

ESTUDO DA SOLDAGEM DO AÇO INOXIDÁVEL SUPERFERRÍTICO AISI 444 PARA APLICAÇÕES EM TORRES DE DESTILAÇÃO DE PETRÓLEO¹

Cleiton Carvalho Silva²
Rodrigo Freitas Guimarães³
John Winston Abitibol Menezes⁴
Hélio Cordeiro de Miranda⁵
Hosiberto Batista de Sant'Ana⁶
Jesualdo Pereira⁷

Resumo

O objetivo deste trabalho foi estudar a viabilidade da aplicação do aço inoxidável superferrítico AISI 444 como revestimento de torres de destilação de petróleo. Chapas deste material foram soldadas com eletrodo revestido na posição plana em três níveis de energia (6, 9 e 12 kJ/cm). A avaliação da zona afetada pelo calor (ZAC) consistiu de ensaios metalográficos, ensaios eletroquímicos de DL-EPR e tratamentos térmicos imersos em petróleo pesado. O período de tratamento foi de 30h em duas temperaturas (200 e 300°C). Após o tratamento realizou-se a caracterização superficial das amostras e a determinação da resistência à corrosão por perda de massa da ZAC. Com base nos resultados obtidos para este trabalho, foi possível concluir que o aço inoxidável superferrítico AISI 444 quando submetido a um ciclo térmico de soldagem sofre alterações microestruturais relevantes, tornando a ZAC mais susceptível à corrosão. A ZAC do aço AISI 444, apresentou taxa de corrosão menor que as de outros aços avaliados anteriormente. Os resultados apontam o aço inoxidável superferrítico AISI 444 como uma alternativa viável para aplicações como revestimento de torres de destilação.

Palavras-chave: Aço inoxidável AISI 444; Soldagem; Corrosão por petróleo.

STUDY OF THE AISI 444 SUPERFERRITIC STAINLESS STEEL WELDING FOR APPLICATIONS IN PETROLEUM TOWER DESTILATION

Abstract

The aim of this work was to study the viability of the application of the AISI 444 superferritic stainless steel as a lining of petroleum distillation towers. AISI 444 stainless steel sheets were welded with covered electrode in the flat position in three levels of welding energy (6, 9 and 12 kJ/cm). Metallographic analysis, DL-EPR test and thermal treatments (immersion in heavy petroleum) were used for the analysis of the heat affected zone (HAZ). The samples were submitted to thermal treatments at two levels of temperature, and immersed in heavy oil for 30 hours. After this period, surface characterization of the samples were performed and the HAZ corrosion resistance (weight loss) were determined. The results show that when the AISI 444 superferritic stainless steel is submitted to a welding heating cycle its microstructural suffers important alterations, what contribute to a higher susceptibility of the HAZ region to corrosion attack. AISI 444 steel HAZ presented smaller corrosion rate than other stainless steels already evaluated. The results point AISI 444 superferritic stainless steel as a viable alternative for applications as lining in distillation column.

Key words: AISI 444 stainless steel; Welding; Corrosion by petroleum.

¹ Contribuição técnica apresentada na 61º Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ

² Engº, Mestrando em Engenharia e Ciência dos Materiais – UFC. bolsista ANP PRH-31- UFC.

³ M.Sc., Instrutor do SENAI.

⁴ M.Sc., Engenheiro Mecânico Trainee da Indústria Naval do Ceará (INACE).

⁵ Dr., Professor do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – UFC.

⁶ Dr., Professor do Departamento de Engenharia Química – UFC.

⁷ Dr., Professor Titular do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – UFC.

1 INTRODUÇÃO

As unidades de refino de petróleo da Petrobras vêm apresentando sérios problemas de corrosão, associados principalmente ao contato com substâncias extremamente corrosivas, a elevada temperatura de operação e aos problemas metalúrgicos de soldagem. Dentre os equipamentos avariados, destacam-se as torres de destilação que transformam o petróleo cru em vários derivados. Estes equipamentos foram inicialmente projetados para processar petróleos leves. Contudo, diversos fatores contribuíram para que as unidades de refino passassem a processar petróleos pesados com alto índice de acidez, dentre os quais destacam-se: o esgotamento de jazidas de petróleo leve e a redução das importações de petróleo leve, a descoberta de grandes jazidas com petróleo pesado, e a atratividade econômica de produção de poços com petróleo de baixa qualidade. A elevada acidez destes petróleos é atribuída principalmente à presença em altas concentrações de oxigênio dissolvido, ácido carbônico (H_2CO_3), sulfeto de hidrogênio (H_2S), ácidos naftênicos, água e sais minerais.⁽¹⁻⁶⁾

Para resistirem às severas condições de serviço, as torres de destilação de petróleo são revestidas internamente com aços inoxidáveis através da aplicação de um “clad”. Após um período de operação o material do “clad” sofre corrosão, sendo então necessária a recuperação do revestimento interno da torre através da soldagem de “linings” sobre as regiões atacadas.⁽⁷⁾ Entretanto, os materiais usados até então como “clad” e “lining” nestas torres, não vêm apresentando desempenho satisfatório, principalmente nas regiões da solda.

Embora o uso do aço AISI 316L garanta uma boa resistência à corrosão naftênica, surgem trincas na zona afetada pelo calor da solda após um determinado período de operação da unidade, conforme ilustra a Figura 1. Estas trincas podem estar associadas a problemas metalúrgicos na ZAC e, principalmente, aos esforços causados pela dilatação e contração do conjunto (“lining” e parede da torre) associados aos efeitos da camada de gás retida entre o “lining” e a parede da torre.

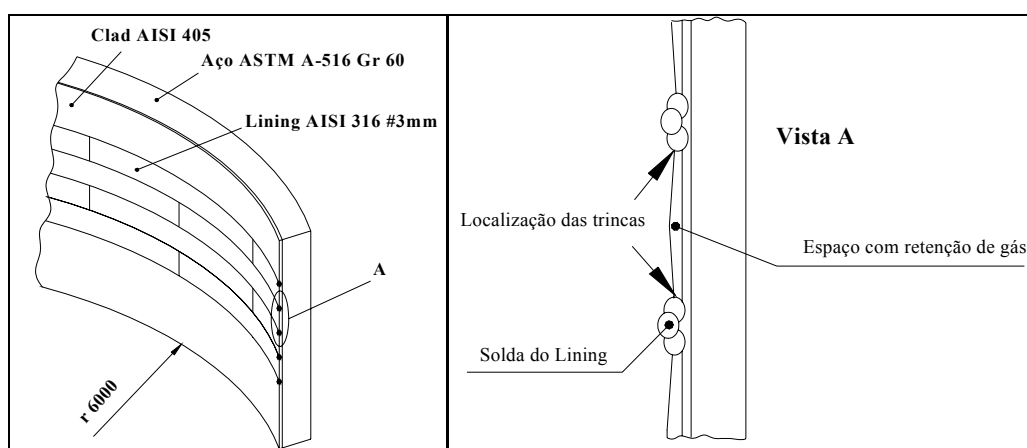


Figura 1. (a) Corte de um segmento da torre indicando a disposição do “lining”. (b) Representação do detalhe da soldagem do “lining”.

Tais questões motivaram o estudo de alternativas de reparo por soldagem das torres de destilação, principalmente na utilização de novos materiais com melhores propriedades de resistência à corrosão. O presente trabalho apresenta um estudo sobre os aspectos metalúrgicos da soldagem do aço inoxidável superferrítico AISI 444 e seus efeitos sobre a resistência à corrosão da zona afetada pelo calor.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O óleo cru utilizado neste trabalho foi fornecido pela Petrobras/CENPES (Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo M. de Mello). Trata-se de um petróleo pesado oriundo da região da Bacia de Campos no Rio de Janeiro, sem qualquer pré-processamento.

O metal de base utilizado foi o aço inoxidável superferrítico AISI 444, cuja composição química é apresentada na Tabela 1. O metal de adição utilizado foi o eletrodo inoxidável austenítico AWS E 309MoL-16 com diâmetro de 2,5mm. A utilização deste eletrodo foi uma sugestão dos técnicos da Petrobras. A composição química do metal de adição, segundo o fabricante, é apresentada na Tabela 2.

Tabela 1. Composição química do aço AISI 444 (% em massa).

C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Nb	Ti	N
0,015	0,12	0,54	0,02	0,001	17,5	0,20	1,85	0,16	0,13	0,012

Tabela 2. Composição química do metal de solda do eletrodo AWS E309MoL-16, segundo o fabricante (% em massa).

C	Cr	Ni	Mo
0,03	23	13	2,5

As soldagens de simples deposição na posição plana foram realizadas sobre chapas com dimensões de 3 x 50 x 150 mm, empregando o processo com eletrodo revestido. O procedimento foi realizado manualmente, com controle da velocidade de soldagem. Utilizou-se uma fonte de soldagem multiprocesso INVERSAL 450 acoplado a um sistema de aquisição de dados. Foram empregados neste trabalho três níveis de energia de soldagem, cujos parâmetros são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros de soldagem utilizados em CC ⁺.

Corrente eficaz (A)	Tensão eficaz (V)	Velocidade de soldagem (cm/min)	Energia de soldagem (kJ/cm)
80	25	20,0	6,0
80	25	12,5	9,0
80	26	10,0	12,0

Após as soldagens as chapas passaram por uma limpeza para remoção da escória e foram posteriormente cortadas para extração de amostras com dimensões de 20 x 25 x 3,0 mm, compreendendo uma pequena porção do metal de solda, a região da ZAC e o metal de base. As amostras foram submetidas a tratamentos térmicos imersas no petróleo cru, em dois níveis de temperatura: 200 e 300°C. Neste trabalho, pretendia-se avaliar o comportamento do material também a 400°C, no entanto, antes do petróleo atingir esta temperatura ocorria um processo de combustão espontânea, fato este que por motivo de segurança, inviabilizou o ensaio nesta temperatura.

As amostras foram imersas em óleo pesado durante 30 horas, com o objetivo de reproduzir as condições severas de trabalho dos aços em operações nas torres de destilação. É importante salientar que estas condições de ensaio poder ser menos nocivas do que aquelas verificadas nas torres de destilação onde, além do efeito da temperatura e do tipo de petróleo, verifica-se a ação de tensões e do escoamento

dos fluidos que, dentre outros fatores, afetam o processo de corrosão dos materiais aplicados no revestimento da torre.

Após o tratamento, as amostras passaram por uma limpeza com querosene para posterior avaliação da superfície. Utilizou-se microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise de energia dispersiva de raios-X (EDX) para identificar os produtos de corrosão presentes. As amostras permaneceram em um recipiente fechado, imersas em querosene, até o momento de sua caracterização no MEV para evitar um processo de corrosão atmosférica, mascarando os resultados.

A taxa de corrosão por perda de massa foi determinada pela Equação abaixo, segundo a norma N-2364 da Petrobras.⁽⁸⁾ As massas dos corpos de prova foram medidas antes do tratamento em petróleo pesado e após a remoção dos produtos de corrosão. A remoção dos produtos de corrosão foi realizada através de uma decapagem química, utilizando uma solução alcoólica com 10% de ácido nítrico durante 10 a 20 minutos.

$$\text{Taxa de corrosão} = K \times \Delta M / S \times t \times \rho \text{ (mm/ano)}$$

Onde: K - constante (mm.h./ano.cm) – $8,76 \times 10^4$.

ΔM - diferença de massa antes e após a exposição ao meio corrosivo (g)

S - área exposta do cupom (cm²)

t - tempo de exposição (horas)

ρ - massa específica do aço (g/cm³).

Foram preparadas amostras para análise metalográfica da seção transversal das chapas soldadas. As amostras foram analisadas empregando-se as técnicas de microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raio-X (DRX). As amostras foram atacadas com reagente Vilela (1g de ácido pícrico, 100 ml de álcool etílico e 5 ml de ácido clorídrico).

Utilizou-se o método eletroquímico de reativação potenciocinética cíclica – DL-EPR (*Double Loop Electrochemical Potentionkinetic Reactivation Method*) para avaliar o efeito do ciclo térmico sobre a sensibilização da ZAC. No presente ensaio foi utilizado o eletrodo de calomelano saturado – ECS (Hg/Hg₂Cl₂) como eletrodo de referência, empregando capilar de Luggin, contendo solução saturada de KCl como ponte salina. Como contra-eletrodo utilizou-se o eletrodo de platina e a solução de 0,5M H₂SO₄ + 0,01M KSCN á 25°C e 6 V/h de velocidade de varredura. A região analisada compreendeu uma faixa ao longo de toda a extensão do cordão de solda da amostra, e com uma largura de 1,5 mm, partindo da zona de ligação adjacente ao cordão de solda e se estendendo ao longo da ZAC.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização Microestrutural da Zona Afetada pelo Calor (ZAC)

Na região da ZAC adjacente ao cordão de solda foram observados precipitados em forma de agulhas muito finas. A Figura 2 apresenta estas estruturas encontradas no corpo de prova soldado com 12 kJ/cm. Faria⁽⁹⁾ também observou a presença destas fases na ZAC de aços inoxidáveis ferríticos e através de microscopia eletrônica de transmissão (MET), determinou a composição química dos precipitados, rica em nióbio e molibdênio, caracterizando-os como fase de Laves do tipo (Fe, Cr, Mn, Si)₂(Mo, Ti, Nb). Neste trabalho não foi possível caracterizar as

fases precipitadas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Entretanto, deve-se ressaltar três importantes observações envolvendo as fases presentes no aço inoxidável AISI 444 e as fases encontradas por Faria.⁽⁹⁾ Primeiro, em ambos os casos, a região na qual estas fases precipitaram foi na ZAC adjacente ao cordão de solda. Outra observação é que os teores de nióbio presentes nas ligas estudadas por Faria⁽⁹⁾ são praticamente iguais ao teor de nióbio presente no aço inoxidável AISI 444 (0,16% Nb). A terceira observação é quanto a forma agulhada observada nos dois casos. Em virtude do exposto, é provável que as fases presentes na ZAC do aço inoxidável AISI 444 sejam agulhas de fases Laves.

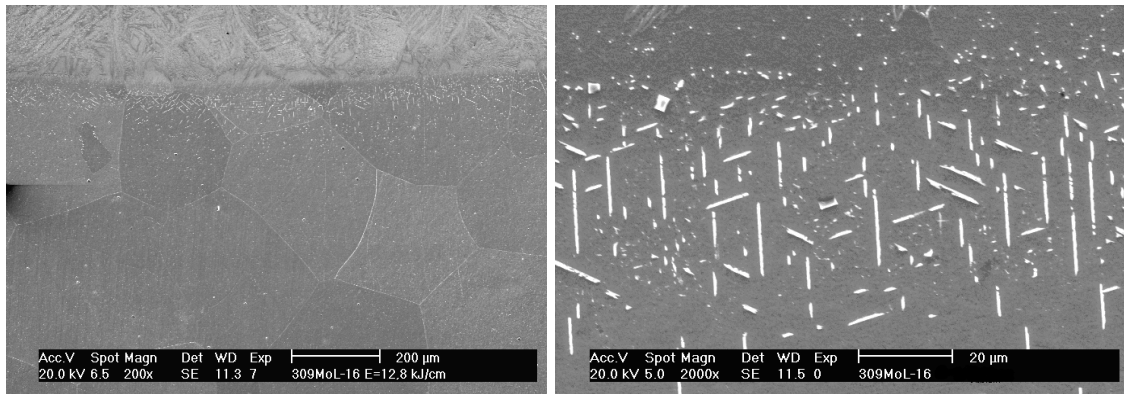


Figura 2. Precipitação de fases na ZAC do aço AISI 444. Ataque: Vilela.

Outra alteração microestrutural na região da ZAC foi a presença de precipitados finamente dispersos tanto na matriz quanto nos contornos de grão da ferrita. Em muitos casos, observou-se a presença destas partículas precipitadas nos contornos de grão, contornos de sub-grão e no interior da ferrita, conforme apresentado na Figura 3a e 3b. Nesta região da ZAC as temperaturas atingidas são superiores a 800°C, a qual confere condições favoráveis para uma possível precipitação de carbonetos, nitretos e carbonitretos de cromo.⁽¹⁰⁻¹²⁾ Utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi possível observar os precipitados na ZAC, tanto nos contornos de sub-grão quanto no interior da ferrita (Figura 3c).

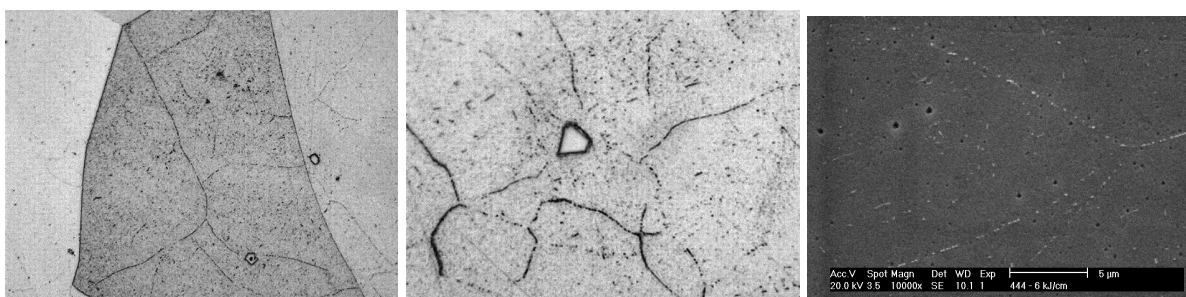


Figura 3. (a) e (b) Precipitados na ZAC do aço AISI 444 soldado com 12 kJ/cm. (c) MEV dos precipitados na amostra soldada com 6 kJ/cm. Ataque: Vilela.

A análise por difração de raio-X mostrou a presença de picos secundários dentro dos picos da fase majoritária (ferrita). Estes picos menores são referentes aos possíveis precipitados e fases presentes. Os resultados confirmaram a presença de fase de Laves, bem como a presença de outros tipos de intermetálicos como fase χ , cuja composição nominal é $(Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10})$, fase σ (FeCr), carbonetos tipo $M_{23}C_6$, M_7C_3 e nitretos do tipo Cr_2N e CrN . A Figura 4 apresenta um exemplo de difratograma destacando os picos secundário no interior do pico principal de ferrita.

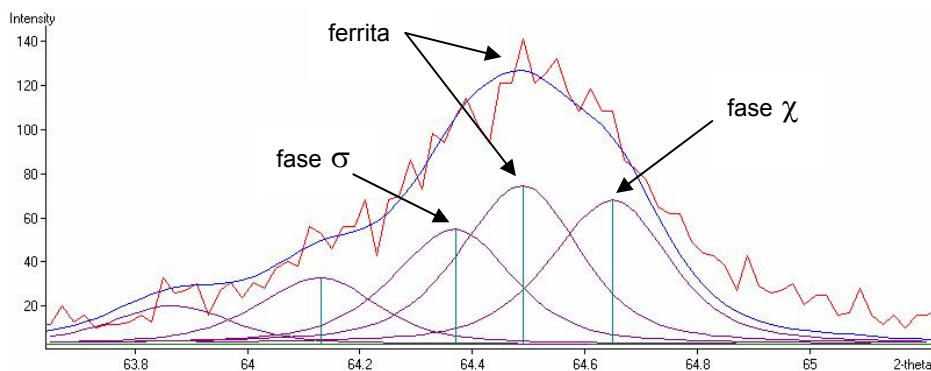


Figura 4. Difratoograma da amostra soldada com 9 kJ/cm.

3.2 Ensaio Eletroquímico de EPR-DL

A análise de DL-EPR na ZAC da amostra soldada com 6 kJ/cm mostra um pequeno pico na varredura reversa (I_r) do material, identificando falhas na camada passivadora dessa região. O valor de I_r/I_a foi de 0,05 que caracterizaria uma estrutura do tipo “dual”. Para a amostra soldada com energia de 8 kJ/cm, o pico na varredura reversa (I_r) foi maior e a relação I_r/I_a foi de 0,14 (Figura 5a), o que indica uma estrutura do tipo “ditch”. Em ambos os casos, seria esperada a presença de grande quantidade de precipitados de carbonetos de cromo nos contornos de grão. Entretanto, na análise da microestrutura foram observados precipitados tanto nos contornos quanto na matriz ferrítica (Figura 5b). Deve-se ressaltar ainda que até o momento não existe na literatura trabalhos que relacionem a razão I_r/I_a e a microestrutura de aços inoxidáveis ferríticos, e que esta relação não deve necessariamente seguir os mesmos níveis estabelecidos para os aços austeníticos.

A ocorrência de fase Laves, fase χ , fase σ , e de carbonetos, nitretos e carbonitretos de cromo podem acarretar no empobrecimento de cromo da matriz, tornando o material susceptível à corrosão.

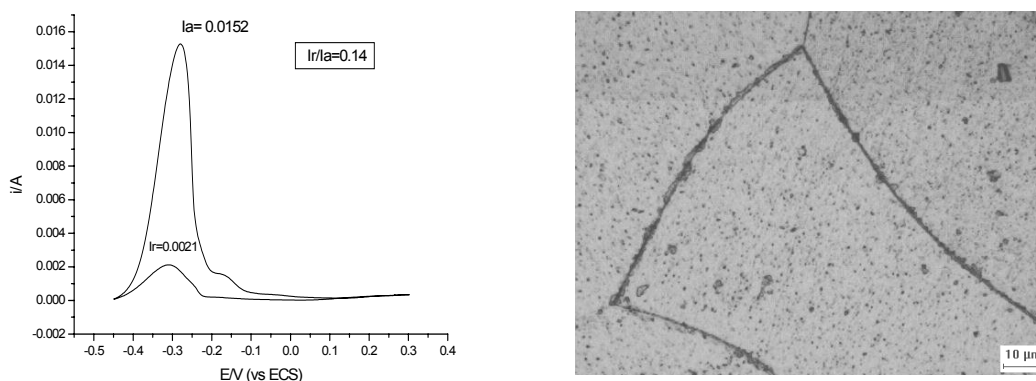


Figura 5. (a) Resultado do ensaio de EPR-DL (amostra soldada com energia de 8 kJ/cm). (b) Micrografia da ZAC. Aumento: 500X. Ataque: reagente Vilela.

3.3 Caracterização Superficial após Tratamento Térmico Imerso em Petróleo

O aço inoxidável superferrítico AISI 444 apresentou um bom desempenho quanto a corrosão à 200°C. A região da ZAC adjacente ao cordão de solda, para todas as energias de soldagem avaliadas, apresentou uma pequena quantidade de produtos de corrosão formados sobre a superfície. Na temperatura de 300°C os corpos de

prova apresentaram corrosão somente na região da ZAC. A Figura 6a mostra o corpo de prova deste aço soldado com 6 kJ/cm, o qual apresenta um processo de corrosão caracterizado pela nucleação de sulfetos de ferro sobre a superfície. O detalhe ampliado é mostrado na Figura 6b, na qual observam-se algumas partículas com formato esférico. Estas estruturas são glóbulos de óxido de ferro associadas à camada de sulfeto de ferro. A análise química da região onde foram observados os óxidos apresentou também a presença de sódio, cloro e potássio (Figura 6c). Em nenhum dos corpos de prova de aço AISI 444 foram observados indícios de corrosão na região distante da ZAC, a não ser algumas pequenas regiões que mostraram a nucleação de sulfetos, entretanto, quando comparada com a quantidade formada ao redor do cordão de solda, tornam-se desprezíveis.

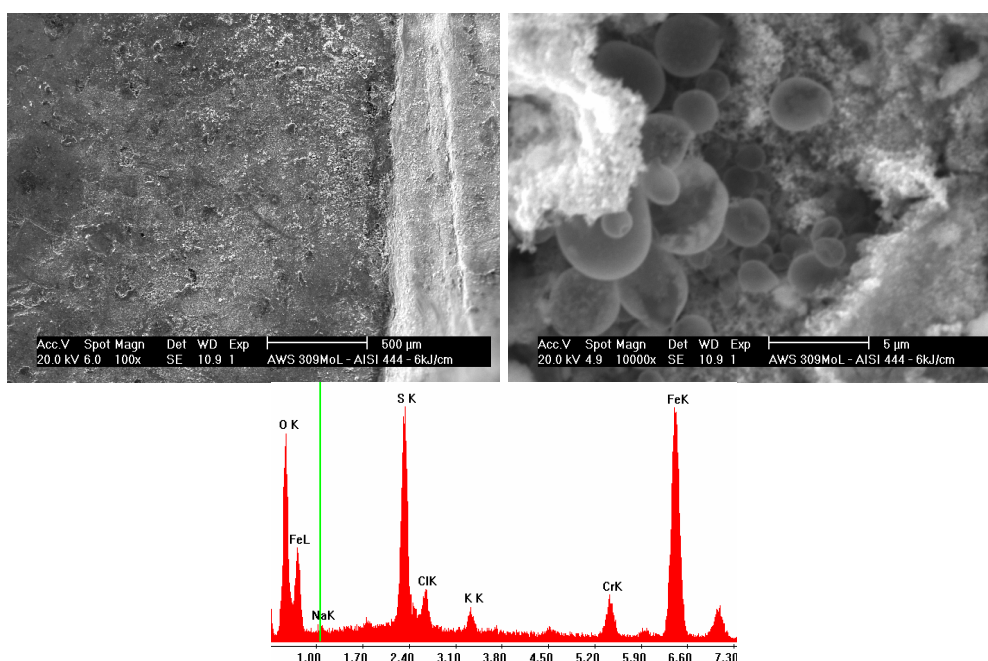


Figura 6. (a) ZAC do aço AISI 444 (6 kJ/cm). (b) Produtos de corrosão Figura 6a. (c) Análise química da região apresentada na Figura 6b.

3.4 Avaliação da Taxa de Corrosão por Perda de Massa

O aço inoxidável superferrítico AISI 444 obteve bons resultados, apresentando as menores taxas de corrosão na ZAC quando comparado com os aços AISI 410S e 316L,^(13,14) conforme apresentado na Figura 7. O valor da taxa de corrosão praticamente não variou para as duas temperaturas de ensaio. Também não foi relevante o efeito da energia de soldagem para os níveis aplicados neste trabalho.

Acredita-se que o ataque preferencial na região adjacente ao cordão de solda esteja relacionado com a formação de precipitados como carbonetos, nitretos e carbonitretos, além das fases Laves, χ e σ , formando regiões empobrecidas em cromo, que são mais susceptíveis à corrosão. Entretanto, para a confirmação desta hipótese faz-se necessário um estudo mais rigoroso do estado passivo da região da ZAC.

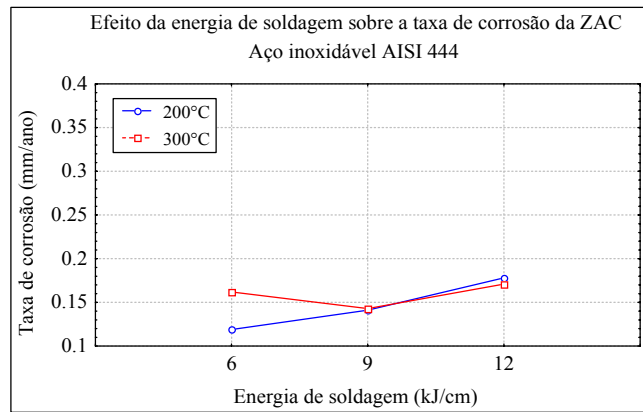


Figura 7. Variação da taxa de corrosão da ZAC com a energia de soldagem.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos apontam o aço inoxidável superferrítico AISI 444 como uma alternativa viável, do ponto de vista de resistência à corrosão, para aplicações em condições de refino de petróleo. A menor taxa de corrosão pode representar um aumento no tempo de operação da torre de destilação, aumento dos tempos entre as paradas para manutenção e maior confiabilidade do equipamento, conduzindo a uma redução dos custos (tanto associados à parada da unidade, quanto de manutenção propriamente dito), e a um aumento da segurança operacional e preservação do meio ambiente. Aliado ao melhor desempenho, os aços inoxidáveis ferríticos possuem menor custo, quando comparados aos austeníticos, resultando em uma maior economia. Entretanto, outras questões de caráter metalúrgico como possível fragilização e a sua soldabilidade devem ser analisadas em conjunto com os resultados deste trabalho.

5 CONCLUSÕES

Com base nos resultados experimentais obtidos para as condições de soldagem e tratamento térmico em petróleo aplicados neste trabalho, foi possível concluir que:

- o aço inoxidável AISI 444 quando submetido a um ciclo térmico de soldagem sofre alterações microestruturais como a formação de fases Laves com morfologia agulhada, e de precipitações de fases χ , fases σ , carbonetos e nitretos, finamente dispersos na matriz e nos contornos de grão e sub-grão;
- o ciclo térmico de soldagem, independente da energia aplicada, foi suficiente para causar alterações na zona afetada pelo calor (ZAC) do aço avaliado, capaz de tornar esta região mais susceptível à corrosão por petróleo pesado;
- a técnica de EPR-DL foi capaz de detectar a perda de passivação na região da ZAC do aço inoxidável ferrítico AISI 444 mostrando inclusive que a perda de passivação e conseqüente queda na resistência à corrosão aumentou com o acréscimo da energia de soldagem;
- a divergência na classificação do grau de sensibilização entre as técnicas de EPR-DL e por microscopia ótica, sugere um maior aprofundamento quanto ao estudo do fenômeno da sensibilização nos aços inoxidáveis ferríticos;
- comparado a outros aços avaliados anteriormente, a ZAC do aço inoxidável superferrítico AISI 444 apresentou as menores taxas de corrosão para as três energias empregadas, principalmente na temperatura de 300°C;

- As elevadas taxas de corrosão são atribuídas à elevada corrosividade do petróleo aliada às elevadas temperaturas.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer aos laboratórios ENGESOLDA, LACAM/MEV e LCL da UFC. A Petrobras/CENPES pelo fornecimento do petróleo pesado, à ACESITA pelo fornecimento dos aços e ao CNPq, FINEP e ANP-PRH31 pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- 1 MEDVEDEVA, M. L. Specifics of High-Temperature Corrosion Processes During Oil Recovery. **Chemical and Petroleum Engineering**, v. 36, pp. 749-754, 2000.
- 2 CHERNOV, V. Y. Influence of Oxygen and Hydrogen Sulfide on the Carbonic-acid Corrosion of Welded Metal Structures of Oil and Gas Equipment. **Materials Science**, v. 37, n. 5, May. 2001.
- 3 BABAIAN-KIBALA, E., CRAIG JR., H. L., RUSK, G. L., BLANCHARD, K. V., ROSE, T. J., B. L. UEHLEIN, Naphthenic Acid Corrosion in a Refinery Setting. **CORROSION 93**, paper n. 631, 1993.
- 4 TEBBAL, S., Critical Review of Naphthenic Acid Corrosion, **CORROSION 99**, paper n. 380, 1999.
- 5 CRAIG, B. Corrosion Products Analyses – A Road Map to Corrosion in Oil and Gas Productions. **Materials Performance**. v. 41, n. 8, pp. 56-58, 2002.
- 6 SMITH, S. N. Corrosion Products Analysis in Oil and Gas Pipelines. **Materials Performance**. v. 42, n. 8, pp. 44-47, 2003.
- 7 FARRARO, T., STELLINA Jr., R. M. Materials Construction for Refinery Applications. **CORROSION 96**, paper n.614, 1996.
- 8 PETROBRAS N-2364. “Avaliação da taxa de corrosão por cupons de perda de massa”. Rio de Janeiro. 1999.
- 9 FARIA, R. A. Efeito da composição química de aços inoxidáveis ferríticos no desempenho de juntas soldadas pelo processo a arco metálico gasoso (SAMG). São Paulo-SP, 2000. Dissertação. Universidade de São Paulo.
- 10 FOLKHARD, E. **Welding Metallurgy of Stainless Steels**. New York, Springer-Verlag Wien, 1988.
- 11 KOU, S. **Welding Metallurgy**. New York, John Wiley & Sons, 1987.
- 12 LIAO, J., Nitride precipitation in the weld HAZ of a duplex stainless steel. **ISIJ International**, v. 41, n. 5, pp 460-467, 2001.
- 13 SILVA, C. C., MATHIAS RAMOS, J. B. J., MACHADO, J. P. S. E., SANT’ANA, H. B., FARIAS, J. P. Estudo da corrosão na ZAC do aço inoxidável austenítico AISI 316L causada por petróleo pesado da Bacia de Campos. In: **3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás**. Anais... Salvador, IBP, 2005.
- 14 SILVA, C. C., ALMEIDA NETO, J. C., SANT’ANA, H. B., FARIAS, J. P., Soldagem do aço inoxidável AISI 410S: parte 2 – avaliação da resistência à corrosão causada por petróleo pesado da bacia de campos. In: **XXXI Congresso Brasileiro de Soldagem**. Anais... São Paulo, ABS, 2005.