

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM

ANÁLISE DE DANOS EM ALTA TEMPERATURA E AVALIAÇÃO DO PARÂMETRO  
DE LARSON-MILLER NA DETERMINAÇÃO DE TEMPO DE RUPTURA POR  
FLUÊNCIA, EM CICLONES DE VASOS REGENERADORES CONSTRUÍDOS EM AÇO  
INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO ASTM TP 304H

Ronald Corsani Kamimura  
Engenheiro de Materiais

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia  
Especialidade Engenharia de Inspeção de Equipamentos

Porto Alegre – RS  
2009

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais- PPGEM

ANÁLISE DE DANOS EM ALTA TEMPERATURA E AVALIAÇÃO DO PARÂMETRO  
DE LARSON-MILLER NA DETERMINAÇÃO DE TEMPO DE RUPTURA POR  
FLUÊNCIA, EM CICLONES DE VASOS REGENERADORES CONSTRUÍDOS EM AÇO  
INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO ASTM TP 304H

Ronald Corsani Kamimura  
Engenheiro de Materiais

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais – PPGEM, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia, Modalidade Profissional, Especialidade Engenharia de Inspeção de Equipamentos.

Porto Alegre – RS

2009

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, Modalidade Profissional, Especialidade Engenharia de Inspeção de Equipamentos e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Afonso Reguly

Co-orientador: Eng. Dr. Rogério Fonseca Dias

Banca Examinadora:

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Juliane Vicenzi, PPGEM/UFRGS

Eng<sup>º</sup>. Dr. Marcelo Napolião, PETROBRAS

Prof. Dr. Marcus Venícius, PUC-Rio

Prof. Dr. Carlos Perez Bergmann

Coordenador do PPGEM

Porto Alegre, Outubro de 2009

À minha mãe Matilde, meu pai Yoshiharu, irmão  
Anders e à minha esposa Tatiane.

## AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Afonso Reguly, pela sua experiência e sabedoria em conduzir o caminho da dissertação;

Ao meu co-orientador Dr. Rogério Fonseca Dias, pelo companheirismo e apoio ;

A toda equipe de Inspeção de Equipamentos da Refinaria de Capuava pelas experiências passadas, companheirismo e por disponibilizar toda estrutura necessária para o desenvolvimento do trabalho;

Ao colega Dr. Alexander Hiroshi Kasama pela grande ajuda, paciência e companheirismo;

Ao colega André da Silva Pelliccione, pela disposição em ajudar;

Ao colega Marcelo de Oliveira Lopes, pela gentil colaboração;

Ao CEINSP por buscar meios para a realização do trabalho;

À Petrobras, por fornecer a oportunidade para a realização desse trabalho.

À UFRGS, por acreditar na idéia e nos colocar em contato com excelentes profissionais;

À minha esposa que me acompanhou e apoiou durante toda essa empreitada.

# SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS.....</b>	<b>V</b>
<b>SUMÁRIO .....</b>	<b>VI</b>
<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>VIII</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>XI</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>XIII</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>XIV</b>
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2. revisão Bibliográfica.....</b>	<b>3</b>
2.1 <i>Craqueamento Catalítico em Leito Fluidizado (FCC).....</i>	<i>3</i>
2.1.1 Descrição sumária do processo de craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC) ...	5
2.2 <i>Craqueamento Catalítico de Resíduo, em Leito Fluidizado (RFCC) .....</i>	<i>10</i>
2.3 <i>Considerações Sobre a Temperatura do Regenerador .....</i>	<i>12</i>
2.3.1 Queima Atrasada ( <i>Afterburning</i> ).....	14
2.4 <i>Ciclones do Vaso Regenerador .....</i>	<i>16</i>
2.5 <i>Fluência .....</i>	<i>20</i>
2.5.1 Curvas de Fluência.....	21
2.5.2 Mecanismos de Fluência.....	23
2.5.3 Influência dos Contornos de Grão na Resistência a Fluência .....	28
2.5.4 Mapas de Mecanismos de Deformação .....	29
2.5.5 Mapa de Mecanismo de Fratura .....	30
2.5.6 Equações Matemáticas para Descrever o Fenômeno de Fluência .....	31
2.5.7 Utilização de Parâmetros Tempo Temperatura em Projetos.....	35
2.5.8 Estimativa de Danos por Fluência a Partir da Dureza.....	42
2.5.9 Modelamento de Danos por Fluência Baseado na Microestrutura Real.....	43
2.6 <i>Aços Inoxidáveis Austeníticos 304H .....</i>	<i>44</i>
2.6.1 A Posição do Aço 304H, Quanto à Resistência a Fluência, Comparado a Outros Aços Austeníticos.....	45
2.6.2 Fadiga Térmica.....	46
2.6.3 Expansão Térmica .....	51

2.6.4	Condutividade térmica .....	52
2.6.5	Corrosão .....	53
2.6.6	Resistência a Fluência.....	55
2.6.7	Interação Fadiga/Fluência .....	59
2.6.8	Evolução da Microestrutura no aço 18Cr-8Ni.....	60
2.6.9	Solda.....	62
2.6.10	Trincas de Reaquecimento e Relaxação .....	64
<b>3</b>	<b>materiais e métodos .....</b>	<b>65</b>
3.1	<i>Análise das Condições Operacionais de Ciclones.....</i>	65
3.2	<i>Análise de Métodos para Determinar Tensões Admissíveis em Componentes Sujeitos à Fluência</i> .....	65
<b>4</b>	<b>resultados e discussões .....</b>	<b>68</b>
4.1	<i>Análise de Condições Operacionais - Ciclones do RFCC RECAP .....</i>	68
4.2	<i>Análise do Parâmetro de Larson-Miller Utilizado para as Condições de Projeto de Ciclones de</i> <i>Regeneradores Baseado no API 579 (2000).....</i>	71
4.2.1	Comparação dos Dados Obtidos pelo LMPm, utilizando a metodologia do API 579 (2000) com Dados Reais para o Aço 304H .....	73
4.3	<i>Abordagem do ASME III no Projeto de Ciclones .....</i>	79
<b>5</b>	<b>Conclusão.....</b>	<b>83</b>
<b>6</b>	<b>sugestão de trabalhos futuros.....</b>	<b>84</b>
<b>7</b>	<b>Referências bibliográficas .....</b>	<b>85</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Unidade de Craqueamento catalítico, conversor Orthoflow F <sup>®</sup> da Kellogg .....	4
Figura 2.2	Esquema simplificado de um conversor FCC .....	5
Figura 2.3	Detalhe dos ciclones do vaso separador .....	6
Figura 2.4	Detalhe do stripper do vaso separador.....	7
Figura 2.5	Detalhes do regenerador de catalisador. ....	8
Figura 2.6	Detalhes do conversor PAC <sup>RC</sup> de uma unidade de RFCC .....	11
Figura 2.8	Modelo de RFCC da UOP com regenerador de dois estágios .....	14
Figura 2.9	Não uniformidade nos perfis de concentração de coque e oxigênio .....	15
Figura 2.10	Desenho esquemático mostrando os componentes típicos de ciclones do regenerador.....	17
Figura 2.11	Detalhes do ciclone, mostrando sistemas de fixação .....	19
Figura 2.12	Curvas de fluência .....	22
Figura 2.13	Correlação entre a energia de ativação para fluência ( $Q_c$ ) e energia de ativação para difusão na rede cristalina ( $Q_D$ ) em metais puros .....	24
Figura 2.14	Mecanismos de fluência pelo processo de difusão. a) Mecanismo de Nabarro-Herirng. b) Mecanismo de Coble .....	25
Figura 2.15	Desenho esquemático de um mapa de mecanismo de deformação) .....	30
Figura 2.16	Mapa de mecanismo de fratura para o 304H.....	31
Figura 2.17.	Representação gráfica de parâmetros de extrapolação .....	39
Figura 2.18	Curvas de tensão para o aço inoxidável 304H .....	40
Figura 2.19	Curva de ruptura por fluência para o aço 304H. ....	42
Figura 2.20	Mudança na dureza em um ensaio de fluência para o material 304H .....	43
Figura 2.21	Tensão admissível para aços austeníticos 18Cr-8Ni e 15Cr-15Ni .....	46



Figura 2.22	Resistência à formação de trinca por fadiga térmica a 650°C .....	48
Figura 2.23	Estágios de propagação de trincas de fadiga .....	50
Figura 2.24	– Coeficiente de expansão térmica em função do teor de carbono, cromo e níquel de aços austeníticos resistentes a fluência .....	52
Figura 2.25	Condutividade térmica em função do teor de carbono, cromo e níquel em aços austeníticos resistentes a fluência .....	53
Figura 2.26	Efeito do teor de cromo sobre a carbonetação de aços ao cromo com 9% de níquel em atmosfera de CO <sub>2</sub> a 775°C .....	54
Figura 2.27	Resistência à tração em ensaio de Curta duração, para diferentes temperaturas. a) JIS SUS 304HP b) Junta soldada com 308 por arco submerso. ....	56
Figura 2.28	Resistência a ruptura por fluência estimada, em 10 <sup>5</sup> h para a) JIS SUS 304HP b) Junta de JIS SUS 304HP soldada com 308 por arco submerso .....	56
Figura 2.29	Resistência à ruptura estimada para nove amostras de aço 304.....	57
Figura 2.30	Fração de vazios por área .....	57
Figura 2.31	Crescimento de trinca por fluência. a) 550°C, b) 600°C e c) 650°C .....	58
Figura 2.32	Influência da temperatura e tensão no cálculo de tempo de ruptura conforme o parâmetro de Larson-Miller .....	59
Figura 2.33	Precipitação de fases no JIS SUS304 HTB ensaiados por fluência. a) fases formadas b) tamanho dos precipitados M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> .....	61
Figura 2.34	a) diagrama pseudo binário do aço 304, variando teor de carbono. b) solubilidade do carbono no aço 304.....	62
Figura 2.35	Diagrama de precipitação de fase sigma. a) aço TP 304; b) Metal de solda austenítico de baixa ferrita delta (FN=8) E308L .....	62
Figura 4.1	Posição e tempo, em horas, em que a temperatura ficou acima de 760°C. ....	68
Figura 4.2	Variação da temperatura no fundo do regenerador em um período de 436 dias.....	69
Figura 4.4	Perfil característico até 01/2005.....	71
Figura 4.5	Dados obtidos a uma temperatura de 500°C .....	74

Figura 4.6	Temperatura de 550°C.....	75
Figura 4.7	Temperatura de 600°C.....	75
Figura 4.8	Temperatura de 650°C.....	76
Figura 4.10	Ajuste de curva para dados experimentais obtidos a 700°C comparado aos dados obtidos pelo LMP <sub>m</sub> .....	77
Figura 4.12	Comportamento do LMP <sub>m</sub> na Determinação do Tempo de Ruptura Conforme Varia a Tensão a temperatura.....	79
Figura 4.13	Comparação entre tempo de ruptura mínimo informado pelo ASME III e calculados pelo LMP <sub>m</sub> com uso do fator 1.25. a) 816°C b) 760°C c) 649°C.....	80
Figura 4.14	Comparação entre tempo mínimo para ruptura .....	81
Figura 4.15	Comparação entre dados. a)700°C b) 650°C com linha de tendência para LMP <sub>m</sub> e ASME III.....	82

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Principais detentoras da tecnologia de fabricação de equipamentos de FCC	4
Tabela 2.2	Reações de combustão dos componentes do coque	9
Tabela 2.3	Mecanismos de degradação em ciclones em operação, fabricados em aço inoxidável austenítico 304H	18
Tabela 2.4	Condições para projeto de ciclones	20
Tabela 2.5	Valores típicos para a equação 2.5	29
Tabela 2.6	Componente tensão da composição da função deformação	32
Tabela 2.7	Componente tempo da função deformação	33
Tabela 2.8	Parâmetros de Larson Miller mínimo e médio	41
TP 304 e 304H		41
Tabela 2.9	Avaliação qualitativa de vazios de fluência	44
Tabela 2.10	Propriedades térmicas de alguns aços resistentes à fluência (YIN, 2008)	51
Tabela 2.11	Temperatura máxima de serviço em ar seco, baseado na resistência à descamação	53
Tabela 2.12	Gases encontrados no produto de combustão do coque – conversor UOP modelo stacked	54
Tabela 2.13	Comparação entre tempo de ruptura real e calculado conforme parâmetro de Larson-Miller	58
Tabela 2.14	Composição química típica de um eletrodo TP E304H	63
Tabela 3.1	Condições admitidas em projeto de ciclones.	66
Tabela 3.2	Tensão mínima para ruptura por fluência para a temperatura e tempo indicado, para o aço 304	66
Tabela 4.3	Soma de tempo acima da temperatura indicada na saída de gases dos ciclones C a F. Período 12/1999 a 03/2009.	69

<b>Tabela 4.3</b>	<b>Dados obtidos através do parâmetro de Larson-Miller para resistência mínima à ruptura utilizando API 579 (2000)</b>	<b>72</b>
<b>Tabela 4.4</b>	<b>Dados obtidos através do parâmetro de Larson-Miller para resistência média à ruptura utilizando API 579</b>	<b>72</b>
<b>Tabela 4.5</b>	<b>Dados obtidos através do parâmetro de Larson-Miller para resistência mínima à ruptura utilizando API STD 530</b>	<b>73</b>
<b>Tabela 4.6</b>	<b>Dados obtidos através do parâmetro de Larson-Miller para resistência média à ruptura utilizando API STD 530</b>	<b>73</b>

## RESUMO

Em unidades de craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC) as temperaturas de operação vêm crescendo ao longo dos anos, trazendo com isso danos aos materiais dos componentes da unidade. Somado a isso está o fato de que os equipamentos nem sempre são submetidos apenas às condições previstas no projeto. Desta forma, este trabalho tem o objetivo de contribuir para um melhor entendimento dos mecanismos de degradação em ciclones, construídos em aço inoxidável austenítico ASTM A240 TP 304H, de vasos regeneradores de unidades de craqueamento catalítico. Foi dada ênfase a danos em temperaturas elevadas, bem como na análise do parâmetro de Larson-Miller, utilizado na determinação de tempo de ruptura por fluência, dado importante na estimativa de vida remanescente de componentes sujeitos à fluência. Utilizando o mapa de mecanismo de fratura para o aço 304H proposto por TANAKA *et al* (2001) verificou-se que a falha por fluência deve ocorrer através da formação de vazios, associados com a formação de carbonetos  $M_{23}C_6$  nos contornos de grão e/ou por fratura pela formação de trincas na interface da matriz austenítica com a fase sigma, nos contornos de grão. Comparando experimentos de ensaios de fluência, divulgados pela NIMS, com dados extrapolados através do uso do parâmetro tempo-temperatura de Larson-Miller, observou-se que as curvas de Larson-Miller não são adequadas para previsão de ruptura por fluência para o aço 304H.

## ABSTRACT

In Fluidized-bed Catalytic Cracking units (FCC) operating temperatures have been increasing over the years, bringing with it damage to the unit's components. Added to this is the fact that the equipments are not subjected only to the project conditions. Thus, this paper aims to contribute to a better understanding of degradation mechanisms of cyclones, built of austenitic stainless steel ASTM A240 TP 304H, in regenerator vessels of fluid catalytic cracking units. Emphasis was placed on the damage at elevated temperatures and Larson-Miller parameter analysis, the last used in the determination of rupture time in creep, an important data in estimating the remaining life of components subject to creep. Using TANAKA *et al* (2001) fracture mechanism map for 304H stainless steel it was found that the failure by creep should occur through the formation of voids associated with the formation of  $M_{23}C_6$  carbides at grain boundaries and/or failure by crack formation at grain boundary in the sigma phase and matrix interface. Comparing creep data of experimental tests, disclosed by NIMS, with data derived through the use of Larson-Miller time-temperature parameter, it was observed that Larson-Miller curves are not suitable for predicting 304H stainless steel creep fracture.

## 1. INTRODUÇÃO

Unidades de craqueamento catalítico seguem a tendência de processar cargas cada vez mais pesadas. Atualmente existem mais unidades em construção de craqueamento catalítico de resíduo, RFCC (inglês: *Resid Fluid Catalytic Cracking*) do que unidades de FCCs (inglês: *Fluid Catalytic Cracking*), (SHARGAY, 2003). Essas cargas pesadas tipicamente possuem maiores quantidades de metais, maiores teores de enxofre e necessitam de maior temperatura para craquear.

Nas unidades de RFCC e FCC o processo de craqueamento ocorre no conversor da unidade. Esse conversor possui três equipamentos principais, sendo cada um responsável por uma etapa do processo. O encontro e mistura da carga com o catalisador ocorre no *riser*; a separação dos produtos craqueados e do catalisador é feita no vaso separador; no vaso regenerador é devolvida a atividade ao catalisador através da queima do coque impregnado durante as reações de craqueamento.

Os ciclones do vaso regenerador separam o catalisador dos gases de combustão gerados na queima do coque. Atualmente a grande maioria é produzida em aço inoxidável 18Cr-8Ni, TP 304H, e não apresentam uma única temperatura de projeto. É atribuída ao equipamento uma vida à fluência de 100.000 horas, para a temperatura normal de operação de 760°C, sendo permitidas exposições de curto tempo a temperaturas de até 982°C. Normalmente é estabelecida a seguinte condição de projeto:

- 100.000 horas a 760°C
- 114,2 horas a 843°C
- 11,4 horas a 982°C

Operações em temperaturas acima da condição normal ocorrem devido à queima atrasada, situação onde há combustão de CO em regiões com pouca densidade de catalisador. Não havendo catalisador suficiente para absorver o calor gerado, ocorre um disparo de temperatura. A temperatura de 982°C está relacionada com a temperatura adiabática de combustão do CO, sendo esta, portanto a temperatura máxima atingida na queima atrasada.

Sendo a fluência um processo de dano acumulativo, durante sua vida útil, o componente não deve ultrapassar os valores acima estabelecidos.

Ciclones são estruturas sujeitas a uma série de mecanismos de danos, entre eles a fluência, fadiga mecânica por ação fluido dinâmica e vibrações, oxidação e carbonetação a temperaturas elevadas, fragilização por formação de fase sigma e fadiga térmica. Normas do API (*American Petroleum Institute*) trazem como temperatura limite para o uso do aço inoxidável austenítico 304H como sendo 815°C. Justificam esse valor com a informação de que esta é a máxima temperatura onde há confiabilidade nos dados de resistência à ruptura para esse aço. O código ASME (*American Society of Mechanical Engineers*) traz dados de resistência à ruptura, para o aço 304H, também até a temperatura de 815°C, mas não faz restrições à extrapolação de dados. Arbor (1968) comenta em seu estudo que o comitê de caldeiras e vasos de pressão da ASME considera o valor mínimo e médio de resistência à ruptura por fluência para determinar as tensões de projeto. A resistência a ruptura em 100.000 horas é obtida pela extrapolação de testes de curta duração. Isso é feito conduzindo ensaios suficientes que permitam traçar curvas de log tensão versus log tempo de ruptura adequados para a extrapolação de linhas retas até 100.000 horas. Em muitos casos o teste mais longo pode ser da ordem de 1.000 horas, embora ensaios da ordem de 10.000 horas sejam preferidos (ARBOR, 1968). O API 579 indica o uso do parâmetro de Larson-Miller para cálculo de tempo de ruptura por fluência para avaliar a vida remanescente de equipamentos.

Nota-se a falta de dados experimentais de fratura por fluência para longos períodos, principalmente para temperaturas acima de 700°C. A NIMS, *National Institute for Material Science*, instituição japonesa de pesquisa especializada em materiais, criou um projeto para formação de um banco de dados sobre fluência que teve início em 1966, com objetivo de adquirir dados de ruptura por fluência em ensaios de até 100.000 horas. Para chapas de aço inoxidável 304H ela possui dados a temperaturas até 700°C e tempos de ensaio próximos a 100.000 horas.

Com base nisso, esse trabalho tem o objetivo de determinar e analisar mecanismos de danos a alta temperatura nos ciclones do vaso regenerador de uma unidade de craqueamento catalítico de resíduo (RFCC), com base nas condições de projeto, características de operação propriedades do aço 304H. Devido sua grande utilização na determinação de tempo de ruptura por fluência em projetos de equipamentos que trabalham a temperaturas elevadas, o parâmetro de Larson-Miller é analisado com base nas condições de projeto dos ciclones.

A revisão bibliográfica aborda conceitos do processo de craqueamento catalítico, fluência e dados sobre o aço 304H. Para cada assunto abordado na revisão da literatura foi dada ênfase às condições e características que tenham relação com o objetivo do trabalho.



## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Craqueamento Catalítico em Leito Fluidizado (FCC)

O petróleo cru apresenta em sua constituição compostos com diferentes pesos moleculares. Os produtos mais leves podem ser separados diretamente pelo processo de destilação, enquanto que os mais pesados sobram no fundo da torre de destilação (LETZSCH, 2006).

O processo de craqueamento catalítico utiliza calor, pressão e catalisador para produzir produtos leves a partir dos produtos pesados (SPEIGHT, 2006). Quando se utiliza cargas residuais (resíduo de vácuo ou atmosférico, das torres de destilação), o processo recebe o nome de craqueamento catalítico de resíduo (RFCC), em contrapartida das unidades de FCC, que utilizam cargas destiladas mais leves que o resíduo (gasóleos) (BATISTA, 2004).

O mecanismo de quebra da cadeia molecular é atribuído à formação de íons carbocátions associados às regiões do catalisador que atuam como ácido de Bronsted (LETZSCH, 2006). O principal objetivo do processo de FCC é a obtenção de gasolina e GLP (PATRÍCIO, 2004).

Como o processo emprega catalisador na forma de partículas muito finas, (tamanho médio de 70 microns), ele se comporta como um fluido quando aerado com vapor, permitindo o fluxo contínuo da mistura de catalisador com a carga através dos equipamentos que compõem as etapas do processo (GARY e HANDWERK, 2001).

Apesar de unidades de FCC possuírem diferenças na configuração mecânica, seus equipamentos componentes apresentam um padrão e todas as unidades compartilham de um objetivo comum: produzir compostos de elevado valor, a partir dos de baixo valor. Existem no mundo aproximadamente 350 unidades de craqueamento catalítico, a maioria destas foram projetadas por seis licenciadoras de tecnologia; apresentadas na Tabela 2.1 (SADEGHBEIGI, 2000).

Tabela 2.1 Principais detentoras da tecnologia de fabricação de equipamentos de FCC (SADEGHBEIGI, 2000).

1	ABB Lummus Global
2	Exxon Research and Engineering (ER&E)
3	Kellogg Brown & Root (KBR)
4	Shell Oil Company
5	Stone & Webster Engineering Corporation (SWEC)
6	UOP (Universal Oil Products)

A Figura 2.1 mostra um desenho esquemático de uma unidade de craqueamento catalítico. Três equipamentos presentes neste fluxograma merecem destaque, são eles: riser; reator/separador; e regenerador. Em conjunto formam o conversor da unidade, que é responsável pelas reações de craqueamento, separação dos produtos formados e regeneração do catalisador gasto. O conversor apresentado na Figura 2.1 é o modelo Orthoflow F<sup>®</sup> da Kellogg.

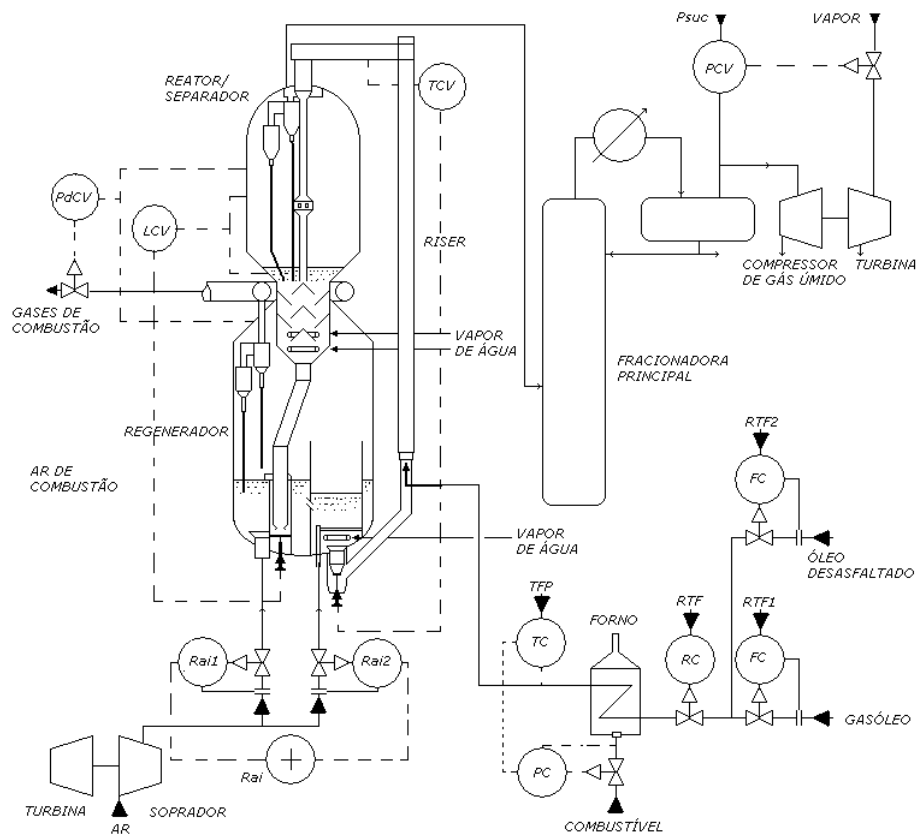


Figura 2.1 Unidade de Craqueamento catalítico, conversor Orthoflow F<sup>®</sup> da Kellogg (ARRUDA, 2008)

A Figura 2.2 mostra um desenho esquemático de um conversor onde o vaso separador e o regenerador estão dispostos lado a lado (modelo *side by side*), diferentemente do modelo

da Figura 2.1, onde o arranjo do separador e regenerador é empilhado (modelo *stacked*). O modelo *stacked* requer menos espaço para instalação do conversor (NICCUM e SANTNER, 2004). Essa figura, junto com a Figura 2.1, será utilizada na descrição do processo FCC.

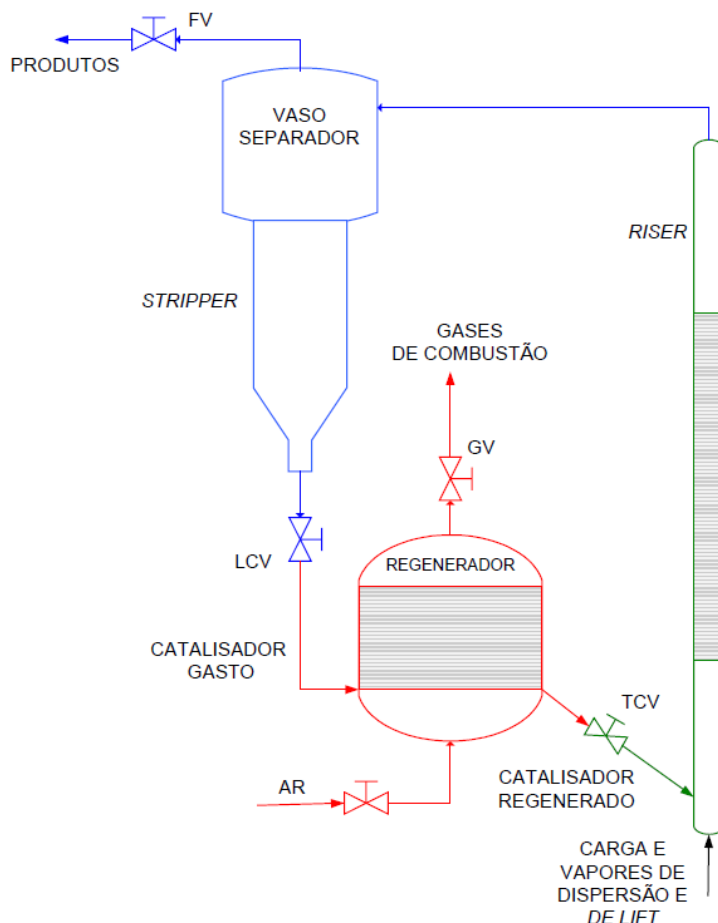


Figura 2.2 Esquema simplificado de um conversor FCC (ERTHAL, 2003)

### 2.1.1 Descrição sumária do processo de craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC)

A carga da unidade entra na forma atomizada e pré-aquecida – a uma temperatura que varia, geralmente, de 260°C a 370°C – pelo riser, próximo à sua base, onde encontra o catalisador regenerado – a temperatura típica do catalisador regenerado está na faixa de 677°C a 732°C (SADEGHBEIGI, 2000).

A elevada temperatura do catalisador vaporiza a carga e fornece calor para que a reação ocorra. A reação de craqueamento ocorre na fase vaporizada e é endotérmica. Praticamente todas as reações de craqueamento ocorrem entre 1.5 e 3 segundos antes do catalisador ser separado do produto resultante, no vaso separador. A expansão de volume devido aos vapores gerados é a principal força motriz para a elevação do catalisador pelo

riser. O riser é uma tubulação de grande comprimento e pequeno diâmetro que geralmente possui internamente uma camada espessa -10 a 13cm- de refratário para isolamento térmico e resistência à abrasão (SADEGHBEIGI, 2000).

Ao sair do riser os componentes do processo e os produtos formados entram no vaso separador. Neste ponto o catalisador apresenta-se impregnado de coque – material que possui baixa razão hidrogênio/carbono – consequência das reações de craqueamento catalisadas em seus poros, e devido a isso apresenta baixa atividade. A temperatura dos produtos que saem do riser em direção ao vaso separador é controlada pelo fluxo de catalisador regenerado admitido na base do riser, isso é feito através de uma válvula (NICCUM, P.K. e SANTNER C.R., 2004), representada na Figura 2.2 como TCV (válvula que controla a vazão de catalisador regenerado). O vaso separador possui na sua seção superior ciclones de dois estágios, como mostra a Figura 2.3.

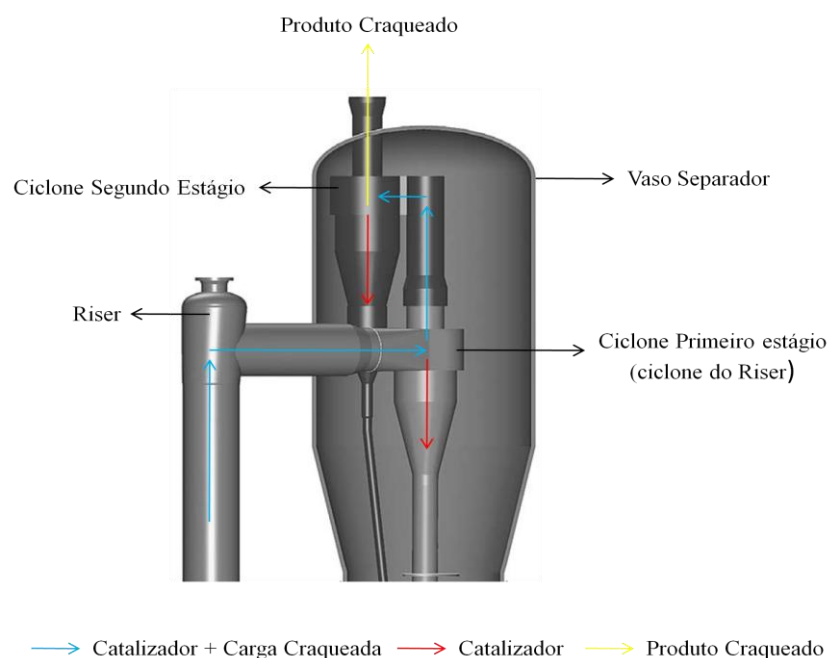


Figura 2.3 Detalhe dos ciclones do vaso separador (NICCUM, P.K. e SANTNER C.R., 2004)

O vaso separador (também chamado de reator) atualmente serve apenas como recipiente dos ciclones. Nas primeiras unidades de FCC ele possuía um leito catalítico, que continuavam com reações de craqueamento, além de fazer separação de catalisador (SADEGHBEIGI, 2000). Talvez esse seja o motivo de ser chamado, ainda hoje, de reator. Daqui para frente vamos chamá-lo de vaso separador ou somente separador.

O conjunto fluidizado (catalisador e carga craqueada) entra no separador através dos ciclones de primeiro estágio, que faz a maior fração da separação entre partículas de catalisador e produto na forma de vapor. As partículas de catalisador são direcionadas para a parte inferior do separador e o produto na forma de vapor junto com partículas remanescentes de catalisador são direcionados, através do topo do ciclone de primeiro estágio, para o ciclone do segundo estágio, que completa o processo de separação deste equipamento. A eficiência típica do sistema de ciclones de dois estágios é de 99.995% (SADEGHBEIGI, 2000). O produto craqueado sai pelo topo dos ciclones do segundo estágio, em direção à torre fracionadora.

A parte inferior do separador, para onde caem as partículas de catalisador pela ação dos ciclones, é chamada de stripper. No modelo apresentado na Figura 2.1, a seção de *stripper* está embutida no vaso regenerador, característica do modelo empilhado. A Figura 2.4 mostra com detalhes a seção de *stripper* de um vaso separador.

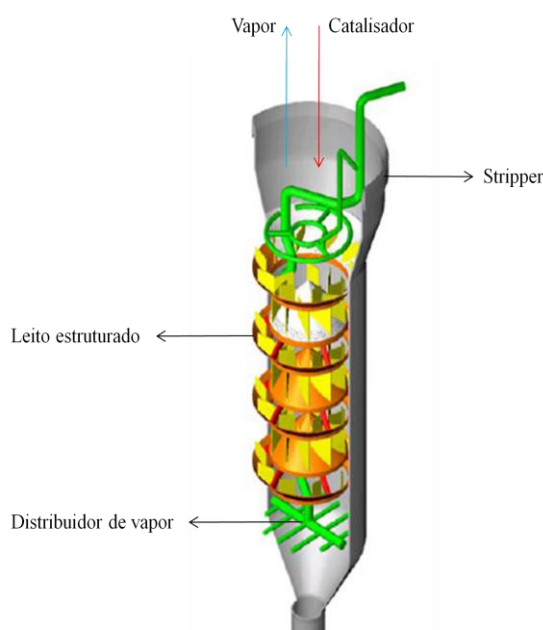


Figura 2.4 Detalhe do stripper do vaso separador

O catalisador que cai pelo leito estruturado do *stripper* entra em contato com uma corrente ascendente de vapor d'água, injetada através de um distribuidor de vapor d'água. A maioria dos vapores de hidrocarbonetos em suspensão com as partículas de catalisador são deslocadas para cima pelo vapor já no início do leito estruturado. O catalisador flui para baixo pelo leito estruturado, onde a combinação do tempo de residência nesse leito e da pressão

parcial do vapor é utilizada para permitir que hidrocarbonetos saiam dos poros do catalisador por difusão (NICCUM e SANTNET, 2004).

O produto dessa separação por vapor é captado e entra no fluxo do ciclone do segundo estágio.

O catalisador no fundo do *stripper* tem conexão com o vaso regenerador através do *stand pipe*, um tubo que apresenta uma válvula em seu percurso, com o objetivo de controlar o fluxo de catalisador do stripper para o regenerador. Esse controle tem o objetivo de manter o nível de catalisador no stripper controlando assim o tempo de residência do catalisador no mesmo. A válvula de controle de nível é apresentada na Figura 2.2 como LCV (válvula de controle de nível).

O catalisador que escoo pelo stand pipe entra no regenerador através do distribuidor de catalisador. A Figura 2.5 mostra detalhes do vaso regenerador.

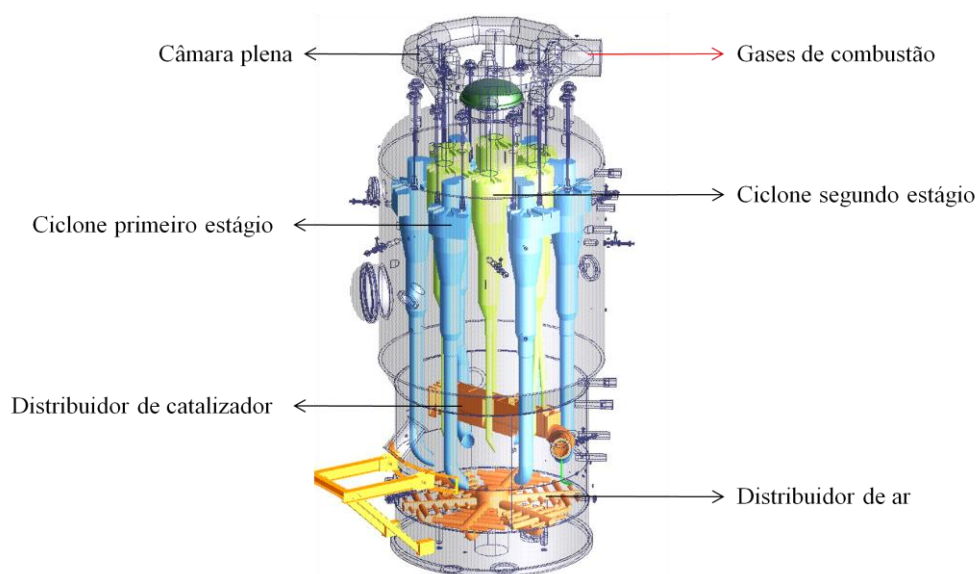


Figura 2.5 Detalhes do regenerador de catalisador (PATRÍCIO, 2004).

O regenerador possui duas funções principais: regenerar a atividade do catalisador gasto e fornecer calor para o craqueamento da carga. O catalisador que entra nesse equipamento contém entre 0.4 e 2.5% em peso de coque. A Tabela 3.2 apresenta as reações de combustão do coque (SADEGHBEIGI, 2000).

Tabela 2.2 Reações de combustão dos componentes do coque (SADEGHBEIGI, 2000)

Reação Global			Kcal/Kg de C, H <sub>2</sub> ou S
C + ½ O <sub>2</sub>	→	CO	2.200
CO + ½ O <sub>2</sub>	→	CO <sub>2</sub>	5.600
C + O <sub>2</sub>	→	CO <sub>2</sub>	7.820
H <sub>2</sub> + ½ O <sub>2</sub>	→	H <sub>2</sub> O	28.900
S + xO	→	SO <sub>x</sub>	2.209
N + xO	→	NO <sub>x</sub>	

O catalisador é continuamente distribuído na parte inferior do vaso, através do distribuidor de catalisador, e tem seu fluxo controlado pela válvula LCV. Abaixo do distribuidor de catalisador encontra-se o distribuidor de ar, que injeta o ar proveniente dos sopradores a pressão e velocidade suficientes para manter o leito catalítico em um estado fluidizado; e tem função de promover oxigênio para a combustão do coque.

Se olharmos através das paredes de um regenerador em operação, distinguimos duas fases: uma densa, onde está contida o maior volume de partículas de catalisador (partículas maiores, com tamanho de 50 a 90µm), situada imediatamente acima do distribuidor de ar e uma fase diluída (com partículas de dimensões na faixa de 0 a 50µm), situada acima da fase densa e se estendendo até a região de entrada dos ciclones, onde há menor concentração de catalisador (SADEGHBEIGI, 2000). O ar que é injetado no regenerador pelo compressor de ar através do distribuidor de ar e os gases de combustão gerados provocam a formação de bolhas no leito de catalisador que produz um efeito semelhante ao de um líquido em ebulição (ZENZ, 1960, *Apud* PATRÍCIO, 2004).

É nesse ambiente fluidizado, apresentando um perfil de densidade de concentração de partículas que decresce na direção do fundo do vaso para as entradas dos ciclones, que ocorrem as reações de craqueamento apresentadas na Tabela 2.2. Os regeneradores podem operar com combustão completa, onde o CO é oxidado para CO<sub>2</sub>, ou combustão parcial, onde a maior parcela do produto de combustão é o CO (NICCUM e SANTNET, 2004). A elevada temperatura com que o catalisador entra é suficiente para promover a combustão do coque, quando em contato com o ar injetado.

Os gases de combustão, junto com partículas de catalisador, passam através de um conjunto de ciclones de dois estágios, situados no topo do vaso separador, como mostra a Figura 2.5. Esses ciclones têm a função de separar as partículas de catalisador do gás de combustão, de forma que, ao final de seu uso (depois de ser feito o aproveitamento térmico do

gás) possa ser enviado para a atmosfera sem fins de catalisador. O catalisador regenerado que se acumula no fundo do vaso, volta para o riser completando o ciclo do conversor. O fluxo de catalisador que entra pelo riser é controlado pela válvula TCV, como mostra a Figura 2.2. Geralmente, como algum gás de combustão é carregado junto com o catalisador regenerado, o fluxo pelo *stand pipe*, que liga o regenerador ao riser, se mantém com caráter fluidizado. *Stand pipe* longas necessitam de injeção de vapor para assegurar que o catalisador permaneça fluidizado (SADEGHBEIGI, 2000).

## 2.2 Craqueamento Catalítico de Resíduo, em Leito Fluidizado (RFCC)

No início dos anos 70, devido à primeira crise do petróleo após a guerra, houve um rápido aumento na flexibilidade das cargas das unidades de FCC. Esforços na busca de novas tecnologias resultaram na utilização de resíduo como carga de unidades de FCC, agora RFCC. Durante o período de 1975 a 2000 o RFCC emergiu como um processo vencedor enquanto que outros novos processos falharam e deixaram de ter interesse tecnológico (O'Connor, 2007).

O conversor de uma unidade de RFCC apresenta o mesmo sistema de equipamentos que uma unidade de FCC (riser, vaso separador e regenerador). O processo de craqueamento também é bastante semelhante, sendo que as diferenças fundamentais entre essas duas unidades serão apresentadas neste capítulo. A Figura 2.6 mostra o conversor PAC<sup>RC</sup>, (*Petrobras Advanced Converter*), para Craqueamento de Resíduo de uma unidade de RFCC. Este é um modelo lado a lado, outra forma de montagem seria o modelo empilhado, assim como ocorre nas unidades de FCCs.



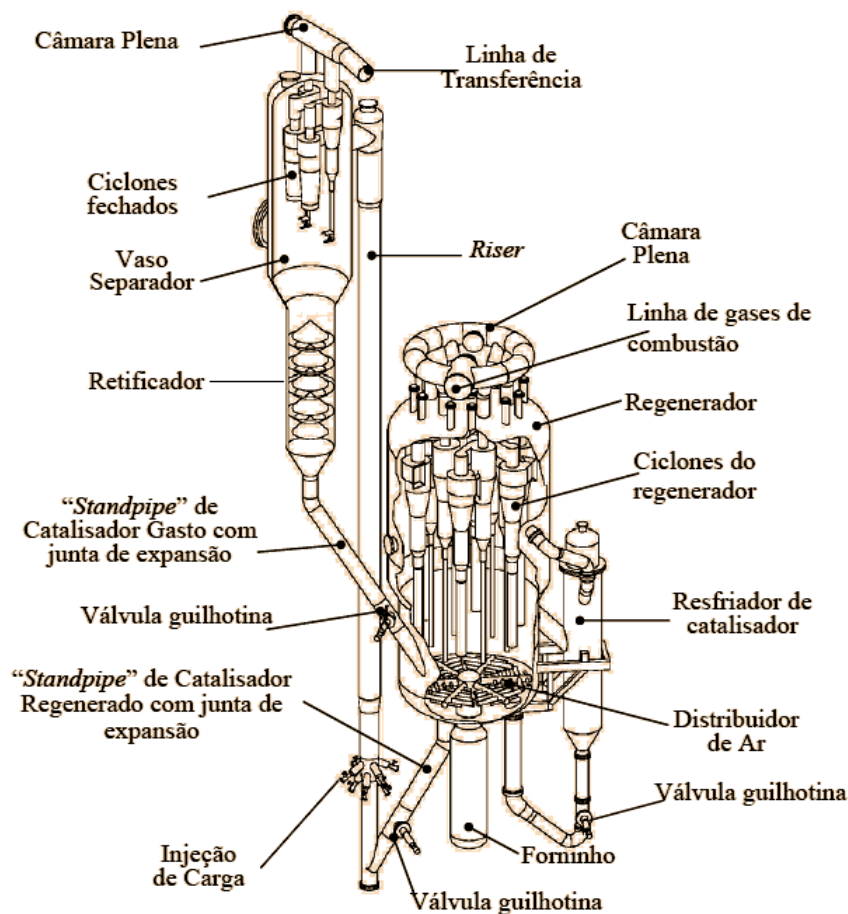


Figura 2.6 Detalhes do conversor PAC<sup>RC</sup> de uma unidade de RFCC (PATRÍCIO, 2004)

### 2.2.1 Resfriador de Catalisador

O processamento de carga residual gera mais coque do que as cargas normais de FCCs. Esse coque em excesso, quando queimado no regenerador, tende a elevar a temperatura do catalisador e com isso a temperatura de todo processo. Assim, um sistema de remoção de calor é geralmente incluído no projeto de RFCCs. O objetivo desse sistema é manter a temperatura do regenerador e a taxa de circulação de catalisador em valores otimizados. Geralmente esse sistema é um resfriador de catalisador externo, como o mostrado na Figura 2.6 (PATRÍCIO, 2004). O catalisador passa do regenerador para o resfriador e retorna para o regenerador a uma temperatura mais baixa.

Conforme mostra a Figura 2.7, o catalisador flui para baixo, como um leito denso, através de trocadores contendo tubo dentro de tubo. O catalisador envolve os tubos externos, troca calor se resfriando e então volta para o regenerador. Ar é injetado no fundo do resfriador de catalisador para fluidizar o catalisador. O retorno do catalisador é controlado por uma

válvula. O controle da circulação de catalisador pelo resfriador permite o controle da temperatura do regenerador (NICCUM, 2004).

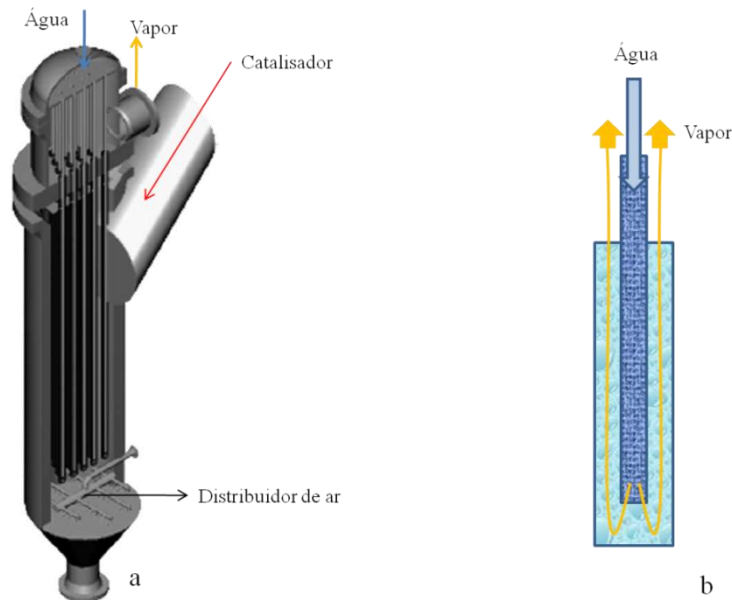


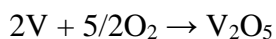
Figura 2.7 Detalhes do resfriador de catalisador. a) aspectos construtivos. b) Detalhe do feixe tubular (tubo dentro de tubo) (NICCUM e SANTNER, 2004).

Água entra pela parte superior do espelho do resfriador de catalisador, passando pelo interior do tubo interno do sistema tubo dentro de tubo e saindo pelo espaço vazio entre tubos, como mostra a figura 2.7b. Quando está passando entre as paredes dos tubos, já esta na forma de vapor.

### 2.3 Considerações Sobre a Temperatura do Regenerador

O objetivo do regenerador é remover o coque impregnado no catalisador sem danificar o mesmo (LETZSCH, 2006). A temperatura do regenerador é função do coque presente no catalisador e também do modo de combustão do coque. A combustão completa, gerando  $\text{CO}_2$ , é o modo mais comum devido à limitação da emissão de CO para a atmosfera. A combustão parcial, gerando uma razão  $\text{CO}/\text{CO}_2$ , é empregada em unidades onde não há a metalurgia necessária para operar a temperaturas elevadas; quando se deseja maximizar a capacidade de queima de coque; ou ainda quando se quer limitar o calor produzido na combustão do coque. Tais unidades são equipadas com caldeira de CO ou incinerador de CO. A temperatura típica desses dois modos de queima do coque fica entre 620 a 675°C, para combustão parcial, e 690 a 732°C para a combustão total (LETZSCH, 2006).

Letzsch (2004) ressalta que estudos mostram claramente que a presença de metais na carga, particularmente o vanádio, conduz à excessiva desativação do catalisador, principalmente na presença de vapor d'água e oxigênio. Quando vanádio e vapor reagem na presença de oxigênio, é formado o ácido vanádico, o qual ataca a alumina da estrutura do catalisador zeolítico. As reações abaixo descrevem a geração do ácido vanádico: (LETZSCH, 2004)



Uma solução apresentada para esse problema de desativação do catalisador é o uso de regenerador de dois estágios, como mostra a Figura 2.8.

Neste modelo, a maior parte do hidrogênio (conseqüentemente, do vapor de água) é removido à temperatura baixa e sem a presença do oxigênio, no primeiro estágio. No segundo estágio, ocorre a combustão completa, com excesso de oxigênio, porém sem a presença de vapor d'água (LETZSCH, 2006).

O contato entre oxigênio e catalisador é significativamente melhorado conforme aumenta a taxa de injeção de ar no regenerador. Conforme a velocidade aumenta, aumentando a injeção de ar, o leito catalítico passa por três estágios. A uma baixa velocidade superficial (cerca de 46cm/s), ocorre um leito borbulhante, onde bolhas discretas são formadas e passam através do leito. A operação do regenerador no regime borbulhante conduz a temperaturas mais baixas de operação, contudo necessita de um maior volume de catalisador a ser regenerado devido exigir maior tempo de residência. A uma velocidade na faixa de 46 a 122 cm/s, existe um leito turbulento, onde uma emulsão é formada e a taxa de difusão do oxigênio aumenta significativamente. A velocidade ainda maior, (122 a 244 cm/s), existe um leito fluidizado de rápido movimento, no qual a turbulência é maximizada. Conforme a velocidade aumenta, o tempo de residência necessário para a regeneração diminui, diminuindo assim o tempo de residência, porém as temperaturas aumentam (LETZSCH, 2006).

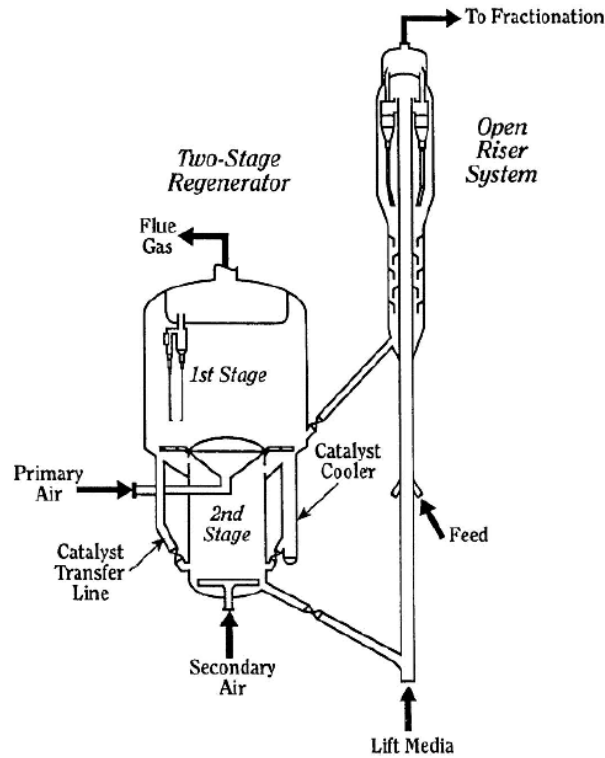


Figura 2.8 Modelo de RFCC da UOP com regenerador de dois estágios (LETZSCH, 2006)

Sadeghbeigi (2000) divide o processo de regeneração em baixa, intermediária e alta temperatura. A baixa temperatura ( $640^{\circ}\text{C}$ ), a combustão completa é impossível e os três componentes ( $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$ ) estão presentes nos gases de combustão em níveis significantes. O processo a alta temperatura pode ocorrer à combustão completa ou parcial, sendo que significa elevar a temperatura até que todo oxigênio seja queimado, isso resulta em baixo carbono no catalisador. Se for utilizado um pequeno excesso de oxigênio, a combustão será completa, se não houver excesso de oxigênio, haverá uma quantidade de  $\text{CO}$ . É possível operar com combustão completa e a temperatura intermediária utilizando promotores de combustão

### 2.3.1 Queima Atrasada (Afterburning)

É importante que a combustão do coque presente no catalisador gasto ocorra na fase densa do leito fluidizado. Sem uma massa de catalisador para absorver o calor de combustão, a temperatura da fase diluída e dos gases de combustão aumenta rapidamente. Este fenômeno é conhecido como queima atrasada (SADEGHBEIGI, 2000).

Para Wilson (1997), a queima atrasada no regenerador indica que o monóxido de carbono está combinando com o oxigênio no gás de combustão. Para unidades que operam à

combustão completa de CO, isso indica que, ou esta sendo injetado ar de forma inadequada no regenerador ou a distribuição de catalisador/ar é deficiente (WILSON, 1997).

A queima atrasada pode ser de quatro tipos (BARNES & CLICK, 2003):

**IA – Generalizada e intermitente:** a queima atrasada é generalizada quando não é confinada a um local específico no regenerador. É intermitente quando o superaquecimento vai e vem.

**IB – Generalizada e constante:** uma vez que a queima atrasada se manifesta, a temperatura da fase diluída ou dos gases de combustão aumenta a um ponto acima da faixa de operação especificada e permanece nessa temperatura continuamente.

**IIA – Localizada e móvel:** a queima atrasada ocorre em um local específico do regenerador, mas esse ponto se move no regenerador com o tempo.

**IIB – Localizada e fixa:** A queima atrasada aparece em um local específico do regenerador e permanece fixa nesse ponto por um período extenso.

O tipo II geralmente ocorre devido a problemas com o distribuidor de catalisador ou com a distribuição de ar através do regenerador. O tipo IIB é mais comum quando a entrada de catalisador gasto é feita pela lateral do regenerador. Essa configuração conduz à concentração de catalisador no ponto de entrada, formando uma zona rica em carbono e pobre em oxigênio nesse ponto. O restante do leito, em contrapartida, é pobre em carbono e rico em oxigênio. O tipo IIA ocorre em regeneradores onde a entrada de catalisador gasto é feita pelo centro do regenerador; neste caso problemas de distribuição de catalisador não é localizado, mas sim varia com o tempo. A Figura 2.9 ilustra o problema da má distribuição de catalisador.

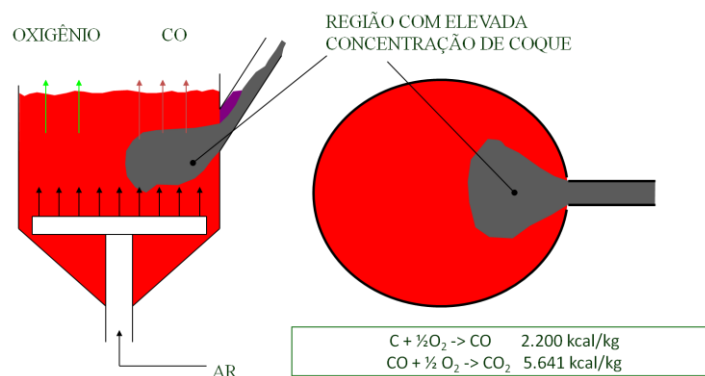


Figura 2.9 Não uniformidade nos perfis de concentração de coque e oxigênio. (FUSCO, 2007)

Como sugere a Figura 2.9, o CO e o oxigênio se encontrarão acima da fase densa, ou seja, na fase diluída, ocasionando a combustão do CO. Como na fase diluída falta material capaz de absorver a energia liberada (que seria o catalisador), ocorre a elevação da temperatura (ROCHA, 2007).

#### 2.4 Ciclones do Vaso Regenerador

Nas unidades de craqueamento catalítico, ciclones são usados tanto no separador como no regenerador, e têm a função de separar partículas de catalisador de gases (WILSON, 1997). Essa separação ocorre devido à força centrífuga radial atuante sobre as partículas. Essa força separa os sólidos do gás direcionando os sólidos para as paredes do ciclone (vórtice externo), onde eles deslizam para o fundo do equipamento e os gases sobem pelo vórtice interno, saindo pelo topo do ciclone. As forças exercidas nas partículas, relativas à força gravitacional, é proporcional a  $U_i^2 g r_o$ , onde  $U_i$  é a velocidade de entrada do gás no ciclone,  $r_o$  o raio do ciclone e  $g$  a aceleração da gravidade (KNOWLTON, 2005).

Devido à natureza do fluxo de gás no interior do ciclone, existe uma queda de pressão de forma que sua pressão interna é inferior à pressão do regenerador. Dessa forma, as pernas (*diplegs*) dos ciclones devem ser seladas para prevenir um fluxo de gás ascendente nas mesmas. A Figura 2.10 mostra um par de ciclones de regenerador (WILSON, 1997).

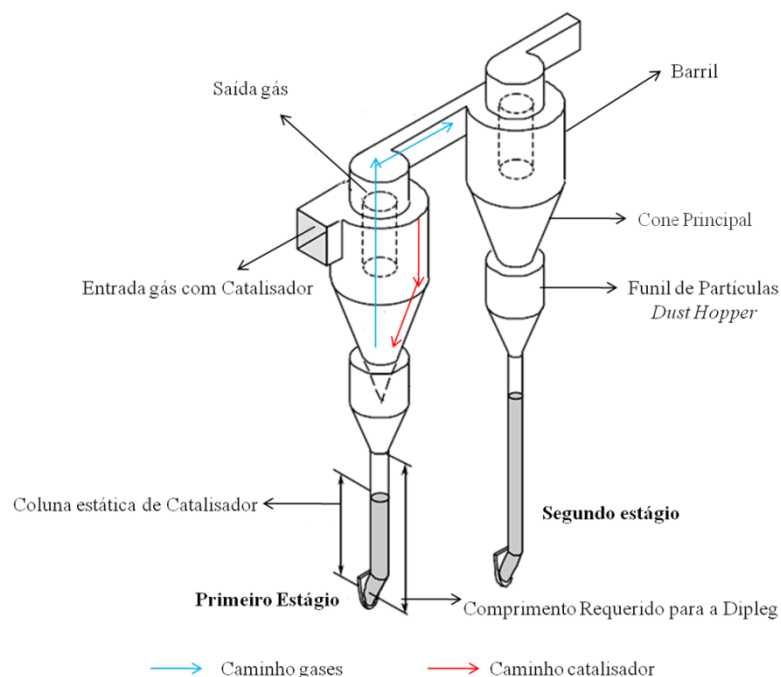


Figura 2.10 Desenho esquemático mostrando os componentes típicos de ciclones do regenerado (SHARGAY e SMITH 2003)

A coluna estática de catalisador mostrada na Figura 2.10 representa o acúmulo de catalisador devido à válvula presente na terminação do ciclone. Essa coluna, após atingir um nível de catalisador, cria uma pressão suficiente para abrir a válvula, retornando catalisador para o regenerador, sem que entre gases do regenerador.

Recentemente, temperaturas de operação de ciclones de unidades de FCC vêm aumentando, tornando a seleção de seus materiais ainda mais complexa (SHARGAY, 2003). A maioria dos ciclones recebem uma camada de refratário anti-erosivo internamente.

SHARGAY e SMITH (2003) citam que mudanças nas condições de processo das indústrias vêm sendo uma tendência atualmente, assim, materiais que eram usados de maneira satisfatória no passado podem não ser satisfatórios para novos projetos e *revamps* de unidades. A primeira e principal mudança foi o aumento da temperatura nas unidades de processamento. O mesmo autor lista os seguintes materiais que foram utilizados na fabricação de ciclones de vasos regeneradores: Aço carbono; 2 <sup>1/4</sup> Cr 1Mo; 5Cr <sup>1/2</sup>Mo; 303; 304; 304H; 316; 321. Sendo que destes, o 304H e 321 são os materiais mais utilizados, hoje, para construção de ciclones de regeneradores (SHARGAY e SMITH, 2003).

Qualquer falha estrutural de ciclones provoca interrupção da unidade de craqueamento catalítico. Uma grave consequência da falha estrutural dos ciclones é a possibilidade de poluição da atmosfera (PATRÍCIO, 2004).

A Tabela 2.3 mostra os principais mecanismos de degradação que ocorrem em ciclones de regeneradores de material 304H (SHARGAY e SMITH, 2003).

Tabela 2.3 Mecanismos de degradação em ciclones em operação, fabricados em aço inoxidável austenítico 304H (SHARGAY e SMITH 2003)

Erosão	Consiste da remoção do metal da superfície pelo impacto e ação cortante das partículas de catalisador.
Carbonetação	É a absorção de carbono pelo metal a temperaturas elevadas. Tipicamente ocorre pelo efeito da temperatura nos depósitos de coque e carbono na superfície do metal. O carbono absorvido forma carbonetos metálicos, os quais possuem maior volume do que o metal afetado e também diferente coeficiente de expansão; o que causa alto nível de tensão interna, especialmente quando há ciclos térmicos. Condições específicas de temperatura e razão CO/CO <sub>2</sub> pode levar à carbonetação acentuada. Recentemente, como as temperaturas aumentaram para além dos limites do uso de aço carbono e aços Cr – Mo, foram registrados casos de carbonetação em aços 304H. A carbonetação severa pode fazer com que um reparo por solda fique impraticável.
Fluência	Danos por fluência começam com vazios microscópicos, os quais tipicamente surgem dentro do material, e não na superfície. Os vazios se formam nos contornos de grão e tendem a se unir, formando trincas. Evoluem na direção perpendicular à tensão aplicada. Para muitos materiais foram desenvolvidas curvas que mostram a resistência à ruptura mínima e média, em gráficos de tensão versus o parâmetro de Larson – Miller (LMP). O LMP inclui a temperatura e vida do componente na seguinte fórmula: $LMP = (T + 460)(C + \text{Log}L)$ onde: T é a temperatura em graus Fahrenheit; C é uma constante que tem o valor de 15 para aços inoxidáveis; L é o tempo de ruptura, em horas. Uma outra categoria de curva de fluência útil é a que relaciona a tensão nominal com a deformação por fluência em tempos selecionados, à temperatura constante. Essas curvas são chamadas de curvas isócronas de fluência. Os ciclones do regenerador operam em regime de fluência e, por isso, devem ser projetados de forma a ter uma vida à fluência aceitável. As tensões nos ciclones são, primeiramente, devido ao peso próprio e à expansão térmica.
Fragilização por Formação de Fase Sigma	A formação dessa fase requer, relativamente, longos períodos a uma temperatura na faixa de 560 a 980C. Seu risco está na possibilidade de fratura frágil quando o componente é resfriado a uma temperatura inferior a 260C. Apesar de essa fase reduzir consideravelmente a tenacidade, não altera a dureza e a resistência à tração. Embora ocorra em todos os aços inoxidáveis, sua formação é mais prevalente em componentes austeníticos que contenham pequenas quantidades de ferrita, como soldas e partes fundidas. Ainda não foi reportada nenhuma falha em ciclones em operação devido à fragilização por fase sigma. Contudo já houve casos de problemas durante manutenção e soldagem. Para minimizar o risco de fragilização por fase sigma, a quantidade de ferrita no metal de solda de aços inoxidáveis para ciclones deve ser limitada a um número de ferrita (FN) de aproximadamente 12.
Oxidação em Temperatura Elevada	Conforme os metais são aquecidos ao ar ou em um ambiente contendo vapor, a taxa de formação de óxido aumenta, até atingir o limite dado pela descamação ( <i>spalling</i> ) da camada de óxido, onde a taxa de perda de metal cresce rapidamente. Os ciclones do regenerador estão em um ambiente oxidante, uma vez que ar, muitas vezes enriquecido com oxigênio, é injetado para a combustão do coque.



Patrício cita que ciclones têm componentes tubulares esbeltos de eixo vertical, os quais no regenerador operam parcialmente submersos em leito catalítico em movimento muito turbulento. Nesse trabalho o autor estuda a ação da fadiga nesses ciclones, devido às vibrações induzidas por a ação fluido-dinâmica.

Os ciclones são projetados pendurados na tampa superior dos vasos regeneradores e têm sua parte inferior (*dipleg*) parcialmente imersa no leito do catalisador; a figura 2.11 ilustra um par de ciclones mostrando detalhes de seu sistema de fixação.

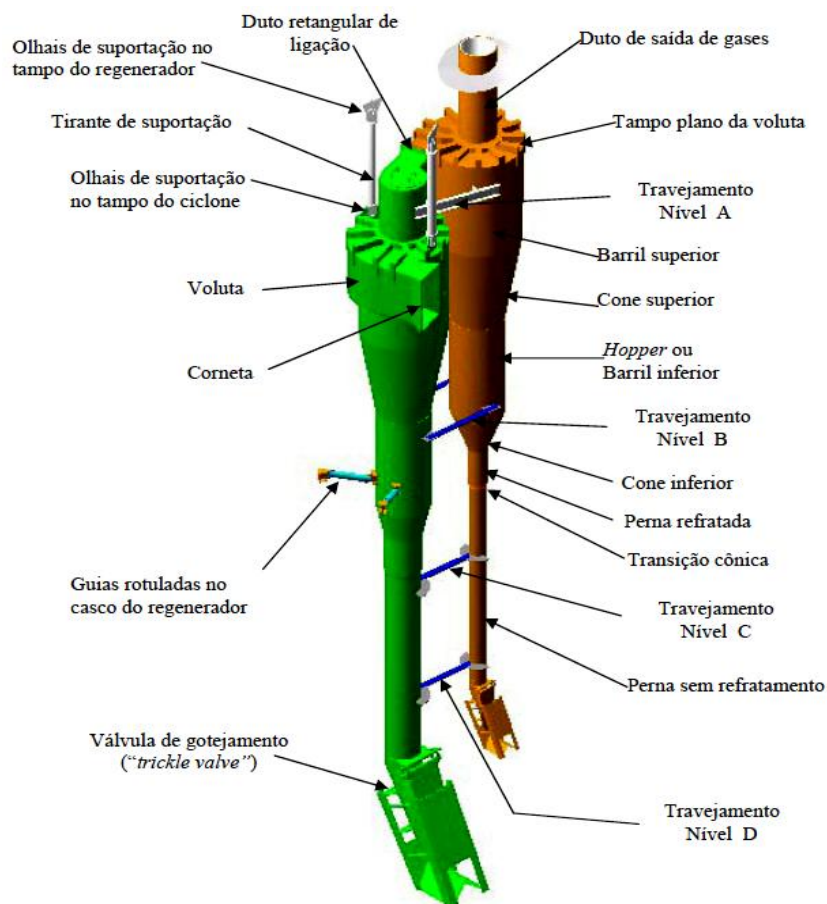


Figura 2.11 Detalhes do ciclone, mostrando sistemas de fixação (PATRÍCIO, 2004)

Ciclones possuem comportamento mecânico caracterizado, em geral, por baixa tensão de tração atuante (peso próprio somado à coluna de catalisador que se acumula na perna) e grandes deslocamentos e deflexões de sua perna, devido ao seu longo comprimento e esbeltez. O uso de três ou quatro níveis de travessamentos horizontais entre os pares de ciclones e o uso de guias no costado cilíndrico do vaso regenerador tem sido uma prática de projeto, que reduz o deslocamento das extremidades das pernas (PATRÍCIO, 2004).

Os ciclones são dimensionados para três temperaturas de projeto com seus respectivos tempos de vida de projeto, conforme tabela 2.4.

Tabela 2.4 Condições para projeto de ciclones (PATRÍCIO, 2004)

T <sub>1</sub>	760°C	100.000 horas
T <sub>2</sub>	843°C	10 h/ano (115.74 horas)
T <sub>3</sub>	982°C	1 h/ano (11.574 horas)

O estabelecimento da tensão admissível é feito usando-se as curvas ruptura por fluência do apêndice I-14 do ASME Seção III (2001) utilizando um fator de segurança de 1.25 (PATRÍCIO, 2004).

## 2.5 Fluência

Para Abe (2008), as deformações plásticas são irreversíveis e se constituem de duas componentes, as que dependem do tempo e as independentes do tempo. A fluência se refere à componente dependente do tempo. Portanto a fluência é uma lenta e contínua deformação plástica que ocorre em materiais sob carregamento.

Embora a fluência possa ocorrer em qualquer temperatura acima do zero absoluto, tradicionalmente ela está associada à deformação plástica dependente do tempo a temperaturas elevadas, geralmente acima de  $0,4T_m$ , onde a influência da difusão no processo de deformação é bastante representativa.  $T_m$  se refere à temperatura de fusão (ABE, 2008).

Segundo Evans e Wilshire, quando uma tensão é aplicada a um metal ou liga metálica, após a deformação instantânea que ocorre logo após o carregamento, o material pode continuamente se deformar, de maneira dependente do tempo. Essa deformação dependente do tempo, a fluência, pode ocorrer em qualquer temperatura acima do zero absoluto (EVANS e WILSHIRE, 1985).

Existem diferentes tipos de resposta mecânica, características de metais, dependendo da microestrutura, temperatura e método de carregamento. A resposta pode ser dependente do tempo ou independente, pode haver pouco encruamento, muito encruamento, nenhum e até mesmo a redução da resistência durante a deformação (STOUFFER e DAME, 1995).

### 2.5.1 Curvas de Fluência

Ensaio de fluência podem ser realizados a carga constante ou a tensão constante. Por comodidade experimental, a maioria dos ensaios de fluência de aços de engenharia são conduzidos a carga trativa e temperatura constante. Os resultados do teste podem ser colocados em um gráfico representando a deformação dependente do tempo. Define-se temperatura homóloga como sendo a razão  $T/T_m$ , onde  $T$  é a temperatura absoluta de teste e  $T_m$  é a temperatura absoluta de fusão (ABE, 2008).

Ensaio de fluência fornecem dados como a deformação, medida sobre um comprimento útil (*gauge length*), em função do tempo. Tendo como resultado principal o tempo em que a ruptura ocorre ( $t_r$ ). Geralmente dados de ruptura são apresentados de forma gráfica retratando a variação do tempo de ruptura com a variação da tensão (PENNY, 1971).

A Figura 2.12 mostra esquematicamente três tipos de curvas de fluência à carga trativa constante e temperatura constante (à esquerda), e ao lado, suas respectivas curvas de taxa de fluência.

Livros sobre fluência geralmente descrevem o fenômeno de fluência utilizando a curva de três estágios, Figura 2.12a. A análise a seguir leva em consideração essa curva.

A análise da fluência começa a partir da deformação instantânea gerada, quando o corpo de prova é carregado,  $\epsilon_0$ .

No estágio primário de fluência, entre  $\epsilon_0$  e  $\epsilon_1$  a taxa de deformação por fluência decresce com o tempo, como mostrado na figura 2.12d. Esse decréscimo na taxa de fluência é atribuído ao encruamento do material ou a um decréscimo de discordâncias livres ou móveis.

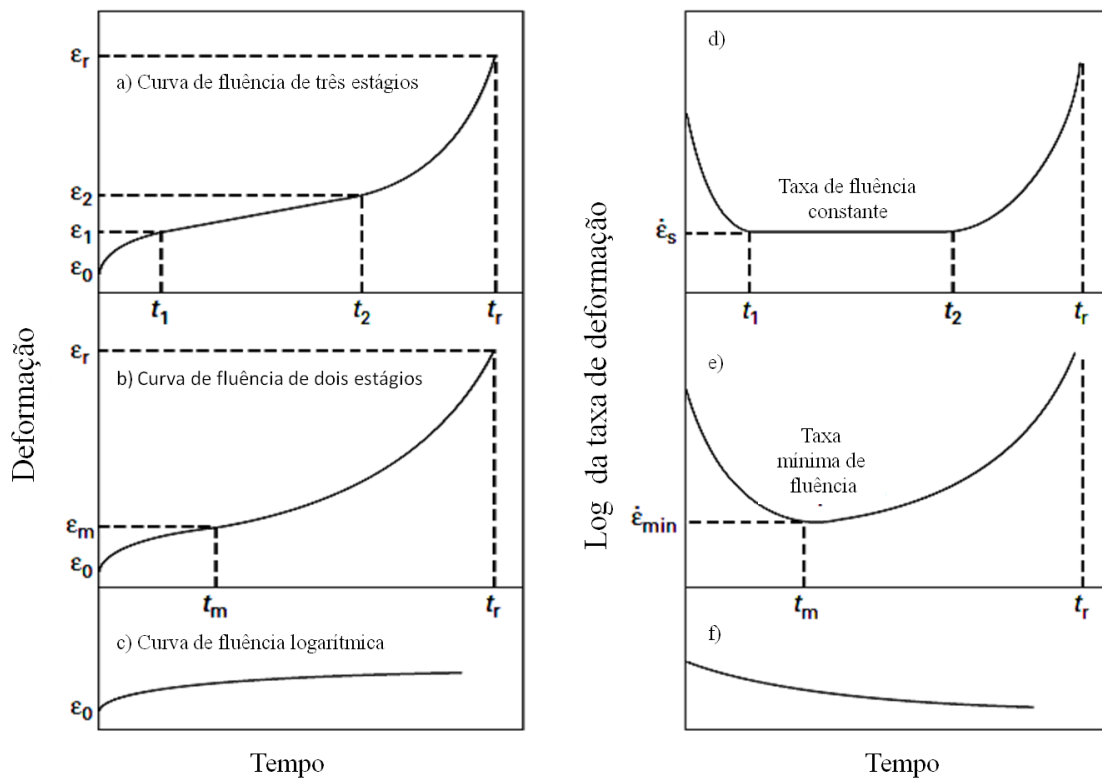


Figura 2.12 Curvas de fluência (ABE, 2008)

No estágio secundário, entre  $\epsilon_1$  e  $\epsilon_2$ , a taxa de fluência é constante. Este estado fixo é atribuído a um balanço entre a taxa de geração de discordâncias, contribuindo para o encruamento do material e a taxa de recuperação, contribuindo para o amaciamento do material. À elevada temperatura homologa ( $T/T_m$ ), a fluência envolve principalmente a difusão e por isso a taxa de recuperação é alta suficiente para balancear o encruamento do material.

No estágio terciário a taxa de fluência cresce com o tempo, até atingir a ruptura, no instante  $t_r$  e deformação  $\epsilon_r$ . É bom lembrar que, à carga trativa constante, a tensão é crescente durante a fluência devido o decréscimo na seção transversal.

O acréscimo na taxa de fluência com o tempo pode ocorrer por um aumento na tensão devido o empescoamento; por alterações na microestrutura, como a recuperação dinâmica, recristalização dinâmica e aumento de precipitados; e também pelo surgimento de danos como os vazios de fluência e trincas (ABE, 2008).

Testes de fluência requerem que o corpo de prova seja aquecido até a temperatura de teste e a tensão elevada de zero até a o valor final requerido. Durante o carregamento a taxa de deformação mecânica ( $\dot{\epsilon}$ ) é relativamente alta. Para suportar a tensão aplicada, o material encrua. Após o carregamento o material se deforma por fluência. O contínuo encruamento

leva  $\dot{\epsilon}$  a decrescer (estágio primário) até atingir um valor mínimo de  $\dot{\epsilon}_{\min}$  (estágio secundário) (BLUM, 2008).

Muitos pesquisadores demonstraram que as microestruturas de aços e ligas de engenharia estão em constante alteração durante a fluência. Isso sugere que não existe um equilíbrio dinâmico micro-estrutural que justifique um estado com taxa de fluência constante, como o segundo estágio, mostrado nas Figuras 2.12a e 2.12d. Assim, o termo taxa de fluência mínima é preferido pelos engenheiros e pesquisadores preocupados com materiais resistentes a fluência; uma vez que este estado próximo de ser estacionário, encontrado no segundo estágio, corresponde ao estado de menor taxa de deformação durante todo processo de deformação por fluência.

### 2.5.2 Mecanismos de Fluência

A difusão constitui um dos processos fundamentais que governam a deformação por fluência. Nos anos 50, Sherby e colaboradores analisaram dados referentes à fluência e à difusão de vários metais. Apesar das limitações dos dados tanto para fluência como para difusão, afirmaram que a influência da temperatura em ambos os fenômenos é bastante similar. Essa pesquisa permitiu que o fenômeno de fluência fosse discutido fundamentado, agora, em princípios físicos.

Atualmente está bem estabelecido que a fluência a elevadas temperaturas e o fenômeno de difusão, em metais puros, possuem uma dependência semelhante quanto à temperatura. A Figura 2.13 ilustra essa correspondência.

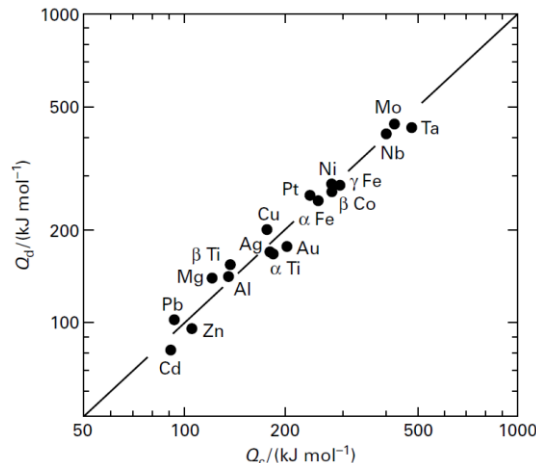


Figura 2.13 Correlação entre a energia de ativação para fluência ( $Q_c$ ) e energia de ativação para difusão na rede cristalina ( $Q_D$ ) em metais puros (MARUYAMA, 2008)

A deformação por fluência é um processo dependente do tempo, resultado de um comportamento complexo das discordâncias. À temperatura bastante elevada e baixa tensão é observado o processo de fluência por difusão em metais puros. Nessas condições, a deformação por fluência é resultado direto do movimento de átomos. A dependência da temperatura para fluência (energia de ativação) é a mesma para a difusão de vacâncias (MARUYAMA, 2008).

Em condições normais de fluência e temperaturas acima de  $0.5T_m$ , a deformação por fluência é similar ao processo de deformação por difusão vista acima; no que diz respeito à dependência da temperatura. Essa similaridade, contudo, não significa que a deformação por fluência ocorre diretamente do movimento de átomos. Essa similaridade indica que o que controla a fluência a temperaturas elevadas é um processo de restauração intimamente ligado à difusão de vacâncias e átomos de elementos de liga (MARUYAMA, 2008).

São dois os principais caminhos de difusão: (MURUYAMA, 2008)

- 1) Pela rede cristalina: Aqui o movimento de átomos ocorre através da intercambialidade entre posições ocupadas por átomos e vacâncias. A difusão através da rede cristalina depende da temperatura de fusão  $T_m$  e do sistema de rede cristalina. Metais com  $T_m$  elevada possuem menor coeficiente de difusão comparado àqueles com menor  $T_m$ . Metais com maior grau de empacotamento cristalino (como CFC e hexagonal) também apresentam difusão mais lenta comparados àqueles com menor grau de empacotamento (e.g. CCC).
- 2) Por atalhos (*short-circuit*): Aqui a difusão ocorre por caminhos que passam pelas imperfeições da rede cristalina. São exemplos de tais caminhos os contornos de

grão ( $D_{gb}$ ), superfícies ( $D_s$ ) e discordâncias ( $D_d$ ). Apresentam maior coeficiente de difusão comparado ao de mecanismo de difusão através da rede cristalina.

Em temperaturas elevadas e tensões suficientemente baixas, de forma que o processo de discordâncias seja insignificante a deformação dependente do tempo ocorre pelo fluxo de vacâncias orientado pela tensão. Esse mecanismo de deformação foi primeiro introduzido por Nabarro e Herring, porém esses autores consideraram apenas a difusão pela rede cristalina. Hoje se sabe que os contornos de grãos são pontos fonte de vacâncias – a partir deles vacâncias são tanto emitidas como absorvidas – esse processo é conhecido como mecanismo de Coble. No mecanismo de Nabarro-Herring, as vacâncias fluem a partir dos contornos de grãos apresentando tensão trativa para aqueles onde a tensão é compressiva, auxiliando o alongamento do grão na direção da tensão e redução na direção da tensão compressiva (EVANS, 1985). A Figura 2.14 ilustra a movimentação de vacâncias. As setas representam o movimento de átomos.

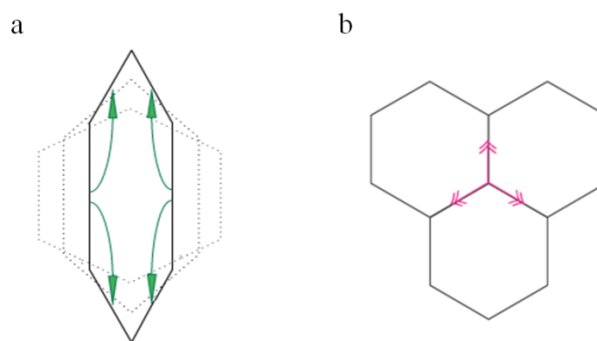


Figura 2.14 Mecanismos de fluência pelo processo de difusão. a) Mecanismo de Nabarro-Herring. b) Mecanismo de Coble. Disponível em: <http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/creep/mechanisms.php>

As discordâncias são defeitos da rede cristalina responsáveis por quase todos os aspectos da deformação plástica em metais (DIETER, 1988).

Para manter a deformação, numa dada tensão, as discordâncias devem sair de seus planos de deslizamento. Isso ocorre por escorregamento cruzado, no caso de discordâncias em hélice, e por escalagem, para discordâncias em cunha. O escorregamento cruzado pode ocorrer com o aumento da tensão, já a escalagem de discordâncias em cunha necessita da mudança do número de átomos ao redor da discordância (MURUYAMA, 2008).

Uma discordância em cunha pode se mover na direção perpendicular ao seu comprimento, ou seja, possui um plano específico de deslizamento. Contudo, ela pode se

mover verticalmente – atingindo assim outros planos de deslizamento – pelo processo de escalagem, se a difusão de átomos ou vacâncias ocorrer em taxas elevadas (DIETER, 1988).

Essas mudanças de planos de deslizamento criam degraus nas discordâncias (*jogs*); sendo o *kink* uma condição especial de *jog* onde o degrau formado se situa no plano de deslizamento. Para que ocorra o movimento de *jogs*, mantendo o balanço de massa, vacâncias devem aparecer no ponto onde está o *jog*. Assim, a formação e migração de vacâncias são essenciais para manter a deformação por fluência (MURUYAMA, 2008).

A temperatura baixa, barreiras de Peierls (obstáculos de curto alcance) são os principais empecilhos para a movimentação de discordâncias. Esses obstáculos podem ser ultrapassados com o auxílio de vibração térmica e tensão. Uma vez que a vibração térmica decresce com o decréscimo de temperatura, o limite de escoamento aumenta com a redução da temperatura (MURUYAMA, 2008).

A temperatura na faixa de 100 – 450 C, a vibração térmica dos aços se torna alta suficiente para superar as barreiras de Peierls e os principais obstáculos para a movimentação de discordâncias são, agora, os de longo alcance, como partículas e outras discordâncias. Esses obstáculos são muito grandes para serem superados pela energia térmica, podendo ser superados apenas pela tensão aplicada. Conseqüentemente, o limite de escoamento a temperatura intermediária é independente da taxa de deformação e da temperatura. Nessas condições, tal limite é chamado de limite de escoamento atômico  $\sigma_a$  (MURUYAMA, 2008).

A temperatura elevada, a difusão de átomos e vacâncias auxilia as discordâncias a passarem pelos obstáculos atômicos, resultando em outra deformação plástica dependente da temperatura e taxa de deformação. Tal deformação recebe o nome de fluência. O limite de escoamento a elevadas temperaturas é expresso como: (MURUYAMA, 2008).

$$\sigma_y = [(d\varepsilon/dt)/(d\varepsilon_0/dt)^{1/n}]e^{Q_D/nRT} \quad \text{Equação 2.1}$$

onde  $d\varepsilon/dt$  é a taxa de deformação;  $d\varepsilon_0/dt$  é uma constante do material;  $n$  é o expoente de tensão, geralmente maior que 3;  $Q_D$  é a energia de ativação para a difusão pela rede cristalina;  $R$  é a constante universal dos gases;  $T$  é a temperatura absoluta.

Pela Equação 2.1 nota-se que para deformações no regime de fluência, o limite de escoamento decresce com o aumento da temperatura ou com o decréscimo da taxa de deformação.



Pela definição de limite de escoamento atérmico ( $\sigma_a$ ) percebe-se que ela representa o limite mínimo de escoamento a baixas temperaturas, uma vez que uma tensão aplicada abaixo de  $\sigma_a$  não permite as discordâncias passarem através dos obstáculos de longo alcance. A temperatura elevada a tensão de escoamento aumenta com o aumento da taxa de deformação, contudo ela não pode exceder  $\sigma_a$ , uma vez que acima de  $\sigma_a$  as discordâncias podem passar através dos obstáculos sem o auxílio da difusão. A tensão de escoamento atérmica é um dado importante mesmo na deformação a temperaturas elevadas, uma vez que constitui o limite superior da tensão de escoamento (MURUYAMA, 2008).

As condições de teste de fluência para aços inoxidáveis austeníticos são sempre acima do limite de escoamento atérmico, uma vez que estes aços são ensaiados por fluência depois de um tratamento de solubilização. Uma grande deformação plástica ocorre no carregamento a uma tensão acima do limite de escoamento atérmico. Materiais estruturais são utilizados abaixo do limite de escoamento atérmico em plantas de engenharia (MURUYAMA, 2008).

Num ensaio de fluência a tensão elevada, onde a contribuição do mecanismo de difusão é desprezível para a deformação por fluência, nota-se que existe um limite inferior de temperatura abaixo do qual a tensão de escoamento se torna maior que a tensão aplicada. Isso ocorre devido a temperatura não ser suficiente para ativar termicamente elementos de deformação disponíveis. Existem vários elementos de deformação num dado volume de material, cada elemento possui uma energia de ativação, formando uma distribuição de energia de ativação. Uma vez ativado o elemento de deformação, e ocorrer seu escoamento, ele é removido do espectro de elementos disponíveis. Assim, conforme o tempo passa, a distribuição de elementos disponíveis muda, reduzindo o número daqueles que se deformam a tensões baixas (MURUYAMA, 2008).

Acima de  $0,3 T_m$ , o decréscimo na taxa de fluência é muito menor do que a prevista pela Equação 2.1. Isso implica que nesta faixa de temperatura o encruamento está perdendo forças para o fenômeno de recuperação.

Uma teoria sobre o fenômeno de recuperação durante o estágio estacionário de fluência (segundo estágio de fluência) foi proposta por Bailey e Orowan. Eles consideraram que a tensão de escoamento ( $\sigma$ ) interna de elementos de deformação poderia mudar de uma magnitude  $\frac{\delta\sigma}{\delta t} dt$  com o tempo e de uma magnitude  $\frac{\delta\sigma}{\delta\varepsilon} d\varepsilon$  com a deformação, assim:

$$d\sigma = \left(\frac{\delta\sigma}{\delta t}\right) dt + \left(\frac{\delta\sigma}{\delta\varepsilon}\right) d\varepsilon \quad \text{Equação 2.2}$$

Como durante o estágio secundário de fluência a tensão de escoamento interna se mantém constante, então  $d\sigma = 0$ .

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = -\frac{\left(\frac{\delta\sigma}{\delta t}\right)}{\left(\frac{\delta\sigma}{\delta\varepsilon}\right)} = \frac{r}{h} \quad \text{Equação 2.3}$$

onde  $r$  é a taxa de recuperação térmica e  $h$  é o encruamento.

Weertman observa a escalagem de discordâncias como sendo o elemento controlador do processo de recuperação (EVANS, 1985).

### 2.5.3 Influência dos Contornos de Grão na Resistência a Fluência

Grande parte de deformação por fluência ocorre nos contornos de grão. Precipitados em contornos de grão tem grande influencia no aumento da resistência à fluência, não apenas devido ao efeito de ancoragem dos grãos, evitando que deslizem com facilidade, mas também porque os precipitados mudam a dinâmica de emissão e aniquilação de vacâncias. O principal precipitado que ocorre nos contornos de grão de aços austeníticos é o  $M_{23}C_6$ . As características ligadas com o contorno de grão são parâmetros extremamente importantes. O tempo de ruptura por fluência é geralmente calculado com base na equação de Hull – Himmer (Equação 2.4). Esse modelo calcula o fluxo de vacâncias para o contorno de grão e fornece o tempo  $t_r$  que uma dada estrutura de grão irá formar vazios nas inclusões até o ponto em que eles se conectem e o material falhe. A equação é dada por (FAULKNER, 2008):

$$t_r = \frac{kT\eta^3}{\Omega\delta D_b\sigma_F} \quad \text{Equação 2.4}$$

onde  $k$  é a constante de Boltzmann,  $T$  a temperatura absoluta,  $\eta$  é o espaçamento entre partículas ou vazios,  $\Omega$  é o volume atômico,  $\delta$  é a profundidade do contorno de grão,  $D_b$  é o coeficiente de auto difusão do contorno de grão e  $\sigma_F$  é a tensão aplicada (FAULKNER, 2008).

#### 2.5.4 Mapas de Mecanismos de Deformação

Um material se deforma por vários mecanismos a temperaturas elevadas. O mecanismo depende da temperatura e tensão à qual o material está submetido.

A taxa de deformação por fluência de todos os mecanismos é representada pela seguinte equação geral:

$$\dot{\epsilon} = \epsilon_0 (\sigma/G)^n d^p D \quad \text{Equação 2.5}$$

onde  $\epsilon_0$  é uma constante do material,  $d$  é o tamanho de grão,  $p$  é o expoente do tamanho de grão e  $D$  é o coeficiente de difusão relevante para o mecanismo. Os valores  $n$ ,  $p$  e  $D$  são típicos para cada mecanismo e estão listados na Tabela 2.5.

Tabela 2.5 Valores típicos para a equação 2.5

MECANISMO DE DEFORMAÇÃO	n	P	D
DISCORDÂNCIA			
Low Temperature Power Law Creep	5 – 7	0	$D_p$
High Temperature Power Law Creep	3 – 5	0	$D_l$
FLUÊNCIA POR DIFUSÃO			
Coble	1	3	$D_{gb}$
Nabarro – Herring	1	2	$D_l$

$D_l$ ,  $D_p$  e  $D_{gb}$  são os coeficientes de difusão pela rede, pelo núcleo das discordâncias e difusão pelo contorno de grão, respectivamente.

Os quatro mecanismos são independentes, podem ocorrer simultaneamente ou isoladamente, sem que haja necessidade de que outro ocorra, e a deformação por fluência produzida por cada mecanismo contribui aditivamente para a deformação total. Assim, o mecanismo que fornece o maior valor de  $\dot{\epsilon}$ , domina a deformação por fluência a uma dada temperatura e tensão. Essa suposição prediz que um mecanismo com elevado expoente de tensão  $n$  é o mecanismo operante quando a tensão é elevada. O mecanismo de fluência por difusão leva o expoente de tensão  $n=1$  e por isso é operante a baixas tensões, enquanto que o mecanismo governado pela lei de potência a baixa temperatura tem  $n = n_d + 2$  e domina a tensões elevadas, onde  $n_d$  é o expoente de tensão do mecanismo governado pela lei de potência a temperatura elevada e tem valor na faixa de 3 – 5. O mecanismo governado pela lei

de potência a temperatura elevada, onde  $n = n_d$ , é operante a tensões intermediárias. A figura 2.15 mostra um mapa de mecanismo de deformação.

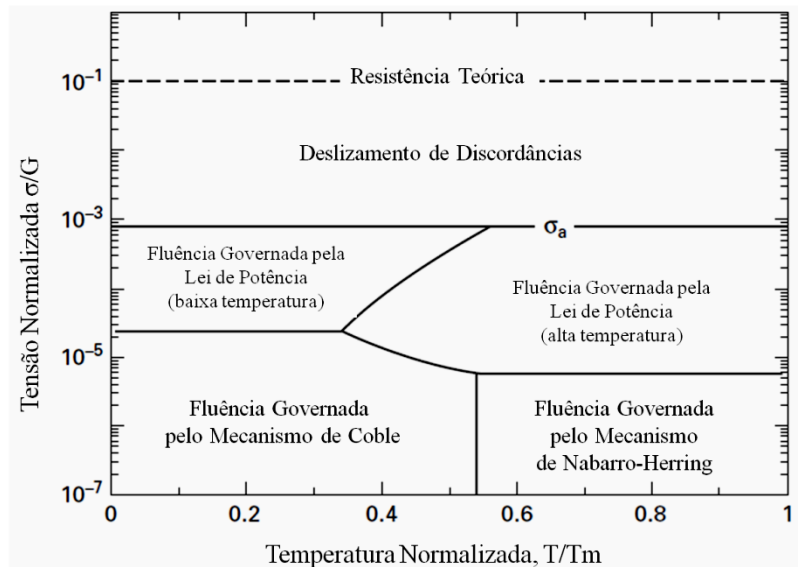


Figura 2.15 Desenho esquemático de um mapa de mecanismo de deformação (MARUYAMA, 2008)

### 2.5.5 Mapa de Mecanismo de Fratura

A taxa de crescimento de vazios de fluência é controlada através da difusão pelo contorno de grão; difusão pela superfície da cavidade e pela deformação por fluência do material. Pode-se postular que o mecanismo mais rápido, ou seja, aquele que fornece o menor tempo de vida será o mecanismo que controlará a fratura por fluência do material. (MARUYAMA, 2008)

A Figura 2.16 mostra a tensão versus o tempo de ruptura para o aço inoxidável austenítico 304H. As curvas sólidas foram desenhadas baseadas no parâmetro tempo-temperatura de Manson-Haferd. (TANAKA, 2001 *apud* National Research Institute for Metals Creep Data Sheet, National Research Institute for Metals, Japan, No. 4B, 1986).

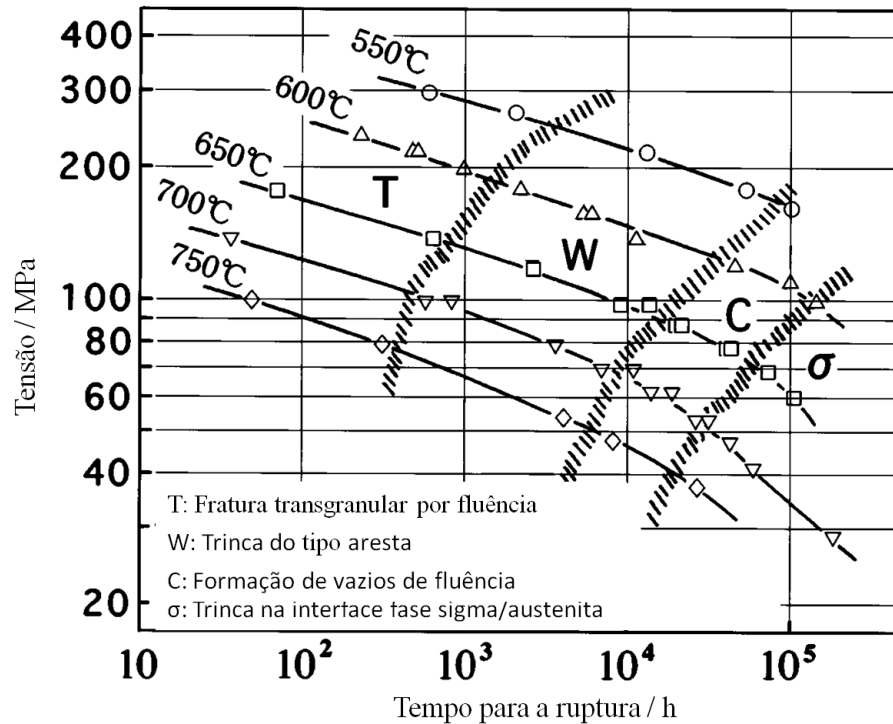


Figura 2.16 Mapa de mecanismo de fratura para o 304H (TANAKA, 2001)

Os modos de fratura por fluência para o aço 304H estão divididos em regime de fratura transgranular (denotado por T) e três tipos de fratura intergranular; a fratura por formação de trincas do tipo aresta – em pontos triplos de contornos de grão – (denotado por W), a formação de vazios de fluência, associados com a formação de carbeto  $M_{23}C_6$  nos contornos de grão, e a fratura por formação de trincas na interface da matriz austenítica com a fase sigma, nos contornos de grão (denotado por  $\sigma$ ). Esses dados sugerem que o modo de fratura para tempos acima de 10.000 horas estão intimamente relacionados com o comportamento da formação de carbeto  $M_{23}C_6$  e da fase sigma.

### 2.5.6 Equações Matemáticas para Descrever o Fenômeno de Fluência (Equações Constitutivas)

O desenvolvimento de equações válidas relacionando tensão – temperatura – tempo é primordial por duas razões: estabelecer leis que descrevam o comportamento macroscópico de metais para viabilizar o projeto de equipamentos que operem em elevadas temperaturas (neste caso, uma vez que as equações ofereçam uma base adequada para o projeto, não importa se os parâmetros que ela contém ainda não são totalmente entendidos, em termos do processo de deformação e fratura que estão ocorrendo); ter equações que correlacionem os padrões de comportamento para diferentes metais e ligas de forma a identificar os micro-mecanismos que controlam a deformação e a fratura. (EVANS, 1985)

Atualmente existe uma grande gama de modelos matemáticos para descrever a fluência. Comumente o efeito da temperatura é considerado incorporando-se a função de Arrhenius,  $e^{-Q/RT}$ , na equação de deformação por fluência. Q é a energia de ativação, R a constante dos gases e T a temperatura absoluta.

Não existe uma única equação que represente efetivamente a deformação por fluência característica de todos os materiais e em todo espectro de temperatura. A confiabilidade com que uma equação modele a deformação por fluência primária, secundária e terciária, para uma aplicação específica, pode variar conforme as características do material e a distribuição de dados (HOLDSWORTH, 2008).

A habilidade com que uma equação efetivamente caracterize o comportamento da deformação por fluência não depende apenas do modelo matemático em si, mas também do modelo de ajuste de dados (HOLDSWORTH, 2008).

Durante a fluência, um corpo de prova sob carregamento constante se deformará continuamente. A deformação depende de três parâmetros : tensão, tempo e temperatura;

$$\epsilon_c = f(\sigma, t, T) \quad \text{Equação 2.6}$$

Uma primeira aproximação útil seria limitar a função geral acima para uma que segue a lei comutativa da seguinte forma:

$$\epsilon_c = f_1(\sigma)f_2(t)f_3(T) \quad \text{Equação 2.7}$$

A separação nas funções  $f_1(\sigma)$  e  $f_2(t)$  esta implícita na maioria dos trabalhos sobre fluência e parece ser de maneira geral para propósitos da análise de projeto de componentes.

O uso de uma função separada para a tensão –  $f(\sigma)$  – surgiu a partir dos primeiros estudos do segundo estagio de fluência nos anos 1930.

A separação da temperatura –  $f(T)$  – não é facilmente aceitável como a separação das funções de tensão e tempo. Muitos autores combinam tempo e temperatura em um único parâmetro, a qual nem sempre é consistente com uma função separada  $f_3(T)$ .

A função tensão é apresentada de diferentes formas, as mais comuns são dadas pela Tabela 2.6.

Tabela 2.6 Componente tensão da composição da função deformação (PENNY, 1971)

Norton (1929)	$f_1(\sigma) = K\sigma^m$
---------------	---------------------------

Soderberg (1936)	$f_1(\sigma) = B \cdot (e^{\frac{\sigma}{\sigma_0}} - 1)$
Dorn (1955)	$f_1(\sigma) = C \cdot e^{\frac{\sigma}{\sigma_0}}$
Johnson, Henderson e Kahn (1963)	$f_1(\sigma) = D_1 \sigma^{m_1} + D_2 \sigma^{m_2}$
Garofalo (1965)	$f_1(\sigma) = A \left( \sinh \frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m$

onde k, A, B, C, D, m, m<sub>1</sub>, m<sub>2</sub> e  $\sigma_0$  são constantes dos materiais.

A função mais utilizada dentre essas é a lei de potência de Norton. A razão de sua popularidade esta na simplicidade na aplicação de análises de tensões. Uma de suas grandes vantagens é que a função tem o mesmo formato, independente da magnitude da tensão (PENNY, 1971).

O estudo mais aprofundado da influencia da tensão na fluência foi dado ao segundo estágio de fluência. Dorn mostrou que para baixa tensão a lei de potência (equação de Norton) ajusta melhor os dados, porém para elevados níveis de tensão, a função exponencial é mais precisa (equação de Dorn). Garofalo mostra que é improvável ocorrer uma mudança abrupta no mecanismo de deformação quando se vai de tensões baixas para altas. Ele mostra que as equações de Norton e Dorn são satisfeitas pela sua equação (PENNY, 1971).

A dependência da fluência com o tempo, sob tensão constante, recebeu atenção considerável. A tarefa de descrever essa dependência, em uma liga complexa apresentando elevado grau de alterações microestruturais com o tempo, é muito difícil, exceto pelo ajuste de curvas. No presente, não existe substituto para o ajuste de dados obtidos pelo método experimental. A tabela 2.7 apresenta a contribuição do tempo para a deformação por fluência (PENNY, 1971).

Tabela 2.7 Componente tempo da função deformação (PENNY, 1971)

Andrade (1910)	$f_2(t) = \left( 1 + bt^{\frac{1}{3}} \right) e^{kt-1}$
Bailey (1935)	$f_2(t) = Ft^n$
Mc Vetty (1943)	$f_2(t) = G(1 - e^{qt}) + Ht$
Graham e Walles (1955)	$f_2(t) = \sum a_i t^{ni}$
Garofalo (1965)	$f_2(t) = \theta_1(1 - e^{-\theta_2 t}) + \varepsilon_{st}$

onde F, G, H, a<sub>i</sub>, b, k, n e q são constantes que podem variar com a temperatura.

A temperatura tem dois efeitos na deformação por fluência. Primeiramente, uma mudança na temperatura tem um efeito imediato na constante do material. Por exemplo, para a equação de Norton (Tabela 2.6), isso significa uma mudança na constante  $k$  e  $m$ . Se  $m$  não variar grandemente numa faixa de temperatura, pode-se utilizar um valor médio para essa faixa. A constante  $k$  é mais crítica, sendo mais fácil tratá-la ajustando  $f_3(3)$  com uma relação empírica conveniente, na faixa de temperatura de interesse, e ao mesmo tempo ajustar o valor de  $k$  (PENNY, 1971).

O segundo efeito da temperatura está nas mudanças do comportamento microestrutural do material.

A temperaturas abaixo de, cerca de,  $0.4T_m$ , na maioria dos metais, a deformação por fluência ocorre pelo processo de deslizamento de discordâncias, similar á deformação plástica de curto tempo, porem aumentada devido ativação térmica. A temperatura na faixa de  $0.4 T_m$  a  $0.5T_m$ , devido um considerável aumento na atividade térmica, discordâncias antes barradas por obstáculos passam a ser móveis. A temperatura próxima a essa transição de mecanismos, a mobilidade ocorre apenas nas componentes em hélice das discordâncias, as quais podem passar por obstáculos pelo processo de escorregamento cruzado. O aumento dessa mobilidade é chamado de recuperação. A tendência é de reduzir o encruamento. Se somente o deslizamento cruzado pode ocorrer, a recuperação é incompleta e a curva de fluência ira manter o caráter primário. A temperatura acima de  $0.6T_m$  a recuperação é auxiliada pela difusão induzida pela temperatura. O resultado é que discordâncias podem agora escalar obstáculos por difusão de átomos e vacâncias. É possível que este mecanismo destrua completamente os efeitos de qualquer encruamento presente no material. O então chamado estagio secundário de fluência é caracterizado pela deformação durante a qual o encruamento e a recuperação estão completamente balanceados (PENNY, 1971).

A temperatura acima de  $0.8 T_m$ , é possível que a fluência ocorra puramente pelo processo de difusão.

O problema que surge é a quantificação do processo de recuperação. Poucos estudos foram feitos sobre o processo de recuperação.

Dorn sugere que a dependência com a temperatura devesse aparecer na forma,  $\exp(-Q/RT)$ , onde  $Q$  é a energia de ativação,  $R$  a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura absoluta. Mantendo em mente a possível interação entre tempo e temperatura, Dorn descobriu que dados de fluência para diversas temperaturas podem todas ser plotadas em uma única curva se a deformação por fluência for plotada contra o parâmetro  $t.\exp(-Q/RT)$ . (PENNY, 1971)



O estágio de taxa de fluência mínima é geralmente expresso pela lei de potência:

$$\frac{d\varepsilon}{dt}(\text{mínimo}) = A\sigma^n \quad \text{Equação 2.8}$$

onde  $\varepsilon$  é a deformação,  $t$  o tempo,  $n$  o expoente referente à tensão e  $A$  é dado pela seguinte equação:

$$A = A' \exp(-Q_c/RT) \quad \text{Equação 2.9}$$

$Q_c$  é a energia de ativação para fluência,  $T$  a temperatura,  $R$  a constante dos gases e  $A'$  inclui parâmetros micro-estruturais como tamanho de grão e outros.

Já está estabelecido que a taxa de fluência mínima (taxa constante de fluência no segundo estágio) é inversamente proporcional ao tempo de ruptura  $t_r$ :

$$\frac{d\varepsilon}{dt}(\text{mínimo}) = C/(t_r)^m = A'\sigma^n \exp(-Q_c/RT) \quad \text{Equação 2.10}$$

Onde  $C$  é uma constante que depende da elongação total durante a fluência e  $m$  é uma constante, quase sempre igual a 1. A Equação 2.10 é conhecida como a relação de Monkman-Grant. Foi experimentalmente confirmada não só para metais e ligas comuns, como também para metais e ligas resistentes à fluência (ABE, 2008).

#### 2.5.7 Utilização de Parâmetros Tempo Temperatura em Projetos (Equações Paramétricas de Fluência)

As primeiras publicações descrevendo o fenômeno de fluência apareceram em 1920, quando pesquisadores dos Estados Unidos e Grã Bretanha investigavam causas de falhas em equipamentos que trabalhavam a altas temperaturas. A busca por uma resposta simples para as falhas por fluência, encorajadas pelo decréscimo da taxa de fluência no primeiro estágio deste fenômeno, sugeriu a estes primeiros pesquisadores que havia um limite de tensão, abaixo do qual não haveria fratura por fluência. Foi desenvolvido na Alemanha, no início dos anos 30, um teste específico para determinar a resistência à fluência de materiais. O critério

adotado para identificar materiais resistentes à fluência a uma dada temperatura foi definido como segue: (MERCKLING, 2008)

Se o material apresentar taxa de deformação por fluência abaixo de  $10^{-3}\% \text{ h}^{-1}$ , entre 25 e 35 horas de teste, e deformação por fluência menor que 0,2% num tempo de teste de 45h, esse material não virá a falhar pelo mecanismo de dano por fluência.

Este critério foi adotado e aplicado em partes da Europa e se mostrou errado durante o tempo subsequente a sua aplicação. Tornou-se assim óbvio que uma custosa e difícil tarefa de investigação do fenômeno de fluência em ensaios de longos tempos era necessária de forma a garantir a segurança operacional e confiabilidade operacional de plantas que operavam a temperaturas elevadas. Os primeiros dados sobre fluência de longa duração foram publicados em 1969, resultado de uma pesquisa encabeçada pela indústria alemã, onde participaram também instituições pesquisadoras e universidades desse país. Como resultado, um grande número de aços foram caracterizados e um padrão DIN contendo dados sobre resistência a fluência foi publicado (MERCKLING, 2008).

Para projetos de componentes que operam a temperaturas elevadas, a extrapolação de dados de ruptura obtidos em laboratórios para tempos longos, como 100.000 horas, tem sido de grande interesse para a engenharia. Entre as técnicas de extrapolação mais utilizadas estão as de parâmetro tempo-temperatura, primeiramente introduzidas por Larson e Miller (PARK, 1993)

Basicamente, técnicas paramétricas incorporam tempo, tensão e temperatura em uma única expressão. Parâmetros tempo-temperatura podem ser observados como interpretações físicas ou como ferramenta matemática. Fisicamente, o conceito se baseia na idéia de que tempo e temperatura carregam entre si uma equivalência no processo de fluência. Sendo assim, o que ocorre em longo tempo, a uma dada temperatura, ocorrerá em tempo mais curto, a uma temperatura mais elevada. Se essa equivalência é utilizada como uma ferramenta na derivação de uma expressão, a idéia física da relação deve ser entendida, para que a equação de equivalência seja propriamente estabelecida. Infelizmente materiais de engenharia são muito complexos, de forma que os processos físicos e metalúrgicos envolvidos são, na melhor das hipóteses, parcialmente entendidos. De forma alternativa, pode-se olhar para parâmetros tempo-temperatura como um dispositivo matemático, que utiliza a física e a metalurgia apenas como um guia para a formulação, ao invés de uma derivação rigorosa (PARK, 1993).

Projetos atuais de equipamentos sujeitos à fluência geralmente são baseados em dados de ruptura de 100.000 horas, embora considerável economia possa ser alcançada se a vida do

equipamento puder ser estendida para 250.000 horas (quase 30 anos). O ASME Seção 2 (2004) determina que a tensão admissível, no regime de fluência, deve ser o menor dos seguintes valores (ASME Seção 2, 2004, *apud* ABE, 2008b):

100% da tensão média que causa uma taxa de fluência de  $10^{-5}\%/h$ ;

67% da tensão média (abaixo de  $815^{\circ}C$ ) que causa ruptura ao final de 100.000 ( $10^5$ ) horas;

80% da tensão mínima que causa ruptura em  $10^5$  horas.

Abe (2008b) conclui em seu artigo que para o aço 304 (18Cr-8Ni) a tensão que produz taxa de fluência mínima de  $10^{-5}\%/h$  é maior do que a tensão que causa ruptura em  $10^5$  horas, indicando que 67% da tensão que causa ruptura em  $10^5$  horas é inevitavelmente menor do que a tensão que causa taxa de fluência mínima de  $10^{-5}\%/h$ . Portanto, a tensão admissível é determinada por dados de ruptura, e não por dados de deformação por fluência.

Devido ao alto custo implícito em ensaios de longa duração, junto com o fato de que o uso de um novo material não possa esperar 10, 20 anos para sua aplicação em uma unidade industrial, é altamente desejável que dados para fins de projeto sejam obtidos por extrapolação de dados de curta duração. Um problema que surge na extrapolação de dados está na curvatura encontrada na relação tensão/tempo para ruptura. Enquanto dados de curta duração, centenas de horas, indicam uma relação linear entre  $\log(\text{tensão})$  e  $\log(\text{tempo de ruptura})$ , o mesmo não acontece quando trabalhamos dados reais de ensaios de longa duração. Assim, devido à curvatura apresentada, a extrapolação pode levar a uma superestimação do tempo de ruptura (EVANS, 1985).

Na Europa e Japão, regras de extrapolação de dados de fluência permitem uma previsão (extrapolação) de três vezes o tempo máximo de ensaio. Assim, para uma extrapolação da resistência a fluência em 100.000 horas (11.4 anos), é preciso ter dados de duração mínima de 30.000 horas (3.4 anos). Amostras diferentes de um mesmo material causam dispersão de dados, da mesma forma que materiais iguais, mas com histórias – tratamento térmico, deformação – diferentes (YAGI, 2004).

Para estabelecer um acordo internacional quanto às propriedades dos materiais e criar um padrão de dados, a ISO (*International Organization for Standardization*) vem coletando dados de laboratórios aprovados da Europa, América e Japão. O tempo de vida à fluência adotado é extrapolado assumindo que parâmetros tempo-temperatura possam ser especificados de forma a permitir que os dados tensão-tempo para ruptura sejam apresentados

como uma curva. Essencialmente a ISO fez uso de uma relação paramétrica generalizada entre a temperatura absoluta e o logaritmo do tempo de ensaio:

$$P(\sigma) = \frac{(\sigma^{-q} \log t) - \log t_a}{(T - T_a)^r} \quad \text{Equação 2.11}$$

onde  $P(\sigma)$  é o parâmetro,  $\sigma$  é a tensão aplicada,  $t$  é o tempo de ensaio,  $T$  a temperatura absoluta e  $q$ ,  $t_a$ ,  $T_a$  e  $r$  são constantes selecionadas.

Essa expressão geral pode ser reduzida nas seguintes formas:

Quando  $q=0$  e  $r=1$

$$P(\sigma) = \frac{\log t - \log t_a}{T - T_a} \quad \text{Equação de Manson-Haferd 2.12}$$

Quando  $q=0$ ,  $r=-1$  e  $T_a=0$

$$P(\sigma) = T(\log(t) - \log(t_a)) \quad \text{Equação de Larson-Miller 2.13}$$

Contudo o uso dessas relações paramétricas não elimina a curvatura do gráfico tensão-tempo de ruptura. Como resultado dessas incertezas, associadas com o uso de procedimento envolvendo o uso de constantes arbitrárias, em geral a extrapolação deve ser limitada a três vezes o ensaio confiável mais longo (EVANS, 1985).

Os parâmetros de Larson-Miller e Manson-Haferd representam os primeiros desenvolvimentos de parâmetro tempo-temperatura que mantém aplicação considerável.

Em 1953 Larson e Miller introduziram o conceito de parâmetros tempo-temperatura para correlacionar e extrapolar dados de ruptura por fluência, para temperatura absoluta  $T_A$  e tempo de ruptura  $t_r$ . O parâmetro desenvolvido por eles, LMP (inglês: *Larson-Miller Parameter*) =  $f(\sigma) = T_A(\log t_r + C)$  é descrito em um gráfico de  $\log t$ , ou  $\log t_r$  versus  $1/T_A$ , por retas de tensão que convergem para o ponto  $1/T_A = 0$ . Nesse ponto,  $\log t = C$ , define o valor ótimo de  $C$  para os dados envolvidos. A figura 2.17 ilustra essas retas para os parâmetros de Larson-Miller e Manson-Harferd.

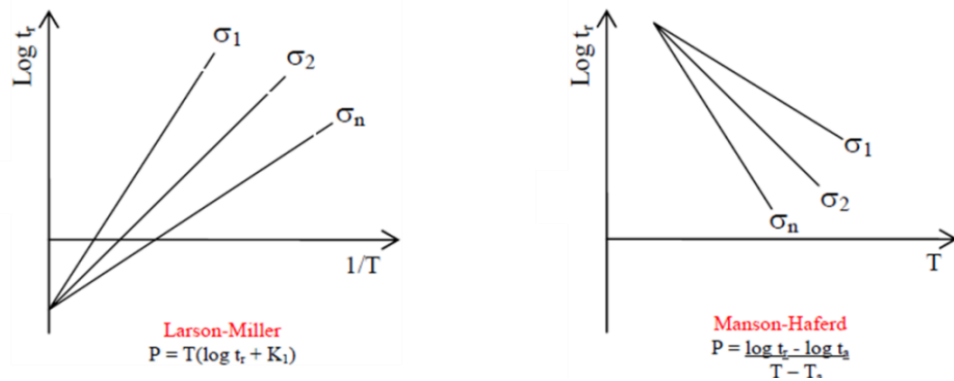


Figura 2.17. Representação gráfica de parâmetros de extrapolação (OLIVEIRA, 2006 apud VISWANATHAN, 1993)

O API STD 530 traz as seguintes fórmulas para se determinar o tempo de ruptura a partir do parâmetro de Larson-Miller (API STD 530, 2008):

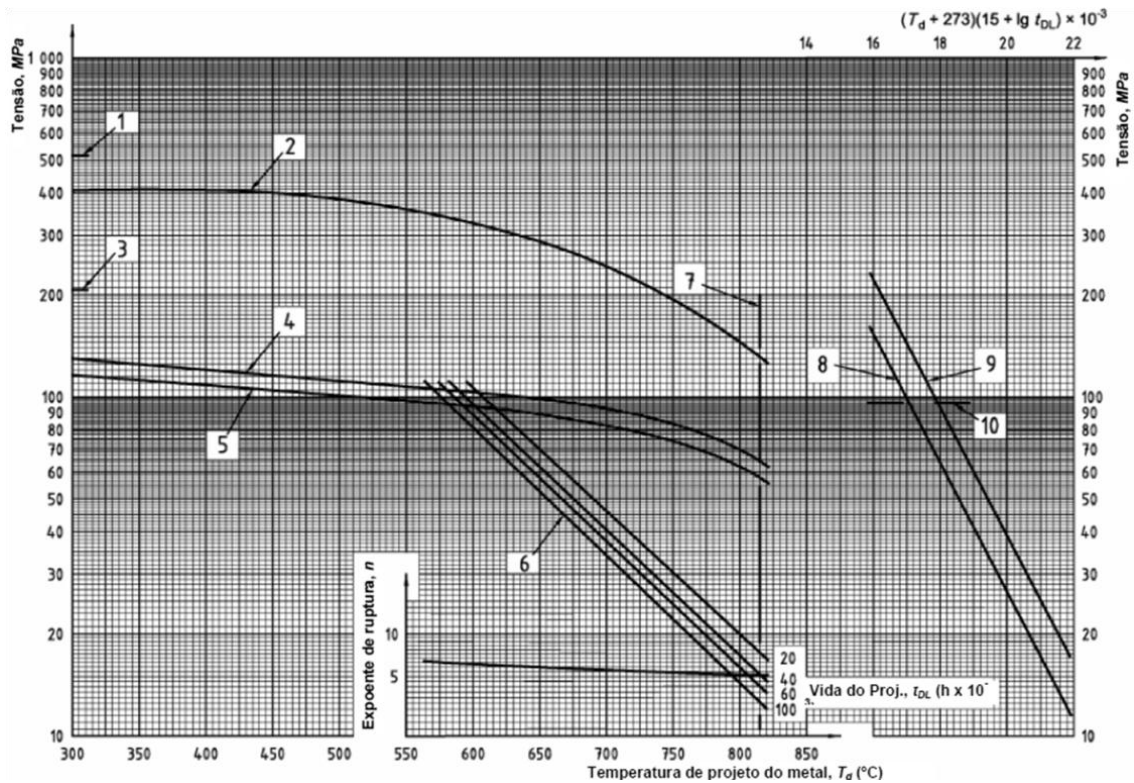
$$(T_D + 273) (C_{LM} + \lg t_{DL}) \times 10^{-3} = LMP \quad \text{Equação 2.14}$$

Nesta equação  $T_d$  deve ser expressa em graus Celsius. Nota-se que a temperatura é convertida para a escala Kelvin.

$$(T_D + 460) (C_{LM} + \lg t_{DL}) \times 10^{-3} = LMP \quad \text{Equação 2.15}$$

Na equação 2.15 a temperatura é transformada para a escala Rankine, devendo  $T_D$  ser fornecido em graus Fahrenheit. O valor de  $C$  é determinado plotando-se o log do tempo versus  $1[T(^{\circ}F) + 460]$  utilizando dados de ruptura de vários testes realizados a tensão constante porém diferentes temperaturas para um mesmo material. (Metals Handbook- Desk Edition, 1998)

Em ambas as equações  $\lg$  representa o logaritmo na base 10 e o tempo para ruptura  $t_{DL}$  é fornecido em horas. O valor empírico, geralmente aceito, para  $C_{LM}$ , é de 15 para aços austeníticos. A Figura 2.18 mostra as curvas de tensão para o aço 304H. À direita está a curva de tensão de ruptura mínima (8), para obter  $LMP_m$ , e a curva de tensão de ruptura média, para obter  $LMP_a$ .



Legenda:

- |   |   |
|---|---|
| (1) Tensão de ruptura mínima especificada;                              | (5) Tensão elástica admissível;             |
| (2) Tensão de ruptura;  | (6) Tensão de ruptura admissível;           |
| (3) Tensão de escoamento mínima especificada;                           | (7) Temperatura de metal limite de projeto; |
| (4) Tensão de escoamento;   | (8) Tensão de ruptura mínima;               |
| (10) O projeto deve considerar tensões elásticas a partir desta tensão. | (9) Tensão de ruptura média;                |

Figura 2.18 Curvas de tensão para o aço inoxidável 304H (API 530, 2003 *Apud* Oliveira, 2006)

LMP<sub>m</sub> fornece tempo de ruptura baseado em dados experimentais de tensão mínima para ruptura, já o LMP<sub>a</sub> se baseia em dados de tensão média para ruptura. Por isso LMP<sub>m</sub> fornece tempos para ruptura inferiores à LMP<sub>a</sub>.

O valor de LMP é a projeção do ponto encontrado na curva, para a tensão dada, no eixo horizontal superior, acima das curvas, com valor de 14 a 22 (valores para o parâmetro de Larson-Miller). Entrando com os dados de LMP, temperatura e C<sub>LM</sub> na equação 2.14 (se temperatura estiver em graus Celsius) obtêm-se o logaritmo do tempo para ruptura. Uma outra forma de raciocinar utilizando o gráfico da Figura 2.18 seria entrar com o valor da temperatura, C<sub>LM</sub> e tempo de ruptura requerido na equação 2.14, determinando assim o LMP; encontrar a projeção do LMP em uma das curvas tensão de ruptura (LMP<sub>m</sub> ou LMP<sub>a</sub>); projetar

o ponto encontrado no eixo da tensão. O valor encontrado corresponde à tensão mínima ou média para ruptura, na temperatura e tempo pré estabelecido.

As tensões admissíveis para ruptura em 20.000h, 40.000h 60.000h e 100.000h foram desenvolvidas a partir da curva de resistência mínima à ruptura, mostrada à direita na Figura 2.18. As curvas mostradas à direita foram desenvolvidas a partir da resistência média e mínima para ruptura em 100.000 horas, e podem ser utilizadas para estimar a tensão admissível para ruptura em projetos de equipamentos com vida de 20.000 a 200.000 horas. Essa não é a utilização normal do parâmetro de Larson-Miller. As curvas de Larson-Miller são tradicionalmente desenvolvidas a partir de dados de resistência à ruptura de curta duração, para extrapolar dados de longa duração (API 530, 2008).

No API 579 (2000) a determinação do tempo de ruptura é feita a partir de equações, diferente do API STD 530, onde as informações são obtidas a partir de um gráfico. Assim, temos o LMP em função da tensão. Para o material 304H é utilizada a seguinte equação paramétrica:

$$LMP_{m,a} = A_0 + A_1\sigma + A_2\sigma^2 + A_3\ln(\sigma) + A_4\exp[-\sigma] \quad \text{Equação 2.16}$$

onde  $LMP_m$  é o LMP mínimo, baseado nos dados de mínima tensão para ruptura;  $LMP_a$  é LMP médio, baseado nos dados de tensão média para ruptura. A Tabela 2.8 apresenta os valores dos parâmetros para o material 304H:

Tabela 2.8 Parâmetros de Larson Miller mínimo e médio (API 579, 2007)

	Parâmetros	$LMP_m$	$LMP_a$
TP 304 e 304H	$A_0$	<b>4.16022E+1</b>	<b>4.31703E+1</b>
<b>A213 TP 304 e 304H</b>	$A_1$	<b>0</b>	<b>0</b>
<b>A271 TP 304 e 304H</b>	$A_2$	<b>0</b>	<b>0</b>
<b>A312 TP 304 e 304H</b>	$A_3$	<b>-4.15945</b>	<b>-4.15807</b>
<b>A376 TP 304 e 304H</b>	$A_4$	<b>0</b>	<b>0</b>
	$C_{LMP}$	<b>15</b>	<b>15</b>

Os valores obtidos para LMP e  $C_{LMP}$  alimentam a seguinte equação:

$$\log_{10}L = \frac{1000.LMP(\sigma)}{T + 460} - C_{LMP} \quad \text{Equação 2.17}$$

onde L é o tempo de ruptura em horas e T a temperatura.

O valor de  $\sigma$  deve ser fornecido em KSI. A Equação 2.17 é utilizada para calcular o tempo de ruptura L.

O ASME Seção III Divisão 1 traz em seu apêndice I-14 uma curva de ruptura por fluência para aços da série 304, mostrada na Figura 2.19.

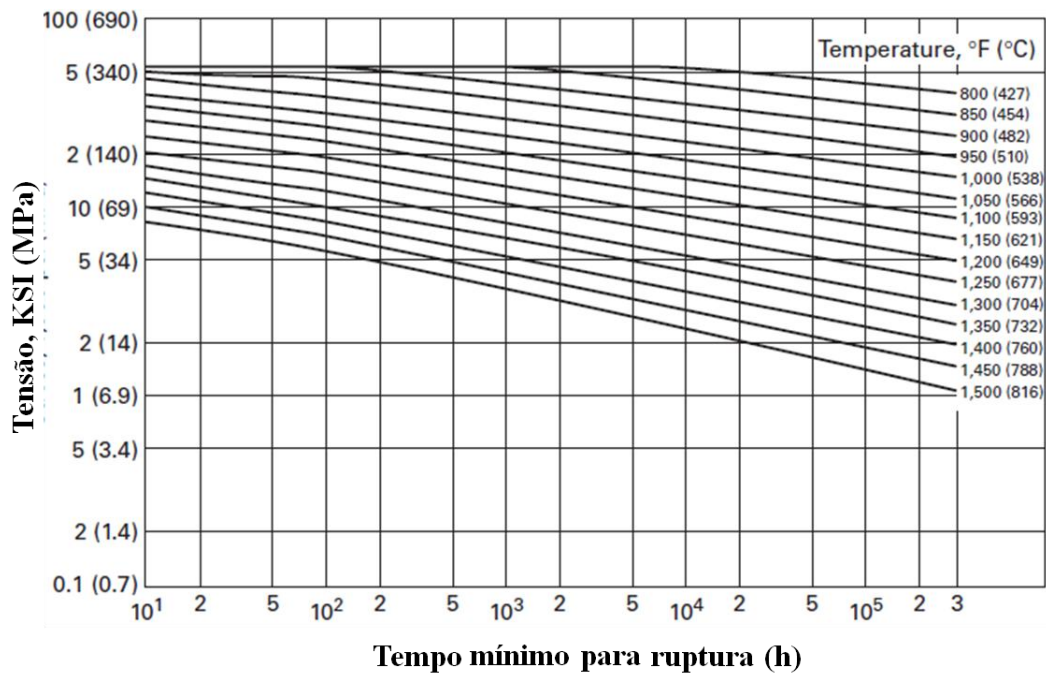


Figura 2.19 Curva de ruptura por fluência para o aço 304H.

A Figura 2.19 apresenta a tensão mínima esperada para a ruptura para diferentes tempos de ensaio.

### 2.5.8 Estimativa de Danos por Fluência a Partir da Dureza

Tanaka *et al* estudaram a evolução da microestrutura e mudança na dureza de aços inoxidáveis TP 304H em ensaios de fluência de longa duração – até 180.000 horas –. Neste trabalho puderam concluir que, durante o envelhecimento do aço em temperaturas elevadas,



sem a aplicação de tensão, a precipitação de  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  causa um aumento na dureza em curto intervalo de tempo (abaixo de 1000 h) e há outro aumento na dureza, após intervalo longo de tempo (acima de 10000 h) devido a formação de fase sigma. Esses dados foram observados para uma temperatura de 650 °C. Assim, conforme mostra a Figura 2.20, os autores concluem que o aumento de dureza depende não só do nível de tensão aplicado, como também da precipitação das fases sigma e carbonetos durante o envelhecimento. Concluem também que o endurecimento por deformação desaparece com o decréscimo do nível de tensão e com o aumento do tempo de duração do ensaio. Portanto, para estimar o grau de degradação e vida remanescente do 304H, o qual presumidamente opera em níveis de tensão inferiores a 61MPa, pode-se comparar a dureza com a dureza por envelhecimento, sem aplicação de tensão, exceto para o estagio final de vida por fluência, antes da ruptura. A Figura 2.20 mostra a mudança na dureza durante a fluência, em função do tempo (TANAKA, 2001).

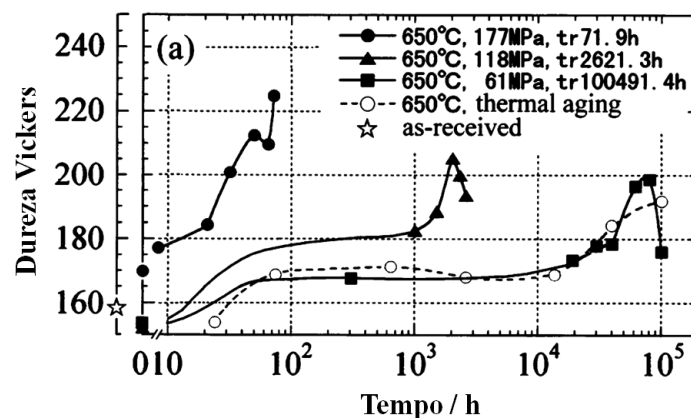


Figura 2.20 Mudança na dureza em um ensaio de fluência para o material 304H (TANAKA, 2001)

Nota-se na Figura 2.20 que para uma tensão de 61MPa a curva de dureza já está bastante próxima da curva de dureza sem tensão, somente com o envelhecimento.

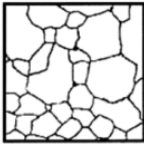
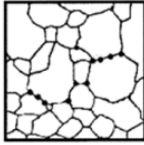
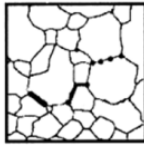
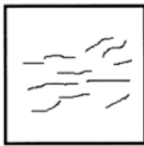
### 2.5.9 Modelamento de Danos por Fluência Baseado na Microestrutura Real

Experimentos revelam que contornos de grão são regiões importantes na falha por fluência. Está amplamente aceito que a fluência induzida por nucleação de vazios e formação de trincas nos contornos de grão é controlada pela difusão nos contornos de grão. No caso de falha por fluência através da nucleação e coalescimento de vazios, de critério de falhas baseados apenas na tensão e deformação se mostraram ineficientes. Diversos autores analisaram o crescimento de vazios nos contornos de grão, orientados na direção normal à

tensão aplicada. Apesar de o processo de crescimento de vazios não ser ainda quantitativamente entendido, esses modelos ao menos ilustram que o tempo para ocorrência da fratura depende tanto do espaçamento entre vazios quanto do coeficiente de difusão pelo contorno de grão (PRAWOTO e AIZAWA, 2002)

Prawoto e Aizawa (2002) escreveram um artigo onde modelaram a falha de um aço inoxidável 304 utilizando como base a lei de potências para fluência de Norton, processo de nucleação de vazios proposto por Shewmon e a densidade de energia de deformação por fluência. O modelamento de danos por fluência utilizou imagens metalográficas reais. Os dados obtidos são mostrados na Tabela 2.9 abaixo:

Tabela 2.9 Avaliação qualitativa de vazios de fluência

NÍVEL	MICROESTRUTURA	AValiaÇÃO	SIMULAÇÃO
0		Sem alteração microestrutural	
1		Deformação por fluência sem surgimento de vazios	
2		Vazios isolados (Não é considerado dano pela TRD 508)	25-30% da vida
3		Vazios orientados (Considerado dano pela TRD 508)	70-80% da vida
4		Existência de microtrincas que podem ser detectadas por partícula magnética	90% da vida
5		Possui microtrincas com vários milímetros de comprimento	Fim de vida

Essa tabela compara os dados obtidos para o material 304, conforme a simulação realizada, com os dados do padrão alemão TRD 508 de danos por fluência.

## 2.6 Aços Inoxidáveis Austeníticos 304H

Aços austeníticos ligados com níquel surgiram na Alemanha, em 1853, produzidos pela Krupp empresa que desenvolveu uma série de aços do sistema Fe – Cr – Ni. As primeiras

ligas foram 25%Ni –Fe e 25% Ni – 5-8% Cr – Fe. Em 1912 a liga austenítica Fe – 20Cr – 5Ni (nomeada pela Krupp como V2A) foi identificada como inoxidável. O desenvolvimento da liga 18%Cr – 8%Ni (liga base para a série 300 dos aços inoxidáveis) surgiu a partir da liga V2A onde se otimizou a concentração de Ni e Cr, em relação a custos, mantendo-se uma estrutura austenítica. (MAYERS, 2008)

A ASTM A240 traz as seguintes especificações para o TP 304H:

Composição química: C: 0,04 – 0,1%; Cr: 18,0 – 20,0%; Ni: 8,0 – 10,5%; Si: 0.75%; Mn: 2.0%

A letra H indica maior teor de carbono, comparado ao TP304. Segundo a mesma norma, a diferença básica entre o 304H e o 304 está no teor de carbono e no tamanho de grão. Para o aço 304 é permitido um teor de carbono máximo de 0,07%; já para o 304H é feita restrição quanto ao tamanho de grão, sendo permitido tamanho de grão médio ASTM N° 7 ou mais grosseiros. Quanto às propriedades mecânicas as seguintes especificações são requeridas para o TP304H:(ASTM A240/A240M -08)

Mínima resistência à tração: 515 MPa; Limite de escoamento mínimo: 205 MPa; Elongação mínima em 2” ou 50mm: 40 %; Dureza máxima (Brinell): 201. Estes valores são os mesmos exigidos para o TP304.

A única diferença entre a as especificações – quanto à composição química e propriedades mecânicas – da ASTM A240 TP304H para a japonesa JIS SUS 304HTP está na resistência à tração, sendo que a JIS pede mínima de 520 MPa (YAGI, 2004).

### 2.6.1 A Posição do Aço 304H, Quanto à Resistência a Fluência, Comparado a Outros Aços Austeníticos

O aço 304 foi uma alternativa econômica para se ter um aço inoxidável com micro-estrutura austenítica tendo as menores concentrações de cromo e níquel. As primeiras composições deste aço visavam um aumento na resistência à corrosão e não à fluência. Foi assim que surgiu a liga 316, que tinha a composição base do aço 304, com adição de Mo, e as ligas 321 e 347 que possuíam adições de Ti e Nb, respectivamente. Estas adições melhoram a morfologia dos precipitados fixando o carbono na liga, retardando a formação de carbonetos de cromo, aumentando assim a resistência à fluência.

A Figura 2.21 mostra uma comparação entre a resistência à fluência que possuem composição básica 18Cr – 8Ni e 15Cr – 15Ni. Os produzidos com base na composição do aço

18Cr – 8Ni apresentam excelente custo benefício, o que torna o uso de aços com maiores somas de Cr e Ni, comparativamente, bastante dispendiosos.

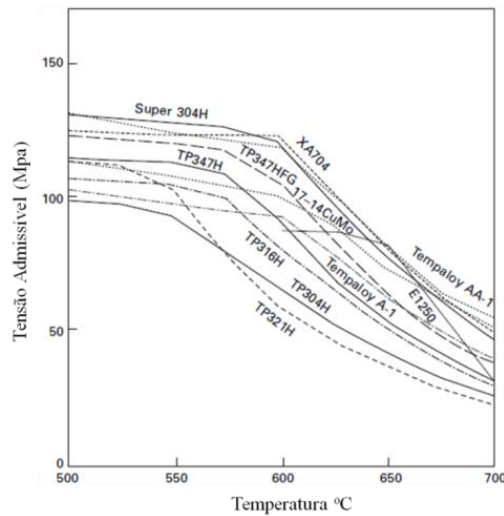


Figura 2.21 Tensão admissível para aços austeníticos 18Cr-8Ni e 15Cr-15Ni (MERCKLING, 2008)

### 2.6.2 Fadiga Térmica

A fadiga térmica consiste na deterioração gradual e eventual trincamento de um material pela ação alternada de aquecimento e resfriamento, durante a qual a expansão térmica e contração térmica livre são parcialmente ou completamente restringidas. A fadiga térmica pode ser classificada como fadiga de baixo ciclo, isso por que as trincas de fadiga térmica geralmente se iniciam em menos de 50.000 ciclos (SPERA, 1976)

Em geral as tensões térmicas são abordadas pela literatura partindo da deformação de um componente gerada pelo seu resfriamento ou aquecimento (contração ou dilatação do componente) para, a partir daí, apresentar as equações que regem as tensões desenvolvidas sob solicitação uniaxial e biaxial (SERANTONI, 2003).

Se uma barra de comprimento L é resfriada de uma temperatura T2 para outra T1, ela irá contrair segundo a equação:

$$\Delta L = \alpha(T_2 - T_1)L \quad \text{Equação 2.18}$$

onde  $\alpha$  é o coeficiente de expansão térmica do material da barra. Entretanto, se as extremidades da barra estiverem fixas, de tal forma a restringir a contração, ela ficará submetida a uma tensão de tração dada por:

$$\sigma = E\alpha(T_2 - T_1) \quad \text{Equação 2.19}$$

onde E é o módulo de elasticidade do material da barra.

No caso de uma chapa com largura e comprimento similares, muito maiores do que a espessura, em que a restrição à contração é aplicada no próprio plano da chapa, desenvolve-se um estado plano de tensões com

$$\sigma = E\alpha\Delta T / (1 - \nu) \quad \text{Equação 2.20}$$

As equações foram baseadas na hipótese de que todo componente passa de uma temperatura para outra instantaneamente, ou seja, não há gradiente térmico ao longo do corpo nas temperaturas consideradas.

No caso mais geral, em que a cinética de transporte de calor no próprio corpo e entre o corpo e o meio em que ele está imerso não é infinita, a magnitude das tensões térmicas passa a depender também do coeficiente de transferência de calor ( $h$ ) entre o corpo e o meio em que está imerso, do coeficiente de condutividade térmica do material do corpo ( $k$ ) e da geometria do corpo, parâmetros que podem ser incorporados num parâmetro adimensional, o número de Biot ( $Bi$ ) (SERANTONI, 2003)

$$Bi = xh/k \quad \text{Equação 2.21}$$

onde  $x$  é a relação entre volume e superfície de resfriamento do corpo.

Quando as dimensões do componente são grandes, o coeficiente de transferência de calor é elevado e a condutividade térmica é baixa, os valores de  $Bi$  são altos e as tensões térmicas atingem as dadas pelas Equações 2.19 e 2.20, que se referem a este caso particular extremo (HERTZBERG, 1995 *Apud* SILVA, 2003)

Estudos recentes mostram que a fadiga térmica está relacionada com o limite de escoamento do material numa dada temperatura. Assim, foi proposto o parâmetro R, em contrapartida ao parâmetro tensão térmica (TSP), para descrever a resistência a trinca do material (YIN, 2008).

$$R = \frac{S_{Y0.2}k}{\alpha E} \mathbf{k}, \quad \text{Equação 2.22}$$

onde  $S_{Y0.2}$  é o 0.2% limite elástico.

Quanto maior for o valor de R, menor é a probabilidade do surgimento de trincas induzidas pela ação da temperatura. A Figura 2.22 mostra valores R para alguns aços a 650°C.

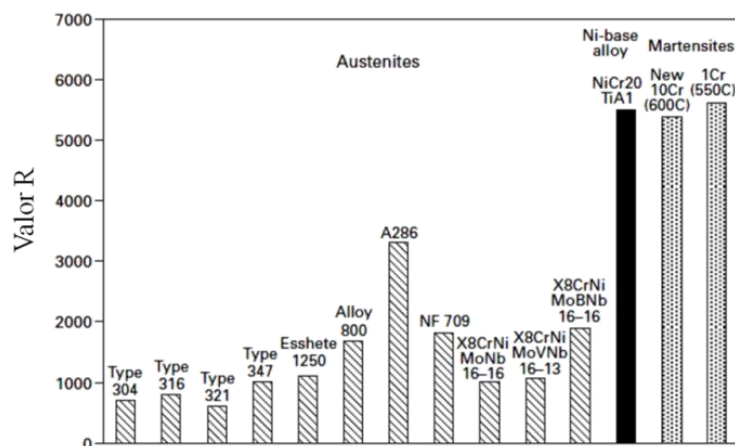


Figura 2.22 Resistência à formação de trinca por fadiga térmica a 650°C (YIN, 2008)

Nota-se a baixa resistência à formação de trinca para o aço 304.

A nucleação e propagação de trincas de fadiga são influenciadas por alguns aspectos microscópicos.

**Nucleação:** Na maioria dos casos as trincas de fadiga nucleiam nas superfícies livres de metais expostos ao carregamento cíclico, seja por meio de tensão externa aplicada ou tensão gerada por mudanças periódicas de temperatura. Isso ocorre porque a deformação plástica cíclica é maior nas superfícies livres, devido às maiores tensões desenvolvidas a ao menor grau de restrição à deformação dessas regiões (os grãos da superfície possuem menos grãos vizinhos para limitar a deformação plástica). Entretanto as trincas também podem ser nucleadas em defeitos internos ou segundas fases da microestrutura, dependendo da concentração de tensões que esses elementos causam (WERONSKI, 1991)

Há basicamente três tipos de sítios para a nucleação de trincas de fadiga (LUKÁS, *Apud* SILVA, 2003):

- Bandas persistentes de deformação (geradas durante o processo de carregamento cíclico)
- Contornos de grão
- Partículas de segunda fase

Nos materiais que possuem em sua microestrutura partículas de segunda fase, essas são sítios preferenciais de nucleação de trincas.

A nucleação de trincas em partículas de segunda fase pode ser entendida como deformação cíclica localizada devido ao efeito da concentração de tensões das partículas de segunda fase. A interação entre as bandas de deformação e as partículas de segunda fase leva a concentração de tensão localizada na interface partícula/matriz, promovendo a formação da trinca por meio da decoesão nessa interface (LUKÁS, *Apud* SILVA, 2003)

Embora seja uma condição de fadiga mecânica, é possível aplicá-la para o caso de fadiga térmica, visto que é bastante provável que a concentração de tensão em segundas fases ocorra da mesma forma para os dois casos. Para o caso de fadiga térmica há ainda um outro fator que promove a nucleação de trincas em interfaces partícula/matriz. A diferença entre os coeficientes de expansão térmica da partícula e da matriz favorece a nucleação de trincas nas partículas e/ou na interface partícula/matriz. O nível de tensões gerado nessa condição é dado pela Equação 2.23 (SILVA, 2003):

$$\sigma = E\Delta\alpha\Delta T/1-\nu \quad \text{Equação 2.23}$$

Nos contornos de grão pode ocorrer deformação plástica heterogênea, interação entre bandas persistentes de escorregamento e escorregamento de grãos em pontos triplos. Todos esses fenômenos auxiliam na nucleação de trincas por fadiga térmica. Pontos triplos de contornos de grão são regiões propícias para a nucleação de trincas por fadiga térmica. Isso se dá, assim como na fluência, devido ao escorregamento de grãos nesse ponto (WERONSKI, 1991)

**Propagação:** O mecanismo de propagação de trincas de fadiga pode ser dividido em três estágios. A Figura 2.23 ilustra esses estágios.

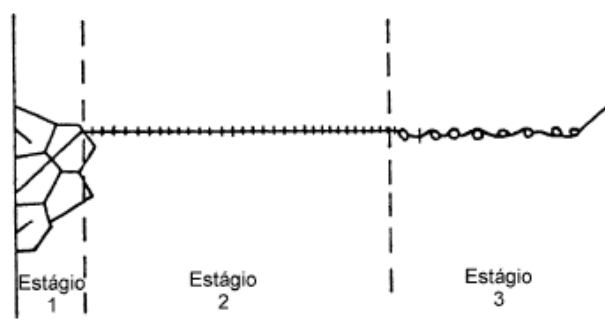


Figura 2.23 Estágios de propagação de trincas de fadiga

As principais características do início da propagação são a presença da deformação plástica, a dimensão reduzida (da ordem de alguns grãos do material) e a direção de propagação (45° em relação à tensão de tração principal, isto é, a direção de máxima tensão de cisalhamento).

O segundo estágio é responsável pela formação da maior parte da superfície de fratura e ocorre na direção perpendicular à direção de aplicação da tensão de tração principal. Neste estágio, a superfície de fratura normalmente possui marcas regulares, conhecidas como estrias, que são uma gravação visual da posição da frente da trinca de fadiga a cada ciclo durante sua propagação <sup>25</sup>. Cada estria representa o avanço da trinca como resultado de um ciclo de carregamento, em que a sua extensão varia com a amplitude de tensão.

No estágio 3 a fratura ocorre não mais por ação da fadiga, mas sim porque a seção resistente residual é sobrecarregada (SILVA, 2003)

No estudo da fadiga térmica de materiais dúcteis, de uma forma geral, emprega-se as relações de Coffin-Manson ( $N_f$ ) e de Solomon ( $da/dN$ ) para o caso de fadiga de baixo ciclo (deformação plástica maior que a deformação elástica), que é o caso da fadiga térmica. Assim tem-se (WERONSKI, 1991):

$$(N_f)^c \Delta \varepsilon_p = C \varepsilon_f \quad \text{Equação 2.24}$$

Em que  $N_f$  é o número de ciclos para iniciar a fratura,  $\Delta \varepsilon_p$  é a amplitude de deformação plástica,  $\varepsilon_f$  é o coeficiente de ductilidade em fadiga (deformação total real sob tração monotônica),  $c$  é o expoente de ductilidade à fadiga ( $0 < c < 1$ ).



$$da/dN = p a (\Delta \epsilon_p)^q$$

Equação 2.25

em que  $a$  é o comprimento de trinca,  $N$  o número de ciclos,  $\Delta \epsilon_p$  é a amplitude de deformação plástica e  $p$  e  $q$  são constantes positivas.

### 2.6.3 Expansão Térmica

As propriedades físicas e elásticas de aços resistentes à fluência são fatores importantes a serem considerados no projeto de equipamentos e componentes. Assim, por exemplo, algumas vezes aços ferríticos e martensíticos podem ter uso favorável comparado aos austeníticos devido possuírem menores coeficientes de expansão térmica e terem maior condutividade térmica. Menores coeficientes de expansão térmica implicam em maior estabilidade estrutural e maior condutividade térmica implica em redução no gradiente de temperatura dentro de um componente, dando níveis menores de tensões térmicas. A Tabela 2.10 mostra dados comparativos entre aços ferríticos, austeníticos, martensíticos e o ferro puro.

Tabela 2.10 Propriedades térmicas de alguns aços resistentes à fluência (YIN, 2008)

Steel		Tempera- ture $T$ (°C)	Thermal expansion coefficient $\alpha$ ( $10^{-6}$ K $^{-1}$ )	Thermal conductivity $k$ (Wm $^{-1}$ K $^{-1}$ )	Young's modulus $E$ (GPa)	Heat capacity $C$ (J kg $^{-1}$ K $^{-1}$ )	Electrical resistivity $\rho$ ( $10^{-6}$ Ωm) at 20°C	References
Iron	Fe	600	14.5	38.9	196	699	10.1	Brandes and Brook (1992)
	T22	600	14.6	33	167			Starr (2002)
	P91	600	12.6	30	168	770		Haarmann <i>et al.</i> (2002)
	P92	600	13.1	29.8	170	630	0.992	Richardot <i>et al.</i> (2000)
	E911	600	~12	~27	~180			Starr (2002)
	HCM12A	550	12	29.5	179	744		Yoo (2004)
	410	600	11.6	24.9			57	Sandmeyersteel (2007)
	9Cr-0.12C-1Mo	20	11.15	26		402	49.9	Brandes and Brook (1992)
Ferritic/ martensitic	304L	500	18.7	21.5	193	500	72	Matweb (2007)
	304	500	18.7	21.5	193	500	72	Matweb (2007)
	304H	500	19.8	21.4	200	500	72	Hightempmetals (2007)
	309	500	17.6	18.7	200	502	78	Hightempmetals (2007)
	310	500	17.1	18.7	200	502	78	Hightempmetals (2007)
	316	Various	17.5	19.5	193	500	74	Matweb (2007)
	A286	538	17.6	23.8	163	461		Hightempmetals (2007)
	321	500	18.5	21.4	193	500	72	Matweb (2007)
	347	500	18.4	21.4	193	500	72	Matweb (2007)
	Austenitic							

A diferença no coeficiente de expansão térmica (CET) entre diferentes aços resistentes à fluência é significativa. O CET de aços austeníticos é cerca de 50% maior comparado aos ferríticos e martensíticos. O CET geralmente cresce com o aumento da energia de ligação. A energia de ligação depende da natureza das interações dos átomos que formaram o sólido e também do comprimento de ligação. Quanto mais forte a interação e menor for o comprimento de ligação, maior é será a energia de ligação. No caso dos aços, a ligação

principal ocorre entre átomos de ferro e a natureza dessas ligações é a mesma para os aços austeníticos, ferríticos e martensíticos. Conseqüentemente a energia de ligação é determinada pelo comprimento de ligação. Como dito antes, a estrutura austenítica é mais compacta do que a CCC da ferrita/martensita e por isso tem maiores coeficientes de expansão.

Como é de se esperar, elementos de liga devem influenciar na energia de ligação dos átomos na estrutura do material. A figura 2.24 mostra a relação do coeficiente de expansão de alguns aços austeníticos com os elementos carbono, níquel e cromo.

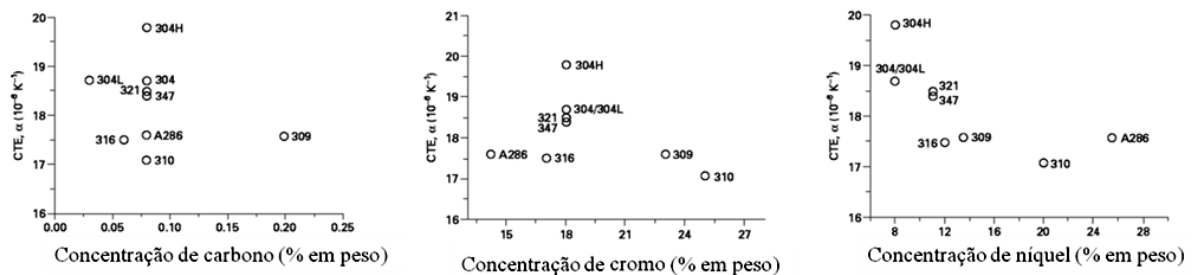


Figura 2.24 – Coeficiente de expansão térmica em função do teor de carbono, cromo e níquel de aços austeníticos resistentes a fluência (YIN, 2008)

Apesar do efeito da concentração de carbono e cromo não apresentar correspondência regular e coerente com o coeficiente de expansão térmica, o aumento da concentração de níquel mostra um claro decréscimo no coeficiente de expansão térmica. A Figura 2.24 mostra que o aço 304H é o que apresenta o maior coeficiente de expansão térmica. (YIN, 2008)

#### 2.6.4 Condutividade térmica

Uma maior condutividade térmica implica em menores gradientes térmicos e, por conseguinte, menores níveis de tensões térmicas. A taxa de transferência de calor depende do gradiente de temperatura e da condutividade do material. Condutividade térmica em materiais metálicos é a medida da efetividade da transferência de energia pelas colisões de elétrons móveis. Qualquer coisa que afete a mobilidade de elétrons afetará a condutividade do material

Aços ferríticos e martensíticos apresentam condutividade térmica 50% maior que os aços austeníticos. Como mencionado antes, aços austeníticos possuem estrutura mais densa do que os ferríticos/martensíticos, tendo assim um maior número de elétrons móveis comparado a esses últimos. Uma vez que a condutividade térmica em metais ocorre principalmente por ação de elétrons livres, era de se esperar que aços austeníticos tivessem

maiores condutividades. Contudo, devido à menor distância interatômica (isso é também uma medida de tamanho de átomo), a atração entre núcleo e elétron é mais forte e a mobilidade de elétrons móveis em aços austeníticos é muito menor comparado aos ferríticos/martensíticos. A Figura 2.25 mostra a relação da condutividade térmica de aços austeníticos conforme diferentes concentrações de carbono, cromo e níquel.

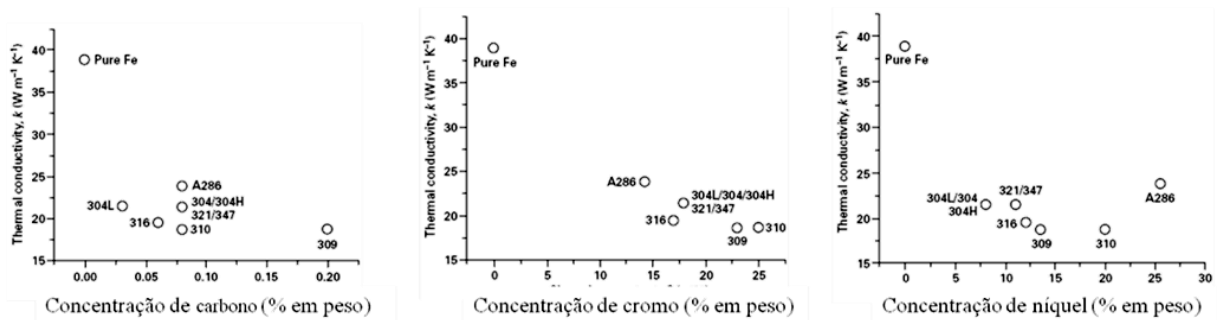


Figura 2.25 Condutividade térmica em função do teor de carbono, cromo e níquel em aços austeníticos resistentes a fluência (YIN, 2008)

### 2.6.5 Corrosão

A resistência à oxidação e descamação da camada de óxido depende do teor de cromo. A Tabela 2.11 mostra a temperatura aproximada máxima de serviço que vários aços inoxidáveis podem ser utilizados sem sofrer danos por oxidação, em meio contendo ar seco.

Tabela 2.11 Temperatura máxima de serviço em ar seco, baseado na resistência à descamação (DAVSON, 1992)

Grade	Intermitente (°C)	Contínuo (°C)
304	870	925
309	980	1095
310	1035	1150
316	870	925
321	870	925
410	815	705

O API STD 530 traz como temperatura máxima limite de projeto para o 304H, como sendo 815°C. A justificativa para este valor, segundo este padrão API, está no fato deste valor ser o limite superior para a confiabilidade de dados de resistência à ruptura (API STD 530, 2008).

Silva e Alvisi (1988) estudaram a carbonetação e oxidação do aço TP304 em contato com atmosfera gerada na queima do coque no regenerador. O componente sob análise foi a câmara plena do conjunto conversor de uma unidade de FCC. Neste conversor, câmara plena

capta os gases efluentes das reações de regeneração de catalisador, no regenerador, direcionando-os à caldeira de CO. Esse componente opera em meio oxidante a uma temperatura de 700°C. Análise de amostragens dos gases de combustão apresentou os seguintes valores médios (%V/V):

Tabela 2.12 Gases encontrados no produto de combustão do coque – conversor UOP modelo stacked (SILVA e ALVISI, 1988)

CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> O	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>
13,0	7,0	10,0	0,2	Bal.

A análise da interação de um meio que contenha os gases CO e CO<sub>2</sub>, com aços ligados Cr-Ni (Cr > que 12% em peso), a 700°C, evidencia que a carbonetação não é termodinamicamente provável se for considerada a presença contínua de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (óxido primário) no filme passivado. Nesse caso vale a desigualdade  $\Delta G(\text{Cr}_2\text{O}_3) < \Delta G(\text{Cr}_{23}\text{C}_6 - \text{Cr}_7\text{C}_3)$ , independente da relação pCO/pCO<sub>2</sub>, e desde que a pressão do oxigênio seja suficiente para manter a estabilidade do óxido (MORRIS, 1977 *apud* SILVA E ALVISI, 1988).

Uma vez que o transporte de carbono através da camada de óxido é muito lenta (WRIGHT, 1982 *apud* SILVA e ALVISI, 1988) foi pressuposto que o processo de carbonetação se inicia com a redução do Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e termina atingindo o limite de solubilidade do carbono na matriz (para limite de solubilidade de C no aço 304, conforme aumenta a temperatura, ver figura 3.25b), pela formação de carbonetos. A Figura 2.26 mostra a influencia do teor de cromo na carbonetação de aços ao cromo contendo 9% de níquel.

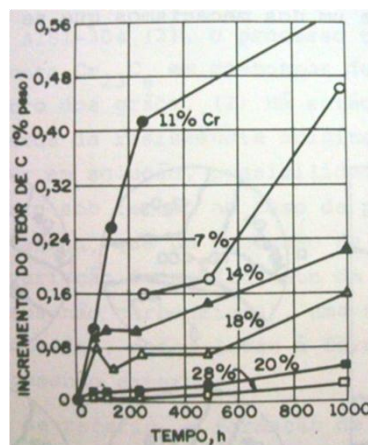


Figura 2.26 Efeito do teor de cromo sobre a carbonetação de aços ao cromo com 9% de níquel em atmosfera de CO<sub>2</sub> a 775°C (MORRIS, 1977 *apud* SILVA e ALVISI, 1988)

A figura 2.26 evidencia uma significativa susceptibilidade à carbonetação quando o Cr se apresenta na faixa de 11 a 18%, mesmo considerando a presença de meio fortemente

oxidante. Um mecanismo que justifique esse resultado foi proposto por Martin (1967). Tal mecanismo se baseia na existência de descontinuidades no óxido primário devido a presença de outros óxidos e espinélios, estes dão origem a interfaces que permitem a interligação meio-metal. Essa interligação viabiliza a reação  $M + CO_2 \rightarrow MO_x + CO$ . O desbalanceamento local (micro ambientes devido descontinuidades na camada de óxido) em favor do CO altera a relação original  $CO/CO_2$  possibilitando ter-se  $(pCO_2/PCO)_{ext} > (pCO_2/PCO)_{local}$ . Conseqüentemente, torna-se possível o desenvolvimento da reação  $2CO \rightarrow C + CO_2$ ; o meio torna-se novamente oxidante e o ciclo se repete.

Silva e Alvisi (1988) constataram que, atingido o limite de solubilidade do C na matriz, a 700°C, para o AISI 304, o processo tem continuidade com a precipitação de carboneto  $Cr_{23}C_6$  em contornos de grão, interfaces matriz-macla e, a seguir, dentro dos grãos. Concluíram assim que a carbonetação de ligas Fe-Cr-Ni pode ocorrer em meios oxidantes e, para esse caso, onde o tempo de operação nas condições descritas foi de 16 anos, houve pontos onde a carbonetação atingiu 9% da espessura do material com carbono médio de 0.4%. Esses pontos de maior carbonetação permitiam a estagnação de gases de combustão.

#### 2.6.6 Resistência a Fluência

As Figuras 2.27 e 2.28 mostram dados de ruptura por fluência para chapas de aço inoxidável 18Cr-8Ni, JIS SUS 304H. Esses dados estão disponíveis de forma mais completa na página eletrônica da *National Institute for Material Science* (NIMS), (<http://mits.nims.go.jp/>). A NIMS é uma instituição japonesa de pesquisa, especializada em materiais. O projeto da criação de um banco de dados sobre fluência da NIMS começou em 1966, com objetivo de adquirir dados de resistência à fluência de 100.000 horas. Esses dados eram necessários para o projeto de equipamentos que operam a temperatura elevada, e o que se queria era dados reais, de ensaios, e não dados obtidos por métodos de extrapolação (YAGI, 2007).

A base de dados sobre fluência da NIMS contém um completo conjunto de dados, com informações de ruptura por fluência, taxas mínimas de fluência e ruptura por fluência em curto tempo (ABE, 2008).

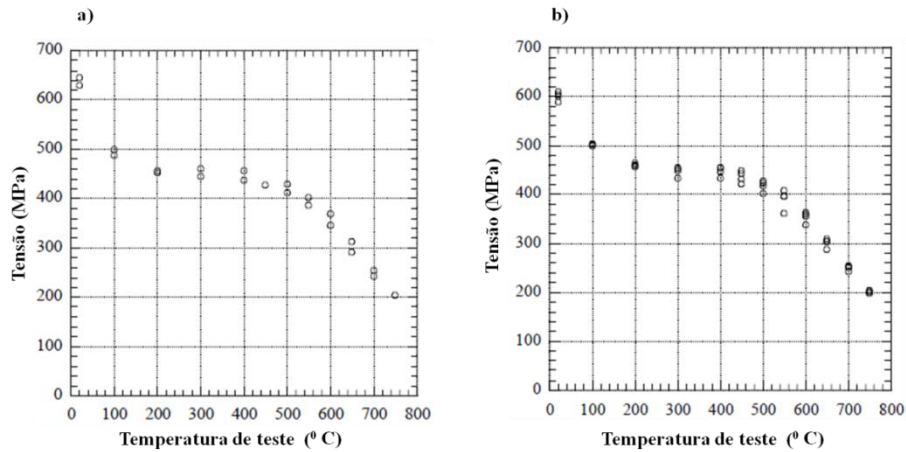


Figura 2.27 Resistência à tração em ensaio de Curta duração, para diferentes temperaturas. a) JIS SUS 304HP b) Junta soldada com 308 por arco submerso (YAGI, 2004).

Nota-se na figura 2.26 uma boa concordância na resistência à tração da junta soldada com a do metal base.

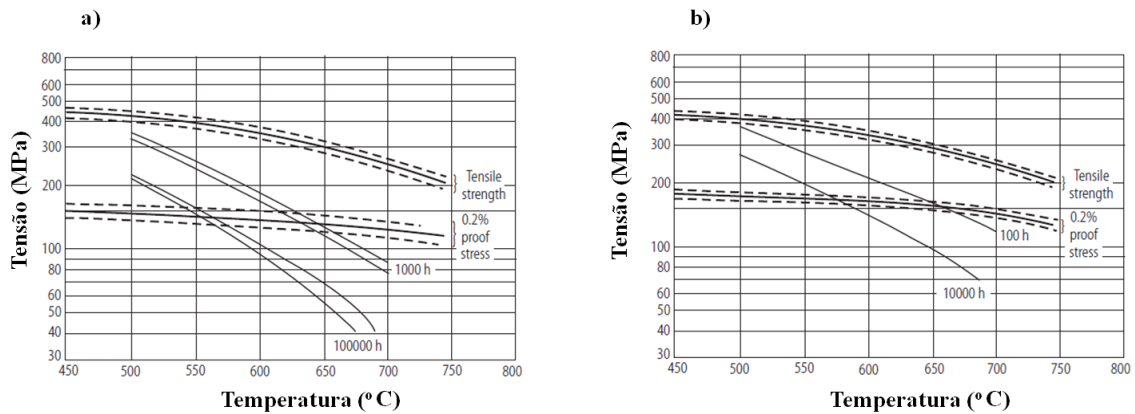


Figura 2.28 Resistência a ruptura por fluência estimada, em  $10^5$  h para a) JIS SUS 304HP b) Junta de JIS SUS 304HP soldada com 308 por arco submerso (YAGI, 2004)

Na Figura 2.28, as linhas pontilhadas representam 95% do intervalo de previsão. A figura mostra dados de duas amostras, cada linha representa uma amostra e seus dados correspondentes. A Figura 2.29 mostra a resistência à ruptura por fluência em,  $10^5$ h, para nove amostras de material 304.

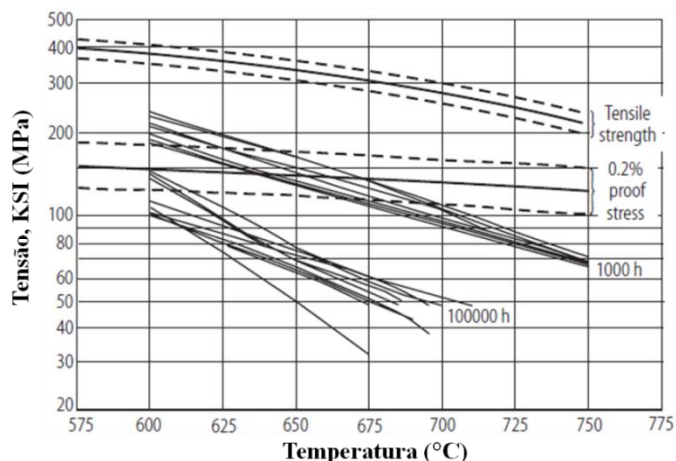


Figura 2.29 Resistência à ruptura estimada para nove amostras de aço 304.

A formação de vazios durante a fluência se mostrou mais significativa em ensaios a tensões baixas e longa duração. A figura 2.30 mostra a evolução da formação de vazios conforme é consumida a vida de corpos de prova ensaiados por fluência.

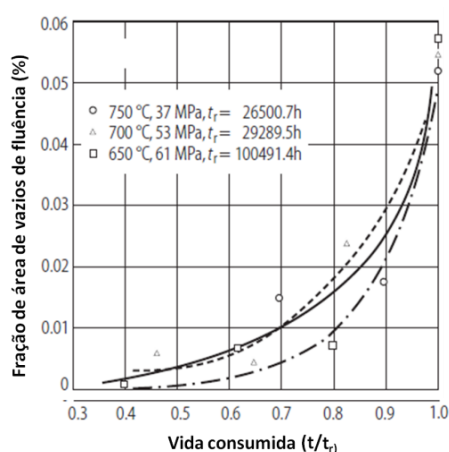


Figura 2.30 Fração de vazios por área (YAGI, 2004)

As frações de vazios de fluência foram medidas por microscopia eletrônica de varredura, pela NIMS em diferentes níveis de deformação. Os vazios crescem significativamente a partir de  $t/t_r = 0.9$ . Observou-se que esses vazios se formaram na interface fase sigma (nos contornos de grão)/matriz austenítica.

Radhakrishnan e Kamaraj (1987) estudaram o efeito da temperatura no crescimento de trincas no aço inoxidável TP 304. Os ensaios de fluência foram realizados a carga constante e as temperaturas de análise foram de 550, 600 e 650°C. As dimensões dos corpos de prova asseguraram a condição de tensão plana e os mesmos possuíam um entalhe. Foi observado que na temperatura de 550 e 600°C os vazios de fluência nuclearam apenas na frente da ponta

da trinca (entalhe) e a propagação da trinca manteve a geometria de forma mais ou menos constante, Figura 2.31 a e b.

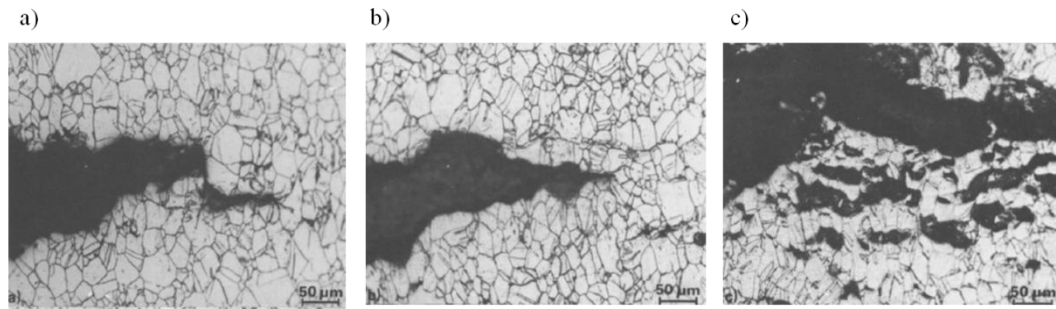


Figura 2.31 Crescimento de trinca por fluência. a) 550°C, b) 600°C e c) 650°C

Para a temperatura de 650°C a nucleação de cavidades ocorreu em ambos os lados da trinca, como mostra a figura 2.30c.

Oliveira (2006) realizou ensaio acelerado de fluência em tubos de material ASTM A312 TP 304H com 4.8mm de espessura. A partir dos ensaios realizados em tubos novos, (corpos de prova cilíndrico com região útil de 25mm de comprimento e 4mm de diâmetro) designados pelo autor de AM-01, obteve-se a tabela 2.13:

Tabela 2.13 Comparação entre tempo de ruptura real e calculado conforme parâmetro de Larson-Miller (OLIVEIRA, 2006)

Amostra de Origem	Identif. Corpo de Prova	Temperatura (°C)	Tensão (MPa)	Tempo de Ruptura (h)			% (Real/Médio)
				Real	Médio <sup>(1)</sup>	Mínimo <sup>(2)</sup>	
AM-01	CP-32	700	200	1,52	44,49	5,63	3%
AM-01	CP-31	800	87,6	7,28	74,80	11,49	10%
AM-01	CP-30	750	120	7,40	97,26	13,63	8%
AM-01	CP-34	700	150	13,20	214,30	27,14	6%
AM-01	CP-05X	800	76,6	14,12	145,45	22,35	10%
AM-01	CP-06	650	200	15,36	354,65	40,13	4%
AM-01	CP-29	750	100	21,16	250,91	35,17	8%
AM-01	CP-07	850	50	50,55	188,80	31,56	27%
AM-01	CP-33	750	76,6	172,67	1002,94	140,66	17%
AM-01	CP-35	700	100	225,19	1964,87	249,00	11%
AM-01	CP-37	800	50	359,08	1204,44	185,23	30%
AM-01	CP-08	650	150	364,95	1860,10	210,61	20%
AM-01	CP-05	800	40	1220,12	3639,45	559,93	34%
AM-01	CP-03	650	120	1332,78	6726,77	761,96	20%
AM-01	CP-04	675	100	1525,51	5964,63	715,80	26%
AM-01	CP-02	850	25	1853,97	5028,05	841,40	37%
AM-01	CP-01	700	76,6	2217,72	8433,33	1069,22	26%

<sup>(1)</sup> Calculado conforme Parâmetro de Larson-Miller.

<sup>(2)</sup> Calculado conforme Parâmetro de Larson-Miller.



A Tabela 2.13 mostra os parâmetros (tensão e temperatura) utilizados nos ensaios de fluência. O tempo de ruptura médio e mínimo foram calculados conforme orientações do API 579 de 2000. Os valores em vermelho indicam situações onde o tempo real de ruptura obtido é inferior ao tempo estimado pelo parâmetro de Larson-Miller (ou seja, o parâmetro superestima a vida remanescente do equipamento). Os valores de tempo de ruptura médio são sempre superiores ao tempo real, conforme indicado pela coluna %real/médio. Os valores em preto indicam situações onde o tempo de ruptura mínimo, calculado pelo parâmetro de Larson-Miller, são menores que o tempo de ruptura real. O autor considera que quando o tempo de ruptura mínimo calculado por Larson-Miller for menor do que o real, pode-se utilizar o parâmetro, assim, a Figura 2.32 foi gerada:

		Temperatura (°C)					
		650	675	700	750	800	850
Tensão (MPa)	25						37%
	40					34%	
	50					30%	27%
	76,6			26%	17%	10%	
	87,6					10%	
	100		26%	11%	8%		
	120	20%			8%		
	150	20%		6%			
200	4%		3%				

Região não recomendada para uso do Parâmetro de Larson-Miller.

Figura 2.32 Influência da temperatura e tensão no cálculo de tempo de ruptura conforme o parâmetro de Larson-Miller (OLIVEIRA, 2006)

Segundo Tabela 2.13 e Figura 2.32 o autor observa que quanto menor o valor da tensão e menor o valor da temperatura, mais o tempo de ruptura real se aproxima do tempo médio de ruptura calculado (OLIVEIRA, 2006).

### 2.6.7 Interação Fadiga/Fluência

Tada *et al* (1999) estudaram o crescimento de vazios de fluência e formação de trincas em aços inoxidáveis TP304, em condições de fadiga/fluência, a uma temperatura de 800°C. No início do teste de fadiga/fluência notaram o surgimento aleatório de cavidades esféricas nos contornos de grão. O número de cavidades cresce proporcionalmente ao número de ciclos de fadiga. As cavidades nos contornos de grão perpendiculares à direção da tensão crescem e mudam da forma esférica para achatada (como uma trinca). A formação da trinca ocorre pelo rápido crescimento e coalescimento de cavidades quando a redução de área do contorno de grão atinge 50%. A trinca é caracterizada pela completa quebra do contorno de grão.

### 2.6.8 Evolução da Microestrutura no aço 18Cr-8Ni

O aço 304 e 304H apresentam microestrutura bastante simples, apenas carbonetos do tipo  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  e fase sigma precipitam a temperaturas elevadas (TANAKA, 2001). O carboneto  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  possui estrutura CFC, sendo que o Fe, e o Ni podem substituir o Cr. Seu parâmetro de rede é três vezes o valor da austenita. Os locais mais favoráveis para a precipitação desses carbonetos são os contornos de grão, seguidos pelas maclas incoerentes, maclas coerentes e por fim discordâncias no interior dos grãos. O  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  é a primeira fase a se formar nos aços inoxidáveis quando envelhecidos (PADILHA, 2002).

Os carbonetos são os compostos formados durante o envelhecimento do material, ou seja, abaixo da temperatura de solubilização (980 a 1250°C). Eles geralmente precipitam em discordâncias e em falhas de empilhamento do interior dos grãos, tendo efeito significativo nas propriedades mecânicas do material (PADILHA e GUEDES, 1994 *apud* OLIVEIRA, 2006).

Seijas e Hau (2006) citam que conseguiram re-dissolver totalmente a fase sigma e outras partículas de segunda fase aquecendo o aço TP 304H de 1 a 4 horas (dependendo da espessura e quantidade de fase sigma formada) a uma temperatura de 1010 a 1066°C.

Rosenberg e Irish (1952) estudaram a solubilidade do carbono em aços contendo 18Cr-10Ni. Os autores constataram que esses aços com 0.007% de carbono, apresentaram solubilidade completa dos carbonetos a uma temperatura entre 704°C e 760°C. A uma temperatura de 1080°C esse aço dissolve 0.08% de carbono. Aços inoxidáveis 304 devem ser recozidos a uma temperatura na ordem de 1038°C para terem solubilização completa dos carbonetos. Através de Análise metalográfica, constataram que materiais trabalhados a frio formam carbonetos e fase sigma mais facilmente. A fase sigma é mais estável em aços de baixo carbono, particularmente na faixa de temperatura de 540°C a 705°C.

A precipitação de fase sigma em aços austeníticos ocorre na faixa de temperatura de 550 a 900°C e sua composição para esses aços é aproximadamente  $(\text{Fe}, \text{Ni})_3\text{Cr}_2$ . A precipitação de fase sigma possui uma cinética muito lenta, e sua formação pode durar centenas e até milhares de horas. A sua formação, geralmente, só ocorre após a precipitação de carbonetos e nitretos. A deformação a frio acelera o início de formação da fase sigma e a taxa de precipitação dessa fase é cerca de 100 vezes mais rápida a partir da ferrita do que a transformação a partir da austenita (PADILHA, 2002). A Figura 2.33a mostra os dados de precipitação de fases, obtidos pela NIMS, para o aço JIS SUS 304HTB. A figura 2.33b mostra os tamanhos dos carbeto  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  conforme varia temperatura e tempo.

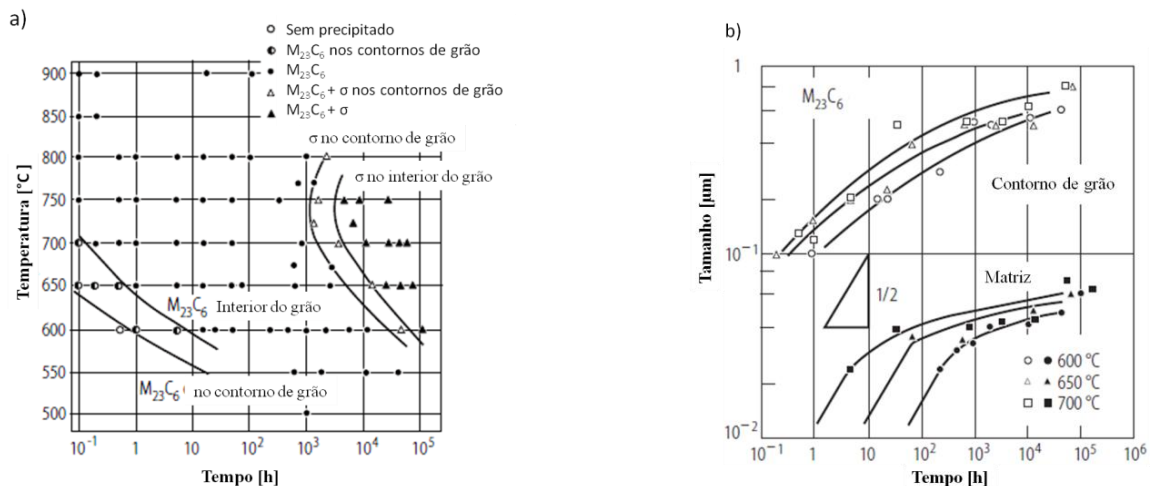


Figura 2.33 Precipitação de fases no JIS SUS304 HTB ensaiados por fluência. a) fases formadas b) tamanho dos precipitados M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> (YAGI, 2004)

Os dados da Figura 2.33 foram obtidos da análise metalográfica da região da rosca dos corpos de prova ensaiados pela NIMS, são pontos onde a tensão é nula (YAGI, 2007). Nota-se, que a fase sigma inicia-se primeiramente nos contornos de grão e com tempo de envelhecimento superior a 10<sup>3</sup> horas.

Seijas e Hau (2006) estudaram a fragilização por fase sigma de aços TP 304H em internos de regeneradores de FCCs. Realizaram ensaio Charpy com entalhe em V a temperatura ambiente e a temperatura elevada (760°C). Concluíram que mais importante do que a quantidade de fase sigma formada é a determinação do grau de fragilização atingido. A fragilização depende não apenas da quantidade de fase sigma, mas também da distribuição e tamanho de partículas formadas além da formação de outras fases. Para os autores a determinação do grau de fragilização é possível com ensaios de dobramento ou impacto; sendo que os ensaios de tração e dureza não fornecem indicação adequada da perda de ductilidade devido à fase sigma. O efeito mais evidente da fase sigma analisado no aço TP 304H é a perda de tenacidade e ductilidade a baixa temperatura, conseqüências deletérias desse comportamento podem aparecer durante o resfriamento da unidade, quando forças térmicas surgem, ou durante atividades de manutenção, como soldagem ou remoção de material refratário.

A Figura 2.34 apresenta o diagrama pseudo binário do aço 304 (74%Fe – 18%Cr – 8%Ni) e a solubilidade do carbono no mesmo aço (ASM Specialty Handbook, 1994).

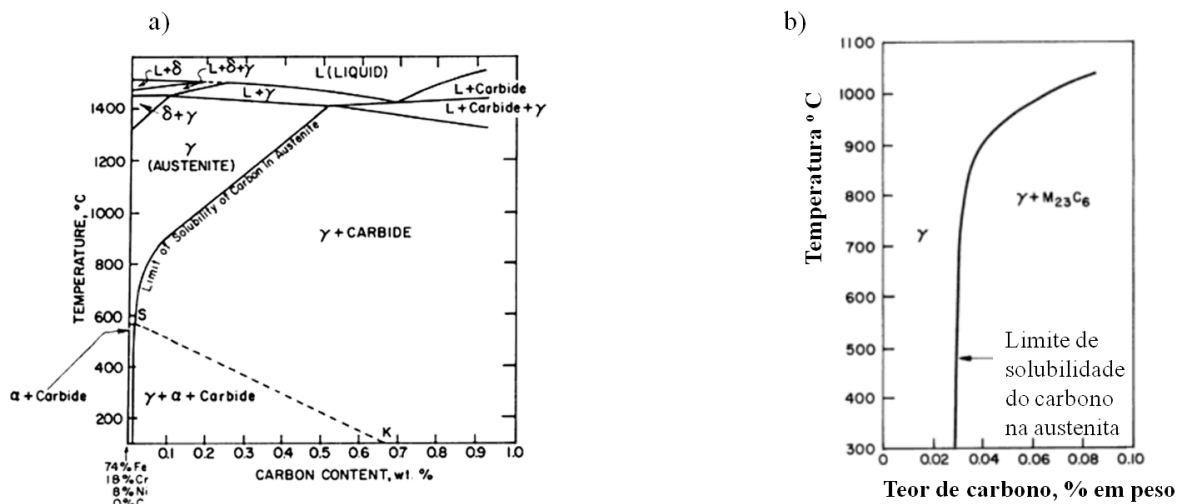


Figura 2.34 a) diagrama pseudo binário do aço 304, variando teor de carbono. b) solubilidade do carbono no aço 304 (ASM Specialty Handbook, 1994).

A figura 2.35 mostra a formação de fase sigma para o aço 304 e para a solda E308L.

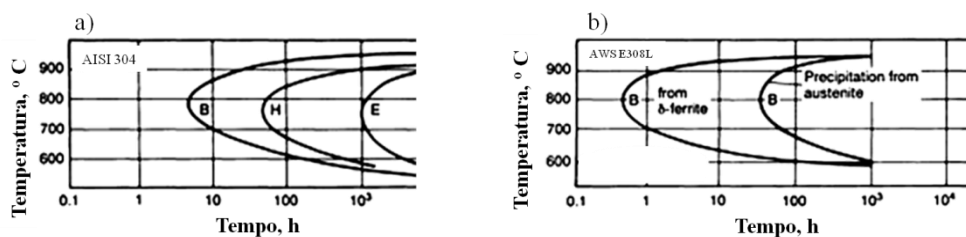


Figura 2.35 Diagrama de precipitação de fase sigma. a) aço TP 304, B indica o início da precipitação, H 50% e E o final da precipitação. b) Metal de solda austenítico de baixa ferrita delta (FN=8) E308L (ASM Specialty Handbook, 1994)

Na figura 2.34b, é mostrado o início de formação da fase sigma a partir da ferrita delta e a partir da austenita.

### 2.6.9 Solda

Para prevenir trinca a quente metais de adição para soldagem de aços inoxidáveis austeníticos geralmente contém uma pequena porcentagem de ferrita delta (geralmente entre 5 a 10%). A fase ferrítica em aços inoxidáveis austeníticos existe em quatro morfologias distintas: vermicular, laço (do inglês *lacy*), acicular e globular. Embora a ferrita em soldas de aços inoxidáveis austeníticos tenha efeito benéfico na prevenção da trinca a quente, quando exposta temperaturas elevadas a microestrutura duplex (austenita + ferrita delta), fragiliza de

forma extensiva, conduzindo à degradação da resistência mecânica da solda (David *et al*, 1996).

Um eletrodo bastante utilizado para a solda do aço inoxidável TP 304/304H é o E308/308H. A tabela abaixo mostra a composição típica de um eletrodo E308H.

Tabela 2.14 Composição química típica de um eletrodo TP E304H

%	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo
Mín.	0.04	0.5	-	18.0	9.0	-
Máx.	0.08	1.5	0.9	21.0	11.0	0.25

Este é um eletrodo rutílico de aço inoxidável austenítico.

David *et al* (1996) estudaram o envelhecimento do metal de solda TP308 na faixa de temperatura de 475°C a 850°C tempo até 10.000 horas. Para envelhecimento a temperaturas superiores a 500°C (550, 650, 750 e 850°C) e tempo de envelhecimento até 10.000 horas uma série de alterações na microestrutura da solda foi observada. Durante os primeiros estágios, na interface original austenita/ferrita, ocorre precipitação de carbonetos  $M_{23}C_6$ ; a ferrita, até certo ponto, se dissolve deixando a ferrita residual com um maior teor de cromo e reduzido teor de níquel. Em etapas posteriores do envelhecimento a ferrita se transforma em fase sigma. A transformação parcial de ferrita em sigma é raramente observada, geralmente o que se encontra são ilhas totalmente de sigma ou totalmente de ferrita. A uma temperatura de envelhecimento de 650°C foram encontradas ilhas de ferrita não transformadas, até mesmo para tempo de 10.000 horas. Essas ilhas eram ricas em cromo, com teor praticamente idêntico ao da fase sigma. Essa observação mostra que o aumento do teor de cromo na ferrita é uma condição necessária, mas não suficiente, para o surgimento da fase sigma. Outra observação é que, uma vez iniciada a nucleação da fase sigma, ela se procede de forma rápida; contudo, concluiu-se que a ferrita é instável, durante o envelhecimento a temperaturas superiores a 550°C, até 850°C, se transformando em fase sigma. Das alterações microestruturais observadas, a que é mais prejudicial para a resistência a fluência da solda TP 308 é a formação de redes de  $M_{23}C_6$ . Os ensaios realizados revelaram acentuado grau de formação de vazios na interface carboneto/austenita.

No caso do metal se solda em aços inoxidáveis austeníticos, é conhecido que tanta fase sigma quanto a quantidade original de ferrita delta (3 a 8%) ou mais, pode se formar dentro de um ano de operação (SEIJAS e HAU, 2006).

#### 2.6.10 Trincas de Reaquecimento e Relaxação

Cabrillat *et al.* (2001) relataram que trincas intergranulares devido ao reaquecimento. Essas trincas ocorrem com mais frequência na ZAC de aços austeníticos estabilizados, como o 321 e 347, porém foram detectadas também nos aços 304 que trabalham na faixa de temperatura de 520 – 550°C. Wortel (2007) cita que juntas soldadas de aços austeníticos raramente recebem tratamento térmico após a soldagem. Assim, o alto nível de tensões só pode ser aliviado através da deformação inelástica dependente do tempo. Esse fenômeno, caracterizado pelo decréscimo contínuo da taxa de deformação é chamado de relaxação e é de fato um mecanismo de fluência. Para o aço 304H Wortel relata que a faixa de temperatura a qual o material é mais suscetível é de 550-600°C e, de forma geral as trincas aparecem na ZAC ou regiões que sofreram deformação a frio. Trincas somente foram encontradas em regiões onde a dureza Vickers For maior que 200HV.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Análise das Condições Operacionais de Ciclones

Foram coletados dados de tempo e temperatura no regenerador da unidade de RFCC da Refinaria de Capuava (RECAP), através do sistema supervisorio, com o objetivo de determinar as condições de operação e ciclos térmicos sofridos pelos ciclones. Os dados coletados correspondem à primeira partida da unidade, em 12/1999, até 03/2009. A indicação da temperatura é feita por cabos termopares localizados em diversas alturas e posições radiais no vaso regenerador, conforme Figura 4.1. Os dados são transmitidos e armazenados pelo sistema supervisorio conforme ocorrem variações pré-determinadas na temperatura.

#### 3.2 Análise de Métodos para Determinar Tensões Admissíveis em Componentes Sujeitos à Fluência

Tanto a análise de vida remanescente como a determinação de tensões admissíveis em projetos de equipamentos sujeitos ao regime de fluência são determinados com base em dados que relacionam tempo, temperatura e tensão que causam ruptura ou determinado grau de deformação no material.

Neste trabalho foram analisadas duas metodologias para determinação de tensão admissível e vida remanescente em componentes sujeitos a fluência: a abordagem empregada pelo ASME III e a abordagem do API 579.

Foi determinada a tensão máxima suportada pelos ciclones, levando em consideração as condições de projeto descritas na Tabela 3.1, através do método de extrapolação de dados empregando a técnica de parâmetros tempo-temperatura, mais especificamente o parâmetro de Larson-Miller, LMP. Para o cálculo do parâmetro LMP foram utilizados os dados do API 579 (2000), descritos pela Tabela 2.8. Uma vez determinado o valor do LMP, pela Equação 2.16, ele alimenta a Equação 2.17, gerando assim o logaritmo do tempo para ruptura, em horas. Os dados da Tabela 2.8 são parâmetros gerados a partir do gráfico do API 530, Figura 2.18. Sendo assim são esperados resultados próximos quando comparado os dois métodos. Essa concordância é demonstrada no tópico resultados e discussões.

A abordagem do ASME Seção III, apêndice I-14 (2001), que faz uso da curva de ruptura por fluência, mostrada na Figura 2.19 foi analisada. A Figura 2.19 é utilizada na determinação da tensão admissível em projeto de ciclones de vaso regenerador. Neste caso

utiliza-se a tensão que, multiplicada pelo fator 1.25, proporcione uma fração de vida igual a 1, conforme equação 3.1, nas condições descritas pela Tabela 3.1.

Tabela 3.1 Condições admitidas em projeto de ciclones.

T <sub>1</sub>	760°C	100.000 horas
T <sub>2</sub>	843°C	10 h/ano (115.74 horas)
T <sub>3</sub>	982°C	1 h/ano (11.574 horas)

A tensão máxima é atingida quando a soma das frações de vida, determinada pela equação 3.1, for igual a 1.

$$\frac{100.000 h}{\text{horas na } T_1} + \frac{115.74 h}{\text{horas na } T_2} + \frac{11.57}{\text{horas na } T_3} = 1 \quad \text{Equação 3.1}$$

O ASME Seção III traz uma tabela com valores, para algumas temperaturas, de tensão mínima de ruptura para o aço 304H. Esses valores são correspondentes aos valores das curvas de ruptura por fluência, reproduzidas pela Figura 2.19. A tabela é reproduzida aqui como Tabela 3.2.

Tabela 3.2 Tensão mínima para ruptura por fluência para a temperatura e tempo indicado, para o aço 304 (ASME Seção III, 2001)

Temp., °F	1 hr	10 hr	30 hr	10 <sup>2</sup> hr	3 × 10 <sup>2</sup> hr	10 <sup>3</sup> hr	3 × 10 <sup>3</sup> hr	10 <sup>4</sup> hr	3 × 10 <sup>4</sup> hr	10 <sup>5</sup> hr	3 × 10 <sup>5</sup> hr
800	57	57	57	57	57	57	57	57	51	44.3	39
850	56.5	56.5	56.5	56.5	56.5	56.5	50.2	45.4	40	34.7	30.5
900	55.5	55.5	55.5	55.5	51.5	46.9	41.2	36.1	31.5	27.2	24
950	54.2	54.2	51	48.1	43	38.0	33.5	28.8	24.9	21.2	18.3
1,000	52.5	50	44.5	39.8	35	30.9	26.5	22.9	19.7	16.6	14.9
1,050	50	41.9	37	32.9	28.9	25.0	21.6	18.2	15.5	13.0	11.0
1,100	45	35.2	31	27.2	23.9	20.3	17.3	14.5	12.3	10.2	8.6
1,150	38	29.5	26	22.5	19.3	16.5	13.9	11.6	9.6	8.0	6.6
1,200	32	24.7	21.5	18.6	15.9	13.4	11.1	9.2	7.6	6.2	5.0
1,250	27	20.7	17.9	15.4	13	10.8	8.9	7.3	6.0	4.9	4.0
1,300	23	17.4	15	12.7	10.5	8.8	7.2	5.8	4.8	3.8	3.1
1,350	19.5	14.6	12.6	10.6	8.8	7.2	5.8	4.6	3.8	3.0	2.4
1,400	16.5	12.1	10.3	8.8	7.2	5.8	4.7	3.7	3.0	2.3	1.9
1,450	14.0	10.2	8.8	7.3	5.8	4.6	3.8	2.9	2.3	1.8	1.4
1,500	12.0	8.6	7.2	6.0	4.9	3.8	3.0	2.4	1.8	1.4	1.1



Os dados da Tabela 3.2 foram utilizados na confecção de gráfico comparativo entre os dados por ela indicados e  $LMP_m$ .

O parâmetro de Larson-Miller utilizado em projetos leva em consideração dados experimentais de tensão mínima para ruptura e de tensão média para ruptura (indicações 8 e 9 na Figura 2.18). O código ASME adota como tensão admissível o menor valor entre 80% da tensão determinada pelo parâmetro de Larson-Miller de tensão mínima ( $LMP_m$ ) e 67% da tensão determinada pelo parâmetro de Larson-Miller de tensão média ( $LMP_a$ ).

Ambas as análises foram comparadas com dados experimentais para o aço 304H disponibilizados pela NIMS <https://tsuge.nims.go.jp/MSDS/en/sheet/Creep.html#4> (07/2009).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Análise de Condições Operacionais - Ciclones do RFCC RECAP

A Figura 4.1 ilustra a posição e tempo em que a temperatura ficou acima de 760°C, durante o período de 12/1999 a 03/2009. As letras de A a F indicam os pares de ciclones, sendo os ciclones externos (em azul na figura 4.1a) os de primeiro estágio, os internos são os ciclones de segundo estágio.

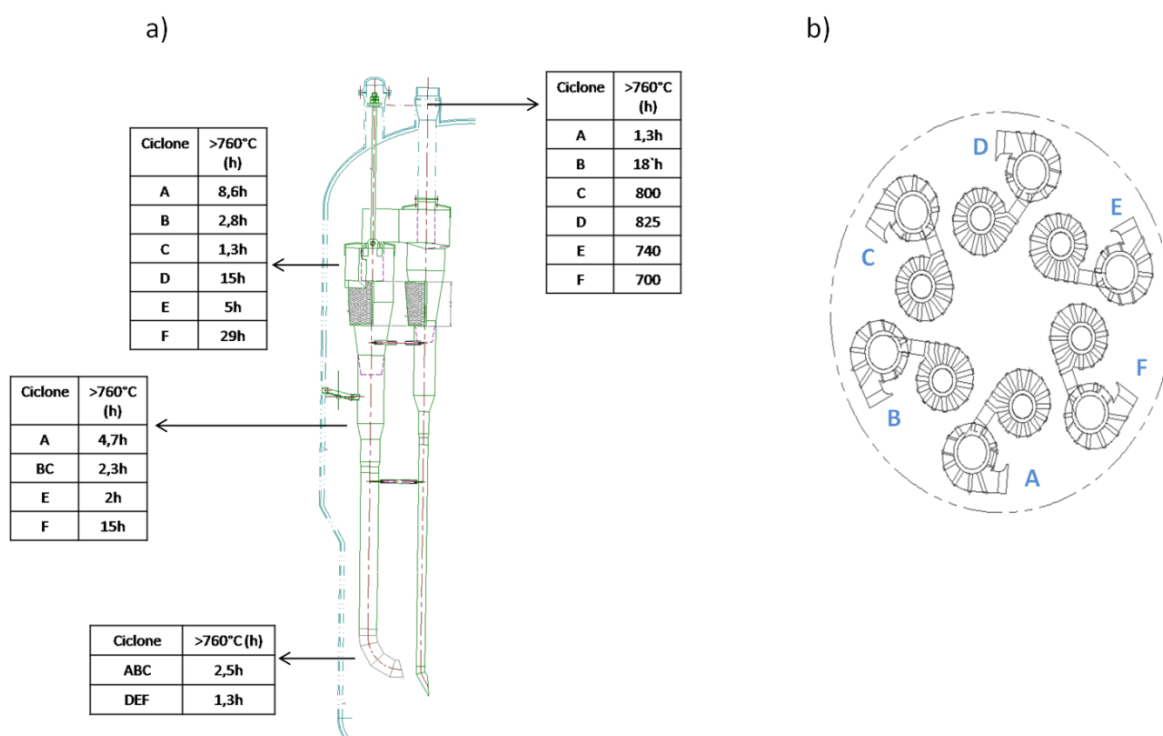


Figura 4.1 Posição e tempo, em horas, em que a temperatura ficou acima de 760°C. Letras A a F correspondem aos pares de ciclones, como indicado em b).

A posição indicada pela seta no topo do vaso regenerador corresponde à saída de gases do segundo estágio dos ciclones. Nota-se um aumento e diferenciação da temperatura partindo do fundo do regenerador para o topo do mesmo. O disparo de temperatura, devido à queima atrasada, ocorre dentro dos ciclones C, D, E e F, uma vez que a temperatura na saída do segundo estágio desses ciclones correspondem aos valores mais elevados. Não houve pontos onde a temperatura ficou acima de 982°C. Para as temperaturas acima de 760°C, notou-se que quanto mais próximo de 760°C, maiores os tempos somados na temperatura em questão. A

saída de gases do segundo estágio dos ciclones C e F foram as únicas regiões que atingiram temperaturas acima de 843°C. A tabela 4.3 apresenta um perfil mais detalhado da soma de tempo nas temperaturas indicadas para os ciclones C a F.

Tabela 4.3 Soma de tempo acima da temperatura indicada na saída de gases dos ciclones C a F. Período 12/1999 a 03/2009.

CICLONE	>800°C (h)	>843°C (h)	> 982°C (h)
C	45,12	8,8	0
D	10,9	0	0
E	2,74	0	0
F	14,8	2,4	0

Considerando um ciclo térmico como períodos onde a temperatura atingiu ou ficou abaixo de 500°C e retornou para a temperatura de operação, observou-se que o regenerador sofreu 38 ciclos, desde 12/99 a 03/2009. O valor de 500°C foi escolhido devido a literatura indicar que trincas de reaquecimento na ZTA da solda é crítica na faixa de 550°C a 600°C. A Figura 4.2 ilustra a variação térmica indicada no fundo do regenerador em um período de 436 dias (01/01/2008 a 12/03/2009).

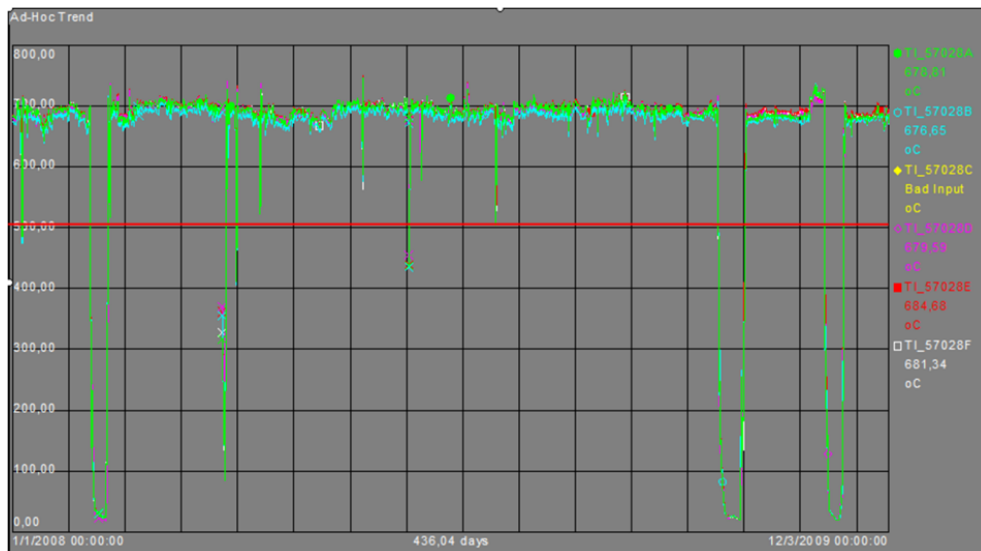


Figura 4.2 Variação da temperatura no fundo do regenerador em um período de 436 dias

A linha horizontal vermelha indica a temperatura de 500°C. Nesse caso foram contados 7 ciclos. Cada cor representa um indicador de temperatura (TI) diferente, localizado em uma mesma altura do regenerador, porém em posições radiais diferentes (A a F). Esse perfil de temperatura homogênea na seção do fundo se manteve durante o período de análise

A Figura 4.3 ilustra a variação de temperatura para o mesmo período da Figura 4.2, porém com medidas retiradas na saída dos gases do segundo estágio de ciclones.

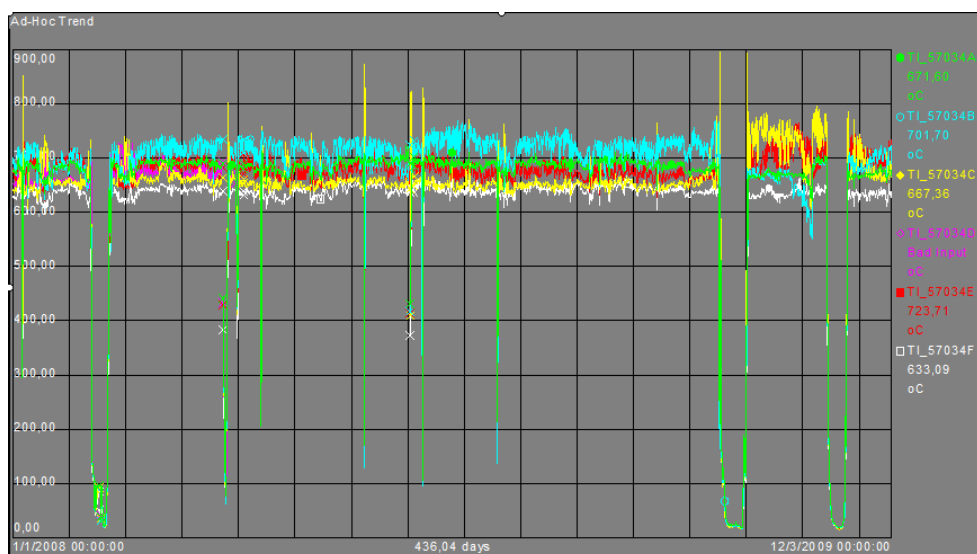


Figura 4.3 Variação da temperatura na saída de gases do segundo estágio dos ciclones. Ciclones A a F.

A temperatura indicada nos ciclones C (amarelo) E (vermelho) e F (branco) são mais baixas que as indicadas nos ciclones A (verde) e B (azul). Isso, a princípio, não está de acordo com a soma de tempos a temperaturas superiores a  $760^{\circ}\text{C}$  indicado na Figura 4.1 e Tabela 4.3. Notou-se que durante o período de análise houve mudanças no perfil da queima atrasada. Da partida da unidade, em 12/1999 até aproximadamente 06/2005 (quando houve uma parada do equipamento), as temperaturas mais altas predominavam nos ciclones D e F, seguidos por E e C (conforme mostra Figura 4.4). Após 2005, as temperaturas mais altas passaram a ocorrer nos ciclones A e B (como ilustra mostra a Figura 4.3). Apesar de ocorrer mudanças no ponto da queima atrasada, as alterações ocorrem após a parada do equipamento. Os últimos meses indicados na Figura 4.3 mostram uma mudança no comportamento térmico após uma parada do equipamento, com aumento de temperatura nos ciclones C e E e redução nos ciclones A e B. Como no regime normal de operação as temperaturas não variam muito com o tempo, a queima atrasada pode ser caracterizado como localizada e fixa, caracterizando um problema ou com a distribuição de catalisador ou com a distribuição de ar. Esse problema é mais característico quando a distribuição de catalisador é feita pela lateral do regenerador, situação que ocorre no equipamento em estudo.

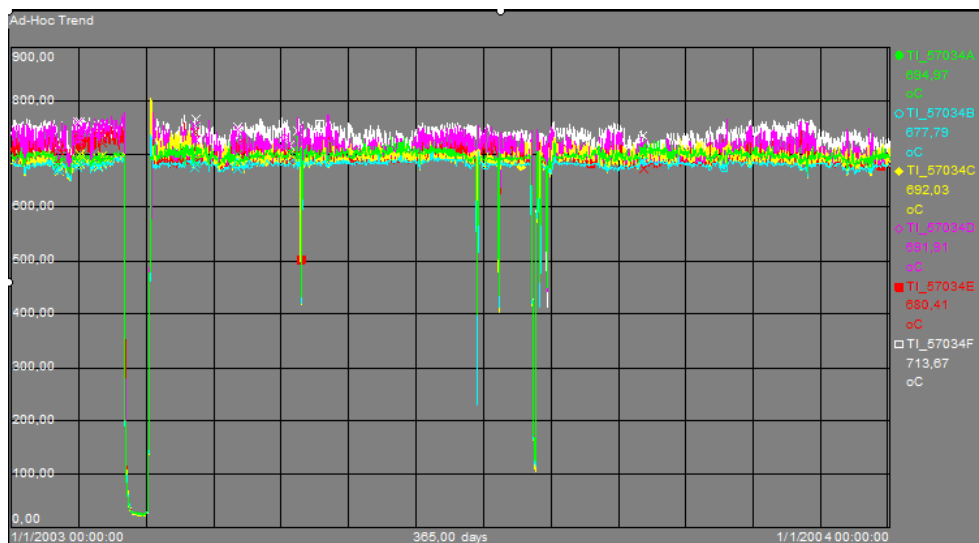


Figura 4.4 Perfil característico até 01/2005

Os ciclos térmicos são constatações relevantes na evolução de tensões nos ciclones. O caso é especialmente importante para o aço 304 e fica evidente quando analisadas as Figuras 2.20, 2.21 e 2.22, pois trata-se de um material com baixa resistência à formação de trincas por fadiga térmica, alto coeficiente de expansão térmica e baixa condutividade térmica. A baixa condutividade térmica é mais crítica para regeneradores que possuem queima atrasada do tipo localizada e móvel, uma vez que regiões com aumento de temperatura que se deslocam são críticas para materiais menos condutores de temperatura.

#### 4.2 Análise do Parâmetro de Larson-Miller Utilizado para as Condições de Projeto de Ciclones de Regeneradores Baseado no API 579 (2000)

Como visto, os internos do vaso regenerador (conseqüentemente os ciclones) são projetados para resistir à fluência em três condições de temperatura: 760°C durante 100.000 horas; 843°C durante 115,74 horas e 982°C durante 11,574 horas, conforme tabela 3.1.

Essas temperaturas são cumulativas, assim como os danos por fluência; ou seja, durante as 100.000 horas de vida de projeto, operando a 760°C, o equipamento pode operar por 115,74 horas a 843°C e por 11,57 horas a 982°C.

As tabelas a seguir apresentam dados obtidos através do parâmetro de Larson-Miller para as condições de projeto dos ciclones. O método da fórmula é referente à metodologia do API 579 (2000), que faz uso das fórmulas 2.16 e 2.17 e tabela 2.7.

Tabela 4.3 Dados obtidos através do parâmetro de Larson-Miller para resistência mínima à ruptura utilizando API 579 (2000)

API 579 MÉTODO DA FÓRMULA						
LMP <sub>m</sub>						
TEMPERATURA (°C)	TENSÃO (MPa)	TEMPO PARA RUPTURA (h)	VIDA CONSUMIDA	80% TENSÃO	TEMPO 80% (h)	VIDA CONSUMIDA
760	18,4	146.974	0,68	14,7	463.935	0,22
843		4.594	0,025		13.313	0,01
982		40	0,29		102	0,11
			1			0,34

A tensão de 18.44 MPa corresponde à tensão que causa ruptura quando o equipamento opera na seguinte condição: 100.000 horas a 760°C (o que corresponde à fração de vida de 68%); 115, 74 horas a 843°C (correspondente a 2,5% da fração de vida); 11,57 horas por 982°C (29,2% da fração de vida). Valor este determinado pela tensão mínima de ruptura, segundo LMP<sub>m</sub>. O valor 14.75 MPa corresponde a 80% da tensão de ruptura determinada pelo LMP<sub>m</sub> e também é a tensão admissível para componentes que operam no regime de fluência, segundo o ASME seção 2. A tabela 4.4 mostra os dados obtidos através do parâmetro de Larson-Miller para tensões de ruptura médias.

Tabela 4.4 Dados obtidos através do parâmetro de Larson-Miller para resistência média à ruptura utilizando API 579

API 579 MÉTODO DA FÓRMULA						
LMP <sub>a</sub>						
TEMPERATURA (°C)	TENSÃO (MPa)	TEMPO PARA RUPTURA (h)	VIDA CONSUMIDA	67% TENSÃO	TEMPO 67% (h)	VIDA CONSUMIDA
760	26,9	146.622	0,68	18	1.152.835	0,087
843		4.584	0,025		30.902	0,004
982		39,5	0,29		216	0,054
		TOTAL	1		TOTAL	0,15

Conforme descrito na revisão da literatura, segundo Abe (2008) a tensão admissível no regime de fluência, pelo critério do ASME Seção 2 (2004), para o aço 304H, é determinada por dados de ruptura e não deformação. Assim, utilizando o critério do código citado, adota-se como tensão admissível o menor valor entre 80% da tensão obtida por LMP<sub>a</sub> ou 67% da tensão obtida por LMP<sub>m</sub>. As tabelas 4.3 e 4.4 indicam que 80% da tensão mínima que causa ruptura em 10<sup>5</sup> horas é menor do que 67% da tensão média que causa ruptura em 10<sup>5</sup> horas. Nota-se que para a tensão determinada, os valores de tempo de ruptura para LMP<sub>m</sub> e LMP<sub>a</sub> são próximos. Quando se aplica a condição do código ASME, os tempos de ruptura para 67% da tensão determinada por LMP<sub>a</sub> são muito maiores que os tempos determinados por 80% da tensão obtida por LMP<sub>m</sub>.

As tabelas 4.5 e 4.6 trazem os tempos determinados a partir do método gráfico do API STD 530.

Tabela 4.5 Dados obtidos através do parâmetro de Larson-Miller para resistência mínima à ruptura utilizando API STD 530

API 530 STD MÉTODO GRÁFICO						
LMP <sub>m</sub>						
TEMPERATURA (°C)	TENSÃO (MPa)	TEMPO PARA RUPTURA (h)	VIDA CONSUMIDA	80% TENSÃO	TEMPO 80% (h)	VIDA CONSUMIDA
760	18,3	146.399	0,68	14,6	508.955	0,2
843		4.632	0,025		14.678	0,008
982		39,7	0,29		111	0,11
		TOTAL	1		TOTAL	0,31

Tabela 4.6 Dados obtidos através do parâmetro de Larson-Miller para resistência média à ruptura utilizando API STD 530

API 530 STD MÉTODO GRÁFICO						
LMP <sub>a</sub>						
TEMPERATURA (°C)	TENSÃO (MPa)	TEMPO PARA RUPTURA (h)	VIDA CONSUMIDA	67% TENSÃO	TEMPO 67% (h)	VIDA CONSUMIDA
760	27	146.399	0,68	18,1	1.135.479	0,09
843		4.632	0,025		30.849	0,004
982		39,7	0,29		214	0,15
		TOTAL	1		TOTAL	0,24

Como os parâmetros da tabela 2.8, utilizado pelo API 579 (2000) foram obtidos com base nos gráficos do API 530, é esperada a obtenção de valores próximos.

Na avaliação da vida remanescente de um componente sujeito à fluência o API 579 exige uma informação de vida à fluência desse componente. Existem duas formas de entrar com esse dado e uma delas é através de dados de ruptura por fluência, com uso do parâmetro de Larson-Miller. Apesar da avaliação de vida remanescente ser utilizada em caso de operação fora dos limites de projeto ou em caso do componente atingir o final de sua vida em projeto, é importante analisar o comportamento e confiabilidade dos parâmetros utilizados na determinação de vida remanescente.

#### 4.2.1 Comparação dos Dados Obtidos pelo LMP<sub>m</sub>, utilizando a metodologia do API 579 (2000) com Dados Reais para o Aço 304H

Os dados experimentais aqui comparados foram obtidos na NIMS e estão disponíveis no link: <https://tsuge.nims.go.jp/MSDS/en/sheet/Creep.html#4> (07/2009).

A Figura 4.5 ilustra a comparação entre dados experimentais, de tempo para ruptura por fluência, de dois lotes de amostras (amostras A e B), com os dados obtidos através do LMP<sub>m</sub>. O ponto amarelo corresponde à 80% da tensão que causa ruptura em 100.000 horas, na temperatura indicada, pelo cálculo determinado por LMP<sub>m</sub>. Os tempos de ruptura

determinados por  $LMP_m$  foram calculados para os mesmo dados de tensão informados nos ensaios experimentais.

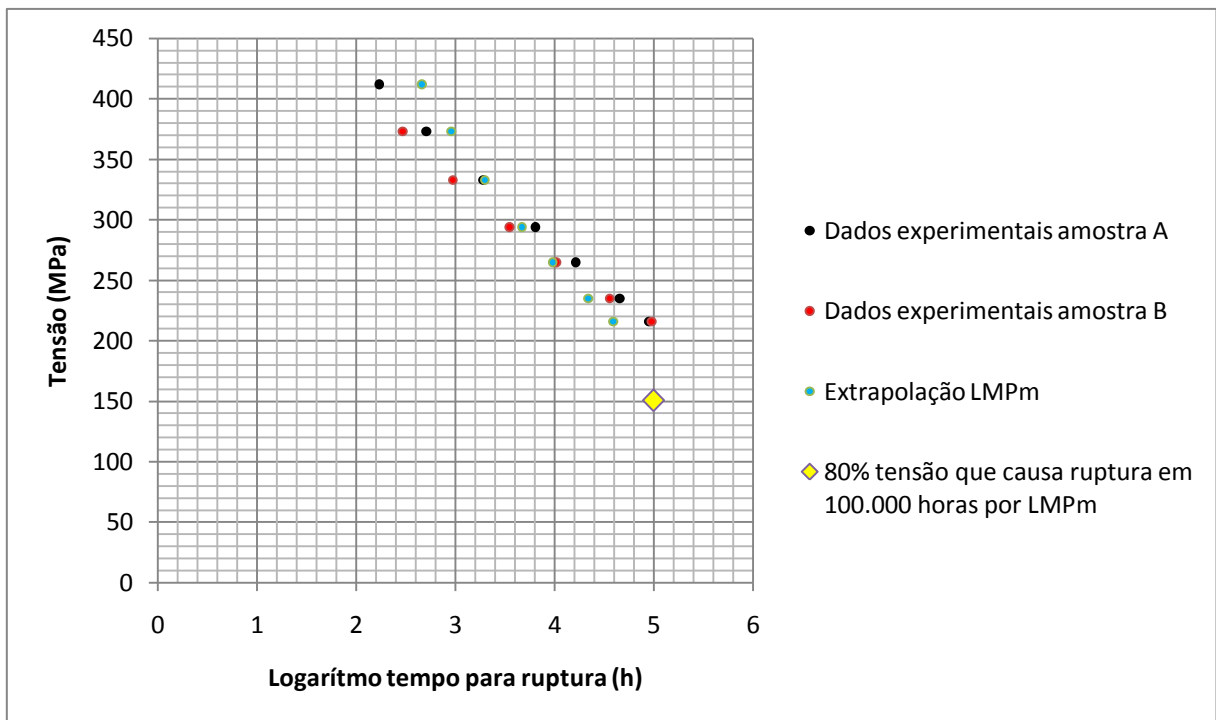


Figura 4.5 Dados obtidos a uma temperatura de 500°C

A 500°C, para ensaios de curto tempo, o  $LMP_m$  superestima o tempo para ruptura. Os valores se aproximam do real e em aproximadamente 10.000 horas já estima tempo de ruptura inferior ao real. Analisando esses dados, 80% da tensão que causa ruptura em 100.000 horas é um valor aceitável e possui boa margem de segurança.

As figuras 4.6, 4.7, 4.8 e 4.9 ilustram a mesma comparação, porém para valores diferentes de temperatura e tensão.



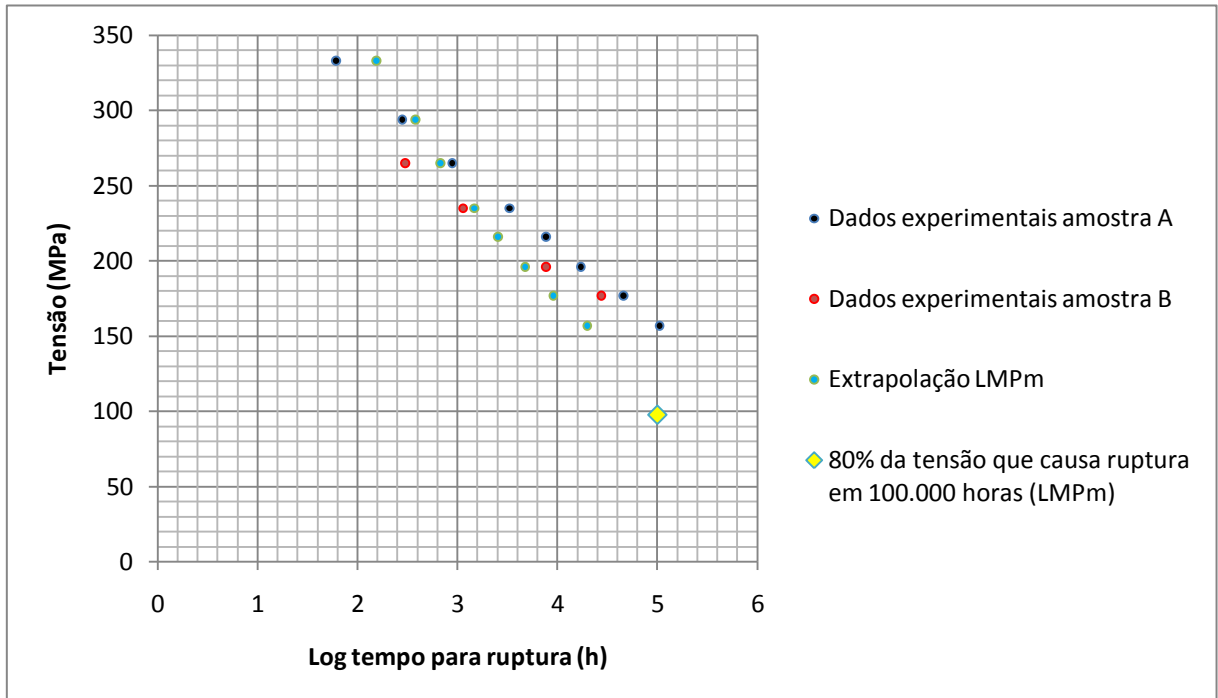


Figura 4.6 Temperatura de 550°C

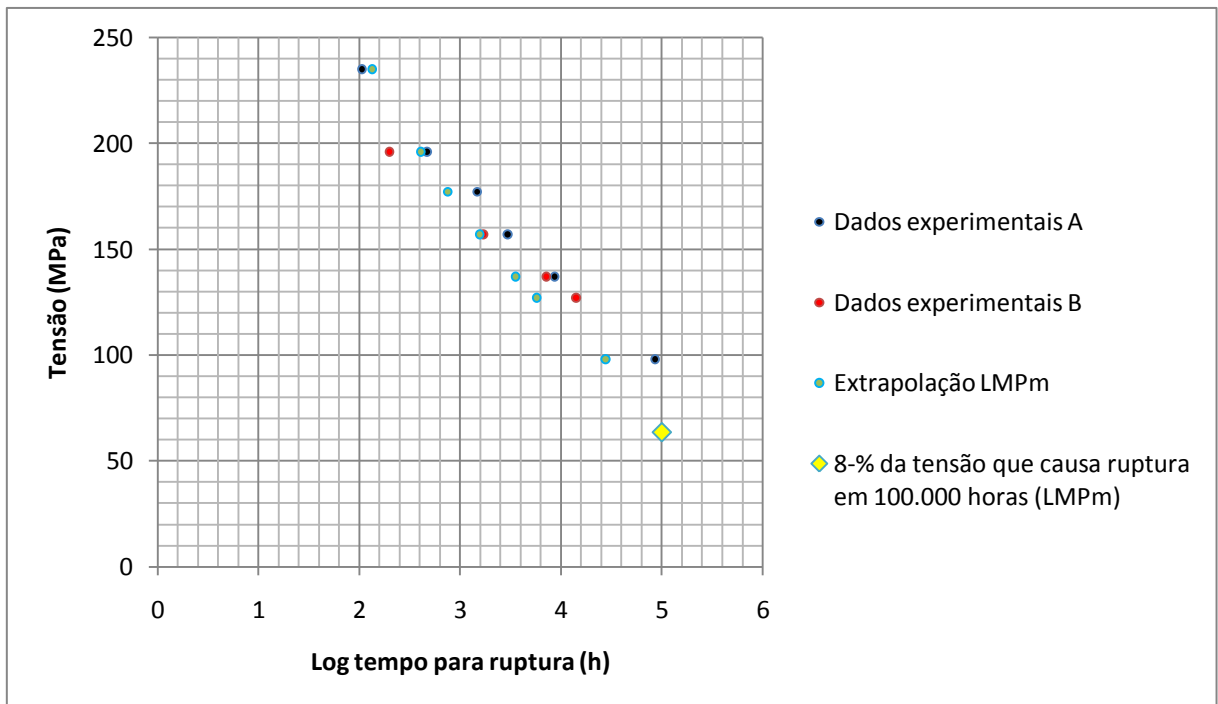


Figura 4.7 Temperatura de 600°C

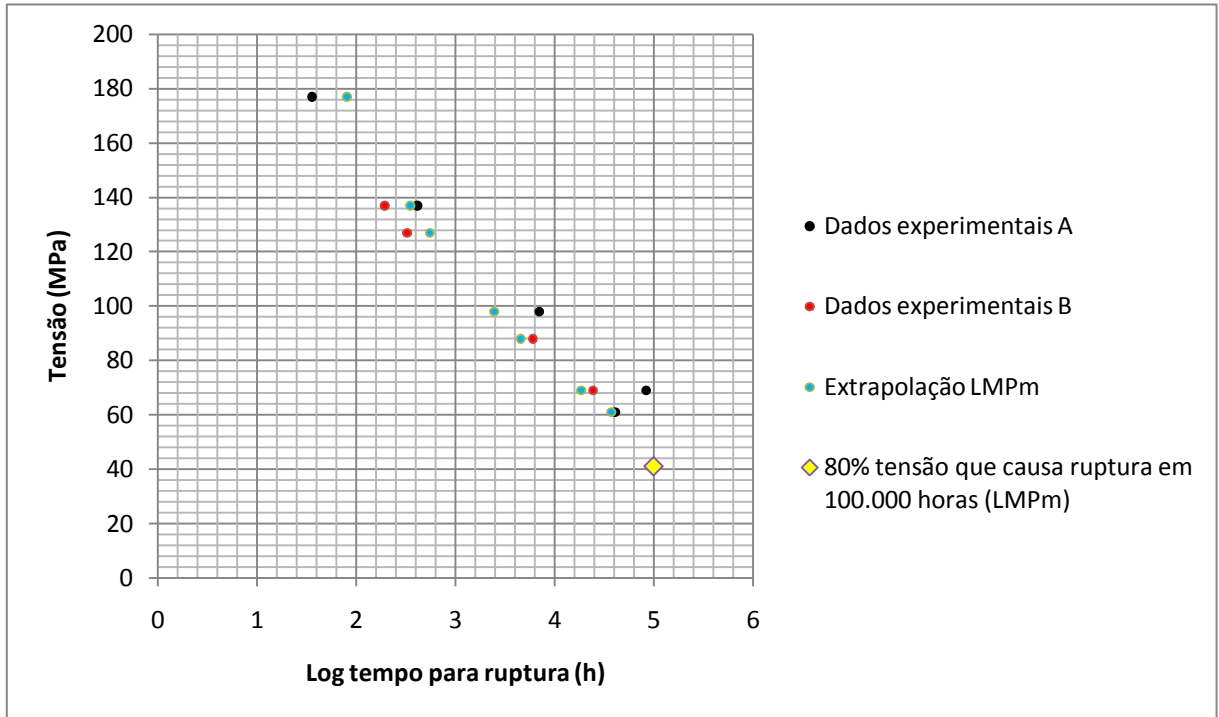


Figura 4.8 Temperatura de 650°C

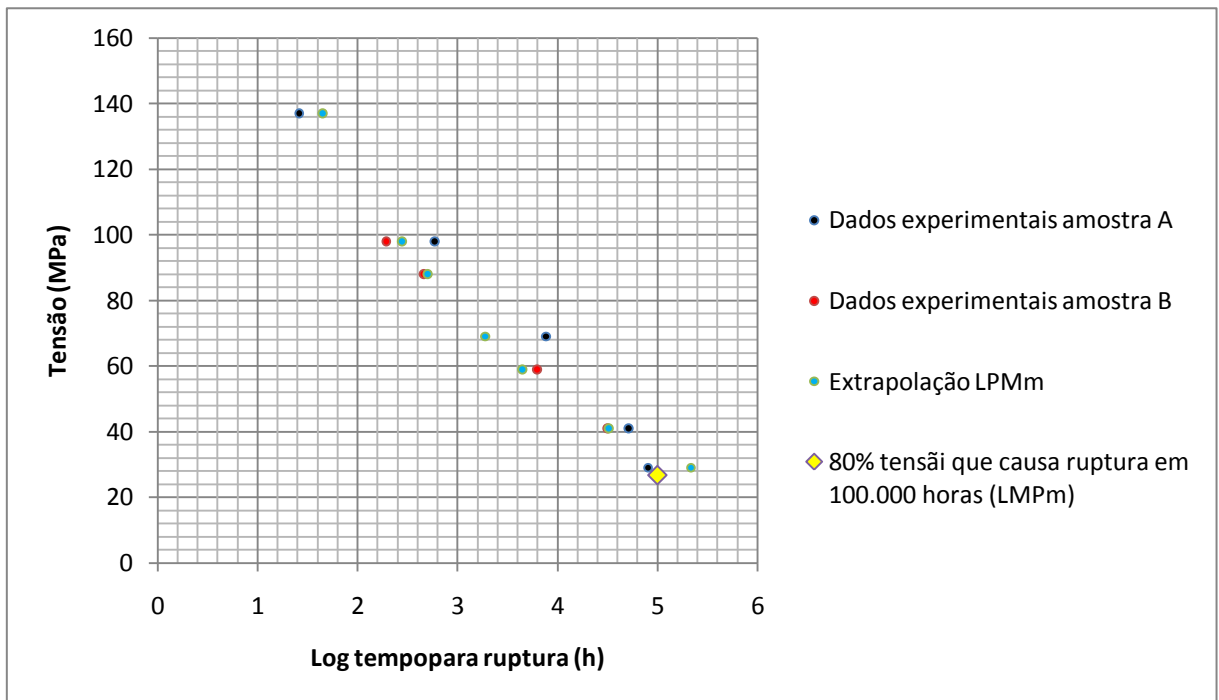


Figura 4.9 Temperatura de 700°C

Os dados experimentais obtidos para as amostras A e B apresentam uma diferença de tempo de ruptura considerável. Como apresentado na Figura 2.28, ensaios de fluência para o aço 304 mostram uma grande dispersão de dados. Para 700°C e analisando esses dados, 80% da tensão que causa ruptura em 100.000 horas é um valor que tende a superestimar o tempo

de ruptura. O cálculo do tempo de ruptura por  $LMP_m$ , próximo de 28MPa, superestima o tempo de ruptura.

Um comportamento interessante é apresentado na figura 4.10.

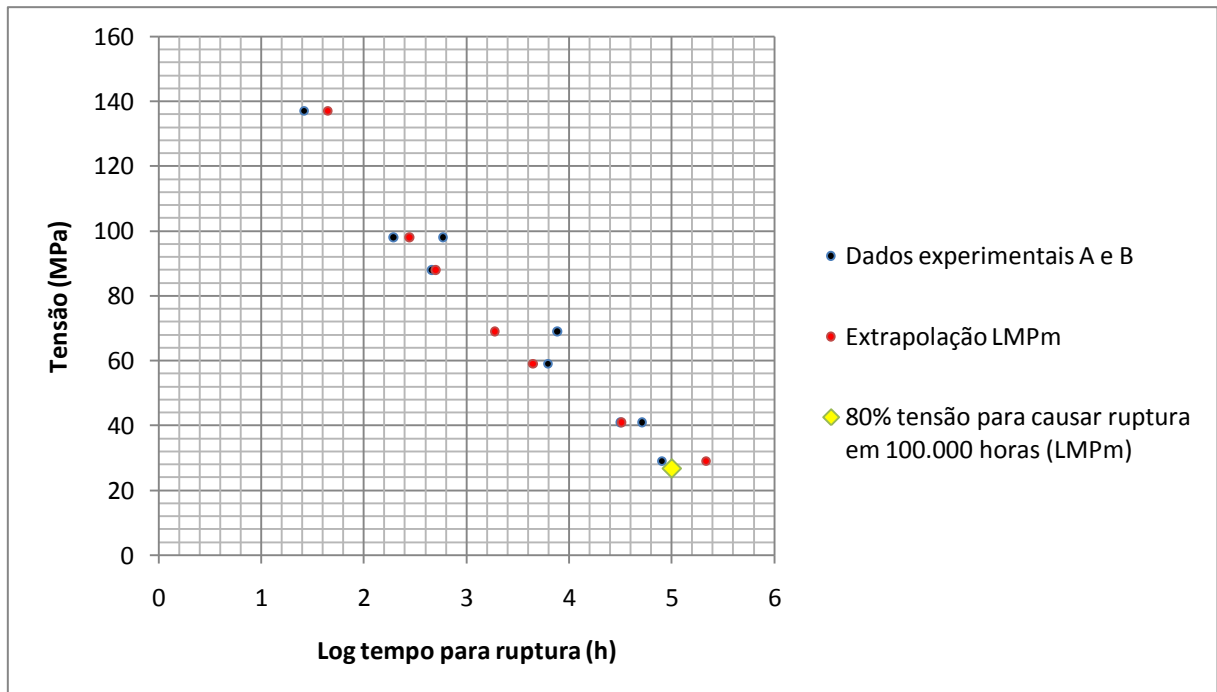


Figura 4.10 Ajuste de curva para dados experimentais obtidos a 700°C comparado aos dados obtidos pelo  $LMP_m$ .

Para tempo maior que 100.000 horas, há uma tendência de queda mais acentuada para o tempo de ruptura experimental, enquanto que a extrapolação por  $LMP_m$  (apresentada em vermelho na Figura 4.10) tende a gerar valores superestimados. Esse dado é ilustrado na figura 4.11, onde dados experimentais, obtidos pela NIMS, apresentam uma curva de ajuste indicando a tendência de queda acentuada no tempo de ruptura.

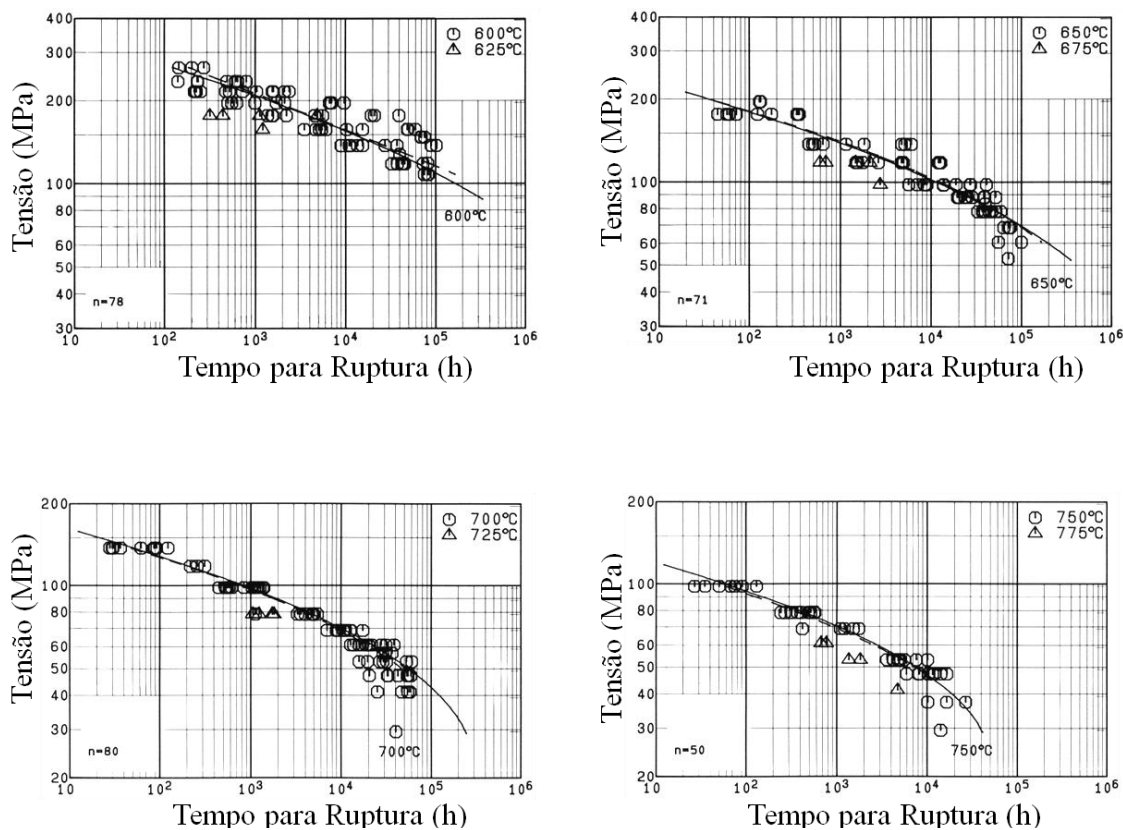


Figura 4.11 Comportamento real do tempo de ruptura conforme varia a temperatura e tensão.

A partir de 650°C há um desvio da linearidade, com tendência para queda acentuada do tempo de ruptura. Alguns estudos obtidos na revisão da literatura podem somar valores no entendimento da queda abrupta da resistência à ruptura observada na Figura 4.11. Radhakrishnan e Kamaraj (1987) estudaram o efeito da temperatura no crescimento de trincas no aço 304. Conforme mostrado na Figura 2.31, entre 600 e 650°C ocorre uma mudança considerável na nucleação de vazios. A figura 4.11 mostra que entre 600 e 650°C é onde ocorre a queda abrupta da resistência à fluência para tempo de ensaio longo. A partir da figura 2.16, que prevê a ruptura por formação de trincas na interface matriz austenítica/fase sigma em ensaios de longa duração, e analisando a figura 2.33, que mostra a cinética de formação de precipitados no aço 304, parece que existe uma correspondência entre a queda abrupta de resistência à ruptura com a formação de fase sigma.

A Figura 4.12 mostra o comportamento do  $LMP_m$  para várias temperaturas e tensões.

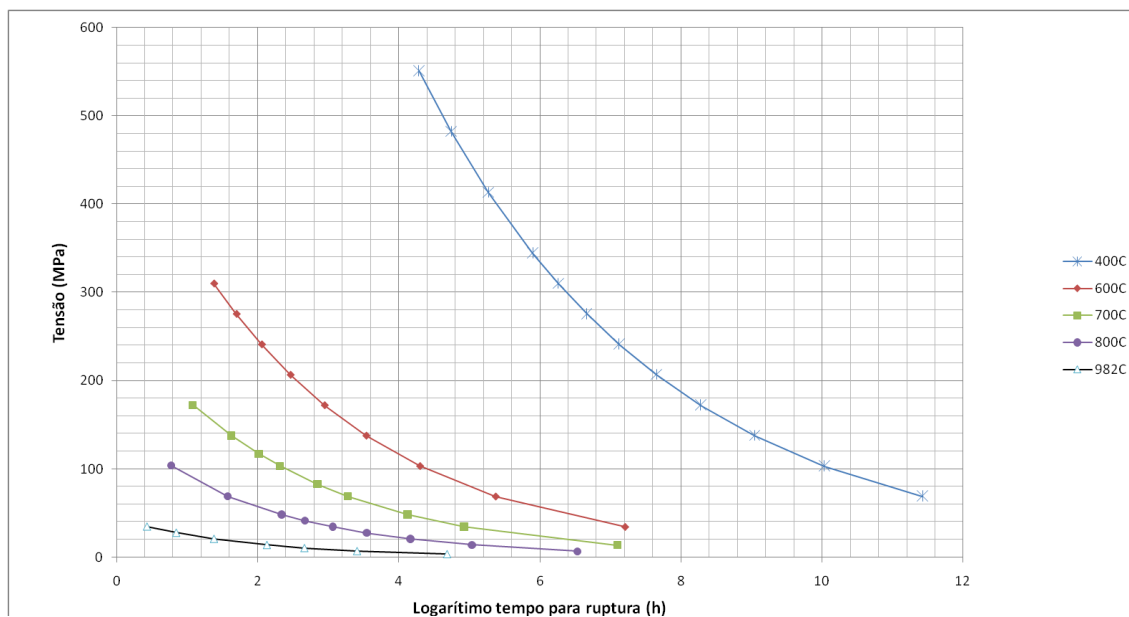


Figura 4.12 Comportamento do  $LMP_m$  na Determinação do Tempo de Ruptura Conforme Varia a Tensão a temperatura.

Nota-se que para longos tempos o  $LMP_m$  tende a reduzir a queda no tempo de ruptura, proporcionando valores superestimados. Comportamento antagônico ao apresentado pelo aço 304H.

#### 4.3 Abordagem do ASME III no Projeto de Ciclones

A Figura 4.13 apresenta uma comparação entre tempo para ruptura determinado pelo ASME III (Tabela 3.2), com valores calculados pelo API 579 ( $LMP_m$ ) para as mesmas tensões indicadas na Tabela 3.2, porém multiplicadas por um fator de 1.25. Como o objetivo da figura é mostrar uma correspondência entre os tempos para ruptura informados pelo ASME III e os calculados pelo  $LMP_m$  para valores de tensão da Tabela 3.2 multiplicados por 1.25 (ou divididos por 0.8), os valores da tensão não foram alterados na confecção dos gráficos, para manter os dados em uma mesma linha e facilitar a comparação.

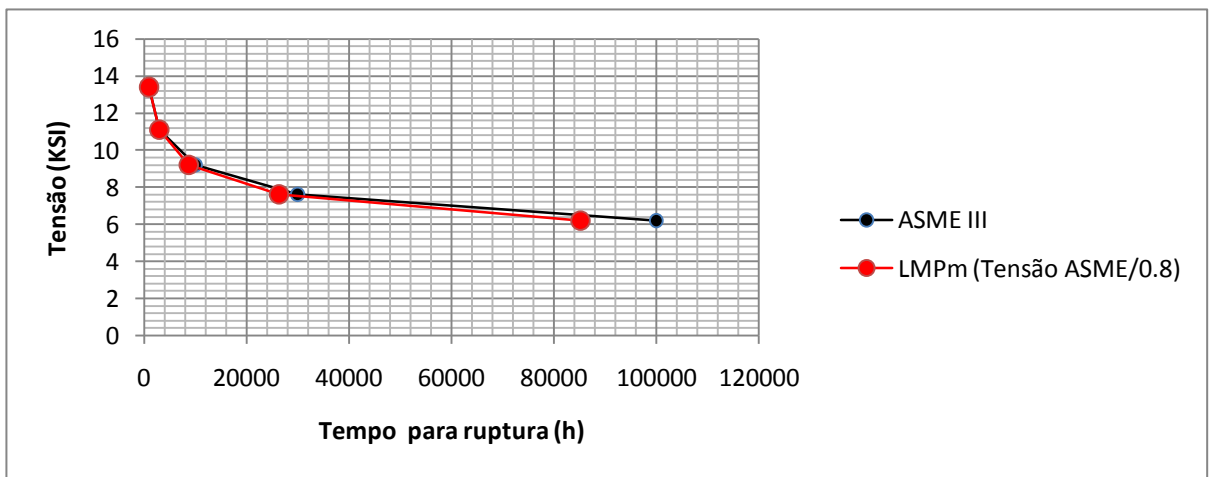
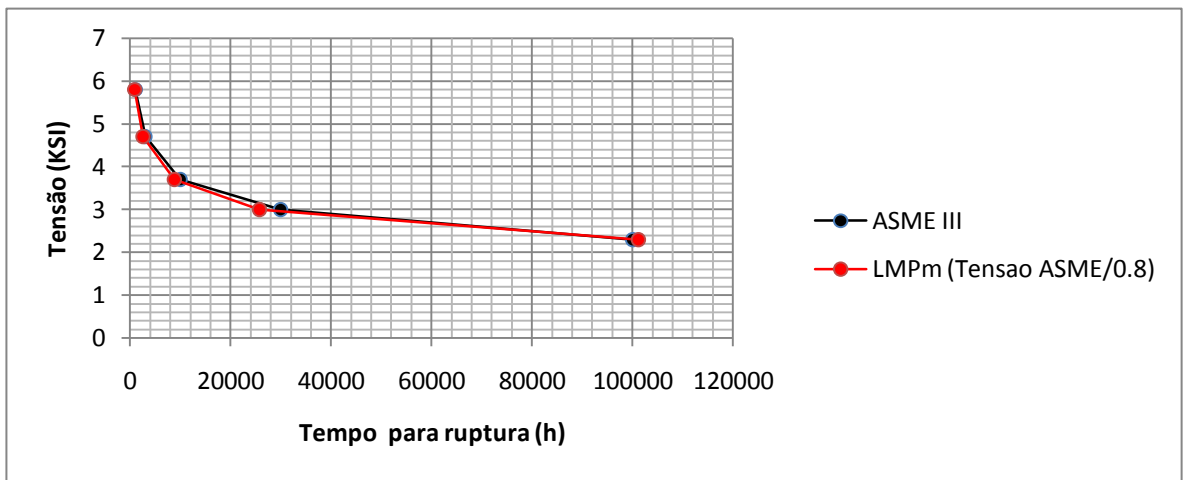
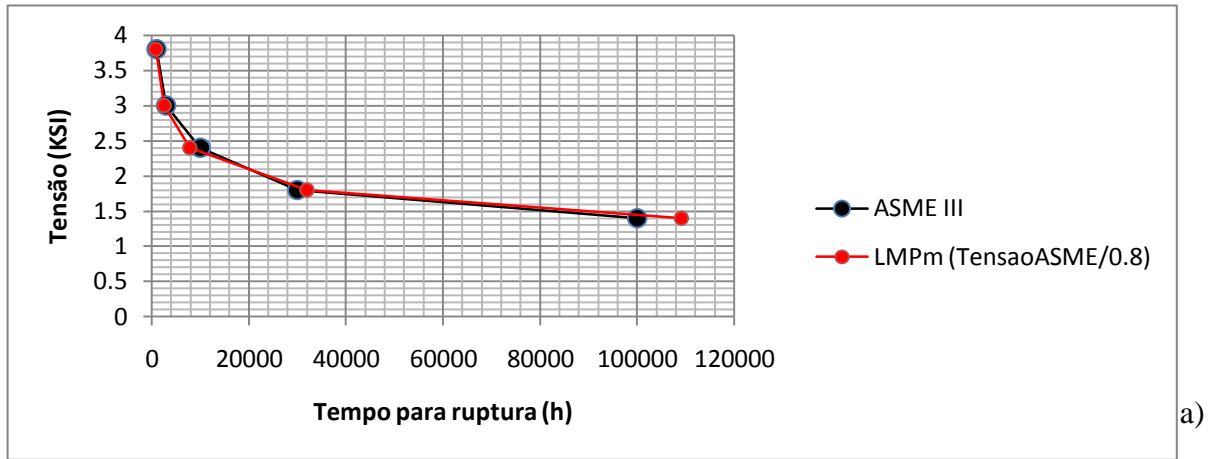


Figura 4.13 Comparação entre tempo de ruptura mínimo informado pelo ASME III e calculados pelo  $LMP_m$  com uso do fator 1.25. a) 816°C b) 760°C c) 649°C

Existe uma boa concordância entre a tensão mínima para ruptura determinada pelo ASME Seção 3 e os valores calculados por  $LMP_m$  para as temperaturas indicadas e tensão

igual a 1.25 multiplicada pela tensão do ASME. Para tempo de ruptura de 100.000 horas e temperaturas de 593°C, 649°C, 704°C, 760°C e 816°C foi observado que houve igualdade entre tempo de ruptura quando os valores de tensão foram multiplicados por fatores que variaram de 1.19 a 1.27. A figura 4.14 mostra a comparação de tempo para ruptura quando a tensão utilizada no cálculo de tempo mínimo para ruptura por  $LMP_m$ , não é multiplicado pelo fator 1.25.

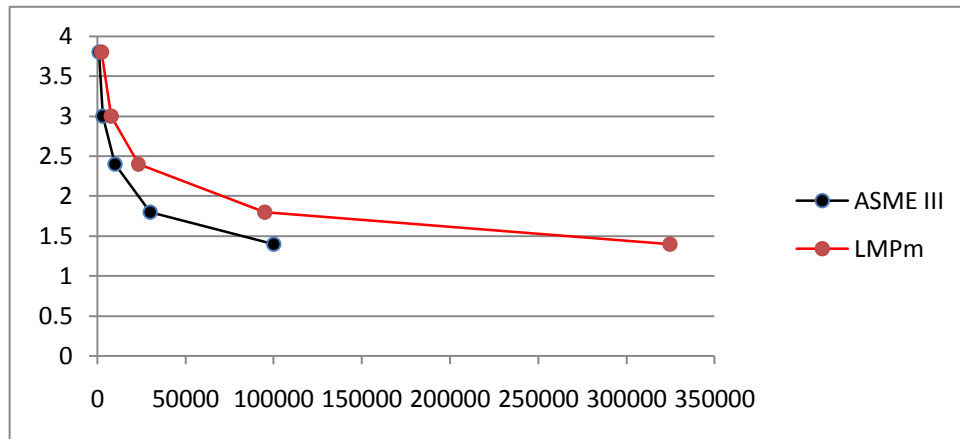
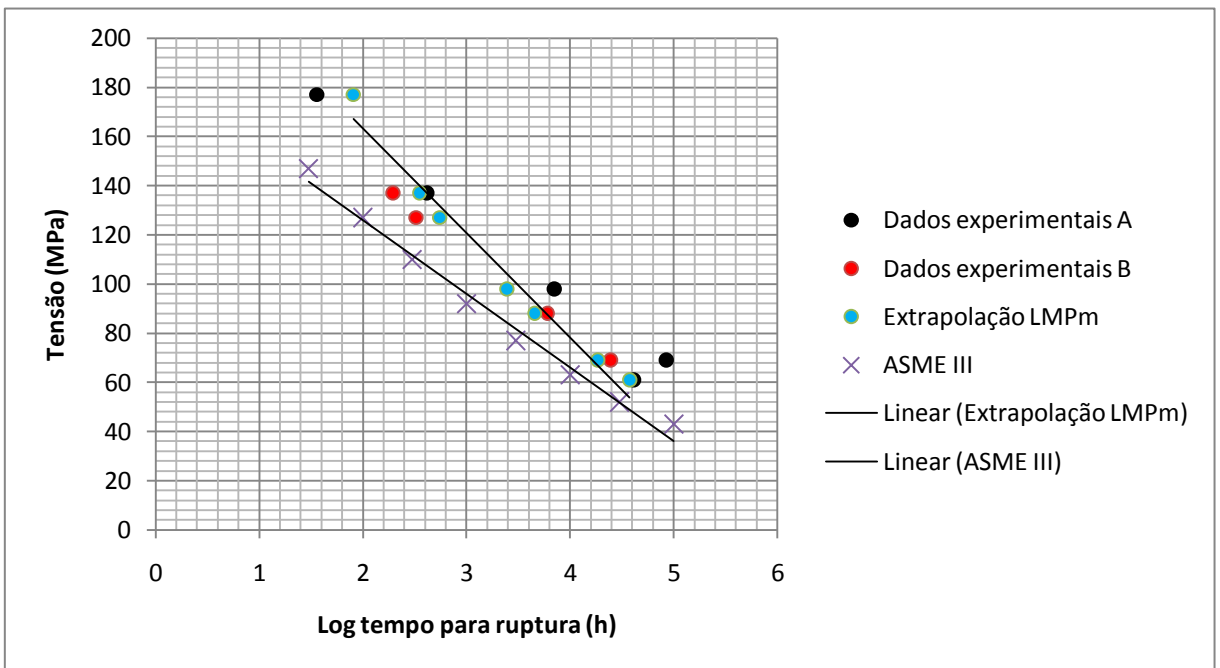
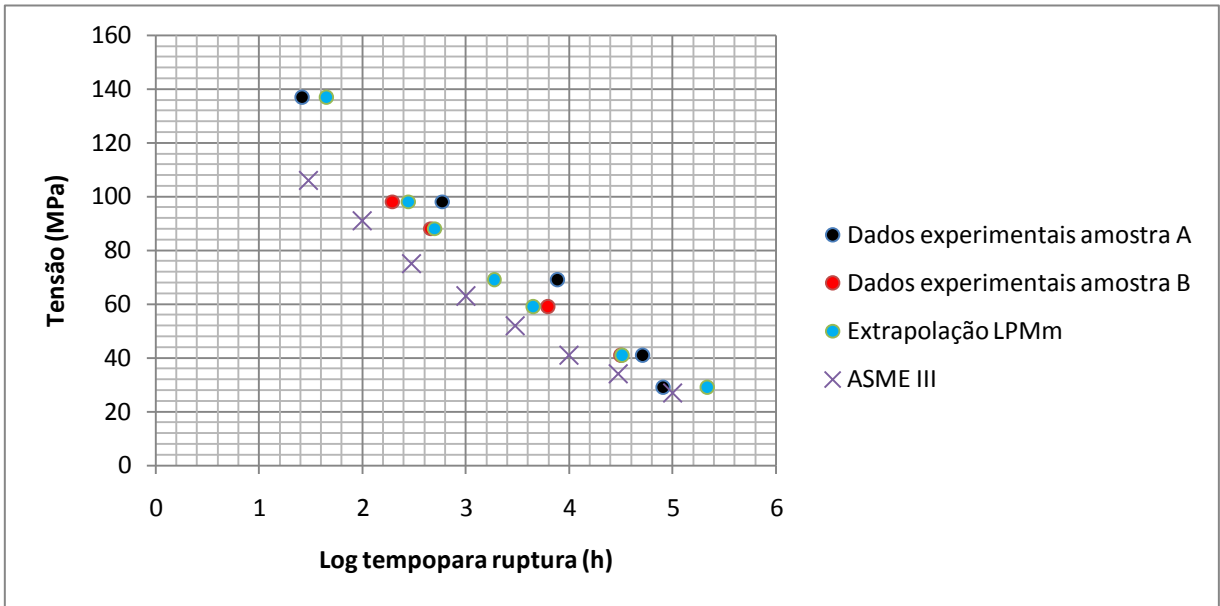


Figura 4.14 Comparação entre tempo mínimo para ruptura

Apesar do  $LMP_m$  estimar tempos de ruptura superiores existe uma correspondência na forma gráfica apresentada, sugerindo que os dados da Tabela 3.2 foram obtidos através da extrapolação de Larson-Miller.

A Figura 4.15 faz uma comparação entre os dados da Tabela 3.2 com valores de ensaios experimentais obtidos pela NIMS.



b)

Figura 4.15 Comparação entre dados. a) 700°C b) 650°C com linha de tendência para LPM<sub>m</sub> e ASME III

A Figura 4.15a mostra que o gráfico do ASME III tem a mesma característica mostrada para o LPM<sub>m</sub> superestimar o tempo de ruptura para tempos de ensaio longos.



## 5 CONCLUSÃO

O cálculo de tempo de ruptura extrapolado através do parâmetro tempo-temperatura de Larson-Miller não segue o comportamento real, para o aço 304H, e tende a superestimar valores de tempo de ruptura para ensaios de longa duração e temperaturas acima de 650°C, onde é observada uma queda de resistência à ruptura.

A queda de resistência está relacionada com a mudança no mecanismo de fratura e ambas se relacionam com o comportamento de precipitação de fase sigma e carbonetos.

Ensaio de longa duração são necessários para determinar o comportamento à fluência do material

O estudo das propriedades do aço inoxidável ASTM TP 304H, indicam que este material possui algumas características críticas que merecem consideração, principalmente em uma análise de vida remanescente onde o equipamento operou fora das condições de projeto ou quando atingiu sua vida determinada em projeto. As principais características se referem à baixa resistência a formação de trincas pelo efeito da temperatura (fadiga térmica), uma consequência do elevado coeficiente de expansão térmica e baixa condutividade. Como demonstrado, o aço 304 pode sofrer carbonetação mesmo em atmosfera oxidante.

## 6 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

Ensaio de fluência em amostras de ciclone, construídos de material 304H, envelhecidas durante operação no regenerador. Realizar ensaios nas temperaturas de 843°C e 982°C, em níveis de tensões iguais e superiores à tensão máxima admissível determinada por  $LMP_m$  nas condições de projeto.

Avaliação dos efeitos da queima atrasada na face refratada em componentes de unidades de craqueamento catalítico.

Análise quantitativa de fadiga térmica com base nas condições de projeto e condições operacionais dos ciclones.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABE, F. **Definition of Creep**. [book auth.] ABE, F., KERN, T.U., VISWANATHAN, R. Creep Resistant Steel. Woodhead Publishing, 2008a.

ABE, F., **Stress to Produce a Minimum Creep Rate of 10\_5%/h and Stress to Cause Rupture at 105 h for Ferritic and Austenitic Steels and Superalloys**. International Journal of Pressure Vessels and Piping, p 99-107, 2008b.

API, 2000, Standard 579 – **Fitness for Service**, Washington, American Petroleum Institute.

API, 2008, Standard 530 – **Calculation of Heater – Tube Thickness in Petroleum Refineries**, Washington, American Petroleum Institute.

ARRUDA, L. V. R. **Um método evolucionário para sintonia de controladores PI/PID em processos multivariáveis**. Revista Controle e Automação Vol.10 N<sup>o</sup>1, Janeiro, Fevereiro e Março de 2008.

ASME Boiler & Pressure Vessel Code, Sec II, Part D, Appendix 1. American Society of Mechanical Engineers. New York, 2004.

ASME, 2001, **Boiler and Pressure Vessel Code - Section III - Division 1**, New York, The American Society of Mechanical Engineers.

ASTM A 240/A 240M – 08. **Standard Specification for Chromium and Chromium-Nickel Stainless Steel Plate, Sheet, and Strip for Pressure Vessels and for General Applications**, 2008

BAPTISTA, C.M.L.A. **Apostila do Curso Funcional de Craqueamento Catalítico: cargas para o craqueamento**, 2004

BARNES & CLICK SOLUTIONS, disponível em: <http://www.rwbeck.com/Insights/IndustryResources/BarnesandClickSolutions.aspx>.

BLUM, W. **Mechanism of Creep Deformation in Steel**. [book auth.] ABE, F.; KERN, T.U.; VISWANATHAN, R. Creep Resistant Steel. Woodhead Publishing, 2008.

BRANCO, C.M., FERNANDES, A.A., CASTRO, P.M.S.T. **Fadiga de Estruturas Soldadas**. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 1986

CABRILLAT, M.T.; ALLEGRE, P.; PLUYETTE, E.; MICHEL, B. **Intergranular reheat cracking in 304H Components. Experiments and Damage Evaluation**. 16th

International Conference on Structural Mechanics in Reactor Technology, paper 1874, Washington DC, 2001.

CAILLARD, D.; MARTIN, J.L. **Thermally Activated Mechanism in Crystal Plasticity**. Pergamon, 2003.

DAVSON, R.M. et al **Corrosion of Stainless Steel**. ASM Handbook, Corrosion, vol. 13, 1992.

DAVID, S.A.; VITEK, J.M.; ALEXANDER, D.J. **Embrittlement of austenitic stainless steel welds**. Journal of Nondestructive Evaluation, Vol. 15, Number 3-4, p 129-136, 1996.

DIETER, G.E. **Mechanica Metallurgy**. McGraw-Hill Book Company, 1988.

ERTHAL, R.H. **Modelagem e simulação dinâmica de um conversor de craqueamento catalítico**. Tese de Mestrado CEFET –PR. 2003.

EVANS, R. W.; WILSHIRE, B. **Creep of Metals and Alloys, Inst. of Metals**. London, 1985.

FUSCO. **Curso Funcional de Craqueamento Catalítico: Regenerador**, 2007.

GARY, J. H.; HANDWERK, G.E. **Petroleum Refining-Technology and Economics**. fourth edition.

HERTZBERG, R.W. **Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials**. 4 ed. John Wiley, 1995

HOLDSWORTH, S.R. **Resistant Steels**. Woodhead Publishing, 2008.

KNOWLTON, T.M. **Handbook of Fluidization and Fluid-Particle System. Edited by Wen-Chin Yang**. Tirade do capítulo 22: Cyclone Separator. Escrito pelo Knowlton. Taylor & Francis e-Library, 2005.

LETZSCH, W.S. **Fluid catalytic cracking** [book auth.] Jones and Pujadó. Handbook of petroleum refining process. Springer, 2006.

LETZSCH, W.S. & Webster. **Institut Français du Pétrole Fluid RFCC Proces**. [book auth] MEYERS, R.A. 2004.

LUKÁS, P. Fatigue Crack Nucleation and Microstructure. In: **Metals Handbook**, V.19 10 ed.

MAYER, K.H.; MASUYAMA, F. **The Development of Creep Resistant Steel.** [book auth.] ABE, F., KERN, T.U., VISWANATHAN, R. Creep Resistant Steel. Woodhead Publishing, 2008.

MARUYAMA, K. **Fundamental Aspects of Creep Deformation and Deformation Mechanism Map.** [book auth.] ABE, F., KERN, T.U., VISWANATHAN, R. Creep Resistant Steel. Woodhead Publishing, 2008

MANDELSON, A.; ROBERTS, E.; MANSON, S.S. **Optimization of Time-Temperature Parameters for Creep and Stress Rupture, with Application to Data from German Cooperative Long-Time Creep Program.** NASA Technical Note TN D-2975, 1965.

MARTIN, W.R.; WEIR, J.R., **Influence of Chromium Content on Carburization of Chromium-Ni-Fe-Iron in Carbon Dioxide.** Journal of Nuclear Materials, p.19-24, 1967.

MERCKLING, G. **Specification of Creep Resistant Steels.** [book auth.] ABE, F., KERN, T.U., VISWANATHAN, R. Creep Resistant Steel. Woodhead Publishing, 2008

MORRIS, L.A., **Resistance to Corrosion in Gaseous Atmosphere.** Handbook of Stainless Steel, 1977.

NICCOM, P.K.; SANTNER C.R. **Handbook of petroleum refining process.** MC Graw-Hill, 2004.

O'CONNOR, P. **Catalytic Cracking: The future of an Evolving Process.** Fluid Catalytic Cracking VII: Methods and Process Innovations. Elsevier B.V., 2007.

OLIVEIRA, A.R. **Determinação De Vida Residual Através De Análise Metalográfica Em Tubos De A-312 Tp 304h Sujeitos Ao Mecanismo De Fluência.** Dissertação de Mestrado, UFSC. 2006

PADILHA, A.F.; RIOS, P.R.; **Decomposition of Austenite in Austenitic Stainless Steels.** ISIJ International, Vol. 42, No. 4, pp. 325–337, 2002.

PADILHA, A. F.; GUEDES, L. C. **Aços Inoxidáveis Austeníticos: Microestrutura e Propriedades.** São Paulo: Behar, 1994.

PATRÍCIO Jr, N. **Fadiga de Ciclones de Unidades de FCC Sob Ação Fluido-Dinâmica.** Dissertação de Mestrado, UFRJ. 2004

PENNY, R.K.; MARRIOTT, D.L. **Design for Creep.** Chapman & Hall. 1971.

ROCHA, M.C.S. **Curso Funcional de Craqueamento Catalítico: Distribuidor de ar**, 2007.

SADEGHBEIGI, R. **Fluid Catalytic Cracking Handbook**. Second Edition, 2000.

SHARGAY, C.A.; SMITH, A.R. **Materials Selection for FCC Cyclones**. NACE paper No 03646, 2003.

SILVA, C. R. S. **Fadiga Térmica de Ferros Fundidos Brancos Multicomponentes**. Dissertação de Mestrado. USP, 2003.

SPEIGHT, J.G. **The Chemistry and technology of petroleum**. Fourth edition, 2006.

STOUFFER, D. C.; DAME, L.T. **Inelastic Deformation of Metals: Models, Mechanical Properties, and Metallurgy**. Wiley Interscience, 1995.

TANAKA, H.; MURATA, M.; ABE, F.; *et al.* **Microstructural evolution and change in hardness in type 304H stainless steel during long-term creep**. Material Science and Engineering, p. 788-791, 2001

TADA, N.; KITAMURA, T.; OHTANI, R. **Initiation and Growth of Cavities and Cracks along Grain Boundaries in Type 304 Stainless Steel under Creep-Fatigue Condition**. Mechanics of Time-Dependent Materials, p205 – 218, 1999

VISWANATHAN, R. **Damage Mechanisms and Life Assessment of High-Temperature Components**. Metals Park: ASM International, 1993.

WILSON, D.J., MARRONE, R.E., FREEMAN, W.J. **Larson-Miller and Manson-Haford Parametric Extrapolation of Rupture Data for Type 304, Grade 22 and Grade 11 Steels**. University of Michigan, Progress Report to: The Metal Properties Council, New York, 1968.

WERONSKI, A.; HEJWOWSKI, T. **Thermal Fatigue of Metals**, Marcel Dekker, 1991.

WILSON, J.W. **Fluid Catalytic Cracking: Technology and Operation**. Penn Well Publishing Company, 1997

WORTEL, H.V. **Control of Relaxation Cracking in Austenitic High Temperature Components**. NACE Corrosion Conference & Expo, paper 07423, 2007.

WRIGHT, I.G., **High Temperature Corrosion Performance, Forms of Corrosion Recognition and Prevention**. NACE Publication, 1982.

YAGI, K.; MERCKLING, T.; KERN, U. **Creep Properties of Heat Resistant Steel and Superalloys. Group VIII: Advanced Materials and Technologies Volume 2 – Materials.** 2004

YAGI, K. **Acquisition of long-term creep data and knowledge for new applications.** International Journal of Pressure Vessels and Piping 85 (2008) 22–29, Elsevier, 2007.

Y I N; Y. F.; FAULKNER, R. G. **Physical and Elastic Behaviour of Creep Resistant Steels. Creep Resistant Steel.** [book auth.] ABE, F., KERN, T.U., VISWANATHAN, R. Creep Resistant Steel. Woodhead Publishing, 2008

ZENZ, F.A., OTHMER D.F. **Fluidization and Fluid-Particles Systems.** 1<sup>a</sup> ed. Reinhold Publishing Corporation, New York, 1960.