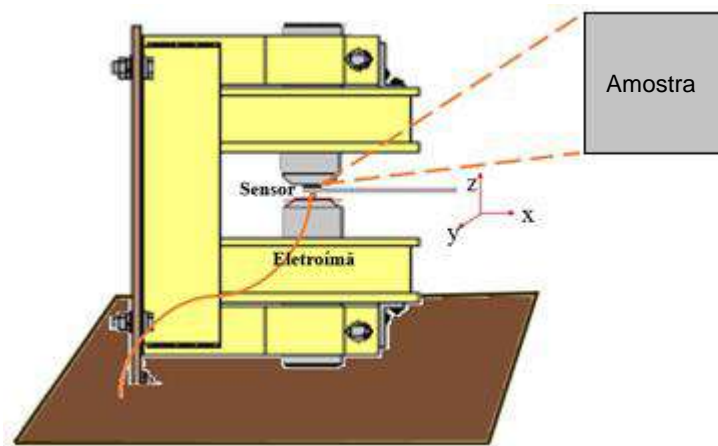


Figura 3-1 - Esquema de um susceptômetro magnético de varredura.
Laboratório de Instrumentação e Medidas Magnéticas – PUC.

3.2. Microscópio de Força Magnética

O princípio fundamental do Microscópio de Força Atômica (AFM) é a medida da interação entre a sonda e a superfície da amostra. As sondas utilizadas são chamadas de ponteiros, que ficam acopladas na extremidade livre de um suporte, chamado em inglês de *cantilever*, que sofre deflexão devido às forças de interação. Para obter o sinal de resposta é realizada uma varredura sobre a amostra a ser estudada. Inicialmente é realizada a medida de topografia no modo AFM, que é um modo de contato, onde atuam forças de curto alcance como a de Van der Waals, em que os elétrons mais externos da ponteira interagem com os mais externos da amostra, e a imagem resultante irá trazer informações da topografia da superfície analisada [56]. As deflexões da ponteira são detectadas e processadas gerando a imagem topográfica da superfície analisada.

A técnica de detecção de força magnética é realizada com uma variante do microscópio de força atômica. Quando a ponteira está a uma altura onde atuam forças de longo alcance, isto é, entre 80 e 500nm, a deflexão vertical ocorrerá devido à interação magnética da ponteira com o campo que emana da amostra. Desta forma, a medida MFM é uma medida de não contato, e para ser realizada utiliza-se o *“lifit mode”*, em que a ponteira é movida a uma distância fixa da superfície logo após a primeira varredura, a qual a topografia da superfície da amostra é primeiramente adquirida [49,56,57], conforme esquematizado na Figura 3-2. Assim, a imagem resultante permite detectar e diferenciar, por análise de contraste, as regiões e fases paramagnéticas das ferromagnéticas presentes na microestrutura estudada.

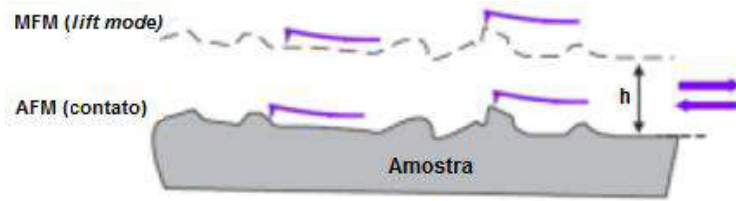


Figura 3-2 – Esquema mostrando a varredura MFM no modo “Lift Mode” (Adaptado de [49]).

SILVA *et al.* [51] utilizaram esta técnica para correlacionar a evolução microestrutural em tubos HP retirados de fornos de pirólise que sofreram carburização na superfície interna, com seu comportamento magnético. Os autores fizeram varreduras da microestrutura próxima à superfície externa do tubo até a superfície interna. A técnica MFM permitiu observar por análise de contraste, que a matriz se torna mais ferromagnética à medida que se aproxima da superfície interna do tubo devido ao empobrecimento de cromo nessa região, e que tanto a matriz próxima à parede externa como o interior dos carbeto, apresentaram um comportamento paramagnético, conforme Figura 3-3(a-f). Entretanto, os autores não mencionaram sobre a presença de uma camada transformada na subsuperfície da amostra analisada, onde conforme discutido no tópico 2.4, também apresenta empobrecimento de cromo, devido ao processo de oxidação, podendo chegar até em torno de 200 μm de espessura.

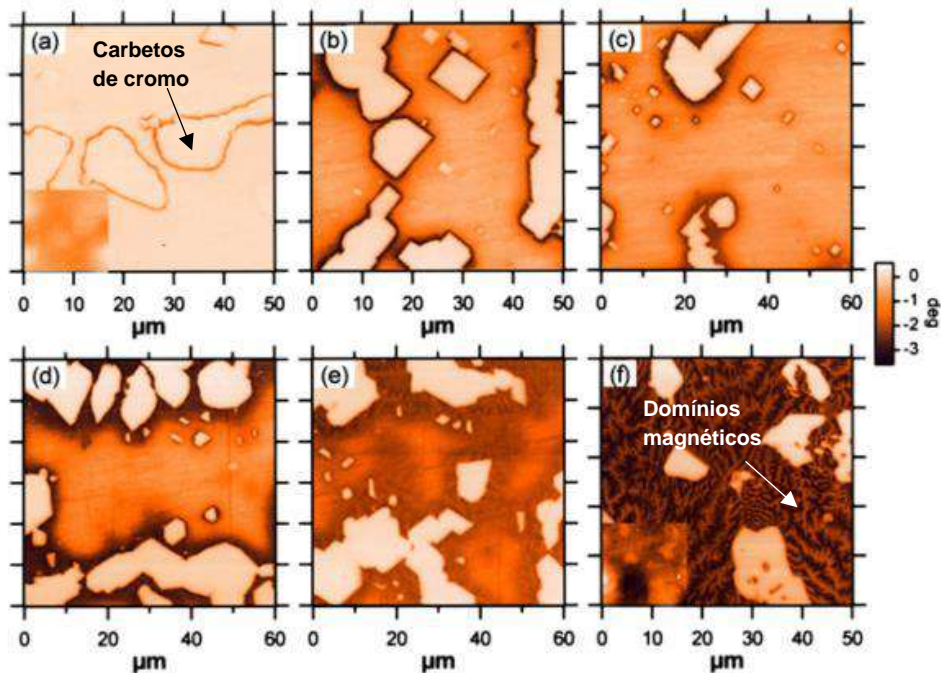


Figura 3-3 – Imagens MFM adquiridas ao longo da seção transversal de uma amostra, sendo (a) localizado na parede externa e (f) na parede interna. A escala de cores é comparativa, e quanto mais escura, mais intensa é a resposta magnética (Adaptado de [51]).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais de Análise

Foram analisados tubos de aço inoxidável austeníticos de grau HP-modificado fundidos por centrifugação, retirados de serviço de diferentes unidades de refino. Os critérios de escolha das amostras foram a composição química em função do teor de Nb e Ti, tempo de envelhecimento de 90000 a 135000 horas e altura da coluna, a fim de abranger diferentes estados de envelhecimento. O tubo A corresponde ao estado novo e foi utilizado com o propósito de caracterizar a superfície externa saída de fábrica para ser tomada como ponto de partida. As características gerais dos tubos selecionados para estudo são listadas na Tabela 4-1.

Tabela 4-1 - Características das colunas de estudo.

Tubos	Tempo de Operação (horas)	Diâmetro externo nominal (mm)	Espessura (mm)
A	Tubo novo	145,2	17,1
B	107.000	128,0	11,2
C	90.000	107,6	12,8
D	135.000	135,0	15,4

A composição química de cada tubo foi determinada através de técnicas de fluorescência de raios-X e de espectroscopia de plasma no Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo (IPT), e são apresentadas na Tabela 4-2. Os tubos se caracterizam por apresentar baixo e alto teor de Nb e com e sem adição de Ti.

Tabela 4-2 - Composição química das colunas estudadas (% em peso).

Tubos	Ni	Cr	C	Nb	Si	Mn	W	Ti
A	34,6	27,1	0,52	0,80	1,00	0,91	0,040	0,029
B	34,0	26,1	0,44	0,92	1,34	0,85	0,130	-
C	35,0	25,5	0,54	1,13	1,60	1,30	0,039	0,083
D	34,3	26,1	0,52	1,26	1,89	1,26	0,044	-

Em cada tubo foram retirados três seguimentos localizados em alturas estratégicas onde ficaram expostos a uma faixa de temperatura, apresentando estados de envelhecimento característicos, conforme esquematizado na Figura 4-1. Foi utilizado o critério de estado de envelhecimento determinado por LE MAY *et al.* [14], sendo assim,

o presente trabalho irá caracterizar a camada externa de óxido presente nas amostras dos **estados II, IV e V**.

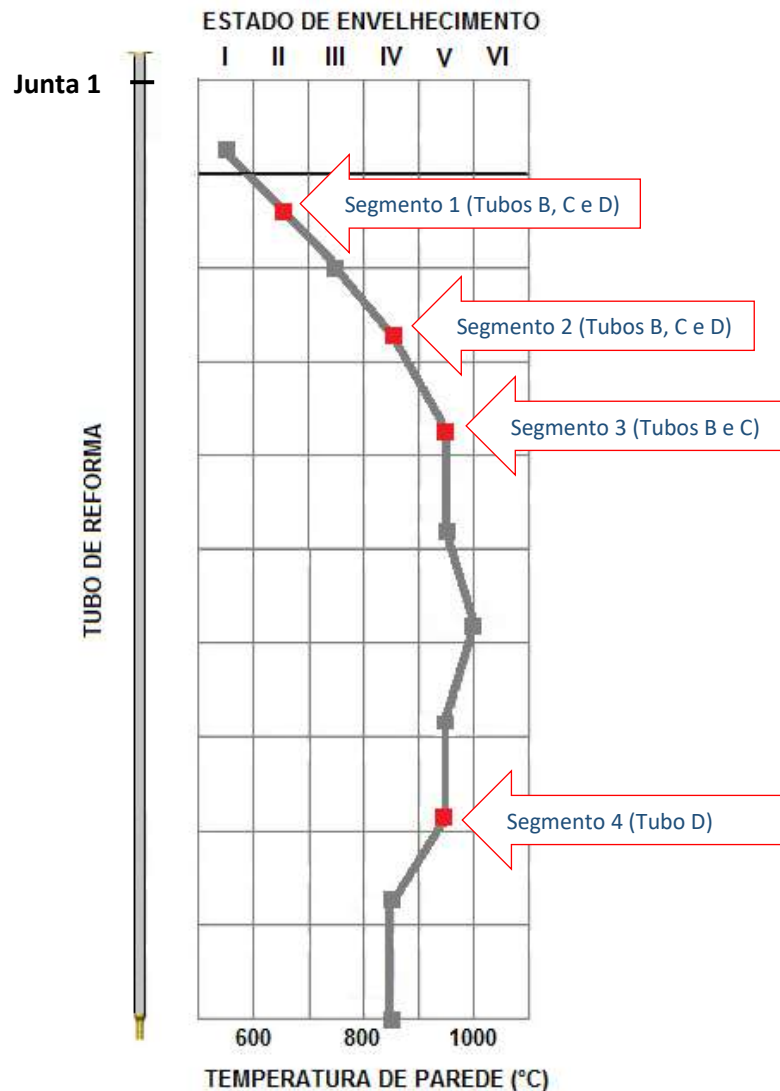


Figura 4-1 - Esquema de retirada das amostras.

Em cada posição selecionada, foi cortado um anel com 20 mm de altura aproximadamente, de onde inicialmente foi retirada uma amostra metalográfica para caracterizar o estado de envelhecimento dos segmentos referentes aos tubos B, C e D, utilizando Microscopia Óptica (MO), Figura 4-2. Após confirmar os estados de envelhecimento II, IV e V para cada tubo, foram extraídas dos anéis, amostras adjacentes para caracterização da camada de óxido para as análises no MEV, DRX, MFM e SMV. As posições nas quais os anéis foram retirados, para após dar origem às amostras analisadas, se encontram na Tabela 4-3.



Figura 4-2 – Anel de onde serão retiradas as amostras para caracterização.

Tabela 4-3 – Posição referente a cota medida em metros a partir da junta 1 ilustrada na Figura 4-1, na qual os anéis foram retirados, representando os estados de envelhecimento II, IV e V dos tubos.

Estado de envelhecimento	Tubo		
	B	C	D
II	1,12	1,90	1,55
IV	1,75	2,70	2,35
V	4,80	3,50	10,50

Para a identificação das amostras, foi adotado critério de nomenclatura exemplificado abaixo, onde o primeiro caractere representa o tubo de onde a amostra foi extraída, o segundo identifica o estado de envelhecimento e o terceiro o tipo de análise em que a amostra foi submetida. A Tabela 4-4 apresenta os códigos que serão utilizados para nomenclatura das amostras estudadas.

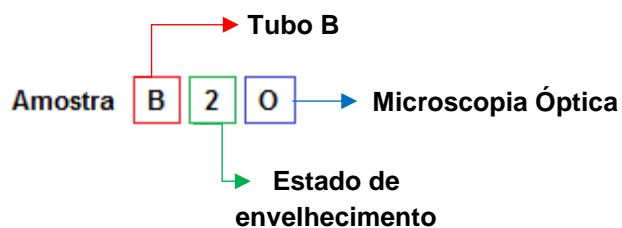


Tabela 4-4 – Códigos adotados para identificação das amostras.

1º caractere		2º caractere		3º caractere	
Tubo	Código	Estado	Código	Análise	Código
Tubo A	A	Novo	N	MO	O
Tubo B	B	II	2	MEV	V
Tubo C	C	IV	4	DRX	X
Tubo D	D	V	5	SMV	S
				MFM	F

4.2. Microscopia Óptica

Inicialmente uma amostra metalográfica de cada anel da seção escolhida foi retirada com o propósito de caracterizar o estado de envelhecimento do material. O corte foi feito a frio e as amostras foram submetidas aos procedimentos de embutimento a frio na resina acrílica, lixamento, polimento e ataque químico em sua seção transversal. A preparação metalográfica consistiu de sucessivas etapas de lixamento, com lixas 100, 220, 320, 400, 500, 600 e 1200, seguidas de polimento com alumina de granulometria de 1 μm . Para revelar a microestrutura das amostras, foram feitos ataques químicos por imersão em Glicerégia (10ml de HNO_3 , 20ml de HCl e 60ml de H_2O) saturada com Cl_2Cu em torno de 10 segundos.

No critério adotado por LE MAY *et al.* [14], o estado de envelhecimento é definido pela microestrutura presente no centro de parede da seção transversal da amostra metalográfica. Sendo assim, foram retiradas micrografias do centro de parede da amostra, e para fins comparativos, também próximo à superfície externa da mesma, conforme Figura 4-3.

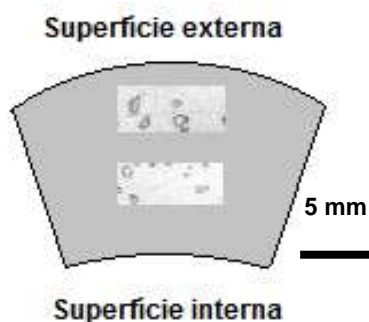


Figura 4-3 - Esquema das regiões analisadas por MO na seção transversal das amostras metalográfica

4.3. Microscópio Eletrônico de Varredura

Nesta etapa, as características morfológicas das camadas de óxidos foram analisadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV) de alta resolução, no modo de elétrons retroespalhados. Foram realizados sucessivos mapeamentos de composição química e análises químicas semi-quantitativas via EDS para identificar os elementos presentes na camada de óxido ao longo da superfície externa das amostras. As análises foram executadas no Núcleo de Microscopia Eletrônica da COPPE/UFRJ, utilizando o Microscópio Eletrônico de Varredura de alta resolução com canhão de emissão de campo, modelo VERSA 3D Dual Beam com EDS acoplado, modelo EDAX EDS3, onde é possível fazer mapeamento dos elementos presentes e análise química semiquantitativa.

Para preservar ao máximo a integridade da camada, as etapas de extração e preparação das amostras foram cuidadosamente executadas conforme a seguir:

- i. Em cada anel, foi cortada a frio em um disco abrasivo, uma amostra com aproximadamente 20mm de comprimento por 10 mm de altura.
- ii. Em seguida, a amostra foi cortada na sua seção transversal, em uma máquina Isomet 4000, utilizando disco de diamante. O corte foi feito de uma extremidade lateral a outra, com um avanço lento de 1,2mm/min e alta rotação de 4000rpm.
- iii. O embutimento é necessário quando se pretende observar as bordas da amostra, para auxiliar no manuseio da mesma durante sua preparação. Por isso, após o corte, a amostra foi embutida a quente em baquelite condutora, e submetida a uma preparação metalográfica consistindo de lixamento, nas lixas 100, 220, 320, 400, 500, 600 e 1200, seguida de polimento em alumina de 1 μ m. As amostras não foram atacadas.

Nas análises no MEV, para cada amostra a camada de óxido foi analisada em diferentes regiões, ao longo de sua superfície externa, Figura 4-4. Em cada região foi selecionado uma área representativa, em que a camada de óxido apareceu bem preservada. Foram coletadas imagens pelo método de elétrons retroespalhados nos aumentos de 100x, 300x, 500x, 1000x e eventualmente em aumentos maiores. Nestas mesmas áreas foram realizados os mapeamentos de composição química da camada de óxido.

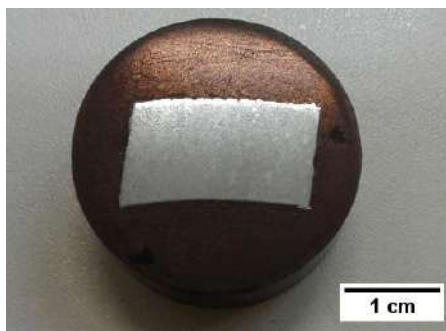


Figura 4-4 – Amostra da seção transversal de um tubo, preparada para análise no MEV.

4.3.1. Medida da espessura da camada de óxido

Utilizou-se as imagens coletadas no MEV no modo de elétrons retroespalhados, para realizar a medição da espessura total da camada de óxido em todas as amostras. Também foi utilizado o mapeamento de EDS do oxigênio para auxiliar nas medidas, a fim de identificar corretamente a área da camada de óxido. Os resultados do mapeamento de EDS do cromo foram utilizados para medir separadamente a espessura da camada de óxido de cromo presente. A espessura da camada transformada, isto é, a região subsuperficial que apresenta ausência de carbeto de cromo, também foi obtida. Para isso utilizou-se as imagens MEV no modo de elétrons retroespalhados e para auxiliar no processo, também foi utilizado o mapeamento de EDS do cromo. As medidas foram realizadas no software ImageJ, e foi obtido um valor médio da espessura das camadas.

4.4. Difração de Raios-X

Foi utilizado o método de difração de Raios-X [58] para identificar as fases presentes na camada de óxido. O difratômetro utilizado é do modelo *D8 Discover* com geometria *Bragg Brentano*. Utilizou-se a radiação de Cobre ($K\alpha = 1,54\text{\AA}$), voltagem de 40kV e corrente de 40mA. A varredura foi realizada entre os ângulos 15° a 100° com *scan speed* de $2,4^\circ/\text{min}$. As amostras analisadas possuíam estado IV de envelhecimento, referentes aos tubs B, C e D. A análise foi realizada com a camada de óxido aderida à superfície, de forma a garantir que o feixe incidente atingisse a mesma conforme ilustrado na Figura 4-5.

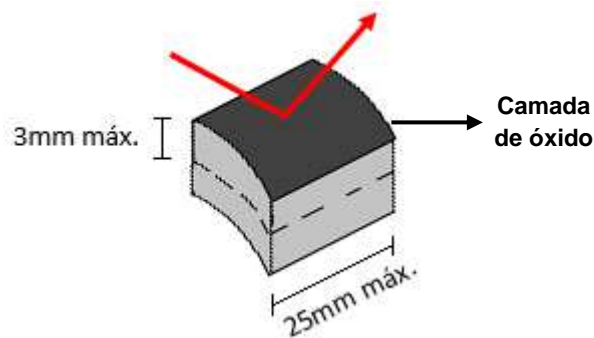


Figura 4-5 – Esquema mostrando as dimensões requeridas para a amostra.

4.5. Medida da resposta magnética da camada de óxido

Foram feitas análises no MFM em duas regiões do óxido, de uma amostra do tubo C no estado V de envelhecimento. Esta técnica permite identificar as fases presentes no óxido que apresentam comportamento ferromagnético. Uma análise macro também foi realizada em amostras de diferentes tubos e estados de envelhecimento, através da análise no Susceptômetro magnético de varredura.

4.5.1. Microscópio de Força Magnética – MFM

A análise no MFM foi realizada na amostra C5F. Como a resolução da câmera do MFM não permite visualizar a camada de óxido, primeiramente foram tiradas imagens das regiões selecionadas no MEV TESCAN nos aumentos 100x, 300x, 500x e 1000x. Foi feita a preparação descrita no **item 4.3**, entretanto a amostra foi embutida em baquelite não condutora, uma vez que ela foi usada apenas para auxiliar na preparação metalográfica, sendo quebrada em seguida para não interferir na análise no MFM. Antes de levar para o MEV foram selecionadas com o auxílio do MO, duas regiões da superfície externa em que o óxido aparentava estar bem preservado. Estas regiões foram cuidadosamente marcadas com uma caneta permanente para que a marca de tinta servisse como ponto de referência, tornando possível identifica-las e registrá-las no MEV e posteriormente no MFM. O equipamento utilizado foi o Nanosurf FlexAFM, Figura 4-6, do Laboratório de Ensaios Não Destrutivos, Corrosão e Soldagem (LNDC). Utilizou-se uma ponteira de silício recoberta com cobalto. A varredura AFM foi feita no modo de não contato para obter a topografia das regiões selecionadas e em sequência para obter as imagens MFM, a ponteira foi deslocada a uma altura de 300nm (*Lift mode*)

onde atuam as forças de longo alcance. As imagens foram tratadas pelo Software GWYDDION.

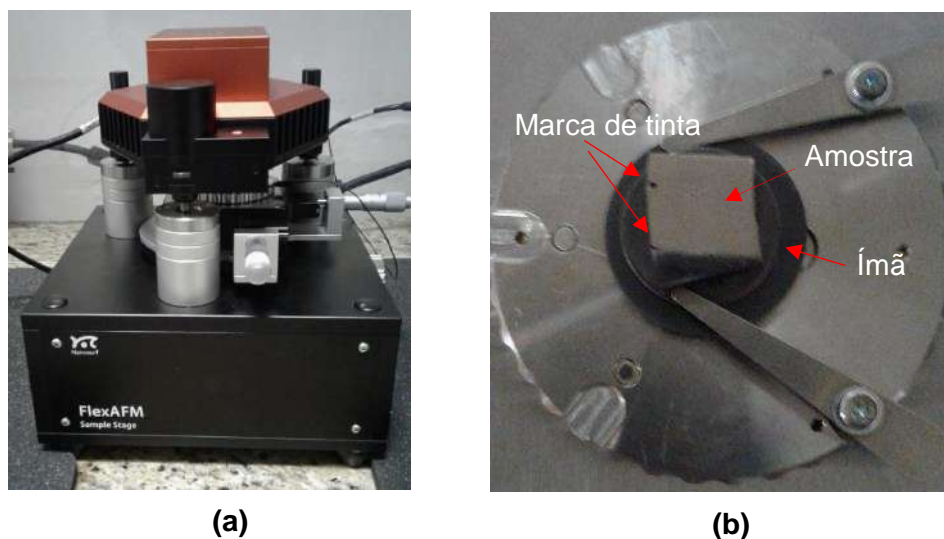


Figura 4-6 - (a) Equipamento utilizado nas análises AFM e MFM e (b) Detalhes do porta amostras.

4.5.2. Análise por susceptômetro magnético de varredura

Com o objetivo de avaliar a suscetibilidade magnética da superfície externa dos tubos, bem como a característica ferromagnética das mesmas pela medida da remanência, utilizou-se o susceptômetro magnético de varredura para analisar as amostras com os três estados de envelhecimento estudados (II, IV e V) para os tubos C e D. As mesmas são identificadas como C2S, C4S, C5S, D2S, D4S e D5S. As análises da resposta magnética da superfície externa do tubo B estão em desenvolvimento e não serão apresentadas no presente trabalho.

As medidas foram feitas com o susceptômetro do Laboratório de Ensaio Magnéticos Não Destrutivos do Departamento de Física da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Figura 4-7(a-b). Para a medida do campo magnético induzido, foi aplicado um campo de 400mT. As amostras utilizadas foram cortadas a frio na seção transversal do tubo e então suas espessuras foram ajustadas para as requeridas pelo equipamento. Posteriormente foram embutidas em resina acrílica em moldes quadrados de nas dimensões 22 x 22 x 1,8 mm, conforme Figura 4-7(c).

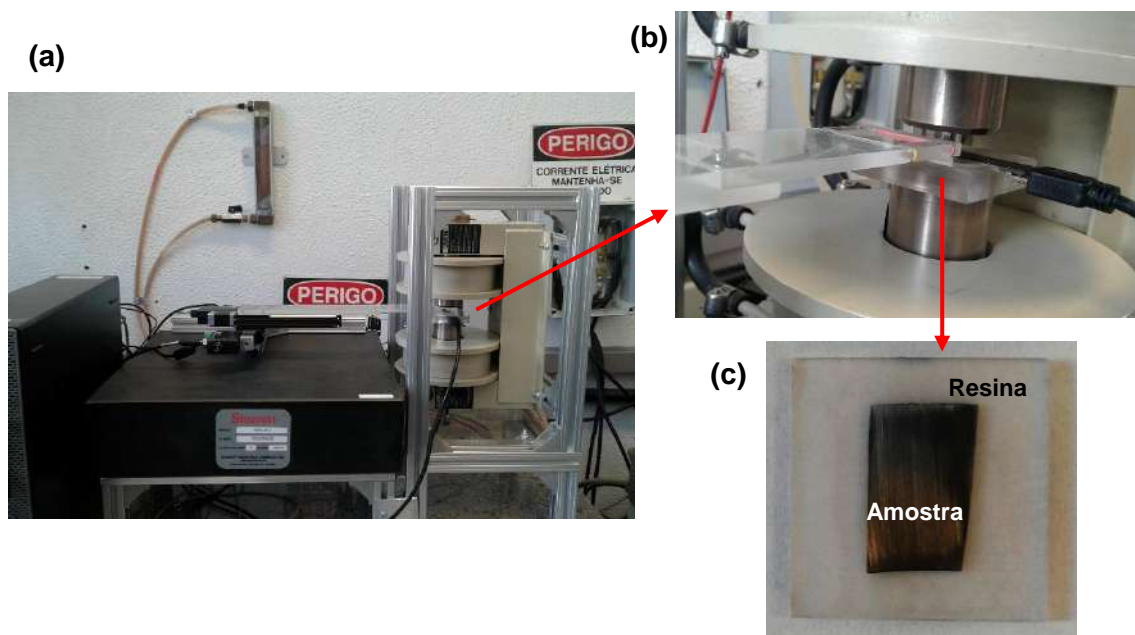


Figura 4-7 - (a) Equipamento utilizado. (b) Porta amostras posicionado entre as bobinas do eletroímã. (c) Amostra embutida em resina acrílica nas dimensões 22 x 22 x 1,8 mm.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização do estado de envelhecimento das amostras

Previamente à caracterização da camada externa de óxido, fez-se a observação da microestrutura por microscopia óptica para identificação do estado de envelhecimento de cada amostra. Os resultados estão apresentados na Figura 5-1 a Figura 5-4. Como o tubo A é um tubo novo retirado de fabricação, sua microestrutura não varia ao longo da sua cota, dessa forma a Figura 5-1 apresenta uma microestrutura representativa do material como um todo. As microestruturas das amostras retiradas dos tubos B, C e D foram obtidas no centro de parede e na superfície externa.

Foram identificados os estados II, IV e V de envelhecimento, segundo o critério de LE MAY *et al.* [14]. Observa-se que há uma diferença microestrutural entre o centro de parede e a superfície externa, uma vez que a última está na região mais quente ao longo da espessura. Por isso, na maioria das amostras, verifica-se que a microestrutura externa apresenta uma transição para um estado pouco mais envelhecido em relação ao centro de parede.

TUBO A

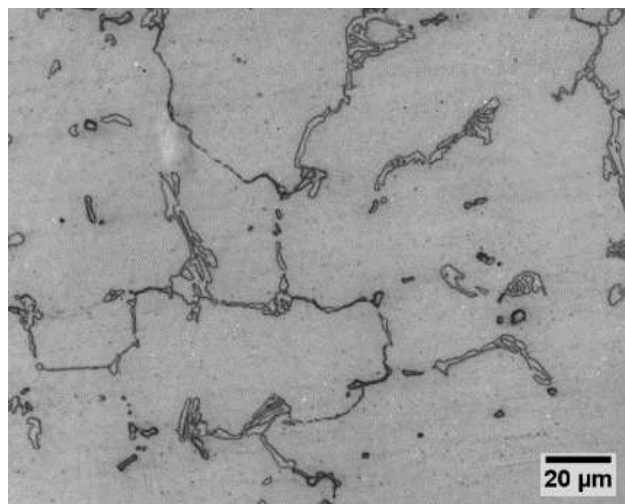


Figura 5-1 - Caracterização microestrutural da amostra ANV. Uma vez que o tubo está no estado novo, não foi identificado a cota na qual a amostra foi retirada.

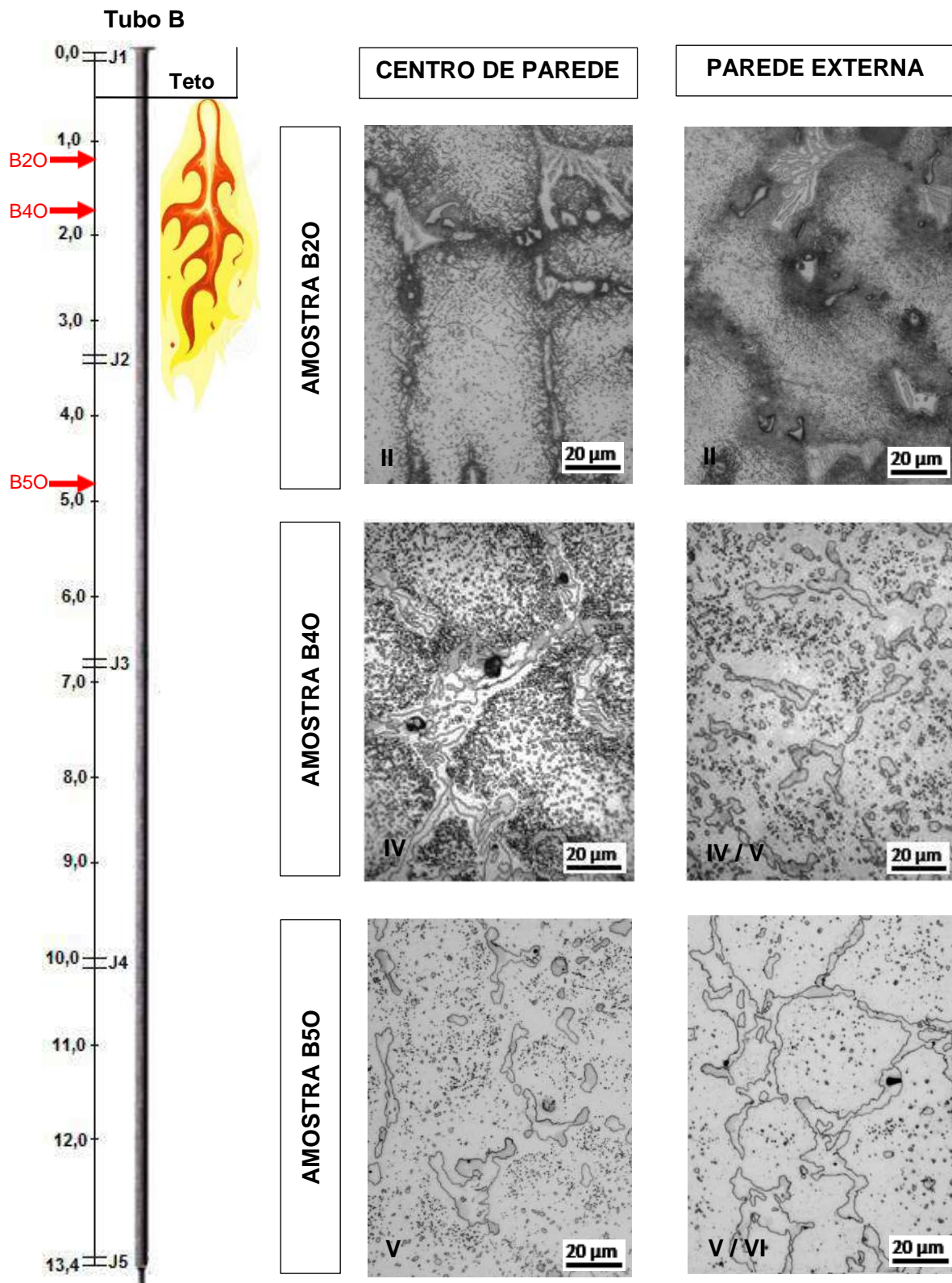


Figura 5-2 - Caracterização microestrutural das amostras do tubo B nas cotas 1,12m, 1,75m e 4,8m apresentando respectivamente os estados II, IV e V de envelhecimento. As marcações duplas (=) representam a posição das juntas (J) soldadas de união dos tubos que compõem a coluna. Os queimadores se encontram alinhados e paralelos às colunas ao longo do forno e são posicionados no teto da câmara de radiação. O comprimento da chama varia ao longo do tempo de operação. Estima-se que o mesmo pode atingir entre 2 e 3 metros.

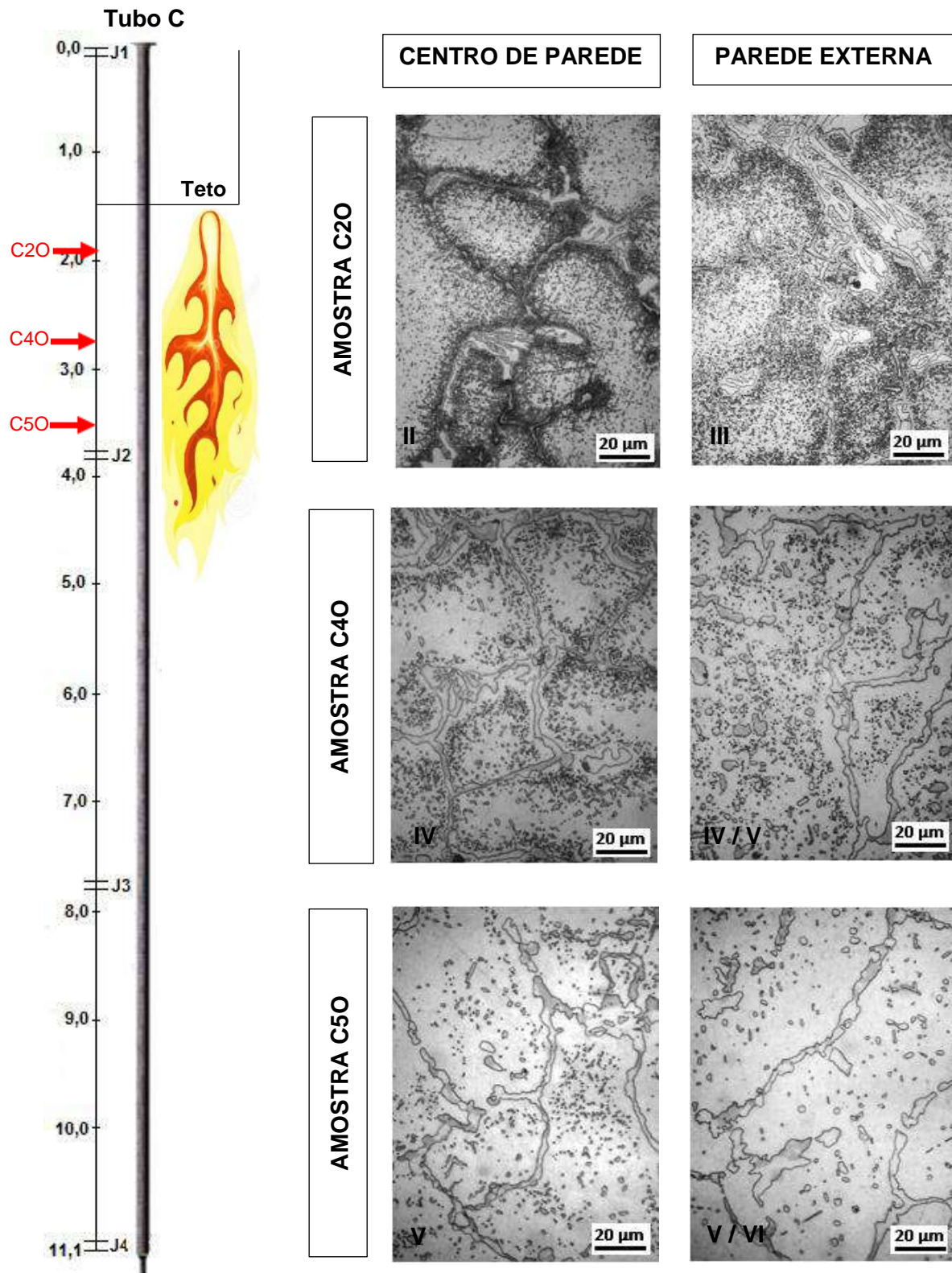


Figura 5-3 - Caracterização microestrutural das amostras do tubo C nas cotas 1,9m, 2,7m e 3,5m apresentando respectivamente os estados II, IV e V de envelhecimento. As marcações duplas (=) representam a posição das juntas (J) soldadas de união dos tubos que compõem a coluna. Os queimadores se encontram alinhados e paralelos às colunas ao longo do forno e são posicionados no teto da câmara de radiação. O comprimento da chama varia ao longo do tempo de operação. Estima-se que o mesmo pode atingir entre 2 e 3 metros.

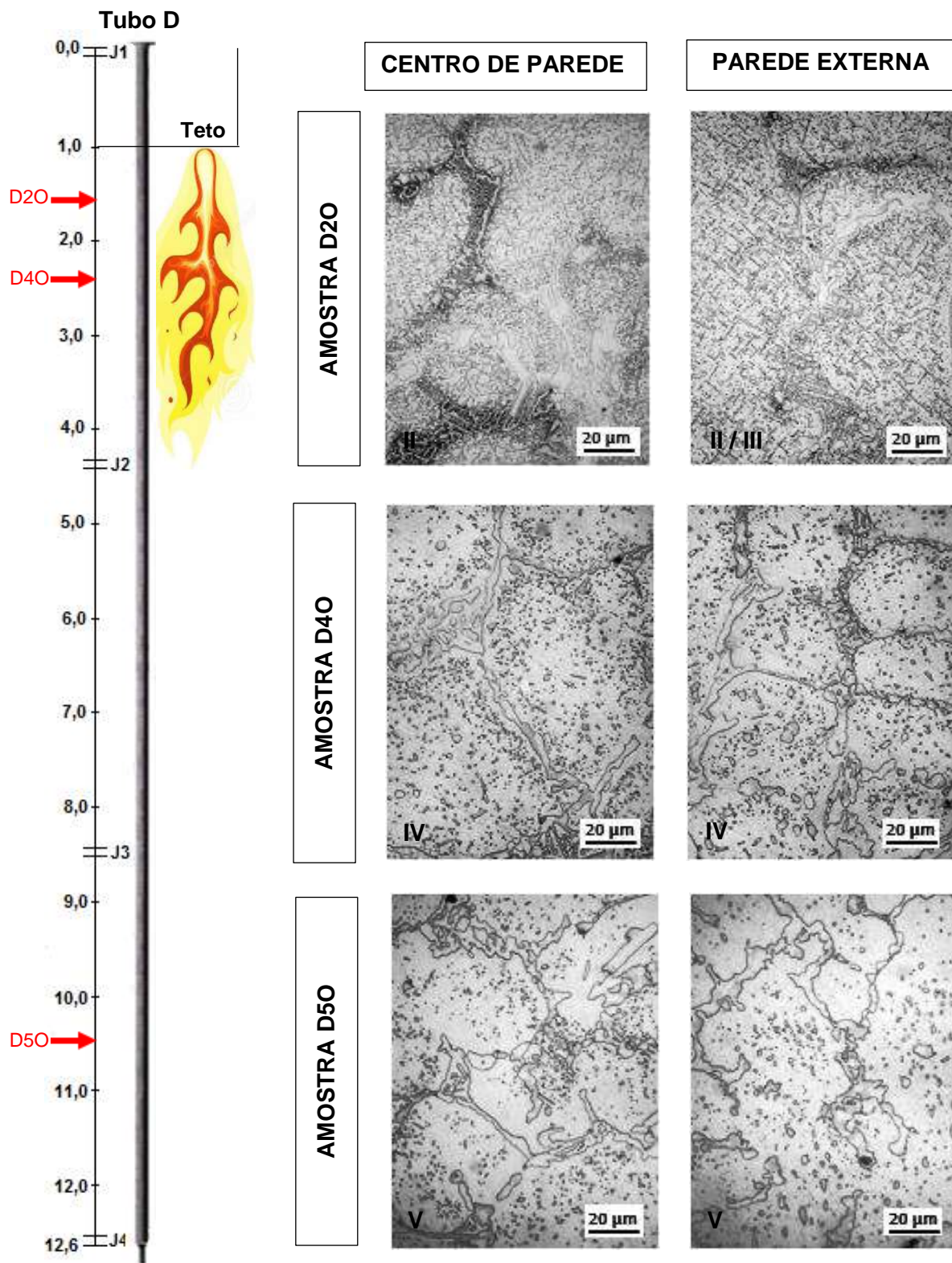


Figura 5-4 - Caracterização microestrutural das amostras do tubo D nas cotas 1,55m, 2,35m e 10,5m apresentando respectivamente os estados II, IV e V de envelhecimento. As marcações duplas (=) representam a posição das juntas (J) soldadas de união dos tubos que compõem a coluna. Os queimadores se encontram alinhados e paralelos às colunas ao longo do forno e são posicionados no teto da câmara de radiação. O comprimento da chama varia ao longo do tempo de operação. Estima-se que o mesmo pode atingir entre 2 e 3 metros.

5.2. Caracterização microestrutural da camada de óxido

5.2.1. Microscópio Eletrônico de Varredura

A caracterização microestrutural da superfície externa de tubos de reforma a vapor retiradas após diferentes tempos de operação foi feita via MEV e EDS. Os resultados de cada amostra serão apresentados e discutidos separadamente por tubo. As espessuras das camadas de óxido medidas, bem como da camada transformada e do óxido de cromo serão apresentadas no final do capítulo.

TUBO A

O tubo A é um tubo que foi recebido após o processo de fabricação. A Figura 5-5(a-f) apresenta a superfície externa do mesmo, analisada em diferentes regiões. No geral, não foi observado a presença da camada passivada de óxido de cromo, característica de aços inoxidáveis, através da metodologia adotada, conforme o mapeamento de EDS apresentado na Figura 5-6. Em alguns pontos da superfície externa do tubo A, foi detectado a presença de uma camada homogênea e contínua rica em Ti (R2) e Si (R3), conforme mostra a Figura 5-7 (a) e (b).

Os tubos analisados são produzidos pelo processo de fundição por centrifugação. Durante o processo de fabricação, em alguns casos, é utilizado uma tinta desmoldante a base d'água, que possui SiO_2 em sua formulação, além de uma pequena quantidade de TiO_2 (inferior a 1% em peso), que auxilia na fragmentação e remoção da tinta. Desta forma, é possível que a mesma seja a fonte do Ti e Si encontrado em algumas regiões da superfície externa do tubo A.

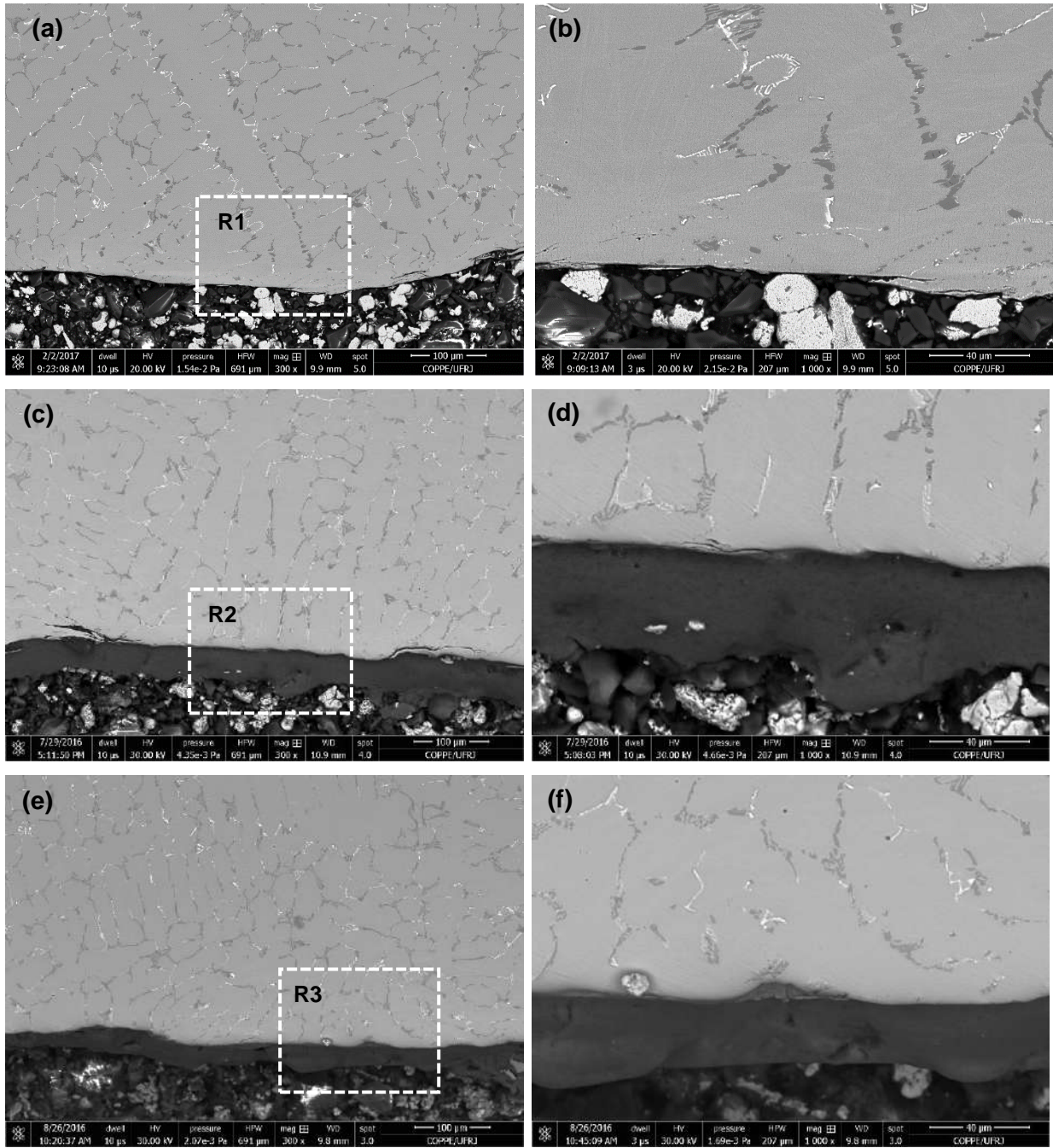


Figura 5-5 – Imagens MEV no modo de elétrons retroespalhados da superfície externa do tubo A, sem ataque, retratada em diferentes regiões. Grande parte da superfície externa analisada apresentou a característica representada por (a) e (b), que será tratada por R1. (c) e (d) representam a camada externa identificada como R2, que é rica em Ti. (e) e (f) representam a camada externa identificada como R3, que é rica em Si.

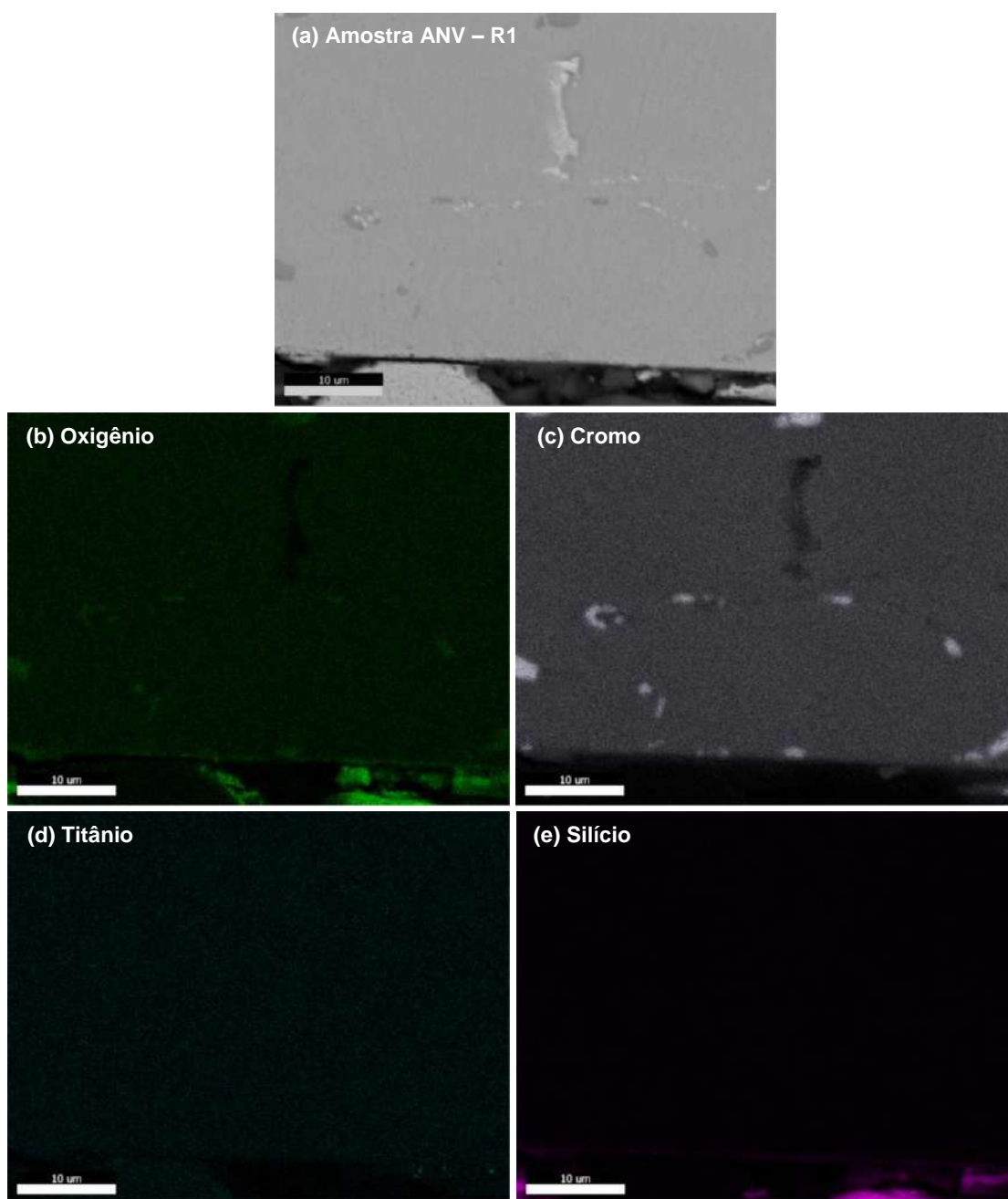


Figura 5-6 – Mapeamento de composição química da superfície externa da região R1 presente no tubo A. Apesar do maior aumento utilizado (3500x), não é detectada a presença da camada passivada, característica de aços inoxidáveis. A presença da camada rica em Si e Ti também não foi observada. (a) imagem MEV no modo de elétrons retroespalhados, sem ataque. (b) mapeamento de oxigênio. (c) mapeamento de cromo. (d) mapeamento de titânio. (e) mapeamento de silício.

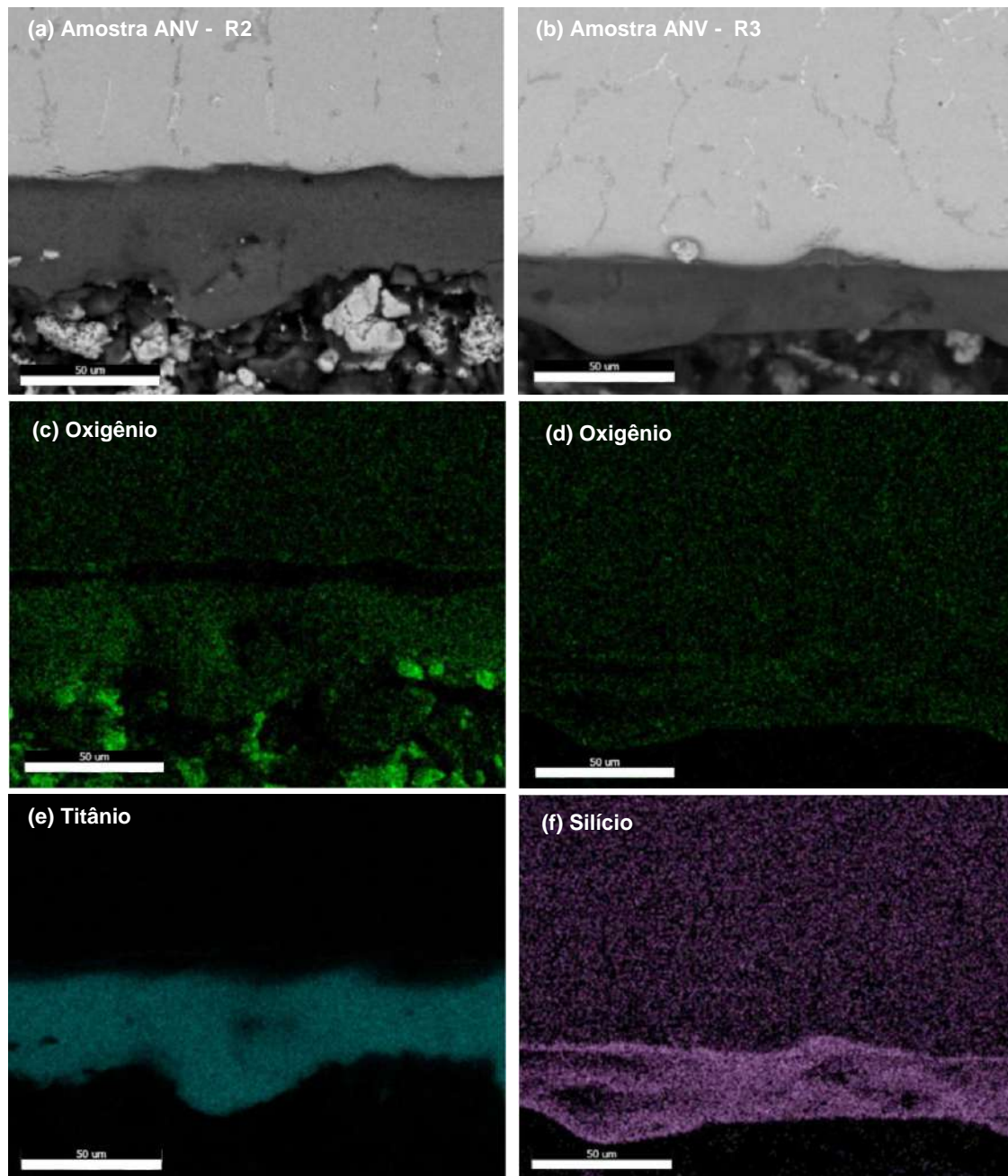


Figura 5-7 – Mapeamento de composição química da superfície externa do tubo A, mostrando na coluna à esquerda a região R2 na qual foi identificada camada de óxido rica em Ti; e à direita a região R3 na qual foi identificada uma camada de óxido rica em Si. (a) e (b) Imagem no modo de elétrons retroespalhados das regiões R2 e R3, respectivamente. (c) e (d) Mapeamento de oxigênio das regiões R2 e R3, respectivamente. (e) mapeamento de titânio da região R2. (f) mapeamento de silício da região R3.

TUBO B

A Figura 5-8 apresenta a superfície externa das amostras B2V (a-d), B4V (e-f) e B5V (g-h) obtidas por MEV no modo de elétrons retroespalhados. As amostras B2V e B4V estavam localizadas na região da coluna que ficou em contato com a chama, enquanto que a amostra B5V se localizava pouco abaixo da mesma, conforme apresentado no esquema da Figura 5-2. Observa-se uma variação da morfologia da camada de óxido a medida que o envelhecimento evolui do estado II para o V. A microestrutura subsuperficial apresentou uma zona empobrecida de carbetos nas amostras B4V e B5V, na qual será tratada no presente trabalho por camada transformada. Verifica-se que a mesma cresce consideravelmente do estado de envelhecimento IV para o V.

A superfície externa da amostra B2V não se apresentava bem preservada e, na varredura de seu perímetro, podia-se encontrar áreas como visto na Figura 5-8(a-b), identificada como R1, com a camada de óxido muito fina, com cerca de 12 μ m de espessura. As condições em que a camada de óxido se encontrava impediram uma medida confiável de sua espessura. Em outras regiões podia-se encontrar uma camada de óxido com cerca de 80 μ m de espessura, Figura 5-8(c-d), identificada por R2, que como será visto a seguir, se trata da camada de óxido de Ti oriunda do processo de fabricação. Na amostra B2V não foi observado a presença de camada transformada.

A amostra B4V possui trincas transversais em alguns pontos, que podem ter sido geradas por tensões de serviço, durante o manuseio, ou devido à própria preparação metalográfica. A amostra B5V sofreu intenso processo de desprendimento da região mais externa do óxido, e sua espessura foi muito irregular ao longo da superfície externa, o que dificultou a medida da mesma e a obtenção de um valor sustentável. Nela também foi identificado a ocorrência de uma leve oxidação interna que tendeu a se formar ao longo dos contornos interdendríticos. Os ciclos de temperatura sofridos no forno ao longo do tempo de operação, seja pela variação da vazão e tamanho da chama dos queimadores ou até mesmo pela perda progressiva da atividade do catalisador [4], irão propiciar danos acumulativos na camada de óxido [40]. Sabe-se que as tensões geradas durante o resfriamento são as principais causas da ocorrência do desprendimento do óxido, e quanto maior a amplitude de queda de temperatura imposta para retornar à temperatura ambiente, mais severo é este efeito. Adicionalmente, quanto maior a espessura do óxido, menor é a sua resistência ao desprendimento [40]. Desta forma, estes fatores podem ser considerados para justificar a extensiva ocorrência deste fenômeno na camada de óxido da amostra B5V. É possível que ciclos de

desprendimento do óxido tenha provocado esse aspecto irregular da camada e a ocorrência de oxidação interna na amostra [39].

Os mapeamentos de composição química feitos por EDS são mostrados na Figura 5-9 e Figura 5-10 para as regiões R1 e R2, respectivamente, da amostra B2V; Figura 5-11 para B4V e Figura 5-12 para B5V. Por mapeamento de EDS, observa-se que a região R1, Figura 5-9, consiste de uma camada de óxido composta. Apesar de seu mapeamento não ter sido bem definido pois a camada de óxido não estava bem preservada, observa-se uma camada muito fina e contínua de óxido rico em cromo e manganês, Figura 5-9(e-f), seguido por uma camada descontínua de óxido rico em ferro na região mais externa, que apresentou um intenso desprendimento ao longo de sua extensão, Figura 5-9(g). A presença de Ni na camada de óxido rico em ferro não foi identificado nesta amostra, como é característico para as demais amostras como será visto a seguir, Figura 5-9(h). O mapeamento de oxigênio da camada de óxido se confundiu com o da baquelite, Figura 5-9(c), mas foi possível identificar a camada de óxido com o auxílio dos mapeamentos dos demais elementos sobrepostos, mostrado na Figura 5-9(b). O mapeamento de Si não ficou bem definido nesta amostra, Figura 5-9(d).

Assim como a amostra ANV, foi detectada na região R2, Figura 5-10, uma camada de óxido rico em Ti que é resultante do processo de fabricação. Cabe lembrar que essa região do tubo B está localizada a 1,12m da Junta 1. É importante destacar que este tubo não possui titânio em sua composição. Isto indica que mesmo dentro da câmara de combustão, a camada gerada pela tinta desmoldante no processo de centrifugação, pode ainda estar presente. Observa-se nessa região uma discreta e descontínua camada de óxidos ricos em Si, Cr e Mn, situados abaixo da camada de óxido de Ti, cuja espessura foi inviável de medir. Ao contrário da camada de óxido de Ti, a formação dessas camadas se deve às condições de operação do forno de reforma a vapor.

A amostra B4V, Figura 5-11, possui um mapeamento de EDS bem definido, destacado na Figura 5-11(b). Na interface matriz-óxido, foi formada uma camada muito fina e descontínua de óxido rico em silício, Figura 5-11(d), o que está de acordo com o que foi visto em outros trabalhos [5,38,42,43,59]. Porém esta amostra também apresenta óxido de silício no interior da camada de óxido, cuja espessura representa a maior parte da mesma. Entre essas duas camadas de óxido de Si, há outra composta por óxidos ricos em cromo e manganês, que possuem a mesma distribuição no mapeamento de EDS. Na região mais externa, óxidos ricos em Fe e Ni foram detectados, e o mapeamento de ambos elementos estavam superpostos.

Na amostra B5V, Figura 5-12, verificou-se a formação de uma camada de óxido rico em Si mais bem definida, e que esse elemento tende a migrar para o interior da liga ao longo dos contornos dendríticos, como consequência da oxidação interna, Figura 5-12(d). Observa-se que nesta amostra há pouco óxido rico em Fe e Ni, devido à ocorrência do desprendimento parcial da camada mais externa, Figura 5-12(e-f). Verifica-se que a camada transformada cresce como consequência da migração dos íons de Cr para a camada de óxido [34].

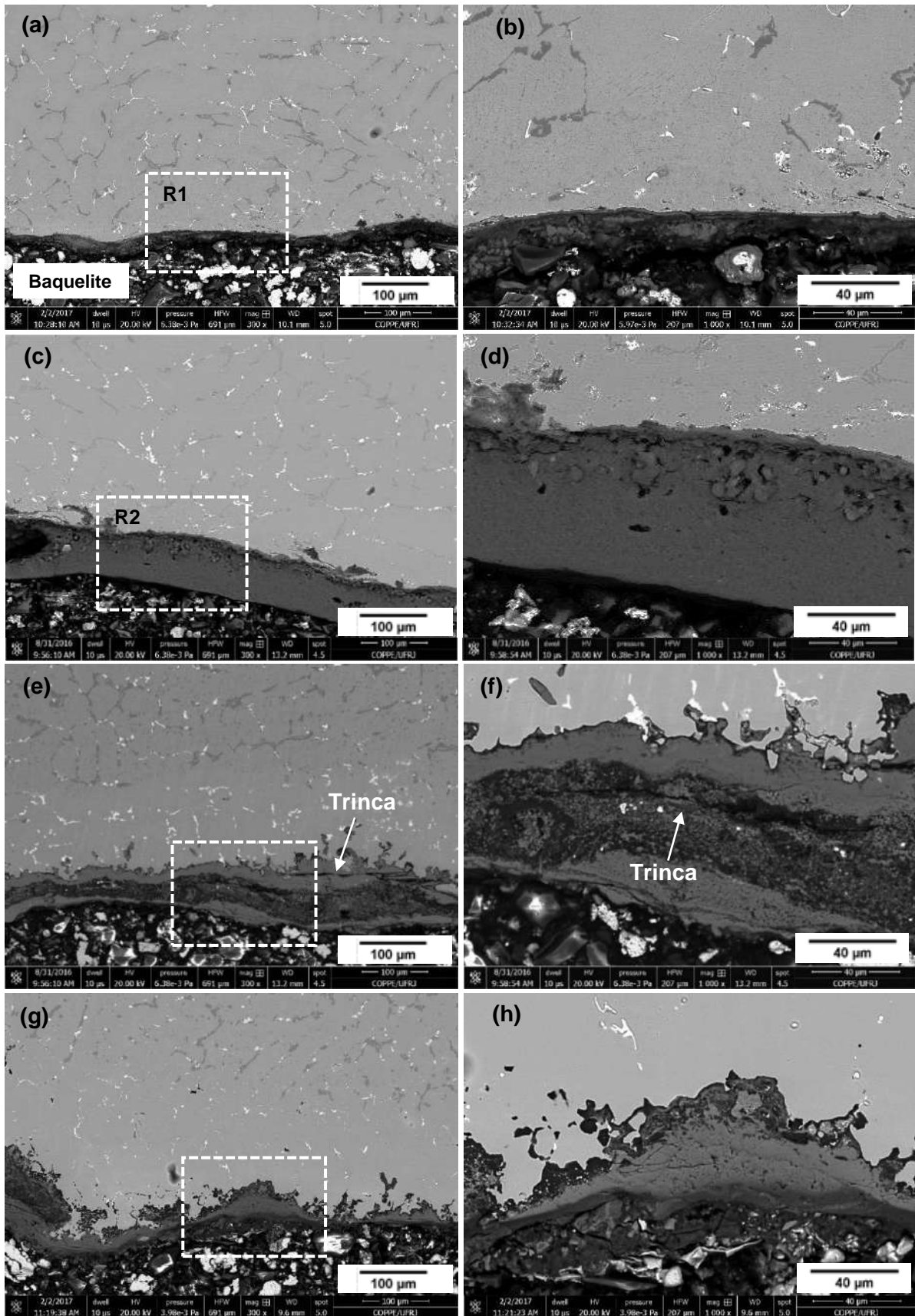


Figura 5-8 – Imagens MEV no modo de elétrons retroespalhados da superfície externa do tubo B em diferentes cotas. (a) e (b) representam a região R1 da amostra B2V em diferentes aumentos. (c) e (d) representam a região R2 da amostra B2V em diferentes aumentos. (e) e (f) superfície externa da amostra B4V em diferentes aumentos. (g) e (h) superfície externa da amostra B5V em diferentes aumentos

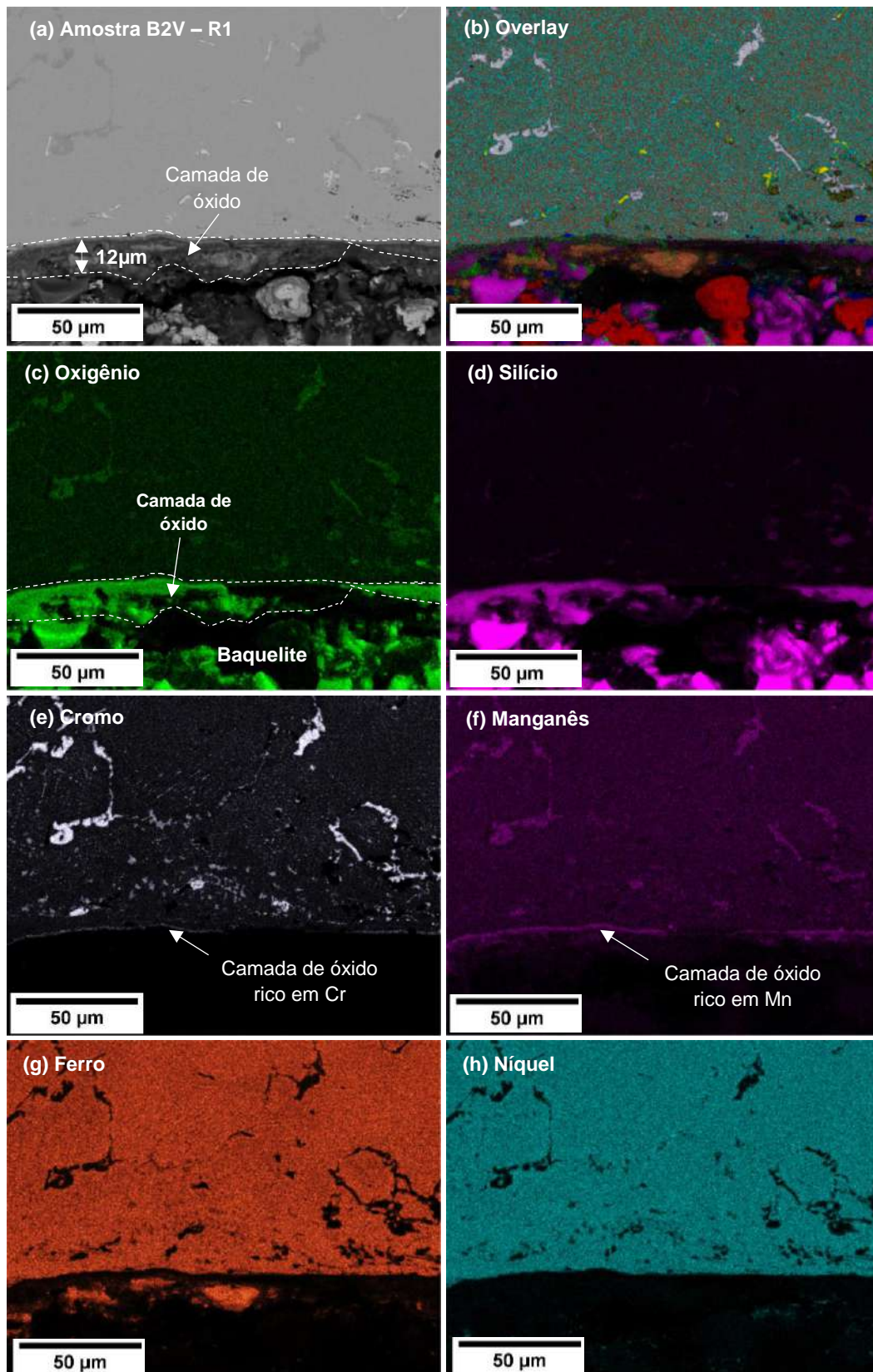


Figura 5-9 - Mapeamento de composição química da superfície externa da amostra B2V na região R1. (a) Imagem MEV no modo elétrons retroespalhados. (b) sobreposição dos mapeamentos dos elementos. (c) mapeamento de oxigênio. A demarcação separa a camada de óxido da Baquelite. (d) Mapeamento de Si. (e) mapeamento de Cr, mostrando uma fina camada de óxido rico em cromo. (f) mapeamento do Mn, que segue o mesmo caminho do Cr. (g) mapeamento do Fe. (h) Mapeamento do Ni, mostrando a ausência dele na camada de óxido.

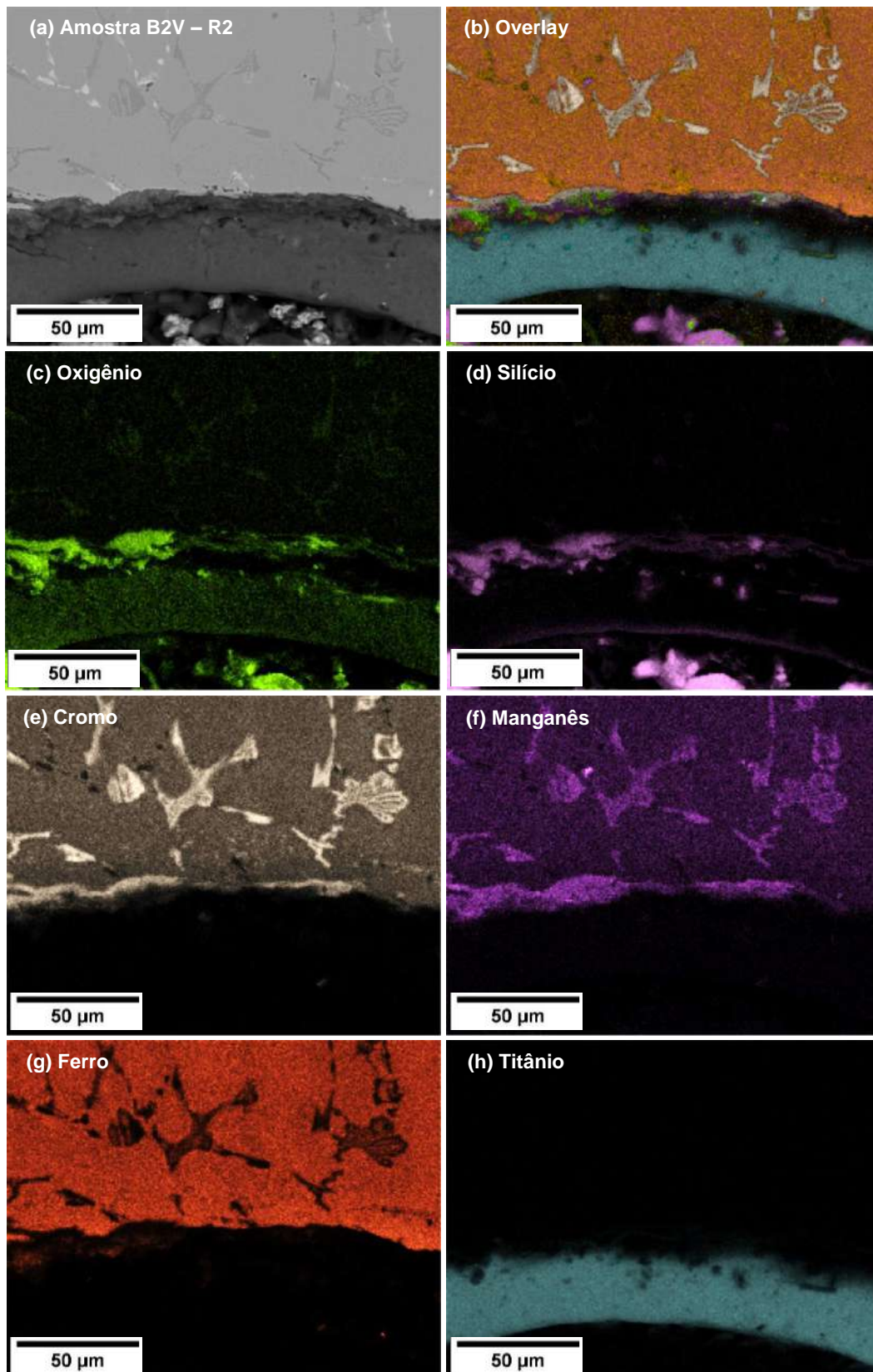


Figura 5-10 – Mapeamento de composição química da superfície externa da amostra B2V na região R2. (a) Imagem MEV no modo elétrons retroespalhados. (b) Sobreposição dos mapeamentos dos elementos analisados, onde é possível observar a predominância do óxido de Ti. (c) Mapeamento de oxigênio, demarcando a extensão da camada de óxido total. Acima da camada de Ti (g), observa-se uma camada irregular de óxidos de (c) Si, (d) Cr e (e) Mn. Não é observado óxido rico em Fe nesta região (f).

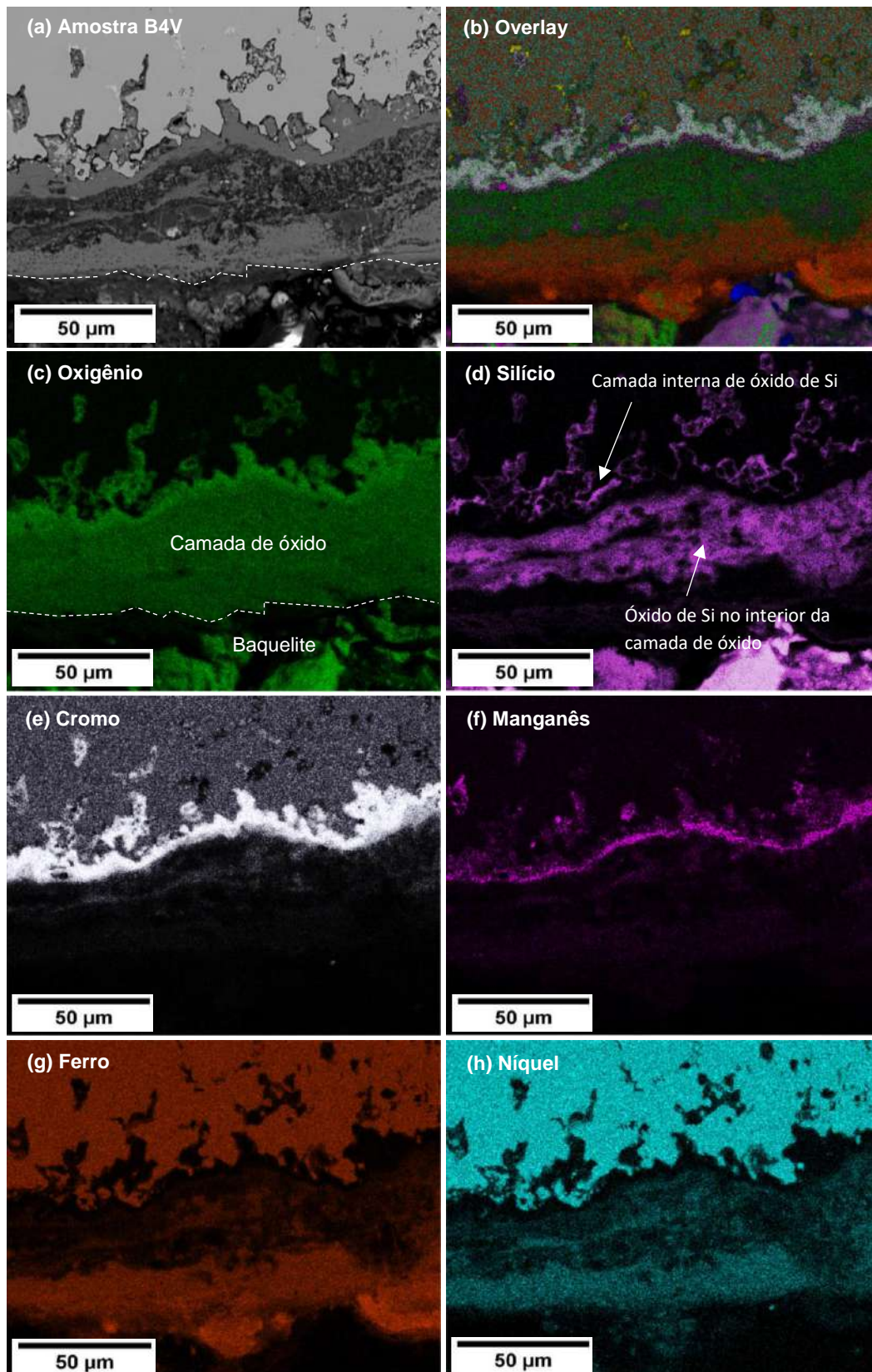


Figura 5-11 – Mapeamento de composição química da superfície externa da amostra B4V. (a) Imagem MEV no modo elétrons retroespalhados. (b) Sobreposição dos mapeamentos dos elementos analisados, onde é possível observar de forma clara as limitações de cada subcamada de óxido. (c) Mapeamento de oxigênio. (d) Mapeamento de Si, mostrando a formação de duas subcamadas distintas no óxido. (e) e (f) Mapeamento do Cr e Mn, respectivamente, em que ambos apresentam uma distribuição semelhante. (g) e (h) Mapeamento do Fe e Ni, respectivamente, em que a distribuição de ambos é semelhante, apesar da maior concentração de Fe na superfície externa.

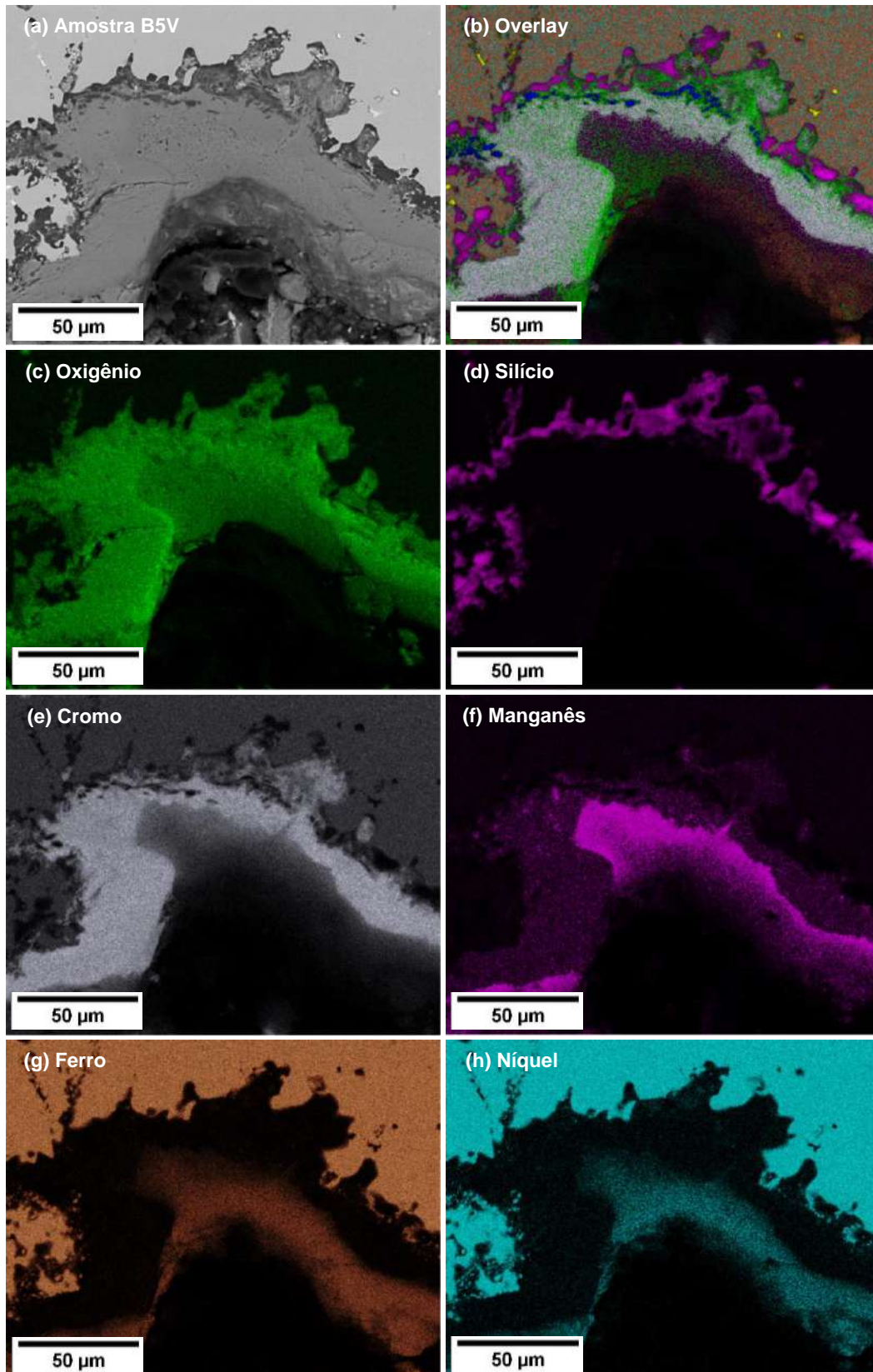


Figura 5-12 – Mapeamento de composição química da superfície externa da amostra B5V. (a) Imagem MEV no modo elétrons retroespalhados, apresentando uma morfologia irregular da camada de óxido. (b) Sobreposição dos mapeamentos dos elementos analisados. (c) Mapeamento de oxigênio, que delimita a camada de óxido total. (d) Mapeamento de Si, mostrando uma camada espessa e contínua, porém irregular de óxido rico em Si. (e) Mapeamento do Cr. (f) Mapeamento do Mn. (g) e (h) Mapeamento do Fe e Ni, respectivamente, mostrando uma distribuição semelhante de ambos na camada de óxido.

TUBO C

As superfícies externas das amostras C2V, C4V e C5V, estão apresentadas na Figura 5-13(a-f). Observa-se um aumento considerável da espessura do óxido com a variação da temperatura, do estado II para o V. A amostra C2V apresentou uma fina camada de óxido com aproximadamente 16 μ m de espessura, representando pouca diferença em relação a amostra B2V referente a região R1. Ao contrário da amostra B2V, a amostra C2V apresentou uma camada transformada cuja espessura é de 28 μ m aproximadamente. Não há variação significativa na espessura dos óxidos das amostras C4V e C5V, que apresentam 51 μ m e 56 μ m, respectivamente. Entretanto a zona empobrecida de carbetos de cromo é mais profunda na amostra C5V (153 μ m).

Os resultados obtidos no mapeamento de composição química feito no EDS estão apresentados na Figura 5-14(a-h) para a amostra C2V, Figura 5-15(a-h) para a C4V e a Figura 5-16(a-h) para a C5V. Observa-se que a composição do óxido composto é a mesma para as três amostras, apresentando uma camada fina e irregular de óxido rico em silício na interface matriz-óxido, seguido de óxido rico em Cr e Mn. Na camada mais externa, que ficou em contato com os gases de combustão, um óxido rico em Fe e Ni foi formado. A camada de óxido de silício da amostra C2V se formou de forma descontínua em relação as demais, Figura 5-14(d). Verifica-se que a espessura da camada de óxido rico em cromo cresce do estado II para o V, ao mesmo tempo em que a concentração deste elemento na região subsuperficial diminui, provocando a dissolução de carbetos primários e secundários de cromo na matriz, conforme visto na literatura [5]. Observa-se que a camada transformada cresce em estados mais envelhecidos, onde o processo de oxidação demonstra ser mais intenso, apesar das três amostras (C2V, C4V e C5V) terem sido retiradas da região do tubo que estava em contato com a chama.

Em todas as amostras, o mapeamento de EDS mostrou que o Mn seguiu o mesmo caminho do Cr, sugerindo a formação do espinel $MnCr_2O_4$ [5]. Entretanto, para a amostra C2V o mapeamento de Mn não foi bem definido, apresentando outra camada de óxido rico em Mn na região mais externa da camada de óxido, Figura 5-14(f). O mapeamento de Fe e Ni também foi semelhante nas três amostras, indicando a possível formação do espinel $NiFe_2O_4$ [55]. Entretanto isto será discutido mais à frente nos resultados de Difração de Raios-X. A camada rica em Fe e Ni apresentou um aspecto poroso em relação às demais, característica típica de óxidos ricos em Fe [34]. Tal fato é mais evidente na Figura 5-13(f) e no mapeamento de oxigênio da Figura 5-16(c). A porosidade desta camada diminui sua aderência no óxido, além de reduzir sua

resistência mecânica. Ao mesmo tempo, facilita a penetração de oxigênio, contribuindo para reação de oxidação. Nestes casos, a reação pode ocorrer apenas nos contornos das fases [28,34]. Esta característica, torna a camada mais externa de óxido rico em Fe e Ni mais susceptíveis ao desprendimento resultante de processos físicos e mecânicos.

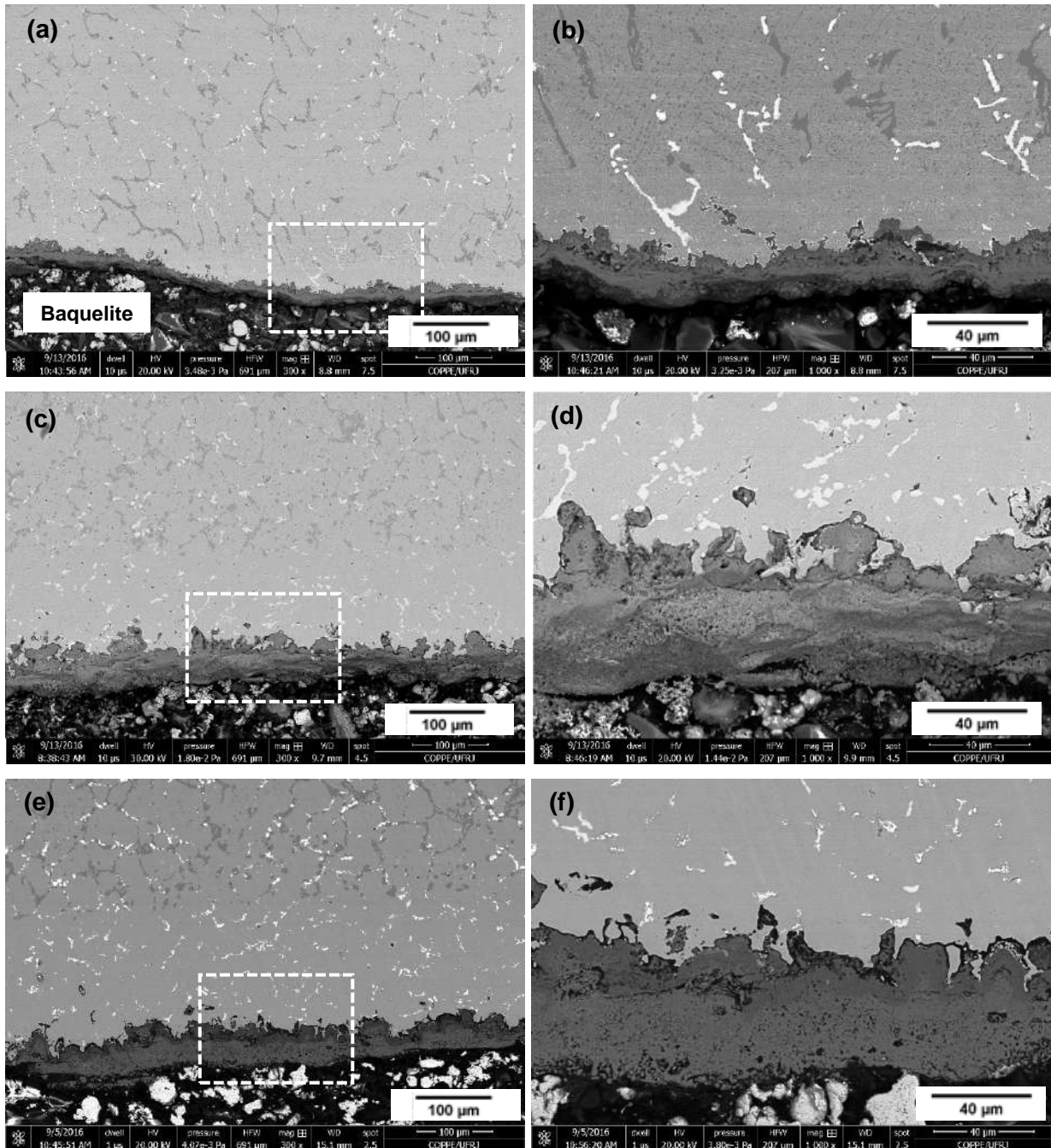


Figura 5-13 – Imagens MEV no modo de elétrons retroespalhados da superfície externa do Tubo C retirada em diferentes cotas. (a) e (b) Amostra C2V em diferentes aumentos. (c) e (d) Amostra C4V em diferentes aumentos. (e) e (f) Amostra C5V em diferentes aumentos.

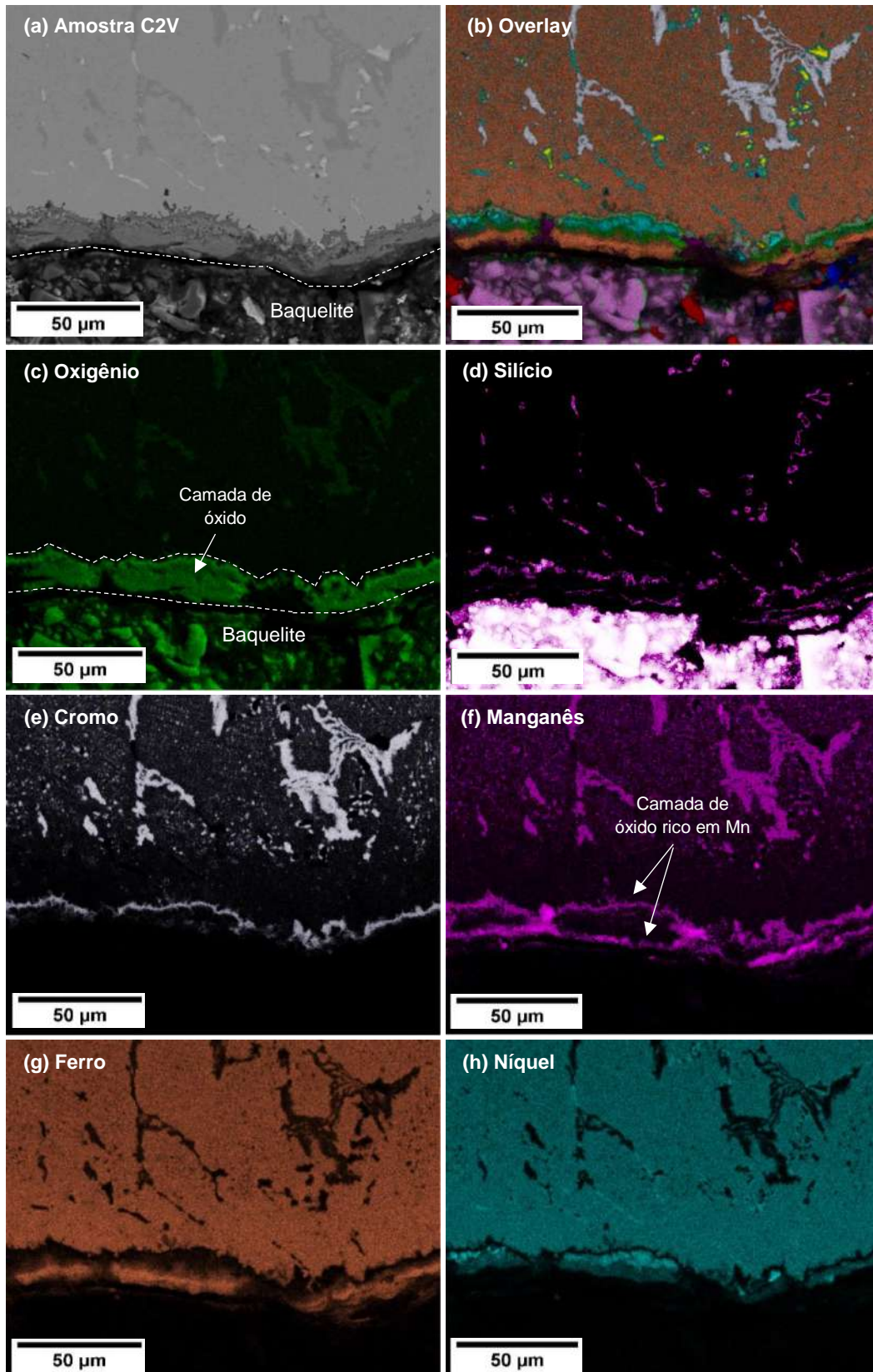


Figura 5-14 - Mapeamento de composição química da superfície externa da amostra C2V. (a) Imagem MEV no modo elétrons retroespalhados. (b) Sobreposição dos mapeamentos dos elementos analisados. (c) Mapeamento de oxigênio demarcado para separar a camada de óxido da Baquelite. (d) Mapeamento de Si, apresentando uma camada fina e descontínua de óxido de Si. (e) Mapeamento do Cr, destacando a camada transformada. (f) Mapeamento do Mn, que não foi bem definido. (g) e (h) Mapeamento do Fe e Ni, respectivamente, mostrando uma distribuição semelhante de ambos na camada de óxido.

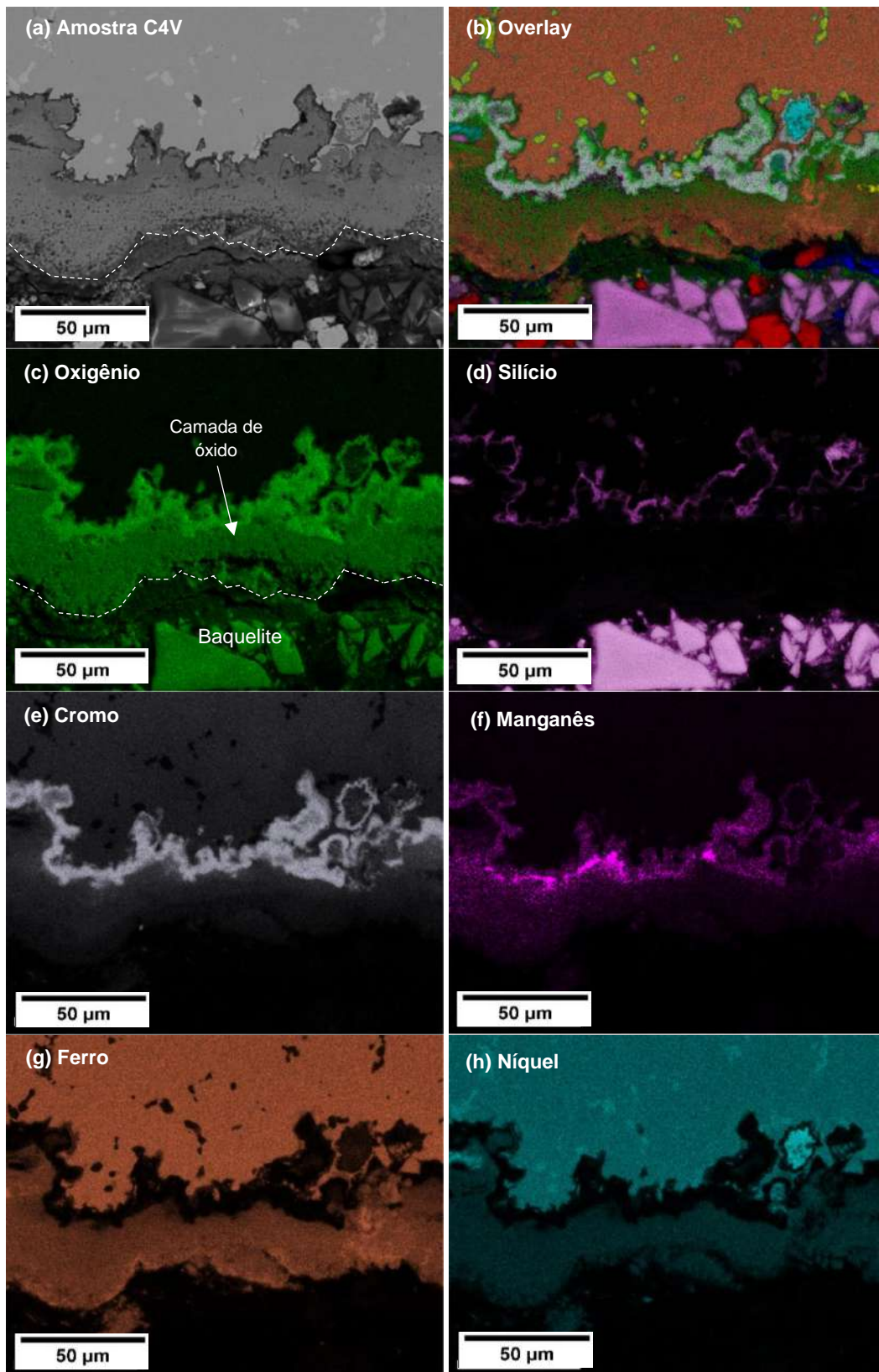


Figura 5-15 - Mapeamento de composição química da superfície externa da amostra C4V. (a) Imagem MEV no modo elétrons retroespalhados. (b) Sobreposição dos mapeamentos dos elementos analisados, apresentando um comportamento bem definido das subcamadas de óxidos. (c) Mapeamento de oxigênio. (d) Mapeamento de Si, apresentando uma fina camada de óxido de Si na interface matriz-óxido. (e) Mapeamento do Cr. (f) Mapeamento do Mn, no qual não apresentou uma camada bem definida de óxido rica em Mn. (g) e (h) Mapeamento do Fe e Ni, respectivamente, apresentando uma mesma distribuição na camada de óxido.

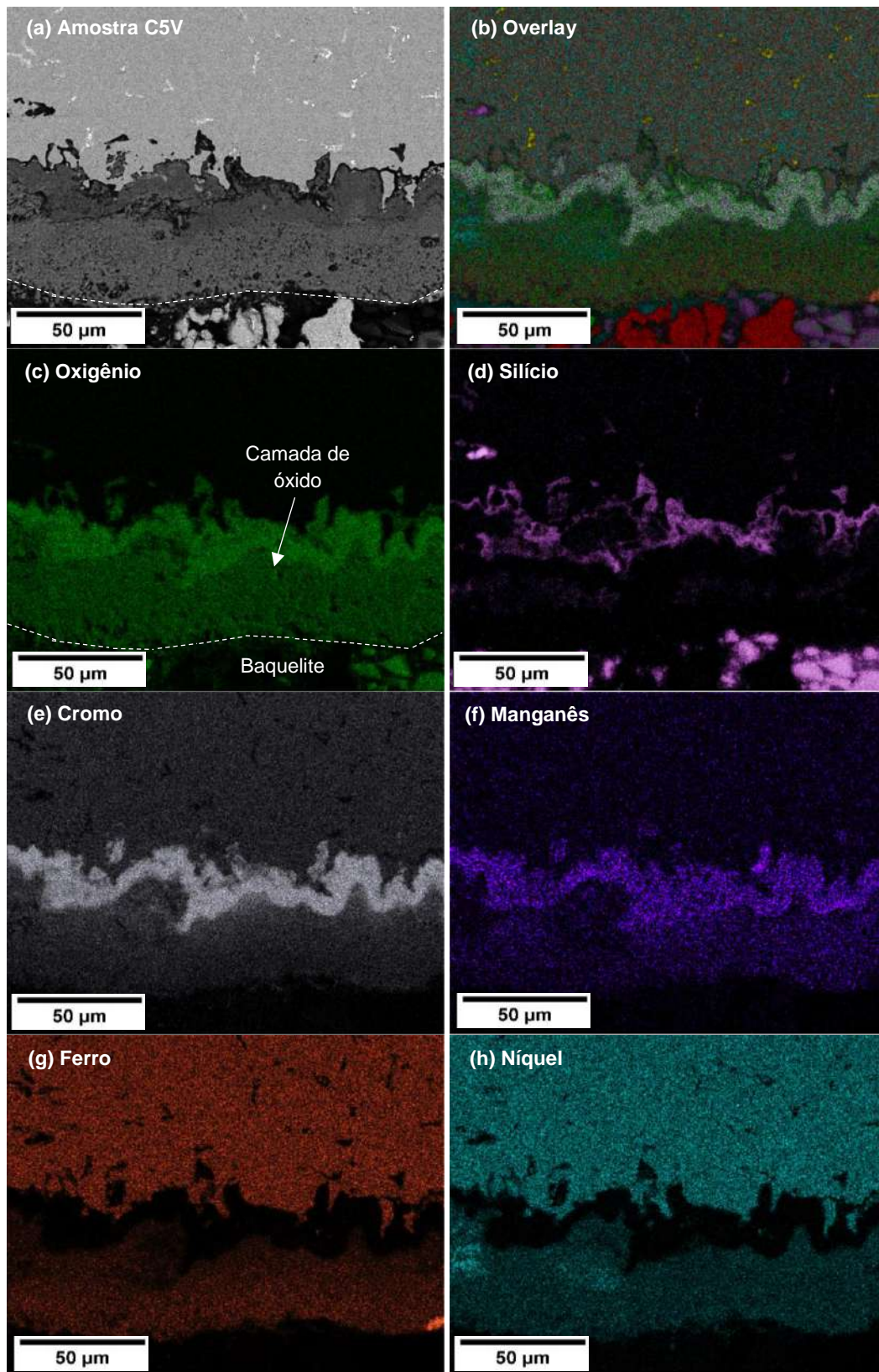


Figura 5-16 - Mapeamento de composição química da superfície externa da amostra C5V. (a) Imagem MEV no modo elétrons retroespalhados. (b) Sobreposição dos mapeamentos dos elementos analisados. (c) Mapeamento de oxigênio, destacando a porosidade da camada mais externa. (d) Mapeamento de Si, apresentando camada irregular de óxido de Si na interface matriz-óxido. (e) Mapeamento do Cr, mostrando uma camada de óxido rico em Cr bem definida. (f) Mapeamento do Mn, mostrando um caminho semelhante ao do Cr. (g) e (h) Mapeamento do Fe e Ni, respectivamente, apresentando uma mesma distribuição na camada de óxido.

TUBO D

As imagens da superfície externa das amostras do tubo D estão apresentadas na Figura 5-17(a-h). Também é possível verificar o aumento da espessura e a definição da morfologia do óxido, bem como da microestrutura subsuperficial, com o aumento do estado de envelhecimento. Observa-se a formação inicial de vazios na camada transformada da amostra D4V, Figura 5-17(g). A fração dos mesmos aumenta consideravelmente na amostra D5V, Figura 5-17(h). Estes vazios são consequência da desestabilização dos carbeto de cromo primários, devido à migração de íons de Cr para o óxido, e ocorrem preferencialmente nas interfaces entre o precipitado e matriz [38,41]. Acredita-se que esta particularidade da liga do tubo D é consequência do tempo em que o mesmo ficou exposto em condições oxidantes severas durante a operação do forno de reforma a vapor, sendo 135.000 horas. Este tempo foi significativamente maior em relação aos outros tubos, conforme informado na Tabela 4-1.

A espessura da camada transformada aumenta do estado II para o V, apesar dos valores medidos serem menores nos estados IV e V, em relação aos tubos B e C. Os resultados do mapeamento de composição química das amostras D2V, D4V e D5V são mostrados na Figura 5-18, Figura 5-19 e Figura 5-20, respectivamente. Todas apresentaram a mesma distribuição de elementos, descrita para as amostras dos outros tubos. Entretanto na camada mais externa onde o óxido é rico em ferro e níquel, observa-se inicialmente na amostra D2V pequenas ilhas de óxido rico em níquel, que se estende para a amostra D4V e é predominante na camada mais externa da amostra D5V. Nesta última, a quantidade de óxido de ferro é aparentemente menor.

A amostra D5V se encontra na cota de 10,5m da junta 1, isto é, está localizada bem abaixo da região em contato com a chama. Apesar de seguir a mesma sequência de distribuição dos elementos químicos evidenciadas nas demais amostras, a camada mais externa de óxido rico em ferro e níquel é peculiar, por apresentar uma morfologia completamente diferente das demais amostras, além de uma espessura significativamente maior. Isto indica que a pressão parcial de oxigênio na atmosfera do forno de reforma a vapor aumenta à medida que se afasta da chama, contribuindo para a formação de óxidos mais espessos e com morfologias complexas.

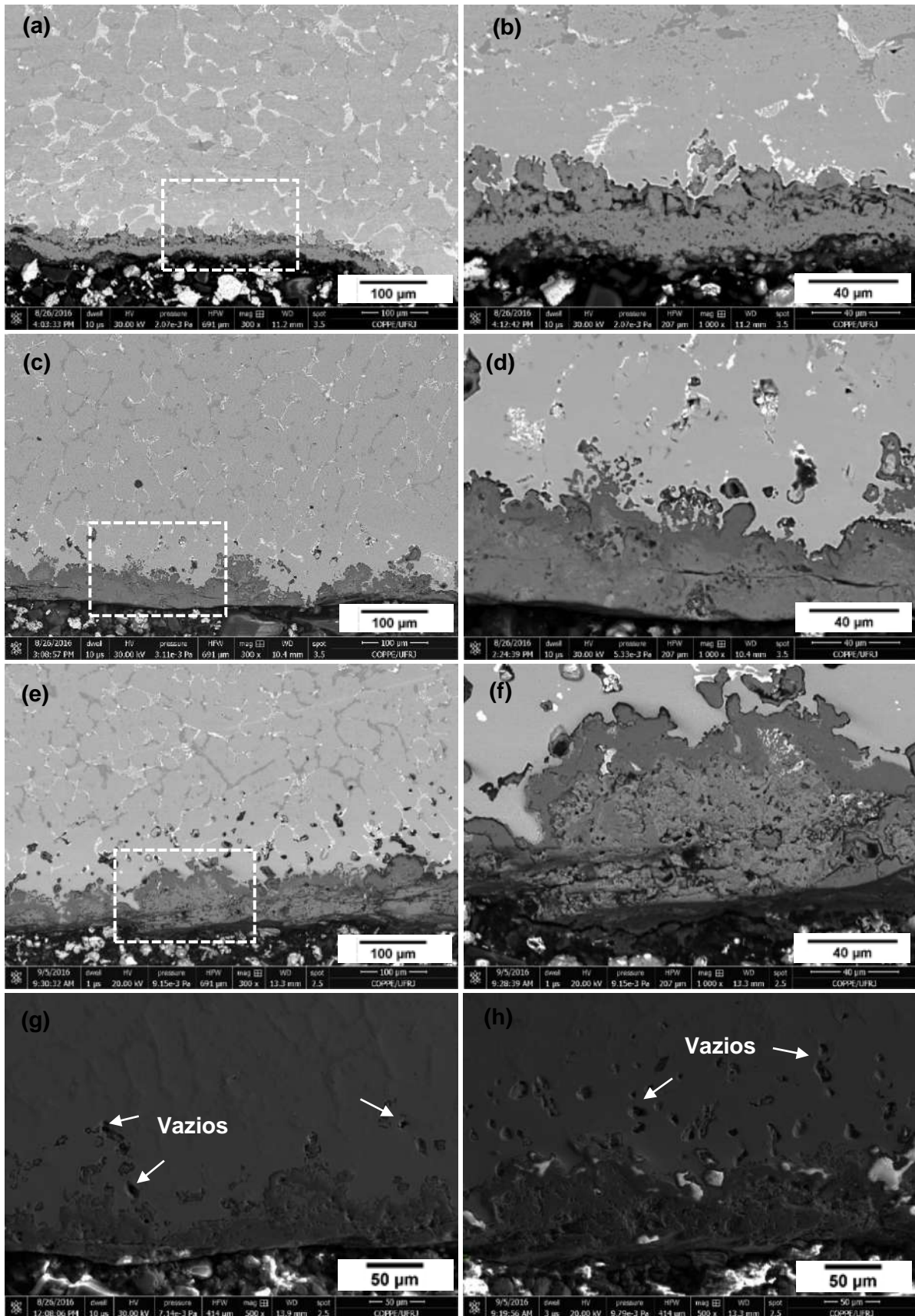


Figura 5-17 – Imagem MEV no modo de elétrons retroespalhados da superfície externa do Tubo D retirada em diferentes cotas, sendo (a) e (b) Amostra D2V, (c) e (d) Amostra D4V, (e) e (f) Amostra D5V. Imagem no modo de elétrons secundários das amostra (g) D4V e (h) D5V, destacando a presença de vazios na região subsuperficial da amostra.

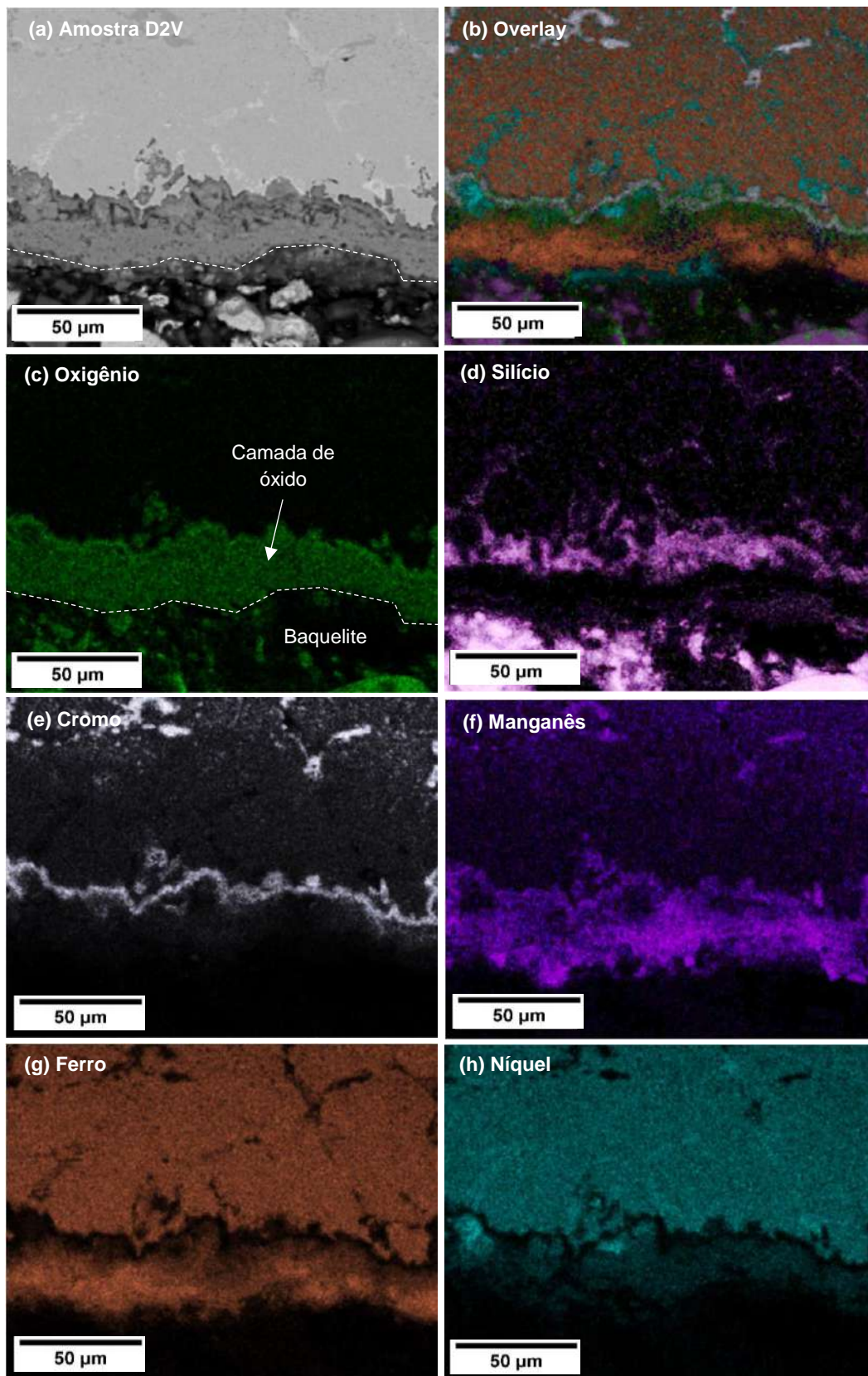


Figura 5-18 - Mapeamento de EDS da superfície externa da amostra D2V. (a) Imagem MEV no modo de elétrons retroespalhados. (b) Sobreposição dos mapeamentos dos elementos analisados. (c) Mapeamento do O, destacando a camada de óxido total. (d) Mapeamento de Si, no qual não apresentou uma camada bem definida de óxido de Si. (e) Mapeamento de Cr, mostrando uma fina e contínua camada de óxido rico em Cr. (f) Mapeamento de Mn, o qual não apresentou uma camada de óxido definida. (g) e (h) Mapeamento de Fe e Ni, respectivamente, mostrando uma distribuição semelhante, apesar do Ni ser menos intenso.

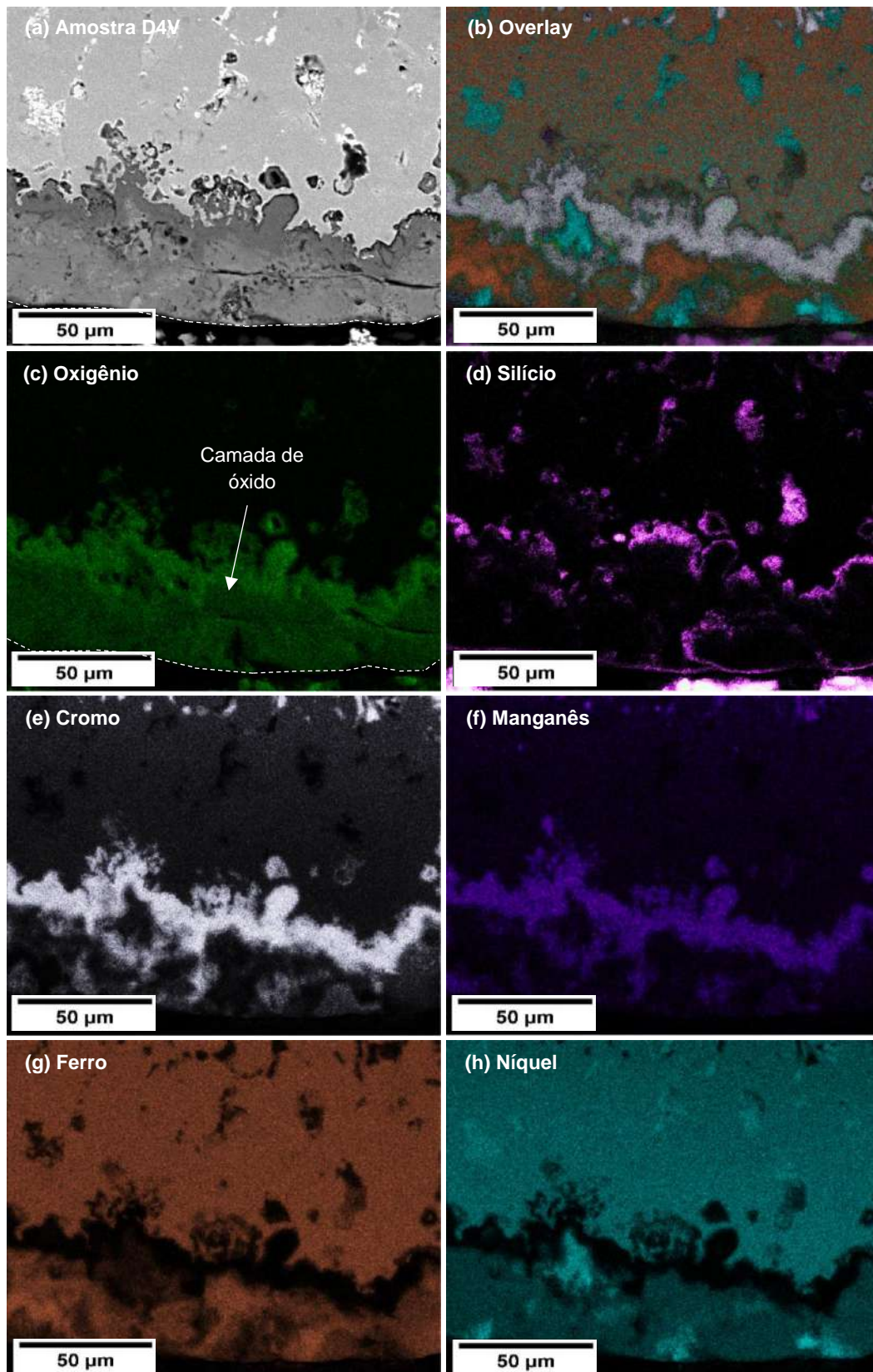


Figura 5-19 - Mapeamento de composição química da superfície externa da amostra D4V. (a) Imagem MEV no modo de elétrons retroespalhados. (b) Sobreposição dos mapeamentos dos elementos analisados, apresentando as limitações de cada subcamada de óxido. (c) Mapeamento de O, mostrando a camada de óxido e uma leve oxidação interna. (d) Mapeamento de Si, apresentando uma camada fina e descontínua de óxido de Si. (e) e (f) Mapeamento de Cr e Mn, respectivamente, mostrando a mesma distribuição desses elementos na camada de óxido. (g) e (h) Mapeamento de Fe e Ni, respectivamente, apresentando distribuição semelhante, apesar de pequenas ilhas de Ni que sobressaem em relação ao Fe.

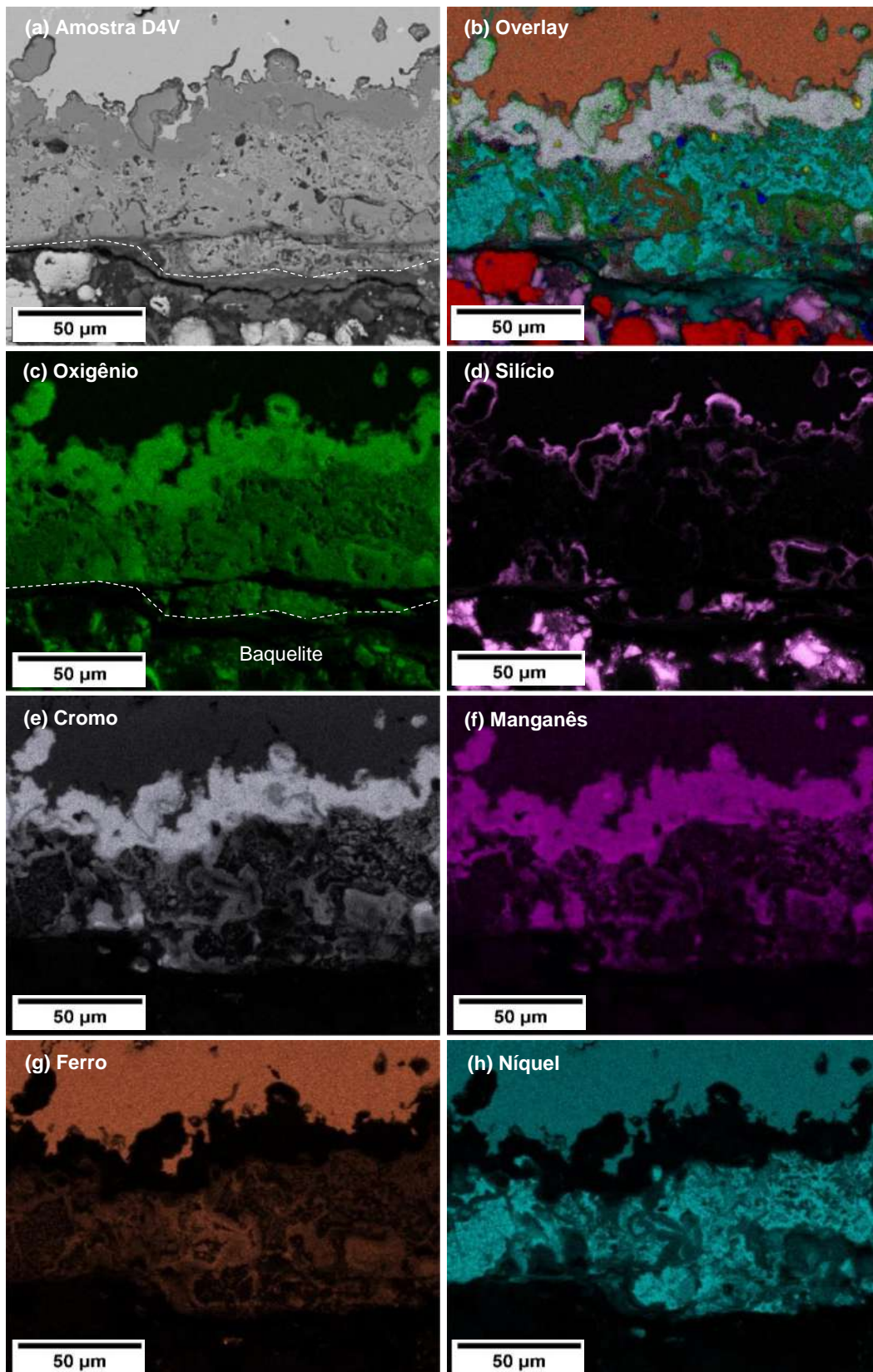


Figura 5-20 - Mapeamento de composição química da superfície externa da amostra D5V. (a) Imagem MEV no modo de elétrons retroespalhados. (b) Sobreposição dos mapeamentos dos elementos analisados, destacando a predominância do Ni na região mais externa do óxido. (c) Mapeamento de O, mostrando uma camada de óxido bem definida. (c) e (d) Mapeamento de Cr e Mn, respectivamente, apresentando uma mesma distribuição de ambos na camada. (e) e (f) Mapeamento de Fe e Ni, respectivamente, destacando a predominância de ilhas ricas em Ni na superfície mais externa e a menor concentração de Fe.

A Tabela 5-1 apresenta a medida da espessura média das camadas de óxido das amostras analisadas, bem como da camada transformada e do óxido de cromo presentes nas mesmas. Conforme destacado anteriormente, os tubos analisados tiveram sua superfície externa comprometida, uma vez que não foram tomados os devidos cuidados durante sua remoção do forno, transporte e estocagem, prejudicando a integridade da camada de óxido. Além disso, questões físicas que provocam o desprendimento do óxido, como tensões térmicas durante o resfriamento, também devem ser levadas em consideração. Desta forma, a camada de óxido apresenta uma variação de espessura ao longo da superfície externa. Tal fato é principalmente observado nas amostras mais envelhecidas. Esta característica, bem como o fato da medição ser realizada manualmente, leva a uma incerteza nas medidas executadas. Os valores apresentados na Tabela 5-1 foram obtidos através da média de diversas medidas realizadas em diferentes regiões da superfície externa das amostras.

Apesar de já ter sido discutido acima, a Tabela 5-1 mostra de forma mais clara e resumida, que as espessuras da camada de óxido, assim como da camada transformada, crescem com o estado de envelhecimento. O valor mais baixo obtido para a espessura da camada de óxido da amostra B5V em relação a amostra B4V, pode ser consequência dos fatores físicos e mecânicos que o óxido está sujeito a sofrer, conforme mencionado acima. Sabe-se que a espessura da camada transformada está diretamente relacionada com a espessura da camada de óxido de cromo. Percebe-se que ambos crescem concomitantemente com o estado de envelhecimento.

Tabela 5-1 - Medida da espessura média mais os respectivos erros da camada total de óxido, camada transformada e camada de óxido de cromo das amostras dos tubos B, C e D (μm). Observa-se nas três amostras o aumento da espessura das camadas medidas com o estado de envelhecimento, indicado pelas setas em vermelho.

Tubo	Tempo de operação (h)	Amostra	Camada de óxido	Camada transformada	Camada de óxido de cromo
B	107.000	B5V	50 \pm 9	175 \pm 22	12 \pm 3
		B4V	57 \pm 11	108 \pm 17	13 \pm 4
		B2V (R1)	12 \pm 5	5 \pm 1	1 \pm 0,2
C	90.000	C5V	56 \pm 12	153 \pm 15	10 \pm 4
		C4V	51 \pm 14	123 \pm 10	8 \pm 2
		C2V	16 \pm 3	28 \pm 4	2 \pm 0,7
D	135.000	D5V	70 \pm 14	131 \pm 31	15 \pm 4
		D4V	55 \pm 10	88 \pm 15	8 \pm 3
		D2V	41 \pm 11	47 \pm 11	4 \pm 1

Os resultados da caracterização da superfície externa dos tubos A, B, C e D por microscopia de varredura e EDS, mostraram que não é possível correlacionar as mudanças microestruturais características de cada estado de envelhecimento com as propriedades da camada de óxido. Ficou claro que as características do óxido são função da composição química básica da liga, temperatura e tempo de exposição ao ambiente oxidante do forno de reforma a vapor. A morfologia e espessura da camada de óxido também é diretamente influenciada pela pressão parcial de oxigênio do forno ao longo do tubo, que a princípio aumenta à medida que se afasta da chama, uma vez que os gases resultantes da mesma são caracterizados como redutores.

5.2.2. Difração de Raios-X

Os resultados obtidos no mapeamento de EDS mostraram que os elementos presentes no óxido são os mesmos em todas as amostras, e seguem uma distribuição parecida. Sendo assim, foi realizado DRX em uma amostra de cada tubo. As amostras analisadas foram B4X, C4X e D4X, referentes ao estado IV de envelhecimento, que foram escolhidas pois a integridade da camada de óxido estava mais preservada, o que torna possível identificar, a princípio, todas as fases presentes no óxido. Os resultados de DRX são mostrados na Figura 5-21(a-c).

Observa-se que foram identificadas as mesmas fases contidas na camada de óxido, nas três amostras analisadas, sendo: SiO_2 , MnCr_2O_4 , Cr_2O_3 , NiFe_2O_4 e Fe_3O_4 . Esses resultados possibilitam, juntamente com os resultados do mapeamento de composição química realizado via EDS, concluir que os óxidos presentes na camada seguem uma sequência padrão, com uma camada transformada na região subsuperficial da liga, seguida pelo óxido SiO_2 , na sequência uma camada de MnCr_2O_4 e Cr_2O_3 , e por fim na camada mais externa a presença dos óxidos NiFe_2O_4 e Fe_3O_4 .

O óxido SiO_2 aparece como a camada compacta mais interna, pois o silício apresenta alta afinidade com o oxigênio, o que o torna capaz de se oxidar em baixas pressões parciais de oxigênio, conforme pode ser observado no diagrama de Ellingham, apresentado na Figura 2-23. Esta camada serve como uma barreira parcial para difusão de íons, dificultando a entrada de oxigênio para a liga [5]. Nos três tubos estudados, a camada de óxido de silício se apresentou aproximadamente contínua e muito fina, impossibilitando uma medida precisa de sua espessura. O tubo D possui a maior concentração de Si na liga, com 1,89% em peso. Enquanto o tubo C apresenta 1,60% de Si e o tubo B possui 1,34%. Apesar da diferença na composição de Si, não houve

diferença expressiva entre a camada de SiO_2 presente em todas as amostras, tornando inviável obter uma relação da mesma com o teor de silício na liga.

O mapeamento de EDS do Cr seguiu aproximadamente o mesmo caminho do Mn. Sabe-se que o manganês tem uma rápida difusão através da camada de Cr_2O_3 , e quanto maior seu teor na liga, maior a quantidade formada do espinel MnCr_2O_4 [5]. Tempo e temperatura também influenciam na difusão de íons. XU *et al.* [5] verificaram a presença de uma fina camada desse espinel, que estava visivelmente separada da camada de Cr_2O_3 . Isto indica que o tempo e o ambiente oxidante em que a amostra analisada pelos autores ficou exposta, não foi suficiente para uma transformação expressiva do óxido de cromo em espinel de Mn e Cr, apesar da alta concentração de manganês (1,3% em peso). Logo, pelos resultados do mapeamento de EDS e do DRX, sugere-se que nas ligas estudadas no presente trabalho, o teor de Mn e o tempo em que as mesmas operaram nos fornos de reforma a vapor foi suficiente para uma transformação quase completa do Cr_2O_3 no óxido complexo MnCr_2O_4 . De acordo com o diagrama de Ellingham, a oxidação do ferro ocorre em maiores pressões parciais de oxigênio. Por isto, os óxidos Fe_3O_4 e NiFe_2O_4 são formados na superfície mais externa, que está diretamente em contato com o ambiente oxidante.

Conforme mostrado na Figura 5-20, o mapeamento de composição química feito via EDS na amostra D5V apresentou uma morfologia diferente em relação as demais amostras, apresentando em sua camada mais externa ilhas ricas em níquel e aparentemente uma menor concentração de ferro. Uma vez que esta amostra se encontra na região mais afastada da chama, onde a princípio a pressão parcial de oxigênio no forno é maior, ela foi analisada por DRX a fim de verificar se a camada de óxido apresenta a mesma composição presente nas demais. A Figura 5-22 mostra o difratograma resultante, em que apresenta as mesmas fases encontradas nas demais amostras. Entretanto, também foi detectado a presença do óxido NiO. Os picos referentes a esta fase, apesar de estarem presentes nos resultados da Figura 5-21(a-c), possuem uma intensidade consideravelmente maior, que pode ser função da interação construtiva da fase NiO. Deve-se levar em consideração que o tubo D operou por 135.000 horas no forno de reforma a vapor. Desta forma, o tempo mais temperatura e pressão parcial de oxigênio podem ter colaborado para a cinética desta reação ocorrer.

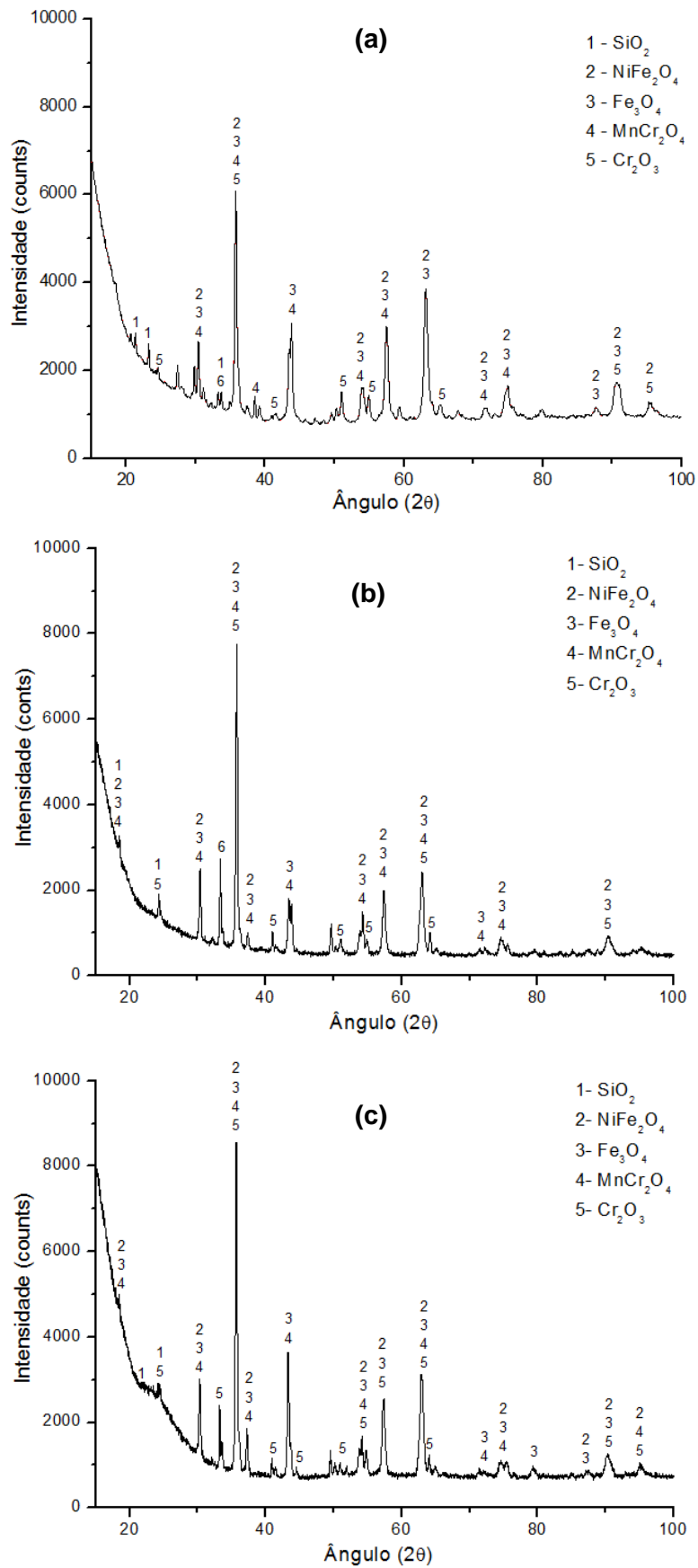


Figura 5-21 – Difratomogramas com as fases encontradas na camada de óxido presente na superfície externa das amostras (a) B4X, (b) C4X, (c) D4X.

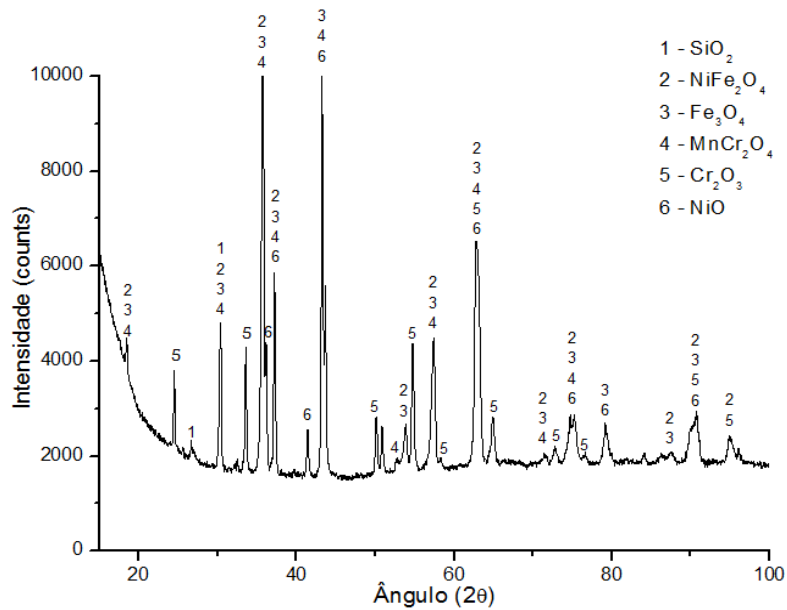


Figura 5-22 - Difratoograma com as fases encontradas na camada de óxido presente na superfície externa da amostra D5X.

5.3. Resposta magnética da camada de óxido

5.3.1. Análise MFM

Com as análises no MFM, pretendeu-se avaliar a resposta magnética individual para cada camada, dentre as multicamadas contidas no óxido. Conforme descrito no **item 4.5.1**, foram analisadas duas regiões da camada de óxido da amostra C5F. Primeiramente foi obtida a imagem da topografia ao longo da espessura do óxido, a partir de uma varredura no modo de não contato. Em seguida foram obtidas as imagens MFM no modo “*Lift mode*”, no qual a ponteira foi deslocada a 300nm da topografia da amostra. A Figura 5-23 mostra a região 1 analisada.

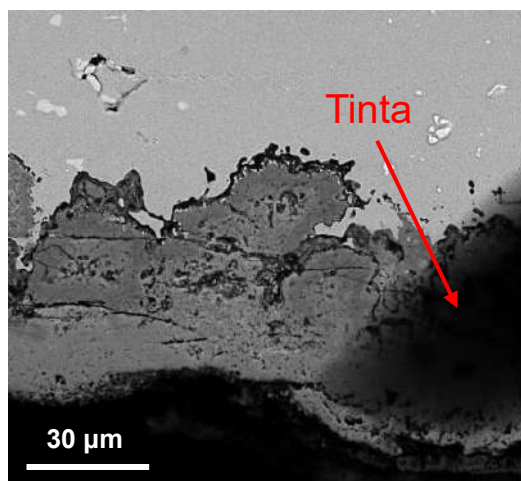


Figura 5-23 - Imagem MEV no modo elétrons retroespalhados da região 1 da amostra C5F.

A Figura 5-24(a-b) mostra a posição em que a ponteira fez a varredura. Foi detectado a resposta da matriz na região empobrecida de cromo e de um carbetto presente na mesma. Parte da camada de óxido também foi analisada, varrendo a região dos óxidos SiO_2 , Cr_2O_3 , MnCr_2O_4 mais um trecho da região rica em óxido de Fe e Ni. A Figura 5-24(c) apresenta a imagem da topografia desta região, tratada a partir do software GWYDDION. Observa-se que há uma grande variação na topografia do óxido, sendo mais alto em relação à matriz. É possível destacar cada subcamada de óxido presente, sendo a de Cr e Mn a que apresenta contraste mais claro.

A Figura 5-24(d) mostra o resultado do MFM, em que a resposta magnética é avaliada. Percebe-se que na matriz localizada na zona empobrecida de Cr há uma resposta magnética característica de materiais ferromagnéticos, devido a uma leve presença da estrutura de domínios magnéticos. Esse resultado obtido nesta amostra leva a crer que a camada transformada pode influenciar na resposta magnética da superfície externa, conforme também observado em [60]. Observa-se um alto contraste no contorno do óxido de silício, entretanto não se pode assegurar que esse contraste está associado apenas à resposta magnética, uma vez que forças elétricas também podem influenciar nos resultados. No presente trabalho este comportamento não foi estudado com maiores detalhes, utilizando técnicas mais adequadas como, por exemplo, o KPFM (Kelvin probe force microscopy).

A Figura 5-25 mostra a sobreposição da resposta magnética sobre a topografia da região analisada, de forma a facilitar a interpretação dos resultados. Esta técnica permite visualizar melhor a diferença da topografia ao longo do óxido e em relação a matriz. Observa-se que a camada de óxido rico em Cr e Mn é a mais alta. A camada de óxido

rico em Fe e Ni apresenta uma variação na topografia devido à porosidade característica desta camada, conforme verificado nas imagens feitas no MEV das amostras estudadas. O carbeto detectado apresentou resposta paramagnética, o que está de acordo com o que foi visto por SILVA *et al.* [51].

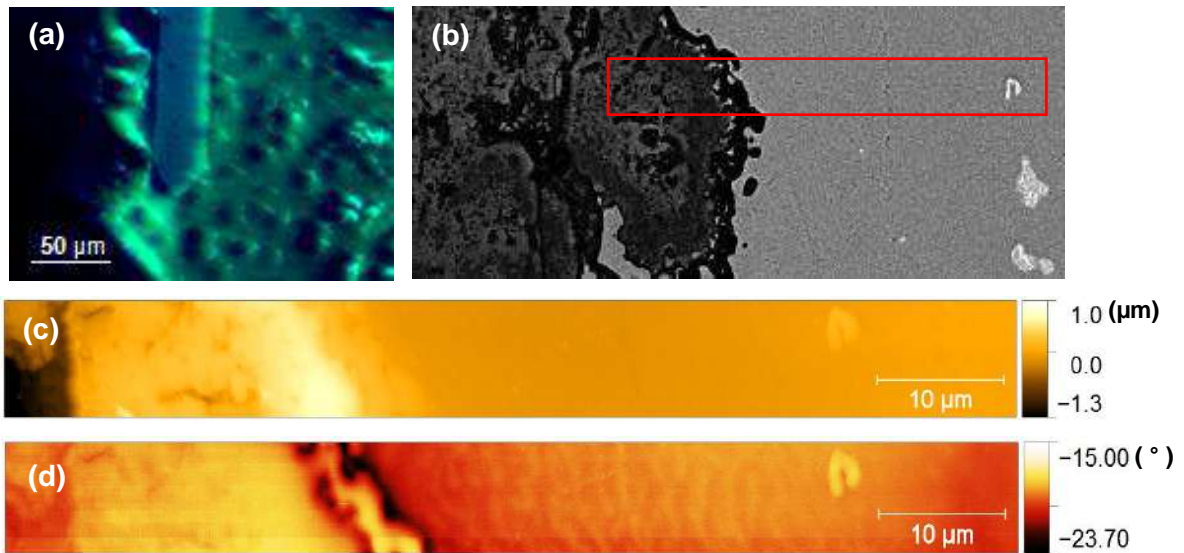


Figura 5-24 – Análise dos resultados. (a) Imagem da ponteira fazendo a varredura. (b) Posição na microestrutura onde foi feita a varredura. (c) Imagem da topografia da microestrutura (AFM) e (d) Imagem da resposta magnética e elétrica (MFM).

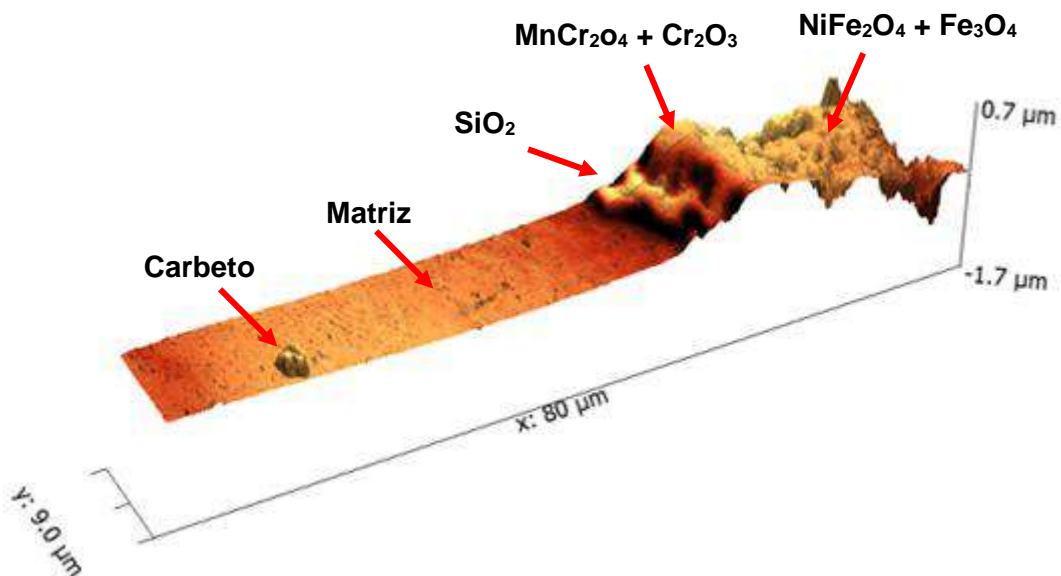


Figura 5-25 - Gráfico Topografia e fase x deslocamento horizontal, apresentando a resposta magnética ao longo da topografia da superfície externa, de acordo com as fases presentes na mesma.

As Figura 5-26(a-b) mostram a região 2 onde foi feita a varredura no interior do óxido. O mesmo apresenta trincas e descontinuidades resultantes ou de tensões que ocorrem ao longo do processo de operação dos fornos, ou devido a própria preparação metalográfica. Estas interferem nos resultados do MFM, uma vez que o contraste se concentra nas mesmas. Mas ainda assim, foi possível verificar a presença de domínios magnéticos na região onde há concentração de Fe e Ni. A Figura 5-26(c-d) mostram os resultados AFM e MFM, respectivamente, da região abaixo da trinca, apresentando a resposta dos óxidos ricos em Fe e Ni, na qual o contraste magnético é mais intenso, e uma leve presença de domínios magnéticos é observada.

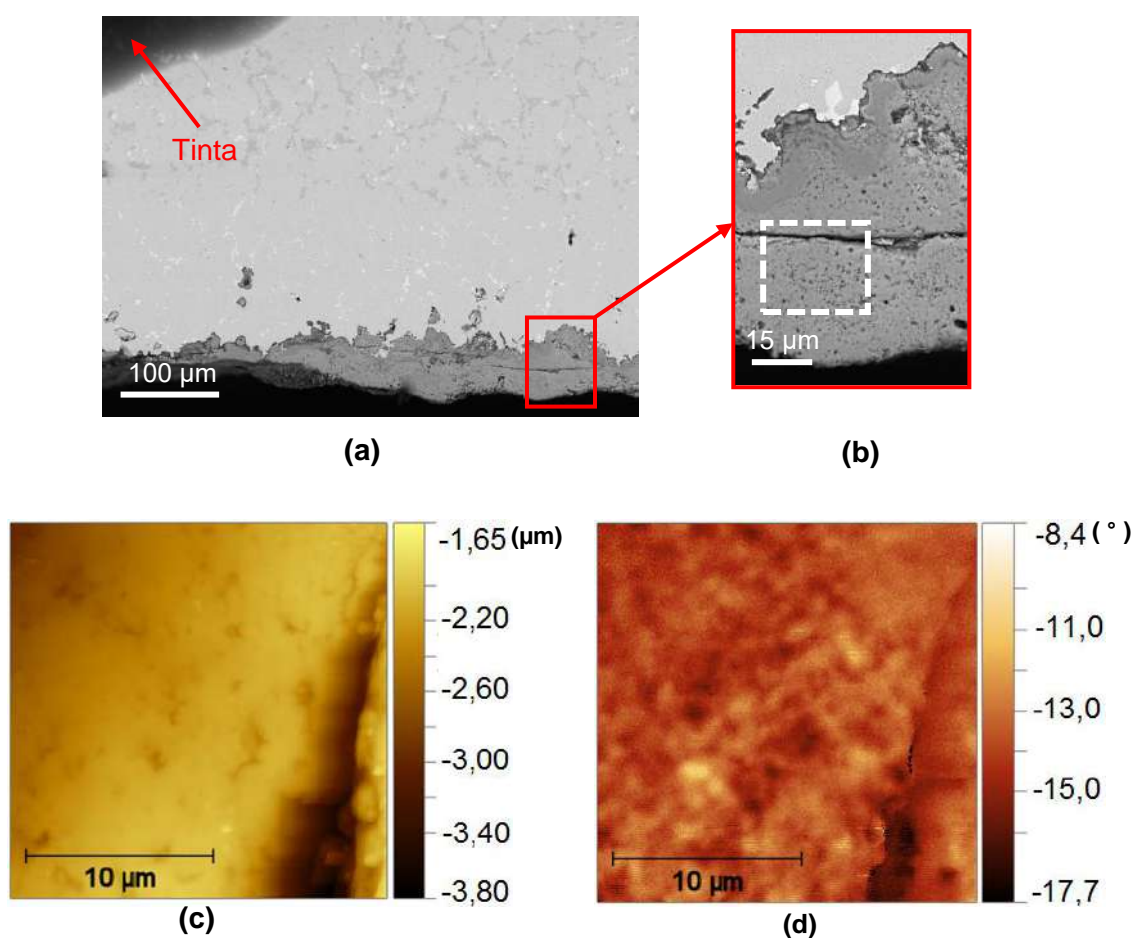


Figura 5-26 – (a) Imagem MEV no modo elétrons retroespalhados da Região 2 (b) posição onde foi feita a varredura. (c) Imagem AFM da camada de óxido rico em Fe e Ni. (d) Imagem MFM da camada de óxido rico em Fe e Ni.

A partir das análises no Microscópio de Força Magnética realizadas na amostra C5F, é possível concluir que a resposta magnética da superfície externa do tubo de reforma é devido à camada transformada e à camada mais externa de óxido, correspondente

aos óxidos ricos em Fe e Ni. Sabe-se que os espinéis Fe_3O_4 e NiFe_2O_4 apresentam comportamento ferromagnético [33,61]. Entretanto, não é possível dizer se a resposta magnética do óxido é preponderante em relação a camada transformada, ou o contrário. Foi verificado que nas amostras que se encontram nos estados mais envelhecidos, a espessura da camada de óxido tende a aumentar concomitantemente com a espessura da camada transformada. Levando isto em consideração, a princípio pode-se afirmar que a resposta magnética da superfície externa dos tubos HP estudados tende a ser mais intensa quanto maior for o estado de envelhecimento dos mesmos, por estarem diretamente relacionados com a temperatura e posição no forno de reforma.

É importante destacar que camadas de óxidos com espessuras mais grosseiras estão mais sujeitos a sofrer desprendimento. E conforme visto no presente trabalho, o desprendimento parcial da camada de óxido ocorre preferencialmente na região mais externa da mesma, que confere sua característica ferromagnética. Desta forma, a resposta magnética da superfície externa do tubo HP é influenciada pela integridade da camada de óxido. Sendo necessário um estudo mais aprofundado em trabalhos futuros para estabelecer se o óxido ou a camada transformada que irá possuir resposta magnética preponderante na superfície externa.

O MFM mostrou ser uma ótima ferramenta para caracterizar a resposta magnética de cada óxido presente na camada externa. Porém, as irregularidades na topografia e a presença de trincas e descontinuidades características da camada de óxido, dificultam a execução das medidas.

5.3.2. Resultados da Análise no Susceptômetro Magnético de Varredura

Os resultados da análise no SMV são apresentados na Figura 5-27 a Figura 5-29. Em todas as amostras é possível observar que o campo magnético induzido (\mathbf{B}_z) na sua superfície externa é mais intenso em relação ao centro de parede, o que está de acordo com o que foi observado por ARENAS *et al.* [50]. Os mapas de contrastes obtidos indicam uma heterogeneidade nas propriedades magnéticas da superfície externa das amostras. Entretanto a amostra C2S apresentou uma resposta praticamente homogênea, com \mathbf{B}_z em torno de 15mT. O campo magnético induzido (\mathbf{B}_z) na superfície externa desta amostra foi baixo, e apresentou também uma baixa remanência (2,1mT) em relação as demais, conforme Figura 5-27(a-b). A amostra D2S que apresenta estado de envelhecimento correspondente à C2S, possui uma resposta magnética heterogênea e mais intensa na superfície externa, variando de 15 a 37mT, mas com uma tendência

a 30mT. A mesma também apresentou uma maior remanência, que apesar de heterogênea (variando entre 2,1 e 3,8mT), se concentra em torno de 3,8mT, conforme apresentado na Figura 5-27(c-d).

A susceptibilidade magnética da superfície externa da amostra C4S varia de 20 a 40mT, porém **Bz** apresenta uma tendência a 37mT, Figura 5-28 (a). Em comparação, a amostra D4S possui um campo magnético induzido mais intenso, tendendo a 50mT, Figura 5-28(c). Entretanto, a propriedade de remanência de ambas amostras foi semelhante, Figura 5-28 (b) e(d), apresentando **Bz** em torno de 3,5mT.

A amostra C5S, Figura 5-29(a), possui uma resposta magnética na superfície externa superior (50mT) em relação a amostra C4S com estado de envelhecimento menor, Figura 5-29(c). Entretanto, em relação a amostra D4S, não há variação detectável na intensidade, uma vez que a mesma apresenta um **Bz** também em torno de 50mT. Ao comparar a diferença de intensidade ferromagnética, através da remanência das amostras C5S e D4S, verifica-se que há apenas uma ligeira diferença nos valores, de 3,2mT e 3,5mT, respectivamente. Observa-se que a amostra D5S possui um campo magnético induzido muito intenso na sua superfície externa em relação a todas as amostras analisadas, em torno de 58mT. O mesmo é observado nos resultados de remanência, com **Bz** de aproximadamente 4,5mT.

Com as análises feitas pelo SMV é possível relacionar a resposta magnética da superfície externa das amostras com a espessura das mesmas. Isto é, com a espessura da camada transformada e da camada de óxido, pois a varredura do susceptômetro é mais “grosseira”, não sendo possível separar as respostas de cada camada individualmente como no MFM. Conforme já mencionado, a espessura da camada de óxido aumenta com o estado de envelhecimento, assim como a espessura da camada transformada. A partir dessa relação, observa-se que nas amostras do tubo C a resposta magnética aumenta com o estado de envelhecimento, o mesmo é observado nas amostras do tubo D, sendo os resultados neste último mais evidentes.

Ao comparar a resposta dos dois tubos, a amostra C4S com superfície externa (camada transformada mais camada de óxido) medindo 174 μ m de espessura, apresentou resposta magnética menos intensa em relação a amostra D4S com 143 μ m. O mesmo foi observado na amostra C5S, com 209 μ m de espessura da superfície externa em relação a amostra D5S, com 197 μ m. Tal fato pode estar relacionado a composição da camada de óxido. Sabe-se que todas as amostras apresentaram uma composição padrão na camada de óxido, embora a amostra D5S tenha apresentado também NiO. Entretanto não foi obtido um valor quantitativo das fases presentes no

óxido que fornecem a resposta magnética ao mesmo. Desta forma, a menor intensidade na resposta magnética das amostras do tubo C em relação ao tubo D, podem ser justificadas por uma possível menor quantidade de óxidos magnéticos presentes na camada mais externa, sendo estes Fe_3O_4 e NiFe_2O_4 , conforme mencionado anteriormente.

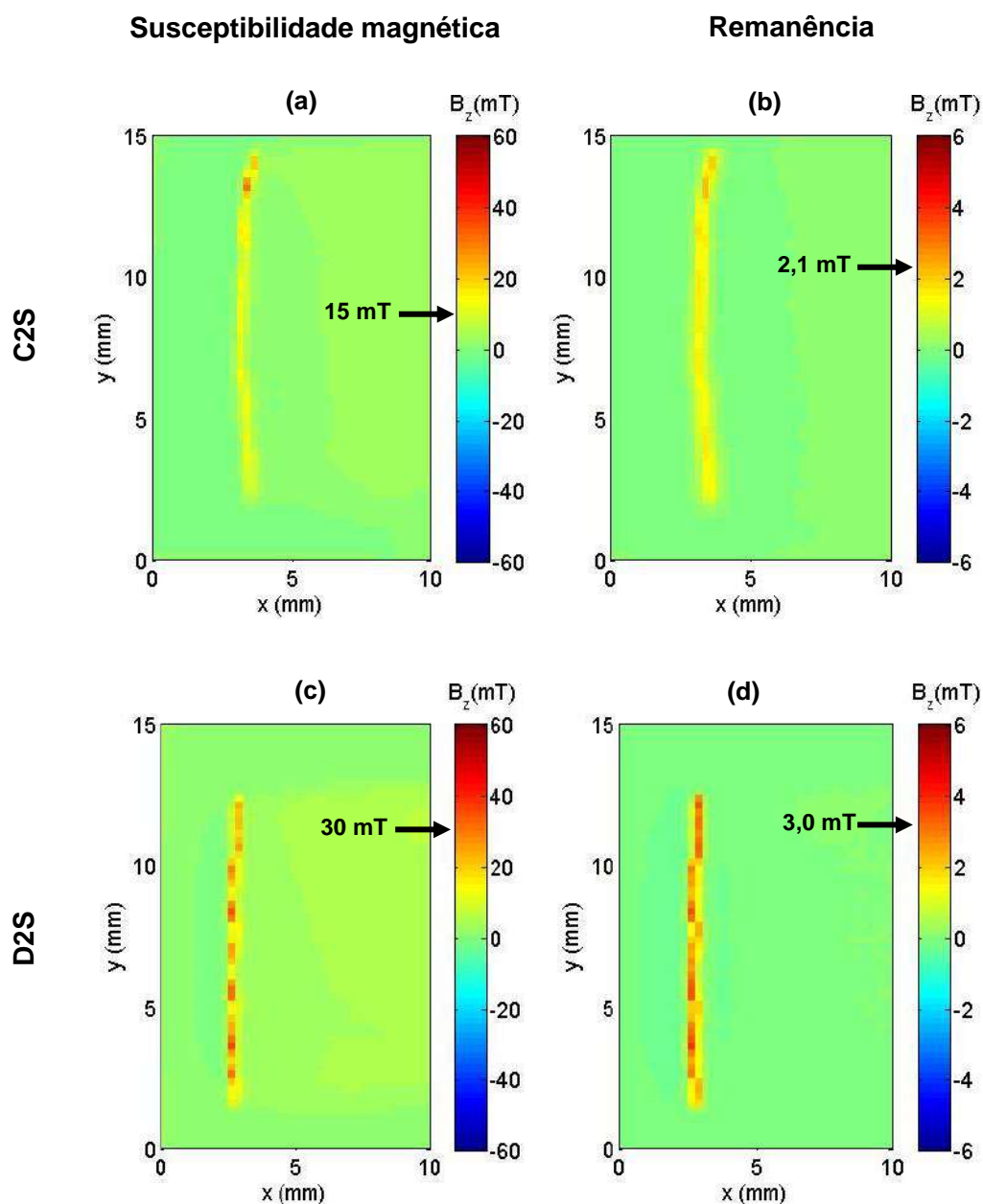


Figura 5-27 – Mapas de contraste apresentando a resposta magnética obtida no SMV para as amostras C2S (a) e (b) e D2S (c) e (d). As figuras (a) e (c) mostram a susceptibilidade magnética da superfície externa das amostras C2S e D2S, respectivamente. Enquanto as figuras (b) e (d) mostram a remanência das amostras C2S e D2S, respectivamente. Apesar de heterogênea, a resposta da amostra D2S, apresentou uma tendência na intensidade de B_z , indicada pelas setas na barra de escalas.

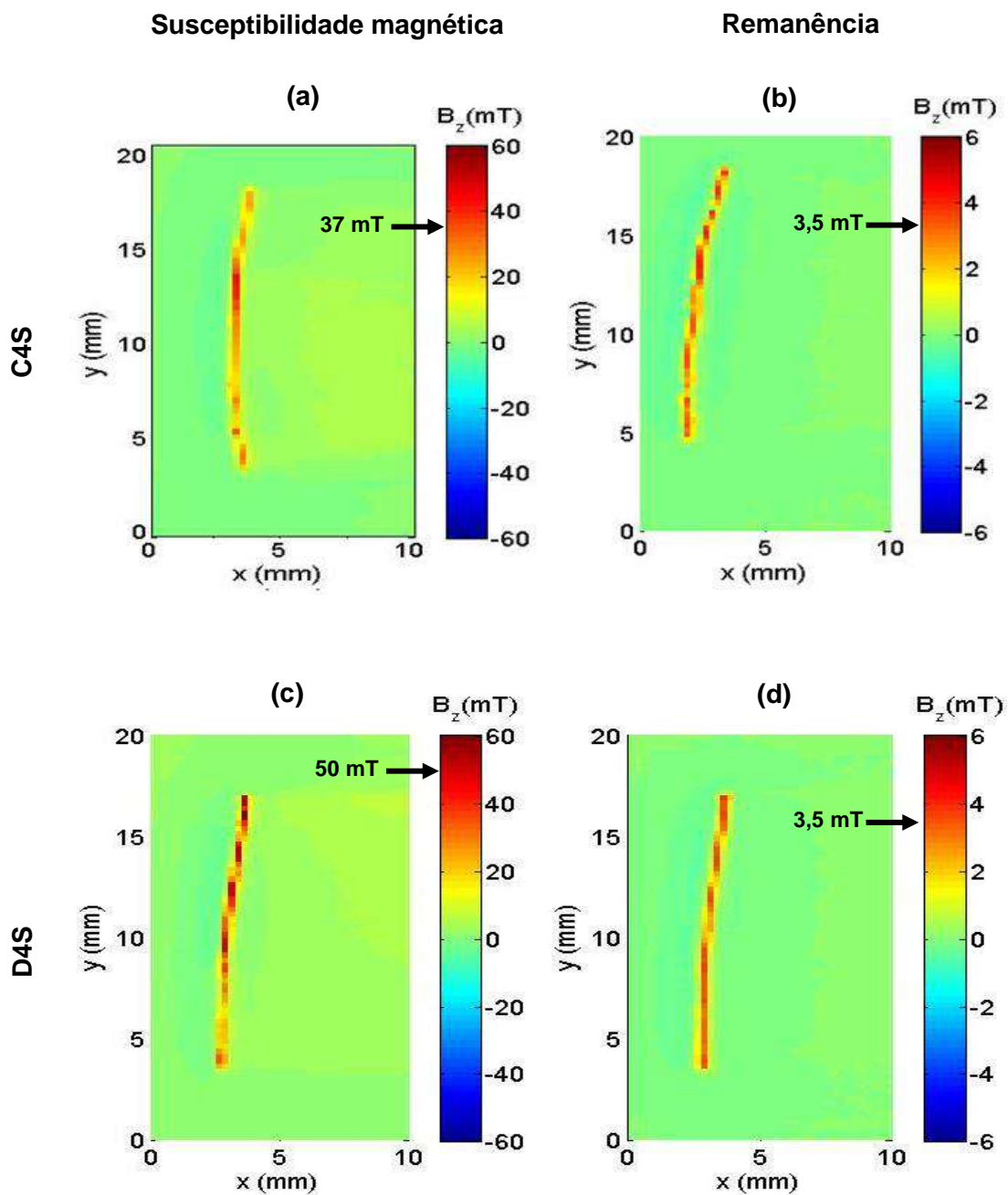


Figura 5-28 - Mapas de contraste apresentando a resposta magnética obtida no SMV para as amostras C4S (a) e (b) e D4S (c) e (d). As figuras (a) e (c) apresentam a susceptibilidade magnética da superfície externa das amostras C4S e D4S, respectivamente. Observa-se uma variação nas intensidades de B_z em ambas amostras, cuja tendência é indicada pelas setas na barra de escala. As figuras (b) e (d) mostram a remanência das amostras C4S e D4S, respectivamente, apresentando também uma heterogeneidade na intensidade da resposta ferromagnética da superfície externa.

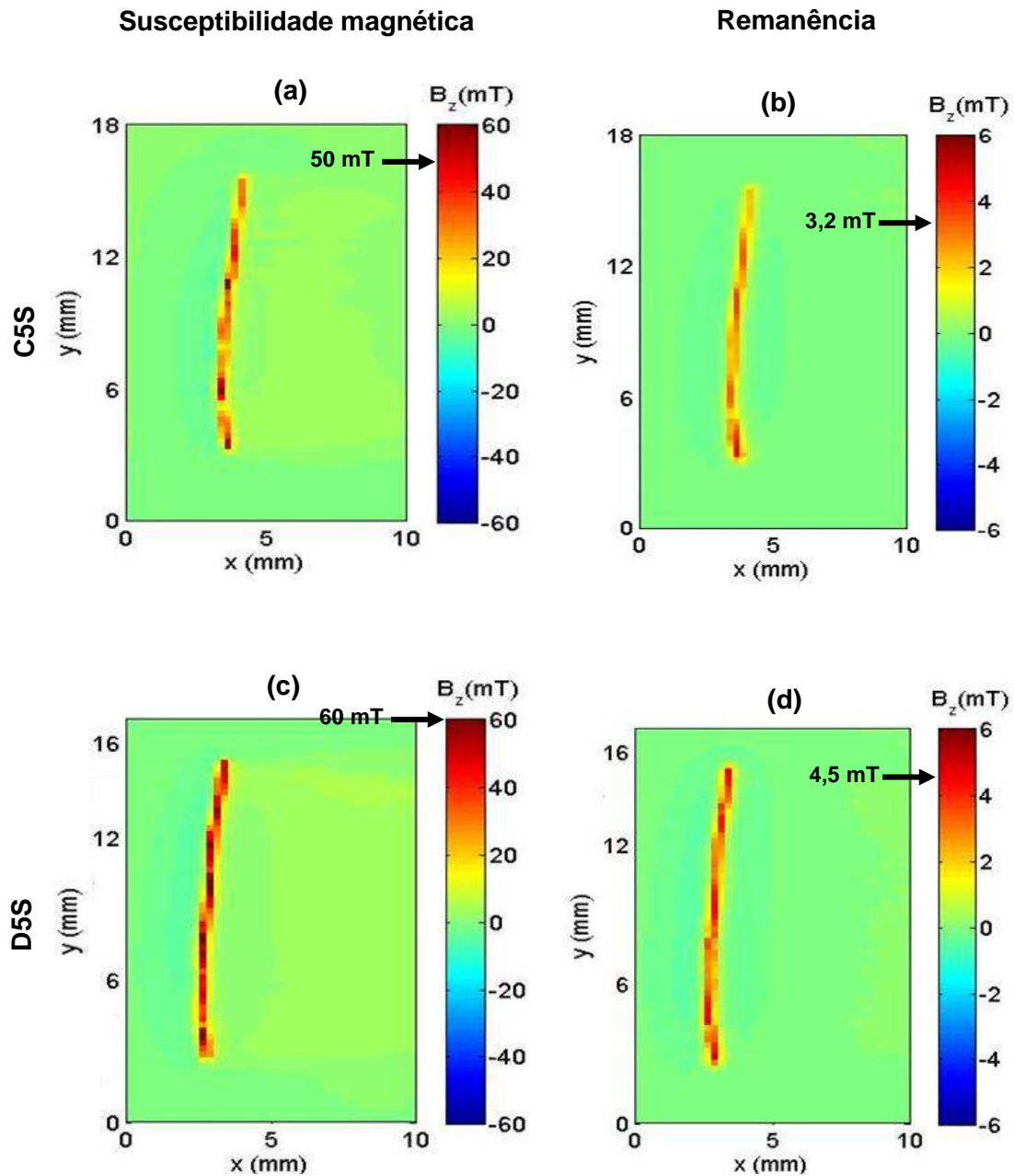


Figura 5-29 - Mapas de contraste apresentando a resposta magnética obtida no SMV para a amostra C5S (a) e (b) e D5S (c) e (d). As figuras (a) e (c) mostram a susceptibilidade magnética da superfície externa das amostras C5S e D5S, respectivamente. Observa-se uma maior intensidade de B_z para a amostra D5S em relação as demais, cuja tendência se concentra em 60mT, conforme indicado pela seta na barra de escala. As figuras (b) e (d) mostram a remanência das amostras C5S e D5S, respectivamente, cujas tendências de B_z também se encontram indicadas na barra de escala.

6. CONCLUSÕES

Embora as amostras analisadas não tenham sido preservadas durante seu manuseio, desde a retirada de serviço até a chegada ao laboratório, a análise da superfície externa permitiu estabelecer um padrão quanto às características químicas, morfológicas e a resposta magnética da camada de óxido formada. Além disso, foi observada uma relação entre a região subsuperficial da liga e camada de óxido. As características da superfície externa são também relacionadas ao estado de envelhecimento, uma vez que estão diretamente ligados à variação de temperatura.

- ✓ Em todas as amostras analisadas, a distribuição dos elementos no mapeamento de EDS, bem como as fases presentes nos mesmos foram pela ordem: camada transformada, SiO_2 , Cr_2O_3 , MnCr_2O_4 , NiFe_2O_4 e Fe_3O_4 , conforme modelo proposto na Figura 6-1.

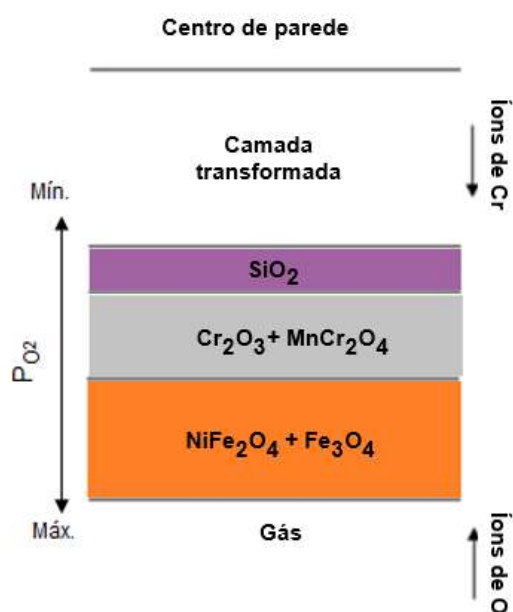


Figura 6-1 - Modelo proposto para a formação dos óxidos na camada externa dos tubos HP retirados de fornos de reforma a vapor.

- ✓ A tinta desmoldante a base de SiO_2 e TiO_2 utilizada no processo de fabricação de tubos HP pode aderir à superfície do tubo enriquecendo-a de óxidos de Si e Ti, que dependendo da altura da coluna podem ainda estar presentes mesmo dentro da câmara de radiação.
- ✓ Tanto a camada subsuperficial transformada quanto a camada de óxido crescem com o estado de envelhecimento, por exposição a temperaturas mais elevadas.

Não há informação sobre a pressão parcial de oxigênio ao longo do forno. Entretanto, há uma indicação que a mesma aumenta à medida que se afasta da chama, pois há um maior crescimento da camada de óxido da amostra D5V, posicionada longe da chama, em relação às demais amostras localizadas na região dentro da chama. Inclusive, esta amostra apresentou uma camada de óxidos com morfologia diferente das demais, em que foi encontrada a fase NiO na camada mais externa do óxido, juntamente com as fases NiFe_2O_4 e Fe_3O_4 .

- ✓ A análise no MFM mostrou que a resposta magnética da superfície externa se deve ao óxido mais externo rico em Fe e Ni, que apresenta comportamento ferromagnético, e também devido à camada transformada, a qual sofreu empobrecimento de cromo na matriz. Entretanto, não é possível dizer qual apresenta resposta magnética preponderante.
- ✓ A análise do susceptômetro magnético de varredura mostrou que, no geral, a superfície externa não apresenta um comportamento homogêneo. Entretanto, o campo magnético induzido possui uma tendência na intensidade que é diretamente relacionada à altura da coluna de reforma (que irá definir a temperatura e o estado de envelhecimento característico em cada região), uma vez que a resposta magnética aumentou com a espessura da camada transformada e da camada de óxido. Porém, uma comparação entre as amostras C e D mostrou que mesmo uma superfície externa maior pode ter menor resposta magnética devido a possível menor quantidade de óxidos magnéticos.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros sobre a caracterização da camada de óxido na superfície externa de tubos retirados de fornos de reforma a vapor, propõe-se as seguintes sugestões de pesquisa:

- ✓ Verificar separadamente o comportamento magnético da camada de óxido e da camada transformada através de uma varredura mais refinada no Susceptômetro Magnético de Varredura.
- ✓ Realizar medidas sistemáticas de MFM ao longo da camada de óxido e da camada transformada em amostras retiradas de diferentes alturas ao longo do tubo.
- ✓ Realizar análise de KPFM a fim de verificar o efeito da resposta elétrica nos resultados de MFM.
- ✓ Estudar a cinética de formação dos óxidos, para propor um modelo confiável da formação da camada de óxido com o tempo e temperatura.
- ✓ Obter a quantificação das fases detectadas no DRX, em todas as amostras.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] IBÁÑEZ, R.A.P, SOARES, G.D.A., DE ALMEIDA, L.H., LE MAY, I., "Effects of Si Content on the Microstructure of Modified-HP Austenitic Steels", *Materials Characterization*, v. 30, n. 4, pp. 243-249, 1993.
- [2] LIU, C.J., CHEN, Y., "Variations of the microstructure and mechanical properties of HP40Nb hydrogen reformer tube with time at elevated temperature", *Materials and Design*, v. 32, n. 4, pp. 2507-2512, 2011.
- [3] 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, pp. 219-229, 2002.
- [4] DA SILVEIRA, T.L., LE MAY, I., "Reformer Furnaces: Materials, Damage, Mechanisms, and Assessment", *The Arabian Journal for Science and Engineering*, v. 31, n. 2C, pp. 99-119, 2006.
- [5] XU, N., MONCEAU, D., YOUNG, D., FURTADO, J., "High temperature corrosion of cast heat resisting steels in CO + CO₂ gas mixtures", *Corrosion Science*, v. 50, n.8, pp. 2398-2406, 2008.
- [6] ALVINO, A., LEGA, D., GIACOBBE, F., MAZZOCCHI, V., RINALDI, A., "Damage characterization in two reformer heater tubes after nearly 10 years of service at different operative and maintenance conditions", *Engineering Failure Analysis*, v. 17, n. 7-8, pp. 1526-1541, 2010.
- [7] DYBKJAER, I., "Tubular reforming and autothermal reforming of natural gas - an overview of available processes", *Fuel Processing Technology*, v. 42, n. 2-3, pp. 85-107, 1995.
- [8] RAY, A.K., SINHA, S.K., TIWARI, Y.N., SWAMINATHAN, J., DAS, G., CHAUDHURI, S., SINGH, R., "Analysis of failed reformer tubes", *Engineering Failure Analysis*, v. 10, n. 3, pp. 351-362, 2003.
- [9] SCHILLMOLLER, C.M., "HP-Modified Furnace Tubes for Steam Reformers and Steam Crackers", *NiDI Technical Series n. 10058*, Nickel Development institute, 1992.
- [10] PEREZ, I.U., JUNIOR, L.N., BUENO, L. O., DE ALMEIDA, L.H., DA SILVEIRA, T.F., "Short Duration Overheating in a Steam Reformer : Consequences to the Catalyst Tubes", *Journal of Failure Analysis and Prevention*, v. 13, n. 6, pp. 779-786, 2013.
- [11] FURTADO, H.C., LE MAY, I., "High temperature degradation in power plants and refineries", *Materials Research*, v. 7, n.1, pp. 103-110, 2004.
- [12] SHANNON, B., JASKE, C., "A Comprehensive Approach to Reformer Tube Inspection and Assessment", 2nd MENDT Proceedings, 2004. Disponível em: <<http://www.ndt.net/article/mendt03/shannon/shannon.htm>>. Acesso em 3 jan 2016.
- [13] SHI, S., LIPPOLD, J.C., "Microstructure evolution during service exposure of two cast, heat-resisting stainless steels - HP-Nb modified and 20-32Nb", *Materials Characterization*, v. 59, n. 8, pp. 1029-1040, 2008.
- [14] 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 Pressure Vessels Piping*, v. 66, n.1-3, pp. 233-241, 1996.
- [15] WANG, F., NORTHWOOD, D.O., "The effect of carbon content on the

- microstructure of an experimental heat-resistant steel", *Materials Characterization*, v. 31, n.1, pp. 3–10, 1993.
- [16] BARBABELA, G.D., DE ALMEIDA, L.H., DA SILVEIRA, T.L., LE MAY, I., "Phase Characterization in Two Centrifugally Cast HK Stainless Steel Tubes", *Materials Characterization*, v 7, pp.1-7, 1991.
- [17] ASTM A297/297M-97, Standard Specification for Steel Castings , Iron-Chromium and Iron-Chromium-Nickel, Heat Resistant, for General Application, 2003.
- [18] LAIGO, J., CHRISTIEN, F., LE GALL, R., TANCRET, F., FURTADO, J., "SEM, EDS, EPMA-WDS and EBSD characterization of carbides in HP type heat resistant alloys", *Materials Characterization*, v. 59, n.11, pp. 1580–1586, 2008.
- [19] BARBABELA, G.D., DE ALMEIDA, L.H., DA SILVEIRA, T.L., LE MAY, I., "Role of Nb in modifying the microstructure of heat-resistant cast HP steel", *Materials Characterization*, v. 26, pp. 193–197, 1991.
- [20] ANDRADE, A.R., BOLFARINI, C., FERREIRA, L.A.M., FILHO, C.D.S., BONAZZI, L.H.C., "Titanium micro addition in a centrifugally cast HPNb alloy: High temperature mechanical properties", *Materials Science and Engineering A*, v. 636, pp. 48–52, 2015.
- [21] BORGES, R.M.T., DE ALMEIDA, L.H., "Microstructure of a centrifugally cast modified-HP steel tube with yttrium additions", *Acta Microscopy Supply*, v. 8, pp. 251–252, 1999.
- [22] WANG, W.Z., XUAN, F.Z., WANG, Z.D., WANG, B., LIU, C.J., "Effect of overheating temperature on the microstructure and creep behavior of HP40Nb alloy", *Materials and Design*, v. 32, n.7, pp. 4010–4016, 2011.
- [23] SOARES, G.D.A., DE ALMEIDA, L.H., DA SILVEIRA, T.L., LE MAY, I. "Niobium additions in HP heat-resistant cast stainless steels", *Materials Characterization*, v. 29, n.3, pp. 387–396, 1992.
- [24] JAVAHERI, V., SHAHRI, F., MOHAMMADNEZHAD, M., TAMIZIFAR, M., NASERI, M., "The Effect of Nb and Ti on Structure and Mechanical Properties of 12Ni-25Cr-0,4C Austenitic Heat-Resistant Steel after Aging at 900°C for 1000h", *Journal of Materials Engineering and Performance*, v. 23, n. 10, pp. 3558–3566, 2014.
- [25] LE MAY, I., *Principles of Mechanical Metallurgy*, 1 ed., New York, 1981.
- [26] RIBEIRO, A.F., BORGES, R.M.T., DE ALMEIDA, L.H., "Phase Transformation in Heat Resistant Steel Observed by STEM. (NbTi)C - NiNbSi (G-Phase)", *Acta Microscopica*, v. 9, n. 2, pp. 1-5, 2000.
- [27] NUNES, F.C., DE ALMEIDA, L.H., DILLE, J., DELPLANCKE, J.L., LEMAY, I., "Microstructural changes caused by yttrium addition to NbTi-modified centrifugally cast HP-type stainless steels", *Materials Characterization*, v. 58, n.2, pp. 132–142, 2007.
- [28] KOFSTAD, P., *High Temperature Oxidation of Metals*, New York, 1966.
- [29] BIRKS, N., MEIER, G.H., PETTIT, F.S., *Introduction to the High Temperature Oxidation of Metals*, 2 ed. New York, Cambridge University Press, 2006.
- [30] WOOD, G.C., "The Oxidation of Iron-Chromium Alloys and Stainless Steels at High Temperatures", *Corrosion Science*, v. 2, pp. 173–196, 1961.
- [31] GASKELL, D.R., *Introduction to the Thermodynamics of Solids*, 4^a ed., New York, 2003.
- [32] KJELLQVIST, L., SELLEBY, M., SUNDMAN, B., "Thermodynamic modelling of

- the Cr-Fe-Ni-O system", *Computer Coupling of Phase Diagrams Thermochemistry*, v. 32, n.3, pp. 577-592, 2008.
- [33] MARINCA, T.F., CHICINAS, I., ISNARD, O., POP, V., POPA, F., "Synthesis, structural and magnetic characterization of nanocrystalline nickel ferrite - NiFe₂O₄ obtained by reactive milling", *Journal of Alloys Compounds*, v. 509, n.30, pp. 7931-7936, 2011.
- [34] YOUNG, D.J., *High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals*, 1^a ed. Cambridge UK, Elsevier, 2008.
- [35] AKHIANI, H., NEZAKAT, M., PENTTILÄ, S., SZPUNAR, J., "The oxidation resistance of thermo-mechanically processed Incoloy 800HT in supercritical water", *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 101, pp. 150-160, 2015.
- [36] HÄNSEL, M., BODDINGTON, C.A., YOUNG, D.J., "Internal oxidation and carburisation of heat-resistant alloys", *Corrosion Science*, v. 45, pp. 967-981, 2003.
- [37] EVANS, H.E., "Cracking and spalling of protective oxide layers", *Materials Science and Engineering A*, v. 120, pp. 139-146, 1989.
- [38] JOOS, O., MOLINS, R., FURTADO, J., WASTIAUX, S., "The Effect Of Temperature On The Microstructural Stability Of An Hp40 Alloy", In: NACE International Corrosion Conference & Expo, pp.1-10, 2007.
- [39] HAYASHI, A., HIRAIDE, N., INOUE, Y. "Spallation Behavior of Oxide Scale on Stainless Steels", *Oxidation Metals*, v. 85, n. 1-2, pp. 87-101, 2016.
- [40] BALEIX, S., BERNHART, G., LOURS, P. "Oxidation and oxide spallation of heat resistant cast steels for superplastic forming dies", *Materials Science and Engineering A*, v. 327, n. 2, pp. 155-166, 2002.
- [41] OQUAB, D., XU, N., MONCEAU, D., YOUNG, D.J., "Subsurface microstructural changes in a cast heat resisting alloy caused by high temperature corrosion", *Corrosion Science*, v. 52, n.1, pp. 255-262, 2010.
- [42] KAYA, A.A., KRAUKLIS, P., YOUNG, D.J., "Microstructure of HK40 alloy after high temperature service in oxidizing/carburizing environment: I. Oxidation phenomena and propagation of a crack", *Materials Characterization*, v. 49, n.1, pp. 11-21, 2002.
- [43] EVANS, H.E., HILTON, D.A., HOLM, R.A., WEBSTER, S.J. "Influence of Silicon Additions on the Oxidation Resistance of a Stainless Steel", *Oxidation of Metals*, v. 19, n. 1/2, pp. 1-8, 1983.
- [44] BENNETT, M.J., PRICE, J.B., "A physical and chemical examination of an ethylene steam cracker coke and of the underlying pyrolysis tube", *Journal of Materials Science*, v. 16, n.1, pp. 170-188, 1981.
- [45] LI, H., CHEN, W., "Stability of MnCr₂O₄ spinel and Cr₂O₃ in high temperature carbonaceous environments with varied oxygen partial pressures", *Corrosion Science*, v. 52, n.7, pp. 2481-2488, 2010.
- [46] BELEN, N., TOMASZEWICZ, P., YOUNG, D.J., "Effects of Aluminum on the Oxidation of 25Cr-35Ni Cast Steels", *Oxidation of Metals*, v. 22, n. 227-245, 1984.
- [47] PETKOVIC-LUTON, R., RAMANARAYANAN, T.A., "Mixed-oxidant attack of high-temperature alloys in carbon- and oxygen-containing environments", *Oxidation of Metals*, v. 34, n. 5-6, pp. 381-400, 1990.
- [48] CORREA, M.P.A., *Caracterização por Ensaio Magnéticos Não Destrutivos de Aços HP Provenientes de Fornos de Reforma*, Dissertação de mestrado, UFRJ-

COPPE, Rio de Janeiro, 2013.

- [49] Oshiro, E.M.Y., *Caracterização magnética de aços HP com diferentes estados de envelhecimento*, Projeto de graduação, UFRJ-COPPE, Rio de Janeiro, 2015.
- [50] ARENAS, M., PACHECO, C.J., BRUNO, A.C., PEREIRA, J.M., ALMEIDA, L.H., PEREIRA, G.R., "Scanning magnetic susceptometry in HP steels with different aging stages", In: XIV Brazil MRS Meet., SBPMat, pp. 3-5, Rio de Janeiro, 2015:
- [51] SILVA, I.C., REBELLO, J.M.A., BRUNO, A.C., JACQUES, P.J., NYSTEN, B., DILLE, J., "Structural and magnetic characterization of a carburized cast austenitic steel", *Scripta Materialia*, v. 59, n.9, pp. 1010-1013, 2008.
- [52] HASEGAWA, K., OIKAWA, T., KASAI, N. "Development of an Eddy Current Inspection Technique with Surface Magnetization to Evaluate the Carburization Thickness of Ethylene Pyrolysis Furnace Tubes", *Journal of Nondestructive Evaluation*, v. 31, n.4, pp. 349-356, 2012.
- [53] SILVA, I.C., SILVA, R.S., REBELLO, J.M.A., BRUNO, A.C., SILVEIRA, T.F. "Characterization of carburization of HP steels by non destructive magnetic testing", *NDT & International*, v. 39, n.7, pp. 569-577, 2006.
- [54] MCLEOD, A.C., BISHOP, C.M., STEVENS, K.J., KRAL, M.V., "Microstructure and Carburization Detection in HP Alloy Pyrolysis Tubes", *Metallography, Microstructure and Analysis*, v.4, n.4, pp. 273-285, 2015.
- [55] STEVENS, K.J., TROMPETER, W.J., "Calibration of eddy current carburization measurements in ethylene production tubes using ion beam analysis", *Journal of Physics D: Applied Physics*, v.37, n.3, pp. 501-509, 2004.
- [56] MEYER, E., HUG, H.J., BENNEWITZ, R., *Scanning Probe Microscopy: The Lab on a Tip*, New York, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2004.
- [57] ZANETTE, S.I., *Apostila CBPF*, Disponível em <<http://www.cbpf.br/~nanos/Apostila/index.html>> Acesso em: 5 nov. 2016.
- [58] CULLITY, B.D., *Elements of X-Ray Diffraction*, 2ªed., EUA, Addison-Wesley Publishing Company, 1978.
- [59] VOICU, R., ANDRIEU, E., POQUILLON, D., FURTADO, J., LACAZE, J., "Microstructure evolution of HP40-Nb alloys during aging under air at 1000°C", *Materials Characterization*, v.60, n.9, pp. 1020-1027, 2009.
- [60] OSHIRO, E., FONSECA, A., ARENAS, M., PACHECO, J., PEREIRA, G.R., "Estudo da reposta magnética por MFM da região de parede externa de um tubo de reforma", In: 2ª Semana Metalmat - Painel PEMM, Rio de Janeiro - RJ, 2016.
- [61] PERRON, H., MELLIER, T., DOMAIN, C., ROQUES, J., SIMONI, E., DROT, R., CATALETTE, H., "Structural investigation and electronic properties of the nickel ferrite NiFe₂O₄: a periodic density functional theory approach", *Journal of Physics: Condensed Matter*, v.19, n.34, pp. 1-10, 2007.