

ESTUDO DA CORROSÃO NA ZAC DO AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO AISI 316L CAUSADA POR PETRÓLEO PESADO DA BACIA DE CAMPOS

Cleiton Carvalho Silva¹, José Mathias de Brito Ramos Júnior¹, João Paulo Sampaio Eufrásio Machado¹, Hosiberto Batista de Sant'Ana², Jesualdo Pereira Farias¹.

¹ ENGESOLDA/DEMP/UFC – Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, Bloco 715, Fortaleza, Ceará. cleitonufc@yahoo.com.br, jmathiasjr@ig.com.br, jpeufrasio@yahoo.com.br, jpf@secrel.com.br,

² LCL/DEQ/, UFC – Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, Bloco 709, Fortaleza, Ceará, hbs@ufc.br

Resumo – O presente trabalho teve por objetivo avaliar o efeito do ciclo térmico de soldagem sobre a resistência à corrosão do aço inoxidável austenítico AISI 316L em meio contendo petróleo pesado. Chapas de aço AISI 316L foram soldadas em 3 níveis de energia e submetidas a um tratamento térmico, imersas em petróleo pesado oriundo da Bacia de Campos, em duas temperaturas (200 e 300°C) durante 30 horas. A avaliação consistiu da caracterização superficial, empregando as técnicas de microscopia eletrônica de varredura MEV e energia dispersiva de raio-X (EDX). A avaliação da resistência à corrosão foi realizada através da determinação da perda de massa dos corpos de prova. Conclui-se que o ciclo térmico de soldagem, independente da energia aplicada, foi suficiente para causar alterações na zona afetada pelo calor (ZAC) do aço inoxidável austenítico AISI 316L, capaz de tornar esta região mais susceptível à corrosão. Conclui-se também que a variação da energia de soldagem causa uma variação no valor da taxa de corrosão.

Palavras-Chave: corrosão em petróleo; ZAC; aço inoxidável AISI 316L.

Abstract – In this work, the effect of welding heating cycle on AISI 316L austenitic stainless steel corrosion resistance in medium contained heavy crude oil was evaluated. AISI 316L stainless steel plates were welded using three levels of welding energy. Samples were heat treated immerse in heave crude oil at two levels of temperature (200 and 300°C) during 30 hours. The scanning electronic microscopy (SEM) and energy dispersive of X-ray (EDX) were used to surface characterization. The weigh loss was determined to evaluate the corrosion rate. The results shows that the welding heating cycle is sufficient to cause the heat affected zone (HAZ) of the AISI 316L austenitic stainless steel susceptible to corrosion caused by heavy crude oil.

Keywords: corrosion caused by petroleum, HAZ, AISI 316L austenitic stainless steel

1. Introdução

Devido às severas condições de serviço, tais como altas temperaturas e contato com fluidos que possuem alto grau de corrosividade, os equipamentos utilizados nas indústrias de processamento de petróleo e gás são fabricados com materiais que combinam boas propriedades mecânicas com excelente resistência à corrosão (Folkhard, 1988). Dentre os materiais que reúnem estas características, destacam-se os aços inoxidáveis, que podem ser aplicados integralmente na fabricação do equipamento ou somente como revestimento. A segunda opção em muitos casos é a mais atraente do ponto de vista econômico (Farraro e Stellina Jr., 1996). Além de resistência à corrosão, os aços inoxidáveis devem possuir outras qualidades como boa soldabilidade, isso por que a soldagem é extensivamente empregada na fabricação e no reparo dos equipamentos da indústria do petróleo.

Os aços inoxidáveis podem estar sujeitos a vários problemas metalúrgicos quando expostos à determinadas faixas de temperatura. Na soldagem, o ciclo térmico é capaz de submeter a zona afetada pelo calor (ZAC) destes materiais a estas faixas de temperatura críticas, as quais são responsáveis pela formação de fases intermetálicas como sigma (σ), chi (χ) e Laves, e precipitados indesejáveis (Folkhard, 1988; Kou, 1987). Muitas vezes a escolha adequada do tipo de aço e dos parâmetros de soldagem pode resultar num aumento da vida útil dos equipamentos. Silva *et al.* (2004) estudando o efeito do ciclo térmico de soldagem sobre a resistência a corrosão em meio contendo petróleo, da ZAC de um aço inoxidável ferrítico, verificou que a corrosão ocorreu preferencialmente na região da ZAC e que o aumento do aporte térmico contribui para o aumento da corrosão, evidenciando a influência da soldagem sobre a resistência à corrosão do material.

Atualmente o aço inoxidável austenítico AISI 316L vem sendo empregado no setor petróleo e gás natural como revestimento interno de torres de destilação, por possuir boa resistência à corrosão. Entretanto, as informações sobre o comportamento deste aço em meio contendo petróleo pesado e os efeitos causados pela soldagem sobre a resistência à corrosão são bastante escassas. Espera-se com este trabalho contribuir para o estudo da corrosão em aços inoxidáveis usados em ambiente de refino de petróleo, além de fornecer informações ao setor industrial quanto a aplicação deste material, objetivando melhoria da confiabilidade e vida útil dos equipamentos, bem como redução de custos.

2. Materiais e Métodos

2.1. Caracterização do óleo cru

O óleo cru utilizado neste trabalho foi fornecido pelo Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo M. de Mello - CENPES/Petrobras. Trata-se de um petróleo pesado oriundo da região da Bacia de Campos no Rio de Janeiro, sem qualquer pré-processamento, cujas características são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Análise físico-química do petróleo.

Densidade (20/40)	API ^o *	Viscosidade 50°C (mm ² /s)	Acidez (mg KOH/g)*	Enxofre (%m/m)*
0,91042	16,8	240	2,73	0,56

2.2. Caracterização dos metais de base e do metal de adição

O metal de base utilizado foi o aço inoxidável austenítico AISI 316L, cuja composição química está apresentada na Tabela 2. O metal de adição utilizado foi o eletrodo inoxidável austenítico AWS E 309MoL-16 com diâmetro de 2,5 mm. A composição química do metal de adição, segundo o fabricante, é apresentada na Tabela 3.

Tabela 2. Composição química do aço AISI 316L (% em massa).

C	Mn	Cr	P	S	Mo	Si	Ni	N
0,022	1,36	16,93	0,03	0,003	2,09	0,47	10,11	411*

* valor em ppm.

Tabela 3. 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

2.3. Procedimento de Soldagem

As soldagens de simples deposição na posição plana foram realizadas sobre as chapas de aço inoxidável austenítico AISI 316L, com dimensões de 50 x 150 mm e espessura de 3,0 mm, empregando-se 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, e sistema de aquisição de dados. Foram empregados neste trabalho três níveis de energia de soldagem, cujos parâmetros são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Parâmetros de soldagem utilizados em CC⁺.

Corrente eficaz (A)	Tensão eficaz (V)	Velocidade de soldagem (cm/min)	Diâmetro do eletrodo (mm)	Energia de soldagem (kJ/cm)
80	25	20,0	2,5	6,0
80	25	12,5	2,5	9,0
80	26	10,0	2,5	12,0

2.4. Tratamentos térmicos

Após as soldagens, as chapas passaram por um processo de limpeza para remoção da escória. As chapas foram cortadas para extração de amostras com dimensões de 12 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. A duração do ensaio em petróleo foi de 30 horas. É importante salientar que estas condições de ensaio são 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.

2.5. Caracterização superficial após tratamento térmico

Após o tratamento, as amostras passaram por uma limpeza em querosene para posterior avaliação da superfície. Empregaram-se as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise dispersiva de raios-X (EDX) para identificar a forma de corrosão presente e a influência do óleo pesado nas amostras. As amostras permaneceram em um recipiente fechado, imersas em querosene, até o momento de sua caracterização no MEV. Esta medida foi tomada para evitar um contato prolongado com o ar, que poderia causar um processo de corrosão atmosférica, mascarando os resultados.

2.6. Avaliação da taxa de corrosão

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 verificar a perda de massa devido à corrosão. Os corpos de prova foram submetidos a uma decapagem química, utilizando uma solução alcoólica com 10% de ácido nítrico durante 10 minutos. 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 VII, segundo a norma N-2364 da Petrobras.

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

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

3. Resultados e Discussão

3.1. Caracterização superficial dos corpos de prova tratados a 200°C

A amostra tratada à 200°C apresentou sobre a superfície uma camada de produto de corrosão que recobriu quase que completamente a região adjacente ao cordão de solda, como está apresentado na Figura 1a. No detalhe ampliado (Figura 1b) é possível observar a formação da camada e a morfologia do produto da corrosão. A análise química das partículas está apresentada na Figura 1c e indica a presença de elevados teores de ferro, oxigênio e enxofre, sugerindo que a camada é formada por óxidos e sulfetos de ferro. Observam-se ainda, trincas na formação do tubérculo (Figura 1b), as quais expõem continuamente o substrato ao meio corrosivo.

Na Figura 2a é apresentada uma região da ZAC afastada do cordão de solda. Observa-se nesta micrografia uma camada de produto de corrosão e uma nova nucleação sobre a camada. A análise química da partícula e da camada está apresentada nas Figuras 2b e 2c, respectivamente. Verifica-se que as partículas são óxidos de ferro com uma morfologia globular. Estas partículas com formato de glóbulos são semelhantes às encontradas por Silva *et al.* (2004) em seu trabalho avaliando a corrosão superficial causada por um petróleo pesado do campo de Fazenda Alegre no Espírito Santo. A camada apresentou uma composição química mais complexa, na qual é possível observar além de oxigênio e

ferro, grande quantidade de cromo, e a presença de enxofre, níquel e potássio. A presença do níquel e do cromo é atribuída à composição química do aço. O enxofre pode estar associado ao óxido na forma de sulfeto de ferro e o potássio pode ser proveniente de sais minerais contidos no petróleo pesado.

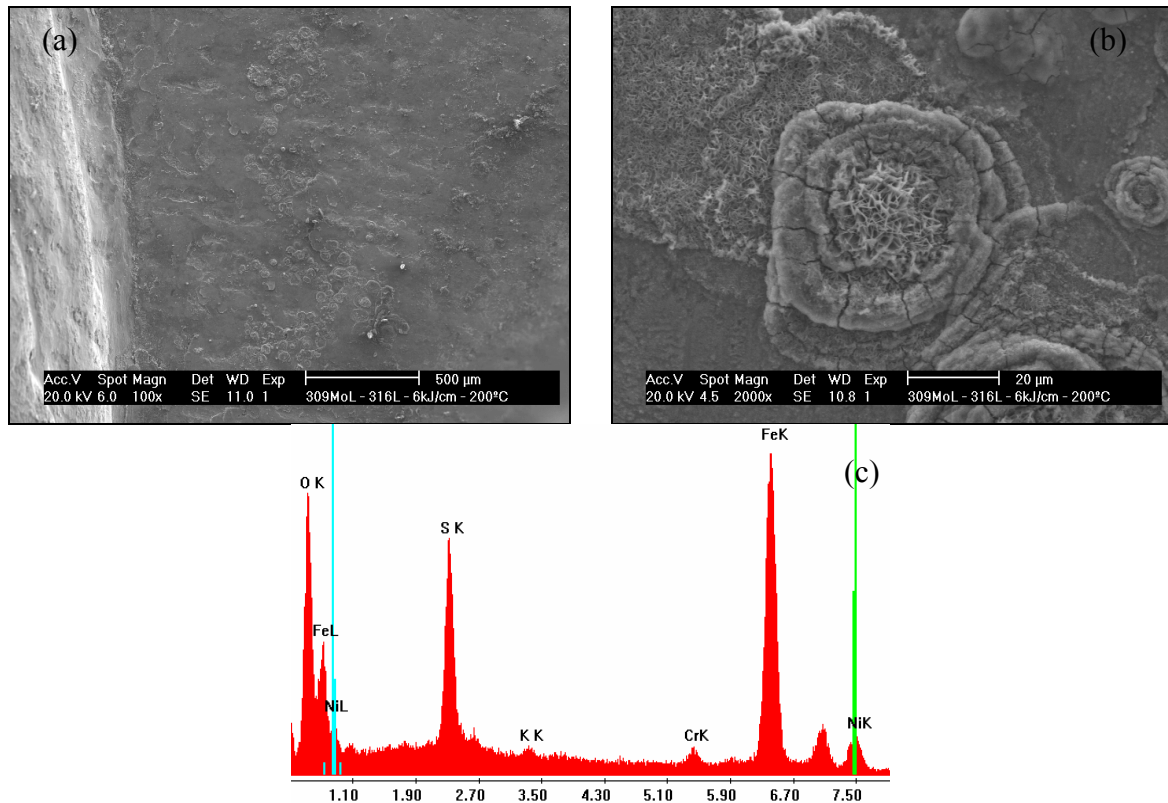


Figura 1. (a) Região adjacente ao cordão de soldado do aço AISI 316L. (b) Aspecto da morfologia dos produtos da corrosão. (c) análise química dos produtos da corrosão obtida por EDX.

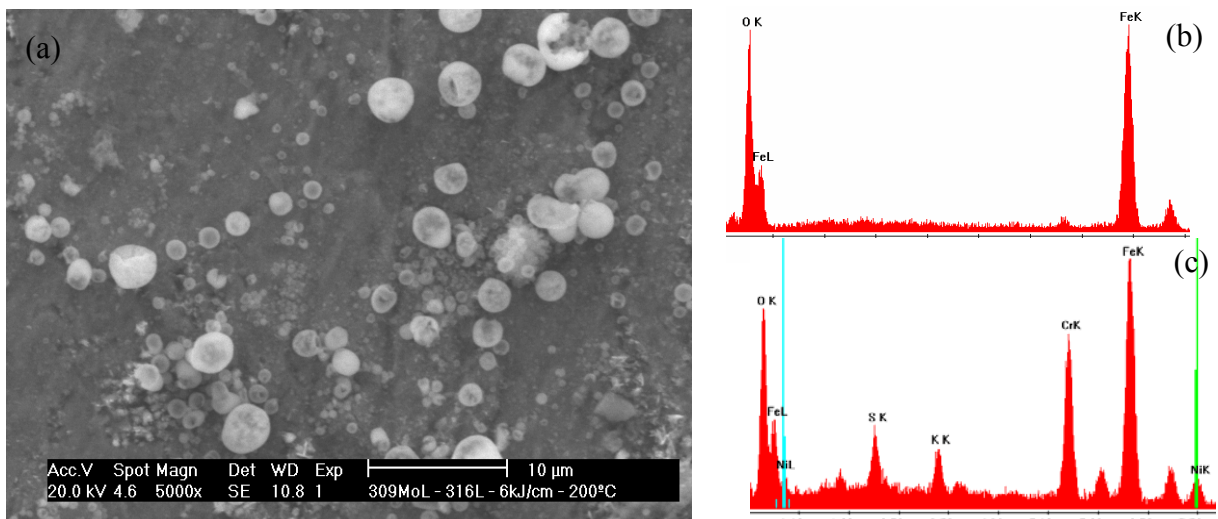


Figura 2. (a) Região da ZAC distante do cordão de solda do aço 316L. (b) Análise química das partículas. (c) Análise química da camada.

Na região do metal de base não foi observada a formação de uma camada com produto de corrosão. Entretanto, verificou-se em algumas cavidades provenientes da rugosidade do material, uma estrutura com aspecto “trincado” semelhante a contornos de grão. O detalhe ampliado de uma destas cavidades é mostrado na Figura 3a. A análise de EDX apresentada na Figura 3b mostra uma pequena quantidade de oxigênio e os principais elementos de liga do aço, levando a crer que as trincas são na verdade os contornos de grão da austenita que sofreram o ataque do meio corrosivo. Machado *et al* (2004), avaliando o comportamento da corrosão em petróleo do aço inoxidável austenítico AISI 304, verificou que a corrosão do material, quando submetido a um aquecimento desde a temperatura ambiente até às temperaturas de 200 e 300°C, ocorreu preferencialmente nos contornos de grão da austenita.

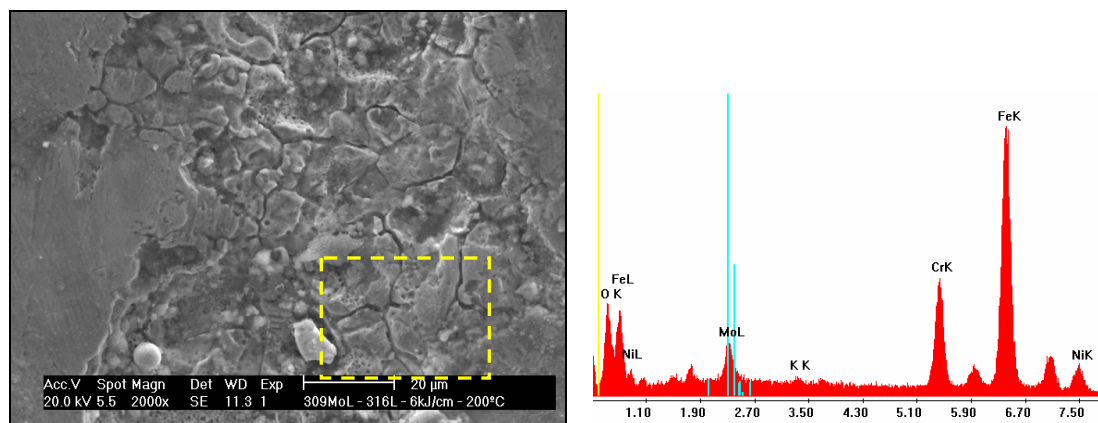


Figura 3. (a) Metal de base do aço AISI 316L. Detalhe ampliado de uma cavidade. Presença de contornos de grão. (b) Análise química da região indicada na Figura 3a.

3.2. Caracterização superficial dos corpos de prova tratados a 300°C

De uma forma geral, o aspecto da superfície das amostras soldadas com 6, 9 e 12 kJ/cm foram semelhantes ao apresentado na Figura 4. Observa-se uma camada de produto de corrosão relativamente consolidada. A análise química na Figura 4b mostra que os elementos presentes são basicamente enxofre e ferro, caracterizando o produto da corrosão como sendo sulfeto de ferro. Continuando a avaliação numa região mais distante do cordão de solda, verificou-se a precipitação de considerável quantidade de partículas sobre a superfície. O aspecto desta região está mostrado na Figura 5a. Nesta região também foram observadas cavidades cujo aspecto é semelhante à apresentada na Figura 3a, na qual se observam os contornos de grão da austenita (Figura 5b).

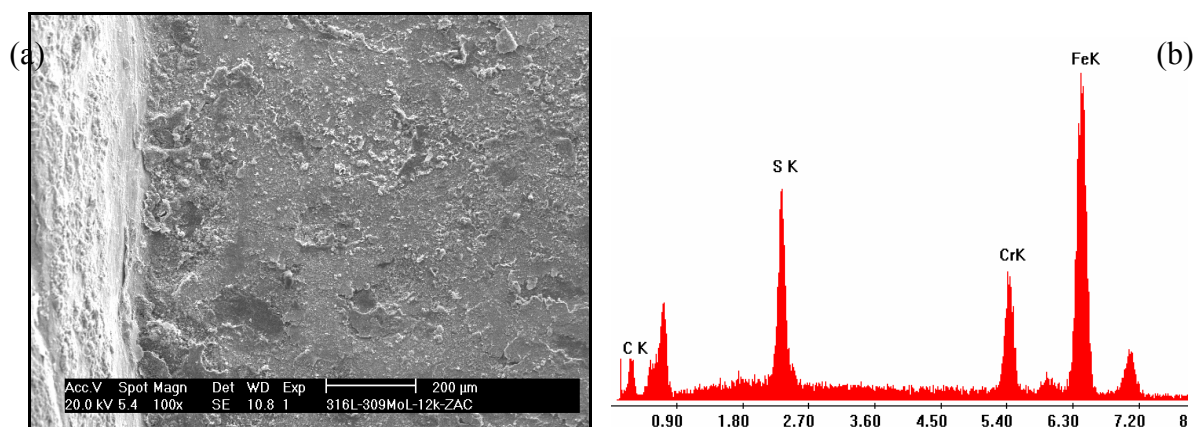


Figura 4. (a) Região adjacente ao cordão de solda do aço AISI 316L. (b) Análise química da camada mostrada na Figura 4a.

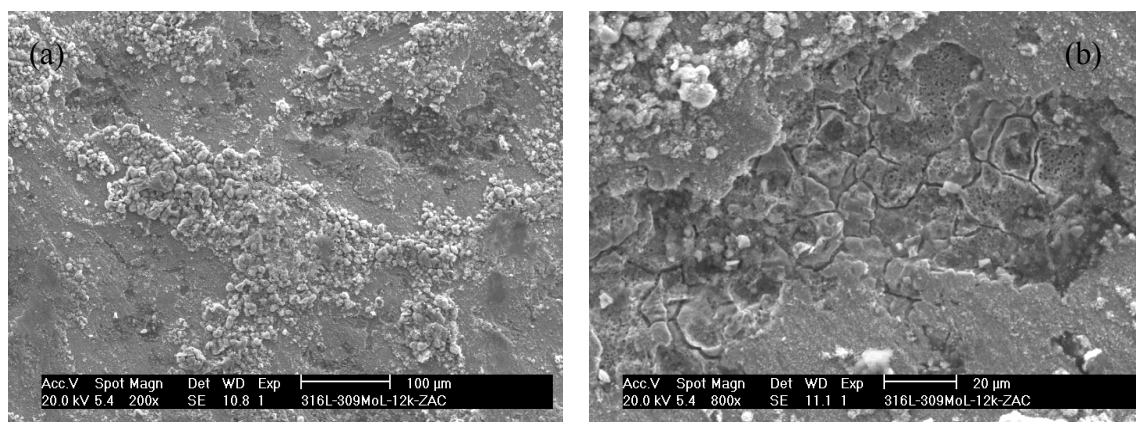


Figura 5. (a) Região distante do cordão de solda. (b) Detalhe de uma cavidade na qual é possível observar os contornos de grão da austenita no aço AISI 316L.

3.3. Avaliação da taxa de corrosão

A taxa de corrosão na ZAC do aço inoxidável AISI 316L é apresentada na Figura 6. Observa-se nesta figura uma ligeira tendência de queda da taxa de corrosão com o aumento da energia de soldagem, para os resultados do tratamento na temperatura de 200°C. Este resultado é coerente com a observação da superfície, na qual não foram observadas variações significativas do aspecto da corrosão superficial, entre os corpos de prova para as três condições de soldagem empregadas.

Para os corpos de prova tratados a 300°C, a variação da taxa de corrosão foi mais significativa, seguindo uma tendência de crescimento com o aumento da energia de soldagem. Esta tendência de aumento da taxa de corrosão foi também observada através da caracterização superficial, na qual a intensidade do ataque corrosivo da superfície aumenta com o aumento da energia de soldagem.

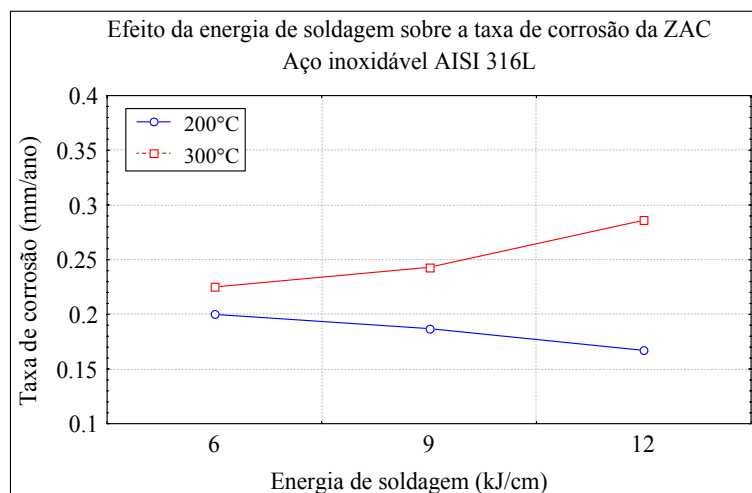


Figura 6. Variação da taxa de corrosão da ZAC com a energia de soldagem.

4. Conclusões

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

- O ciclo térmico de soldagem, independente da energia aplicada, foi suficiente para causar alterações na zona afetada pelo calor (ZAC) do aço inoxidável austenítico AISI 316L, podendo de tornar esta região mais susceptível à corrosão.
- Para a temperatura de 200°C ocorreu a formação tanto de óxidos quanto de sulfetos de ferro como produto de corrosão, já no ensaio a 300°C o produto de corrosão foi basicamente sulfeto de ferro.
- A variação da energia de soldagem causa uma variação no valor da taxa de corrosão.

5. Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer ao Laboratório de Engenharia de Soldagem e ao Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes, ambos da UFC, à Petrobrás pelo fornecimento do petróleo e ao CNPq, FINEP e ANP/PRH-31 pelo suporte financeiro.

6. Referências

- FARRARO, T., STELLINA Jr., R. M.. "Materials Construction for Refinery Applications". In: Corrosion 96, paper n.614, 1996.
- FOLKHARD, E. "Welding Metallurgy of Stainless Steels". New York, Spring-Verlag Wien, 1988.
- KOU, S. Welding Metallurgy. New York, John Wiley & Sons, 1987.
- MACHADO J. P. S. E., SILVA C. C., SOBRAL-SANTIAGO, A. V. C., SANT'ANA, H. B., FARIAS, J. P. Effect of temperature on the level of corrosion caused by heavy petroleum on AISI 304 and AISI 444 stainless steel. Materials Research. Received to publication., 2004.
- SILVA C. C., MACHADO J. P. S. E., SOBRAL-SANTIAGO, A. V. C., SANT'ANA, H. B., FARIAS, J. P. Estudo comparativo entre o tipo de corrosão provocada por petróleo pesado nacional e venezuelano na zona afetada pelo calor em aços inoxidáveis ferríticos. Petro&Química, v. 16, p, 2004.