

AVALIAÇÃO DOS DANOS POR ALTA TEMPERATURA EM LIGAS AUSTENITICAS UTILIZADAS EM FORNOS DE PIROLISE¹

Paulo Moura Bispo de Santana²
Sergio Rodrigues Barra³

Resumo

O mecanismo de falha dominante em tubos de serpentinas de radiação, aplicadas em fornos de pirólise, advém da ação combinada dos danos provocados por carburização e a redução da ductilidade do material, resultando em deformações localizadas e ovalizações dos tubos. Neste caso, a ocorrência do mecanismo de falha por fratura frágil, durante a operação de parada de emergência dos fornos, pode resultar em trincas longitudinais em diversos tubos. Por sua vez, a taxa de carburização no material é influenciada pela presença da camada de óxidos protetores e pelo percentual de níquel na matriz. Por fim, a redução da ductilidade do metal por mecanismo de fluência é determinada pelo número de ciclos de paradas e partidas, ciclos de decoque e a natureza ou severidade das tensões geradas nestes ciclos.

Palavras-chave: Carburização; Falha; Forno de pirólise; Fluência.

ASSESSMENT OF DAMAGES BY HIGH TEMPERATURE IN AUSTENITICS ALLOYS USED IN PYROLISIS FURNACES

Abstract

The dominant failure mechanism for radiant tubes is the combined action of carburisation and creep ductility exhaustion. This results in bulging, bending and ovalisation of the tubes. The other dominant failure mechanism is brittle fracture during furnace trips, which can result in large, longitudinal cracks on many tubes.

The rate of carburisation is determined by the presence of protective oxide scales, and the nickel content of the matrix. Creep ductility exhaustion is determined by the number of cycles of stops and starts, decoque cycles and the nature or severity of the tensions generated in these cycles.

Key words: Carburization; Ethylene pyrolysis furnace; Failure; Creep.

¹ Contribuição técnica ao 67º Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Mestre em Engenharia Mecânica pela CIMATEC/UFBA - (UFS/IFBA). Professor/Coordenador do Curso Manutenção Mecânica. IFBA-Instituto Tecnológico da Bahia.

³ Doutor em Engenharia Mecânica pela UFSC - (UFRN). Professor. DEMat / UFRN

1 INTRODUÇÃO

Os produtos gerados pela indústria petroquímica estão fortemente presentes no dia-a-dia, com larga aplicação nos diversos setores industriais, como o de vestuários, o automobilístico, o hospitalar, entre outros.

Dentre estes produtos, destaca-se, pela sua importância, o etileno. A produção de etileno, a partir do craqueamento de hidrocarbonetos, inicia-se nas Plantas de Olefinas em equipamentos chamados de fornos de pirólise, nos quais ocorrem as reações de craqueamento térmico ou pirólise de hidrocarbonetos, utilizando matérias primas, tais como: as substâncias puras etano e propano, ou mistura de hidrocarbonetos como o gás natural, GLP (Gás Liquefeito do Petróleo), naftas, outros. Logicamente, a escolha da matéria-prima dependerá de uma análise custo/benefício onde se levará em conta a sua disponibilidade no mercado, o seu preço, o valor agregado dos subprodutos, as condições operacionais, a complexidade da planta e, naturalmente, o aporte financeiro necessário.⁽¹⁾ A Figura 1 mostra uma representação esquemática típico do forno de Pirólise.

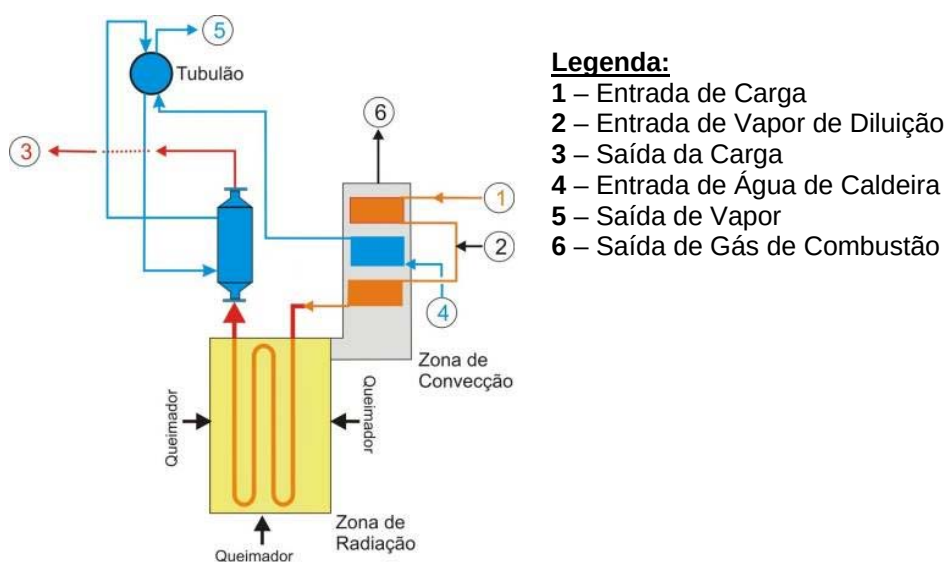


Figura 1 – Representação esquemática do Forno de Pirólise.

Durante o processo de craqueamento, por pirólise, há a formação de uma camada de coque que pode chegar ao fim de campanha com aproximadamente 20 mm de espessura, na superfície interna dos tubos.⁽²⁾

Como fator complicante, o coque formado tem um coeficiente de transferência térmica bem inferior aos dos tubos das serpentinas, ou seja, apresenta comportamento de um material refratário, dificultando a transferência de calor do ambiente da caixa para a carga e, conseqüentemente, incrementando a temperatura na parede do tubo.⁽³⁾

Com objetivo de se manter a temperatura da superfície dos tubos abaixo do limite para que não ocorram danos metalúrgicos, determinado pelo material do tubo, é realizada uma monitoração em campo a partir da medição da temperatura com pirômetro ótico em todos os fornos. Como resultado dessa monitoração, é definida a retirada do forno de operação para início da limpeza do coque a partir da injeção de vapor, operação denominada de decoque.

As ligas metálicas utilizadas nos tubos da zona de radiação dos fornos de pirólise são, usualmente, projetadas para possuir uma vida útil superior a seis anos, chegando a nove anos, em alguns caso.

A taxa de acumulação de dano em serviço apresentada é o fator limitante na operação do forno.⁽⁴⁾ Dentre os mecanismos de dano usualmente observados, destacam-se a fluência e a carburização.⁽⁵⁾ A carburização, em particular, ocasiona diversas modificações nas propriedades dos materiais, tornando-os mais propensos à corrosão, além de comprometer sua resistência mecânica e sua soldabilidade, pois o ingresso e a difusão de carbono provocam aumento de volume do material metálico e, como consequência, a geração de tensões entre as regiões carburizadas e não carburizadas da parede do tubo.

Segundo Grabke⁽⁶⁾ como resultado da carburização do componente metálico, tem-se:

- o aumento do teor de carbono dissolvido na matriz e a precipitação generalizada de carbonetos. Com a precipitação dos carbonetos ricos em cromo ($M_{23}C_6$ e M_7C_3), a composição da matriz torna-se a base de ferro e níquel, com isso a condição inicial paramagnética altera-se para ferromagnética. Esta alteração no comportamento magnético é empregada na detecção e medição da intensidade de carburização em fornos petroquímicos;
- o aumento de volume do material metálico carburizado e a consequente geração de tensões entre as regiões carburizadas e não carburizadas é um dos principais motivos para a ocorrência de trincas em tubos de fornos de pirólise. Como a carburização avança a partir da superfície interna do tubo, na direção da superfície externa. Esse comportamento provoca tensões de compressão no diâmetro interno do tubo e tensões de tração em seu diâmetro externo, o que pode resultar em trincas internas na interface das regiões carburizadas com a não carburizadas; e
- a diminuição da ductilidade e da tenacidade provoca a fragilização do material em temperatura ambiente, sendo esta a principal causa de ocorrência de fratura com comportamento frágil em parada de emergência do forno.

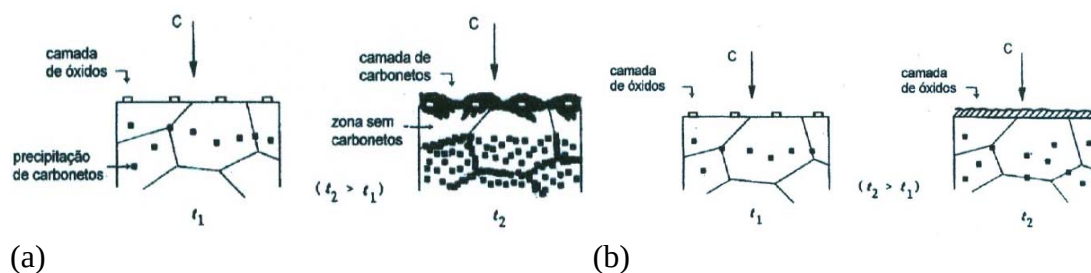


Figura 2 – Croqui do mecanismo de formação da camada de óxidos. Em (a), ligas que não desenvolvem proteção por óxidos e, em (b), ligas que desenvolvem proteção por de óxidos estáveis.⁽⁷⁾

Segundo Ramanarayanan,⁽⁷⁾ como mostrado na Figura 2 a resistência à carburização das ligas metálicas depende da resistência que o material apresenta à penetração e à difusão do carbono. No caso das ligas Fe-Ni-Cr, resistente ao calor, a resistência à penetração do carbono é conseguida através de duas estratégias:

- adição de elementos que propiciem a formação de camadas de óxidos estáveis, aderentes e compactas que, quando rompidas, tenham a

capacidade de se regenerar, como por exemplo, os elementos químicos: cromo, silício e alumínio; e

- adição de elementos que diminuam a solubilidade e/ou coeficiente de difusão do carbono na liga, por exemplo, os elementos: Nióbio, Titânio e Tungstênio.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Seleção das Amostras

A escolha da liga austenítica, para o estudo dos mecanismos de danos em alta temperatura, foi motivada pelo fato deste material apresentar o maior histórico de danos em serviço nos fornos pirolise.

Nas Tabelas 1 e 2 são apresentados os dados da liga avaliada, obtidos a partir de análise química e ensaio de tração.

Tabela 1 – Composição química da liga (% em peso)

C	Si	Mn	Cr	Ni	Nb	Ti
0,45	1,5	1,16	25,0	35,0	1,0	0,78

Tabela 2 – Propriedades mecânicas da liga

Limite Escoamento	Limite Resistência	Alongamento
242 MPa	450 MPa	8 %

A seleção das amostras foi realizada a partir de uma criteriosa inspeção visual e medição da permeabilidade magnética em 48 tubos existentes na serpentina de radiação de quatro fornos de pirolise, localizados em uma planta petroquímica no município de Camaçari (BA), com seu tempo de operação variando entre 30.000 a 60.000 horas.

Como procedimento experimental, os corpos de prova caracterizados por medição de permeabilidade magnética e microscopia ótica foram agrupados em cinco diferentes níveis de danos por carburização, como mostrado na Tabela 3.

Tabela 3 – Níveis de danos por carburização das amostras (parede dos tubos).

Níveis de carburização	Descrição
1	Material novo, sem danos de carburização.
2	25 % da espessura afetada por danos de carburização
3	50 % da espessura afetada por danos de carburização
4	75 % da espessura afetada por danos de carburização
5	100 % da espessura afetada por danos de carburização

2.2 Confeção dos Corpos de Prova

As nove amostras selecionadas de tubos envelhecidos em serviço e as amostra do tubo novo foram cortadas com uso de lixadeira, de modo que, cada uma das amostras ficou com o comprimento de 100 cm, como mostrado na Figura 3.

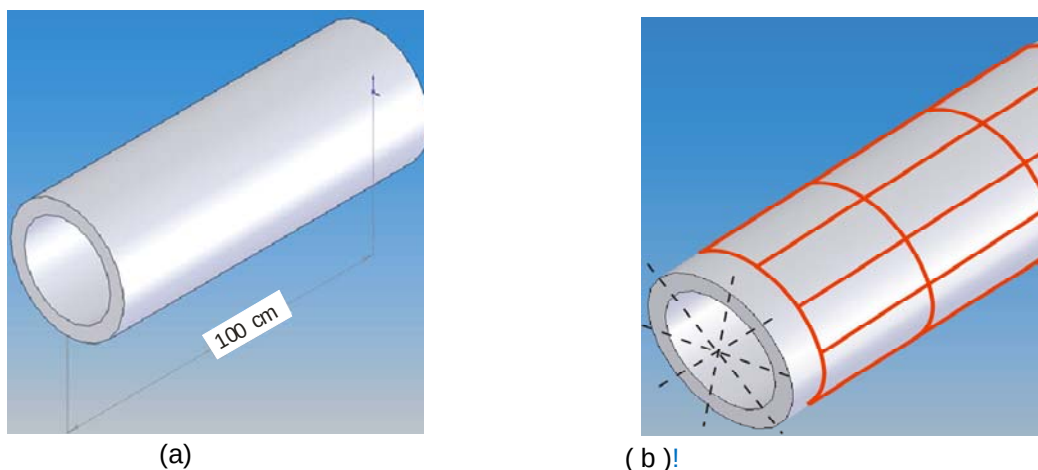


Figura 3 – Croqui com a vista geral das amostras. Em (a), detalhe do corte inicial e, em (b), sobreposição da grade no tubo para facilitar a avaliação inicial e divisão das sub amostras.

As grades com dimensões de 30 mm por 70 mm, desenhada em cada uma das amostras, como mostrado na Figura 3b, objetivou montar uma matriz para facilitar a avaliação e registro do seu nível de carburização.

Foram selecionadas 24 sub-amostras contendo os cinco níveis de carburização descritos na tabela 3 definidos para confeccionar os corpos de prova específicos para cada ensaio, de modo a permitir a caracterização e a avaliação do efeito de cada um destes níveis de carburização.



Figura 4 – Imagem indicando a localização da grade e forma de corte sub-amostras.

A escolha dos ensaios e as formas de análises tiveram como premissas, tanto a caracterização microestrutural por microscopia ótica quanto a caracterização das propriedades mecânicas por ensaio de tração, de modo a correlacionar estes resultados com os cinco níveis de carburização, definido como objeto do estudo. Na seleção das amostras foram escolhidas regiões do tubo que apresentaram uniformidade na espessura carburizada avaliada da parede do tubo.

Em função das características da liga estudada, a usinagem final dos corpos de prova metálico (parede do tubo) foi realizada pela técnica de eletro erosão a fio e a dos corpos de prova de coque com disco diamantado.

2.3 Análise Microestrutural

Na caracterização microestrutural foram utilizadas as técnicas de microscopia ótica, metalografia quantitativa, microscopia eletrônica de varredura e análise química por espectrometria de energia dispersiva de raios-x.

2.3.1 Preparação dos corpos de provas para avaliação metalográfica

Para a preparação dos corpos de prova foi utilizado embutimento em resina condutiva acrílica termoplástica com pó de cobre, lixamento manual com sequência de lixas até 600 mesh e, posteriormente, polimento mecânico, em duas etapas com pasta de diamante de granulometria de 15 μm e 1 μm e velocidade de rotação do disco de 250 rpm.

Para revelar a microestrutura, foi utilizado ataque eletrolítico com o reagente ácido oxálico, a concentração de 10%, sob corrente de ataque de 0,5 A e duração de 20 s.

2.3.2 Microscopia ótica

Análise qualitativa foi realizada com o uso do microscópio ótico, marca Olympus, modelo BX-60, com luz polarizada, campo claro e aumento variando de 25 vezes a 2.000 vezes. Nesta análise foram utilizados os aumentos 100 vezes, 200 vezes e 500 vezes para caracterizar a morfologia das principais fases presentes e as possíveis alterações metalúrgicas provocadas pela formação de carbonetos secundários e pela difusão de carbono na estrutura do material.

2.3.3 Microscopia eletrônica de varredura com micro análise química

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada com a visualização das imagens por dois detectores: elétrons retro espalhados (BSD) e elétrons secundários (SE). O equipamento utilizado foi Microscópio Eletrônico de Varredura – Quanta 400 – FEI. Foi realizada, também, microanálise química, por energia dispersiva de raios-x, objetivado levantar o perfil de composição química ao longo da espessura do corpo de prova. Foram analisadas onze regiões diferentes. O equipamento utilizado foi a micro sonda eletrônica Oxford Inca Energy 250, acoplado ao MEV. Este sistema possui um programa para correção dos valores medidos, devido à influência de fatores tais como: diferença de número atômico (Z), absorção atômica (A), fluorescência secundária (F), desvio nas intensidades medidas, variação do comprimento de onda, tempo morto e radiação de fundo.

As amostras foram preparadas da mesma forma que para a análise por MEV e os elementos químicos analisados foram: Fe, Cr, Ni, Mo, Mn, Si e Nb.

2.4 Dilatometria

Objetivando avaliar as propriedades de expansão térmica do coque e dos tubos dos fornos foi realizada uma análise dilatométrica em quatro corpos de prova: dois de metal com nível de carburização diferente e dois de coque, como mostrado na Tabela 4.

Tabela 4 - Relação dos corpos de provas do ensaio

Corpo de Prova	Material da amostra	Nível de Carburização
M-01	Metal	Material Novo (0%)
M-02	Metal	100% Carburizado
C-01	Coque	Não se aplica
C-02	Coque	Não se aplica

Os ensaios foram realizados em um termodilatômetro RB 3000- 20, a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min, da temperatura ambiente até 1.000°C.

A Figura 5 mostra o coque interno no tubo e o aspecto geral dos corpos de prova preparados para realização do ensaio.

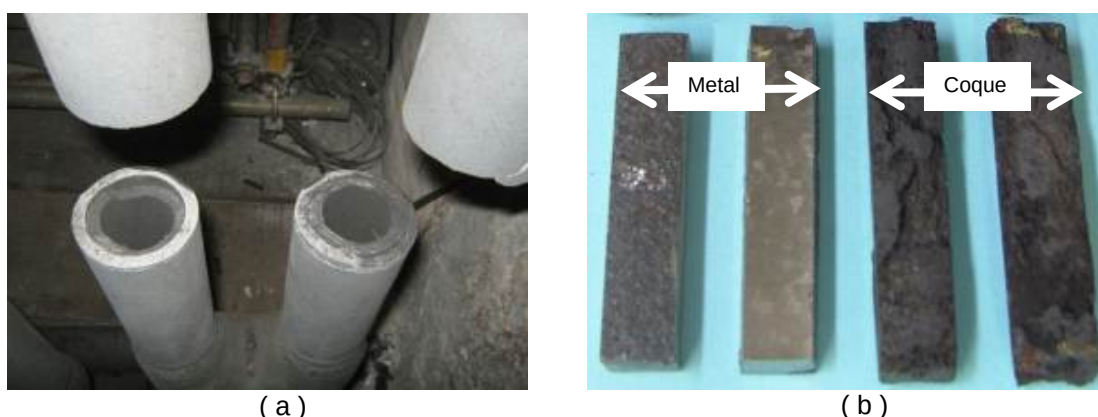


Figura 5 – Em (a), exemplo de tubos apresentado a camada interna decoque e, em (b) detalhe dos corpos de prova confeccionadas para o ensaio de dilatométrica.

2.5 Ensaios Mecânicos

Foram realizados ensaios de tração nas temperaturas de 25°C, 800°C e 1.000°C, visando a verificação da influência dos cinco níveis de carburização sobre o limite de escoamento, o limite de resistência e o alongamento em cada uma das três temperaturas avaliadas.

A escolha das temperaturas para realização do ensaio de tração se baseou nos seguintes parâmetros:

- temperatura de 1.000°C – valor usual do tubo em condições normais de operação do forno;
- temperatura de 800°C – valor que o tubo pode atingir durante a realização de limpeza por decoque no forno; e
- temperatura ambiente – valor que o tubo pode atingir, caso ocorra uma parada de emergência do forno.

Os ensaios foram realizados utilizando-se um máquina de ensaio de tração INSTRON, modelo 5585H, com capacidade de 250 kN. A velocidade de deslocamento do travessão foi de 1 milímetro/minuto, com retirada do extensômetro em 0,7% ou 1% de deformação.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Análise Dilatométrica

A Figura 6 apresenta o resultado da variação dimensional medida no ensaio realizado nos quatro corpos de prova, dois de metal com nível de carburização diferente e dois de coque.

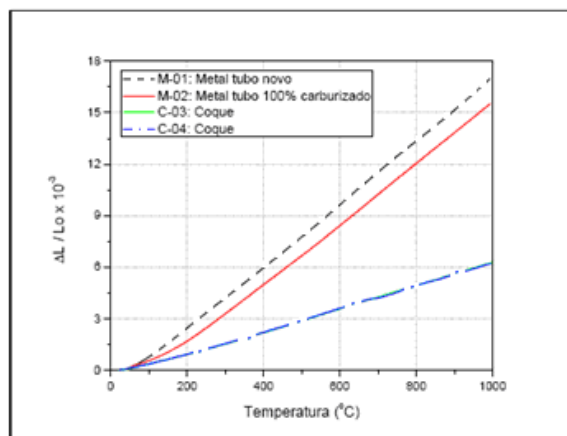


Figura 6 – Resultado da análise dilatométrica.

Amostra	$\alpha_{25-1000} (^{\circ}\text{C}^{-1})$
M-01: Metal tubo novo	175×10^{-7}
M-02: Metal tubo 100% carburizado	161×10^{-7}
C-03: Coque	$64,5 \times 10^{-7}$
C-04: Coque	$63,9 \times 10^{-7}$

Os resultados obtidos para as duas amostras de coque foram muito próximos, de modo que, suas curvas, apresentadas no gráfico da Figura 6, apresentam-se sobrepostas.

A análise dilatométrica mostrou que o coeficiente do metal novo é ligeiramente superior ao material carburizado e muito superior ao coque depositado dentro do tubo. Portanto, é esperado que ocorrendo redução na temperatura de parede do tubo a significativa diferença entre o coeficiente de dilatação do coque e o do metal irá provocar restrição a contração do tubo, gerando tensões trativas na parede metálica.

3.2 Análise de Tensões Térmicas

Os dados:

- Diâmetro externo do tubo: 103 mm;
- Espessura do tubo: 7,2 mm;
- Temperatura de operação e de formação do coque: 1.100°C;
- Espessura do coque: 10 mm;
- Módulo de elasticidade do coque: 400 GPa (referencia: Green, An Introduction to the Mechanical Properties of Ceramics, Tabela 2, para a cerâmica SiC).⁽⁸⁾
- Coeficiente de Poisson do coque: 0,1;
- Coeficiente de dilatação térmica do coque: $6,4 \text{ E-}6 / ^{\circ}\text{C}$; e
- Coeficiente de dilatação térmica do aço: $17,5 \text{ E-}6 / ^{\circ}\text{C}$.

Para verificação das tensões circunferenciais geradas a partir da restrição provocada pelo coque na contração do tubo foi utilizado uma simulação pelo Método de Elementos Finitos no programa ANSYS versão 7.0, considerando dois cenários:

- Cenário 1: o forno sai de operação para realização de decoque e ocorre uma redução de temperatura de 100°C, 150°C ou 200°C;
- Cenário 2: o forno sofre uma parada de emergência com redução da temperatura em valores entre 500°C a 1.000°C.

Tabela 2 - Resumo dos resultados dos ensaios de tração

	(Elementos Finitos)	(Ensaio de Tração)	
Delta Temp. (°C)	Tensão - Modo Elástico (MPa)	Tensão de Escoamento (MPa)	Tensão de Resistência (MPa)
100	96	80	85
150	150	90	100
200	210	105	140
500	580	220	390
1.000	1.300	280	480

Observando os dados apresentados na Tabela 2, é possível evidenciar que a variação de temperatura do corpo de prova tem efeito direto sobre o valor da tensão gerada, de modo que:

- para uma variação de temperatura maior que 100°C será atingida o limite de escoamento, provocando deformação no tubo (Figura 7a); e
- para variação de temperatura superior a 500°C a tensão gerada ultrapassa limite de resistência e coloca o tubo na condição de colapso por fratura frágil (Figura 7b).

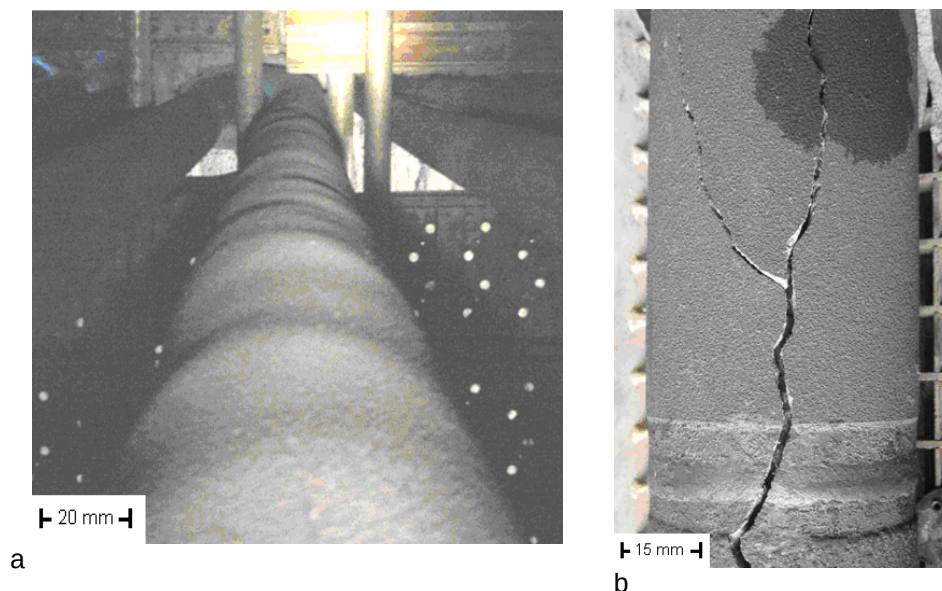


Figura 7 – Danos típicos de ocorrência em tubos de fornos de pirolise após determinado tempo e condições de operação. Em (a), deformação localizada – formação de “laranjas” e, em (b), trinca por fratura frágil.

3.3 Condições Operacionais do Forno

Ao iniciar o procedimento de decoque existe um tubo de coque interno e tubo de metal externo, como há uma diferença razoável do coeficiente de dilatação entre o

metal e o coque, o tubo de metal comprimirá o coque e dependendo da sua espessura, este tubo interno se quebrará ou resistirá gerando tensões trativas na parede metálica do tubo. Portanto para cada ciclo de operação e decoque poderá ocorrer uma deformação permanente que será acumulada no tubo até a um limite que é conhecido com a exaustão de ductilidade por fluência.

A combinação de carburização com o ciclo de deformações, imposto ao tubo pela presença de coque e mudanças de temperatura, é a causa mais comum do estabelecimento da vida útil, pois estes dois mecanismos produzem danos que, ao longo do tempo, tendem a reduzir as propriedades mecânicas dos materiais, principalmente tenacidade e ductilidade, tornando-os mais susceptíveis ao rompimento frágil.

Portanto, a intensidade dos danos acumulados depende dos níveis de temperaturas as quais os tubos foram submetidos e a espessura e tipo da camada de coque formada. Por exemplo, os tubos das serpentinas, quando apresentam formação de coque interno e submetidos a queda de temperatura tendem a comprimir o coque devido a diferença de dilatação térmica.

O risco da ocorrência de trinca com comportamento frágil depende:

- da severidade do TRI (taxa de redução da temperatura no metal);
- da espessura da camada de coque interna. A espessura do coque, no início de campanha é fina e por isso pode ser quebrada durante o resfriamento do tubo. No entanto, no fim de campanha a espessura da camada de coque é significativa e, assim, o tubo metálico não consegue comprimi-la; e
- do grau de carburização do material, que é determinado pelo processo de envelhecimento que o tubo foi submetido.

A Figura 8 apresenta um resumo esquemático da sequência de eventos necessários para ocorrência de danos nos tubo dos fornos da serpentina de radiação dos fornos de pirólise, considerando o envelhecimento dos mesmos pelo mecanismo de carburização e os efeitos das condições operacionais.⁽³⁾

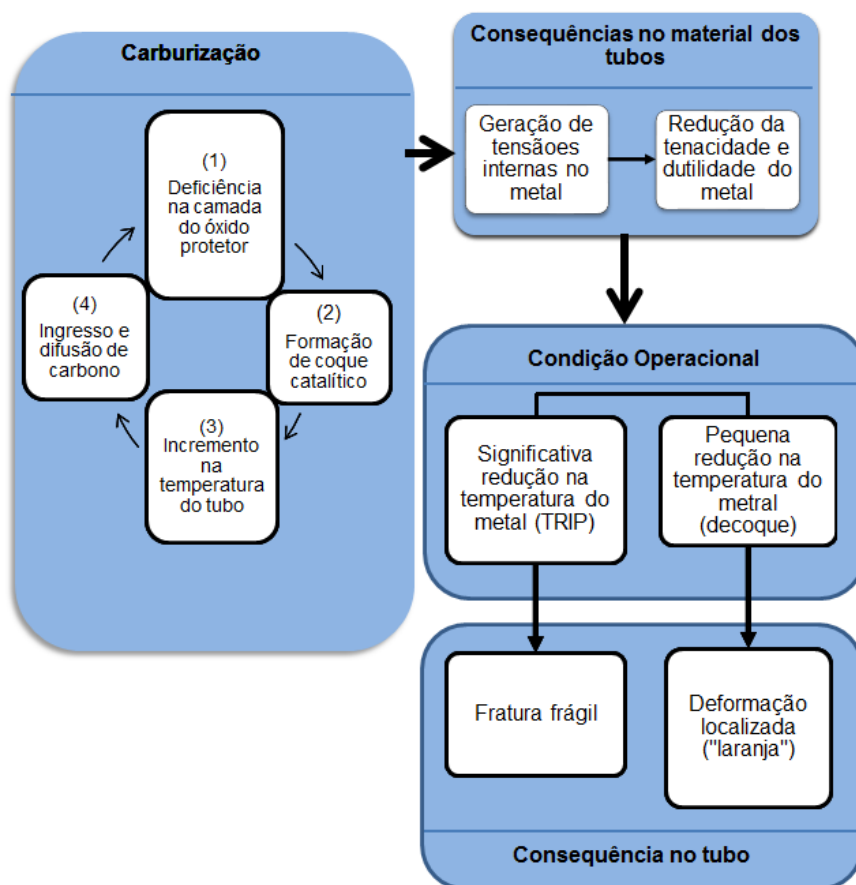


Figura 8 – Sequência de eventos necessários, para ocorrência de danos por carburização nos tubos da radiação dos fornos de pirólise.

4 CONCLUSÕES

Com base nos dados experimentais levantados e nas discussões realizadas é possível inferir que:

- O mecanismo de falha dominante em serpentinas de radiação de fornos de pirólise é uma combinação de danos por carburização com danos de fluência, provocados por ciclos de deformações decorrentes de queda de temperatura com presença de coque nos tubos;
- Havendo redução na temperatura de serviço do forno poderão ocorrer danos nos tubos, em função da fragilidade provocada pela extensão carburizada associada ao nível de tensão gerada pelas restrições do coque;
- O mecanismo de falha observado produzirá o aparecimento de deformações localizadas conhecidas como laranjas e/ou ovalizações;
- Uma queda de temperatura da ordem de 100°C a 200 °C é suficiente para induzir tais danos; e
- Caso a queda de temperatura seja mais significativa, da ordem de 500°C a 1.000°C, como acontece, nas paradas de emergência do forno, poderá ocorrer o rompimento frágil de tubos com aparecimento de varias trincas longitudinais de grandes dimensões.

REFERÊNCIAS

- 1 PARKS, S. B., SCHILLMOLLER, C. M.; "Use alloys to improve ethylene production" Hydrocarbon Processing. 1996;
- 2 GOMMANS, R., JAKOBI, D.; "Typical pyrolysis coil failures and how to combat them" ; Apresentado no Spring National Meeting in New Orleans. 2002;
- 3 SANTANA, Paulo Moura Bispo. Influência da Carburização na Falha de Tubos da Radiação de Fornos de Pirólise. Orientador: Sergio Rodrigues Barra. Bahia-Salvador: CIMATEC/UFBA, 2010. 103p. Tese de Mestrado.
- 4 BIEHL, Luciano Volcanoglo; Estimativa do intervalo de tempo entre as paradas de decoking em fornos de pirólise - Estudos Tecnológicos - Vol. 7. 2011
- 5 NOWAC, S., GUNSCHEL, H.; "Pyrolysis of petroleum liquids: Naphthas to crudes. Pyrolysis: Theory and industrial practice"; Academic Press. New York. 1983;
- 6 GRABKE, H. J., WOLF, I.; "Carburization and Oxidation"; Materials Science and Engineering. 1987;
- 7 RAMANARAYANAN, R.A. Petkovic, J.D. Mumford, A. Ozekcin, Carburization of high chromium alloys, Materials and Corrosion 49, No. 4, 226-230. 1998
- 8 GREEN; An Introduction to the Mechanical Properties of Ceramics. 2000