



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE
MATERIAIS

ANÁLISE DOS MECANISMOS DE DANOS DO AÇO-CARBONO ASTM
A 106 GRAU B EM FORNOS DE REFINARIA DE PETRÓLEO

Italo Martins Gomes

Fortaleza – CE

2011

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE
MATERIAIS

ANÁLISE DOS MECANISMOS DE DANOS DO AÇO-CARBONO ASTM
A 106 GRAU B EM FORNOS DE REFINARIA DE PETRÓLEO

Italo Martins Gomes

Monografia em forma de trabalho final de curso apresentada à Universidade Federal do Ceará como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Metalúrgica sob a orientação do professor Dr. Marcelo José Gomes da Silva.

Fortaleza – CE

2011

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE
MATERIAIS

ANÁLISE DOS MECANISMOS DE DANOS DO AÇO-CARBONO ASTM
A 106 GRAU B EM FORNOS DE REFINARIA DE PETRÓLEO

Italo Martins Gomes

Monografia em forma de trabalho final de curso apresentada à Universidade Federal do Ceará
como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Metalúrgica.

Aprovada em ___/___/_____

BANCA EXAMINADORA

Dr. Marcelo José (orientador)
Universidade Federal do Ceará

Dr. Elineudo Pinho de Moura
Universidade Federal do Ceará

Dr. Ricardo Emílio Nogueira
Universidade Federal do Ceará

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais Maria Ivonete Martins Gomes e Aricildo Cesídio Gomes por todo o sacrifício que fizeram para eu chegar ao fim dessa jornada e por me ensinarem a ter caráter e dignidade. Aos meus tios, meu irmão, minha namorada Alexia Barros e meus amigos que estiveram comigo em todos os momentos. Vocês também fazem parte disso!

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a Deus, pois tenho absoluta certeza de que Ele me ajudou de todas as formas que Lhe foi possível, pois sabe que minha fé é inextinguível. Ao meu amigo, ex-chefe e engenheiro da Petrobras, Fábio Campos Morais, por tudo que me ensinou e por me incentivar a realizar esse trabalho. Aos meus colegas de sala, guerreiros imbatíveis, que, com toda certeza, irão levar o nome da nossa universidade com muita competência. A todos os professores do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará, pois eles foram o alicerce de todo o conhecimento que adquiri nesses mais de cinco anos de graduação em um dos cursos mais difíceis do país e, em especial, aos professores Dr. Elineudo Pinho, Dr. Ricardo Emílio e ao meu orientador Dr. Marcelo José. Durante essa jornada vivi momentos felizes e também tensos, mas que, no fim, valeram a pena cada dia desde a minha aprovação no vestibular, em 2006.

“Uma coisa que aprendemos com a ciência é o valor da paciência.”

Virgil Swann

RESUMO

No atual cenário tecnológico, o crescente investimento em novas tecnologias, por parte das empresas e instituições de pesquisa, tem levado ao surgimento de novos materiais cada vez mais sofisticados para atender à necessidade do mercado. O desenvolvimento desses novos materiais que proporcionem um menor custo, mas que também atendam aos requisitos e às necessidades das indústrias, é um dos motivos da crescente substituição de equipamentos que utilizam materiais antigos que gerem mais gastos e maiores danos. No presente trabalho foi feita uma seleção de um material para tubulações de fornos de refinaria de petróleo. Os fornos mais antigos operam com tubulações fabricadas de aços-liga, que, além de serem extremamente caros, são mais difíceis de inspecionar e realizar manutenção. A proposta é de substituir o aço-liga por um aço-carbono para aplicações em altas temperaturas, o aço ASTM A 106 Grau B. Esse aço possui teores controlados de alguns elementos de liga que lhe atribuem resistência mecânica em temperaturas até 540°C. Outro fator atraente desse material é que ele poderá gerar uma redução de até 50% nos custos gerais do forno, em comparação com os aços-ligas (algumas refinarias diminuíram os custos de 700 mil reais para 300 mil reais com essa substituição). A avaliação dos mecanismos de danos foi feita em um forno que trabalha com pressão e altas temperaturas e foram analisados três mecanismos de danos possíveis para as condições de operação: oxidação em altas temperaturas, grafitação e fluência. Os procedimentos foram baseados nas normas API (*American Petroleum Institute*), e os resultados foram todos satisfatórios, visto que o aço A 106 Gr. B resistiu, teoricamente e nas condições de projeto, por mais de 10 anos para todos os três mecanismos de danos avaliados, garantindo uma vida útil considerável.

ABSTRACT

In today's technology, the growing investment in new technologies by companies and research institutions, has led to the emergence of new materials increasingly sophisticated to meet the market needs. The development of these new materials, which provides a lower cost, but that also meets the requirements and needs of industries is one reason for the increasing replacement of old equipment with use materials that suffer greater damage and cause more expenses. In this paper, a selection of a material for piping oil refinery furnaces was made. The old furnaces operate with high alloy steels pipes, which, besides being extremely expensive, are more difficult to monitor and maintain. The proposal is to replace alloy-steels with the ASTM A 106 Gr B carbon-steel for service at high temperatures. This steel has controlled levels of alloying elements which confer mechanical strength at temperatures up to 540 ° C. Another appealing factor of this material is that a 50% reduction in overall costs of the furnace can be achieved; compared with alloy-steels (some refineries have decreased the cost of 700 thousand reais to 300 thousand reais with such substitution). The evaluations of the mechanisms of damage in a furnace that works with pressure and high temperatures were made and were analyzed three possible mechanisms of damage to the operating conditions: oxidation at high temperatures, graphitization and creep. The procedures were based on standards API (American Petroleum Institute) and the results were all satisfactory, as the steel A106 Gr B resisted in theory and in design conditions more than 10 years for all three mechanisms of damage assessed, ensuring a considerable life.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - ESQUEMA DO REFINO DO PETRÓLEO [4].....	2
FIGURA 2 - ESQUEMA DO CRAQUEAMENTO DO GASÓLEO PESADO [4]	3
FIGURA 3 - PARTES DO FORNO EM CORTE TRANSVERSAL (A) E UMA FOTO DE UM FORNO CAIXA DE REFINARIAS (B) [6].....	5
FIGURA 4 - SERPENTINAS ALETADAS (A) E LISAS (B) UTILIZADAS EM FORNOS [6]	6
FIGURA 5 - FORMAÇÃO DA PELÍCULA DE ÓXIDO METÁLICO [11].....	10
FIGURA 6 - CURVA DE GANHO DE PESO X TEMPO. VELOCIDADE FICA CONSTANTE APÓS CERTO TEMPO [11].....	10
FIGURA 7 - INFLUÊNCIA DO CROMO NA RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO [6].	11
FIGURA 8 - INFLUÊNCIA DO NÍQUEL NA RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO [6]	11
FIGURA 9 - DETERIORIZAÇÃO EM SERPENTINAS CAUSADA POR OXIDAÇÃO EM ALTAS TEMPERATURAS [6].....	12
FIGURA 10 - MACROGRAFIA DE UMA SOLDA DE AÇO-CARBONO EXIBINDO UMA GRAFITIZAÇÃO NA ZONA TERMICAMENTE AFETADA[17].	14
FIGURA 11 - MACROGRAFIA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DE UM TUBO DE AÇO C-Mo SUJEITO A GRAFITIZAÇÃO NO METAL DE BASE [17].....	14
FIGURA 12 - CURVAS TTT COM GRAUS DE GRAFITIZAÇÃO PARA A EQUAÇÃO 3 DE AÇOS C E C-Mo [ADAPTADO DE 17].....	17
FIGURA 13 - CURVAS DE FRAÇÃO DE TRANSFORMAÇÃO POR TEMPO DE SERVIÇO [ADAPTADO DE 17]	18
FIGURA 14 - CURVA TÍPICA DE UM ENSAIO DE FLUÊNCIA [25].....	20
FIGURA 15 - INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E TENSÃO SOBRE O COMPORTAMENTO DA FLUÊNCIA [9].....	21
FIGURA 16 - CURVAS DE TENSÃO DO AÇO A 161 SEGUNDO A API 530 (CÁLCULO DE ESPESSURA PARA TUBOS DE FORNOS EM REFINARIAS DE PETRÓLEO). 8) CURVA DE TENSÃO DE RUPTURA MÍNIMA, 9) CURVA DE TENSÃO DE RUPTURA MÉDIA E 10) TENSÃO ACIMA DO QUAL PREDOMINA O COMPORTAMENTO ELÁSTICO [ADAPTADO DE 26].....	22

FIGURA 17 - CURVAS DE TENSÃO DO AÇO A 106 GR. B [ADAPTADO DE 26].....	26
FIGURA 18 - TAXA DE CORROSÃO PARA DIVERSOS AÇOS A 500°C [ADAPTADO DE 30].	27

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - MATERIAIS USADOS EM SERPENTINAS [8]	7
TABELA 2 - VALORES DA ENTALPIA E ENERGIA LIVRE DE ALGUNS ÓXIDOS [10]	9
TABELA 3 - CARACTERÍSTICAS DO FORNO DE REFINARIAS DE PETRÓLEO	23
TABELA 4 - PROPRIEDADES DO AÇO ASTM 106 GR. B [27]	24
TABELA 5 - COMPOSIÇÃO DO AÇO ASTM 106 GR. B [27]	24

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO	1
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
2.1 - FORNOS PARA REFINO DE PETRÓLEO	2
2.1.1 - O PETRÓLEO	2
2.1.2 - O FORNO	3
2.1.3 - SERPENTINA	6
2.2 - OXIDAÇÃO EM ALTAS TEMPERATURAS	7
2.2.1 - INTRODUÇÃO	7
2.2.2 - FORMAÇÃO DA PELÍCULA	8
2.2.3 - OXIDAÇÃO EM TUBOS DE SERPENTINA	10
2.3 - GRAFITIZAÇÃO	12
2.3.1 - INTRODUÇÃO	12
2.3.2 - FORMAS DE GRAFITIZAÇÃO	13
2.3.3 - FORMAÇÃO DA GRAFITA	15
2.3.4 - CRESCIMENTO DA GRAFITA	16
2.4 - FLUÊNCIA	18
2.4.1 - INTRODUÇÃO	18
2.4.2 - CURVAS DE FLUÊNCIA	19
2.4.3 - INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E DA TENSÃO	20
2.4.4 - PARÂMETRO DE LARSON-MILLER	21
3 - MATERIAIS E MÉTODOS	23
3.1 - SIMULAÇÃO DOS MECANISMOS DE DANOS	23
3.2 - ANÁLISE DE OXIDAÇÃO	24
3.3 - ANÁLISE DE GRAFITIZAÇÃO	25
3.4 - ANÁLISE DE FLUÊNCIA	25
4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	27

4.1 - OXIDAÇÃO.....	27
4.2 - GRAFITIZAÇÃO	28
4.3 - FLUÊNCIA	30
5 - CONCLUSÕES	32
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	33

1 – INTRODUÇÃO

A constante necessidade de diminuir custos e facilitar operações de manutenção, montagem e até fabricação tem levado a um avanço brutal no que diz respeito ao desenvolvimento de novos materiais. Com base no novo paradigma tecnológico, novos materiais constituem o elemento organizador que influencia a estrutura de custos relativos e agem como força motora para a propagação de mudanças tecnológicas. Esses materiais têm aplicações em diversos segmentos da indústria, sendo responsáveis pelo desenvolvimento de novos setores, atividades e processos de produção.

O desenvolvimento de novos materiais está tão ascendente que, cada vez mais, os materiais nanoestruturados, em escala próxima da atômica, estão sendo estudados e deverão ser a predominância, em um futuro próximo, de materiais usados nas indústrias e na sociedade. Um ponto interessante a ser citado é a grande gama e variedades de propriedades desses novos materiais e suas aplicações, que abrangem praticamente todos os setores possíveis. O resultado de todo esse avanço é um número grande de materiais alternativos aos que vem tradicionalmente sendo usados.

Um fator decisivo para a aceitação de novos materiais é, além do custo, mão de obra e matéria-prima, sua capacidade de diminuir o consumo de energia e a poluição ambiental. No estado em que o planeta se encontra é inadmissível o desenvolvimento de novos materiais que causem maior desgaste ambiental. Felizmente, a conscientização das indústrias (maiores causadoras de danos ambientais) está aumentando e as certificações de responsabilidade ambiental, como a ISO 14001, estão sendo um prêmio cobiçado para essas empresas.

A indústria petroquímica é uma das que mais sofre com prejuízos causados por deteriorização (principalmente corrosão) de seus materiais e equipamentos. Estima-se que o prejuízo com manutenção de equipamentos deteriorados passe da casa dos 20 bilhões de reais no Brasil. Isso é cerca de 4% do Produto Nacional Bruto [1]. Por esse motivo, as grandes indústrias petroquímicas têm investido em massa no desenvolvimento de novos materiais que possam ser reciclados e que diminuam bruscamente esses prejuízos.

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – FORNOS PARA REFINO DE PETRÓLEO

2.1.1 - O petróleo

O petróleo bruto, na forma que é extraído do solo, possui poucas aplicações. O nome petróleo vem do latim *petrus*, que significa pedra, e *oleum*, que significa óleo, ou seja, “óleo da pedra” em português [2]. É um combustível fóssil formado da decomposição de matérias orgânicas, restos de plâncton e animais marinhos, ocorrida durante milhões de anos. Existem vários tipos de petróleo que são constituídos de uma complexa mistura de compostos orgânicos e inorgânicos, em que predominam os compostos de carbono e hidrogênio, os hidrocarbonetos, além de algumas impurezas. Para que ele tenha seu potencial energético aproveitado, bem como a sua utilização como matérias-primas, deve passar por um processo de separação, conversão e tratamento. O processo de refino depende muito de vários fatores: a característica do petróleo, custo, produto desejado, região etc. Todos esses fatores influenciam no esquema de refino que será adotado na refinaria, pois nem todos os derivados podem ser produzidos a partir de qualquer petróleo ou qualquer tipo de processo de refino [3]. Um esquema simplificado de refino de petróleo é mostrado na Figura 1:

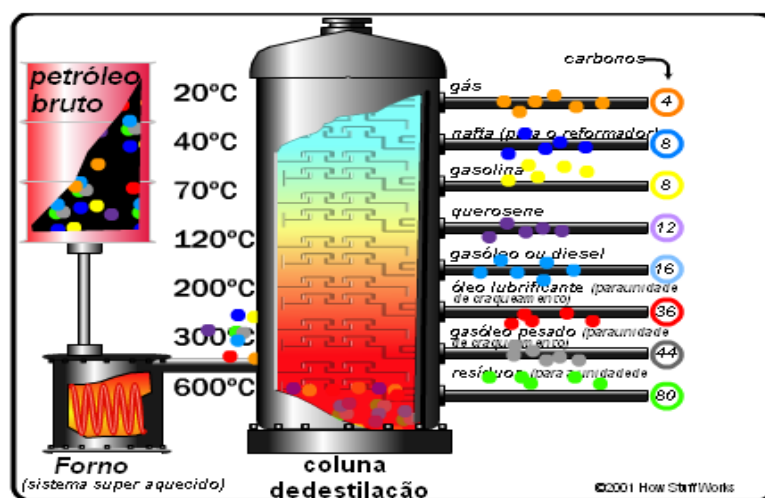


Figura 1 – Esquema do refino do petróleo [4].

O petróleo bruto extraído nas plataformas normalmente chega às refinarias por navios cargueiros. Esse petróleo é armazenado em tanques de petróleo com uma temperatura controlada e depois enviado para o forno através de tubulações, onde ele será aquecido, entrando em ebulição e virando vapor que, em seguida, será enviado para a torre de destilação fracionada. O vapor sobe na torre pela parte inferior e vai esfriando. Quando uma substância na forma de vapor atinge uma altura em que a temperatura está igual ao seu ponto de ebulição, ela se condensa, forma líquido e é coletada em diferentes placas da torre. Os gases com menor ponto de ebulição são coletados no ponto mais alto da coluna. As frações líquidas recolhidas passam por condensadores, onde serão resfriadas ainda mais, para irem aos tanques de armazenamento ou passam por processos químicos, térmicos ou catalíticos, como o craqueamento, onde grandes cadeias de hidrocarbonetos são divididas em cadeias menores para em seguida serem tratadas e comercializadas. A Figura 2 mostra o esquema do processo de craqueamento:

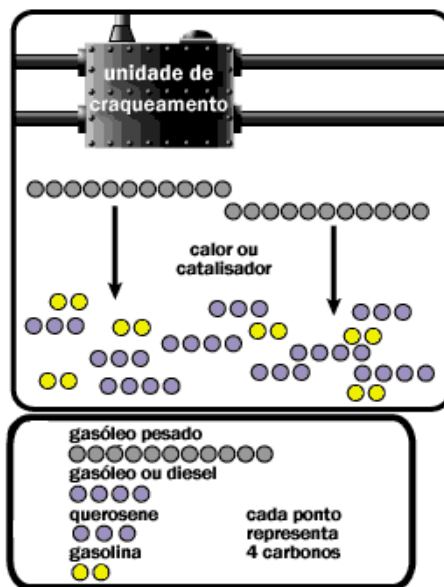


Figura 2 – Esquema do craqueamento do gásóleo pesado [4].

2.1.2 – O forno

Como foi visto, na maioria das unidades de refino e petroquímica, grande parte dos processos requer o aquecimento e a vaporização da carga processada, o que é feito por meio de trocadores de calor, refeedores e principalmente por fornos. Por esse motivo, os fornos ocupam uma posição de destaque nas plantas como grandes consumidores de energia. Eles representam aproximadamente 20% do investimento total e cerca de 80% do consumo de

energia das unidades. São equipamentos que requerem atenção especial da operação, acompanhamento de processos, manutenção e inspeção, pois, geralmente, constituem os gargalos e os limites operacionais, assim como são fundamentais para a rentabilidade das unidades. Depois de tubulações e tanques, os fornos são responsáveis pelo maior número de ocorrências de acidentes graves em refinarias no mundo. São também chamados de “fornos tubulares sujeitos a chama” [5].

O forno tubular sujeito a chama é um equipamento constituído por uma caixa metálica, de vários formatos, suportada por uma estrutura de vigas e colunas metálicas e internamente revestida com material refratário isolante. No interior dessa caixa, na câmara de combustão, é aquecido um combustível com a finalidade de vaporizar, promover reações químicas e/ou craquear um hidrocarboneto líquido ou gasoso contido em serpentinas tubulares, conjunto de tubos de diversas formas que servem para trocas de calor entre um fluído interno em movimento (hidrocarbonetos) e o calor externo da combustão do forno. As serpentinas absorvem calor nas seções de radiação e convecção no forno [5].

As principais partes do forno são [6]:

1. Caixa de cabeçotes: caixas externas com tampas aparafusadas ou com dobradiças, onde se encontram os cabeçotes de retorno (geralmente na radiação) e curvas de retorno (geralmente na convecção e eventualmente na radiação);
2. Porta de acesso: permite o acesso para inspeção e manutenção na seção de radiação e convecção;
3. Coifa: permite orientar o gás de combustão entre o topo da seção de convecção e os dutos de gás quente ou chaminé. Deve minimizar perdas de área de troca de calor nos tubos de convecção;
4. Janela de observação: permite a visualização dos queimadores, chamas, suportes, tubos e refratários, com o forno em operação. É utilizada como acesso para termografia;
5. Portas de explosão: dimensionadas para permitir o alívio de pressão no caso de ocorrência de elevação de pressão;

6. Plataformas: normalmente são integrais na base da radiação e parciais em outras elevações da radiação e na convecção. São requeridas em todos os locais que requerem acesso pela operação e/ou manutenção;
7. Tubos de proteção “*shield*”: tubos lisos localizados na base da zona de convecção, onde trocam calor por radiação e por convecção e reduzem o efeito da radiação sobre as fileiras aletadas ou pinadas;
8. Seção de convecção: seção onde a troca térmica se dá preferencialmente por convecção (fenômeno de transmissão de calor que se dá através do movimento de fluidos). É constituída pelos tubos de *shield* e pelos tubos aletados ou pinados;
9. Seção de radiação: câmara onde a troca térmica se dá preferencialmente por radiação (fenômeno de transmissão de calor por ondas ou partículas eletromagnéticas) entre os gases de combustão e a superfície metálica dos tubos lisos;
10. Queimadores: dispositivos onde se efetua a combustão de forma controlada. Podem ser projetados para queima de gás, óleo e gasóleo.

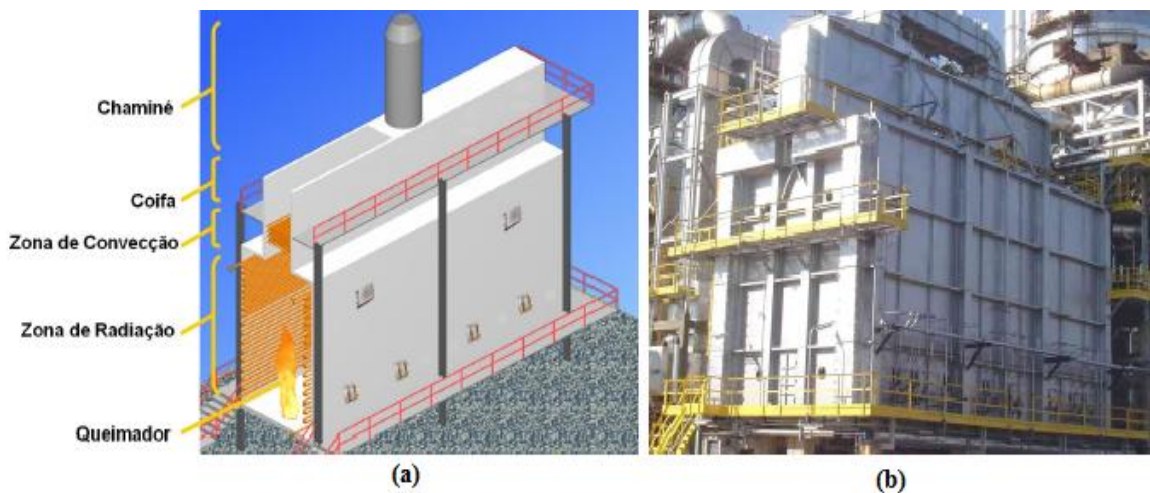


Figura 3 – Partes do forno em corte transversal (a) e uma foto de um forno caixa de refinarias (b) [6].

2.1.3 – Serpentina

A serpentina é o componente mais importante do forno. Nela está concentrada a maior parcela do investimento global e também a maior parcela de tempo gasto na inspeção de um forno, pois é a parte que sofre maiores danos. É normalmente composta por tubos interligados através de curvas de retorno de 180°, como visto na Figura 4.

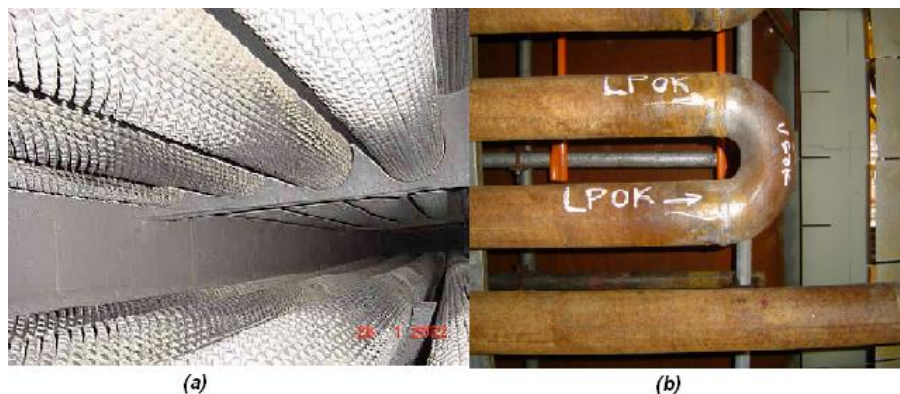


Figura 4 - Serpentinhas aletadas (a) e lisas (b) utilizadas em fornos [6].

Os tubos da serpentina são submetidos a altas temperaturas e a contato pelo lado externo com os gases provenientes de combustão e pelo lado interno com o fluido de processo, por isso o material dos tubos geralmente é aço-liga, com as seguintes características [7]:

- Resistência mecânica em altas temperaturas;
- Resistência à corrosão do fluido de processo e seus contaminantes;
- Resistência à corrosão dos gases resultantes da combustão dos combustíveis e seus contaminantes;
- Resistência à oxidação em altas temperaturas;
- Baixo grau de grafitação;
- Resistência à fluência;
- Vida útil esperada para os tubos;
- Baixo custo.

Tabela 1 – Materiais usados em serpentinas [8]

Material	Especificação para tubos
Aço-carbono	A 53, A 106 Gr. B, A 161, A 192, A 210 Gr. A-1
$\frac{1}{4}$ Carbono – $\frac{1}{2}$ Mo	A 335 Gr. P22, A 213 Gr. T22
5 Cr – $\frac{1}{2}$ Mo	A 335 Gr. P5, A 213 Gr. T5
9 Cr – 1 Mo	A 335 Gr. P9, A 213 Gr. T9

2.2 – OXIDAÇÃO EM ALTAS TEMPERATURAS

2.2.1 - Introdução

A oxidação em altas temperaturas é um tipo de corrosão generalizada que ocorre em ligas metálicas quando submetidas a atmosferas gasosas (não há solução aquosa), onde um óxido se forma na superfície do metal. Esse tipo de fenômeno também é chamado de corrosão a seco [9].

A quase totalidade dos metais usados industrialmente, bem como suas ligas, é suscetível de sofrer corrosão quando exposta a agentes oxidantes como oxigênio, dióxido e trióxido de enxofre, dióxido de carbono, vapor de água etc. Esse comportamento resulta do fato de as reações desses metais com esses oxidantes serem exotérmicas, sendo, portanto, termodinamicamente possíveis em temperaturas elevadas, onde o decréscimo de energia livre de Gibbs é menor, a reação é mais favorecida cineticamente e a velocidade de oxidação é consideravelmente maior [10].

A corrosão é um processo de degradação química que ocorre devido ao processo de oxidação. A corrosão por um gás em alta temperatura corresponde a uma reação química heterogênea, pois se dá entre duas fases distintas: uma fase sólida (metal ou liga) e uma fase gasosa corrosiva. A reação se dá na interface das duas fases [14].

Os ambientes são frequentemente classificados, em termos da atividade do oxigênio, como “oxidante” ou “reduzidor”. Uma atmosfera oxidante é um ambiente que contém oxigênio molecular (O_2) ou oxigênio livre (O). Um exemplo destas atmosferas são, respectivamente, o ar atmosférico e uma atmosfera de combustão [15].

Em temperaturas elevadas, a película de óxido fica muito espessa e começa a se destacar, causando perda de espessura e prejudicando as propriedades do metal [13]. Do ponto de vista do modelamento do fenômeno, a espessura do óxido varia de forma logarítmica (protetora), parabólica (semi-protetora) ou linearmente com o tempo (não-protetora), dependendo do grau de proteção proporcionado pelo óxido. A utilização de muitos materiais, particularmente em temperaturas elevadas, é frequentemente limitada pela sua velocidade de reação com o ambiente [11].

2.2.2 – Formação da película

Como já foi dito, a formação da película depende da diminuição da energia livre. Em temperatura ambiente, a energia livre é negativa para a maioria dos metais, incluindo Fe, Cr, Mn; que resulta em uma tendência de formar óxidos em muitas condições. De acordo com teorias gerais, é formado preferencialmente o óxido que possui variação da energia livre de Gibbs menor, ou seja, aquele em que o ΔG é mais negativo. Isso ocorre nos aços inoxidáveis com cromo, formando óxido de cromo, o que torna a superfície do aço “passiva”, pois o Cr_2O_3 protege o metal contra a corrosão. A camada passiva atua como uma barreira protetora, impedindo o contato do metal base com o oxigênio. Esta é uma visão simplificada, pois em geral, a composição do óxido depende da temperatura, do potencial do oxigênio e do tempo de exposição nas condições oxidantes, pois o processo de oxidação é controlado pela difusão de vários íons metálicos, cada um com uma diferente concentração inicial e ΔG de oxidação [12].

A Tabela 2 apresenta valores da entalpia (calor de reação em pressão constante) de formação e a energia livre de Gibbs para alguns óxidos.

Tabela 2 – Valores da entalpia e energia livre de alguns óxidos [10]

Óxido	ΔH (Kcal/mol)	ΔG (Kcal/mol)
Al_2O_3	- 399,09	- 376,87
Cr_2O_3	- 268,8	- 249,3
Fe_2O_3	- 266,8	- 242,3
Cu_2O	- 43	-38,13
Au_2O_3	+ 11	+ 18,71

A formação da película e a capacidade de proteger, ou não, também depende de outros fatores, como volatilidade, composição, resistividade elétrica, volume do óxido, volume do metal e outros [10]. Quando o volume do óxido formado for inferior ao do metal que o originou, a camada de óxido será insuficiente para recobrir o metal e ela se apresentará porosa e não protetora, de modo a permitir que o oxigênio renove o ataque ao metal e que a oxidação continue. No caso do volume do óxido ser aproximadamente o mesmo do metal atacado (não pode ser maior que 2, pois a camada será quebradiça e não protegerá), a camada de óxido formada será protetora, compacta, aderente e sem descontinuidade, impedindo o ataque direto no metal e fazendo com que a oxidação não ocorra mais. Entre os metais pertencentes ao grupo cujos óxidos têm a propriedade de se apresentarem em maior volume do que o metal que os originou, estão o Al, Cr, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Si, W e outros [16].

O processo de oxidação se inicia quando o metal em contato com um ambiente oxidante como o gás oxigênio, perde elétrons para o oxigênio, que se torna um íon O^{2-} . Um campo magnético se forma e expulsa os elétrons de valência do metal e, assim, os cátions do metal (M^{n+}), carregados positivamente, reagem com os íons de oxigênio, formando um óxido metálico (M_nO_n). A película cresce com a repetição do processo, mas em velocidades menores, devido a formação do óxido metálico, que dificulta a penetração do oxigênio no metal, como mostra a Figura 5 e a Figura 6 [11].

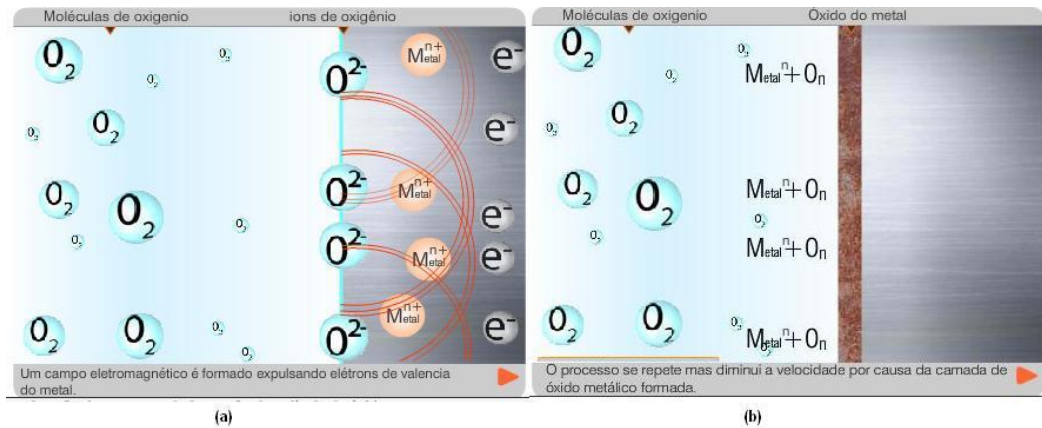


Figura 5 – Formação da película de óxido metálico [11].

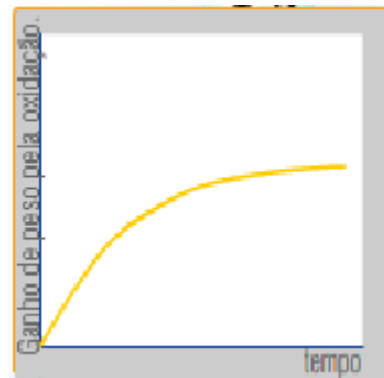


Figura 6 – Curva de ganho de peso x tempo. Velocidade fica constante após certo tempo [11].

Existem equações e curvas para as várias formas de oxidação (logarítmica, parabólica, linear etc.) que dão informações sobre a cinética do processo de oxidação, o que foge do escopo deste trabalho, por isso, não será abordado.

2.2.3 – Oxidação em tubos de serpentina

A oxidação externa é um dos principais danos nas serpentinas de fornos petroquímicos, devido, principalmente, ao oxigênio do ar usado para a combustão no forno. As camadas de óxidos não se distribuem uniformemente sobre os tubos, sendo mais espessas na face voltada para a chama do forno. Essa oxidação pode causar perda de material, além de prejudicar as propriedades mecânicas dos materiais dos tubos, o que pode comprometer o funcionamento do equipamento [6].

Um dos modos de minimizar os danos de oxidação é a utilização de aços contendo geralmente cromo, que aumenta a resistência à corrosão (Figura 7). A resistência à oxidação dessas ligas é aumentada pela formação de um óxido protetor de cromo na superfície do material. Essa resistência pode ser melhorada com adições de alumínio, silício e, principalmente, com adições crescentes de níquel, como mostra a Figura 8 [6]. A Figura 9 mostra a deteriorização em tubos de serpentinas causados por oxidação em altas temperaturas.

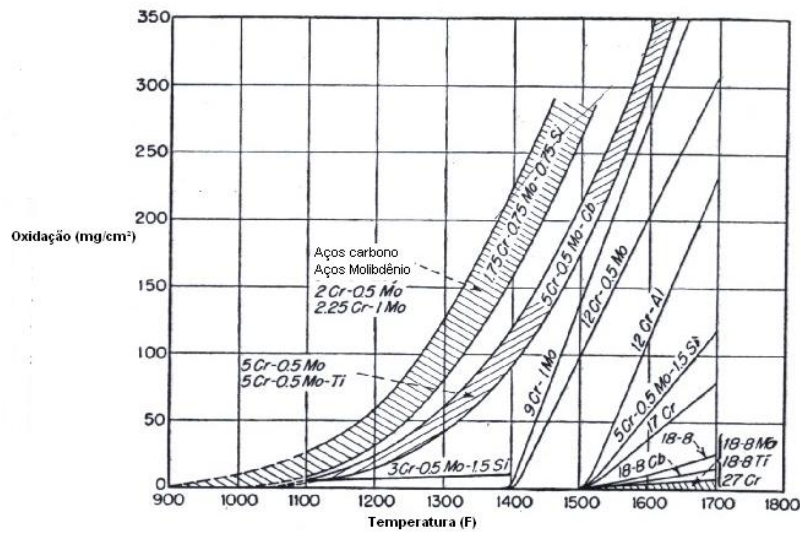


Figura 7 - Influência do cromo na resistência à oxidação [6].

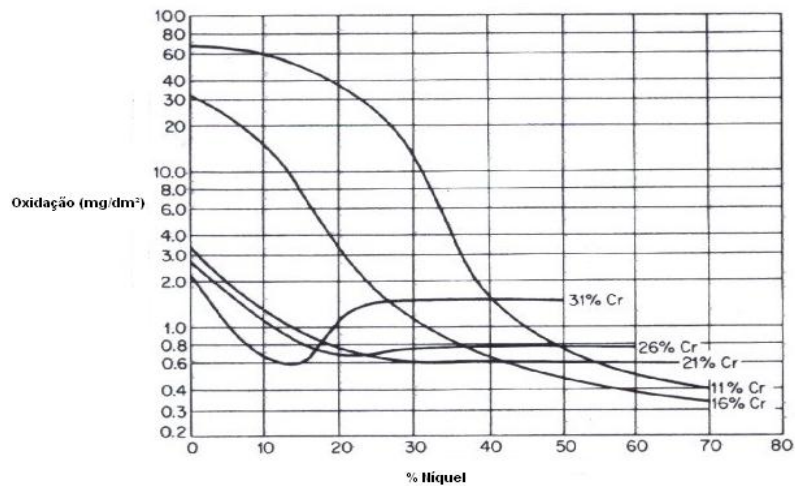


Figura 8 - Influência do níquel na resistência à oxidação [6].



Figura 9 - Deteriorização em serpentinhas causada por oxidação em altas temperaturas [6].

2.3 – GRAFITIZAÇÃO

2.3.1 – Introdução

A grafitação pode ser definida como a formação do carbono livre (grafita) em aços e ferros fundidos. Quando a grafita é formada, durante o processo de solidificação, ocorre a chamada grafitação primária. Os ferros fundidos cinzento, nodular e de grafita compactada são exemplos de produtos da grafitação primária. Quando a formação da grafita ocorre através da transformação de carbonetos metaestáveis, ocorre a chamada grafitação secundária. O processo mais comum de grafitação secundária envolve a decomposição da perlita ($\alpha + \text{Fe}_3\text{C}$), onde, em altas temperaturas, o carboneto de ferro Fe_3C (cementita) se transforma em ferro metálico e carbono livre (grafita). A grafitação que ocorre em aços-carbono e aços-baixa-liga, quando expostos a altas temperaturas por um longo tempo em fornos de refinaria de petróleo, é um exemplo de grafitação secundária. Ao contrário do que ocorre nos ferros fundidos, onde a grafitação é proposital ou esperada, nos aços-carbono e aços-baixa-liga ela é indesejável, podendo resultar em mudanças nas propriedades do material que podem afetar na integridade e na operação do equipamento [17].

Em geral, sabe-se que a grafitação ocorre em aços-carbono e aços-baixa-liga (com silício e molibdênio) sujeitos a serviços em altas temperaturas (entre 427 e 593 °C), causando perda de resistência mecânica, ductilidade e resistência à fluência. O processo depende da composição do aço, da microestrutura e da temperatura de exposição. Em regimes de

temperaturas abaixo de 552°C, são esperadas transformações desse tipo [18]. Contudo, experiências em campo indicam que a temperatura de transição para a grafitação varia de forma não muito previsível e, em casos particulares, pode se diferenciar significativamente dos 552°C [19].

2.3.2 – Formas de grafitação

A grafitação mais comum é na forma de nódulos aleatoriamente dispersos. Essa forma tem sido observada em aços-carbono, em soldas e nos metais de base, mas não é motivo de muita preocupação, pois não causa danos sérios ao material. Contudo, a formação de grafita em cadeias ou planos, por nucleação localizada e crescimento dos nódulos, pode resultar em uma significativa redução das propriedades do componente e aumentar a possibilidade de uma fratura frágil catastrófica ao longo desses planos. Duas formas básicas de grafitação em cadeias e planos são as chamadas “grafitação na zona termicamente afetada” e “grafitação no metal de base” [17].

- **Grafitação na Zona Termicamente Afetada:** essa forma de grafitação tem sido responsável pelas principais falhas catastróficas em refinarias e tem sido bastante estudada. Ela ocorre na zona termicamente afetada (ZTA) de aços-carbono e aços-baixa-liga, ao longo de um plano paralelo à interface do metal de base com a solda. A distância entre essa interface é determinada pela temperatura de pico durante o ciclo térmico da solda (temperatura ligeiramente acima da temperatura crítica inferior, linha Ac_1), que resulta na supersaturação do carbono nesse local, provocando a nucleação e o crescimento da grafita. A Figura 10 mostra um exemplo desse tipo de grafitação [17].

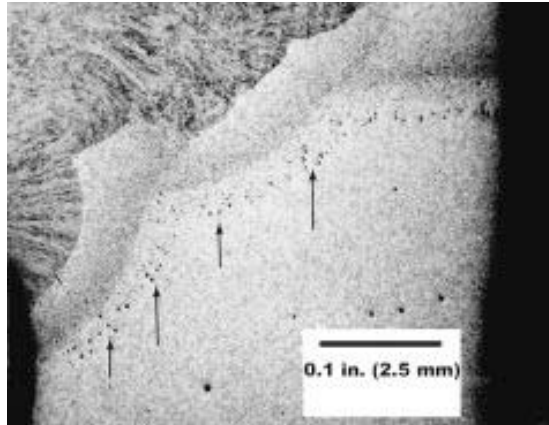


Figura 10 – Macrografia de uma solda de aço-carbono exibindo uma grafitação na zona termicamente afetada [17].

- **Grafitação no Metal de Base:** recentes observações da grafitação incluíram uma nova forma de grafitação que ocorre no metal de base (independente da soldagem). Essa nova forma, também chamada de “grafitação independente da soldagem”, merece tanta atenção quanto a que ocorre na ZTA, causando fraturas frágeis, pois também ocorre na forma de cadeia. Concluiu-se que essa forma de grafitação ocorre em regiões que tiveram alguma deformação plástica [20]. A Figura 11 mostra um tubo de aço C-Mn sujeito a essa grafitação, onde ocorreu a ruptura. As “linhas de grafita” representam os planos grafitados e acredita-se que sejam coincidentes com bandas de deformação resultantes da deformação plástica [20].

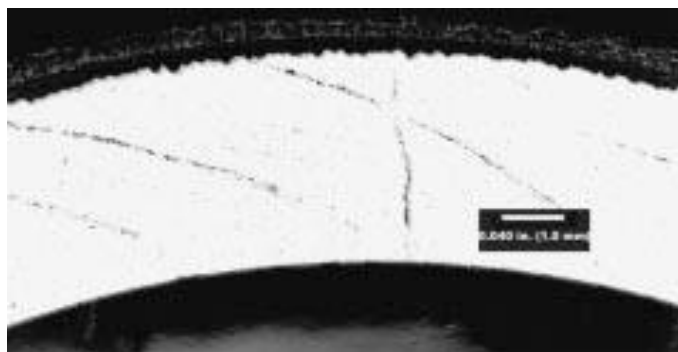
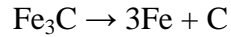


Figura 11 – Macrografia da seção transversal de um tubo de aço C-Mn sujeito a grafitação no metal de base [17].

2.3.3 – Formação da grafita

A formação da grafita em aços C, aços C-Si e aços C-Mo durante serviços em elevadas temperaturas ocorre principalmente devido à transformação metaestável da cementita em ferro e grafita:



O processo inclui tanto nucleação da grafita como subsequente crescimento de fase. A nucleação da grafita é iniciada, primeiramente, pela disponibilidade de sítios favoráveis à nucleação, enquanto a cinética do crescimento é controlada por difusão lenta, que resulta no carbono livre nucleado na fase de grafita existente [17].

A grafitação também pode ser classificada quanto ao grau de transformação (G), que informa a severidade do processo. Existem seis etapas (graus) onde o material vai evoluindo conforme o tempo de serviço: $G = 0$ (a grafitação não iniciou), $G = 1$ (grafitação muito leve), $G = 2$ (grafitação leve), $G = 3$ (grafitação moderada), $G = 4$ (alto risco) e $G = 5$ (grafitação severa e risco de ruptura do material). Para uma determinada temperatura, pode ser estimado em quanto tempo o material irá apresentar cada grau de grafitação [23].

A Equação 1 relaciona a porcentagem de transformação com o grau de grafitação. Essa equação diz respeito à porcentagem total de transformação e grafitação. Por exemplo, se $y = 0,4$, significa que a grafitação foi 40% completa [23].

$$y = 0,2G \quad \text{(Equação 1)}$$

2.3.4 – Crescimento da grafita

O progresso da grafitização é essencialmente controlado pelo crescimento individual das partículas ou nódulos de grafita. A taxa desse crescimento é controlada pela taxa com que o carbono livre pode ser produzido ou transferido para as partículas de grafita.

A cinética de grafitização e o crescimento podem ser descritos pela Equação 2 [21]:

$$y = 1 - \exp(-Bt^n) \quad (\text{Equação 2})$$

onde

y = fração de transformação completa;

t = tempo de exposição (em horas);

B e n = constantes.

A Equação 2 não leva em consideração a temperatura de serviço nem a energia de ativação envolvida no processo do crescimento. A Equação 3 foi elaborada para gerar dados, levando em conta a energia de ativação e a temperatura de serviço para a grafitização que ocorre na ZTA (mais severa que a no metal base) [22,23].

$$y = 2,07 \times 10^8 \cdot \exp(-20000/T) \times t_g^{0,53} \quad (\text{Equação 3})$$

onde

y = fração de transformação completa;

t_g = tempo de crescimento (em horas);

T = temperatura de exposição em Kelvin.

A Figura 12 mostra curvas de transformação, de tempo e de temperatura para a Equação 3 em relação à grafitização na ZTA para os graus 1 a 4 [17].

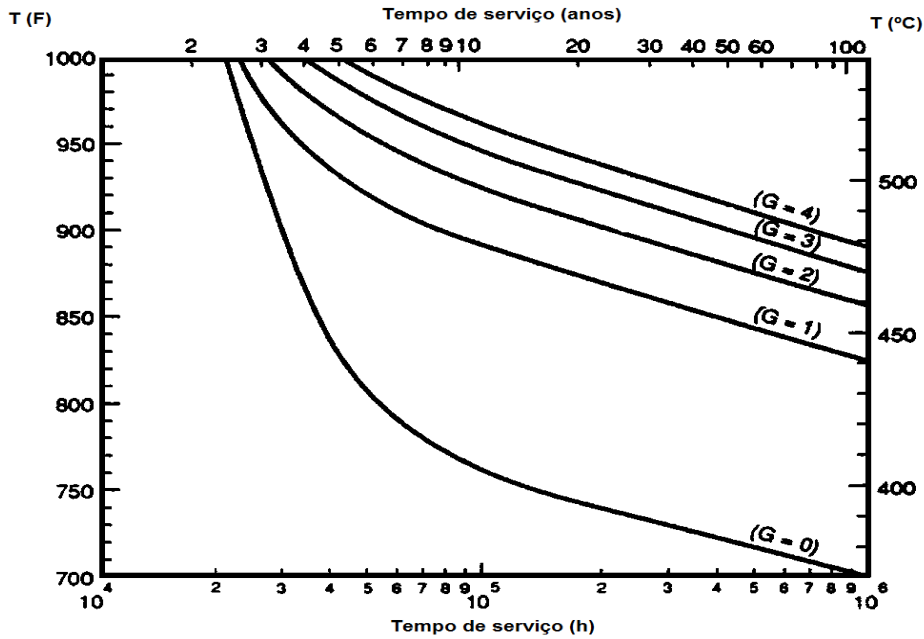


Figura 12 – Curvas TTT com graus de grafitação para a Equação 3 de aços C e C-Mo
[Adaptado de 17].

O tempo de crescimento (t_g) é calculado pela diferença do tempo de serviço e do tempo de incubação (tempo necessário para iniciar a formação de grafita), conforme a Equação 4. O tempo de incubação (t_i) é dado em horas e calculado pela Equação 5 (T em Kelvin) [17]:

$$t_g = t - t_i \quad (\text{Equação 4})$$

$$t_i = 226,25 \cdot \exp(3693/T) \quad (\text{Equação 5})$$

A Figura 13 mostra a curva de fração de transformação por tempo de serviço (t), mostrando também a necessidade de um certo tempo de incubação para a grafitação iniciar [17].

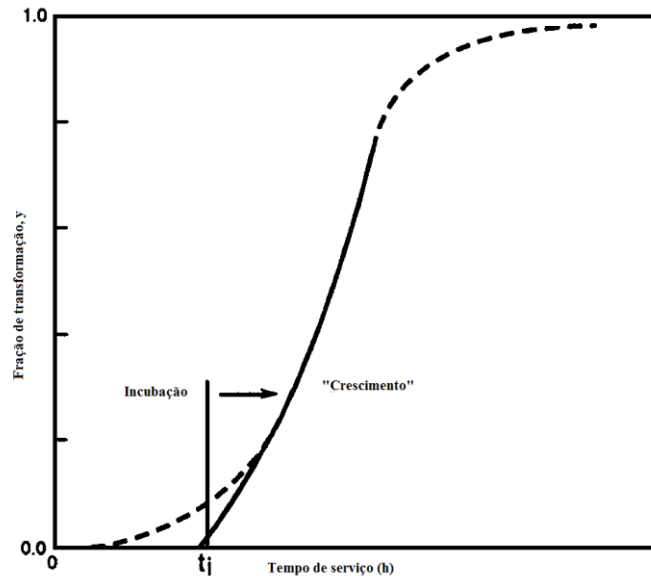


Figura 13 – Curvas de fração de transformação por tempo de serviço [Adaptado de 17].

2.4 – FLUÊNCIA

2.4.1 – Introdução

A integridade estrutural de componentes submetidos a temperaturas elevadas (geralmente 40% da temperatura absoluta de fusão) é afetada diretamente pelo seu comportamento em relação à fluência. A fluência pode ser definida como um fenômeno termo-ativado, produzindo uma deformação permanente, e depende diretamente do tempo, na qual um componente se deforma sob tensão constante ou variável. O mecanismo de fluência é um processo lento, contínuo, dependente da temperatura, da tensão, do tempo e pode fazer com que materiais, mesmo sobre carregamentos constantes, sofram deformações plásticas e eventualmente venham a falhar [24].

A fluência é um dos principais danos em tubulações de fornos, principalmente fornos de refinaria que atuam com temperaturas em torno de 500°C e pressões internas, podendo levá-los a ruptura e limitando a vida útil dos mesmos.

2.4.2 – *Curvas de Fluência*

O ensaio de fluência é geralmente feito para gerar dados sobre a vida útil de equipamentos sujeitos a cargas constantes e a altas temperaturas. Um ensaio típico de fluência consiste em submeter um corpo-de-prova a uma carga ou tensão constante, ao mesmo tempo em que se mantém a temperatura constante. A deformação é medida e traçada em função do tempo decorrido [9].

A Figura 14 é uma representação esquemática do comportamento típico de fluência de metais sob carga constante. Ao se aplicar a carga, existe uma deformação inicial instantânea que é principalmente elástica. A curva de fluência consiste de três regiões, cada qual tendo a sua própria característica distintiva deformação-tempo. A fluência primária (ou transiente) ocorre primeiro tipificada por uma decrescente taxa de fluência, isto é, a inclinação da curva diminui com o tempo. Isto sugere que o material está experimentando um aumento na resistência à fluência (está sofrendo encruamento), onde a deformação se torna mais difícil à medida que o material é deformado. Para a fluência secundária, às vezes denominada fluência de estado estacionário, a taxa é constante, isto é, o gráfico se torna linear. Este é, às vezes, o estágio de fluência de mais longa duração. A constância da taxa de fluência é explicada com base em um balanço entre os processos competitivos de endurecimento por deformação (encruamento) e recuperação. Finalmente, para a fluência terciária, existe uma aceleração da taxa e da falha final. Essa falha é freqüentemente denominada ruptura por fluência e é resultado de mudanças microestruturais e/ou metalúrgicas, por exemplo, separação de contorno de grão e formação de trincas internas, cavidades e vazios. Também para cargas de tração, um pescoço pode se formar em algum ponto dentro da região de deformação. Tudo isto conduz a um decréscimo na área da seção reta efetiva e um aumento na taxa de deformação [9].

Possivelmente, o mais importante parâmetro a partir de um teste de fluência é a inclinação da porção secundária da curva de fluência ($\Delta e/\Delta t$). Esta é comumente chamada taxa de fluência mínima ou taxa de fluência de estado estacionário. Ela é o parâmetro de projeto de engenharia que é considerado para aplicações de longa vida, tal como componentes para operar durante várias décadas, e quando a falha ou quando muita deformação não é uma opção. Por outro lado, para muitas situações de fluência de relativa curta vida de operação do

equipamento, o tempo de vida para a ruptura é a consideração de projeto dominante. Naturalmente, para a sua determinação, testes de fluência devem ser conduzidos até o ponto da falha, onde estes são denominados testes de ruptura por fluência. Assim, um conhecimento dessas características da fluência de um material permite ao engenheiro de projeto determinar sua adequacidade para uma aplicação específica [9].

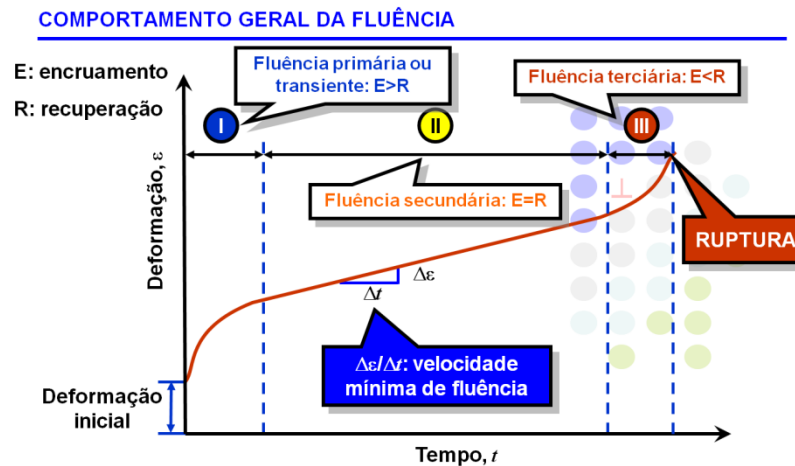


Figura 14 – Curva típica de um ensaio de fluência [25].

2.4.3 – Influência da temperatura e da tensão

A temperatura e a tensão, as quais o material está sujeito, têm grande influência no comportamento de fluência e de sua vida útil (Figura 15). Em temperaturas abaixo de 40% da temperatura absoluta de fusão, a deformação é independente do tempo. Um aumento da temperatura (ou tensão) causará uma maior deformação instantânea, um aumento na taxa de fluência e uma diminuição do tempo de vida útil do material [9].

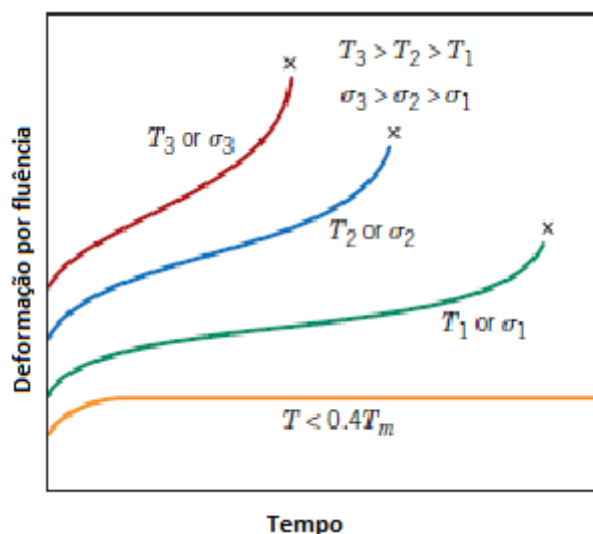


Figura 15 – Influência da temperatura e tensão sobre o comportamento da fluência [9].

2.4.4 – Parâmetro de Larson-Miller

Em aplicações de engenharia, geralmente é comum utilizar um método de extrapolação de dados para estimar a vida útil de equipamentos, o chamado parâmetro de Larson-Miller, que é definido pela equação abaixo:

$$LM = T(C + \log tr) \quad (\text{Equação 6})$$

onde C é uma constante (da ordem de 20 para aços-carbono), T é a temperatura em Kelvin e tr (em horas) é o tempo de vida até a ruptura. Existem também curvas traçadas na forma de logaritmo da tensão em função do parâmetro de Larson-Miller (Figura 16) para uma determinada temperatura (em Celsius), de forma a estimar o tempo de vida de equipamentos sujeitos à fluência, como segue a Equação 6 rearranjada na equação abaixo (T em °C):

$$LM = (T + 273). (C + \log tr). 10^{-3} \quad (\text{Equação 7})$$

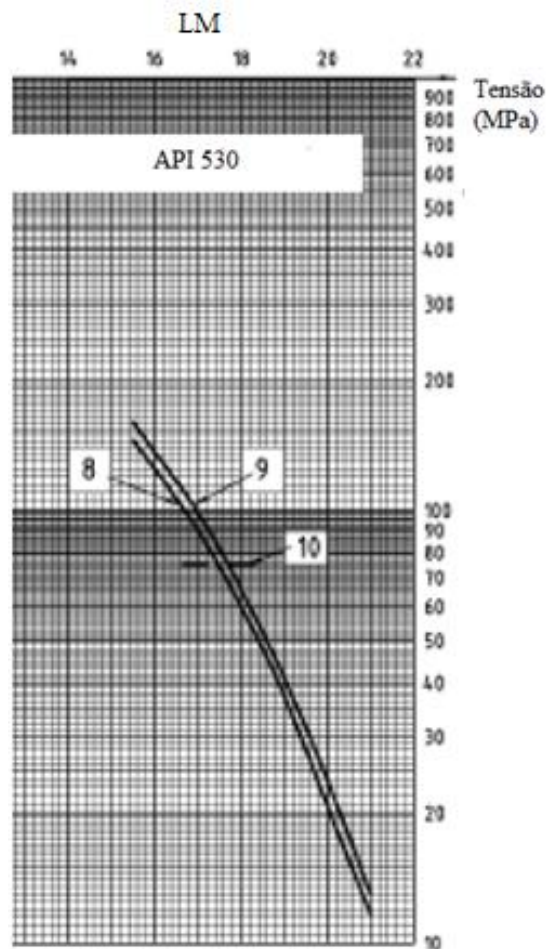


Figura 16 – Curvas de tensão do aço A 161 segundo a API 530 (Cálculo de espessura para tubos de fornos em refinarias de petróleo). 8) Curva de tensão de ruptura mínima, 9) Curva de tensão de ruptura média e 10) tensão acima do qual predomina o comportamento elástico [Adaptado de 26].

Essas curvas são plotadas pela extrapolação mais confiável, usando as tensões de rupturas médias e mínimas para 100000 horas de serviços. A curva de tensão média é plotada a partir de dados da média das tensões no início e no fim do período de funcionamento. A curva de tensão de ruptura mínima é feita usando técnicas de mínimos quadrados para calcular dados referentes à curva para tensão de ruptura média e subtrair 1,65 vezes o desvio padrão dos dados dessa média [26].

3 – MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização deste trabalho, primeiramente, foram simulados os possíveis mecanismos de danos que ocorrem em tubulações de fornos de refinaria de petróleo, utilizando um *software*. Após isso, os mecanismos de danos gerados foram estudados (com base nas normas API) para a condição de uso de tubulações de aço-carbono ASTM 106 Gr. B sujeitas às condições de operação dentro de um forno de refinaria. Por fim, foram estimados os tempos de vida útil que esse material suportaria nas condições dentro do forno, avaliando a possibilidade de sua utilização nessa aplicação.

3.1 – Simulação dos mecanismos de danos

Um forno do tipo caixa, típico de refinaria de petróleo, possui as seguintes características:

Tabela 3 – Características do forno de refinarias de petróleo.

Temperatura de Operação	500 °C
Pressão de projeto	1,92 MPa
Espessura nominal dos tubos	7,11 mm
Espessura mínima dos tubos	3,9 mm
Diâmetro dos tubos	168,3 mm

Utilizando o *software VCE Damage Mechanisms*, foram observados os seguintes danos possíveis para tubulações do forno de refinaria de petróleo:

1. Oxidação;
2. Grafitação;
3. Fluência;
4. **Deteriorização causada pelo fluido interno.**

Devido às limitações do trabalho, não será abordada a deteriorização causada pelo fluido (erosão, corrosão naftênica etc), pois esta necessita de um estudo mais complexo de movimento de fluidos e da corrosão causada pelo mesmo, o que foge do escopo deste trabalho.

O material avaliado nessas condições de danos foi o aço-carbono para serviços de altas temperaturas (A 106 Gr. B). Por se tratar de um aço-carbono, é interessante analisar a possibilidade de substituição de aços geralmente utilizados nessas aplicações (aços-liga) por esse aço, diminuindo custos referentes a material, a inspeção e a manutenção. A composição química e algumas propriedades mecânicas do A 106 Gr. B são mostradas abaixo:

Tabela 4 – Propriedades do aço ASTM 106 Gr. B [27].

Limite de escoamento (mín.)	240 MPa
Tensão de ruptura (mín.)	415 MPa
Alongamento (mín)	22%

Tabela 5 – Composição do aço ASTM 106 Gr. B [27].

C (máx.)	0,3
Mn	0,29-1,06
P (máx.)	0,035
S (máx.)	0,035
Si (mín.)	0,1
Cr (máx.)	0,4
Cu (Max.)	0,4
Mo (máx.)	0,15
Ni (máx.)	0,4
V (máx.)	0,08

É interessante notar que esse aço possui pequenos teores de alguns elementos importantes que lhe conferem ótima resistência à oxidação, fluência e ótima resistência mecânica em altas temperaturas como cobre, cromo, molibdênio, níquel e vanádio.

3.2 – Análise de oxidação

Segundo o *software VCE Damage Mechanisms*, baseado na API 581 (Tecnologia de Inspeção Baseada em Risco), e a API 571 (Mecanismos de Danos que Afetam Equipamentos Fixos na Indústria de Refino), a vida remanescente (em anos) de um equipamento pode ser estimada pela equação:

$$VR = \frac{t_n - t_{min}}{TC} \quad (\text{Equação 8})$$

onde t_n é a espessura nominal da tubulação, t_{min} é a espessura mínima e TC é a taxa de corrosão em mm/ano [27,28]. Essa vida remanescente informa quanto tempo o material suportará em ambiente oxidante até chegar à espessura mínima aceitável para continuar operando.

3.3 – Análise de grafitização

Para a estimativa do tempo de vida do equipamento em relação à grafitização, foi utilizado o modelo de estimativa da cinética de crescimento da grafita da ZTA (Equação 3), pois é mais crítica (medida conservadora). O tempo de serviço foi analisado conforme a Figura 12, para as grafitizações de grau 2 e 3 (leve e moderada, respectivamente) traçando uma reta e interceptando todas as curvas de graus de grafitização para a temperatura de serviço do forno (500°C ou 932°F), enquanto o tempo de crescimento foi calculado pela Equação 4, usando o tempo de serviço encontrado na Figura 12, e o tempo de incubação calculado pela Equação 5 [17].

3.4 – Análise de fluência

Segundo a API 530 (Cálculo da Espessura de Tubos de Fornos em Refinarias de Petróleo), a tensão a qual o tubo está submetido dentro do forno é dada pela equação abaixo [26]:

$$\sigma = \frac{p}{2} \cdot \left(\frac{D}{t_{min}} - 1 \right) \quad (\text{Equação 9})$$

onde p é a pressão de serviço, D é o diâmetro do tubo e t_{min} é a espessura mínima dos tubos.

A tensão calculada pela Equação 9, para as condições do forno, foi usada nas curvas de tensão do aço ASTM A 106 Gr. B (Figura 17) para achar os parâmetros Larson-Miller e, através da Equação 7, estimar o tempo de vida desse aço no forno. Foram utilizadas tanto a tensão de ruptura média quanto a tensão de ruptura mínima (mais conservadora).

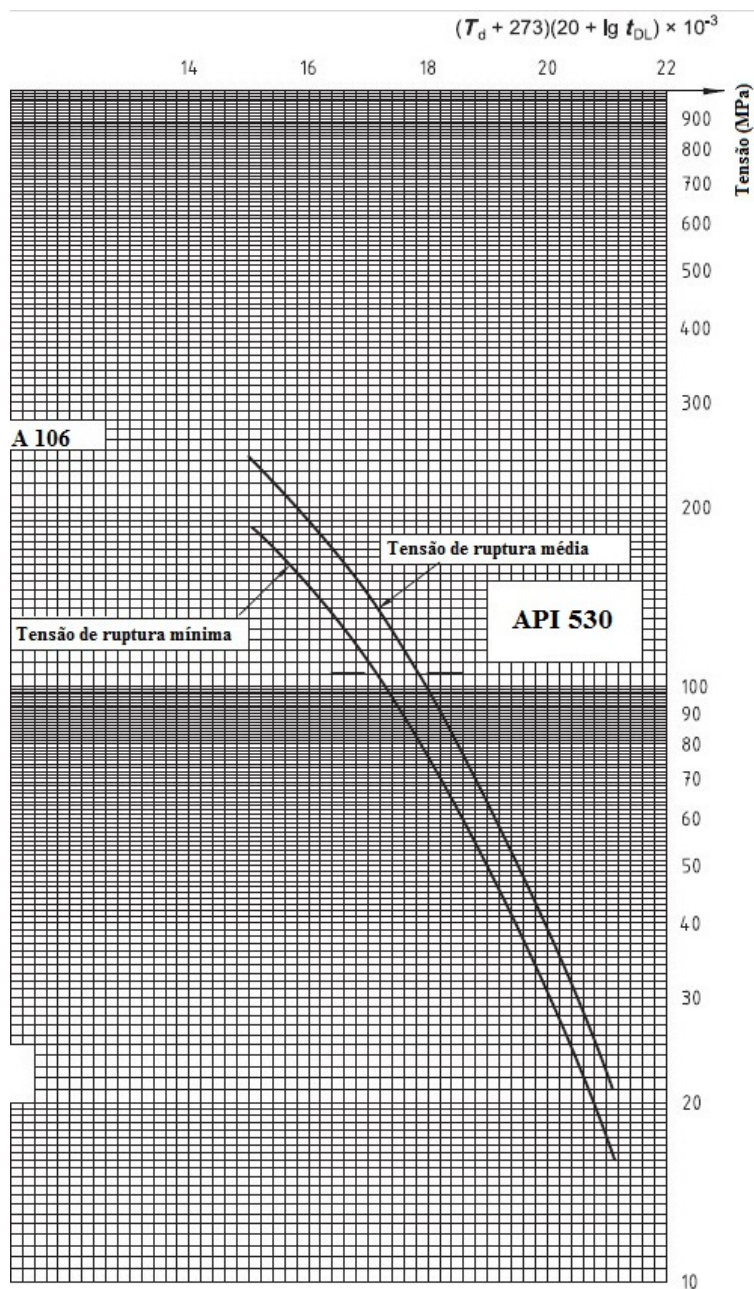


Figura 17 – Curvas de tensão do aço A 106 Gr. B [Adaptado de 26].

4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 - Oxidação

Conforme a API 581, a taxa de corrosão em altas temperaturas para aço-carbono, em uma faixa de temperatura de 482 a 570°C, é de 2 milésimos de polegada por ano (mpa) ou 0,0051 mm/ano para ambientes sujeito a gás oxigênio. Utilizando a Equação 8 e os dados de espessura da Tabela 3, a vida remanescente estimada será:

$$VR = \frac{7,11 - 3,9}{0,051} = 62 \text{ anos}$$

Considerando agora o *software VCE Damage Mechanisms* (baseado na API 571), a taxa de corrosão para uma temperatura de serviço de 500°C em aços-carbonos é de 0,06 mm/ano (CS da Figura 18). Utilizando a Equação 8 e os dados da espessura da Tabela 3, a vida remanescente estimada será:

$$VRM = \frac{7,11 - 3,9}{0,06} = 53 \text{ anos}$$

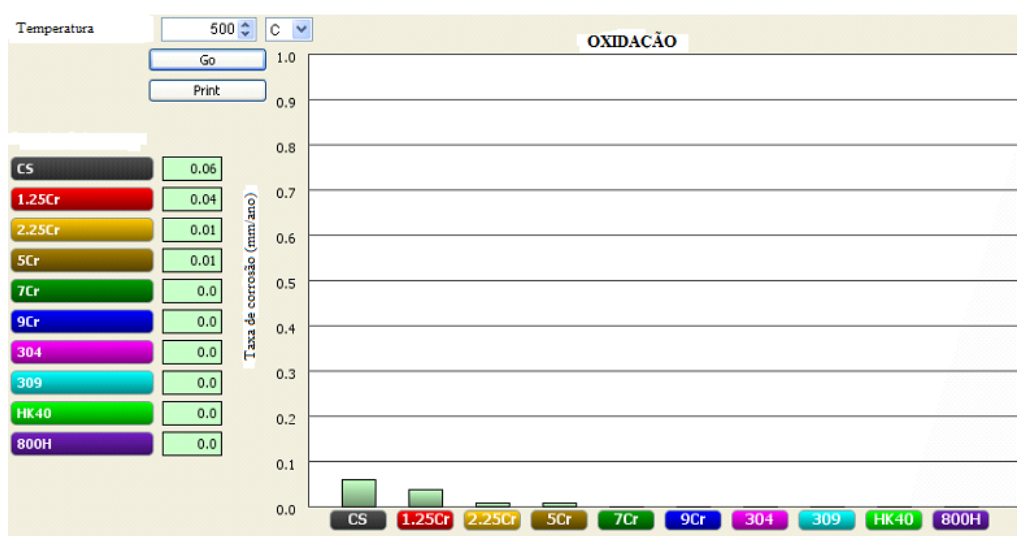


Figura 18 – Taxa de corrosão para diversos aços a 500°C [Adaptado de 30].

Em ambos os resultados, para oxidação em altas temperaturas, o tempo para uma tubulação de aço-carbono chegar à espessura mínima aceitável para continuar operando é de pelo menos 50 anos. Essa é uma vida útil bastante satisfatória, visto que, geralmente, as tubulações em fornos são trocadas entre 10 e 20 anos de operação contínua.

4.2 – Grafitação

Utilizando o gráfico da Figura 12 para uma temperatura de 930°F (500°C), foi traçada uma reta interceptando todas as curvas de graus de grafitação, e foi encontrado o tempo de serviço para o material atingir os graus de grafitação 2 e 3.

Os tempos de serviço até atingir uma grafitação leve e moderada (graus 2, 3) foram, respectivamente, 10 anos (87600 horas) e 20 anos (175200 horas). Os graus 0, 1 e 4 são de grafitação muito leve, leve ou muito severa, respectivamente, e não serão considerados nesse estudo.

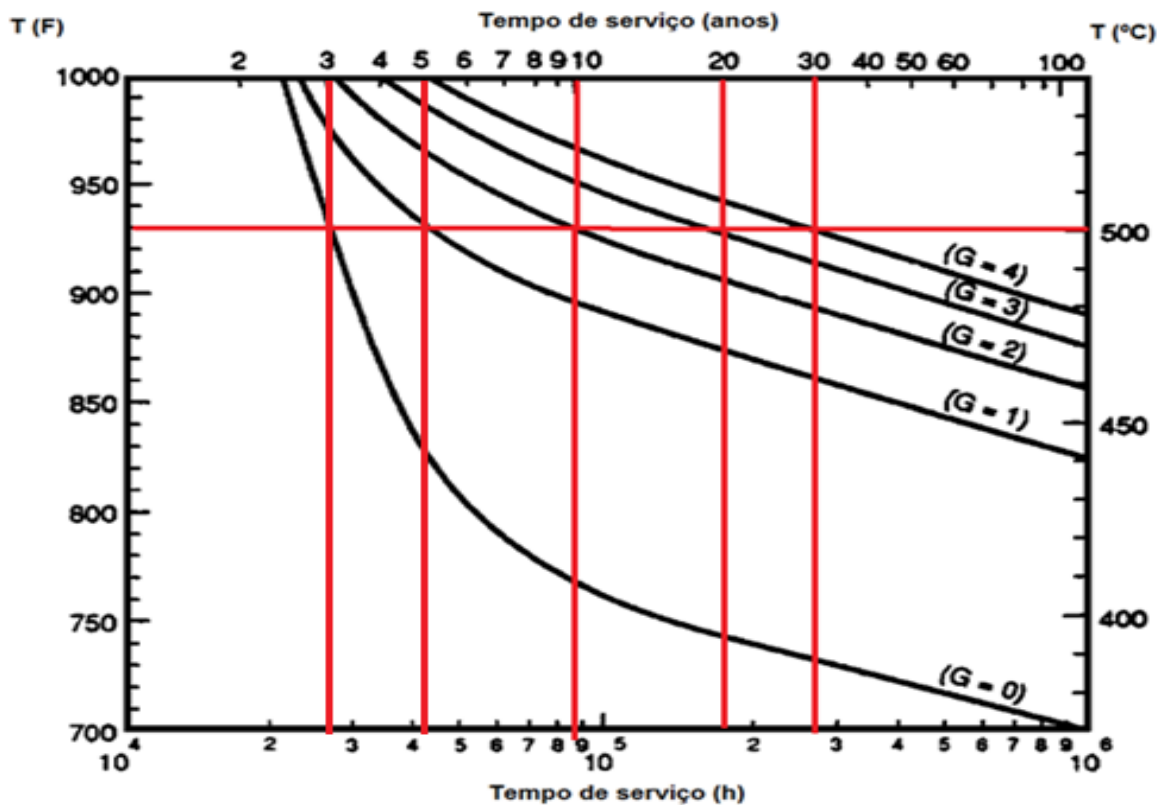


Figura 12 – Curvas TTT com graus de grafitação para a Equação 3 [Adaptado de 17].

Foi calculada a fração de transformação de grafita pela Equação 3, para os graus analisados, utilizando também as Equações 4 e 5 para os graus 2 e 3 e os resultados são apresentados abaixo:

- Grau 2:

$$t_i = 226,25.exp(3693/773) = 26880 \text{ horas}$$

$$t_g = 87600 - 26880 = 60720 \text{ horas}$$

e

$$y = 2,07 \times 10^8 .exp(-20000/773) \times 60720^{0,53} = 0,41$$

o que representa 41% de transformação completa em grafita para 10 anos de operação contínua.

- Grau 3:

$$t_i = 226,25.exp(3693/773) = 26880 \text{ horas}$$

$$t_g = 175200 - 26880 = 148320 \text{ horas}$$

e

$$y = 2,07 \times 10^8 .exp(-20000/773) \times 148320^{0,53} = 0,66$$

o que representa 66% de transformação completa em grafita para 20 anos de operação contínua.

Em ambos os resultados, para atingir uma grafitização preocupante (aproximadamente 60% de transformação de grafita), o tempo de serviço, para uma tubulação de aço-carbono, é de 10 a 20 anos de operação contínua. Esse resultado também é bastante satisfatório, visto que, geralmente, as tubulações em fornos são trocadas entre 10 e 20 anos de operação contínua.

4.3 – Fluência

Calculando a tensão de serviço para uma tubulação sujeita às condições de dentro do forno, pela Equação 9, com os dados do forno da Tabela 3, o resultado é apresentado abaixo:

$$\sigma = \frac{1,92}{2} \cdot \left(\frac{168,3}{3,9} - 1 \right) = 40 \text{ MPa}$$

Utilizando o gráfico da Figura 17, foi traçada uma reta, para uma tensão de 40 MPa, interceptando as curvas de tensão de ruptura média e mínima para achar os parâmetros de Larson-Miller, conforme abaixo:

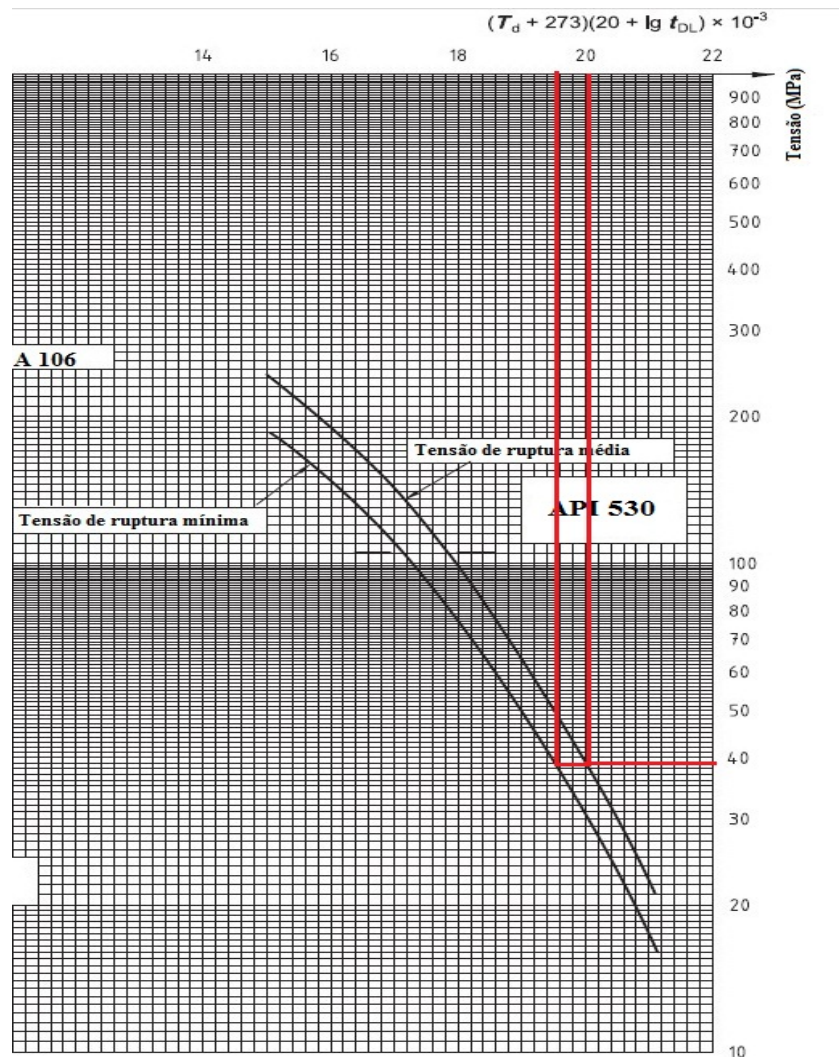


Figura 17 – Curvas de tensão do aço A 106 Gr. B para uma tensão de 40 MPa [Adaptado de 26].

Os valores encontrados foram:

- Tensão de ruptura média: **LM = 20**
- Tensão de ruptura mínima (mais conservadora): **LM = 19,6**

Através da Equação 7, para uma temperatura de 500°C e uma constante C de 20, foi achado o tempo de vida útil de fluência da tubulação de aço A 106 Gr. B nas condições do forno estudado.

- Tensão de ruptura média

$$\begin{aligned}LM &= (T + 273). (C + \log tr). 10^{-3} \\20 &= (500 + 273). (20 + \log tr). 10^{-3} \\tr &= 746829,1 \text{ h}/8640 \\tr &= 86 \text{ anos}\end{aligned}$$

ou seja, o tempo de vida até a ruptura por fluência para a curva de ruptura média é de 86 anos.

- Tensão de ruptura mínima

$$\begin{aligned}LM &= (T + 273). (C + \log tr). 10^{-3} \\19,6 &= (500 + 273). (20 + \log tr). 10^{-3} \\tr &= 226829,74 \text{ h}/8640 \\tr &= 26 \text{ anos}\end{aligned}$$

ou seja, o tempo de vida até a ruptura por fluência para a curva de ruptura mínima (mais conservadora) é de 26 anos.

Em ambos os resultados, o aço A 106 Gr. B poderá operar pelos 20 anos necessários de operação (sem falhar por fluência) antes de ser feita uma parada do forno para substituição das tubulações.

5 – CONCLUSÕES

Em relação à oxidação, segundo procedimentos de projeto das normas API 581 e API 571, o aço A 106 Gr. B pode operar a temperatura de 500°C por mais de 50 anos sem atingir a espessura mínima.

Usando a estimativa mais crítica da fração de transformação grafítica, pôde ser constatado que o aço A 106 Gr. B pode operar a temperatura de 500°C por pelo menos 10 anos, sem haver uma formação de grafita relevante, e até 20 anos para atingir uma grafitização moderada que possa prejudicar a integridade das tubulações.

Segundo os procedimentos de projeto da norma API 530, operando a 500°C, o aço A106 Gr. B apresentou uma vida de fluência de 26 anos, utilizando a curva mais conservadora (tensão de ruptura mínima), e 86 anos, utilizando a curva menos conservadora (tensão de ruptura média).

Ao fim deste trabalho (teoricamente e relevando o efeito do fluido na tubulação), conclui-se (de forma bastante conservadora) que o aço-carbono A 106 Gr. B, para tubulações sujeitas a temperaturas elevadas, pode operar por pelo menos 10 a 20 anos sem sofrer danos críticos pelos fenômenos de oxidação, grafitização e fluência. A substituição dos aços-liga, que geralmente são os materiais utilizados nas aplicações de tubulações de fornos de refinarias, pelo aço-carbono A 106 Gr. B, produziria uma redução de até 50% nos custos de materiais e manutenção por um período significativo e similar de tempo de operação. Por fim, a proposta se mostrou bastante atraente, pois, além de reduzir custos (um dos principais objetivos das empresas) e operar por tempo satisfatório, o aço-carbono facilitaria muito as operações de manutenção e inspeção, se comparado com aços-liga.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] – C. VILLAS BOAS, R. Os Novos Materiais e a Corrosão, CETEM, 1991.
- [2] - SHAH, Sonia. *A História do Petróleo* L&PM Editores: Porto Alegre, RS. ISBN 978-85-254-1654-4, 2007.
- [3] – ABADIE, Elie. *Curso de Formação de Operadores de Refinaria: Processos de Refino*, Curitiba, Petrobrás, 2002.
- [4] – CRAIG C, Freudenrich. *Como Funciona o Refino de Petróleo*. Disponível em: <http://ciencia.hsw.uol.com.br/refino-de-petroleo.htm>. Acesso em 20 de junho de 2010.
- [5] – IGINO, Milton. *Curso de Formação de Técnicos de Manutenção: Fornos Petroquímicos*, Petrobrás, 2009.
- [6] – ADELAIDE, Maria B.B; NOGUEIRA, Laudemiro. *Curso Modular de Fornos/ Inspeção e Deteriorização*, Petrobrás, 2009.
- [7] – SERFATY, Ricardo. *Curso Modular de Fornos – Módulo I/ Projeto térmico de fornos*, Petrobrás, 2009.
- [8] – API STD 560. *Fired Heaters for General Refinery Service* (4th ed.). Washington, D.C., U.S.A.: American Petroleum Institute, 2007.
- [9] – CALLISTER, W. D. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. 5^a ed. Livros Técnicos e Científicos Editora, São Paulo, 2002.
- [10] – GENTIL, V. *Corrosão*. 4^a ed. Livros Técnicos e Científicos Editora, Rio de Janeiro, 2003.

- [11] – CIÊNCIAS DOS MATERIAIS MULTIMÍDIA. Disponível em <http://www.cienciadosemateriais.org>. Acesso em 26 de julho de 2010.
- [12] – IORDANOVA, I.; FORCEY, K. S.; HARIZANOVA, R.; GEORGIEV, Y.; SURTCHEV, M. Investigation of Structure and Composition of Surface Oxides in a High Chromium Martensitic Steel. *Journal of Nuclear Materials*, v. 257, n.2, 1998.
- [13] – CESAR, H. JAMBO; FÓFANO, S. *Corrosão: Fundamentos, Monitoração e Controle*. Editora Ciência Moderna, Rio de Janeiro, 2008.
- [14] – HUNTZ, A. M. *Defaults Ponctuels – Diffusion Corrosion Haute Temperature*, Université Paris XI Orsay, 2006-2007.
- [15] – CASTRO, G. M. *Estudo da Oxidação a Quente no Aço Inoxidável Ferrítico ABNT 430*. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia, 2005.
- [16] – CHIAVERINNI, V. *Aços e Ferros Fundidos*, 7ª Ed. Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, São Paulo, 2005.
- [17] – FOULDS, J.R.; VISWANATHAN,R. *Graphitization of Steels in Elevated-Temperature Service*. Vol. 10 (4), ASM International, OH, 2001.
- [18] – ASM METALS HANDBOOK, 10 th, vol. 1. *Properties and Selection: Irons, Steels and High-Performance Alloys*, ASM International, Materials Park, OH, 1990.
- [19] – E.L.CREAMER. *Evaluation of Materials in Process Equipament after Long Term Service in the Petroleum Industry*, ASME MPC, A.R Ciuffreda, ASME, New York, NY, 1980.
- [20] – R.D. PORT; W.C MACK; J.HAINSWORTH: *Proc. 1st Int: Conf. on Heat-Resistant Materials*, ASM International, OH, 1991.

- [21] – A.ROSEN; A.TAUB: Mem. Sci. Rev. Metall. Vol 58, 1961.
- [22] – L.E. SAMUELS: Optical Microscopy of Carbon Steels, ASM, Metals Park, OH, 1980.
- [23] – R. TANAKA; A. FUJIHRIRA: J. Jpn. Inst. Met., vol. 30, 1966.
- [24] – ABE, F., KERN, T.-U., VISWANATHAN, R. Creep-resistant Steels. Cambridge, England: Woodhead Publishing Limited, 2008.
- [25] – Apresentação de Tecnologia dos Materiais. Laboratório de Ensaios Mecânicos, Instituto Federal do Ceará, S/D.
- [26] – API Standard 530, Calculation of Heater Tube Thickness in Petroleum, 2007.
- [27] – ASTM A106 Standard Specification for Seamless Carbon Steel Pipe for High-Temperature Service, 2008.
- [28] – API Standard 581, Risk-Based Inspection Technology, 2008.
- [29] – API Standard 571, Damage Mechanisms Affecting Fixed Equipment in the Refining Industry, 2003.
- [30] – *Software* VCE Damage Mechanisms – Petrobras.