



CARACTERIZAÇÃO DE AÇOS ALONIZADOS UTILIZADOS NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO

- (1) **Ramón Cortés Paredes**, Dr. Eng.; . Email: ramon@demec.ufpr.br
- (2) **Ana Sofia C.M. D'Oliveira**, PhD. , sofmat@demec.ufpr.br
- (3) **André Capra**; capra@demec.ufpr.br

Resumo. São enormes os problemas e os prejuízos causados pela corrosão nas operações de produção e refino do petróleo. No processo de refino do petróleo temos a presença entre outros, do gás naftênico, ambiente em que o caráter do ataque corrosivo é significativamente agressivo, onde a deterioração provocada pelo hidrogênio é o tipo de deterioração mais danosa encontrada em uma refinaria de petróleo. São várias as publicações que atestam a excelente proteção conferida ao aço pelo revestimento de alumínio em atmosferas industriais. Esse revestimento representa um compromisso ideal entre a proteção puramente passiva e a proteção ativa. Além disso a presença de uma camada intermetálica (Fe/Al) na zona de ligação entre o alumínio e o aço, possível de ser obtida por tratamento térmico a mais, representa uma barreira protetora adicional, em particular contra a difusão do hidrogênio no aço, em meios que contém gás naftênico ou ácido sulfídrico. Em escala industrial são fabricados através do processo de Alonização, tubos (já utilizados na Refinaria Presidente Getúlio Vargas - REPAR) que requerem um tratamento térmico a 1050 °C para permitir a difusão do alumínio no material do tubo e formar os intermetálicos Fe/Al, os quais apresentam reconhecida resistência aos meios corrosivos sulfurosos no ambiente do refino do Petróleo. Esta é a motivação da caracterização destes aços alonizados para estudar quais tipos de intermetálicos são formados. Foram preparados corpos de provas e realizados exames microscópico por meio de microscopia ótica e eletrônica de varredura. A superfície alonizada estudada apresenta-se com maior dureza e foi observado que a difusão do alumínio é significativa e permite formar vários tipos diferentes de intermetálicos Fe/Al, mostrando, que ocorre inclusive difusão do alumínio sem a formação de intermetálicos.

Palavras-chaves: Alonização, difusão alumínio, intermetálicos

1. INTRODUÇÃO.

Os materiais, em forma especial os aços, estão sujeitos a deterioração, tanto por ação mecânica (desgaste) como por ação química ou eletroquímica (corrosão), ou pela ação conjunta dos dois: desgaste-corrosão. Sendo estes fenômenos normalmente superficiais, seu controle é, geralmente feito através da alteração da superfície dos materiais ou por substituição do material, modificação do ambiente, providenciando uma barreira protetora ou uma superfície de sacrifício ou ambas. Historicamente, o enfoque da proteção contra a corrosão tem sido predominantemente selecionado por vias econômicas. As tecnologias atuais e emergentes continuam a expandir a metodologia e o aperfeiçoamento da proteção através de camadas inorgânicas e metálicas.

No âmbito dos processos técnicos vinculados à proteção dos materiais contra a corrosão sem exigir a fusão do metal de base, existem os processos de metalização por difusão e a aspersão térmica - AT. Processos mais modernos, assim como a deposição por vapor e implantação de íons, neste momento no mínimo são provavelmente limitados em gerar resistência à corrosão para componentes menores e críticos.

O processo de metalização por difusão mais conhecido é o processo de alonização, em que se produz a difusão do alumínio (Al) para uma peça de aço a elevada temperatura (1050 °C) através de vapor de Al, com o objetivo de se formar compostos intermetálicos Fe/Al. A camada aluminizada é muito resistente aos compostos de enxofre, à carbonetação e à oxidação em altas temperaturas, bem como à água do mar. É importante ressaltar que o processo de alonização apresenta eficiente proteção contra a corrosão [Weinbaum and McGill, 1987; Oden et al, 1989].

2. FORMAÇÃO DE INTERMETÁLICOS POR MEIO DA ALONIZAÇÃO.

No processo industrial de alonização uma peça de aço é aquecida a temperatura da ordem de 930 a 1050 °C e é injetado vapor de Al, permitindo com isso que o aço e o alumínio vapor fiquem em contato, dando lugar à difusão do Al no aço, ocorrendo assim a formação de compostos intermetálicos Fe/Al. Segundo a literatura deveria-se formar principalmente três fases intermetálicas: $FeAl_2$ (ξ), Fe_2Al_5 (η) e $FeAl_3$ (η). Este processo permite a formação de duas regiões aluminizadas, uma camada externa e uma interna, sendo que a camada externa é formada pelos intermetálicos $FeAl_3$. A camada mais interna caracteriza-se por ser do tipo Fe_2Al_5 de maior espessura e com grãos colunares direcionados [Know and Lee, 1981].

Estes aços alonizados com vapor de Al são muito resistentes à corrosão, a liga de aço que contém 6% de Al tem resistência à corrosão equivalente ao aço 18Cr-8Ni, quando testado em meio que contém 2% de H_2S em diferentes temperaturas. Quando comparada a liga Fe/Al com aços Cr-Ni em diferentes concentrações de H_2S , os resultados mostram que a liga com 10 % de Al tem resistência à corrosão superior que os aços Cr-Ni (Figuras 1 e 2), quando testadas em elevadas concentrações de H_2S [Weinbaum and McGill, 1987; Oden et al, 1989].

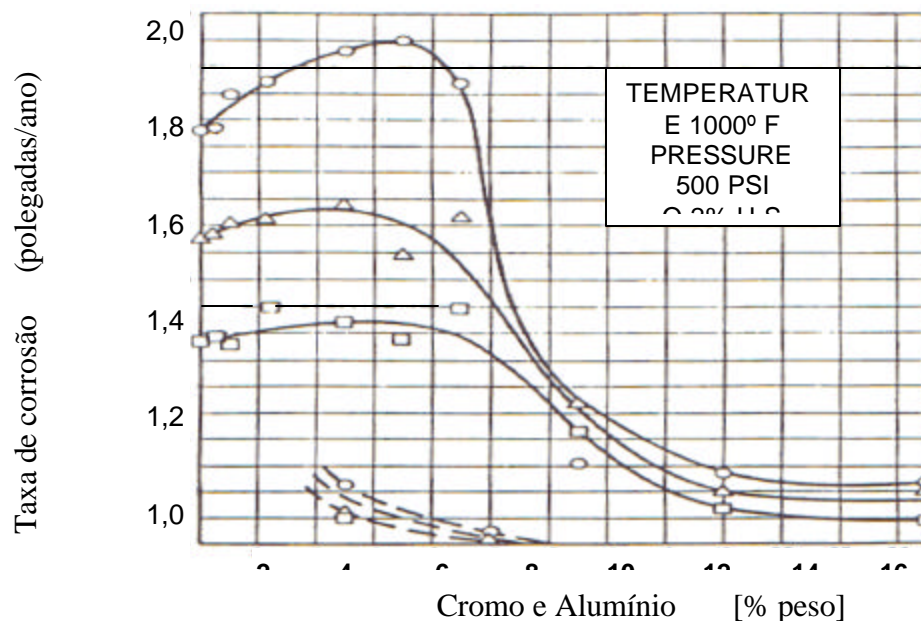


Figura 1. Comparação de aço alonizado com o aço CrNi, duração 24 horas de teste [Weinbaum and McGill, 1987; Oden et al, 1989]

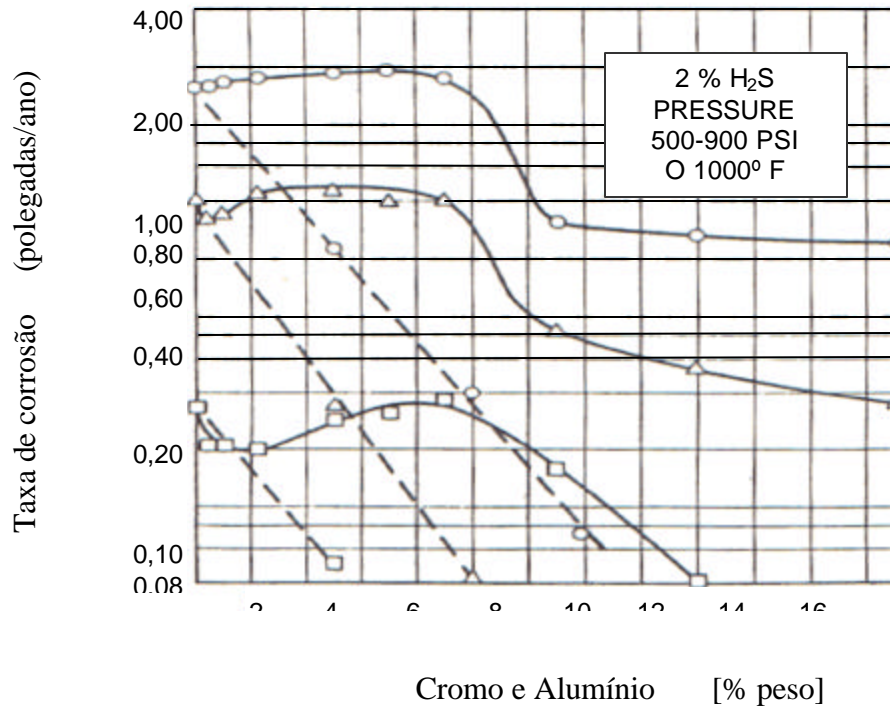


Figura 2. Comparação de aços CrNi com liga FeAl, 24 horas de teste [Oden et al, 1989].

Outra aplicação da alonização foi feita em substratos de aços inoxidáveis austeníticos, onde o alumínio difunde na faixa de 150/200 μm , formando uma camada de aproximadamente 100 μm de intermetálicos Fe/Al [4]. Na Fig. 3 pode-se observar a microestrutura da aluminização de um aço inoxidável AISI 304. Na fábrica ALON do Canadá [Baker and Chludzinski, 1998] tem-se alonizado tubos Incoloy 802 com difusão do Al de até 100 μm nas paredes do tubo de aço.

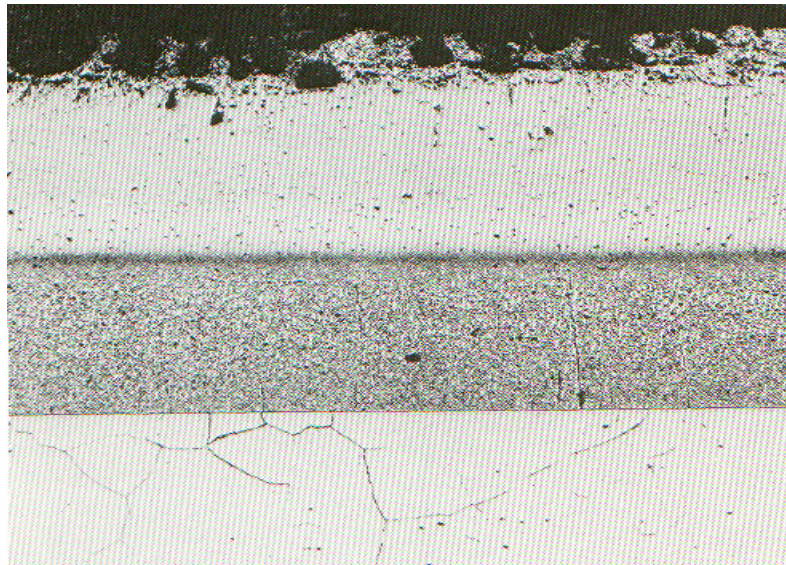


Figura 3. Microestrutura de aço inoxidável AISI 304 alonizado [Baker and Chludzinski, 1998].

Ao observar a Fig. 3 pode-se comentar que também há duas regiões bem definidas da difusão do alumínio, permitindo também a formação de dupla camada de intermetálicos como nos aços ao carbono que foi mencionado acima.

3. METODOLOGIA E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste trabalho caracterizou-se um aço alonizado fornecido pela refinaria Presidente Getulio Vargas – REPAR na condição de tubo de 120 mm de diâmetro externo com 9,7 mm de espessura, do qual foram preparados corpos de prova para análise química, medição de dureza, caracterização através de microscopia ótica e análise semi quantitativa (EDS).

Caracterização dos aços alonizados.

Metalografia ótica e eletrônica de varredura foram utilizadas para caracterizar as microestruturas produzidas. Junto com a medição da microdureza mediante as técnicas Vickers (500 g) e Knoop (100 g) permitiu avaliar as características das diferentes fases encontradas e determinar o perfil da microdureza na seção transversal dos corpos de provas.

Difração de raios-x:

A difração de raios-x foi utilizada nas superfícies dos corpos de prova preparados dos aços alonizados, com o intuito de verificar os tipos de intermetálicos Fe/Al formados.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização do aço Alonizado.

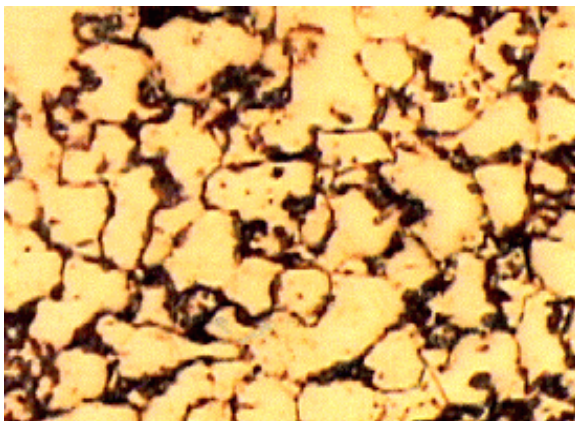
Na tabela 1 encontram-se os resultados da análise química feita sobre amostra retirada do tubo de aço alonizado.

Tabela 1. Composição química de aço Alonizado [%]

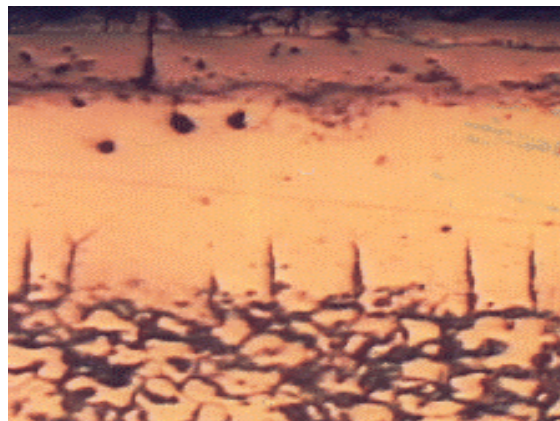
| C | Mn | Mo | Cr | Ni | Co | Cu | Ti | V | W |
|-------|---------|---------|---------|---------|---------|--------|---------|---------|--------|
| 0,127 | 0,424 | 0,484 | 5,77 | 0,0654 | <0,050 | 0,0633 | <0,0050 | 0,00623 | <0,050 |
| Si | Sn | Pb | Ca | P | S | Al | | | |
| 0,391 | <0,0050 | 0,00658 | 0,00174 | 0,00916 | 0,00922 | 0,0532 | | | |

Micoestrutura do aço alonizado.

Nas Figuras 4a e 4b observa-se a microestrutura do aço alonizado.



a (4 00x)



b (150x)

Figura 4. Microestrutura de aço alonizado, a) metal de base (←), b) região de formação de intermetálicos Fe/Al (→) Ataque Nital 2%

A difusão do Al na temperatura de tratamento (930 a 1050 °C) até a profundidade de 200µm no substrato de aço é evidenciada na figura 4b. É possível identificar a existência de três regiões, a parte inferior corresponde ao metal de base, a região não atacada pelo reagente nital (região mais clara) que tem uma espessura aproximada de 140µm e uma região mais escura (também não atacada) de aproximadamente 60µm na superfície do aço. Na Fig. 5 observa-se as características da estrutura dos grão na região onde houve difusão do alumínio.

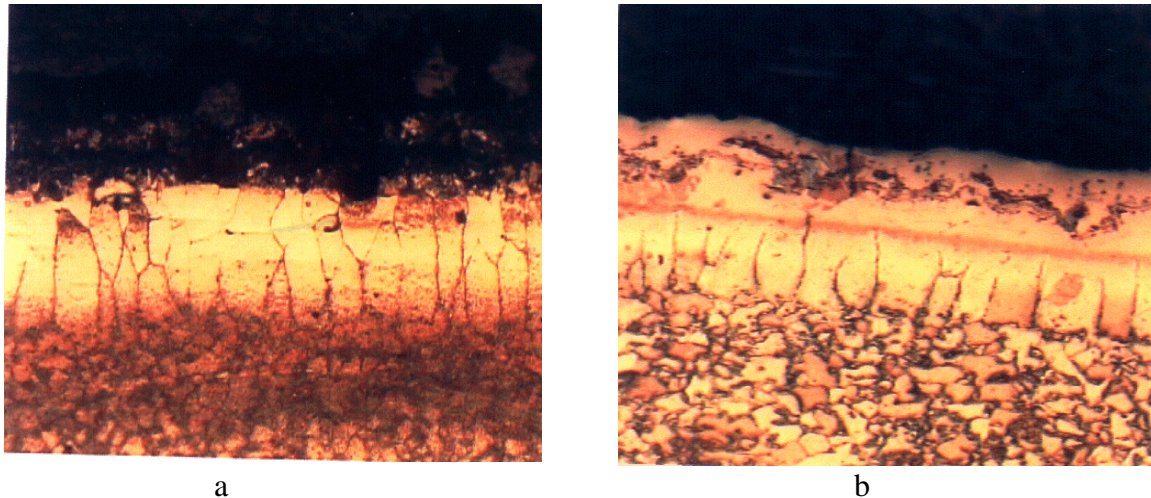


Figura 5. Microestrutura da região onde houve formação de intermetálicos FeAl pela difusão do alumínio (200x).

Da Fig. 5 pode-se comentar que ‘na microestrutura do aço (metal de base) houve uma mudança de estrutura totalmente de grãos poligonais a colunares com clara direção de crescimento (Figura 5a). Na observação da figura 5b pode-se constatar que existe uma linha mais escura que dá início ao crescimento colunar da região que contém alumínio difundido com formação de intermetálicos. Desta figura 5 pode-se comentar que existe uma característica similar ao fenômeno da alonização no aço inoxidável AISI 304 (figura 3), onde também existem as duas regiões de formação de intermetálicos separadas com uma linha mais escura.

De acordo com os resultados obtidos da difração de raios-x destas regiões pode-se comentar o seguinte.

- região escura na superfície: nesta região temos que o alumínio formou a maior quantidade de intermetálicos Fe/Al do tipo Fe_4Al_{13} , $Fe_{24}Al_{76.8}$, $FeAl_2$, $FeAl$, $FeAl_5$, Fe_3Al , observa-se que a região é homogênea e contínua,
- região mais clara: nesta região temos a presença de alumínio sobre a forma de intermetálicos Fe/Al do tipo Fe_3Al e Fe_2Al , e com alumínio nos contornos de grão do metal de base.

Isto é reforçado pelo análise EDS realizado no MEV (tabela 2) e pode estar relacionado com a maior temperatura e maior concentração de alumínio na superfície de aço o que permite a formação de mais intermetálicos na superfície que na região mais clara.

A avaliação da quantidade de alumínio obtida por MEV pode ser observado na tabela 2.

Tabela 2. Resultados do análise EDS realizado no MEV.

| Região de medição | alumínio | ferro |
|-------------------|----------|--------|
| | % peso | % peso |
| Mais clara | 28.3 | 57.7 |
| Escura | 32.2 | 56.4 |

Nas Figuras 6 e 7 mostram-se o perfil de dureza obtido na seção transversal do material alongado.

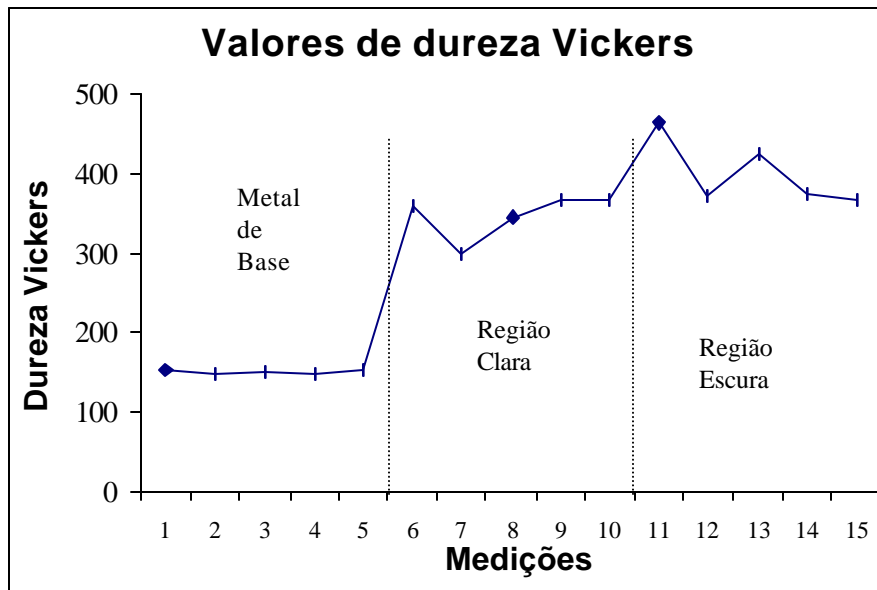


Figura 6. Perfil de dureza na seção transversal no metal de base e regiões onde houve difusão do Al.

Os resultados de dureza observados na Fig. 6, permitem verificar que a região onde foi formada uma camada mais densa de intermetálicos atingiu uma maior dureza, sendo levemente menor onde só tem alumínio difundido. Com a finalidade de conhecer as características de dureza da linha mais escura foi utilizada a técnica de medição Knoop, a Fig.7 mostra os valores medidos.

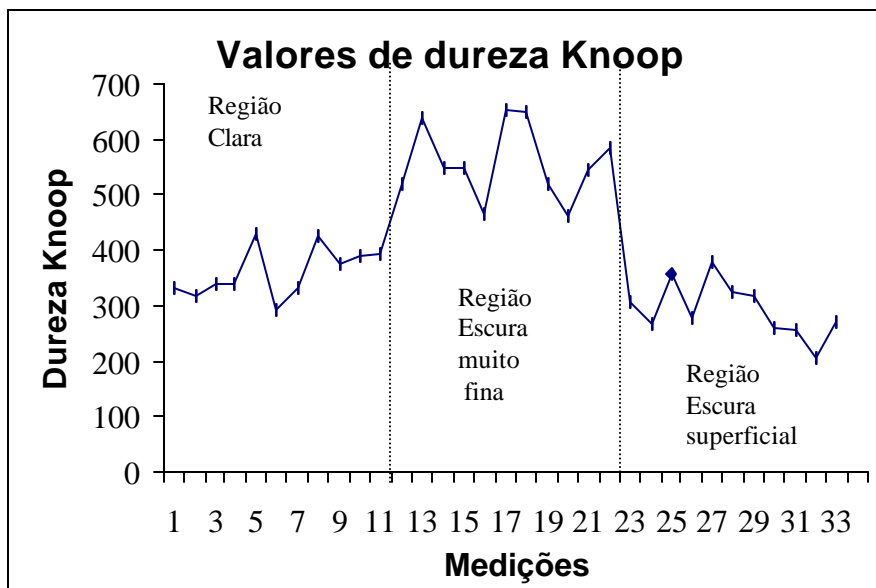


Figura 7. Perfil de dureza nas três regiões – região clara, mais escura e linha escura.

A análise das medições de dureza Knoop permitiu constatar que a região escura muito fina atinge a maior dureza quando comparada com as outras regiões onde houve difusão de alumínio com formação de intermetálicos. Segundo a literatura, a região escura mais fina estaria constituída de compostos mais duros e frágeis do tipo Fe_2Al_5 que representa uma região onde pode ocorrer trincas [3].

5. CONCLUSÕES

De acordo com a análise dos resultados pode-se concluir o seguinte:

O processo de Alonização permite a formação de intermetálicos do tipo Fe/Al, possibilitando com isso a formação de uma camada espessa e homogênea.

As temperaturas utilizadas no processo de alonização que facilitam a difusão de alumínio e formação de intermetálicos FeAl permitem a transformação da estrutura do metal de base de grãos poligonais para colunares.

Nas três regiões onde o alumínio foi difundido e formou intermetálicos a dureza do metal de base foi aumentada significativamente.

REFERÊNCIAS

- [1] WEINBAUM, M.J. and MCGILL, W.A. 1987. Alonizing to Prevent Corrosion in the HPI Sulfur Recovery Plant. International Conference Sulphur 87. p.1-13, Houston-Texas
- [2].ODEN, L.L., KRUG, M.P., McCUNE R.A. 1989. Analysis of Vapor - Aluminum - Diffused Stainless Steels. Report of Investigations 8629, 14p.
- [3] KNOW,S. and LEE, J. 1981. Interface Morphology Between the Aluminide Layer and from Sustrate in the Hot Dipping Aluminizing process. S.P.I.
- [4] ALBRIGHT L.F., MCGILL W. A. 1987. Aluminized ethylene furnace tubes extend operating life. A reprint from OIL&GAS JOURNAL.
- [5] BAKER, R.T.K.,and CHLUDZINSKI, J.J. 1998. Journal of Catalysis, Vol. 64.

CHARACTERIZATION OF ALONIZED STEEL USED IN THE OIL INDUSTRY

Abstracts. The problems and the damages caused for by corrosion in the production and refining of the oil are enormous. In the process of refining it is present among other substances, naphtenic gas where the character of the corrosive attack is significantly aggressive. The deterioration provoked by hydrogen is the most harmful deterioration in an oil refinery. There are several publications that certify the excellent protection conferred to the steel in industrial atmosphere given by aluminium coating. This covering represents a pure ideal compromise between the passive protection and the active protection. Moreover, the presence of a metal to metal layer (Fe/Al) in the zone between aluminum and steel, obtained by additional thermal heat treatment, represents an additional protective barrier, in particular against the diffusion of hydrogen in the steel in environments that contains naphtenic gas or sulfidric acid. In industrial scale, tubes are manufactured through the process of Alonizing and it is already used in the Presidente Getúlio Vargas Refinery - REPAR. The process require a heat treatment to allow the diffusion of aluminum in the tube in order to form the Fe/Al intermetallic, which presents recognized resistance to the

sulphureous corrosive environment in the oil refining. This was the motivation for the characterization of these alonized steel in order to determine what types of intermetallic are formed. Tests samples have been prepared and optic and electronic microscopy examinations was carried out. The studied alonized surface showed enhanced hardness and additionally, it was observed that the aluminum diffusion permits the formation of a different types of Fe/Al. It was also found the presence of aluminum without the formation of intermetallic.

keywords: *Alonized, difusion aluminium, intermetallic*