

AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS SUBMETIDAS A CICLOS DE FADIGA TÉRMICA.

Rodrigo Freitas Guimarães¹, José Airton Lima Torres², George Luiz Gomes de Oliveira³, Hélio Cordeiro de Miranda⁴, Jesualdo Pereira Farias⁵

ENGESOLDA/DEMP/UFC – Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, Bloco 715, Cep: 60455-760 - Fortaleza-Ceará/Brasil, rodrigoengenharia@yahoo.com.br¹; joseairtonufc@yahoo.com.br²; george_ufc@yahoo.com.br³; hmiranda@ufc.br⁴; jpf@secrel.com.br⁵

Resumo – Este trabalho teve como objetivo avaliar a resistência à corrosão de corpos de prova de aço inoxidável austenítico AISI 316L e inoxidável ferrítico AISI 444 soldados sobre chapas de aço ASTM A516 Gr60, utilizando os eletrodos AWS E316L-17 e AWS E309MoL-16, após a realização de ensaios de fadiga térmica. Para isso, amostras soldadas dos aços AISI 316L e AISI 444 foram imersas em petróleo cru na temperatura de 300°C durante 30 horas seguidas, para determinação da perda de massa provocada pelo processo corrosivo e para identificação da forma de corrosão. O aço inoxidável ferrítico AISI 444, apesar de ter apresentado o surgimento de precipitações na ZAC que podem resultar em perdas de suas propriedades mecânicas e na resistência a corrosão, foi o que apresentou melhor desempenho, com as menores taxas de corrosão, quando comparado com o aço inoxidável austenítico AISI 316L.

Palavras-Chave: corrosão; AISI 316L; AISI 444; eletrodo revestido.

Abstract – In this work, the corrosion resistance of the AISI 316L austenitic stainless steel and AISI 444 ferritic stainless steel welded on ASTM A516 Gr60 steel plates after the thermal fatigue tests was studied. Samples of the welded steel were removed and heat treat immersed in petroleum at 300°C during 30 hours for the determination of the loss of mass and identification of the corrosion products. The scanning electronic microscopy (SEM) and energy dispersive of X-ray (EDX) were used to surface characterization. The AISI 444 ferritic stainless steel presented smaller corrosion rates if compared with AISI 316L austenitic stainless steel.

Keywords: corrosion; AISI 316L; AISI 444.

1. Introdução

O petróleo, devido a sua composição química e a presença de diversas impurezas, apresenta um elevado grau de corrosividade. Este aspecto exige dos diversos tipos de materiais, empregados nas unidades de destilação e de processamento do petróleo, uma elevada resistência à corrosão (ASM SPECIALTY HANDBOOK, 1994).

A corrosão naftênica tem sido verificada em diversas partes dos equipamentos de refino, tais como: linhas de transferência, torres de destilação (a vácuo e atmosférica), bandejas etc. Este problema, na maioria das vezes, exige a aplicação de técnicas especiais de recuperação destes componentes desgastados, causando aumento de custos de manutenção e de produção. Dependendo do grau de corrosão, pode também ser necessária a parada da unidade envolvida, para a substituição dos componentes e/ou equipamentos danificados.

As torres de destilação, atualmente em operação nas diversas unidades de refino da Petrobras, são normalmente fabricadas com chapas de aço ASTM A516 Gr60 com “clad” de aço inoxidável AISI 405 ou AISI 410s.

Os elevados teores de enxofre presentes nos óleos de mais baixa qualidade atacam, por corrosão naftênica, o “clad” de aço AISI 405 e de AISI 410s, expondo o aço estrutural ao contato com o meio agressivo, acelerando o processo de degradação da torre.

Este processo de degradação exige uma intervenção durante as paradas. Atualmente, na maioria dos casos, a recuperação da região desgastada é feita pela aplicação de “lining” de aço inoxidável AISI 316L de 3,0 mm de espessura.

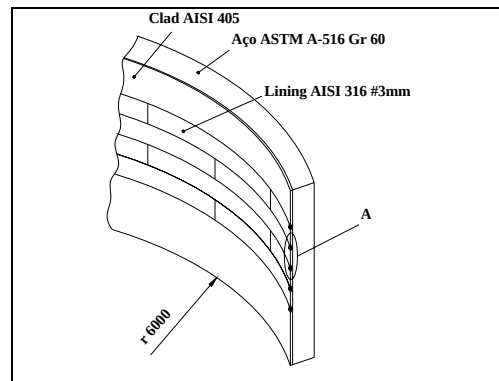


Figura 1. Corte de um segmento da torre indicando a disposição do “lining”.

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 está ilustrado na Figura 2.

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) associado aos efeitos da camada de gás retida entre o “lining” e a parede da torre.

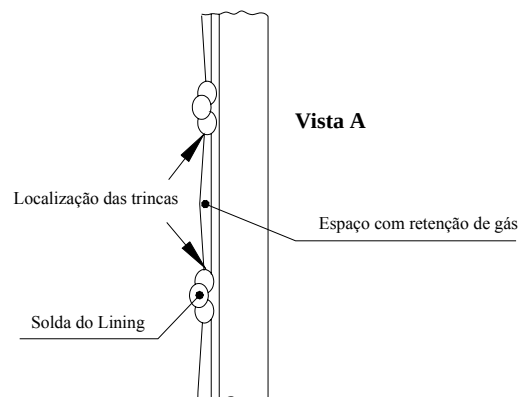


Figura 2. Representação do detalhe da soldagem do “lining”.

Nas unidades de refino de Petrobras, a recuperação das torres de destilação que sofreram corrosão naftênica é realizada através da aplicação de um “lining” de aço inoxidável austenítico. Uma técnica alternativa para a recuperação dessas torres seria a aplicação de um “lining” de aço inoxidável ferrítico AISI 444, que apresenta resistência à corrosão comparável à do aço AISI 316L, possui resistência à corrosão sob tensão superior e coeficientes de expansão térmica mais próximos dos coeficientes do próprio material das torres de destilação, o que proporciona uma expansão térmica

mais uniforme na união entre os dois materiais. Seus elevados teores de Cr proporcionam melhor resistência à oxidação e a ausência de Ni resulta em boas propriedades em meios contendo enxofre em elevadas temperaturas, além de ter um baixo custo quando comparado aos aços austeníticos (SMITH, 1993) (LEWELLYN, 1994).

Embora essas ligas possuam consideráveis propriedades mecânicas e excelente resistência à corrosão, a união das mesmas através de processos que utilizam fontes de calor, como a soldagem a arco elétrico, pode gerar alguns problemas metalúrgicos que comprometem suas propriedades mecânicas e sua resistência à corrosão.

Entretanto, para essa alternativa tornar-se viável é de extrema importância que se conheçam os comportamentos corrosivos dessas regiões soldadas frente às diversas atmosferas proporcionadas pelos pesados petróleo que são processados nas refinarias nacionais. Além do mais, a Petrobras utiliza eletrodos inoxidáveis austeníticos AWS E316L-17 e E309MoL-16 para a soldagem de recuperação de aços inoxidáveis ferríticos, daí a importância na realização de estudos que caracterizem o comportamento corrosivo de aços inoxidáveis ferríticos soldados com eletrodos austeníticos.

2. Objetivos

Avaliar o comportamento em meio corrosivo do aço inoxidável ferrítico AISI 444, soldado utilizando os eletrodos AWS E316L-17 e AWS E309MoL-16, com 2,5 mm de diâmetro, após a realização de ciclos de fadiga térmica para verificar a viabilidade da aplicação do aço inoxidável ferrítico AISI 444 como “lining” para substituir o aço austenítico AISI 316L.

3. Metodologia

Foram confeccionados corpos de provas de chapa de aço inoxidável AISI 444 e AISI 316L de 3,0 mm de espessura e diâmetro de 400 mm soldados sobre bases de aços ASTM A516 Gr60 com 19,0 mm de espessura e 440 mm de diâmetro. Foram soldados quatro corpos de provas de acordo com as combinações mostradas na Tabela 1, empregando dois tipos de consumíveis: o eletrodo AWS E316L-17 e o eletrodo AWS E309MoL-16.

Tabela 1. Descrição dos corpos de prova para os Ensaios de Fadiga Térmica.

Número de identificação do corpo de prova	“Lining” (MB2)	Chapa base (MB1)	Eletrodo
1	AISI 444	ASTM A-516 Gr.60	AWS E 309MoL-16
2	AISI 444	ASTM A-516 Gr.60	AWS E 316L-17
3	AISI 316L	ASTM A-516 Gr.60	AWS E 309MoL-16
4	AISI 316L	ASTM A-516 Gr.60	AWS E 316L-17

Após as soldagens, cada corpo de prova foi submetido a ciclos de fadiga térmica com aquecimento desde a temperatura ambiente até 400°C (máxima temperatura na torre de destilação). A taxa de aquecimento usada foi de 10°C/min, o que resultou em 40 minutos para que o corpo de prova chegasse a 400°C, a partir da temperatura ambiente. Para cada ciclo, o tempo de permanência na temperatura de 400°C foi de 30 minutos. Em seguida, desligou-se o forno para que os corpos de prova resfriassem ao forno até a temperatura de 300°C. Nesta temperatura, os corpos de prova foram retirados do forno e resfriaram ao ar calmo até alcançarem a temperatura ambiente.

Após a realização dos ensaios de fadiga térmica nos corpos de prova, no qual um deles está mostrado na Figura 3, foi feita a avaliação da taxa de corrosão das regiões da solda e do “lining” destes corpos de prova. Para tanto foi necessário a remoção da parte inferior dos corpos de prova (de aço ASTM A516 Gr60, com 19mm de altura), uma vez que esta parte não fica exposta ao petróleo nas condições reais que ocorrem na torre de destilação.



Figura 3. Desenho esquemático do corpo de prova em que foram realizados ensaios de Fadiga Térmica.

Amostras com dimensões de 15 x 25 x 3,0 mm, compreendendo o metal de solda, a região da ZAC e o “lining” (aço AISI 316L e AISI 444) foram retiradas dos corpos de prova em que se realizaram os ensaios de Fadiga Térmica para serem submetidas a tratamentos térmicos imersas em petróleo cru (Bacia de Campos, Rio de Janeiro), na temperatura de 300°C. Para cada uma das condições apresentadas na Tabela 1, foram retiradas 3 amostras, dando um total de 12 amostras.

A realização do ensaio propriamente dito se deu com a imersão das amostras em petróleo, durante 30 horas (três repetições), tempo mínimo necessário para que se possa ter perda de massa.

Após o tratamento em petróleo a 300°C por 30 horas, as amostras passaram por uma limpeza em querosene para uma avaliação superficial por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise dispersiva de raios-X (EDX), a fim de identificar a forma de corrosão presente e a influência do petróleo nas amostras. As amostras permaneceram em um recipiente fechado, imersas em querosene, até o momento de sua caracterização no MEV.

Para determinar a velocidade do processo corrosivo dos materiais e a agressividade do meio corrosivo, foram medidas as massas dos corpos de prova antes e após o tratamento em petróleo pesado para determinar a massa dos produtos da corrosão. Em seguida, os corpos de prova foram submetidos a uma decapagem química, utilizando uma solução alcoólica com 10% de ácido nítrico durante 10 minutos. Logo após a decapagem, os corpos de prova foram novamente pesados para determinar a perda de massa provocada pelo processo corrosivo. Uma amostra de cada material como soldado (sem tratamento em petróleo) foi colocada no ácido juntamente com as amostras tratada, para verificar se ocorre perda de massa pela decapagem, mas em todas as amostras como soldadas não foram verificadas perda de massa.

A determinação da taxa de corrosão foi obtida pela equação 1, de acordo com a norma N-2364 da Petrobras.

$$\text{Taxa de corrosão} = \frac{K \times \Delta M}{S \times t \times \rho} \quad (1)$$

Onde: K - constante– $8,76 \times 10^4$.
 ΔM - diferença de massa antes e após a exposição ao meio corrosivo (g)
 S - área exposta da amostra (cm²)
 t - tempo de exposição (horas)
 ρ - massa específica do aço (g/cm³).

4. Resultados e Discussão

Na Figura 4, é apresentado o resultado da média da taxa de corrosão, obtido através da análise de perda de massa de 3 amostras tratadas em petróleo a 300°C para cada condição. O resultado revelou que todas as amostras apresentaram uma taxa de corrosão considerada severa de acordo com a norma N-2364 da Petrobras, acima do valor indicado pela linha tracejada na Figura 4.

Verifica-se uma menor taxa de corrosão para a amostra de aço AISI 444 soldada com eletrodo AWS E309MoL-16 e um maior grau de corrosão para a amostra de aço AISI 316L soldada com o eletrodo AWS E316L-17, para as amostras analisadas.

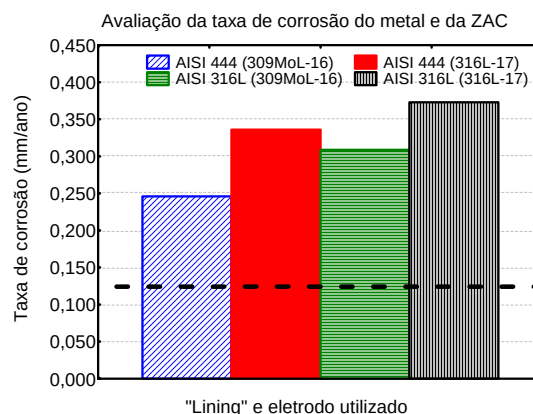


Figura 4. Taxa de corrosão dos metais de base tratados a 300°C.

De uma maneira geral, pode-se observar que os “lining’s” (aço AISI 316L e AISI 444) soldados com o eletrodo AWS E316L-17 apresentaram maiores valores de taxa de corrosão que os soldados com o eletrodo AWS E309MoL-16, o que nos leva a concluir que as amostras soldadas com o eletrodo AWS E309MoL-16 apresentam melhor resistência à corrosão.

Quando é feita uma comparação dos “lining’s” soldados com o mesmo eletrodo, tem-se que o “lining” de aço AISI 444 é o que apresenta melhor resistência a corrosão, independente do eletrodo utilizado, como está mostrado na Figura 4.

As menores taxas de corrosão para o aço inoxidável ferrítico AISI 444 eram esperadas, pois na caracterização superficial em microscopia eletrônica de varredura, somente a região adjacente ao cordão de solda apresentou formação de produto de corrosão, mas em menor intensidade do que as observadas para aço AISI 316L. Não sendo encontrado indícios de corrosão na região não afetada pelo calor da solda.

A avaliação da superfície dos metais de solda depositado pelo eletrodo AWS E309MoL-16 diluídos com os “lining’s” de aço AISI 316L e AISI 444 é apresentada nas Figuras 5(a) e 5(b), respectivamente. Pode-se observar a presença do ataque corrosivo pela análise visual das Figuras 5(a) e 5(b) e, confirmado pelo EDX mostrado na Figura 5(c). O EDX mostra a existência de elementos característicos do metal de solda e ainda a presença de oxigênio e enxofre, característicos de produtos da corrosão, mostrando que estes produtos são formados pela presença de óxido de ferro e/ou sulfeto de ferro.

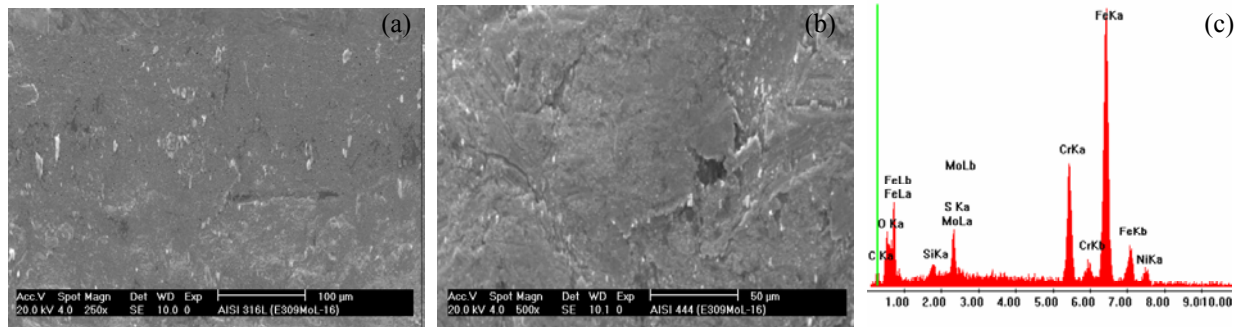


Figura 5. Superfície do metal de solda depositado pelo eletrodo AWS E309MoL-16 (a) diluído com aço inoxidável AISI 316L tratado em petróleo a 300°C. (b) Diluído com aço AISI 444. (c) Análise de EDX da superfície do metal de solda.

Nas Figuras 6(a) e 6(b) estão mostrados a avaliação da superfície dos metais de solda depositados pelo eletrodo AWS E316L-17 diluídos com “lining’s” de aços AISI 316L e AISI 444, respectivamente. Têm-se a presença de produtos do ataque corrosivo, Figuras 6(a) e 6(b) confirmados pelo EDX mostrado na Figura 6(c). O EDX mostra a existência de elementos característicos do metal de solda e ainda a presença de oxigênio e enxofre, característicos de produtos da corrosão, formando óxido de ferro e/ou sulfeto de ferro, contudo quando comparado com o EDX da Figura 5(b), verifica-se que os picos de enxofre para o metal de solda do eletrodo AWS E316L-17 são maiores que os observados para o metal de solda do eletrodo AWS E309MoL-16, contudo sabe-se que os resultados apresentados nos EDX’s são apenas qualitativos. Todavia, esta diferença já é um indício de que o eletrodo AWS E316L-17 sofreu mais com o ataque corrosivo que o AWS E309MoL-16.

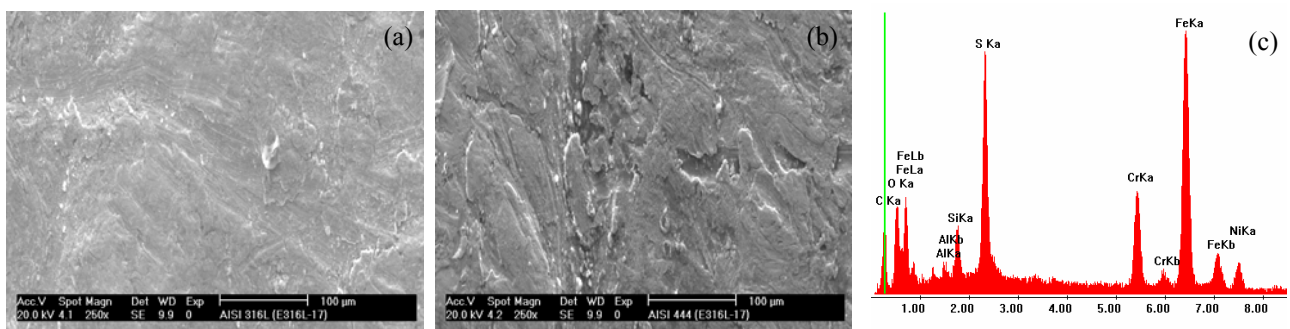


Figura 6. Superfície do metal de solda depositado pelo eletrodo AWS E316L-17 diluído com aço inoxidável AISI 316L tratado em petróleo a 300°C. (b) Diluído com o aço AISI 444. (c) Análise de EDX da superfície do metal de solda.

Nas Figuras 7(a) e 7(b) são mostrados imagens da superfície da ZAC dos aços AISI 316L e AISI 444, respectivamente, com o propósito de mostrar a maior intensidade do ataque corrosivo para o aço AISI 316L quando comparado com o AISI 444, ambos soldados com o eletrodo AWS E309MoL-16.

Da mesma forma que foi observado para o metal de solda, o produto da corrosão é caracterizado como sendo sulfeto de ferro e/ou óxido de ferro. A ZAC dos “lining’s” apresentaram, visualmente, uma maior presença do ataque corrosivo que o metal de solda.

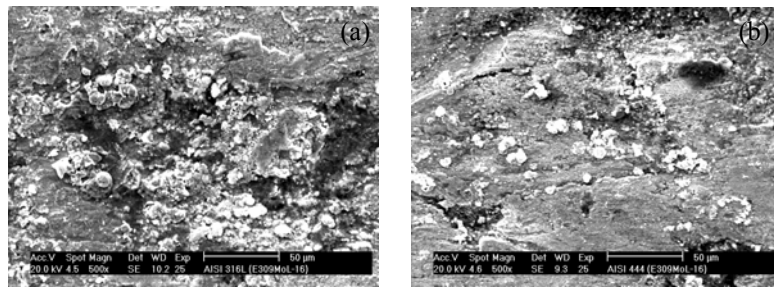


Figura 7. (a) ZAC do aço AISI 316L e (b) ZAC do aço AISI 444, ambas soldadas com eletrodo AWS E309MoL-16.

Nas Figuras 8(a) e 8(b) são mostrados imagens da superfície da ZAC dos aços AISI 316L e AISI 444, respectivamente, com o propósito de mostrar a maior intensidade do ataque corrosivo para o aço AISI 316L quando comparado com o AISI 444, ambos soldados com o eletrodo AWS E316L-17.

O produto da corrosão foi sulfeto de ferro ou óxido de ferro, o mesmo ocorrido do metal de solda, mas em maior intensidade do que a observada para o metal de solda. A ZAC dos “lining’s” de aço AISI 316L e AISI 444 soldados com o eletrodo AWS E316L-17 após o tratamento em petróleo a 300°C por 30 horas não apresentaram o surgimento de trincas.

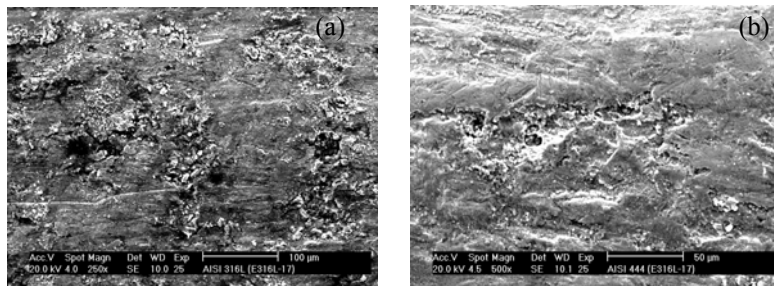


Figura 8. (a) ZAC do aço AISI 316L e (b) ZAC do aço AISI 444, ambas soldadas com eletrodo AWS E316L-17.

5. Conclusão

O metal de solda depositado pelo eletrodo AWS E309MoL-16 foi o que apresentou os melhores resultados, comparados aos obtidos pelo eletrodo AWS E316L-17, com relação à taxa de corrosão, independente do material do “lining”.

Apesar da ZAC do “lining” de aço AISI 444 ter apresentado o surgimento de precipitações que podem resultar em perdas de suas propriedades mecânicas e na resistência a corrosão, ele é mais resistente à corrosão que o “lining” de aço AISI 316L.

Tanto os corpos de prova com o “lining” de aço AISI 316L e AISI 444 soldados com o eletrodo AWS E309MoL-16 quanto com o eletrodo AWS E316L-17, não apresentaram trincas após a exposição dos “lining’s” ao tratamento em petróleo a 300°C durante 30 horas.

6. Agradecimentos

Os autores agradecem ao Engesolda-UFC, ao LACAM / MEV-UFC e ao Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes (LCL-UFC) pelo apoio laboratorial. À ACESITA pelo fornecimento do aço e ao CENPES/Petrobras, CNPq, FINEP e ANP pelo suporte financeiro.

7. Referências

- ASM INTERNATIONAL. “Corrosion in the Petrochemical Industry“. 1st ed. United States of America : ASM, 1994.
- LEWELLYN, D. T., HUDD, R.C. “Steels Metallurgy & Applications“. 3rd ed. Oxford : Butterworth Heinemann, 1998.
- SMITH, W. F., “Structure and properties of engineering alloys“. 2nd ed. USA : McGraw-Hill, 1993.
- SILVA, C. C., “Avaliação da Microestrutura e da Resistência à Corrosão em petróleo cru de juntas soldadas de aços inoxidáveis”, UFC, 2004.