

Copyright 2010, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2010, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2010.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Influência do mecanismo de dano por carburização na fratura de tubos de fornos de pirólise em serviço

Paulo Moura Bispo de Santana¹

Sergio Rodrigues Barra²

Abstract

The dominant failure mechanism for radiant tubes is a combined action of carburisation and creep ductility exhaustion. This results in bulging, bending and ovalisation of the tubes. The another dominant failure mechanism is brittle fracture during furnace trips, which can result in large, longitudinal cracks on many tubes. 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 (start/stop- and decoke cycles) and the nature (or severity) of these cycles.

Resumo

O mecanismo de falha dominante em tubos de serpentinas de radiação de fornos de pirólise é a ação combinada dos danos provocados por carburização e a redução da ductilidade do material, resultando em deformações localizadas e ovalizações dos tubos. Em segundo lugar, aparece o mecanismo de falha por fratura frágil durante parada de emergência dos fornos que podem resultar em grandes trincas longitudinais em diversos tubos. Carburização é determinada pela presença da camada de óxidos protetores e pelo percentual de níquel da matriz. A redução da ductilidade do metal por fluência é determinada pelo número de ciclos de paradas e partidas, ciclos de decoque e a natureza ou severidade destes ciclos.

Palavras-chave: corrosão, carburização, forno de pirólise, fluência.

1.0 Introdução

A vida útil das serpentinas dos fornos de pirólise é função de suas condições operacionais e existe um limite tecnológico a partir do qual não adianta melhorar a composição química da liga. Este trabalho pretende mostrar que o controle efetivo das temperaturas de metal dos tubos, principalmente quando as serpentinas já apresentam a presença de coque, em fim de campanha, é fundamental para reduzir o nível de tensão atuante e conseqüente acúmulo de danos por fluência nas mesmas. Portanto o monitoramento das temperaturas de TMT

¹ Engenheiro Mecânico Sênior - BRASKEM AS

² Engenheiro Mecânico - Faculdade de Tecnologia SENAI/CIMATEC

(temperatura de metal nos tubos da radiação) e COT (temperatura na saída do forno) é uma ferramenta importante para maximizar a vida útil do forno.

2.0 Revisão Bibliográfica

2.1 Mecanismo de dano por Carburização

A carburização é um mecanismo de corrosão em alta temperatura causada pelo ingresso e difusão de carbono a partir do meio. Este fenômeno afeta componentes metálicos existentes em vários processos industriais, dos quais se destacam aqueles relacionados à produção de etileno por craqueamento térmico. O metal é considerado carburizado se o teor de carbono na liga exceder o valor nominal deste elemento químico na sua condição original, ou seja, antes de entrar em serviço pela primeira vez [2, 3].

Portanto, a carburização é o enriquecimento da liga em carbono e a formação de carbonetos a partir do processo de craqueamento de hidrocarbonetos em temperaturas superiores a 900°C e atividade de carbono $a_C \geq 1$ [3,6 e 7].

Segundo Grabke, 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 à 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, 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;
- Em ligas do sistema Fe-Ni-Cr ocorre um aumento da condutividade térmica na condição carburizada, o que é um efeito positivo para a eficiência do forno;
- 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.

Segundo Ramanarayanan, a resistência a carburização das ligas metálicas depende da resistência que o material apresenta à penetração e difusão de carbono, conforme mostrado na Figura1. 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, por exemplo, os elementos: cromo, silício e alumínio;
- Adição de elementos que diminuam a solubilidade e/ou coeficiente de difusão do carbono na liga, por exemplo, os elementos: nióbio, titânio e tungstênio.

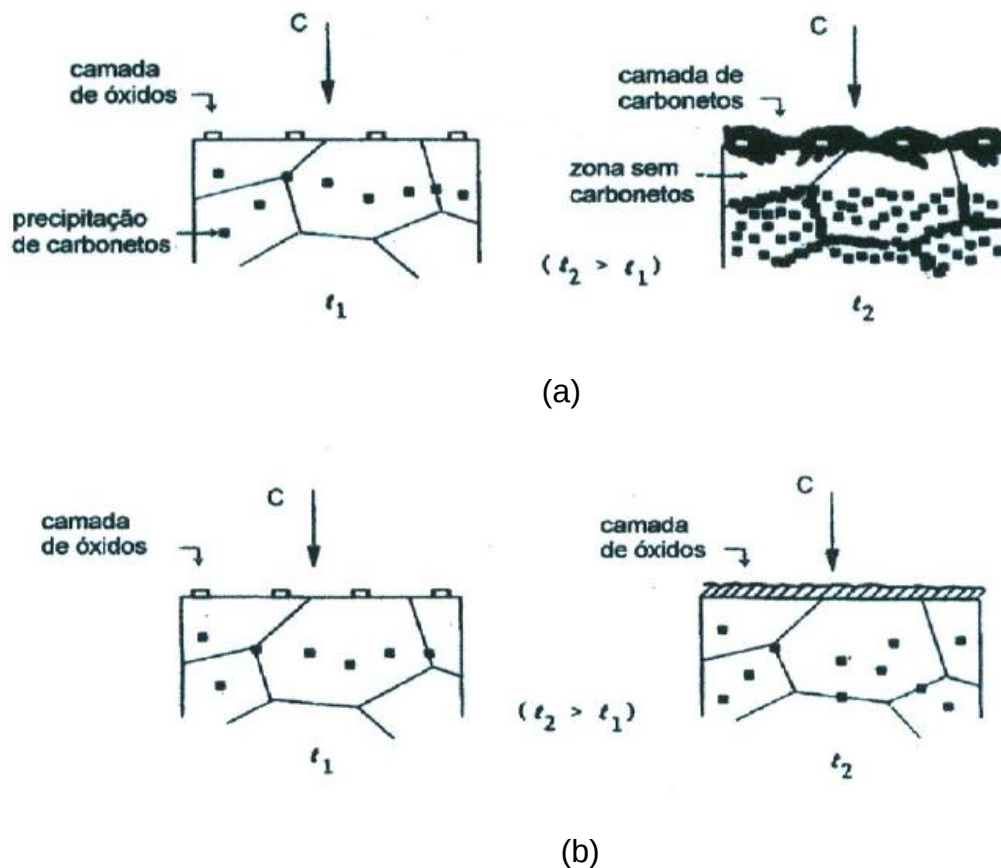


Figura 1 – Croqui da camada de óxidos (a) Ligas que não desenvolvem proteção por camada de óxidos e (b) Ligas que desenvolvem proteção por camada de óxidos estáveis [10].

As ligas resistentes ao calor à base de níquel, cromo e ferro, quando submetidas a atmosferas carburantes e a temperaturas superiores a 900 °C pertencem ao primeiro caso, isto é, a camada de óxido de cromo, normalmente presente, torna-se instável. Assim, o carbono proveniente da atmosfera reage com o cromo na superfície da liga formando um carboneto do tipo M_3C_2 ou M_7C_3 . A formação preferencial deste carboneto, mais estável que o óxido, causa uma diminuição do teor de cromo da liga, dificultando, assim, nova formação da camada de óxido de cromo. Nessas ligas, o silício desempenha um papel importante ao propiciar a formação de óxidos mais estáveis que o de cromo ajudando na resistência a carburização [2, 10].

Para ligas com teores de Cr superiores a 25% em peso, operando em temperaturas menores que 1000 °C, os danos devido ao mecanismo de carburização podem ser considerados baixos e ser desprezados; isto devido à formação de uma camada protetora composta de óxido de cromo (Cr_2O_3) que não só é impermeável à difusão do carbono da atmosfera presente, como apresenta uma baixa solubilidade deste elemento. [2, 3, 4 e 5].

Entretanto, existem algumas circunstâncias que promovem vulnerabilidade desta camada protetora e, conseqüentemente, a ocorrência da carburização, destacando-se:

1. Uma grande distância através da zona empobrecida de cromo – o processo periódico de crescimento da camada de cromo resulta em um empobrecimento gradual deste

componente na camada sub superficial, podendo chegar a uma espessura máxima de 200 μm em operação [2, 3 e 8].

2. A conversão de óxido de Cr em carbonetos não protetores na temperatura superior a 1050 °C e atividades de carbono $a_c \geq 1$, sendo que a camada de carbonetos não protege o material da carburização interna [2, 3].

2.2 Tensões Térmicas

Tensões térmicas são tensões induzidas num corpo como resultado de mudanças na temperatura em presença de restrições a expansão ou contração do material.

A magnitude da tensão σ resultante de uma mudança de temperatura a partir de T_0 para T_f é: [9,10]

$$\sigma = E\alpha_l(T_0 - T_f) = E\alpha_l\Delta T \quad (1)$$

Onde: E é o módulo de elasticidade e α_l é o coeficiente linear de expansão térmica.

Sob aquecimento ($T_f > T_0$), a tensão gerada na presença de restrição é compressiva ($\sigma < 0$). Naturalmente, se a o corpo for resfriado ($T_f < T_0$), uma tensão compressiva será imposta ($\sigma > 0$). [9]

2.3 Choque Térmico

Segundo Shackelford, o choque térmico pode provocar uma fratura parcial ou total de um material em função de mudança bruscas de temperatura.

O mecanismo de choque térmico pode envolver tanto expansão como condutividade térmica.

No primeiro caso, uma tensão de ruptura pode ser criada pela restrição da expansão ou contração térmica uniforme. No segundo caso, mudanças rápidas de temperatura produzem gradientes de temperatura temporários no material, dando origem a tensões residuais internas. A Figura 3 mostra uma ilustração simples do primeiro caso. Ela é equivalente a permitir a expansão livre seguida pela compressão mecânica da haste de volta a seu tamanho original.

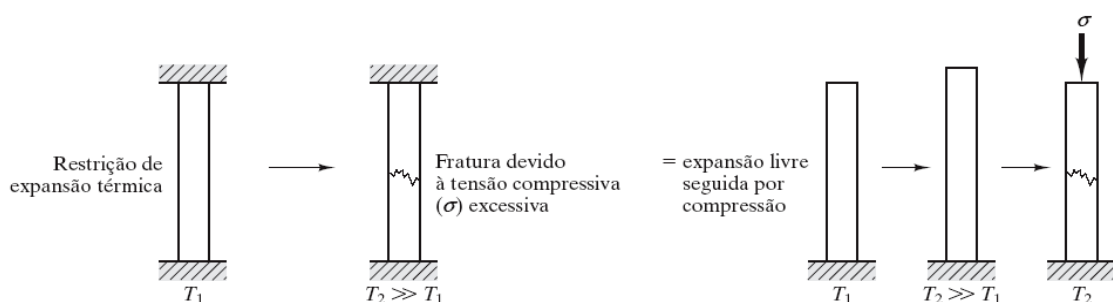


Figura 3 - Choque térmico resultante de restrição à expansão térmica uniforme [10].

Mesmo na ausência de restrição externa, o choque térmico pode ocorrer em virtude de gradientes de temperatura criados por uma condutividade finita. A Figura 4 ilustra como o resfriamento rápido da superfície de uma parede em alta temperatura é acompanhado por tensões de tração na superfície. A superfície se contrai mais que o interior do corpo, que ainda está relativamente quente. Como resultado é gerada uma condição diferencial de tensões entre a superfície e a região interna da parede que pode provocar fratura frágil no componente. [10].

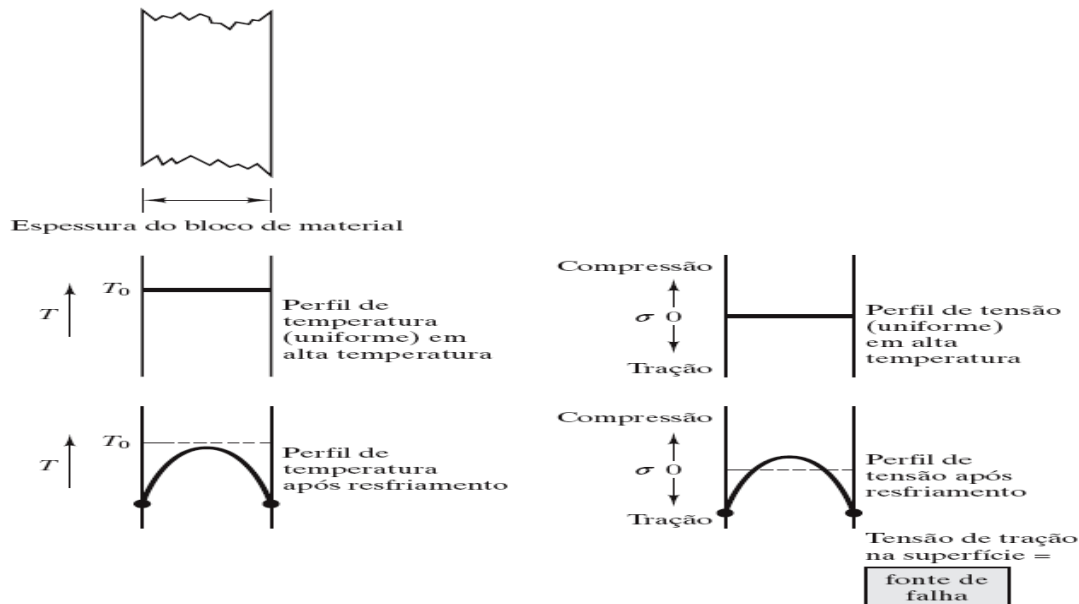


Figura 4 - Choque Térmico resultante de gradiente de temperatura [10].

A capacidade de um material suportar determinada mudança de temperatura sem apresentar falhas depende de uma combinação complexa de expansão térmica, condutividade térmica, geometria geral e fragilidade inerente ao material [9, 10].

3 Resultados e Discussões

3.1 Condição de Operação

Durante a operação normal de um forno de pirólise, há a formação de uma camada de coque no lado interno do tubo que pode chegar no fim de campanha a 20 mm de espessura. Na operação de decoque, esta camada formada é gaseificada com o objetivo de limpar o tubo internamente, recuperando a troca térmica que é prejudicada devido à característica é refratária do coque e a redução do diferencial de pressão da serpentina que pode limitar a condição de operação do forno.

Na execução do decoque há uma redução da carga térmica, visto que o forno é retirado de operação, apenas gerando vapor de alta pressão, de aproximadamente 200 °C. A configuração apresentada, antes de iniciar o procedimento de decoque, é de 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 sem, contudo, conseguir quebrá-lo ou esmagá-lo, gerando uma tensão trativa acentuada na parede metálica, a qual será aliviada durante a execução do procedimento de decoque. A deformação do tubo de metal será proporcional à diferença do coeficiente de expansão térmica e da variação de temperatura.

Assim a vida operacional de um tubo da serpentina será função de:

- número de decoques efetuados;
- da severidade do ciclo de partida e parada para decoques ou emergências;
- parâmetros de fluência como: temperatura, material, taxa de fluência, ductilidade em 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.

A intensidade dos danos acumulados depende dos níveis de temperaturas a 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 destes materiais trincarem com características frágeis depende:

- da severidade do trip (da queda de temperatura);
- da espessura da camada de coque interna. Ela é fina no início de campanha e pode ser comprimida, mas é espessa no fim de campanha e o tubo metálico não consegue comprimi-la.

3.2 Análise Dilatométrica

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 1, abaixo:

Tabela 1 - Relação dos corpos de provas do ensaio

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

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



Figura 5 - Tubo com coque interno: (a) aspecto do coque interno ao tubo (b) Corpos de prova preparados a partir de metal e coque para realização de análise dilatométrica [13].

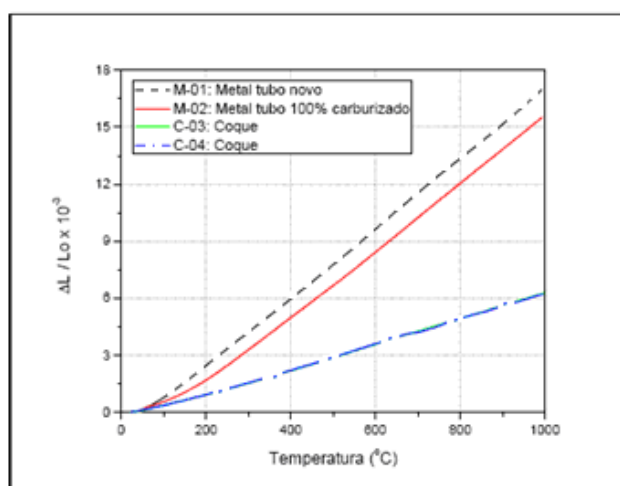


Figura 6 - Gráfico com a variação dilatométrica obtido no ensaio [13].

Tabela 2 - Coeficientes de expansão térmicas obtidos no ensaio [13]

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	$63,9 \times 10^{-7}$

3.3 Análise de Tensões Térmicas

Os dados utilizados na análise foram:

- Diâmetro externo do tubo: 103 mm.
- Espessura do tubo: 7,2 mm
- Material do tubo: CENTRALLOY G 4852
- Temperatura de operação e de formação do coque: 1100°C
- Espessura do coque: 10 mm
- Módulo de elasticidade do coque: 400 GPa (referencia: Green, An Introduction to the Mechanical Properties of Ceramics, tabela 2.1, para a cerâmica SiC).
- Coeficiente de Poisson do coque: 0,1
- Coeficiente de dilatação térmica do coque: 6,4 E-6 / °C,.
- Coeficiente de dilatação térmica do aço: 17,5E-6 / °C

Método de Análise [12]

- A análise é linear elástica. O modelo é tri-dimensional e representa ¼ da seção do tubo e do coque, cortado pelos planos de simetria.
- A temperatura de referência de dilatação térmica é de 1100 °C, que é a temperatura de formação do coque.
- A borda superior é deixada livre, de forma que podem surgir alguns efeitos desta condição (que devem ser desconsiderados nos trechos contínuos de tubo com coque).
- Os coeficientes de dilatação térmica, conforme Tabela 2.
- Para efeito de comparação, os alongamentos encontrados nas análises serão comparados com o alongamento teórico de um modelo rígido, foi utilizada uma variação da Equação 1 mostrada no item 2.2:

$$\varepsilon = \Delta\alpha \cdot \Delta T \quad (2)$$

- Devido ao fato da análise ser linear elástica, os alongamentos plásticos tendem a serem maiores que os encontrados, devido à menor rigidez do comportamento plástico

A Figura 6, mostra o modelo utilizado na analise, malha de elementos, e diferentes materiais (material em vermelho é o coque, e em azul é o tubo) [12].

1
ELEMENTS
MAT NUM

ANSYS
APR 23 2010
19:19:04
PLOT NO. 5

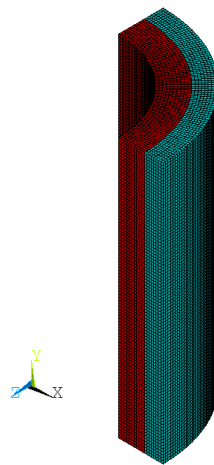


Figura 6 – Modelo utilizado na análise [12].

O resultado da análise de tensões mostrado na Figura 7 mostrou que o cálculo do alongamento (deformação) no tubo através da fórmula $\varepsilon = \Delta\alpha \cdot \Delta T$ é uma boa aproximação.

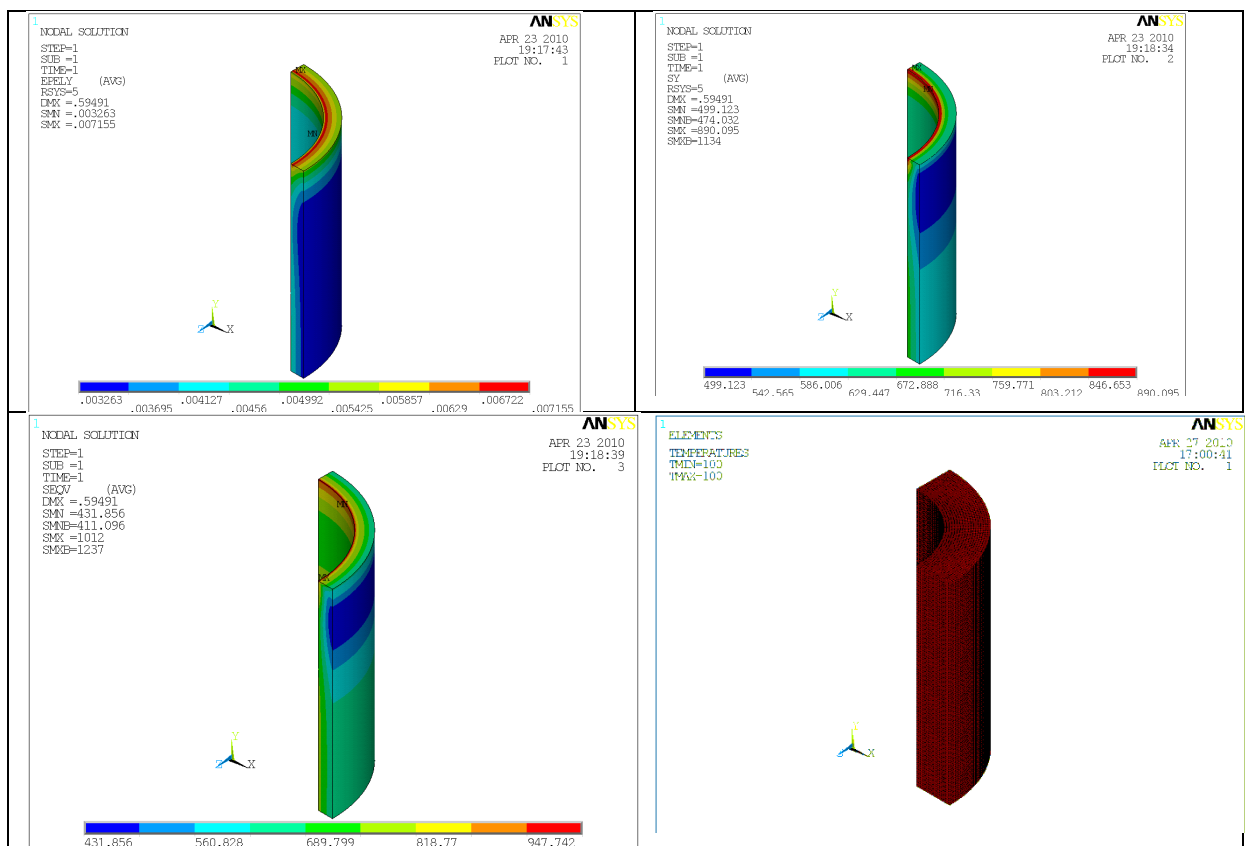


Figura 7 – Telas com resultado do ensaio [12].

Tabela 2 - Resumo com o resultado do ensaio

Delta Temp (°C)	Deformação Modo Elástico	Deformação Calculada (Equação2)	Tensão - Modo Elástico (MPa)	Tensão Calculada (MPa)	E (GPa)	Tensão de Escoamento (MPa)	Tensão de Resistência (MPa)
100	0,00084	0,0011	96	100	90	80	85
150	0,00130	0,0017	150	158	95	90	100
200	0,00170	0,0022	210	233	105	105	140
500	0,00400	0,0056	580	722	130	220	390
1000	0,00900	0,0111	1300	1887	170	280	480

Conclusões

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. Como resultado, ocorrerá 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 gerar tais danos. Caso a queda de temperatura seja mais significativa, da ordem de 500 °C a 1000 °C, como acontece, na parada de emergência do forno, poderá ocorrer o rompimento frágil de tubos com aparecimento de varias trincas longitudinais de grandes dimensões.

Referências Bibliográficas

1. GOMMANS, R., JAKOBI, D.; “Typical pyrolysis coil failures and how to combat them” ; Apresentado no Spring National Meeting in New Orleans. 2002;
2. GRABKE, H. J., WOLF, I.; “Carburization and Oxidation”; Materials Science and Engineering. 1987;
3. KANE, R.H. The evolution high temperature alloys: a designer’s perspective. In: First International Conference on Heat-Resistant Materials. 1991;
4. MILNER, R., PHANEUF, M. W., “Comparative carburization of heat
5. METALS HANDBOOK; 9a edição v. 15, p 722-735 ASM International. 1988;
6. NOWAC, S., GUNSCHER, H.; “Pyrolysis of petroleum liquids: Naphthas to crudes. Pyrolysis: Theory and industrial practice”; Academic Press. New York. 1983;
7. PARKS, S. B., SCHILLMOLLER, C. M.; “Use alloys to improve ethylene production” Hydrocarbon Processing. 1996;
8. RANCESCHETTI, G. Princípios do processo dos fornos de pirólise: visão para não especialistas. In: CARBUCOAT - Revestimentos Contra a Carburização em Tubos de Pirólise na Produção de Olefinas, 2004. Porto Alegre. Anais. Porto Alegre. 2004;
9. CALLISTER, William D.: Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais. LCT, 2006

10. SHACKELFORD, James F. Introduction to Materials Science for engineers PPH, 2008
11. T.A. RAMANARAYANAN, R.A. Petkovic, J.D. Mumford, A. Ozekcin, Carburization of high chromium alloys, Materials and Corrosion 49, No. 4, 226-230. 1998
12. BEIM, Andre Ricardo de - Relatório N°: 10.037 – 001 emitido pela Tresca Engenharia em 28 de abril de 2010
13. MELCHIADES, Fábio G. - Relatório de Análises Dilatométricas – no 067/10 emitido pelo LARC-UFSCAR em 15 de março de 2010