



Manuel José
Ferreira dos
Santos

**Mecanismos de falha de
serpentina de radiação em
fornalhas de pirólise**

Dissertação de Mestrado em Engenharia de
Produção

Orientador: Prof.^o Doutor Ricardo Cláudio

Co-orientador: Prof.^a Doutora Ana Mafalda Guedes

Novembro 2012

*Dedico aos meus Pais,
à Leonor e Maria Clara,
à avó Teresa (in memorium).*

Agradecimentos

Desejo expressar aqui os meus agradecimentos a todas as pessoas e entidades que contribuíram para a realização deste trabalho, em especial:

- Ao Prof. Dr. Ricardo Cláudio, na qualidade de meu orientador, pela sua dedicação e disponibilidade, acompanhamento e ensinamentos que sempre disponibilizou.
- À Prof^a. Dr^a. Ana Mafalda Guedes, na qualidade de minha co-orientadora, por todo o apoio prestado, disponibilidade e revisão crítica do texto aqui explanado.
- À REPSOL POLÍMEROS, por me ter proporcionado a oportunidade de realizar este trabalho.
- Agradeço a colaboração do José Agualusa e Carlos Matias da REPSOL POLÍMEROS, pelo elevado número de dúvidas que responderam e pela cedência de informação relativa às fornalhas e ligas para elevada temperatura.
- Ao meu colega Eng.^o Nelson Tavares pelos aconselhamentos e apoio prestado ao longo da dissertação;
- Ao Fernando Andrade e Raquel Junqueira pelo incentivo moral e apoio informático dados ao longo da dissertação;
- À minha família e amigos pela força e apoio durante mais esta etapa.

Resumo

Este trabalho surge na sequência da necessidade de compreender os fenómenos de degradação que se verificam nas serpentinas de radiação das fornalhas de pirólise do complexo petroquímico de Sines da REPSOL POLÍMEROS, as quais dificilmente atingem o tempo de vida esperado.

Efectuou-se uma descrição do processo de *steam cracking* e do funcionamento das fornalhas de pirólise, explicando-se quais os aspectos operacionais que influenciam este processo, materiais utilizados e levantamento dos principais mecanismos de falha neste tipo de instalação.

Modelou-se pelo método dos elementos finitos, uma serpentina da radiação com perfil *PyroCrack 4-2*, instalada na F1005, tendo-se realizado análises das tensões e deformações e cálculo do parâmetro Larsen Miller em condições severas de operação: aumento de temperatura, peso do coque e folgas nas guias.

Efectuou-se um estudo da caracterização individual e comparativa de amostras das ligas H39WM e ET 45 Micro em estado tal-qual e após retirada de serviço. Os resultados obtidos permitiram estabelecer uma relação entre a temperatura de serviço e o estado de degradação das amostras.

Com base nos resultados obtidos anteriormente, fez-se uma análise dos procedimentos que se deve ter em conta para aumentar o tempo de serviço das serpentinas, assim como proposta de trabalhos futuros.

Palavras-chave: serpentinas da radiação; H39WM; ET 45 Micro; mecanismos de falhas; previsão de vida; fluência.

Abstract

This work arises from the need to understand which degradation phenomena take place in the radiant coils of the pyrolysis furnaces of a petrochemical plant of REPSOL POLÍMEROS in Sines, which hardly attain the expected lifetime.

A description was made of the steam cracking process and of the pyrolysis furnaces operation, explaining which operational aspects that influence this process, materials used and a survey of the main failure mechanisms in this type of facility.

Through the finite element method, a radiation coil with a profile PyroCrack 4-2, installed in the F1005, was studied, accomplishing a stress and deformation analysis and a parameter Larsen Miller calculation in severe operation conditions: increase of temperature, coke weight and gaps in the guides.

Individual and comparative characterization study of samples of H39WM and ET 45 Micro alloys in unused and used tubes was accomplished. The attained results allowed establishing a relationship between the operating service temperature and the degradation state of the samples.

Based on the results previously obtained, a procedure analysis was also carried out which should be considered to increase the operating lifetime of the coils, as well proposal future works.

Key-Words: radiation coils; H39WM; ET 45 Micro; failure mechanisms; life predict; creep.

Índice

Agradecimentos	v
Resumo	vii
Abstract	ix
Índice	xi
Índice de figuras	xv
Índice de tabelas	xix
Lista de símbolos e acrónimos	xxi
Capítulo 1	1
Introdução e objectivos	1
1.1 Introdução	2
1.2 Objectivos	4
Capítulo 2	5
Fornalhas de pirólise	5
2.1. Descrição de processo de <i>steam cracking</i> de nafta	6
2.2. Descrição de uma fornalha de <i>cracking</i> de nafta	8
2.2.1. Condições de pirólise	11
2.2.2. Coqueificação	13
2.2.3. Tipos de desenhos de serpentinas	15
Capítulo 3	19
Ligas para alta temperatura	19
3.1. Evolução histórica	20
3.2. Processo de fabrico	21
3.3. Requisitos do material	21
3.4. Principais elementos de liga	22
3.5. Caracterização da liga H39WM	23
3.6. Caracterização da liga Centralloy ET 45 Micro	26
Capítulo 4	29
Falha em serpentina da radiação	29

4.1. Mecanismos de falha.....	30
4.1.1. Carburização e fluência.....	30
4.1.2. Choques térmicos.....	33
4.1.3. Outros mecanismos de falha em serpentinas.....	34
4.1.4. Curvas e <i>outlet parts</i>	38
4.2. Processos de inspeção.....	39
Capítulo 5	41
Análise de uma fornalha de pirólise.....	41
5.1. Modelo de previsão de vida - Fluência e relaxação de tensões	42
5.2. Cálculo de vida à fluência	44
5.2.1. Parâmetro de Larsen-Miller para dois materiais	44
5.3. Identificação da fornalha (equipamento).....	45
5.4. Condições de operação.....	45
5.4.1. Mapas com condições de operação.....	45
5.4.2. Distribuição de temperaturas	46
5.5. Modelo de elementos finitos.....	47
5.6. Resultados numéricos com variação de vários parâmetros	54
5.6.1. Cargas e tensões	54
5.7. Discussão de resultados	58
Capítulo 6	61
Análise de amostras retiradas de serpentinas em serviço.....	61
6.2. Parte experimental	62
6.2.1. Identificação das amostras.....	62
6.2.2. Equipamentos e métodos.....	63
6.3. Resultados e análise de resultados	65
6.3.1. Caracterização de amostras do equipamento F1002	65
6.2.2. Caracterização das amostras do equipamento F1005	71
6.3.3. Caracterização do coque	77
6.4. Sumário	78
Capítulo 7	81

Conclusões e propostas para trabalhos futuros	81
7.1. Conclusões.....	82
7.2. Propostas para trabalhos futuros	84
Bibliografia.....	85
Anexo A: Desenho técnico da serpentina de radiação F1005.....	1
Anexo B: Distribuição das temperaturas na serpentina	1
Anexo C: Validação do modelo de elementos finitos.	1
AC.1. Resultados da deformação da mola quando sujeita a uma carga concentrada.....	1
AC.2. Resultados do alongamento do tubo devido ao peso próprio.	2
AC.3. Resultado do alongamento devido ao aumento de temperatura ($\Delta T = 20-100\text{ }^{\circ}\text{C}$).	4
AC.4. Resultado das tensões no tubo assumindo tubo de parede fina.....	5
AC.4.1. Resultado da tensão longitudinal devido ao peso próprio.	6
AC.4.2. Resultado da tensão longitudinal devido à pressão.	6
AC.4.3. Resultado da tensão circunferencial devido à pressão.	7
AC.5. Resultado da tensão longitudinal no tubo devido ao momento flector.	8

Índice de figuras

Figura 1.1 - Complexo petroquímico da REPSOL POLÍMEROS em Sines.	2
Figura 2.1 - Diagrama de fluxo simplificado de um steam cracker de nafta (adaptado de [2]).	7
Figura 2.2 - Fornalha de pirólise F1007 da REPSOL POLÍMEROS em Sines.	8
Figura 2.3 - Esquema de uma fornalha de pirólise da REPSOL POLÍMEROS (adaptado [8]).	9
Figura 2.4 - Zona da radiação de uma fornalha de pirólise.	10
Figura 2.5 - Perfil teórico de temperatura ao longo da serpentina de <i>cracking</i> , [10].	10
Figura 2.6 - Camada de coque no interior do tubo, [13].	13
Figura 2.7 – Morfologia dos dois tipos de coque que se depositam no interior da serpentina, [15].	14
Figura 2.8 - Perfis de serpentinas dos principais licenciadores mundiais, [16].	16
Figura 2.9 - Perfil da serpentina PyroCrak 4-2, [16].	17
Figura 3.1 - Curva característica do parâmetro Larsen-Miller da liga H39WM, [22].	25
Figura 3.2 - Curva característica do parametro Larsen-Miller da liga ET 45 Micro, [27].	27
Figura 4.1 - Representação esquemática da evolução da microestrutura da liga a alta temperatura num ambiente carburizante-oxidante, [30].	31
Figura 4.2 - Superfície interior de um tubo onde ocorreu carburização devido a falha da camada protectora de óxido de crómio, [3].	33
Figura 4.3 - Fractura frágil do tubo devido a tensões provocadas pelo coque.	34
Figura 4.4 - Falha dúctil típica em tubo da radiação de uma fornalha de pirólise, [3].	34
Figura 4.5 - Longa fenda longitudinal típica de falha frágil em fornalha de pirólise, [3].	35
Figura 4.6 - Rotura circunferencial típica de falha frágil, [13].	35
Figura 4.7 – Serpentinhas deformadas por alongamento, [13].	36
Figura 4.8 - Falha por sobreaquecimento dos tubos da radiação, [3].	37
Figura 4.9 - a. Superfície exterior de tubo sem uso; b. Superfície exterior de tubo lisa e vidrada devido a nitrificação, [3].	37
Figura 4.10 - Tubo isento da camada externa de óxido, [13].	38
Figura 4.11 - Exemplo de erosão numa curva, [3].	38

Figura 4.12 - Fadiga térmica e carburização de uma curva de uma serpentina, [3].....	39
Figura 5.1 - Curva tensão-extensão de um material em tracção uniaxial, [32].....	42
Figura 5.2 - Representação esquemática das curvas de fluência a temperatura constante, [32].	43
Figura 5.3 - Distribuição das temperaturas (°C) na serpentina em condições EOR, [35].....	46
Figura 5.4 - Modelo da serpentina em elementos finitos.	47
Figura 5.5 - Localização dos diferentes materiais na serpentina.	49
Figura 5.6 - Localização dos tipos de elementos na serpentina.	50
Figura 5.7 - Distribuição das pressões no interior das serpentinas.	51
Figura 5.8 - Carregamentos e condições fronteira utilizados na elaboração do modelo de serpentina em elementos finitos.....	53
Figura 5.9 - Serpentina sujeita ao peso próprio: (a) Resultados das tensões Von Mises (Pa); (b) Resultados das deformações (m).	55
Figura 5.10 - Serpentina sujeita simultaneamente ao peso próprio e pressão interna: (a) Resultados das tensões Von Mises (Pa); (b) Resultados das deformações (m).....	56
Figura 5.11 - Serpentina sujeita simultaneamente ao peso próprio, pressão interna e temperatura: (a) Resultados das tensões Von Mises (Pa); (b) Resultados das deformações (m)	57
Figura 5.12 - Serpentina sujeita simultaneamente ao peso próprio, pressão interna, temperatura e peso do coque: (a) Resultados das tensões Von Mises (Pa); (b) Resultados das deformações (m).	58
Figura 6.1 - Localização da amostra 2US na serpentina da F1002.....	63
Figura 6.2 - Localização da amostra 5U na serpentina da F1005.	63
Figura 6.3 - Procedimento de corte de todas as amostras para caracterização metalográfica. As setas indicam a direcção da observação.	64
Figura 6.4 - Amostras 2N (a) e 2US (b) no estado novo e após serviço respectivamente.....	66
Figura 6.5 - Microestrutura da amostra 2N (liga ET 45 Micro): (a) (b) (c) Imagem em electrões retrodifundidos (BEI); (d) espectro EDS da matriz metálica.	67
Figura 6.6 - Espectro de difracção de raios-X da amostra 2N e diâmetro interno da 2U (■ : FeCrNi; ● :C; ● : Cr ₂ O ₃ ; ■ :SiO ₂ ■ : Nb ₆ C ₅).....	68
Figura 6.7 - Microestrutura da amostra 2US (liga ET 45 Micro): a) Imagem em electrões retrodifundidos (BEI) do diâmetro interno da amostra; mapa dos elementos por raios-X: Fe, C, Cr, Nb, Ni, O, Si.....	69

Figura 6.8 - Microestrutura da amostra 2US (liga ET 45 Micro): (a) Imagem em electrões retrodifundidos do diâmetro externo da amostra; (b) imagem ampliada de (a).....	70
Figura 6.9 - Perfil de microdureza entre a diâmetro interno (Di) e diâmetro externo (De) da amostra 2N (os pontos foram distribuídos ao longo da espessura da amostra).	70
Figura 6.10 - Amostras 5N (a) e 5U (b) no estado de recepção.....	71
Figura 6.11 - Microestrutura da amostra 5N (liga H39WM): (a), (c) e (d) Imagens por electrões retrodifundidos (BEI); (b) Espectro obtido por microanálise química.	72
Figura 6.12 - Espectro de difracção de raios-X da amostra 5N e diâmetro interior da 5U (■ : FeCrNi; ● :C; ● : Cr 2O3; ■ : Nb6C5)	73
Figura 6.13 - Microestrutura da amostra 5U (liga H39WM) na zona do diâmetro interno do tubo: a) Imagem em electrões retrodifundidos (BEI); mapa dos elementos por raios-X: Fe, C, Cr, Nb, Ni, O, Si.	74
Figura 6.14 - Microestrutura da amostra 5U (liga H39WM): (a) (b) Imagem da zona central da amostra em electrões retrodifundidos (BEI): (a) imagem a baixa ampliação; (b) imagem ampliada.....	75
Figura 6.15 - Microestrutura da amostra 5U (liga H39WM): (a) (b) Imagem do diâmetro externo da amostra em electrões retrodifundidos (BEI): (a) imagem a baixa ampliação; (b) imagem ampliada de (a).	76
Figura 6.16 - Perfil de microdureza entre a diâmetro interno (Di) e diâmetro externo (De) da amostra 5N (os pontos foram distribuídos ao longo da espessura das amostras).	76
Figura 6.17 - Amostra de coque depositado no tubo: a) superfície exterior do coque; b) superfície interior do coque.....	77
Figura 6.18 - Amostra de coque depositado no tubo: (a) superfície exterior do coque; (b) superfície interior do coque.....	78

Índice de tabelas

Tabela 2.1 - Rendimentos em peso (%) expectáveis para cada tipo de fornalha, [10].	18
Tabela 2.2 - Outros parâmetros expectáveis para cada tipo de fornalha, [10].	18
Tabela 3.1 - Composição química da liga H39WM, [22].	24
Tabela 3.2- Propriedades mecânicas da liga H39WM, [22].	24
Tabela 3.3- Propriedades físicas da liga H39WM, [22].	25
Tabela 3.4 - Composição química da liga ET 45 Micro (conforme indicação do fabricante, [27]).	26
Tabela 3.5 - Propriedades mecânicas da liga ET 45 Micro, [27].	26
Tabela 3.6 - Propriedades físicas da liga ET 45 Micro, [27].	27
Tabela 5.1 - Condições de operação da F1005 em SOR, [34].	45
Tabela 5.2 - Condições de operação da F1005 em EOR, [34].	46
Tabela 5.3 - Características e propriedades físicas da serpentina estudada no modelo.	48
Tabela 5.4 - Propriedades físicas e mecânicas das molas aplicadas no modelo.	48
Tabela 5.5 - Propriedades físicas dos tirantes utilizados no modelo.	49
Tabela 5.6 - Elementos finitos utilizados na elaboração do modelo.	50
Tabela 5.7 - Condições fronteira aplicadas no modelo.	52
Tabela 5.8 - Pré-esforços e folgas aplicadas no modelo.	52
Tabela 6.1 - Caracterização das amostras analisadas e condições operacionais.	62
Tabela 6.2 - Composição da solução glicerégia, [36].	64

Lista de símbolos e acrónimos

ac	Actividade do carbono
BEI	<i>Backscattered Electrons</i> (Electrões Retrodifundidos)
BFW	<i>Boil Feed Water</i> (Água Desmineralizada)
C	Constante da equação de Larsen-Miller
COP	<i>Coil Outlet Pressure</i> (Pressão de Saída na Serpentina)
COT	<i>Coil Outlet Temperature</i> (Temperatura de Saída na Serpentina)
CIP	<i>Coil Inlet Pressure</i> (Pressão de Entrada na Serpentina)
CIT	<i>Coil Inlet Temperature</i> (Temperatura de Entrada na Serpentina)
DRX	Difracção de raios-X
EDS	<i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i> (Espectroscopia Dispersiva de Raios-X)
EOR	<i>End of Run</i> (Fim de Serviço)
ETBE	Étil-terbutil-éter
HPI	<i>High Pressure</i> (Vapor de Alta Pressão)
ID	<i>Inside Diameter</i> (Diâmetro Interno)
P_{LM}	Parâmetro de Larsen-Miller
PSR	<i>Partial Single Row</i> (Tubo Parcialmente Único)
OD	<i>Outside Diameter</i> (Diâmetro Externo)
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i> (Microscopia Electronica de Varrimento)
SOR	<i>Start of Run</i> (Início de Serviço)
T	Temperatura em °K.
t	Tempo de rotura
TL	<i>Transfer Line</i> (Linha de Transferência)
TLX	<i>Transfer Line Exchanger</i> (Gerador de Vapor de Alta Pressão)
TMT	<i>Tube Metal Temperature</i> (Temperatura de Pele do Metal)

Capítulo 1

Introdução e objectivos

Este trabalho surge na sequência da necessidade de compreender os fenómenos de degradação que se verificam nas serpentinas de radiação das fornalhas de pirólise do complexo petroquímico de Sines da REPSOL POLÍMEROS, as quais dificilmente atingem o tempo de vida esperado, tendo custos financeiros muito elevados. Recorrendo a um *software* de elementos finitos, analisou-se o comportamento na serpentina de radiação de uma fornalha durante as etapas que decorrem no seu serviço. Efectuaram-se estudos das alterações microestruturais das amostras de duas ligas resistentes a elevada temperatura retiradas de serpentinas de radiação de fornalhas de pirólise do complexo petroquímico, com o objectivo de explicar os fenómenos de degradação presentes após serviço.

1.1 Introdução

A REPSOL POLÍMEROS, Lda é um complexo petroquímico integrado (Figura 1.1), que produz olefinas e poleolefinas, tendo iniciado a sua actividade em 1981 em Sines. Tem cerca de 450 trabalhadores apresentando um regime de funcionamento contínuo, segundo 3 turnos/dia, 24 horas/dia, 7 dias por semana, 365 dias/ano. Tipicamente verifica-se um período de paragem total programada de cerca de 6 semanas, de 5 em 5 anos.

O etileno e o propileno (olefinas) são os principais produtos do *steam cracker* do Complexo Petroquímico de Sines. Esses produtos alimentam a Fábrica de Poliolefinas, que tem como finalidade a produção de polietileno (de alta e de baixa densidade). Outra fábrica do complexo (Fábrica de Butadieno) produz ainda 1,3-Butadieno (diolefinas) e ETBE. Para o auxílio do complexo fazem parte uma Central de Energias e Utilidades indispensável ao funcionamento de todas as fábricas, Laboratórios e um Terminal Portuário que controla todos os *inputs* e *outputs* da fábrica de olefinas.

A Fábrica de Etileno utiliza o processo de *steam cracking* para produção de olefinas de baixo peso molecular (essencialmente etileno, propileno, fracção C4¹, gasolina de pirólise e fuel-óleo de pirólise). São ainda obtidos nesta fábrica propano e fuel gás (ou metano e hidrogénio isolados). A instalação apresenta oito fornalhas de *steam cracking*, com os seguintes códigos F1001, F1002, F1003, F1004, F1005, F1006, F1007 e F1011. Sete destas fornalhas (F1001 a F1007) efectuam o *steam cracking* de nafta ², isto é, realizam a pirólise dos hidrocarbonetos presentes nesta matéria prima em mistura com vapor de água de diluição. A fornalha restante (F1011) encontra-se dedicada ao *steam cracking* de etano, que resulta como sub-produto do *cracking* das restantes fornalhas da instalação. Após a etapa de *cracking*, segue-se um conjunto de operações de arrefecimento, compressão, separação por destilação e hidrogenação, que permitem individualizar os diversos componentes obtidos no processo de *cracking*.



Figura 1.1 - Complexo petroquímico da REPSOL POLÍMEROS em Sines.

¹ Hidrocarbonetos constituídos por cadeias com quatro átomos de carbono.

² Para além da nafta, estas fornalhas podem também utilizar como matéria-prima butano, propano ou gasóleo. Podem ainda realizar também *co-cracking* de etano e propano.

A produção de olefinas é a terceira maior indústria do sector petroquímico, após a refinação de petróleos e produção de amoníaco. As olefinas são a base para a produção de polímeros e elastómeros.

As fornalhas de craqueamento de nafta são utilizadas para converter nafta proveniente das refinarias em moléculas mais pequenas (olefinas), principalmente etileno e propileno, [1]. O processo industrial de produção de etileno mais relevante é designado por *steam cracking*, consistindo no craqueamento térmico de hidrocarbonetos (pirólise) com uma mistura de vapor. As reacções de *cracking* ocorrem em fornalhas de pirólise, nomeadamente em serpentinas aquecidas através da queima de gás em queimadores. Habitualmente, *steam cracking* refere-se a todos os processos que ocorrem dentro da bateria limite de um *steam cracker*, incluindo as secções: pirólise, fracionamento primário/compressão e recuperação/separação dos produtos, [2].

As serpentinas de radiação nas modernas fornalhas de pirólise para produção de etileno estão expostas a condições de operação bastante severas, como sejam temperaturas superiores a 1150°C, paragens e arranques bruscos, ciclos de descoqueificação, exposição a gases da combustão oxidantes e nitrificantes na superfície exterior, e submissão a atmosferas carbonizantes na superfície interior, [3]. Se as condições de operação não forem as mais apropriadas, com utilização de materiais adequados e realização de inspecções periódicas, podem desenvolver-se falhas nas serpentinas, conducentes a falhas catastróficas. O tempo de vida esperado das serpentinas é de aproximadamente de 100000 h, mas este valor pode variar entre 30000 e 180000 h dependendo das condições de operação, [4, 5]. Os dois mecanismos de falha principais são a fractura dúctil e a fractura frágil, o primeiro causado por carburização ou fluência, o segundo causado por choque térmico. Outros mecanismos de falha são o alongamento, sobreaquecimento, nitrificação e evaporação do crómio, que provocam respectivamente colapso, fusão localizada e perda de espessura das paredes das serpentinas, [3].

Para um máximo rendimento de produção em etileno são necessárias temperaturas elevadas, reduzidos tempos de residência e uma baixa pressão parcial de hidrocarbonetos nas serpentinas de radiação da fornalha de pirólise. Algumas alterações nas serpentinas poderiam ajudar a alcançar estas condições, mas a sua configuração é limitada pela resistência dos materiais. Os materiais, disposição e geometria das serpentinas da radiação devem ser seleccionados tendo em conta as seguintes considerações: temperatura de operação, tempo de serviço da serpentina, custos, resistência à carburização, resistência à rotura por fluência, ductilidade e soldabilidade, [6].

O tempo de vida das serpentinas é economicamente importante na operação de uma instalação fabril. Os custos financeiros de uma fornalha representam cerca de 20% dos custos totais numa fábrica de olefinas, sendo que cerca de um terço dessa percentagem é referente a serpentinas da radiação, [6,7].

1.2 Objectivos

Neste contexto, o presente trabalho tem como principal objectivo identificar os mecanismos de falha de serpentinas de radiação em fornalhas de pirólise da empresa REPSOL POLÍMEROS, em Sines, e assim, contribuir para o conhecimento dos fenómenos de degradação das ligas resistentes a alta temperatura.

Recorreu-se a um *software* de elementos finitos, com o objectivo analisar as tensões e deformações na serpentina de radiação da F1005. Tal análise foi suportada por uma simulação do comportamento da serpentina durante as etapas que decorrem, desde a colocação em serviço, até ao aparecimento do coque. Os principais objectivos a alcançar nesta análise são os seguintes:

- Analisar o efeito do peso próprio da serpentina;
- Analisar o efeito de aumento da pressão no interior da serpentina;
- Analisar o efeito de aumento da temperatura na serpentina;
- Analisar o efeito da coqueificação no interior da serpentina.

Com base nos resultados obtidos pelo método de elementos finitos (M.E.F.) e através do parâmetro de Larsen-Miller fizeram-se previsões do tempo de rotura das duas ligas estudadas neste trabalho e solicitar um provável aumento das temperaturas de serviço.

Fizeram-se ainda estudos das alterações microestruturais e das amostras de duas ligas resistentes a elevada temperatura, H39WM e ET 45 Micro, retiradas de serpentinas de radiação de fornalhas de pirólise da REPSOL POLÍMEROS, com o objectivo de explicar os fenómenos de degradação presentes após serviço.

Por fim, elaborou-se uma lista de recomendações para prolongar o tempo de vida das serpentinas.

Capítulo 2

Fornalhas de pirólise

Neste capítulo efectua-se uma descrição do processo de *steam cracking* de nafta e do funcionamento das fornalhas de pirólise, explicando-se quais os aspectos operacionais que influenciam este processo. Explica-se quais os processos de formação de coque, bem com as alterações operacionais que a deposição de coque no interior das serpentinas de radiação provoca na fornalha. Efectua-se uma descrição dos perfis de serpentinas dos principais licenciadores mundiais e uma comparação dos rendimentos em serpentinas com duas configurações distintas.

2.1. Descrição de processo de *steam cracking* de nafta

Existem várias configurações de processos petroquímicos, dependendo da matéria-prima, produtos finais, outros produtos desejados e método de produção. O processo industrial de produção de etileno mais relevante é designado por *steam cracking*, consistindo no craqueamento térmico de hidrocarbonetos (pirólise) com uma mistura de vapor. A seguir é efectuada uma descrição do processo de *steam cracking* da REPSOL POLÍMEROS em Sines (Figura 2.1).

Habitualmente *steam cracking* refere-se a todos os processos que ocorrem dentro da bateria limite de um *steam cracker*, incluindo estas três secções que se descrevem a seguir: pirólise, fraccionamento primário/compressão e recuperação/separação dos produtos, [2].

Pirólise: A unidade recebe como matéria-prima nafta que dá entrada nas fornalhas onde é misturada com vapor de processo produzido na própria unidade. Existe ainda uma fornalha para craqueamento de etano, que é proveniente da coluna de separação de etano/etileno. Após o craqueamento, o gás bruto é bruscamente arrefecido com água nos permutadores da fornalha (*transfer line exchanger*, TLX) colocados à saída da mesma, produzindo-se vapor de alta pressão (HPI) a 103 bar. O gás bruto é novamente arrefecido por injeção directa de óleo de arrefecimento e vai alimentar a coluna de arrefecimento primário.

Fraccionamento primário/compressão: Na coluna de fraccionamento primário efectua-se a separação das fracções pesadas, que vão constituir o fuel óleo de pirólise. Este produto é retirado do fundo da coluna e utilizado depois de passar num trem de permutadores para arrefecimento, sendo injectado na corrente de gás bruto à saída dos TLX e como refluxo à coluna. O excedente é exportado. Os componentes mais leves do gás bruto proveniente do topo da coluna de fraccionamento são comprimidos por meio de um compressor de 5 andares.

Recuperação/separação de produtos: Este é essencialmente um processo de separação através de destilação, refrigeração e extracção. Estes equipamentos incluem ciclos de refrigeração, desetanização, desmetanização, despropanização, e desbutanização. Os produtos finais obtidos são etileno, propileno, propano, butadieno, butenos e a gasolina de pirólise. São ainda obtidos nesta fábrica propano, metano e hidrogénio. Em função das necessidades de produção da instalação, algumas destas substâncias são consumidas internamente, nomeadamente como combustível.

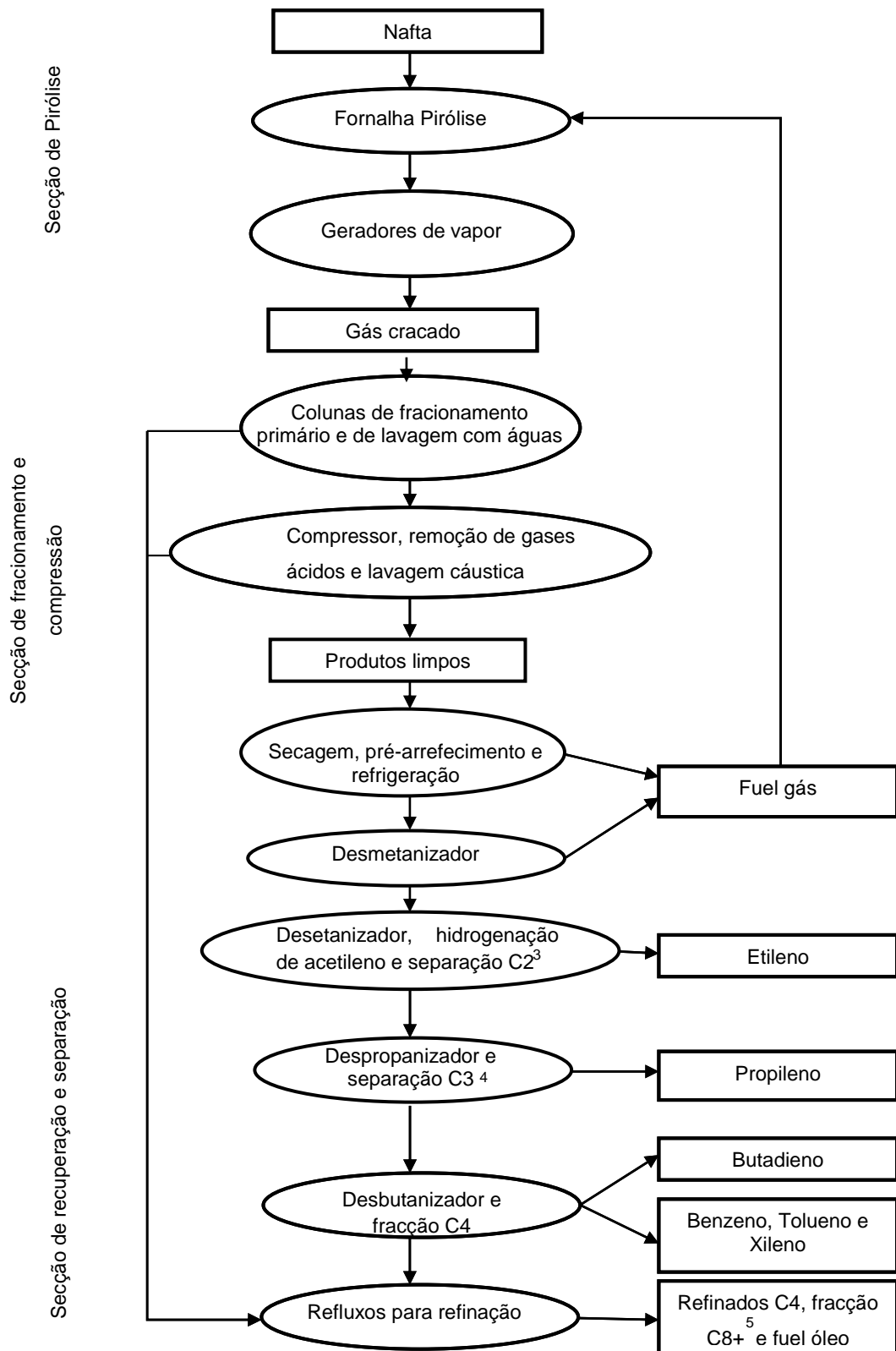


Figura 2.1 - Diagrama de fluxo simplificado de um steam cracker de nafta (adaptado de [2]).

³ Hidrocarbonetos constituídos por cadeias com dois átomos de carbono.

⁴ Hidrocarbonetos constituídos por cadeias com três átomos de carbono.

⁵ Hidrocarbonetos constituídos por cadeias com oito ou mais átomos de carbono.

2.2. Descrição de uma fornalha de *cracking* de nafta

A fornalha de *cracking* é basicamente uma estrutura de metal, coberta no seu interior por tijolo refractário, que evita as perdas de calor para o exterior e protege a própria estrutura (Figura 2.2).



Figura 2.2 - Fornalha de pirólise F1007 da REPSOL POLÍMEROS em Sines.

Uma fornalha possui uma zona de radiação ou câmara de combustão e uma zona de convecção (Figura 2.3). As serpentinas estão suspensas no interior da câmara de combustão, sendo o fluido aquecido por radiação dos queimadores colocados nas paredes da fornalha.

A zona da convecção está colocada acima da câmara de combustão e sob o ventilador/chaminé. Permite assim o pré-aquecimento dos fluidos de alimentação à fornalha, por troca de calor com os produtos resultantes da combustão. Existem ainda dois arrefecedores de gás bruto, sendo simultaneamente geradores de vapor de alta pressão (TLX) e um barrilete com água para alimentar os TLX e que enviam o vapor para o sobreaquecimento e para o colector de HPI.

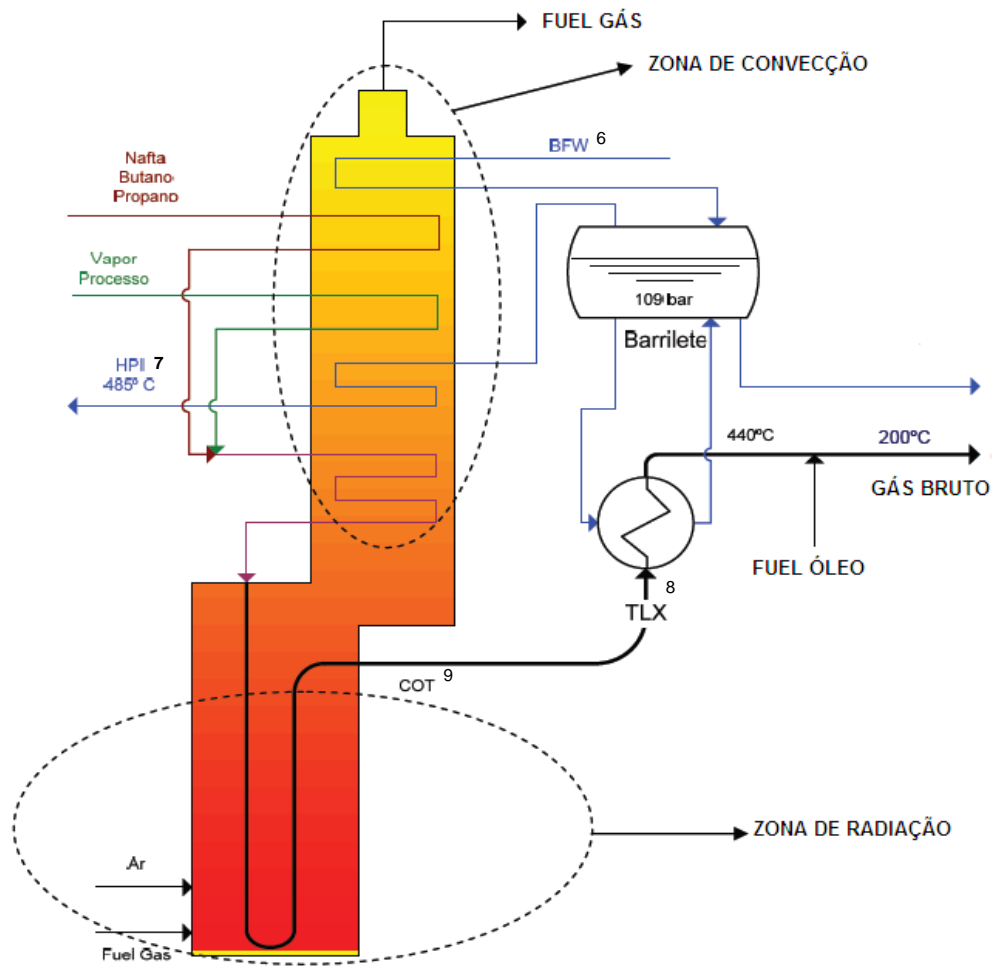


Figura 2.3 - Esquema de uma fornalha de pirólise da REPSOL POLÍMEROS (adaptado [8]).

As fornalhas são alimentadas a nafta (ou eventualmente outra matéria-prima como etano, propano, butano ou gásóleo). A nafta é pré-aquecida a 119°C por troca de calor com o óleo de arrefecimento ou água. A nafta é pré-vaporizada a uma temperatura de 160°C na zona da convecção. O vapor de processo, a cerca de 7 bar e 170°C, dá entrada nas fornalhas sendo sobre-aquecido em sobre-aquecedor próprio, situado na zona de convecção, antes de se misturar com a nafta. A mistura de hidrocarbonetos/vapor entra nas serpentinas da zona de convecção da fornalha, onde é sobre-aquecida a 620°C, sendo depois enviada para as serpentinas da zona de radiação, onde tem lugar a reacção de pirólise.

⁶ *Boil Feed Water* (Água Desmineralizada)

⁷ *High Pressure Steam* (Vapor de Alta Pressão)

⁸ *Transfer Line Exchanger* (Gerador de Vapor de Alta Pressão)

⁹ *Coil Outlet Temperature* (Temperatura de Saída da Serpentina)

Na secção de radiação de cada fornalha as serpentinas encontram-se suspensas verticalmente (Figura 2.4). Dependendo da sua disposição as serpentinas são reunidas num colector, cuja saída se encontra na parte superior da câmara de combustão [9]. Cada serpentina possui apoios no topo. Os apoios superiores, que se estendem através do tecto da câmara de combustão, encontram-se fixos fora da fornalha através dum sistema de molas de suspensão adequado.



Figura 2.4 - Zona da radiação de uma fornalha de pirólise.

A efectivação das reacções endotérmicas de pirólise requer um adequado fornecimento de calor a alta temperatura. Portanto, as serpentinas de reacção de cada fornalha são aquecidas externamente, ao longo do seu comprimento, por um certo número de chamas. Os queimadores destas chamas têm que estar situados de tal maneira que se obtenha, ao longo dos tubos onde se dão as reacções, o perfil de temperaturas necessário. Ou seja, o aumento de temperatura deve ser mais rápido perto da entrada da serpentina, e à medida que ocorrem as reacções endotérmicas, a taxa de aumento de temperatura decai ligeiramente (Figura 2.5).

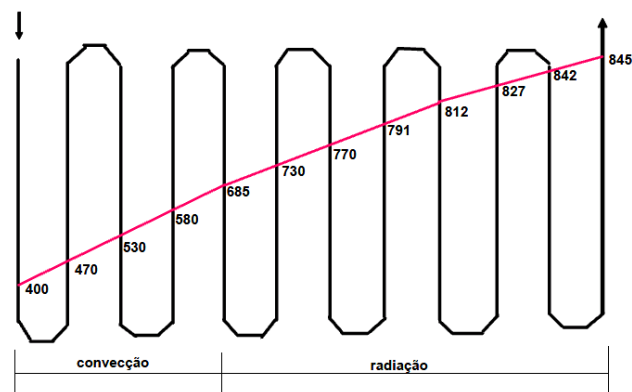


Figura 2.5 - Perfil teórico de temperatura ao longo da serpentina de *cracking*, [10].

Cada fornalha tem dois exaustores de tiragem induzida que garantem uma pressão negativa no interior da fornalha. A mistura de gás cracado e vapor de diluição é enviada para os TLX, onde sofre um primeiro arrefecimento por troca de calor com a água de alimentação do barrilete. Antes da entrada na coluna de fracionamento primário os produtos cracados são arrefecidos por injeção de óleo de arrefecimento a 120°C, directamente na corrente de gás cracado a jusante dos TLX.

2.2.1. Condições de pirólise

O processo de *cracking* envolve a quebra de ligação química carbono-carbono ou carbono-hidrogénio dos hidrocarbonetos. Esta quebra origina outras moléculas, algumas das quais insaturadas, como o etileno ou o propileno, que são as mais pretendidas. As reacções de pirólise ocorrem em fase gasosa e são reacções fortemente endotérmicas (absorvem calor), pelo que é necessário fornecer energia, através da queima de combustível (fuel gás).

Os conceitos de seletividade e severidade são essenciais para a compreensão do processo de *cracking*.

Selectividade: é a fracção da carga convertida em produtos. Os parâmetros operacionais que influenciam a taxa de conversão e a selectividade são a temperatura, o tempo de residência e a pressão parcial dos hidrocarbonetos. Para uma elevada selectividade do etileno é necessária uma elevada temperatura, baixos tempos de residência e baixa pressão parcial de hidrocarbonetos.

Severidade: Quando a matéria-prima é uma mistura complexa de hidrocarbonetos, utiliza-se a severidade da pirólise para descrever o grau de transformação da matéria-prima nos produtos obtidos através de *steam cracking*. A severidade pode ser descrita pela razão entre os rendimentos dos produtos Propileno/Metano (P/M) ou Propileno/Etileno (P/E). Ao aumentar a severidade, aumenta-se o *cracking* da matéria-prima, e até um certo ponto, aumenta-se a formação dos produtos pretendidos, isto é, olefinas leves. Acima deste ponto, aumentar a severidade, promove a decomposição das olefinas leves, formando gases e coque (*over-cracking*). A severidade é o resultado complexo da combinação das várias variáveis operatórias de *cracking*, é preferencialmente determinada através da análise dos efluentes do *cracking* (rendimentos). A composição da matéria-prima, o desenho e disposição das serpentinas/queimadores, a formação de coque, bem como o tempo de operação da fornalha, afectam igualmente a severidade de *cracking*. Os parâmetros que permitem ajustar a severidade de *cracking* de uma fornalha são:

Temperatura de *cracking* (COT): Temperaturas elevadas reduzem a relação P/E e diminuem o ciclo e a vida útil dos tubos/serpentinas. Com o aumento do peso específico da carga, as temperaturas de *cracking* deverão ser diminuídas; caso contrário haverá necessidade de menor intervalo de tempo entre descoqueificações.

Tempo de residência: é o tempo que o caudal de alimentação (matéria-prima e vapor de processo) demora a percorrer as serpentinas da zona de radiação (região onde ocorrem as reacções). O tempo de residência da carga não pode ser modificado. Em funcionamento, a formação de coque conduz a uma ligeira redução do tempo de residência. Tempos de residência curtos, maximizam a produção em etileno e reduzem as reacções secundárias, formando-se menos coque.

Pressão total e pressão parcial dos hidrocarbonetos: a baixa pressão de operação tem principalmente dois aspectos relevantes: (i) aumento de selectividade na formação de olefinas leves; (ii) redução das reacções secundárias, isto é, actua como inibidor das reacções dos hidrocarbonetos entre si, reduzindo a formação de hidrocarbonetos mais pesados e coque. Para operar à mínima pressão possível nas fornalhas de *steam cracking*, a pressão de saída da fornalha deve ser mantida a um valor que seja o mais próximo possível da pressão atmosférica e a pressão parcial dos hidrocarbonetos deve ser reduzida através da injeção de vapor (rácio de vapor/hidrocarbonetos). A diminuição da pressão parcial pelo aumento da razão de vapor/hidrocarbonetos, está limitada pela disponibilidade de vapor e capacidade da fornalha. Além disso, para pequenas descidas da pressão parcial, é necessário um considerável aumento da quantidade de vapor.

Apesar de todas as variáveis operatórias terem impacto na severidade de *cracking* o parâmetro mais relevante e flexível é a temperatura de *cracking*, sendo a severidade de *cracking* usualmente ajustada através desta variável. Em resumo, para uma máxima produção de etileno é necessário, [10]:

- Elevadas temperaturas de *cracking* (800-865°);
- Matérias-primas altamente saturadas;
- Reduzidos tempos de residência nas serpentinas da radiação (0,2 a 0,3 segundos);
- Baixa pressão parcial de hidrocarbonetos (ligeiramente superior à atmosférica);
- Diluição da alimentação de hidrocarbonetos com elevadas quantidades de vapor de água (razão vapor/alimentação de hidrocarbonetos entre 0,30 e 0,60);
- Rápido arrefecimento do gás cracado.

Estas condições maximizam a produção de olefinas e minimizam a produção de metano e de componentes aromáticos de elevada massa molecular, [6].

As condições de pirólise e a estratégia de produção são cada vez mais optimizadas por razões económicas, através da configuração e operação da fábrica. Mesmo pequenas alterações na composição do gás cracado, pode ter influências económicas desfavoráveis para todo o complexo fabril.

2.2.2. Coqueificação

Uma operação contínua da fornalha provoca a formação de coque em quantidades elevadas na superfície interior da serpentina, diminuindo a produtividade da fornalha.

Numa serpentina limpa e em início de operação (*start of run*, SOR), a temperatura de pele da serpentina (*tube metal temperature*, TMT) é baixa e vai subindo até à temperatura máxima permitida. A presença de coque dificulta a transferência de calor, sendo que para se manter a produtividade, é necessário despende continuamente mais energia, o que implica uma subida das temperaturas de pele do tubo, [7,11]. Além disso, a deposição de coque em excesso pode entupir a serpentina o que pode provocar numa falha catastrófica na fornalha, [1]. Assim, o período de operação das serpentinas de *cracking* é periodicamente interrompido para descoqueificação, [12].

A formação de coque depende das condições de operação, da composição de matéria-prima, procedimentos de passivação, da utilização de inibidores, da rugosidade interna e material da serpentina. A Figura 2.6 mostra um tubo coqueificado.

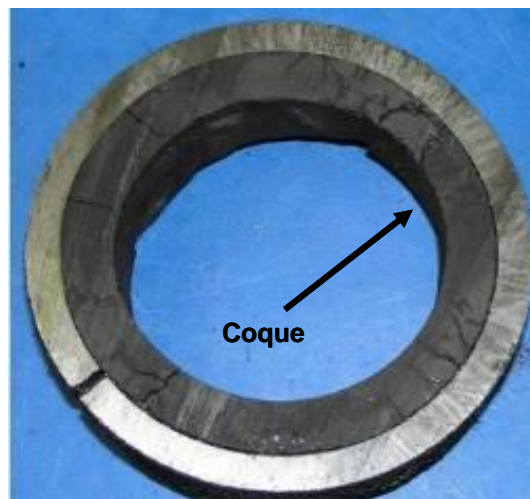


Figura 2.6 - Camada de coque no interior do tubo, [13].

A formação de coque condiciona o tempo de operação duma fornalha entre descoqueificações (*run length*). O *run length* de uma fornalha diminui com:

- *Cracking* de matérias-primas pesadas e com altos teores em aromáticos e olefinas;
- Aumento das temperaturas de *cracking*;
- Aumento da velocidade dos fluidos, através da serpentina;
- Aumento da pressão do sistema;
- Diminuição da razão vapor/hidrocarbonetos;

- Presença de impurezas (sódio, soda caustica, ferro/óxido de ferro, cloretos de ferro e vanádio), que aceleram a formação de coque por actuarem como catalisadores do processo de coqueificação.

Uma fornalha necessita de ser descoqueificada quando as temperaturas superficiais da serpentina atingem o valor de limite do material das serpentinas, ou quando a queda de pressão na serpentina atinge valores elevados. Dependendo do tipo de serpentinas, o *run length* mínimo esperado é de cerca de 40 dias, podendo chegar aos 60, [7,14].

O coque é formado por dois mecanismos de reacção distintos, catalítico e pirolítico (Figura 2.7). Os dois tipos de coque resultantes são formados em diferentes momentos de operação das serpentinas e exibem diferentes características. O coque catalítico tem origem na formação de filamentos de coque produzidos pela reacção das moléculas dos hidrocarbonetos gasosos em ambiente catalítico, ou seja, na presença de níquel e ferro da composição das serpentinas. Este tipo de coque é formado a baixas temperaturas e por essa razão aparece ao longo de toda a serpentina. À medida que os filamentos de coque catalítico aumentam, o carbono começa a bloquear a superfície do metal. Os filamentos param de crescer quando a superfície metálica fica coberta e deixa de estar acessível, [10].

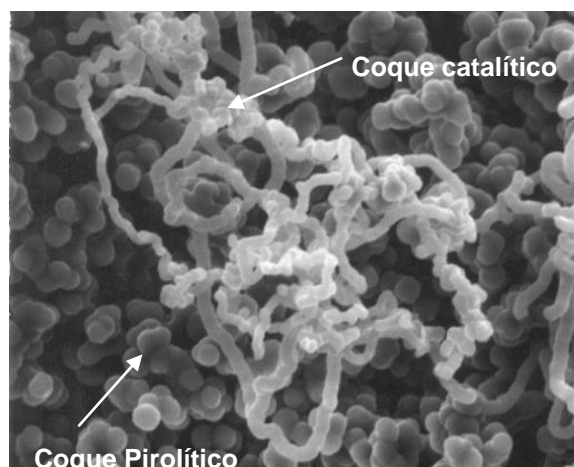


Figura 2.7 – Morfologia dos dois tipos de coque que se depositam no interior da serpentina, [15]

O coque pirolítico causa o aumento do volume dos filamentos, cobrindo o coque catalítico. A formação de coque pirolítico, sendo função do tempo de serviço da fornalha, temperatura e tipo de coque precedente, ocorre a partir da metade mais quente da serpentina e atinge o máximo à saída da mesma. Sendo o coque catalítico mais duro e poroso, o pirolítico mais macio e amorfo, o pirolítico torna-se mais fácil de retirar durante a operação de descoqueificação.

O processo de descoqueificação consiste em oxidar o interior das serpentinas com uma mistura de ar e vapor de água a cerca de 900°C. O vapor funciona como um agente de diluição e

dissipa o calor libertado pela combustão do coque. Durante o processo de descoqueificação podem aparecer pontos quentes que fragilizam as serpentinas, [14].

O processo de descoqueificação, por ser um processo que destrói a camada de óxido de crómio por erosão (ver Capítulo 4), deve ser evitado. As leituras das TMT são uma das indicações diárias necessárias para a condução da fornalha em termos de fiabilidade, *run length*, optimização, economia e racionalização de custos. Devido aos elevados custos que provoca a paragem de uma fornalha, é necessário encontrar um planeamento óptimo de descoqueificação do conjunto de todas as fornalhas de maneira a minimizar os prejuízos. Este planeamento é um problema de difícil solução devido à complexidade de reacções que ocorrem nas fornalhas de pirólise industriais, [1].

2.2.3. Tipos de geometrias de serpentinas

As serpentinas de *cracking* são projectadas de modo a otimizar os perfis de temperatura e pressão ao longo do percurso da radiação. O rendimento dos produtos de maior valor acrescentado é melhorado através de disposição especial das serpentinas de pirólise, que permite um rápido aumento da temperatura na zona de entrada e baixa queda de pressão na zona de saída, [6].

As fornalhas de pirólise mais recentes têm uma ou duas zonas de combustão com serpentinas da radiação localizadas centralmente entre duas paredes de tijolo refractário. Nas aplicações industriais a altura da zona de combustão pode ser superior a 15 m e com 2-3 m de largura. Os queimadores para fornecimento de calor podem estar montados na parede ou no chão, ou numa combinação das duas posições, consumindo combustível gasoso ou uma mistura de gasoso e líquido.

O comprimento da zona de combustão é determinado pela taxa total de conversão de etileno desejada em cada fornalha e pelo tempo de residência de pirólise. O número de serpentinas requeridas para uma dada capacidade é determinado pela área da superfície da serpentina da radiação, que é cerca de 10-15 m² por tonelada de alimentação líquida, [6].

A taxa de produção para cada serpentina é determinada pelo seu comprimento, diâmetro e taxa de carga, o que se traduz num determinado fluxo de calor nas serpentinas da radiação. A média do valor máximo de fluxo de calor de uma serpentina deve ser de 85 kW/m², [6].

A configuração da maioria das serpentinas tem duas características em comum: estão suspensas na vertical, usualmente através de molas ou em tirantes fixos por cima da câmara de combustão. O conjunto de tubos é suportado pelas extremidades superiores, sendo mantido o alinhamento das extremidades inferiores por meio de guias deslizantes.

As serpentinas podem variar desde uma única com tubo de pequeno diâmetro e baixa taxa de alimentação, a muitas serpentinas, longas com tubos de grande diâmetro, com elevadas taxas

de alimentação e poucas serpentinas por fornalha. As serpentinas longas consistem em tubos soldados, com curvas de 180°. Os tubos individuais podem ter o mesmo diâmetro ou diâmetros diferentes ao longo da serpentina. Dois ou mais tubos podem ser combinados em paralelo, [6]. Na Figura 2.8 apresentam-se várias configurações possíveis dos principais licenciadores mundiais de fornalhas.

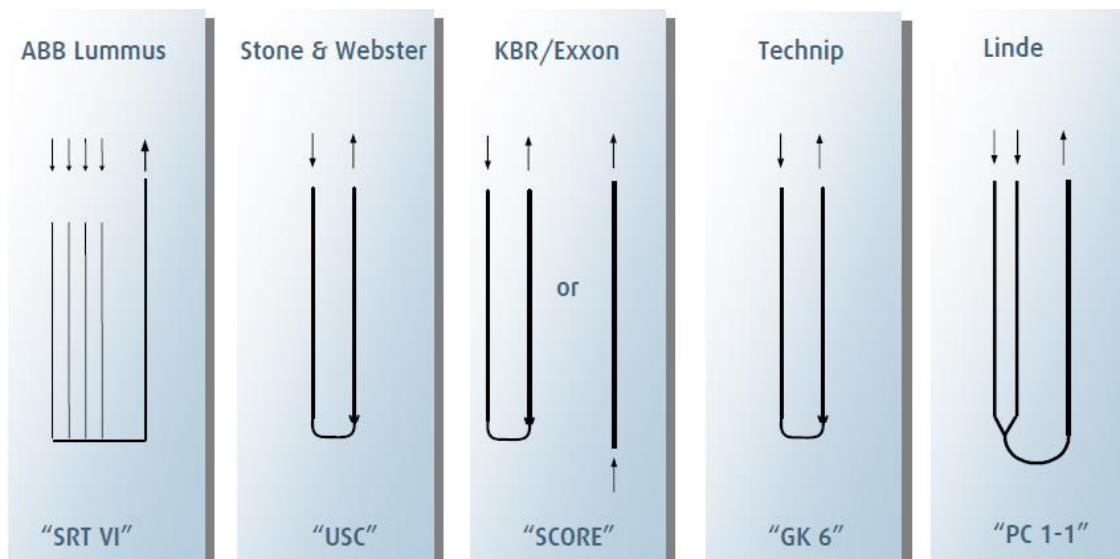


Figura 2.8 - Perfis de serpentinas dos principais licenciadores mundiais, [16].

Neste trabalho estudam-se duas configurações de serpentinas utilizadas na REPSOL POLÍMEROS, a serpentina de radiação da F1002 com tecnologia USC 12 M e a serpentina da F1005 com tecnologia *PyroCrack* 4-2 (Figura 2.9). A serpentina da F1005 caracteriza-se por quatro passos de dois tubos paralelos, seguidos por dois passos que convergem para um tubo de saída de maior diâmetro e será estudada no Capítulo 5. Este arranjo permite uma elevada transferência de calor logo à entrada da serpentina, onde há uma elevada relação entre volume de gás/superfície de contacto e uma baixa queda de pressão à saída da serpentina devido ao aumento de diâmetro. As serpentinas paralelas de pequenos diâmetros combinam-se com serpentinas de saída de diâmetro largo. Este tipo de configuração permite aplicar perfis de temperaturas vantajosos, com um aumento rápido das temperaturas na secção de entrada, e oferece rendimentos um pouco mais elevados do que uma serpentina com um diâmetro uniforme, com o mesmo tempo de residência, [6].

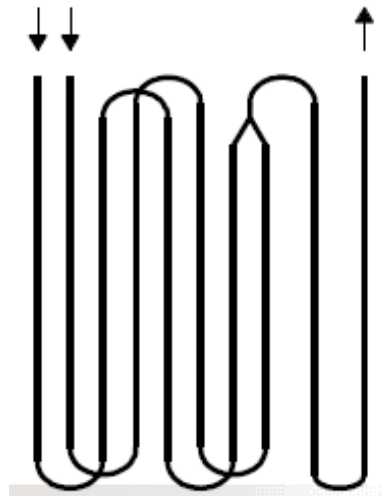


Figura 2.9 - Perfil da serpentina PyroCrack 4-2, [16].

De modo a reduzir o tempo de residência, o dimensionamento das serpentinas é realizado com diâmetros menores, materiais mais resistentes e queimadores mais eficientes. Dado que as fornalhas são os maiores consumidores de energia térmica, e tendo em consideração a evolução crescente dos preços dos combustíveis, as fornalhas para além de serem selectivas, devem ser concebidas com uma grande eficiência térmica. Uma fornalha selectiva resulta em elevados rendimentos de etileno, propileno e butadieno e baixos rendimentos em metano, etano, butenos, componentes de gasolina não aromáticos e fuel óleo. A pirólise com alta selectividade reduzirá o volume e os custos de operação da secção de fraccionamento da fábrica de etileno, bem como a formação de coque.

Na Tabela 2.1, apresentam-se os diferentes rendimentos obtidos através do *cracking* de nafta, em fornalhas de diferentes licenciadores, com as seguintes condições:

- Caudal de hidrocarbonetos= 21 ton/h;
- Severidade P/M = 0,85;
- Razão vapor/hidrocarbonetos = 0,50;
- Pressão de aspiração do compressor do gás bruto = 0,7 bar(g);

Tabela 2.1 - Rendimentos em peso (%) expectáveis para cada tipo de fornalha, [10].

Produto	Linde-Selas F1001/3	Stone & Webster F1002	Linde-Selas F1004/5/6/7
Hidrogénio	0,95	0,95	0,98
Metano	17,36	17,42	17,23
Etileno	28,73	28,62	29,74
Etano	4,17	3,99	3,76
Propileno	14,76	14,81	14,65
Propano	0,45	0,43	0,41
Butadieno	4,61	4,19	4,77
Benzeno	7,78	7,95	7,73
Crude C4	9,23	8,83	9,24
Gasolina	18,74	19,60	18,38
Fuel óleo	4,28	4,34	4,18

Como se pode constatar através da Tabela 2.2, para se obter a mesma severidade, a fornalha do licenciador Stone & Webster necessita de uma temperatura de *cracking* muito inferior à da tecnologia Linde-Selas, correspondendo a uma poupança energética na ordem dos 10%. Aliado a esta poupança energética, a fornalha Stone & Webster apresenta uma taxa de crescimento de coque inferior às outras, o que aumenta o ciclo de operação da fornalha, [10].

Tabela 2.2 - Outros parâmetros expectáveis para cada tipo de fornalha, [10].

Parâmetro	Linde-Selas F1001/3	Stone & Webster F1002	Linde-Selas F1004/5/6/7
COT (°C)	841	810	840
Taxa de crescimento de coque (mm/mês)	1,58	0,85	1,98

Apesar das vantagens que a fornalha Stone & Webster apresenta em termos de rendimentos, consumo energético, formação de coque e consequente aumento do *run length*, verifica-se que a REPSOL POLÍMEROS optou por adquirir para as suas instalações fornalhas Linde-Selas. Esta opção deveu-se aos problemas estruturais que a fornalha Stone & Webster veio a apresentar, nomeadamente na zona de suportagem, que originava tensões e deformações por fluência em serviço.

Capítulo 3

Ligas para alta temperatura

Neste capítulo efectua-se uma descrição da evolução histórica das ligas para alta temperatura e do seu processo de fabrico. Indica-se quais os critérios a ter em conta na selecção das ligas utilizadas nas serpentinas. Descreve-se o efeito dos principais elementos de liga nas ligas para alta temperatura. Efectua-se uma caracterização das ligas em estudo neste trabalho, H39WM e ET 45 Micro.

3.1. Evolução histórica

As primeiras fornalhas de pirólise foram construídas no início da década de 1950. Tinham uma capacidade de produção reduzida, com serpentinas horizontais de ligas forjadas. Durante os 30 anos seguintes as dimensões (diâmetros) dos tubos e temperaturas de serviço aumentaram constantemente, exigindo materiais mais avançados, [17].

Nos anos 60 as fornalhas adoptaram serpentinas verticais e substituíram-se as ligas forjadas pela liga fundida *HK-40* com 25Cr/20Ni (em peso), [17]. Esta liga era essencialmente a versão de fundição da liga forjada 310 (aço inoxidável). No entanto, a liga *HK-40* continha 0,4% de carbono enquanto a liga forjada continha apenas 0,08%. O aumento do teor de carbono e a precipitação de carbonetos primários resultaram num aumento significativo da resistência à corrosão da liga *HK-40*, comparativamente com as ligas forjadas. No final da década de 60 desenvolveram-se as ligas fundidas *HP* contendo 25Cr/ 35Ni/0,5C (restante em ferro), com o objectivo de aumentar a resistência à fluência, [18].

A contínua necessidade de aumentar a temperatura de operação e consequentemente de ligas mais resistentes, alimentou o desenvolvimento contínuo de ligas para alta temperatura, resultando na introdução da liga *HP Modified*, no início da década de 70. Esta liga tinha a mesma composição da liga *HP*, conjuntamente com a adição de 1% de nióbio, [18]. A adição de nióbio resulta na precipitação de carbonetos primários tipo $M_{23}C_6$, M_7C_3 e MC (onde M =Nb, Ti, Zr,Mo), após solidificação. Nos carbonetos $M_{23}C_6$, M_7C_3 , o nióbio é parcialmente substituído por crómio, formando carbonetos nióbio-crómio complexos mais estáveis a elevadas temperaturas quando comparados com os carbonetos de crómio. Na liga *HP Modified* o nióbio é o principal elemento formador de carbonetos do tipo MC, [18].

Nos anos 80, com o objectivo de projectar serpentinas para condições de operação mais severas e com durabilidade superior a 100000 horas, foi introduzida liga *HP Micro Alloyed*. Esta liga é baseada na composição química da *HP Modified*, com micro adições (<0,1% em peso) de outros elementos de liga. O titânio é o micro elemento de liga mais comum, conjuntamente com o tântalo ou zircónio. Os elementos terras raras, lantânio, cério ou ítrio também podem ser adicionados. A adição destes elementos de liga provoca uma fina dispersão de carbonetos tipo MC, que são estáveis a temperaturas superiores a 1100°C, [18].

Nos anos 90 as ligas 35/45 (35Cr/45Ni) tornaram-se muito populares. Estas ligas apresentam resistência à fluência muito similar à *HP Micro Alloyed*, mas vieram proporcionar uma melhor resistência à carburização, tornando-se mais adequadas para a utilização nos tubos das fornalhas de *cracking* de pirólise. Com base na experiência das ligas *HP (25Cr/35Ni)*, as ligas 35/45 evoluíram rapidamente para uma versão de adição com os mesmos micro elementos, [19]. A mais recente evolução foi a adição de alumínio à liga 35/45, [20]. Estas ligas materiais têm uma elevada resistência a elevadas temperaturas, à oxidação, à carburização e reduz a coqueificação quando comparadas com as ligas anteriormente desenvolvidas, [20].

3.2. Processo de fabrico

As ligas utilizadas nos tubos das serpentinas da radiação são fundidas e enformadas por centrifugação, a qual pode ser horizontal ou vertical, [21]. O metal líquido é vazado para um molde em rotação, onde a elevada força centrífuga assegura a solidificação da liga como a forma de tubo. Após cortados à medida, os tubos são maquinados internamente com o objectivo de remover impurezas resultantes do vazamento. O acabamento da superfície interna é importante na resistência à carburização, uma vez que condiciona a deposição de coque. Os restantes elementos que constituem a serpentina, tais como curvas e guias dos tubos são obtidos por fundição estática, [22].

3.3. Requisitos do material

As serpentinas da radiação usadas em fornalhas de pirólise estão expostas às condições de serviço mais severas existentes na indústria petroquímica. Aspectos metalúrgicos dos tubos limitam o desenho das fornalhas, sendo que o sucesso do desempenho das serpentinas depende de alguns critérios, [7]:

Resistência à coqueificação: Uma operação contínua da fornalha provoca a formação de coque em quantidades elevadas na superfície interior da serpentina, pelo que a fornalha tem que ser periodicamente retirada de serviço para descoqueificação. Adicionalmente durante a descoqueificação pode ocorrer sobreaquecimento localizado e degradação da camada de óxido protector, facilitando a difusão de carbono na parede interna do tubo e consequente carburização da liga, [6].

Resistência à oxidação: Elevadas taxas de oxidação raramente provocam falhas nas serpentinas, mas são um indicativo de tendência de coqueificação e carburização, [23]. Os gases dos queimadores enfraquecem a parede exterior dos tubos devido à oxidação provocada por estes. Este fenómeno é provocado pela remoção dos carbonetos que conferem resistência à liga, [24].

Resistência à carburização: Se a superfície da camada protectora de óxido for destruída, o carbono contido no caudal de alimentação irá difundir para o interior do tubo a partir da superfície interna durante a operação. Da difusão de carbono resulta a precipitação de carbonetos, reduzindo a ductilidade do material e tornando-o mais susceptível à falha. A taxa de carburização depende da composição química, mas duplica bruscamente por cada aumento de 55°C na temperatura de operação, [17]. As descoqueificações frequentes promovem a carburização e encurta o tempo de vida da serpentina, [7].

Resistência à fluência: A resistência à falha por fluência é o primeiro critério para a determinação da espessura das serpentinas, as quais são dimensionadas de modo a resistirem

100000 h, [7, 25]. Uma elevada resistência à fluência é desejável, no sentido de minimizar a espessura da parede e maximizar a transferência de fluxo de calor através da serpentina para os hidrocarbonetos em reacção. Uma elevada resistência à fluência é particularmente importante, porque uma das formas de melhorar o processo de selectividade e produtividade é o aumento de temperatura e redução do tempo de residência dentro da câmara de combustão da fornalha (estima-se que um aumento de 50°C na temperatura de operação melhora o rendimento de etileno em 30%), [7]. A resistência à fluência também depende da manutenção da camada protectora de óxido, melhorando a resistência à coqueificação, oxidação e carburização.

Soldabilidade e facilidade de substituição do equipamento: Devido às elevadas temperaturas de serviço e severa coqueificação/carburização que ocorre nas serpentinas, estas tem de ser periodicamente substituídas (tipicamente a cada 5 anos), pelo menos parcialmente. Neste sentido, as ligas devem ser facilmente soldáveis.

Custo: A necessidade de substituição periódica de serpentinas representa um custo significativo. Na produção de etileno, as fornalhas de pirólise representam 10-20% do custo total da fábrica e as serpentinas representam cerca de um terço dos custos das fornalhas, [7].

Todos estes critérios são importantes, no entanto, a resistência à coqueificação e à fluência são as que tem mais impacto no desempenho das serpentinas, [7].

3.4. Principais elementos de liga

Os materiais resistentes ao calor foram desenvolvidos com altos teores de cromo e níquel de modo a garantir que as ligas resultantes apresentem resistência à corrosão, resistência mecânica e a estabilidade da austenite à temperatura de trabalho, propriedades necessárias para o trabalho em altas temperaturas, [25]. Descreve-se a seguir o efeito dos elementos de liga mais comuns nas ligas para alta temperatura.

O cromo, através do mecanismo de oxidação forma uma camada protectora de óxido de cromo na superfície da liga, que tem como resultado aumentar a resistência à corrosão, [24]. A elevadas temperaturas o cromo fornece uma maior resistência à oxidação e a outras atmosferas corrosivas, contribui para uma elevada resistência à fluência e à rotura, [21].

O níquel assegura uma baixa taxa de carburização, pois dificulta a difusão do carbono para o interior da matriz. Reduz a diferença do coeficiente de expansão térmica entre o metal base e o filme de óxidos, reduzindo desse modo tensões residuais de origem térmica que possam danificar a camada de óxidos, [25]. Conjuntamente com o níquel, o nióbio assegura a estabilidade dos carbonetos que são formados durante o tempo de serviço e que contribuem para o aumento da resistência mecânica. Promove ainda uma elevada resistência à fadiga térmica, [21].

O carbono influencia as propriedades mecânicas das ligas, uma diminuição do teor de carbono provoca uma diminuição da dureza e da resistência do material, contrariamente com o aumento do teor de carbono verifica-se um aumento da dureza e da diminuição da ductilidade. O carbono pode ser prejudicial para a resistência à corrosão quando se combina com crómio para formar carbonetos de crómio nos limites de grão, [21].

O silício, devido à sua elevada afinidade com o oxigénio, em condições favoráveis proporciona a criação de um filme protector (óxido de silício) na superfície interna do tubo resultando num aumento da resistência à oxidação e à carburização, [24]. Contudo tende a diminuir a resistência à fluência e ao alongamento, [25].

O nióbio promove a fragmentação da rede de carbonetos primários, sendo a fragmentação responsável pela diminuição da propagação de fissuras no material. Aumenta a resistência à carburização, [24]. A adição de nióbio conjuntamente com outros elementos (Ti, Mo e W) aumenta a resistência à fluência, a resistência mecânica e a resistência à carburização, [24].

Elementos terras raras, como o lantânio, cério e ou ítrio provocam uma fina dispersão de carbonetos tipo MC, que são estáveis a temperaturas superiores a 1100°C, [18].

O titânio, tungsténio e o zircónio aumentam a resistência à fluência através da actuação na distribuição e natureza de carbonetos secundários e diminuindo a sua susceptibilidade para o coalescimento, [25].

O manganês é forte formador de sulfuretos diminuindo a fragilização causada por esse elemento quando combinado com ferro. É um estabilizador da austenite, [21].

3.5. Caracterização da liga H39WM

As ligas em estudo neste trabalho são a H39WM (25/35 Cr/Ni+Nb Microalloy) e a liga à base de níquel Centralloy ET 45 Micro (GX45NiCrSiNb45-35).

A liga H39WM (25/35 Cr/Ni+Nb Microalloy) pode ser utilizada durante largos períodos de tempo acima dos 1075°C e por períodos curtos, acima dos 1100°C. Esta liga é geralmente conhecida como “*HP Microalloy*” e foi desenvolvida a partir da “*HP Nb Modified*”, [22].

A liga “*HP Microalloy*” contém pequenas adições de elementos fortemente formadores de carbonetos, particularmente titânio, zircónio e também elementos terras raras (lantânio, cério e ítrio). O efeito de aumento de resistência mecânica introduzido por estes elementos na liga “*HP Microalloy*” é alcançado por sinergia, [26].

Na Tabela 3.1 é apresentada a composição típica da liga H39WM.

Tabela 3.1 - Composição química da liga H39WM, [22].

Elemento (% Peso)*													
	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	S	Cu	Al	P	Nb	Adições (Ti & Zr)	Fe
Mínimo	0,35	1,5	0,5	33,0	2,0						0,8	0,03	Restante
Máximo	0,45	2,2	1,5	35,0	27,0	0,5	0,03	0,2	0,1	0,03	1,0	0,3	

(*) A composição química pode ser ligeiramente modificada de acordo com a aplicação.

A microestrutura típica desta liga consiste em dendrites austeníticas rodeadas por carbonetos eutéticos na região interdendrítica. Além da rede de carbonetos primários formados nos limites de grão durante a solidificação, com o aumento a temperatura de serviço precipitam carbonetos secundários finos na austenite, [26].

Com o envelhecimento da liga H39WM, os carbonetos primários presentes (M_7C_3 , $M_{23}C_6$ e NbC) são parcialmente transformados por enriquecimento em cromo, ocorrendo então a precipitação de carbonetos secundários identificados como sendo do tipo $M_{23}C_6$, NbC e Fase-G (siliceto de Ni-Nb), [24]. A formação da Fase-G é devido à instabilidade dos carbonetos NbC a elevadas temperaturas, [11, 24].

As principais propriedades mecânicas e características físicas da liga H39WM são apresentadas nas Tabelas 3.2 e 3.3, respectivamente.

Tabela 3.2- Propriedades mecânicas da liga H39WM, [22].

Temperatura (°C)	Tensão de rotura (MPa)	Tensão de cedência (MPa)	Alongamento (%)
20	450	250	
800	256	136	31
900	172	94	38
1000	117	66	43
1100	82	50	45

Tabela 3.3- Propriedades físicas da liga H39WM, [22].

Coeficiente de expansão térmica (mm/mm °C)	20-100°C	15,5x10 ⁻⁶
	20-800°C	18,9x10 ⁻⁶
	20-1000°C	19,4x10 ⁻⁶
	20-1100°C	19,7x10 ⁻⁶
Condutividade térmica (W/m °K)	100°C	13,0
	800°C	24,3
	1000°C	27,7
	1100°C	29,7
Densidade (Kg/m³)	7,97x10 ³	
Módulo de elasticidade (GPa)	20°C	158,5
	800°C	108,2
	1000°C	95,1

A Figura 3.1 representa a variação do parâmetro de Larsen-Miller com a tensão para a liga H39WM no estado de recepção.

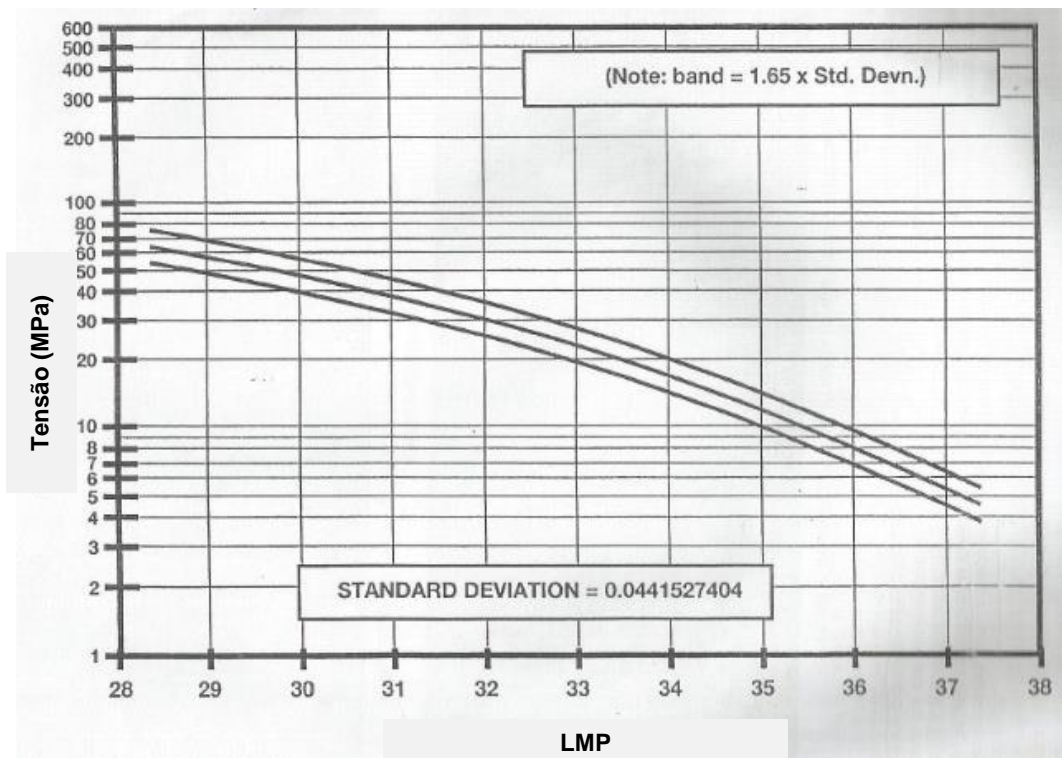


Figura 3.1 - Curva característica do parâmetro Larsen-Miller da liga H39WM, [22].

3.6. Caracterização da liga Centralloy ET 45 Micro

A liga à base de níquel GX45NiCrSiNb45-35, de referência comercial Centralloy ET 45 Micro, é utilizada em zonas da serpentina onde é requerida elevada resistência à carburização e oxidação combinadas com uma elevada resistência à rotura e fluência. A temperatura máxima de serviço da liga é de 1150°C.

A elevada percentagem de crómio, adições de elementos terras raras e formação de carbonetos primários fornecem o melhor compromisso entre elevada resistência à corrosão a alta temperatura e elevada resistência à rotura. Na Tabela 3.4 é apresentada a composição típica da liga ET 45 Micro.

Tabela 3.4 - Composição química da liga ET 45 Micro (conforme indicação do fabricante, [27]).

Elemento (% Peso) *									
C	Si	Mn	Cr	Fe	Nb	Ti	Z	Terras raras	Ni
0,45	1,6	1	35	16	1	Adições	Adições	Adições	Restante

(*) A composição química pode ser ligeiramente modificada de acordo com a aplicação.

A microestrutura desta liga consiste numa matriz austenítica com uma mistura de carbonetos eutéticos, [18]. A presença de carbono conduz à formação de uma série de carbonetos: (i) Carbonetos primários, nitretos ou carbonitretos, geralmente intergranularmente que precipitam na forma de M (C,N) (onde M é nióbio, titânio ou zircónio). A presença destes elementos de liga resulta em propriedades a elevada temperatura. (ii) Carbonetos intergranulares ricos em crómio do tipo $M_{23}C_6$ e M_7C_3 . Estes carbonetos têm uma elevada influência nas propriedades mecânicas da liga, devido à decomposição e reacções de reprecipitação em serviço, produzindo carbonetos secundários com uma dispersão mais uniforme. Através deste mecanismo é impedido o movimento de deslocações, o que resulta num significativo aumento da resistência mecânica a elevadas temperaturas, [27].

As principais propriedades mecânicas e características físicas da liga da liga ET 45 Micro apresentam-se na Tabela 3.5 e 3.6, respectivamente.

Tabela 3.5 - Propriedades mecânicas da liga ET 45 Micro, [27].

Temperatura (°C)	Tensão de Rotura (MPa)	Tensão de cedência (MPa)	Alongamento (%)
800	264	141	27
900	156	102	39
1000	83	66	46

Tabela 3.6 - Propriedades físicas da liga ET 45 Micro, [27].

Coefficiente de expansão térmica (mm/mm °C)	20-100°C	15,1x10 ⁻⁶
	20-800°C	17,2x10 ⁻⁶
	20-1000°C	17,8x10 ⁻⁶
	20-1100°C	18,1x10 ⁻⁶
Condutividade térmica (W/m °K)	20°C	14,0
Densidade (Kg/m³)	8,1x10 ³	
Módulo de elasticidade (GPa)	20°C	157,8
	800°C	112,3
	1000°C	97,9

A Figura 3.2 representa a variação do parâmetro de Larsen-Miller com a tensão para a liga ET 45 Micro no estado de recepção.

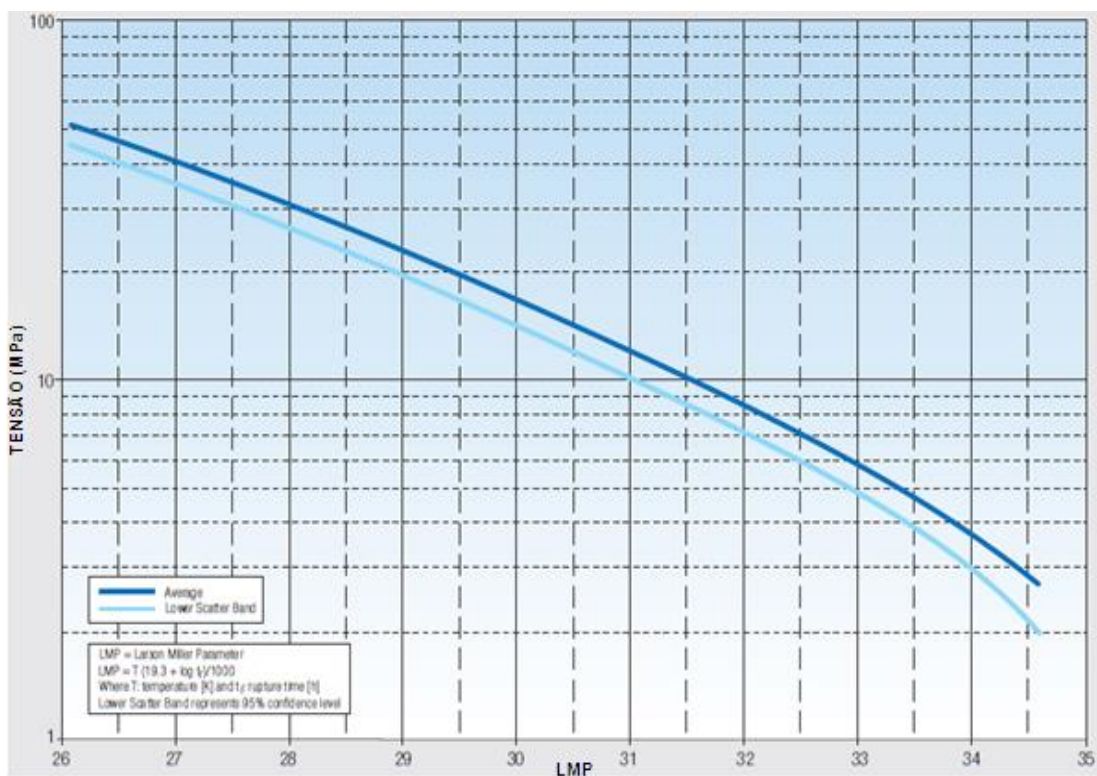


Figura 3.2 - Curva característica do parâmetro Larsen-Miller da liga ET 45 Micro, [27].

Capítulo 4

Falha em serpentina da radiação

Neste capítulo efectua-se uma descrição dos levantamentos dos principais mecanismos de falha em serpentinas de radiação de fornalhas de pirólise. Efectua-se uma descrição do processo de carburização, descrevendo-se a evolução microestrutural durante este fenómeno. Efectuou-se uma explicação dos processos de inspecção nas serpentinas, os quais podem ajudar a evitar falha catastrófica.

4.1. Mecanismos de falha

As serpentinas da radiação das fornalhas de pirólise são sujeitas a condições de operação bastante severas, como sejam elevadas temperaturas, paragens e arranques bruscos, ciclos de descoqueificação, exposição a gases da combustão oxidantes e nitrificantes na superfície exterior, e submissão a atmosferas carbonizantes na superfície interior. Se as condições de operação não forem as mais apropriadas, sujeitas a inspecções periódicas, podem desenvolver-se falhas nas serpentinas.

Neste capítulo descrevem-se os principais mecanismos de falha que ocorrem nas serpentinas. Os dois principais mecanismos de falha em tubos da radiação: (i) fractura dúctil, causada por carburização e fluência, (ii) fractura frágil, causada por choque térmico, [3].

Estes modos de falha são os mais frequentes em serpentinas de radiação. Existem ainda outros modos de falha como o alongamento, sobreaquecimento, nitrificação e evaporação do crómio, [3].

4.1.1. Carburização e fluência

A carburização das serpentinas resulta do enriquecimento da superfície interna do metal em carbono, na presença de atmosfera rica em carbono. A difusão para o interior da liga resulta eventualmente na formação de carbonetos com elementos de liga presentes. Ocorre principalmente em processos industriais onde as ligas Cr-Ni-Fe são sujeitas a elevadas temperaturas (>800°C) em atmosferas ricas em carbono, progredindo exponencialmente em relação à temperatura, [3, 28, 29].

A formação interna de carbonetos em ligas de Fe-Ni-Cr é um processo complicado que abrange as seguintes etapas, [24]:

- Difusão de carbono para o interior de uma matriz modificada;
- Precipitação de $M_{23}C_6$;
- Transformação de $M_{23}C_6$ em M_7C_3 ;
- Modificação na composição destes carbonetos;
- Difusão de crómio para o exterior.

Na Figura 4.1 mostra-se o modelo desenvolvido por Grabbke e Ramanarayanan, que representa a evolução microestrutural de ligas de Fe-Ni-Cr de elevado teor em crómio, durante o processo de oxidação-carburização. Esta evolução é realizada em quatro etapas: oxidação inicial, oxidação, carburização directa e oxidação interna, [24, 30, 36].

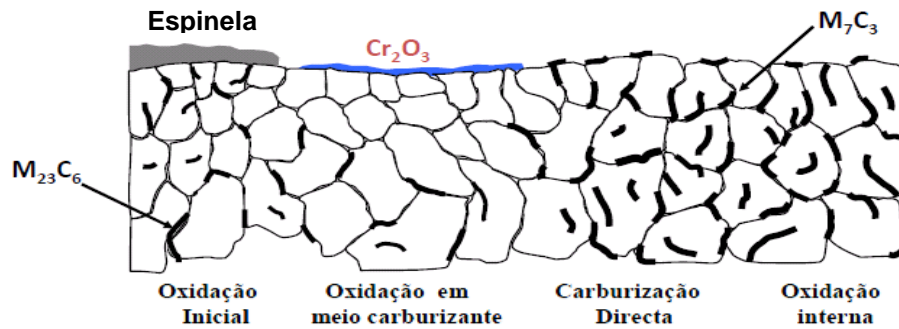


Figura 4.1 - Representação esquemática da evolução da microestrutura da liga a alta temperatura num ambiente carburizante-oxidante (adaptado de [30]).

Durante a etapa inicial de aquecimento da serpentina (500-950°C), a liga na superfície interior é exposta a condições puramente oxidantes, sendo a pressão parcial de oxigénio suficientemente elevada para formar óxidos de ferro, níquel, e crómio, [24, 30]. Assim, formam-se filmes de óxidos na superfície: um filme exterior constituído por uma espinela de ferro e níquel e um filme interior de Cr_2O_3 . Quando estes filmes se tornam contínuos impedem a progressão da difusão do carbono contido na atmosfera para o interior da serpentina. A fase de carbonetos $M_{23}C_6$ está presente na microestrutura inicial da liga, contribuindo para a resistência da matriz austenítica da liga, [30, 36].

A segunda etapa (oxidação) tem início com a introdução do ambiente carburizante (hidrocarbonetos e vapor), provocando a rápida deposição de coque na superfície interior e tornando a actividade do carbono unitária ($a_c=1$).

Nesta fase de reacções de pirólise de etileno, o potencial químico do oxigénio é suficientemente elevado para promover a formação de um filme superficial de óxido de crómio. No intervalo de temperaturas 850-1000°C o filme de óxido de crómio cresce de modo descontínuo, devido às oscilações térmicas e fenómenos de erosão durante o processo. No entanto, nesta fase o carbono não tem capacidade para penetrar através desta camada de óxido. No processo periódico de crescimento e lascamento da camada de óxido de crómio existe uma gradual depleção do crómio na região subsuperficial da liga. Este decréscimo em crómio destabiliza a presença inicial dos carbonetos $M_{23}C_6$ na subsuperfície da liga. Assim, uma zona empobrecida ou isenta de carbonetos (descarburização) avança em direcção ao interior da liga, representando o progresso da segunda etapa. Quando os carbonetos $M_{23}C_6$ se dissolvem, o crómio libertado move-se em direcção à superfície exterior para participar no crescimento do filme de óxido de crómio. O carbono resultante da dissolução difunde-se no interior da liga, contribuindo para o crescimento dos carbonetos existentes ou precipitação de novos carbonetos.

Na terceira etapa (carburização directa) continua o processo de crescimento de óxido de crómio, o lascamento e recessão da zona isenta de carbonetos, até a concentração de crómio na superfície da liga não ser suficiente para a formação de um filme contínuo na superfície. Quando o teor de crómio diminui até um nível abaixo do crítico, o carbono pode difundir-se sem interferência da camada de óxido de crómio. A zona até aí isenta de carbonetos é rapidamente preenchida com carbonetos do tipo M_7C_3 . A duração desta etapa é bastante curta e raramente é observada isoladamente na prática.

Na etapa de carburização directa, tanto o carbono como o oxigénio podem difundir-se para o interior da liga, provocando ataque interno. Cineticamente, em primeiro ocorre carburização devido ao carbono ter maior difusidade na liga.

A seguir à frente de carburização, o avanço da frente de oxigénio resulta numa etapa de oxidação interna. Carbonetos ricos em crómio são convertidos em óxidos ricos em crómio devido ao referido ingresso de oxigénio. Esta etapa resulta em severa degradação microestrutural, [30].

O carbono progride a partir da superfície interior do tubo, resultando em tensões de compressão na parede interior (zona do tubo carburizado) e tensões de tracção na parede exterior (zona do tubo não carburizada). As fendas intergranulares iniciam-se assim a partir do meio da parede do tubo, [3].

O material carburizado no interior dos tubos das serpentinas tem um elevado coeficiente de expansão térmica, provocando expansão volúmica do metal resultando em tensões internas. Estas tensões internas tornam o tubo mais susceptível de falha por fluência, [4, 9, 28, 29].

A resistência à carburização dos materiais é fornecida pelo teor de níquel e pela presença de silício, o qual forma uma subcamada de óxido silício. Portanto, as ligas recentes têm um elevado teor de níquel (acima dos 40%), no mínimo 25-30% de crómio e 1,5-2,5% de silício, [3]. A Figura 4.2 mostra um exemplo da superfície interior de um tubo onde ocorreu carburização devido a falha da camada de óxido protectora.

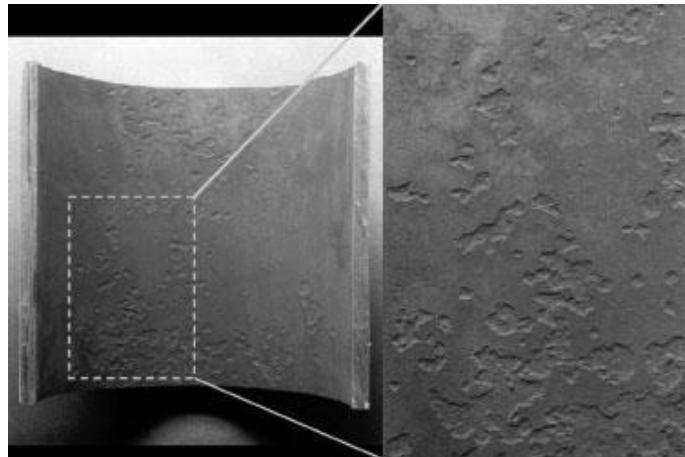


Figura 4.2 - Superfície interior de um tubo onde ocorreu carburização devido a falha da camada protectora de óxido de crómio, [3].

O tipo de alimentação às fornalhas é também um factor importante, visto que produtos mais leves (propano, butano e etano) são mais agressivos que as alimentações mais pesadas (nafta) devido ao elevado potencial em carbono, [23].

A fluência torna-se um mecanismo de falha muito complexo quando a ductilidade na fluência é esgotada pelos ciclos de operação (paragens para descoqueificação, paragens de emergência e alterações bruscas da temperatura). Durante a operação normal de uma fornalha deposita-se uma camada de coque na superfície interior do tubo, no final de serviço da fornalha (*End of Run*, EOR) essa camada pode atingir 20 mm de espessura. Durante a descoqueificação o coque é gaseificado com o objectivo de limpar os tubos. Contudo, durante a mudança entre a operação normal e o processo de descoqueificação, a temperatura da serpentina diminui bruscamente. Devido ao coeficiente de expansão térmica do tubo ser bastante mais elevado que a do coque, o tubo metálico retrai e comprime o tubo de coque. Devido à elevada resistência à compressão do coque, o tubo metálico não fractura o coque, provocando elevadas tensões no tubo, o qual relaxa durante o procedimento de descoqueificação. Durante os procedimentos de descoqueificação seguintes a tensão relaxa devido à fluência, assim o mecanismo de falha é fluência devido a relaxação cíclica, [3].

4.1.2. Choques térmicos

Como descrito previamente a retracção do tubo metálico durante o procedimento de descoqueificação comprime o tubo de coque. A diminuição de temperatura durante este procedimento é de cerca de 100-200°C. No entanto, durante uma paragem de emergência a temperatura pode diminuir 500-1000°C, provocando uma deformação de 0,75-1,5%, [3]. Devido ao envelhecimento e carburização dos tubos das serpentinas, os seus materiais apresentam

comportamento frágil à fractura a temperaturas de cerca de 600°C. As fracturas frágeis resultantes podem atingir vários metros (Figura 4.3). O risco de fractura frágil depende (i) da severidade da queda de temperatura; (ii) da espessura da camada de coque no interior do tubo e (iii) do grau de fragilidade do material, o qual é determinado pelo envelhecimento e carburização.



Figura 4.3 - Fractura frágil do tubo devido a tensões provocadas pelo coque.

A experiência e dados acumulados pela REPSOL POLÍMEROS – Sines mostram que a fractura frágil ocorre mais frequentemente quando os tubos já têm alguns anos de serviço e quando a fornalha já ultrapassou metade do seu *run length*, [3].

4.1.3. Outros mecanismos de falha em serpentinas

A falha por fractura dúctil pode ser reconhecida por uma saliência no tubo com uma pequena fenda longitudinal no topo da mesma (Figura 4.4).



Figura 4.4 - Falha dúctil típica em tubo da radiação de uma fornalha de pirólise, [3].

A fractura frágil pode ser reconhecida através de uma longa fenda longitudinal, a qual termina numa fenda em bifurcação (Figura 4.5).



Figura 4.5 - Longa fenda longitudinal típica de falha frágil em fornalha de pirólise, [3].

Por vezes as fissuras resultam em rotura circunferencial, desprendendo-se completamente do tubo (Figura 4.6). As fendas podem atingir vários metros, e muitas vezes, verifica-se que os tubos contêm uma espessa camada de coque no seu interior, [3].



Figura 4.6 - Rotura circunferencial típica de falha frágil, [13].

A deformação por alongamento (Figura 4.7) deve-se ao peso do tubo associado ao peso da camada de coque presente no seu interior, e é influenciada pela temperatura, pelo carregamento da secção transversal do tubo e pelo material usado. Geralmente as ligas não carburizadas tipo HP Micro alongam menos que o tipo 45Ni/35Cr, [3]. Contudo, a carburização conduz a uma elevada precipitação de carbonetos internos e portanto a tensões internas, que causam alongamento. Várias amostras de tubo fundido por centrifugação que sofreram deformação por alongamento devido a carburização tem sido examinados e objecto de diversos estudos por outros autores. Investigações e cálculos mostraram, que a carburização é o que mais contribui para o crescimento do alongamento longitudinal e consequente encurtamento do tempo de vida, [3].



Figura 4.7 – Serpentinas deformadas por alongamento, [13].

Uma consequência do alongamento é a necessidade de parar a fornalha e encurtar as serpentinas. Podem ocorrer falhas se os tubos não forem encurtados antes de atingirem o chão. No entanto existem diferenças de altura nas zonas de combustão das fornalhas. Geralmente as fornalhas modernas são mais altas sofrendo maior deformação por alongamento que as mais antigas e pequenas, [3].

Outro mecanismo de falha é o sobreaquecimento, que resulta em fusão localizada ou total dos tubos. O sobreaquecimento pode acontecer devido a um repentino corte de caudal à serpentina, a bloqueio devido a fragmento de coque ou problemas de queima, tal como impacto directo da chama. A Figura 4.8 mostra a consequência de sobreaquecimento de tubos.



Figura 4.8 - Falha por sobreaquecimento dos tubos da radiação, [3].

Acima dos 1100°C ocorre a nitrificação na superfície exterior do tubo, ou seja na zona onde existe contacto com gases da combustão. O azoto difunde através do óxido e reage com o crómio com precipitação de nitretos. Na maioria dos casos a precipitação tem início com a conversão de carbonetos em carbonitretos $M_2(C,N)$, $M_6(C,N)$ e $M(C,N)$ os quais crescem por captação de crómio e azoto, [3].

Também a falta de oxigénio nos gases de combustão tem um impacto significativo no processo de nitrificação. Em condições de redução (especialmente causada através do impacto directo da chama nos tubos, por ajuste deficiente dos queimadores) pode resultar numa significativa perda de espessura de parede por alternância de oxidação e nitrificação. Devido à nitrificação a superfície rugosa do tubo desaparece, tornando-se lisa e com uma aparência vidrada (Figura 4.9).

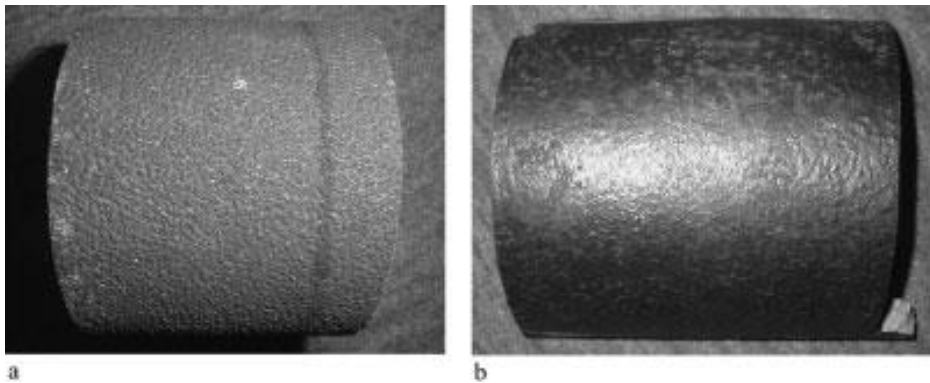


Figura 4.9 - a. Superfície exterior de tubo sem uso; b. Superfície exterior de tubo lisa e vidrada devido a nitrificação, [3].

As alterações nas propriedades das materiais causadas por nitrificação e carburização são muito semelhantes. Em ambos os casos são formadas precipitações internas e a matriz está praticamente isenta de crómio, [3].

A evaporação do óxido de crómio pode torna-se um problema para a formação óxido de crómio a elevadas temperaturas ($> 1050^{\circ}\text{C}$) e a pressões elevadas de oxigénio, presente nos gases de combustão na fornalha de pirolise, [3]. Na Figura 4.10 é possível ver um tubo onde a camada de óxido de crómio foi arrancada.

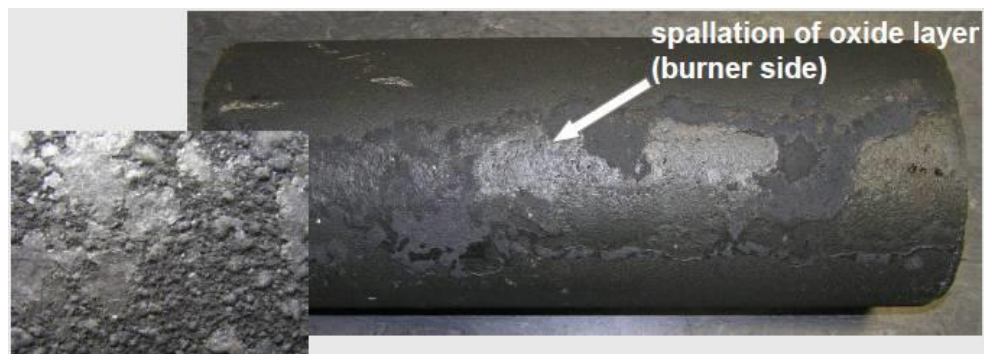


Figura 4.10 - Tubo isento da camada externa de óxido, [13].

4.1.4. Curvas e outlet parts

Pode encontrar-se erosão em curvas com 90° ou 180° ou em peças "Y". Um exemplo é dado na Figura 4.11. A teoria habitualmente aceite para a erosão de serpentinas é que esta é provocada por partículas de coque duras produzidas e arrastadas durante a descoqueificação. Alguns investigadores acreditam que esta erosão é causada por partículas de coque, durante a operação normal, [3].

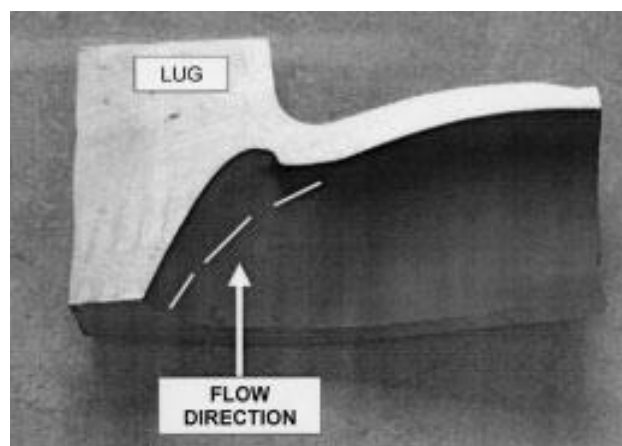


Figura 4.11 - Exemplo de erosão numa curva, [3].

O fenómeno de carburização também ocorre em acessórios, como sejam curvas em “U”, peças “Y” e colectores de saída. Geralmente a carburização em acessórios não limita o tempo de vida das serpentinas, devido aos tubos da radiação falharem antes. Isto deve-se à elevada espessura das paredes dos acessórios, [3].

Mesmo com paredes espessas, as curvas e os colectores de saída (peças “Y”, *flanges*) podem sofrer de carburização e fadiga térmica. A zona carburizada é frágil e apresenta fissuras de pequena extensão. As tensões térmicas durante os arranques e paragens da fornalha e os ciclos de descoqueificação causam fadiga térmica na parede interior dos acessórios e das curvas. As fendas têm como característica distinta estarem orientadas em diferentes direções e com significativa largura (Figura 4.12). Este tipo de fenda não é considerado limitativo no tempo de vida do componente.



Figura 4.12 - Fadiga térmica e carburização de uma curva de uma serpentina, [3].

4.2. Processos de inspecção

O problema subjacente ao principal mecanismo de falha dos tubos da radiação é a deposição de coque na superfície interior do tubo, [3]. A deposição de coque provoca elevadas temperaturas na parede do tubo. Tubos com mais de 6 anos, sujeitos a elevada severidade em fornalhas de pirólise, as temperaturas EOR podem ultrapassar os 1100°C nos materiais HP (tais como os G4852 e derivados) e 1125°C para os materiais 45Ni/35Cr (tais como os ET 45 micro). A estas temperaturas os materiais carburizam e aumentam a fluência.

Contudo, outros problemas estão relacionados com a operação da fornalha, nomeadamente sobreaquecimento, impacto de chama directa, nitrificação, libertação de óxido, redução dos gases da combustão, erosão e especialmente fractura frágil. Todos estes

problemas podem ser prevenidos através de operação apropriada da fornalha além de adequada selecção de materiais, [3].

Adicionalmente, inspecções regulares podem indicar atempadamente a existência e desenvolvimento de possíveis falhas, e deveriam assim ser realizadas regularmente (por exemplo nas paragens para descoqueificação). Neste âmbito pode ser útil medir a carburização e controlar o alongamento da serpentina. Realizar medições do diâmetro também serve de indicação para o aparecimento de dilatações e ovalizações

Testes acelerados de fluência de material já utilizado não são os mais adequados para determinar o restante tempo de vida das serpentinas de pirólise, visto que os mecanismos de falha mais relevantes (carburização combinada com uma relaxação cíclica) não podem ser levados em conta apenas num simples teste de fluência, [3].

Por enquanto, as inspecções visuais e verificação dimensional (medição de diâmetros) são as melhores ferramentas de inspecção.

Capítulo 5

Análise de uma fornalha de pirólise

Neste capítulo efectua-se um cálculo de fluência através do parâmetro Larsen-Miller, com o objectivo de determinar o tempo de rotura que as duas ligas em estudo suportam para determinada temperatura e pressão. Apresentou-se um estudo pelo método dos elementos finitos relacionado com o comportamento da serpentina de radiação de uma fornalha de pirólise quando solicitada por vários tipos de carregamento: peso próprio, pressão interna, aumento de temperatura e peso do coque.

5.1. Modelo de previsão de vida - Fluência e relaxação de tensões

A fluência e relaxação de tensões é um comportamento mecânico em componentes solicitados simultaneamente a esforços mecânicos e elevadas temperaturas.

Como já referido, a fluência é um dos mecanismos de falha mais importantes nas serpentinas das fornalhas de pirólise.

A fluência pode ser definida como a deformação plástica de um material ao longo do tempo quando submetido a uma carga ou tensão constante. A fluência de metais e ligas é muito importante em projectos que envolvam temperaturas elevadas, [31]. Este fenómeno torna-se mais significativo quando a temperatura de serviço é superior a 40% da temperatura de fusão do material, [24].

O que distingue a fluência de outros fenómenos anelásticos é a de ocorrer a tensão constante, sem imposição ao material de carga ou extensão continuamente crescente. Em determinadas situações a fluência pode conduzir a um fenómeno conhecido como relaxação de tensões, que pode ser definida como a redução de tensão a extensão constante. Na curva tensão-extensão de um material em tracção uniaxial da Figura 5.1, se a deformação for mantida constante no ponto A, e se baixar a tensão aplicada do valor em A para o valor em C, verifica-se o fenómeno de relaxação de tensões. Estas curvas são mais pronunciadas a temperaturas elevadas, [32].

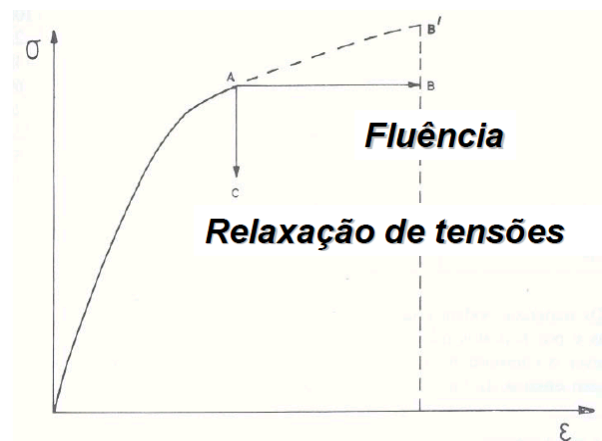


Figura 5.1 - Curva tensão-extensão de um material em tracção uniaxial, [32].

Para se estudar a fluência a elevada temperatura, deve analisar-se em primeiro lugar a influência simultânea das altas temperaturas e da velocidade de deformação no ensaio de tracção convencional, com uma velocidade de aplicação da carga constante.

A Figura 5.2 ilustra as curvas de fluência em função do tempo, para valores diferentes da tensão a temperatura constante. De uma forma geral as curvas apresentam três fases de fluência distintas, identificadas por I, II e III. Na fase I, a variação da deformação decresce com o tempo, na fase II a variação da deformação é constante com o tempo e na fase III onde a velocidade de deformação aumenta até se atingir a fractura. Todas as fases de fluência são aceleradas quando se aumenta a tensão aplicada e/ou temperatura.

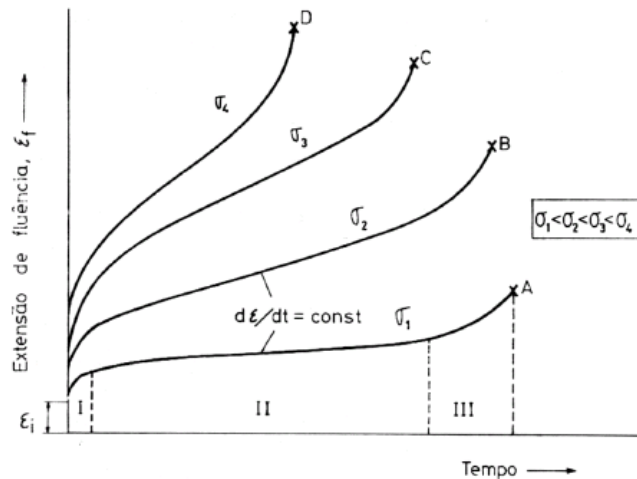


Figura 5.2 - Representação esquemática das curvas de fluência a temperatura constante, [32].

Para se obter uma descrição completa do ensaio do material à fluência é necessário construir várias curvas de fluência com diferentes tensões e temperaturas. No entanto estes ensaios são bastante demorados, sendo necessário extrapolar os resultados para grandes durações a partir de ensaios de curta duração. É necessário ter cuidado nas extrapolações, porque para pequenas variações das condições podem resultar erros significativamente elevados no processo de extrapolação, [32].

Ao longo dos anos foram desenvolvidos diversos métodos de extrapolação dos resultados do ensaio de tempo ou tensão de rotura. O método mais utilizado é o parâmetro Larsen-Miller, o qual consiste em obter para a mesma tensão um tempo de rotura menor, ensaiando a uma temperatura mais elevada. A equação conhecida como equação Larsen-Miller é a seguinte:

$$P_{LM}(\sigma) = T(\log t + C) \quad (5.1)$$

Em que:

P_{LM} é o parâmetro de Larsen-Miller, que depende da tensão.

T é a temperatura considerada em °K.

t é o tempo de rotura em horas.

C a constante, que depende do material ($15 < C < 25$)

5.2. Cálculo de vida à fluência

A vida útil das serpentinas de pirólise está estimada em 5 a 7 anos, sendo que o tempo considerado para projecto é usualmente de 100000 horas, [23, 25, 26, 28, 33]. Naturalmente o valor de projecto de 100000 horas é teórico, assume-se uma operação constante da fornalha sem paragens em condições estáveis de temperatura e pressão. Os efeitos das interrupções de serviço não são considerados, mesmo sabendo que os *shut-down* encurtam o tempo de vida das serpentinas, [26].

5.2.1. Parâmetro de Larsen-Miller para dois materiais

O número de horas anual efectivo que uma fornalha está em serviço é calculado da seguinte forma:

- Deduz-se 5 dias para manutenção: 120 horas;
- Deduz-se 17 horas por descoqueificação, sabendo que no mínimo a cada 40 dias a fornalha descoqueifica (9 descoqueificações/ano): 153 horas.

O máximo de horas de serviço anuais: $(365 \times 24) - 273 = 8487$ horas.

Através do parâmetro de Larsen-Miller permite-nos saber o tempo de rotura que a serpentina suporta para determinada temperatura e pressão.

Para a liga H39WM considerou-se uma temperatura de serviço de 1075°C e 4 MPa (tensão limite de funcionamento), corresponde um P_{LM} de 37,6 (Figura 3.1).

$$37,6 = (1075 + 273)(22,3 + \log t_r) / 1000 \Leftrightarrow t_r = 391899 \text{ h}$$

O tempo de vida previsto para a serpentina que utiliza a liga H39WM seria de 391899 h, em condições de operação normais. Este valor é superior ao valor de projecto (100000 h).

Pela equação 5.1 verifica-se que se a serpentina com a liga H39WM estivesse em serviço exactamente o tempo para que foi projectada (100000 horas), poderia ser sujeita a uma temperatura de 1104 °C ou uma tensão de 5,5 MPa se a temperatura fosse de 1075 °C.

Para a liga ET 45 Micro considerou-se uma temperatura de serviço de 1100°C e 4 MPa, corresponde um P_{LM} de 33,8 (Figura 3.2).

$$33,8 = (1100 + 273)(19,3 + \log t_r) / 1000 \Leftrightarrow t_r = 207790,5 \text{ h}$$

O tempo de vida previsto para a serpentina que utiliza a liga ET 45 Micro seria de 207790 horas, em condições de operação normais. Este valor é superior ao valor de projecto.

Verifica-se que a serpentina da liga ET 45 Micro estivesse em serviço exactamente o tempo para que foi projectada (100000 horas), poderia ser sujeita a uma temperatura de 1118 °C ou uma tensão de 5 MPa se a temperatura fosse de 1100 °C.

5.3. Identificação da fornalha (equipamento)

A instalação tem oito fornalhas de *steam cracking*, com os códigos F1001, F1002, F1003, F1004, F1005, F1006, F1007 e F1011. Sete destas fornalhas (F1001 a F1007) efectuem *steam cracking* de nafta, e a fornalha restante (F1011) encontra-se dedicada ao *steam cracking* de etano. A F1002 é do fabricante Stone & Webster, sendo as restantes Linde-Selas. A serpentina de radiação da F1005 será objecto de estudo através do método de elementos finitos, no decorrer deste capítulo. A escolha deste equipamento para estudo deveu-se ao seu fabricante e perfil de serpentina (PyroCrack 4-2) ser o mesmo da maior parte das fornalhas existentes na unidade.

5.4. Condições de operação

As condições de operação podem variar em função do mercado ou devido a constrangimentos operatórios. As condições de *cracking* e a estratégia de produção são cada vez mais optimizadas por razões económicas, através da configuração e operação da fábrica. Nas fornalhas os parâmetros que são manipulados de modo obter-se os rendimentos desejados são o caudal e tipo de alimentação, severidade, razão vapor/hidrocarbonetos, COP e COT.

5.4.1. Mapas com condições de operação

A combinação de severidade de *cracking* e vapor de diluição foi escolhida pela Linde-Selas com vista a maximizar a produção de etileno, mantendo um razoável tempo de operação, isto é, um *run length* de 40 dias. Na Tabela 5.1 descrevem-se as condições de operação em SOR para *cracking* de nafta.

Tabela 5.1 - Condições de operação da F1005 em SOR, [34].

Condições de operação				
Carga (t/h)	Vapor/Hidrocarb.	Severidade P/M	CIT/COT (°C)	CIP/COP (bar)
21,8	0,50	0,45	585/851	2,84/1,77

Com o decorrer do *run length* as condições de operação vão-se alterando até atingir o EOR. Na Tabela 5.2 encontram-se as condições de operação em EOR.

Tabela 5.2 - Condições de operação da F1005 em EOR, [34].

Condições de operação				
Carga (t/h)	Vapor/Hidrocarb.	Severidade P/M	CIT/COT (°C)	CIP/COP (bar)
21,8	0,50	0,45	615/851	3,03/1,83

5.4.2. Distribuição de temperaturas

A distribuição de temperaturas na serpentina (temperatura do metal) foi obtida do projecto original de um equipamento idêntico. As temperaturas são mais reduzidas em SOR, aumentando com o tempo de serviço da fornalha devido à formação de coque no interior da serpentina dificultar a troca de calor. Assim, na simulação assumiu-se a distribuição de temperaturas EOR. A Figura 5.3 mostra a distribuição das temperaturas (°C) na serpentina em condições EOR.

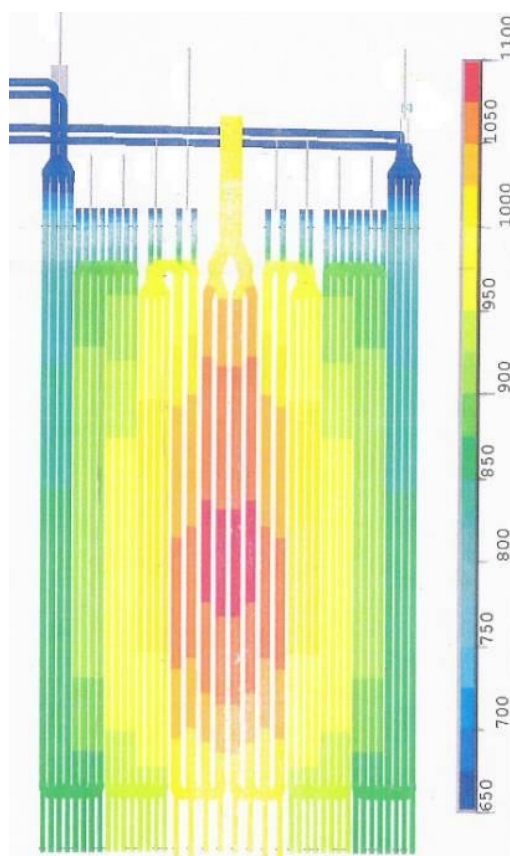


Figura 5.3 - Distribuição das temperaturas (°C) na serpentina em condições EOR, [35].

5.5. Modelo de elementos finitos

O presente estudo tem como objectivo analisar as tensões e deformações na serpentina da radiação da F1005, cujo desenho técnico é apresentado em anexo A. Tal análise foi suportada por uma simulação do comportamento da serpentina durante as várias etapas de colocação em serviço da fornalha e do seu *run length*, efectuada com o programa de elementos finitos.

As serpentinas da radiação das fornalhas de pirólise encontram-se suspensas verticalmente. Dependendo da sua disposição as serpentinas são reunidas num colectador de saída (*transfer line*, TL), cuja saída se encontra na parte superior da câmara de combustão. Cada serpentina possui guias no topo e no fundo. As guias superiores, que se estendem através do tecto da câmara de combustão, encontram-se fixas fora da fornalha através dum sistema de molas de suspensão.

Foi construído um modelo de elementos finitos da serpentina (Figura 5.4), modelando-se a parte esquerda da serpentina (devido a esta ser aproximadamente simétrica) o qual foi utilizado para determinar as deformações e tensões decorrentes das solicitações a que a serpentina está sujeita: peso próprio, pressão interna, expansão térmica e peso do coque.

O estudo foi efectuada admitindo-se as condições de operação mais desfavoráveis (EOR), Tabela 5.2, ou seja com a pressão e temperatura mais elevadas e sujeita ao carregamento do coque.

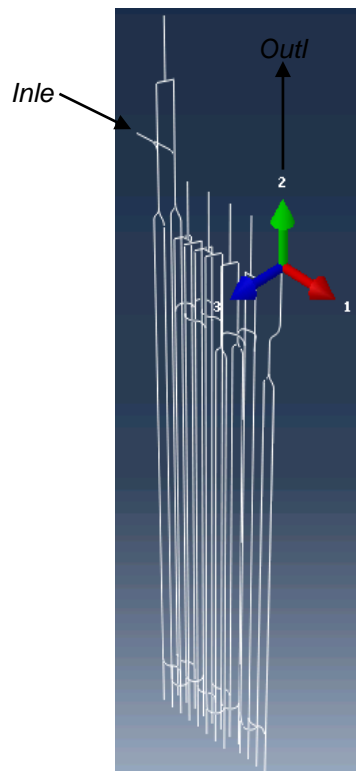


Figura 5.4 - Modelo da serpentina em elementos finitos.

Material

Os materiais utilizados são considerados homogêneos, isotrópicos e com elasticidade linear. As análises estáticas foram efectuadas dentro do domínio elástico. Admitiu-se que todos os materiais têm um Coeficiente de Poisson de 0,33. A Tabela 5.3 identifica as características e propriedades físicas dos tubos utilizados na serpentina que foram utilizados no modelo de elementos finitos. A serpentina caracteriza-se por quatro passos (tubos 1/2/3/4) de dois tubos paralelos (A/B), seguidos por dois passos que convergem para um tubo de saída de maior diâmetro (TL).

Tabela 5.3 - Características e propriedades físicas da serpentina estudada no modelo.

Tubo		1/2/3(A/B)	4(A/B) /5/6	TL	Guias
Material		25Cr35NiNb-Micro (H39WM)	35Cr45NiNb-Micro(H46M)	20Cr32NiNb	G-NiCr28W
Densidade (Kg/m³)		7970	7970	7940	8200
Módulo de elasticidade (GPa)	20°C	158,5	176,5	155	190
	800°C	108,2	127,5	105,5	127
	1000°C	95,1	109	95,8	116,5
	1100°C	92,5	100	-	-
Coeficiente de expansão térmica (°C⁻¹)	20-100°C	15,5x10 ⁻⁶	15,6 x10 ⁻⁶	14,5 x10 ⁻⁶	14,5 x10 ⁻⁶
	20-800°C	18,9x10 ⁻⁶	18,8x10 ⁻⁶	17,5x10 ⁻⁶	17x10 ⁻⁶
	20-1000°C	19,4x10 ⁻⁶	19,2x10 ⁻⁶	18,5x10 ⁻⁶	17,5x10 ⁻⁶
	20-1100°C	19,7x10 ⁻⁶	19,5x10 ⁻⁶	-	-

Devido à falta de informação de algumas propriedades dos materiais, assumiram-se valores consentâneos com o estudo a efectuar. Assim, atribuiu-se às molas valores muito reduzidos de densidade e coeficiente de expansão térmica (Tabela 5.4). Atribuiu-se aos tirantes um valor de densidade muito reduzido e um módulo de elasticidade muito elevado (Tabela 5.5). O objectivo foi o de eliminar o efeito de massa e da rigidez destes elementos no modelo.

Tabela 5.4 - Propriedades físicas e mecânicas das molas aplicadas no modelo.

Elemento	Constante de rigidez (N/mm)	Densidade (Kg/m ³)	Coeficiente de expansão térmica (°C ⁻¹)
Molas	33,3	0,001	0,01x10 ⁻⁶

Tabela 5.5 - Propriedades físicas dos tirantes utilizados no modelo.

	Densidade (Kg/m ³)	Módulo de elasticidade (GPa)	Coefficiente de expansão térmica (°C ⁻¹)
Tirantes	0,001	1000	19x10 ⁻⁶

Na Figura 5.5 estão identificados os materiais utilizados nos diferentes componentes da serpentina.

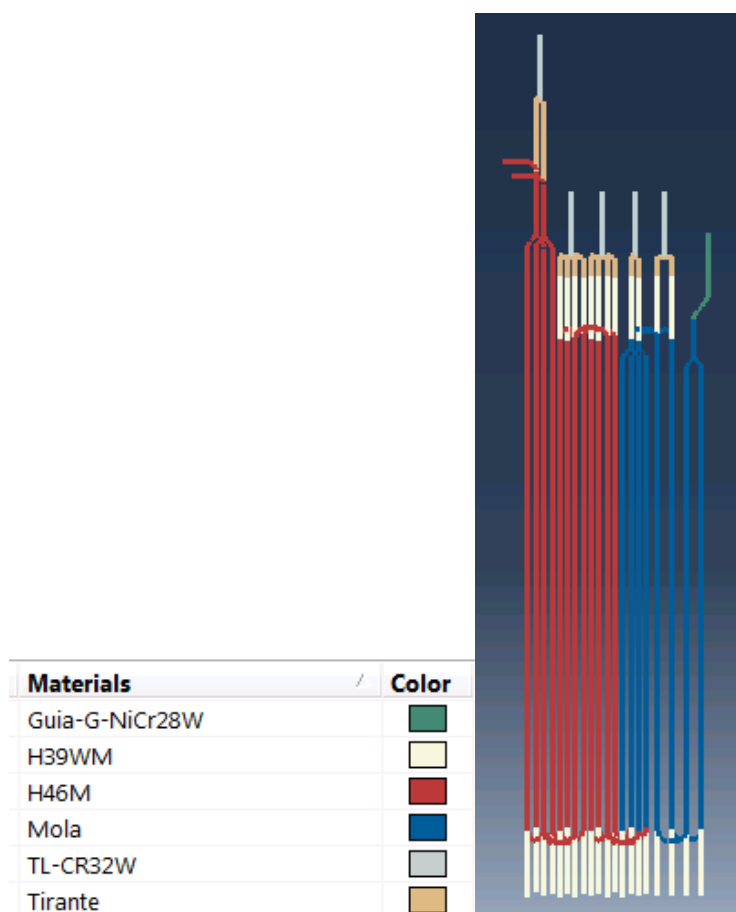





Figura 5.5 - Localização dos diferentes materiais na serpentina.

Identificação dos elementos

Para a realização da análise foram utilizados três tipos de elementos, viga, tubo e barra, cada um com as suas aproximações e funções características, que possibilitam uma solução apropriada para cada situação a ser simulada. Na Tabela 5.6 estão discriminadas as propriedades dos elementos.

Tabela 5.6 - Elementos finitos utilizados na elaboração do modelo

Cor na Fig. 5.6			
Descrição	Elemento viga 3D (guias, apoios dos tirantes)	Elemento tubo 3D (tubos)	Elemento barra 3D (tirantes, molas)
Nº de nós / Graus de liberdade por nó	3/6	3/6	2/3

Na Figura 5.6 estão identificados os elementos utilizados nos diferentes componentes da serpentina.



Figura 5.6 - Localização dos tipos de elementos na serpentina.

Carregamentos e condições de fronteira

A serpentina é sujeita a tensões e deformações devido ao peso próprio, pressão interna, expansão térmica e peso do coque. Efectuou-se inicialmente a análise das tensões e deformações decorrentes do peso próprio, sendo adicionado sucessivamente cada uma das condições seguintes, pressão interna, expansão térmica e peso do coque.

No peso próprio foi considerada a gravidade e a densidade dos materiais. A distribuição da pressão interna nas serpentinas foi efectuada através de interpolação (Figura 5.7).

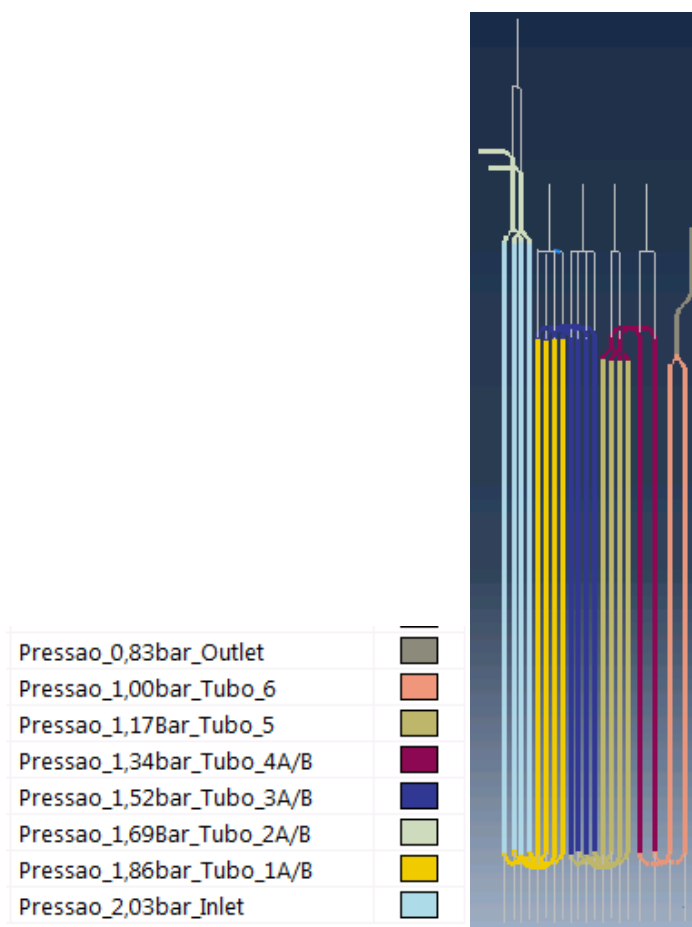


Figura 5.7 - Distribuição das pressões no interior das serpentinas.

A deposição do coque foi considerado uniforme em toda a serpentina, considerou-se uma carga distribuída de 400 Kg.

As condições fronteira (Tabela 5.7) definidas foram utilizadas para constringer parcelas de modo a permanecerem fixas ou terem um deslocamentos específico, cujas direcções estão identificadas na Figura 5.4.

Tabela 5.7 - Condições fronteira aplicadas no modelo.

	U1	U2	U3	UR1	UR2	UR3
Apoios das molas	0	0	0	-	-	-
Apoios dos tirantes	-	-	0	0	-	-
Guias	-	-	0	-	-	-
Inlet	-	-	-	0	-	-
Outlet	-	-	-	0	0	0
Sistema simetria	0	-	-	-	0	0

Para definir os pré-esforços para a condição de serviço, determinaram-se os valores requeridos para equilibrar o peso próprio da serpentina. Assim, realizou-se uma simulação a frio, consideraram-se as molas completamente rígidas e bloqueou-se o *outlet* na direcção 1. Os valores obtidos das reacções, foram os considerados como pré-esforços, todos na direcção 2 (Tabela 5.8). Foram aplicadas folgas nas guias superiores e inferiores na direcção 1, tal como constava nos desenhos (Anexo A). A Figura 5.8 mostra as direcções e localização das condições fronteira, pré-esforços e folgas no modelo da serpentina.

Tabela 5.8 - Pré-esforços e folgas aplicadas no modelo.

	Pré-esforço (N)	Folga (mm) na direcção 1
Mola 5 Inlet	5549,86	-
Mola 4	5030,53	-
Mola 3	5374,26	-
Mola 2	5189,25	-
Mola 1	4526,74	-
Outlet	6601,24	-
Guias	-	- 60

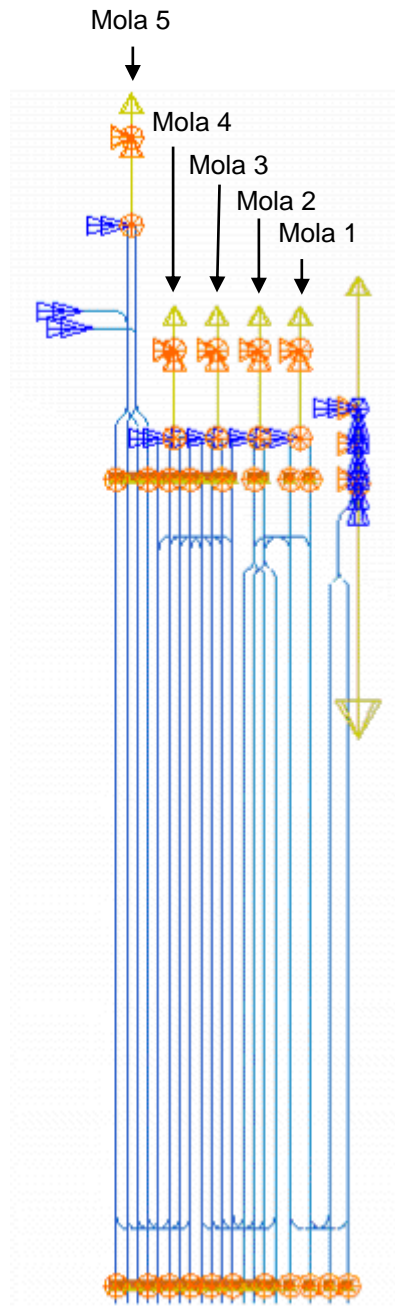


Figura 5.8 - Carregamentos e condições fronteira utilizados na elaboração do modelo de serpentina em elementos finitos.

Temperatura

O perfil de temperaturas que serviu de referência ao estudo foi o da Figura 5.3, em que o valor de distribuição de temperaturas é para o caso mais desfavorável (EOR).

A introdução do perfil de temperaturas no modelo foi realizada através de uma expressão

obtida pelo método dos mínimos quadráticos através do *software* DataFit. A equação obtida interpolar as temperaturas na serpentina foi a seguinte:

$$896,47701-3,91856E-06*X-55,00295*X^2-187,93201*Y-77,43694*Y^2-15,58024*Y^3-1,50890*Y^4-77,49450E-02*Y^5+3,59848*X^4+5,09501E-02*X^2*Y^2-7,42001E-10*X^3*Y^3 \quad (5.2)$$

A introdução dos valores das temperaturas foi efectuada através de coordenadas tendo a posição do referencial cartesiano da Figura 5.4 (sendo X a direcção 1 e Y a direcção 2), servido de referência. Os valores de temperaturas usados para obtenção da equação que permite interpolar o perfil de temperaturas é tabelado no Anexo B.

5.6. Resultados numéricos com variação de vários parâmetros

5.6.1. Cargas e tensões

O estudo iniciou-se com a análise da serpentina sujeita ao peso próprio, à temperatura ambiente. A Figura 5.9 mostra a distribuição das tensões e deformações na serpentina decorrente do peso próprio. Constata-se que a região onde existem maiores tensões é na entrada da serpentina (*inlet*), a qual coincide com a região de maiores deformações, sendo o valor desta residual (tensões máximas na ordem dos 2,1 MPa). Os valores obtidos nesta zona podem estar a ser influenciados pelo facto de não se ter modelado a tubagem de *inlet* nem os respectivos apoios. Ainda assim restringiu-se apenas o UR1=0 no *inlet* para evitar rigidificar em demasia o *inlet*.

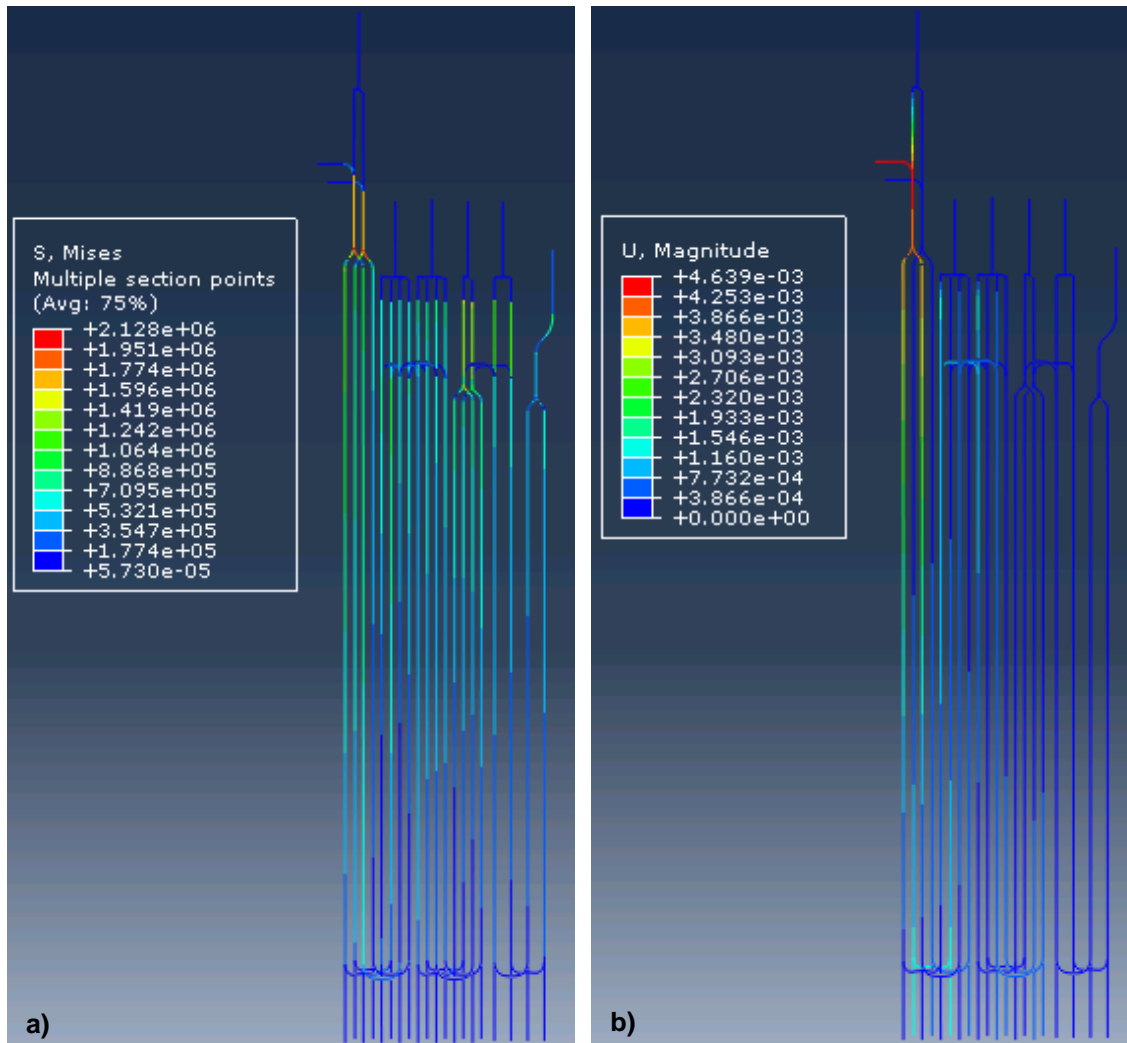


Figura 5.9 - Serpentina sujeita ao peso próprio: (a) Resultados das tensões Von Mises (Pa); (b) Resultados das deformações (m).

Na etapa seguinte adicionou-se pressão interna à serpentina. A Figura 5.10 mostra a distribuição das tensões e deformações na serpentina decorrente do peso próprio e da pressão interna em simultâneo. Constata-se que o valor da tensão máxima sofreu um aumento de cerca de 50% em relação à análise anterior, e a deformação manteve-se praticamente a mesma. Pode verificar-se que as regiões onde existem maiores tensões e deformações são as mesmas aquando da última análise. Note-se que fora desta região as tensões não ultrapassam os 2MPa.

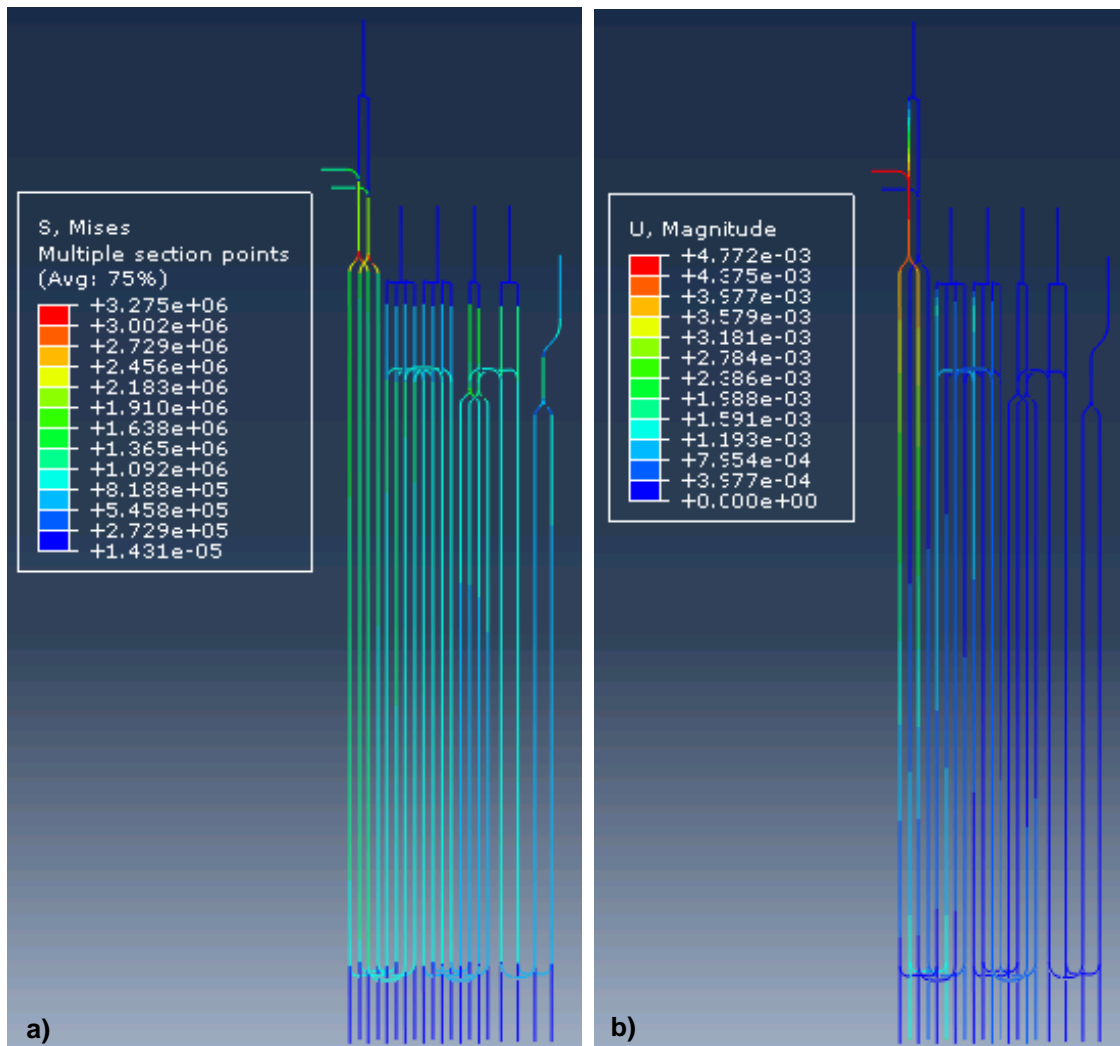


Figura 5.10 - Serpentina sujeita simultaneamente ao peso próprio e pressão interna: (a) Resultados das tensões Von Mises (Pa); (b) Resultados das deformações (m).

Na etapa seguinte adicionou-se o perfil de temperaturas à serpentina. A Figura 5.11 mostra a distribuição das tensões e deformações na serpentina decorrente do peso próprio, pressão interna e temperatura em simultâneo. Constata-se que o valor da tensão teve um aumento significativo, ainda assim, inferior ao máximo admissível. A região de maior tensão é no meio da serpentina. A deformação aumentou substancialmente, atingindo o seu máximo na extremidade inferior da serpentina devido à folga de 60mm permitida pelas guias.

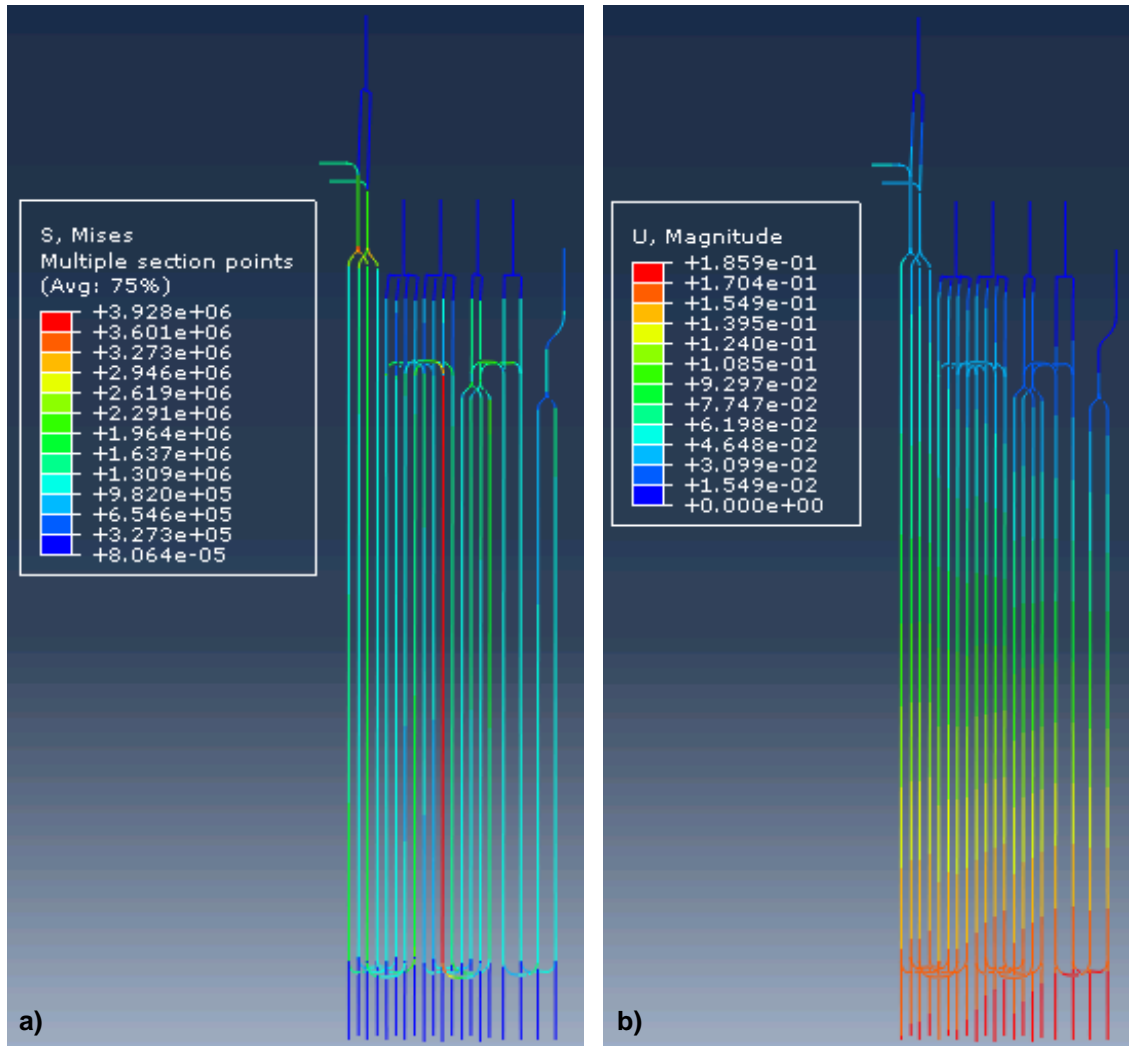


Figura 5.11 - Serpentina sujeita simultaneamente ao peso próprio, pressão interna e temperatura: (a) Resultados das tensões Von Mises (Pa); (b) Resultados das deformações (m).

Na etapa seguinte adicionou-se uma carga à serpentina, que simula o peso do coque, aumentando o valor de $-9,81 \text{ m/s}^2$ para -11 m/s^2 que representa os 400Kg de coque. A Figura 5.12 mostra a distribuição das tensões e deformações na serpentina decorrente do peso próprio, pressão interna, temperatura e peso do coque em simultâneo. Constata-se que o valor da tensão aumentou significativamente, para um valor superior ao máximo admissível. A região de maior tensão é no meio da serpentina, este facto resulta possivelmente do facto de ser uma região de transição de temperaturas mais baixas para mais elevadas. A deformação teve um aumento significativo, atingindo o seu máximo na extremidade inferior da serpentina.



Figura 5.12 - Serpentina sujeita simultaneamente ao peso próprio, pressão interna, temperatura e peso do coque: (a) Resultados das tensões Von Mises (Pa); (b) Resultados das deformações (m).

5.7. Discussão de resultados

Após efectuadas as simulações do comportamento da serpentina quando sujeita aos vários carregamentos, conclui-se que a temperatura e o peso do coque são os parâmetros operacionais mais importantes, visto causarem elevadas tensões e deformações na serpentina. Após se adicionar o carregamento devido ao peso do coque, em simultâneo com todos os carregamentos precedentes, verifica-se que as tensões ultrapassam o máximo admissível de 4 MPa que foram obtidos para uma temperatura de 1100 °C. Contudo note-se as tensões máximas obtidas são numa zona em que a temperatura ronda os 950 °C, o que pela equação (5.1) se pode ir até 20 MPa para uma vida de 100000 h. Constata-se que a temperatura é o

factor que tem o maior impacto na deformação da serpentina, no entanto, as tensões provocadas por esta são aceitáveis.

Conclui-se igualmente que a determinação dos pré-esforços nas molas e na *transferline* são preponderantes na diminuição das tensões da serpentina. A determinação dos pré-esforços a frio permitiu equilibrar o peso próprio da serpentina. A forma como se obtiveram os pré-esforços representa o procedimento que é feito na prática para afinação das molas.

A dimensão das folgas das guias (superiores e inferiores) na zona do chão e do tecto da câmara de combustão são igualmente essenciais para diminuir as tensões. Foram efectuadas simulações sem folgas, constatou-se que as tensões eram várias vezes acima do admitido. À medida que se aumentou a folga, verificou-se uma diminuição substancial das tensões. Apesar da folga estabelecida nos desenhos ser -60 mm na direcção 1, verificou-se que as guias apenas se deslocam -50 mm (havendo 10 mm de tolerância que se considera perfeitamente admissível).

Face aos resultados obtidos, conclui-se que para minimizar as tensões e deformações na serpentina, devem ser efectuadas previamente diversas simulações, com o objectivo de otimizar as folgas nas guias e o valor dos pré-esforços. Com base nos resultados obtidos se a serpentina estiver devidamente equilibrada e as folgas tiverem a dimensão apropriada não se prevê que ocorra falhas por fluência após 100000 h de operação.

A presente análise não contempla efeitos dependentes do tempo como a fluência e relaxação de tensões. Situações locais de tensões elevadas que se obtiveram nas simulações podem efectivamente relaxar e baixar as tensões para níveis ainda mais baixos.

Capítulo 6

Análise de amostras retiradas de serpentinas em serviço

Neste capítulo descrevem-se as alterações microestruturais observadas em amostras retiradas de serpentinas de radiação de fornalhas de pirólise da REPSOL POLÍMEROS, com o objectivo de explicar os fenómenos de degradação presentes após serviço. O estudo realizado consistiu na caracterização individual e comparativa de diferentes amostras das ligas em estudo em estado tal-qual e após retirada de serviço. A análise microestrutural foi efectuada recorrendo às técnicas de difracção de raios-X (DRX), microcopia electrónica de varrimento (MEV) associada a microanálise química elementar (EDS). O coque foi também sujeito a DRX e MEV/EDS, bem como ensaios de dureza, com o objectivo de identificar a composição química e avaliar a resistência mecânica.





6.2. Parte experimental

6.2.1. Identificação das amostras

Os materiais utilizados neste estudo correspondem a duas serpentinas de *cracking* em serviço na REPSOL POLÍMEROS. Uma amostra da liga à base de níquel GX45NiCrSiNb45-35 de referência comercial Centralloy ET 45 Micro foi estudada no estado tal como fornecido (designado amostra 2N) e após serviço na serpentina da F1002 (amostras designadas por 2US). Estudou-se também a liga HP Microalloy (25/35/1/0,4-Cr/Ni/Nb/C) de referência comercial H39WM, que foi estudada no estado tal como fornecido (amostra 5N) e após serviço na serpentina da F1005 (amostras 5U). As Tabelas 3.4 e 3.1 descrevem a composição típica das ligas em estudo.

A análise das amostras 2N e 5N pretendeu caracterizar o estado do material sem evolução microestrutural ou degradação, visando assim estabelecer um estado de referência para as respectivas ligas. As amostras 2US e 5U foram retiradas de serpentinas após serviço. Na Tabela 6.1 descrevem-se resumidamente as amostras em estudo, assim como as condições operatórias da fornalha em que as respectivas serpentinas estiveram em serviço.

Tabela 6.1 - Caracterização das amostras analisadas e condições operacionais.

Identificação da amostra	2N	2US	5N	5U
Ilustração				
Equipamento	F1002	F1002	F1005	F1005
Fabricante	Schmidt-Clemens	Schmidt-Clemens	Paralloy	Paralloy
Tipo de serpentina	USC12 M	USC12 M	Pyrocrack 4-2	Pyrocrack 4-2
Material	ET 45 Micro	ET 45 Micro	H39WM	H39WM
Pressão de serviço (MPa)	0,4	0,4	0,3	0,3
TMT (°C)	1100	1100	1075	1075
Tempo de serviço*	–	9 anos	–	5 anos

* Conforme indicação da REPSOL POLÍMEROS.

As Figuras 6.1 e 6.2 mostram a localização na serpentina da zona onde foram retiradas as amostras para posterior análise.

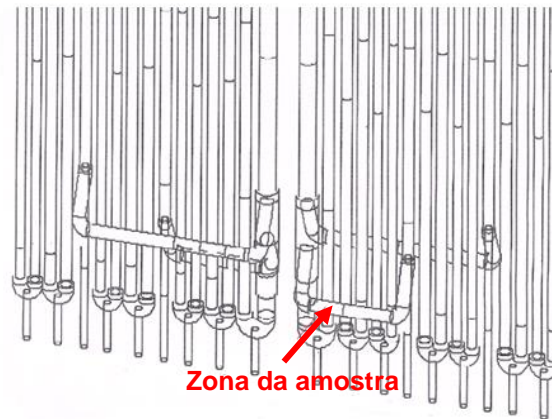


Figura 6.1 - Localização da amostra 2US na serpentina da F1002.

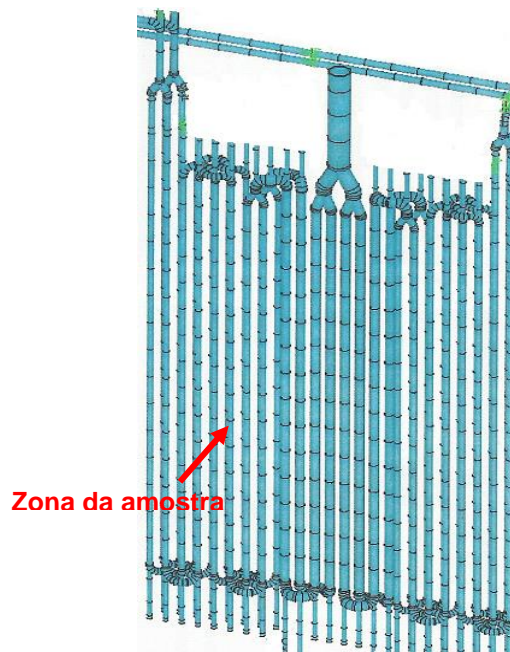


Figura 6.2 - Localização da amostra 5U na serpentina da F1005.

6.2.2. Equipamentos e métodos

Macrografia

As amostras em estudo foram primeiro avaliadas por inspecção visual após serviço. Esta avaliação consistiu na verificação dimensional e caracterização do comportamento magnético para avaliar a extensão carburizada, [6, 9]. O objectivo da verificação dimensional é quantificar a perda de espessura da parede do tubo e avaliar a sua ovalização. A verificação magnética do

material após serviço permite avaliar qualitativamente o efeito de carburização, uma vez que quanto mais magnético estiver o tubo mais carburizado se encontra, [24].

Micrografia

A caracterização da microestrutura foi obtida a partir de amostras retiradas da secção longitudinal dos tubos, conforme Figura 6.3. A observação foi efectuada ao longo da secção transversal, entre a superfície interna e a superfície externa do tubo, longe do cordão de soldadura que a amostra apresenta.

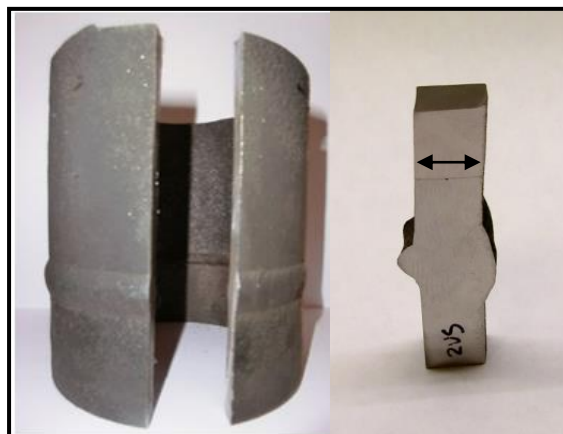


Figura 6.3 - Procedimento de corte de todas as amostras para caracterização metalográfica.
As setas indicam a direcção da observação.

As superfícies de todas as amostras em estudo foram preparadas através de desbaste mecânico seguido por polimento com pasta de diamante, até acabamento de 3 μm . A contrastação química foi efectuada com solução *glicerégia*, seleccionada na literatura de acordo com a natureza da liga, [36].

Tabela 6.2 - Composição da solução glicerégia, [36].

Contrastante	Composição	
<i>Glicerégia</i>	Glicerol	15 ml
	HCl	10 ml
	HNO	5 ml

Morfologia e composição superficial por MEV/EDS

A microestrutura das amostras foi analisada por microscopia eletrônica de varrimento (MEV), acoplada a espectroscopia dispersiva de Raios-X (EDS) para determinação da composição química. O equipamento utilizado foi um SEM de emissão de campo (FEG-SEM) JOEL, modelo JSM-7001F, instalado no Instituto Superior Técnico/ICEMS.

Difracção de Raios-X

O objectivo dos ensaios de difracção de raios-X (DRX) foi a identificação das fases cristalinas presentes, comparando amostras sem evolução microestrutural e após serviço. O equipamento de difracção de raios-X utilizado foi um Philips, com uma âmpola de Cobre ($K\alpha=1,5406\text{\AA}$). A gama de valores de 2θ estudada foi entre 25 e 155°, com passo de 0.04 e tempo de aquisição de 2 segundos em cada passo.

Ensaio de micro dureza e dureza

Foram realizados ensaios de microdureza Vickers (Shimadzu HMV-2) às amostras no estado tal qual para avaliar a resistência mecânica a deformação permanente. Estes ensaios realizaram-se ao longo da secção transversal, entre o diâmetro interno e externo das amostras. Os ensaios foram efectuados por aplicação de uma carga de 4,9N (HV 0.5) durante 15 segundos. Não foi possível realizar ensaios idênticos às amostras após serviço devido a avaria do equipamento. Foram adicionalmente efectuados ensaios de dureza Rockwell B (OFFICINE GALILEO) ao coque, com uma carga de 100 Kg para avaliar a resistência a deformação permanente.

6.3. Resultados e análise de resultados

A observação da microestrutura dos materiais permite identificar as fases constituintes e características microestruturais (forma, tamanho e distribuição) das fases.

6.3.1. Caracterização de amostras do equipamento F1002

A primeira etapa de avaliação da degradação das amostras constou de inspecção visual. A Figura 6.4 apresenta amostras das serpentinas no estado tal qual e após serviço. A amostra 2US apresentava a nível magnético duas zonas distintas, abaixo da soldadura apresenta magnetismo, acima não apresenta magnetismo. Isto pode dever-se a uma possível substituição parcial do tubo durante os nove anos de serviço da serpentina da F1002. Também ao nível da superfície exterior existem duas zonas distintas, uma mais lisa (vitrea) que evidencia que esteve sujeita a um ambiente nitrificante, a outra apresenta rugosidade significativa. A superfície interior apresenta sinais de carburização.

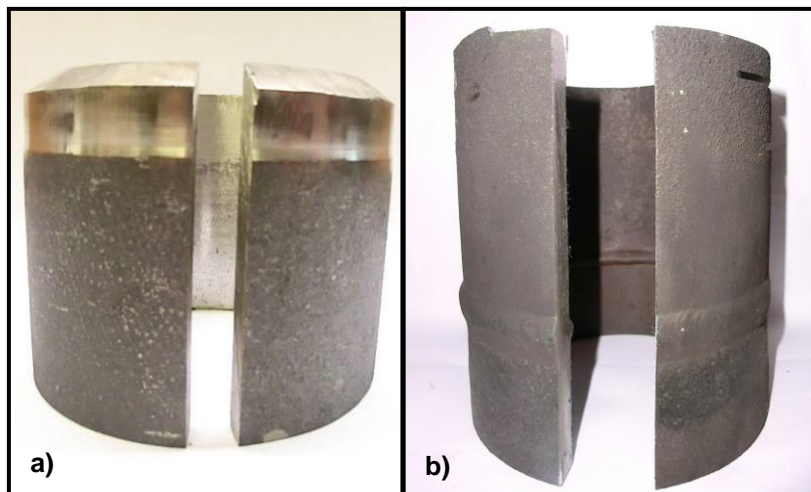


Figura 6.4 - Amostras 2N (a) e 2US (b) no estado novo e após serviço respectivamente.

A Figura 6.5 mostra a microestrutura da amostra 2N, correspondente à liga no estado de recepção. É visível a presença de três fases, correspondendo a uma matriz na qual se encontram precipitados de duas fases distintas. As imagens obtidas através de electrões retrodifundidos (BEI) mostram a presença de uma fase constituída por grãos escuros e alongados presentes essencialmente nos limites de grão da matriz austenítica. Os resultados de microanálise química identificam a presença de crómio e de carbono sugerindo a presença de carboneto de crómio. Uma segunda fase de precipitados (a branco na imagem BEI) encontra-se dispersa na matriz e contém nióbio e carbono, sugerindo a presença de carboneto de nióbio. Refere-se que no equipamento utilizado a análise composicional é apenas semi-quantitativa (uma vez que não se utilizam padrões internos). Adicionalmente existe sempre carbono na câmara do microscópio (proveniente da bomba de vácuo primário). Deste modo, não foi possível identificar quais os carbonetos específicos presentes. Os resultados de DRX (Figura 6.6) não permitem esclarecer este ponto, uma vez que a única fase cristalina identificada dentro do limite de detecção do equipamento foi a matriz austenítica. A composição da matriz foi também avaliada por EDS (Figura 6.5 d)). Os elementos químicos identificados estão em boa concordância com as informações do fornecedor relativamente à composição da liga ET45 Micro (Tabela 4.5).

Refere-se ainda que não há alterações microestruturais quando a observação prossegue entre o diâmetro externo e o diâmetro interno do tubo.

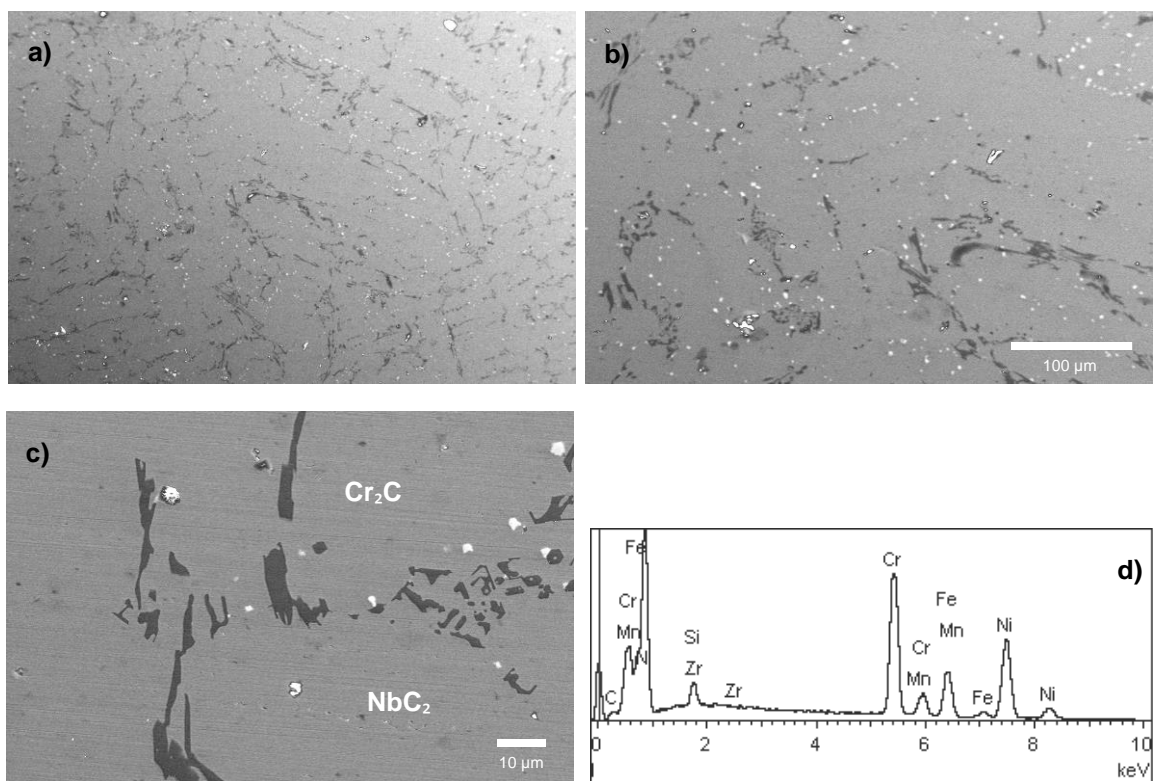


Figura 6.5 - Microestrutura da amostra 2N (liga ET 45 Micro): (a) (b) (c) Imagem em electrões retrodifundidos (BEI); (d) espectro EDS da matriz metálica.

Os resultados de análise química EDS da amostra 2N (Figura 6.5) detectaram a presença da matriz austenítica, cuja composição engloba os seguintes elementos C, Si, Cr, Mn, Fe, Ni e Nb. A análise DRX (Figura 6.6) confirma dentro dos limites de detecção do equipamento a identificação da matriz austenítica (Fe, Cr, Ni) e C (residual).

Através de análise química EDS do diâmetro interior da amostra 2US (Figura 6.7), detectou-se a presença da matriz austenítica, óxido de crómio, óxido de silício e carboneto de nióbio. A análise DRX (Figura 6.6) confirma a presença de todas estas fases.

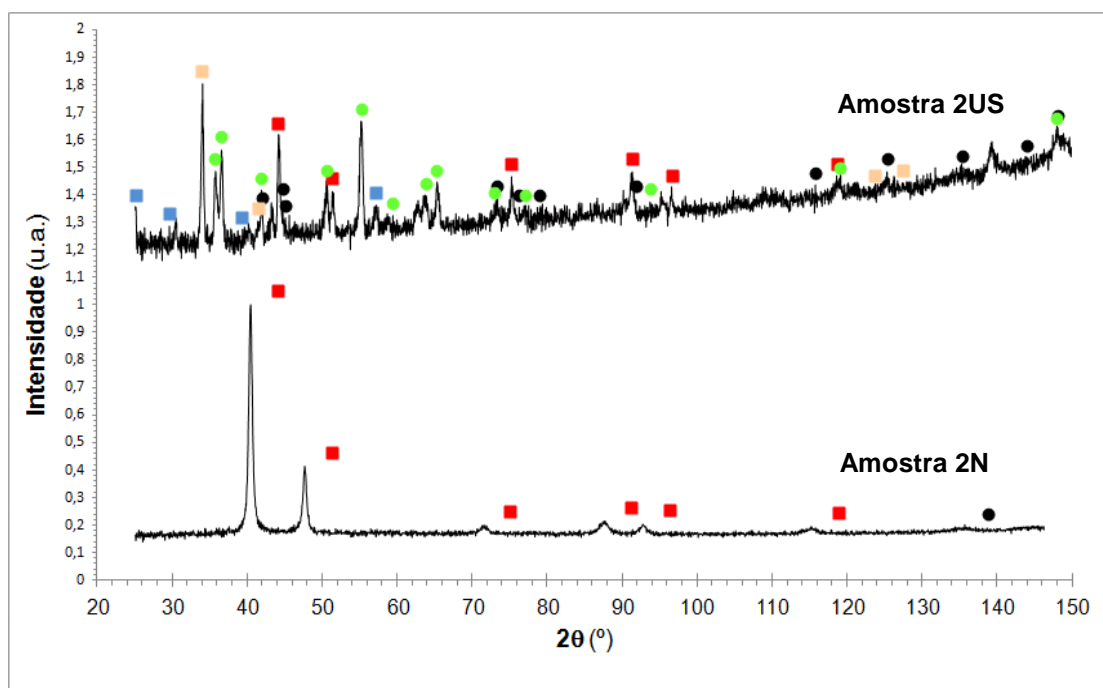


Figura 6.6 - Espectro de difracção de raios-X da amostra 2N e diâmetro interno da 2U (■: FeCrNi; ●: C; ●: Cr₂O₃; ■: SiO₂ ■: Nb₆C₅)

A figura 6.7 a) mostra a microestrutura da amostra 2US, na zona do diâmetro interno através de electrões retrodifundidos (BEI). Esta estrutura é típica de precipitação interna de carbonetos obtidos por difusão do carbono e coalescência de carbonetos, característica de material exposto a elevadas temperaturas, [28]. Verifica-se aparentemente que a densidade de carbonetos diminui à medida que a zona analisada se afasta do limite interior do tubo, sendo visível a presença de duas fases abundantemente presentes quer nos limites de grão (formando uma rede contínua) quer no interior dos grãos da matriz. São igualmente visíveis pontos negros, podendo estes ser interpretados como uma indicação preliminar de carburização partindo da superfície interna do tubo, [33]. Na Figura 6.7 mostram-se os mapas de raios-X de distribuição dos vários elementos químicos. Confirma-se a existência nos limites de grão de crómio, carbono e nióbio sugerindo a presença de carboneto de crómio e carboneto de nióbio (a branco na imagem BEI da Figura 6.7 a)). Os pontos negros correspondem a carbono difundido na matriz.

Confirma-se, a inexistência de uma camada protectora de óxido de crómio, existindo vestígios de uma camada de óxido de silício. Na superfície interna pode ver-se uma camada de carbono, possivelmente coque depositado na superfície.

Nos resultados de DRX (Figura 6.6) foram identificadas dentro do limite de detecção do equipamento as fases cristalinas detectadas nos mapas de raios-X.

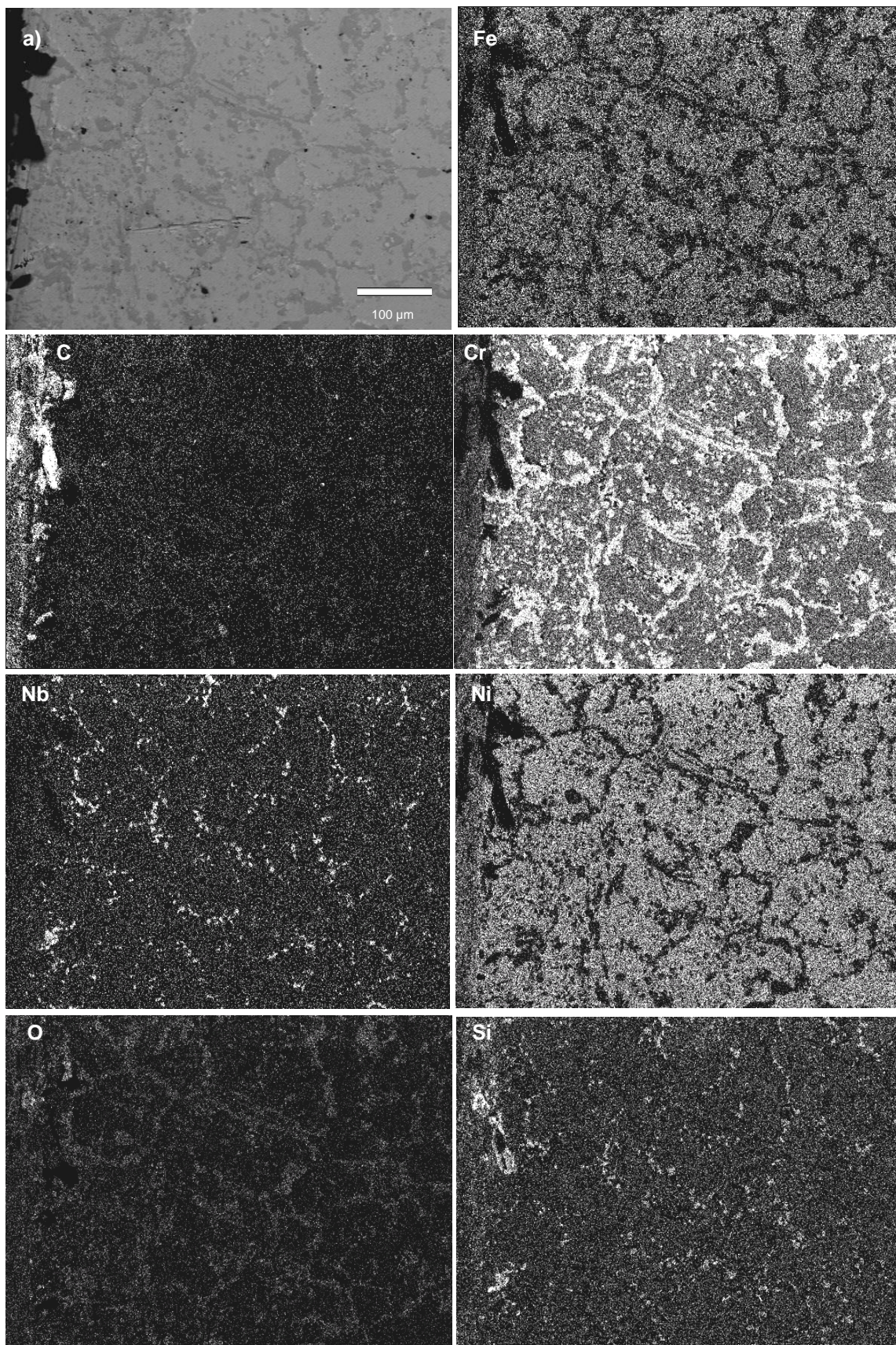


Figura 6.7 - Microestrutura da amostra 2US (liga ET 45 Micro): a) Imagem em electrões retrodifundidos (BEI) do diâmetro interno da amostra; mapa dos elementos por raios-X: Fe, C, Cr, Nb, Ni, O, Si.

A Figura 6.8 mostra a microestrutura da amostra 2US na zona do diâmetro externo. Na imagem a baixa ampliação (Figura 6.8 a)) é visível uma rede de carbonetos coalescidos, sendo visível a presença de duas fases nos limites de grão formando uma rede contínua. Na Figura 6.8 b) é possível detectar-se nos limites de grão precipitados de carboneto rico em crómio M_4C (onde $M = Cr, Fe, Ni$) e a presença de uma fase G (Silicieto de Ni-Nb-Si) identificada pela proporção atómica, sendo esta fase típica de material exposto a elevadas temperaturas, [18, 24, 25, 37].

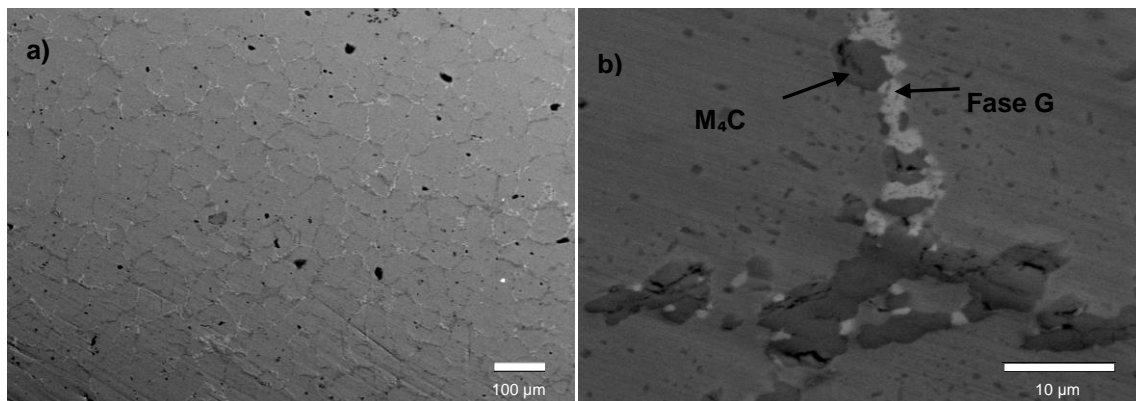


Figura 6.8 - Microestrutura da amostra 2US (liga ET 45 Micro): (a) Imagem em electrões retrodifundidos do diâmetro externo da amostra; (b) imagem ampliada de (a).

A Figura 6.9 mostra os resultados do ensaio de microdureza Vickers ao longo da espessura do tubo da amostra 2N. Verifica-se um aumento da dureza junto da diâmetro interno e externo. O elevado valor de dureza junto do diâmetro interno pode ficar a dever-se à formação de uma camada passiva de óxido de crómio, [5].

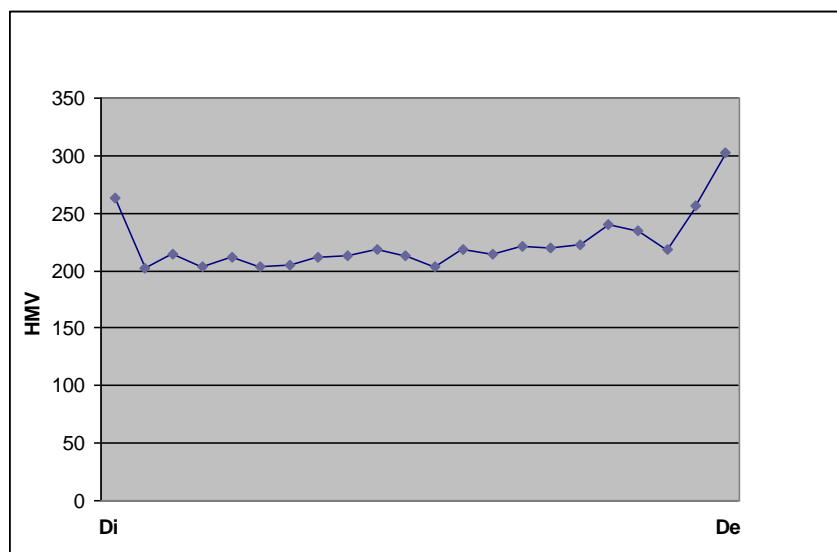


Figura 6.9 - Perfil de microdureza entre a diâmetro interno (Di) e diâmetro externo (De) da amostra 2N (os pontos foram distribuídos ao longo da espessura da amostra).

6.2.2. Caracterização das amostras do equipamento F1005

A Figura 6.10 apresenta amostras das serpentinas da F1005 (liga H39WM) no estado novo e após serviço. Toda a superfície da amostra 5U apresenta comportamento ferromagnético. Na superfície exterior existe uma zona de cor mais escura, evidenciando que esteve sujeita a chama directa devido a deficiente afinação dos queimadores.

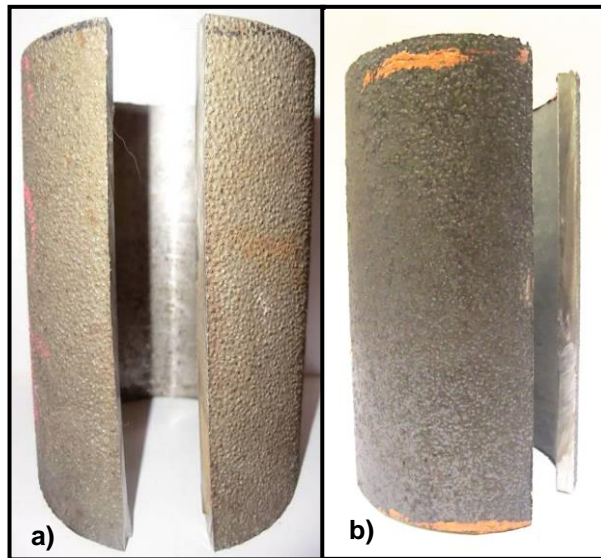


Figura 6.10 - Amostras 5N (a) e 5U (b) no estado de recepção.

A Figura 6.11 mostra a microestrutura da amostra 5N, correspondente à liga no estado de recepção a qual apresenta morfologia tipicamente eutética. É visível a presença de três fases, correspondendo a uma matriz na qual se encontram precipitados de duas fases distintas. As imagens obtidas através de electrões retrodifundidos (Figura 6.11) mostram a presença de uma fase constituída por grãos escuros e alongados presentes essencialmente nos limites de grão da matriz austenítica. Os resultados de microanálise química identificam a presença de crómio e de carbono, sugerindo a presença de carboneto de crómio. Uma segunda fase de precipitados (mais claro na imagem BEI) encontra-se nos limites de grão e dispersa na matriz e contém nióbio e carbono, sugerindo a presença de carboneto de nióbio. Refere-se que no equipamento utilizado a análise composicional é apenas semi-quantitativa (uma vez que não se utilizam padrões internos). Adicionalmente existe sempre carbono na câmara do microscópio (proveniente da bomba de vácuo primário). Deste modo, não foi possível identificar quais os carbonetos específicos presentes. Os resultados de DRX (Figura 6.12) não permitem esclarecer este ponto, uma vez que a única fase cristalina identificada dentro do limite de detecção do equipamento foi a matriz austenítica. A composição da matriz foi também avaliada por EDS (Figura 6.11 b)). Os elementos químicos identificados estão em boa concordância com as informações do fornecedor relativamente à composição da liga H39WM (Tabela 3.1).

Refere-se ainda que não há alterações microestruturais quando a observação prossegue entre o limite externo e o limite interno do tubo.

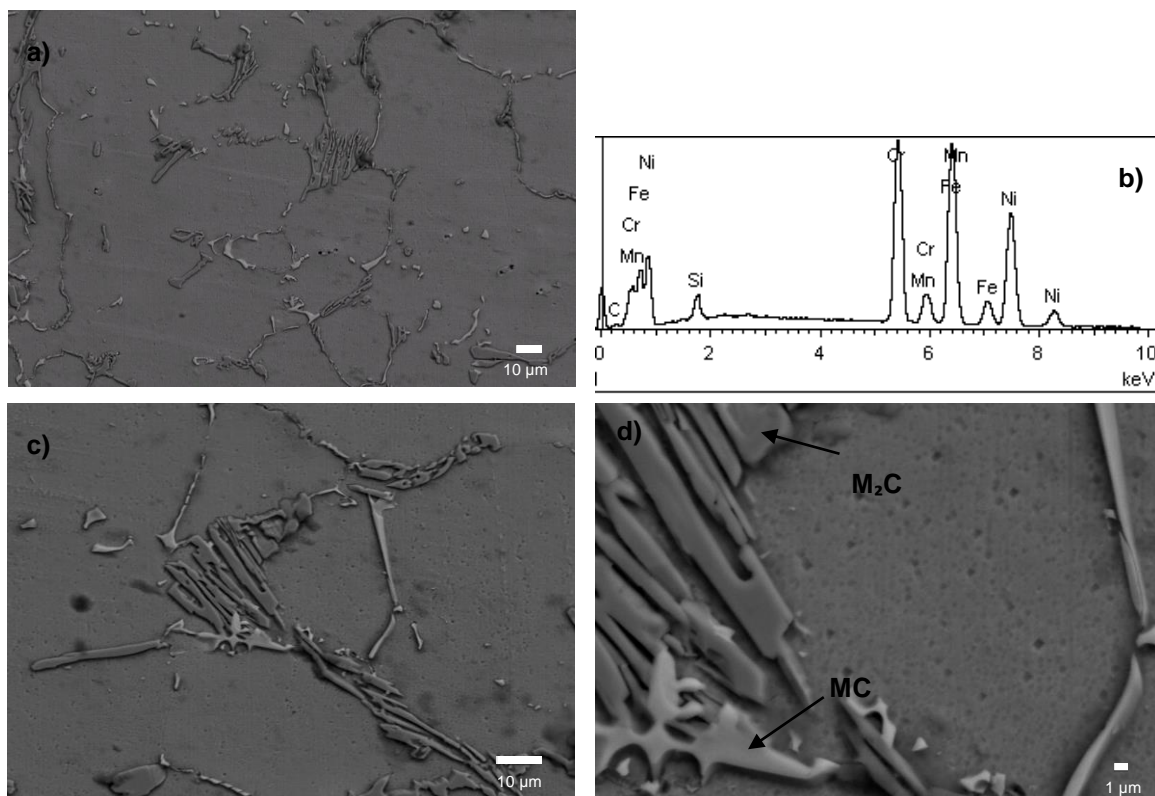


Figura 6.11 - Microestrutura da amostra 5N (liga H39WM): (a), (c) e (d) Imagens por electrões retrodifundidos (BEI); (b) Espectro obtido por microanálise química.

Os resultados da análise química EDS da amostra 5N (Figura 6.11), detectaram a presença da matriz austenítica, cuja composição engloba C, Si, Cr, Mn, Fe, Ni. A análise DRX da amostra 5N (Figura 6.12) confirma dentro dos limites de detecção do equipamento a identificação da matriz austenítica (Fe, Cr, Ni) e C. Através de análise química EDS do diâmetro interno da amostra 5U (Figura 6.13), detectou-se a presença da matriz austenítica, óxido de cromo e óxido de silício. A análise DRX (Figura 6.12) confirma dentro dos limites de detecção do equipamento a identificação de todas estas fases excepto o óxido de silício.

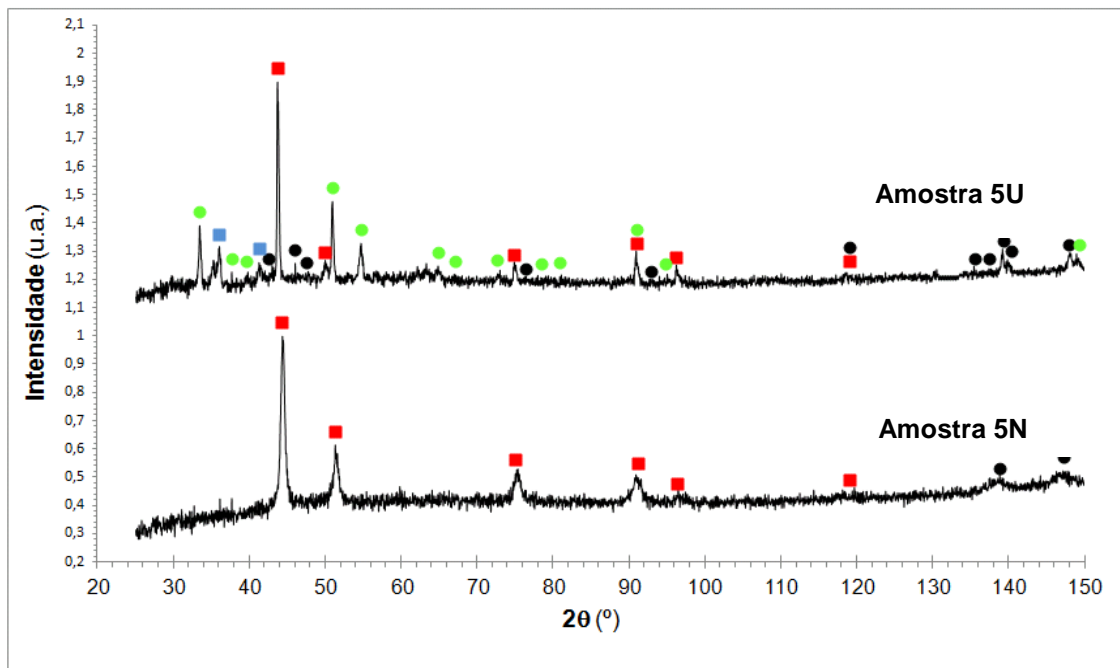


Figura 6.12 - Espectro de difracção de raios-X da amostra 5N e diâmetro interior da 5U (■ : FeCrNi; ● : C; ● : Cr 2O₃; ■ : Nb6C5)

A Figura 6.13 a) mostra a microestrutura em BEI da amostra 5U na zona do diâmetro interno, são visíveis três zonas distintas, uma camada de óxido na zona do diâmetro interno, seguindo-se a zona intermédia empobrecida de carbonetos e a zona mais afastada do limite interior do tubo onde é visível uma rede contínua de carbonetos formada nos limites de grão. São igualmente visíveis pontos negros. Nas figuras 6.13 apresentam-se os mapas de raios-X de distribuição dos vários elementos químicos, confirmando-se a presença de óxido de ferro (ou oxidação) na zona do diâmetro interno, sob o qual estão as camadas de óxido de crómio e óxido de silício, ambas descontínuas. A zona intermédia devido à dissolução dos carbonetos de crómio, encontra-se descarburizada, sendo esta zona mais rica em ferro e níquel. Na zona mais afastada existe uma rede contínua de carbonetos nos limites de grão, ricos em crómio, nióbio e silício. Os pontos negros correspondem a carbono difundido na matriz, podendo estes ser interpretados como uma indicação preliminar de carburização partindo da superfície interna do tubo, [33]. Nos resultados de DRX (Figura 6.12) foram identificadas as fases cristalinas sugeridas a partir dos mapas de raios-X obtidos por EDS, excepto o óxido de silício cuja percentagem se encontra provavelmente abaixo do limite de detecção do aparelho.

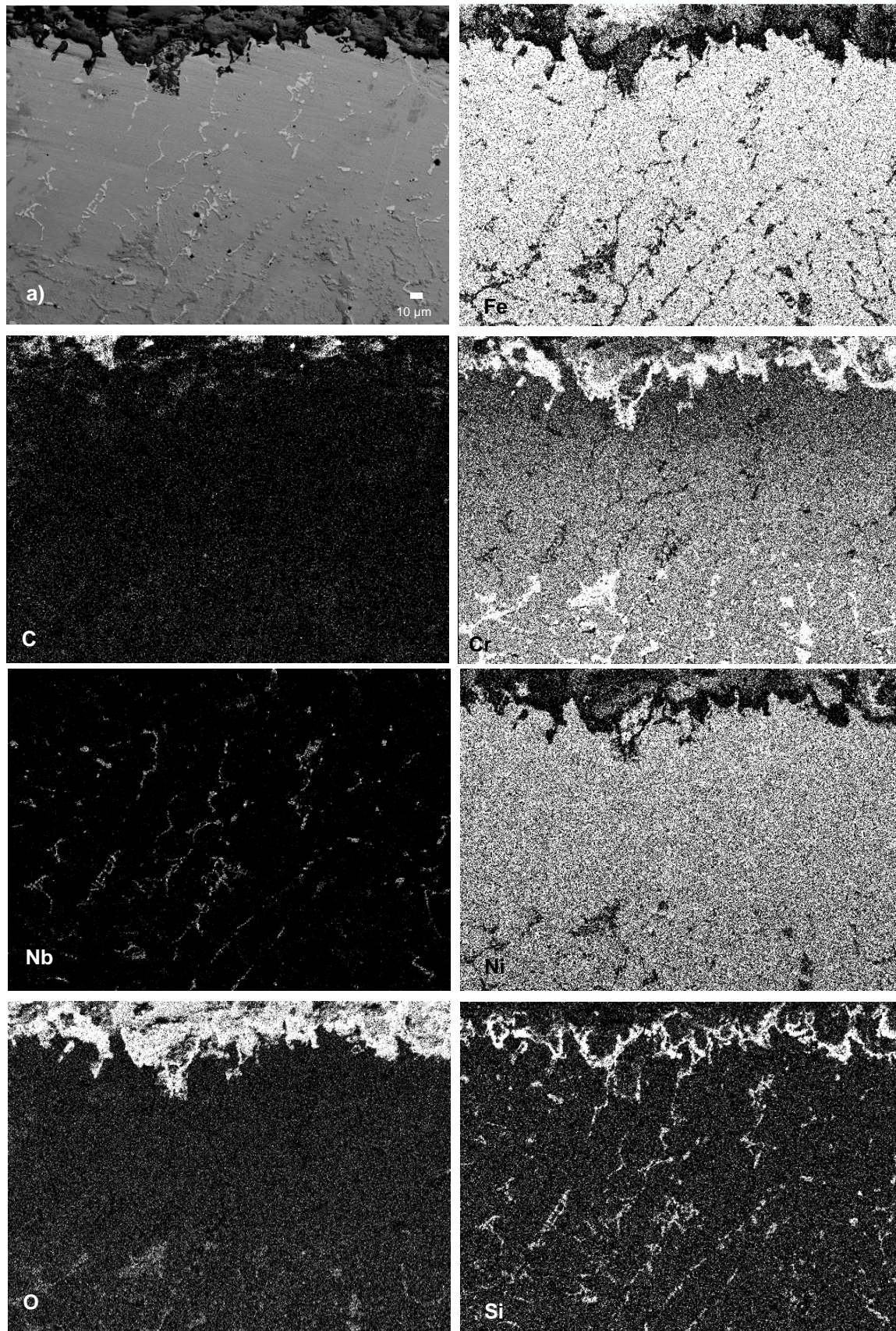


Figura 6.13 - Microestrutura da amostra 5U (liga H39WM) na zona do diâmetro interno do tubo:
a) Imagem em electrões retrodifundidos (BEI); mapa dos elementos por raios-X: Fe, C, Cr, Nb,
Ni, O, Si.

A Figura 6.14 mostra a microestrutura da amostra 5U na zona da zona central, através de electrões retrodifundidos (BEI). Identifica-se uma rede de carbonetos parcialmente coalescidos, sendo visível a presença de duas fases distintas nos limites de grão e também no interior dos grãos da matriz. Na Figura 6.14 b) identificam-se na fase mais escura, a presença de carbonetos rico em crómio M_3C (onde $M = Cr, Fe, Ni$) e na fase mais clara, a presença de uma fase G (Silicieto de Ni-Nb) identificada pela proporção atómica, [18, 24, 25, 37].

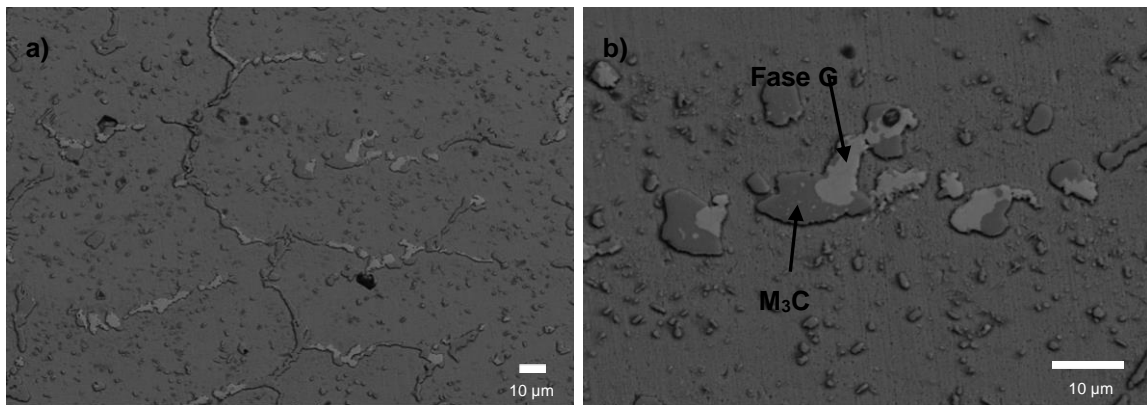


Figura 6.14 - Microestrutura da amostra 5U (liga H39WM): (a) (b) Imagem da zona central da amostra em electrões retrodifundidos (BEI): (a) imagem a baixa ampliação; (b) imagem ampliada.

A Figura 6.15 mostra a microestrutura da amostra 5U na zona do diâmetro externo. Na Figura 6.15 (a) são visíveis três zonas distintas, uma camada de óxido na zona do diâmetro externo, seguindo-se a zona intermédia pobre em carbonetos e a zona mais afastada do limite interior do tubo onde é visível uma rede contínua de carbonetos formada nos limites de grão.

Através de microanálise química (Figura 6.15 a)) é possível identificar-se uma camada de espinela (mistura de óxido complexa), [24, 38]. Na Figura 6.15 b) deteta-se uma fase contendo ferro e oxigénio, sugerindo a presença de óxido de ferro.

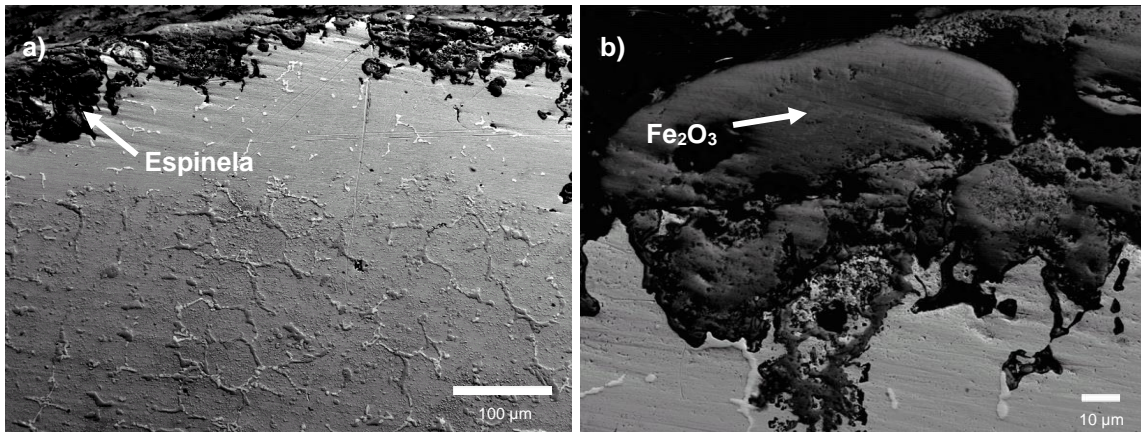


Figura 6.15 - Microestrutura da amostra 5U (liga H39WM): (a) (b) Imagem do diâmetro externo da amostra em electrões retrodifundidos (BEI): (a) imagem a baixa ampliação; (b) imagem ampliada de (a).

A Figura 6.16 mostra os resultados do ensaio de microdureza Vickers ao longo da espessura do tubo da amostra 5N. Verifica-se um aumento da dureza junto do diâmetro interno e externo. O elevado valor de dureza junto do diâmetro interno pode ficar a dever-se à formação de uma camada passiva de óxido de cromo, [5].

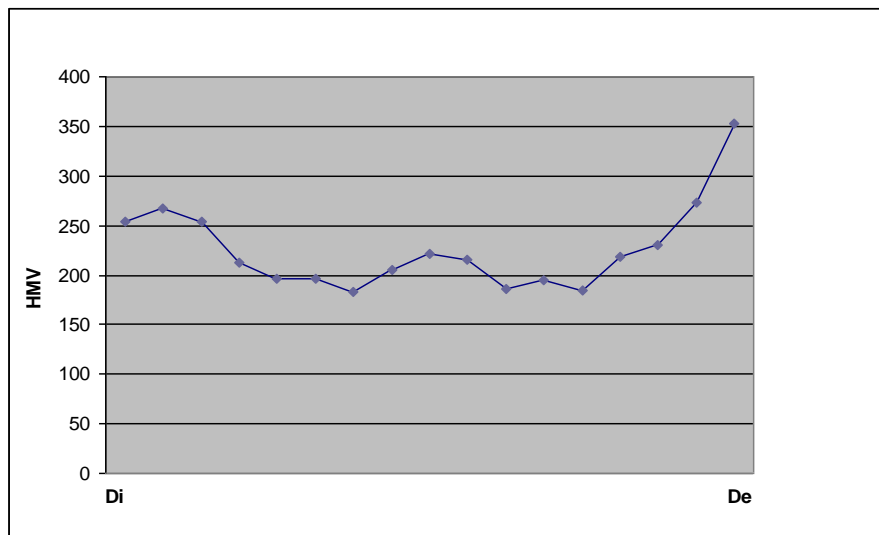


Figura 6.16 - Perfil de microdureza entre a diâmetro interno (Di) e diâmetro externo (De) da amostra 5N (os pontos foram distribuídos ao longo da espessura das amostras).

6.3.3. Caracterização do coque

A amostra de coque recolhida para análise é proveniente do equipamento F1004. Foi efectuada análise química por SEM/EDS e ensaios de dureza, com o objectivo de identificar a composição química e avaliar a resistência mecânica do coque depositado no interior do tubo. A Figura 6.17 mostra o coque no que se refere à superfície exterior (em contacto com a liga metálica) e à superfície interior (em contacto com os hidrocarbonetos do caudal gasoso).

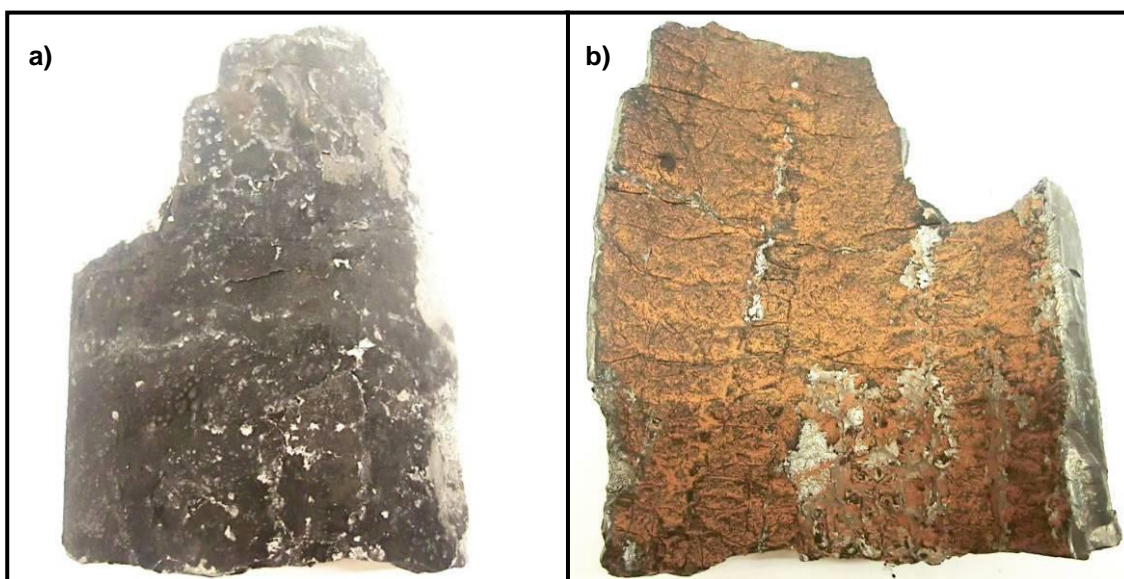


Figura 6.17 - Amostra de coque depositado no tubo: a) superfície exterior do coque; b) superfície interior do coque

Na Figura 6.18 observa-se a microestrutura das superfícies exterior e interior do coque. A superfície exterior (Figura 6.18 a)) apresenta uma morfologia mista de longos filamentos (coque catalítico) e esféricas (coque pirolítico). A superfície interior (Figura 6.18 b)) apresenta uma morfologia laminar, com alguns esféricos (coque pirolítico). Através de análise química por SEM/EDS efectuadas em ambas as superfícies, constatou-se que a sua composição é quase exclusivamente carbono. Verifica-se que as superfícies do coque analisado apresentam morfologias em consonância com as descritas no Capítulo 2.

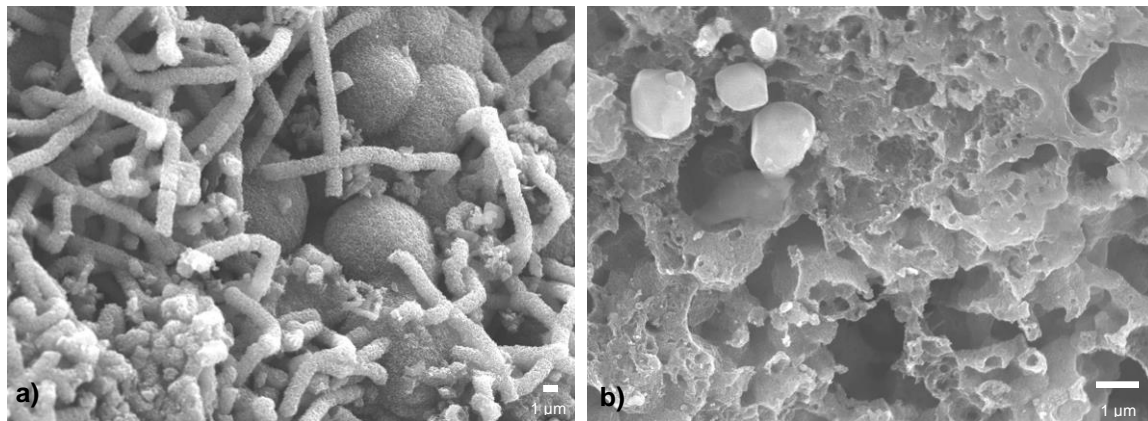


Figura 6.18 - Amostra de coque depositado no tubo: (a) superfície exterior do coque; (b) superfície interior do coque

Efectuaram-se ensaios de dureza HRB em posições aleatorias da superfície exterior do coque com o objectivo de avaliar a sua resistência mecânica. Dos sete ensaios realizados constatou-se que os valores são homogéneos ao longo da superfície, obtendo-se o valor de $90,9 \pm 7,6$.

6.4. Sumário

As amostras 2N e 5N pertencentes às ligas H39WM e ET 45 Micro respectivamente, apresentavam no estado de recepção uma estrutura típica do material em estudo.

A amostra 2US referente à liga ET 45 Micro no estado após serviço, apresentava uma microestrutura característica de exposição a elevadas temperaturas, verificando-se a coalescência de carbonetos e precipitação de carbonetos secundários quer nos limites de grão, quer no interior dos grãos da matriz. Através de análise da composição química foi identificado, como esperado, a fase-G, a qual precipita preferencialmente nos limites de grão, fragilizando o material. O aparecimento da fase G é típico de materiais expostos a elevada temperatura. Na zona da superfície interna verifica-se a incapacidade de formação de uma camada protectora de óxidos, existindo apenas vestígios de uma camada de óxido de silício. Não foi possível confirmar que os carbonetos identificados fossem os especificamente os espectáveis, devido à análise composicional no equipamento SEM/EDS utilizado ser apenas semi-quantitativa. Nos ensaios DRX não foi possível identificar todas as fases esperadas, devido a limitação do equipamento.

A amostra 5U referente à liga H39WM no estado após serviço apresentava na zona central uma microestrutura com coalescência parcial de carbonetos e precipitação de

carbonetos secundários quer nos limites de grão, quer no interior dos grãos da matriz. Através de análise da composição química foi identificado, como fase-G, típica de exposição a elevada temperatura. Verificou-se que a liga mostra capacidade de manter uma camada de óxido na zona da superfície interior, apesar de a zona intermédia se encontrar fortemente descarburizada. Na zona do diâmetro exterior identificou-se uma camada de óxidos na superfície externa, encontrando-se uma zona descarburizada sob esta. A descarburização deve-se ao crómio ter sido consumido na formação sucessiva da camada externa de óxidos, a qual fractura frequentemente devido aos ciclos térmicos a que a serpentina é sujeita. Não foi possível confirmar que os carbonetos identificados fossem os especificamente os espectáveis, devido à análise composicional no equipamento SEM/EDS utilizado ser apenas semi-quantitativa. Nos ensaios DRX não foi possível identificar todas as fases esperadas, devido a limitação do equipamento.

A microestrutura da amostra 2US (liga ET 45 Micro) encontrava-se num estado de degradação mais avançado do que a amostra 5U (liga H39WM), verificando-se uma maior coalescência dos carbonetos e a inexistência de capacidade de formação de uma camada protectora de óxido na superfície interior. Esta incapacidade de formar a camada protectora de óxido permite que o carbono se difunda no material, provocando carburização.

Apesar de não estar disponível informação detalhada do histórico das condições de operação do equipamento ao qual as amostras pertenciam, o estado de degradação mais avançado da amostra da liga ET 45 Micro está em consonância com o tempo de serviço mais prolongado e exposição a temperaturas mais elevadas, quando comparada com a amostra liga H39WM.

Os resultados dos ensaios de microdureza das amostras 2N e 5N, comparados com os ensaios de dureza do coque, mostra que as amostras dos tubos das serpentinas no estado tal qual têm valores de dureza ligeiramente mais elevados. Os resultados destes ensaios não permitem obter conclusões

Capítulo 7

Conclusões e propostas para trabalhos futuros

Neste capítulo apresentam-se as principais conclusões do estudo que foi realizado pelo método dos elementos finitos e da análise de amostras retiradas de serpentinas em serviço. Apresentam-se também propostas para trabalhos futuros.

7.1. Conclusões

Após a realização deste trabalho concluiu-se que os principais mecanismos de falha dominantes em serpentinas de fornalhas de pirólise são a acção combinada da carburização, fluência e choques térmicos. A carburização provoca uma severa degradação microestrutural do material, retirando-lhe resistência mecânica, tornando-o mais susceptível à falha, principalmente quando sujeito a fluência. Os choques térmicos são devidos essencialmente às descoqueficações e às paragens de emergência (mais severos), podendo provocar fracturas frágeis. Estas fracturas são ainda mais susceptíveis de acontecer quando os tubos das serpentinas já se encontram nitrificados e carburizados. Assim, pode concluir-se que as falhas se devem a uma combinação de vários factores.

No presente trabalho, através do estudo efectuado pelo método de elementos finitos, concluiu-se que o peso do coque e a dilatação térmica da serpentina são os parâmetros mais importantes para reduzir as tensões e deformações e conseqüentemente a probabilidade de ocorrência de falha por fractura (frágil ou dúctil) e fluência.

A afinação da pré-carga das molas e dos esforços que se estão a transmitir pela *transferline* tem um impacto extremamente alto nas tensões. A título de exemplo, se todas as molas forem instaladas com a mesma pré-carga as tensões aumentam cerca de 10X criando deformações plásticas e conseqüentemente falha prematura. Outro factor de importância fundamental é o controlo das folgas nas guias. Folgas inexistentes ou pequenas impossibilita a serpentina de se deformar livremente causando mais uma vez tensões extremamente altas, insustentáveis pela serpentina. No caso analisado verificou-se que a folga nas guias deveria ser pelo menos de 50 mm.

Em relação aos resultados obtidos na avaliação microestrutural, estes foram os esperados com os resultados apresentados na literatura. Apenas na detecção dos carbonetos presentes na microestrutura dos materiais se registaram algumas discrepâncias, podendo ser consideradas normais, dadas as limitações do equipamento na detecção exacta dos carbonetos. Nas superfícies interna e externa dos tubos, os fenómenos de degradação foram os esperados, carburização na superfície interna, oxidação e nitrificação na superfície externa. Nas análises da zona da superfície interna verifica-se um processo de descarburização do crómio, que difunde para a superfície, formando uma camada protectora de óxidos contra a carburização. Na superfície externa também ocorreram processos de oxidação e descarburização associados a uma atmosfera oxidante, embora em menor extensão. A carburização é um fenómeno que acontece com maior intensidade na superfície interior das serpentinas, devido à presença de uma atmosfera carbonosa no interior dos tubos e à deposição de coque.

Conclui-se que a manutenção das camadas de óxido protector que se formam nas superfícies interna e externa das serpentinas são essenciais para evitar a carburização, no

entanto, os defeitos estruturais (poros e fendas) que se formam nesta camada devido aos ciclos térmicos, permitem a difusão do carbono no material e a sua conseqüente carburização.

A formação de coque no interior das serpentinas é um factor que tem enorme influência no tempo de vida da serpentina, pois dificulta a transferência do calor, sendo que, para a fornalha manter o mesmo rendimento necessita um aumento substancial da temperatura de serviço, acelerando a carburização, nitrificação e provocando o alongamento da serpentina. Inerente ao processo de coqueificação, a descoqueificação por ser um processo que destrói as camadas de óxido protector por erosão, deve ser evitado.

De modo evitar-se falhas nas serpentinas deve haver uma selecção criteriosa do tipo de material tendo em conta a temperatura de operação, resistência à carburização, oxidação/nitrificação e alongamento. O material deverá ainda ter uma elevada ductilidade e fácil soldabilidade.

Algumas das falhas podem ficar a dever-se à operação/condução da fornalha, podendo ser prevenidas através de uma operação/condução apropriada. Para se assegurar uma protecção adequada das serpentinas, deve-se:

- Evitar temperaturas de serviço superiores às de projecto durante longos períodos de tempo;
- As leituras das temperaturas de superfície dos tubos devem ser objecto de um seguimento minucioso e o procedimento da leitura deve ser *standard*, de modo a garantir a fiabilidade das medições;
- Com base nos resultados obtidos por elementos finitos estabelecer um critério para correcta afinação da pré-tensão nas molas;
- Se for necessário alterar parâmetros de funcionamento verifica-se que o aumento de pressão introduz um dano inferior ao causado pelo aumento de temperatura;
- Verificar se as folgas não foram completamente vencidas durante o aquecimento.

7.2. Propostas para trabalhos futuros

Este trabalho teve como objectivo perceber quais os parâmetros que tem maior influência nas tensões e deformações da serpentina, revelando-se a temperatura e o coque os de maior influência. No entanto, estes resultados são válidos para um determinado momento, não se retirou conclusões sobre o efeito da temperatura e do coque na serpentina durante um período de tempo prolongado. Assim, para se perceber qual o efeito dos parâmetros estudados neste trabalho a longo prazo, seria importante realizar um ensaio de fluência de longa duração e incluir estes dados no modelo de elementos finitos.

Devido à deposição de coque na superfície interior das serpentinas ter um papel fundamental no tempo de vida das mesmas, seria recomendável a investigação sobre novas camadas superficiais ou aditivos que retardem a deposição de coque.

As camadas de óxido protector deveriam ser desenvolvidas de forma a não sofrerem alterações estruturais (poros e fendas) que permitam a difusão do carbono na matriz.

Estudar numericamente a influência de alteração de vários parâmetros relacionados com o rendimento do processo, tais como temperatura, pressão e peso do coque, no campo de tensões e deformações da serpentina.

Realizar ensaios de tracção a alta temperatura a amostras retiradas de tubos com diferentes tempos de utilização para avaliar a evolução da resistência estrutural com o tempo.

Incluir no modelo de elementos finitos toda a tubagem de *inlet* e *outlet*, bem como apoios.

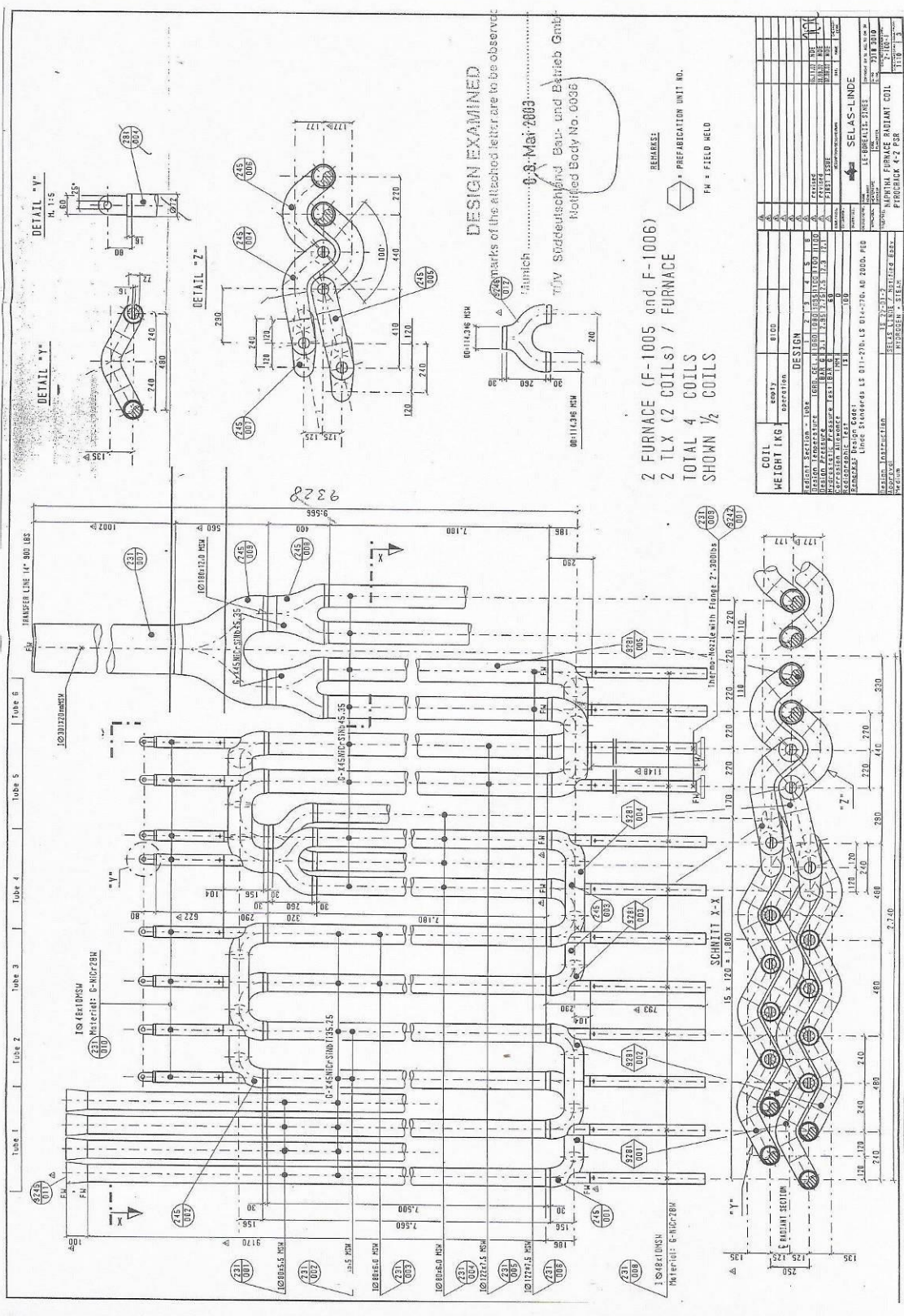
Bibliografia

- [1] Lim, H.; Choi, J.; Realff, M.; Lee, J.; Sunwon, P.; "Development of Optimal Decoking Scheduling Strategies for an Industrial Naphtha *Cracking* Furnace System"; American Chemical Society, 2006, 45, 5738-5747.
- [2] Ren, Tao; Patel, M.; Block, K.; "Olefins from conventional and heavy feedstocks: Energy use in steam *cracking* and alternative processes"; Energy 31 (2006) 425–45; June 2004.
- [3] Jakobi, D.; Gommans, R.; "Typical failures in pyrolysis coils for ethylene *cracking*"; Materials and Corrosion, 2003, 54, N^o11.
- [4] Tari, V.; Najafizadeh, A.; Aghaei, M.; Mazloumi, M.; "Failure Analysis of Ethylene *Cracking* Tube", ASM International, 2009, 9:316-322.
- [5] Khodamorad, S.; Fatmehsari, D.; Rezaie, H.; Sadeghipour, A.; "Analysis of ethylene cracking furnace tubes"; Engineering Failure Analysis 21, 2012, 1-8.
- [6] Zimmeerman, H.; Walzl R.; "Ethylene"; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005.
- [7] McKimpson, Marvin G.; "High-Performance Oxide-Dispersion-Strengthened Tubes for Production of Ethylene and Other Industrial Chemicals"; Final Technical Report, Michigan Technological University; Março de 2006.
- [8] Pacheco, N.; "Formação de Técnicos de Operação para Unidades Químicas", REPSOL POLÍMEROS, Outubro 2008.
- [9] Babakr, A.; Habiby, F.; "Lengthening, *Cracking* and Weldability Problems of Fe-Ni-Cr Alloy Tube", Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering, Vol. 8, n^o2, pp 133-148; 2009.
- [10] Fernandes, J.; "Steam *Cracking*"; REPSOL POLÍMEROS; 2006
- [11] Borjali, S.; Allahkaram, S.; Khosravi, H.; "Effects of working temperature and carbon diffusion on the microstructure of high pressure heat-resistant stainless steel tubes used in pyrolysis furnaces during service condition"; Materials and Design 34 (2012) 65-73
- [12] Deuis, R.; Brown, A.; Petrone, S.; "Hot erosion wear and carburization in petrochemical furnaces"; Materials and Corrosion, 2006, 57, N^o2.
- [13] Linde Licensor Conference, Munich; 6-8 Junho; 2011.
- [14] Pires, José; "Revamping das F1005/F1006"; Manual de operação adicional; Borealis Sines; Outubro de 2003.
- [15] Miggelbrink, M.; "Apply Catalytic NO_x removal technology to *cracking* furnaces", CRI Catalyst Co.; Linde Group, Novembro e Dezembro, 2011

- [16] Schmidt, G.; Walter S.; Banavsky, B.; “Cracking Furnace Technology”; Department ODS; Linde Engineering; Olefins Academy 2008.
- [17] Schillmoller C.; “HP-Modified furnace tubes for steam reformers and steam crackers” NiDI Technical Series, N° 10058; Nickel Development Institute.
- [18] Berghof-Hasselbächer, E.; Gawenda, Schorr, M.; P.; Schütze, M.; Hoffman J.; “Atlas of Microstructures”; AF234/7226/MSchü; MTI.
- [19] Kirchheiner R.; Woelpert P.; “Niobium in centrifugally cast tubes for petrochemical applications”; Schimdt + Clemens GmbH + Co. (S+C); 51779 Lindlar, Germany.
- [20] McKimpson, M.; Albright, L.; “Future coils for ethylene furnaces: reduced or no coking and increased coil longevity”; ACS, Div. Fuel Chem.; 2004, 49(2), 776.
- [21] http://www.nickelinstitute.org/~Media/Files/TechnicalLiterature/Castings_Stainless_Steel_and_Nickel_Base_11022.pdf#page; Outubro de 2006.
- [22] Paralloy Limited; “High strength, High temperature Alloy for Steam Cracker Furnaces and Steam Reformers Furnaces”; Technical papers
- [23] Tillack, D.; Guthrie, J.; “Wrought and cast heat resistant stainless steels and nickel alloys for the refining and petrochemical industries”; Nickel Development Institute.
- [24] Pinto, Maria; “Estudo da degradação/envelhecimento de aços austeníticos a alta temperatura em meios redutores”; Dissertação de Mestrado, FCT/UNL; 2001.
- [25] Monobe, L.; “Caracterização do envelhecimento da liga 20Cr32Ni+Nb fundida por centrifugação e de seu efeito sobre o comportamento mecânico a frio”; Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo; 2007.
- [26] Huber, J; Jakobi, D.; “Centricast Materials for High-Temperature Service”; International Conference & Exhibition, Dusseldorf, Germany; 21-24 Fevereiro de 2011.
- [27] Centralloy ET45 Micro; MATERIAL DATA SHEET; Schimdt+Clemens Group; Setembro de 2009, Rev. 02.
- [28] Ul-Hamid, A.; Tawancy, H.; Mohamemed, A.; Abbas, N.; “Failure analysis of furnace radiant tubes exposed to excessive temperature”; Engineering Failure Analysis 13 (2006) 1005-1021.
- [29] Grabke, H.; Jakobi, D.; “High temperature corrosion of cracking tubes”; Materials and Corrosion, 53, 494-499 (2003)
- [30] Ramanarayanan T.; Petkovic, R.; Mumford, J.; Ozekcin, A.; “Carburization of high chromium alloys”; Materials and corrosion 49, 226-230 (1998).
- [31] Smith, William, F; “Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais”; McGraw Hill; 3ª Edição.
- [32] Branco, C.M. ;”Mecânica dos Materiais”, Fundação Calouste Gulbenkian, 3ª edição, 1992.

- [33] Silveira, Tito F.; Almeida, Luiz H.; Moreira, Marcelo F.; Silveira, Tito L.; “Microestrutura de tubos de forno de pirólise desativados após 91.000h de operação - resultados da metalografia ótica”; Trabalho apresentado na 6ªCOTEC - Conferência Sobre Tecnologia de Equipamentos Salvador, Agosto de 2002.
- [34] Wimer; “Additional Operation Manual, Recoiling/Revamp Naftha Furnaces F1005 and F1006”; Linde AG, Gas and Engineering; Setembro de 2003.
- [35] Mesquita, J.; “Substituição das serpentinas de radiação e crossover da fornalha F1001”; ISQ, Engenharia; Junho de 2008.
- [36] Dupont, John; Lippold, John C.; Kiser, Samuel D.; “Welding Metallurgy and Weldability of Nickel-Base Alloys”; John Wiley & Sons, Inc., 2009.
- [37] Noronha, Maurício J.; Nunes, Frederico C. ; Almeida, Luiz H.; “Microestrutura de aços hp modificados com ítrio usados em colunas de fornos de reforma a vapor d’água”; Universidade Federal do Rio de Janeiro, Cidade Universitária, Centro de Tecnologia, BI.F; 2o Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás.
- [38] Lima, M.; “Desenvolvimento e caracterização de revestimentos protectores contra carburização em tubos de pirólise de hidrocarbonetos na produção de olefinas”; Dissertação de Mestrado, Universidade federal do Rio Grande do Sul; 2002.

Anexo A: Desenho técnico da serpentina de radiação F1005



DESIGN EXAMINED

marks of the attached letter are to be observed

03.03.2003

TUV SÜddeutschland Bau- und Betrieb GmbH
Notified Body No. 0036

2 FURNACE (F-1005 and F-1006)
2 TLX (2 COILS) / FURNACE
TOTAL 4 COILS
SHOWN 1/2 COILS

BRASS
PREFABRICATION UNIT NO.
FIELD WELD

COIL	WEIGHT (KG)	empty	operation	8100	DESTIN
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					
9					
10					
11					
12					
13					
14					
15					
16					
17					
18					
19					
20					
21					
22					
23					
24					
25					
26					
27					
28					
29					
30					
31					
32					
33					
34					
35					
36					
37					
38					
39					
40					
41					
42					
43					
44					
45					
46					
47					
48					
49					
50					
51					
52					
53					
54					
55					
56					
57					
58					
59					
60					
61					
62					
63					
64					
65					
66					
67					
68					
69					
70					
71					
72					
73					
74					
75					
76					
77					
78					
79					
80					
81					
82					
83					
84					
85					
86					
87					
88					
89					
90					
91					
92					
93					
94					
95					
96					
97					
98					
99					
100					

Anexo B: Distribuição das temperaturas na serpentina

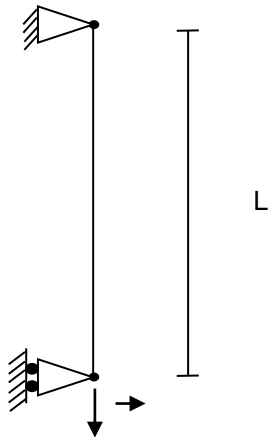
X	Y	TEMP
0	0	1025
0	-1	1025
0	-2	1050
0	-3	1075
0	-4	1075
0	-5	1100
0	-6	1100
0	-7	1075
0	-8	1050
0	-9	1025
0	-10	1025
-1	0	700
-1	-1	950
-1	-2	1000
-1	-3	1050
-1	-4	1050
-1	-5	1050
-1	-6	1050
-1	-7	1000
-1	-8	975
-1	-9	950
-1	-10	950
-2	0	700
-2	-1	900
-2	-2	900
-2	-3	925
-2	-4	925
-2	-5	925
-2	-6	925
-2	-7	925
-2	-8	900
-2	-9	875
-2	-10	875
-3	0	800
-3	-1	825
-3	-2	850
-3	-3	850
-3	-4	850
-3	-5	850

X	Y	TEMP
-3	-6	850
-3	-7	850
-3	-8	875
-3	-9	875
-3	-10	875
1	0	700
1	-1	950
1	-2	1000
1	-3	1050
1	-4	1050
1	-5	1050
1	-6	1050
1	-7	1000
1	-8	975
1	-9	950
1	-10	950
2	0	700
2	-1	900
2	-2	900
2	-3	925
2	-4	925
2	-5	925
2	-6	925
2	-7	925
2	-8	900
2	-9	875
2	-10	875
3	0	800
3	-1	825
3	-2	850
3	-3	850
3	-4	850
3	-5	850
3	-6	850
3	-7	850
3	-8	875
3	-9	875
3	-10	875

Anexo C: Validação do modelo de elementos finitos.

AC.1. Resultados da deformação da mola quando sujeita a uma carga concentrada.

Elemento barra 2D de 2 nós (T2D2). Modelação da mola.



Considerando os seguintes dados:

- Coeficiente de rigidez: 33,3 kN/m
- Comprimento: 1 m
- Peso: 1154,802 N
- Área: 1 m²

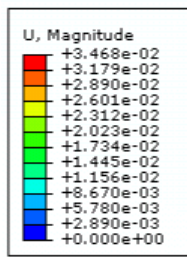
$$K = \frac{EA}{L}$$

Então, $E = 33300$ Gpa

Cálculo analítico:

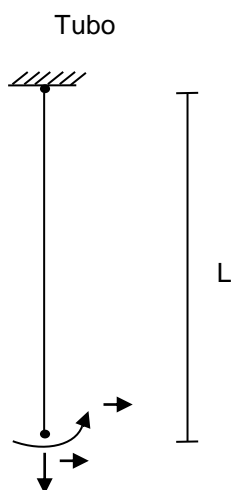
$$\delta = \frac{PL}{EA} = \frac{P}{K} = 0,0346m$$

Análise numérica pelo método dos elementos finitos:



AC.2. Resultados do alongamento do tubo devido ao peso próprio.

Elemento para o tubo: PIPE22, elemento do tipo tubo com 3 nós.



Considerando os seguintes dados:

- Material: 25/35/1/0,4-Cr/Ni/Nb/C
- ρ : $7,97 \times 10^3 \text{ Kg/m}^3$
- α : $15,5 \times 10^{-6} \text{ mm/mm } ^\circ\text{C}$, para um ΔT : (20-100 $^\circ\text{C}$)
- Diâmetro externo: 0,091 m
- Diâmetro interno: 0,08 m
- Comprimento: 10 m
- $E = 158,5 \text{ GPa}$

Em que:

- δ = alongamento (m)
- F = força (N)
- E = módulo de Young (GPa)
- A = área (m^2)
- α = Coeficiente de expansão térmica

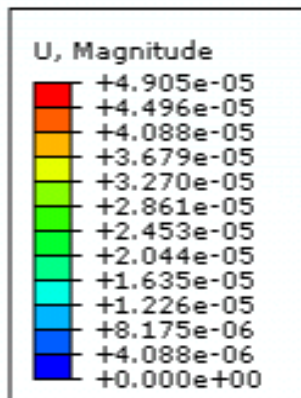
Cálculo analítico:

$$\delta = \int \frac{PdL}{EA}$$

$$\delta = \int_0^{10} 1154,802 * \frac{x}{10} dx = 2,466E^{-5}m$$

$$\delta = \frac{PL}{EA} = 4,933E^{-5}m$$

Análise numérica pelo método dos elementos finitos.



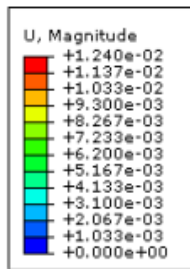
AC.3. Resultado do alongamento do tubo devido ao aumento de temperatura ($\Delta T = 20-100 \text{ }^\circ\text{C}$).

Cálculo analítico:

$$\delta = \alpha(\Delta T)L$$

$$\delta = 0,0124m$$

Análise numérica pelo método dos elementos finitos:



AC.4. Resultado das tensões no tubo assumindo tubo de parede fina.

- pi: 200 000 Pa
- A_s : $1,477E^{-3} \text{ m}^2$
- M: 100 Nm
- I : $1,355E^{-6} \text{ m}^4$
- Raio externo: 0,0455 m
- Raio interno: 0,04 m

Em que:

- pi: pressão interna
- A_s : área da secção
- A_i : área interna da secção transversal
- M: momento flector aplicado
- r_e : raio exterior

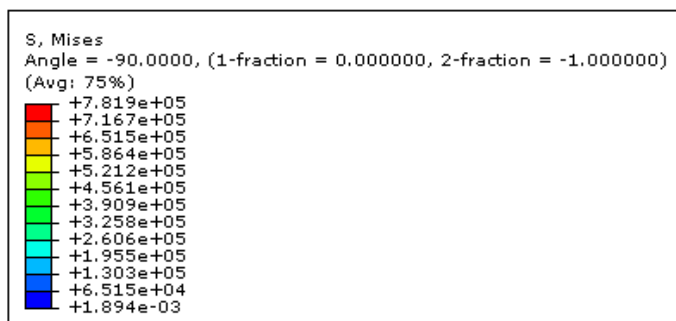
- r_i : raio interior
- t: espessura da parede
- I: momento de inércia

AC.4.1. Resultado da tensão longitudinal devido ao peso próprio.

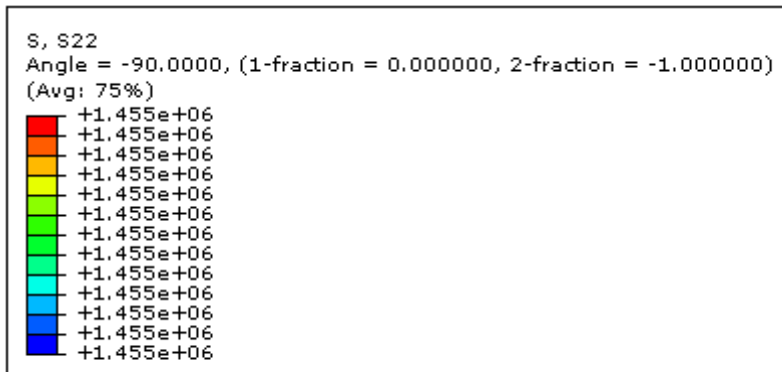
Cálculo analítico:

$$\sigma_{11} = \frac{P}{A} = 0,781 \text{ MPa}$$

Análise numérica pelo método dos elementos finitos:



AC.4.2. Resultado da tensão longitudinal devido à pressão.



Nota: No cálculo da tensão circunferencial foi utilizada a equação para tubos de parede fina, tendo em conta que calcular a tensão circunferencial para tubos de parede espessa (eq. 1) o resultado é idêntico.

Equação para tubos de parede espessa:

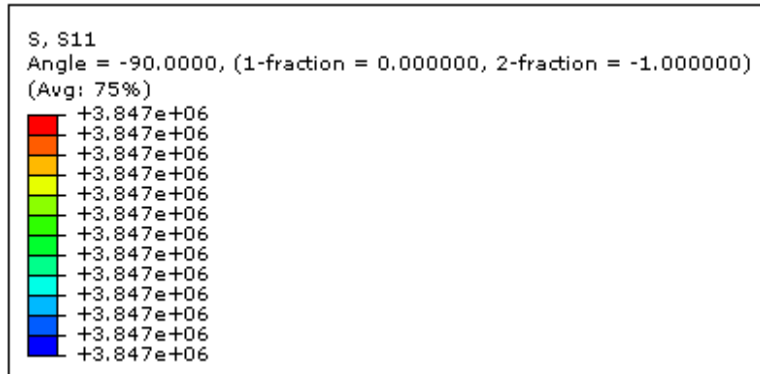
$$\sigma_c = [(p_i r_i^2 - p_o r_o^2) / (r_o^2 - r_i^2)] - [r_i^2 r_o^2 (p_o - p_i) / (r^2 (r_o^2 - r_i^2))] \quad (\text{eq. 1})$$

AC.5. Resultado da tensão longitudinal no tubo devido ao momento flector.

Cálculo analítico:

$$\sigma_{11} = \frac{MR_e}{I} = 3,358 \text{ MPa}$$

Análise numérica pelo método dos elementos finitos:



Explicação da diferença de resultados entre cálculos teóricos e numérico:

No modelo numérico o momento de inércia foi calculado através do teorema dos eixos paralelos,

$$I = \frac{A r^2}{2}$$

e as tensões foram obtidas através de

$$\sigma_{\max} = \frac{M r_{med}}{I} \text{ em vez de } \sigma_{\max} = \frac{M r_{ext}}{I}$$

A diferença apresentada não é significativa para o estudo que se está a efectuar.

A tabela AC.1. mostra o valor do erro relativo das grandezas determinadas pelo método dos elementos finitos face aos valores teóricos.

Tabela AC.1.- Erro relativo em relação ao valor teórico.

	Numerico	Teorico	Erro [%]
Alongamento da mola sujeita a carga concentrada [m]	0,034	0,034	0
Alongamento do tubo devido ao peso próprio [m]	0,490e-6	0,493e-6	0,6
Alongamento do tubo devido ao aumento de temperatura [m]	0,012	0,012	0
Tensão longitudinal no tubo devido ao peso próprio [MPa]	0,781	0,781	0
Tensão longitudinal no tubo devido à pressão [MPa]	0,680	0,681	0,1
Tensão circunferencial no tubo devido à pressão [MPa]	1,455	1,454	0,06
Tensão longitudinal no tubo devido ao momento flector [MPa]	3,847	3,358	12,71