

EFEITO DO CICLO TÉRMICO DE SOLDAGEM SOBRE A RESISTÊNCIA À CORROSÃO DA ZONA AFETADA PELO CALOR DO AÇO INOXIDÁVEL AISI 444 EM AMBIENTE DE REFINO

João Paulo Sampaio Eufrásio Machado

Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, Bloco 714, Laboratório de Caracterização de Materiais - LACAM. CEP: 60455-760 Fortaleza-Ce.

Cleiton Carvalho Silva

Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, Bloco 715, Laboratório de Engenharia de Soldagem – ENGESOLDA. CEP: 60455-760 Fortaleza-Ce. cleitonufc@yahoo.com.br

Moisés Alves Marcelino Neto

Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, Bloco 715, Laboratório de Engenharia de Soldagem – ENGESOLDA. CEP: 60455-760 Fortaleza-Ce. moisesneto@pop.com.br

Ana Vlândia Cabral Sobral

Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, Bloco 714, Laboratório de Caracterização de Materiais - LACAM. CEP: 60455-760 Fortaleza-Ce. avladia@secrel.com.br

Hosiberto Batista Sant'Ana

Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, Bloco 714, Departamento de Engenharia Química. CEP: 60455-760 Fortaleza-Ce. hbs@ufc.br

Jesualdo Pereira Farias

Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, Bloco 715, Laboratório de Engenharia de Soldagem – ENGESOLDA. CEP: 60455-760 Fortaleza-Ce. jpf@truenet-ce.com.br

Resumo. *O objetivo deste trabalho foi avaliar a resistência à corrosão da ZAC do aço inoxidável ferrítico AISI 444 em meio contendo óleo nacional pesado. Foram soldadas chapas de aço AISI 444 empregando três níveis de energia de soldagem. Os corpos de prova foram extraídos das chapas soldadas e submetidos a tratamentos térmicos a 200°C, 300°C e 400°C imerso em petróleo cru nacional por um período de 4 horas. Exames metalográficos foram realizados antes e após os tratamentos térmicos utilizando microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), e análise de energia dispersiva de raio-X (EDX). Verificou-se que a rugosidade da superfície do material contribui para o acúmulo de sais e coque do petróleo. Com o aumento da temperatura de ensaio verificou-se um aumento do nível de corrosão do material. A influência da energia de soldagem sobre o aumento do nível de corrosão é mais significativa para as temperaturas de 300°C e 400°C. A cristalização de sais e a formação de coque é mais acentuada para a temperatura de 400°C, contribuindo para um maior nível de corrosão da superfície. Conclui-se que a temperatura de tratamento tem influência direta sobre o nível de corrosão do material e que o aumento da energia de soldagem contribui para um maior nível de corrosão, especialmente em temperaturas elevadas.*

Palavras chaves: *aço AISI 444, zona afetada pelo calor, resistência à corrosão.*

1 INTRODUÇÃO

O petróleo apresenta uma composição química bastante complexa, sendo formado por vários hidrocarbonetos, dos quais são extraídos vários tipos de óleos, combustíveis e matéria-prima para a indústria petroquímica. Contudo, ele também apresenta em sua constituição diversas impurezas como compostos orgânicos sulfurados, nitrogenados, oxigenados, organometálicos, água, sais minerais e areia. Sendo estas impurezas capazes de conferir ao petróleo um elevado grau de corrosividade (Cosultchi, 2001; Turnbull, 2003).

A idéia de que os hidrocarbonetos do petróleo protegem contra corrosão as superfícies dos dutos e equipamentos que produzem e processam o petróleo é bem aceita (Riekels et al, 1997; Jamaluddin, 1996), contudo, a presença de elevados teores de enxofre, resulta na formação de vários ácidos que podem causar problemas de corrosão ao entrarem em contato com a superfície do metal (Craig, 1993). Além disso, a água de formação e os sais, principalmente o NaCl, presentes no óleo cru são responsáveis pela promoção de um processo de corrosão na matriz metálica (Bennett, 1980). Por este motivo, os aços empregados na fabricação de equipamentos destinados ao processamento de petróleo são normalmente construídos com aços estruturais revestidos com materiais com excelente resistência à corrosão, como os aços inoxidáveis.

O aço inoxidável ferrítico AISI 444 é comparado ao aço inoxidável austenítico AISI 316, dada a sua excelente resistência à corrosão, além de possuir muito boa resistência à corrosão sob tensão. A aplicação do aço AISI 444 como revestimento de torres de destilação degradadas, vem sendo estudada, em substituição ao aço AISI 316L.

Na soldagem de aços inoxidáveis ferríticos podem ocorrer diversos fenômenos na zona afetada pelo calor (ZAC), como crescimento de grãos, precipitação de fases α' e carbonetos de cromo. Estas alterações de caráter metalúrgico podem ocasionar problemas de fragilização, contribuir para a queda da resistência à corrosão e conseqüente falha do equipamento. Além disso, por operarem em temperaturas na faixa de 200 a 400°C, problemas relacionados com corrosão são mais freqüentes, onde em muitos casos pode ocorrer um elevado grau de oxidação da superfície em um curto período de exposição.

Inexistem na literatura especializada, informações suficientes sobre as modificações ocorridas na ZAC destes aços, e a sua influência sobre as propriedades de resistência à corrosão, bem como o seu comportamento em contato com petróleo em temperaturas elevadas. O objetivo deste trabalho foi analisar as mudanças microestruturais ocorridas na ZAC do aço inoxidável ferrítico AISI 444 provocadas pelo ciclo térmico de soldagem, e avaliar a resistência à corrosão desta região em meio contendo óleo pesado nacional.

2 METODOLOGIA

2.1 Caracterização do óleo cru

O óleo cru utilizado neste trabalho foi fornecido pela Refinaria Lubrificantes Nordeste LUBNOR/Petrobras sem qualquer pré-processamento. Foram determinadas a densidade utilizando um densímetro (Anton-Paar, modelo DMA 4500), o ponto de fluidez através de um equipamento da ISL, modelo CPP 5GS. A viscosidade do óleo foi obtida num viscosímetro Koehler, modelo K23378 e o índice de enxofre foi determinado num aparato da Horiba, modelo SLFA1100 H. Os resultados destas análises são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Análise físico-química do óleo cru estudado.

Densidade °API	Ponto de fluidez (°C)	Viscosidade 37,8 °C (cSt)	Viscosidade 50,0 °C (cSt)	Teor de enxofre (% m/m)
14,8	-3	8244	1928	0,79

2.2 Caracterização do metal base e metal de adição

Como metal de base foi empregado o aço inoxidável ferrítico AISI 444 cuja a composição química é apresentada na Tabela 2. O metal de adição utilizado foi o eletrodo inoxidável austenítico AWS E 309MoL-16 com diâmetro de 4 mm. A composição química do metal de adição, segundo o fabricante é apresentada na Tabela 3.

Tabela 2. Composição química do aço AISI 444 (% em massa).

C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo
0,015	0,121	0,54	0,024	0,001	17,558	0,201	1,857
Al	Cu	Co	V	Nb	Ti	N ₂	O ₂
0,011	0,0343	0,017	0,045	0,162	0,129	0,123	0,023

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 foram realizadas sobre chapas de aço AISI 444 com dimensão de 50 x 150 mm e espessura de 3,15mm, empregando-se o processo com eletrodo revestido. O procedimento foi realizado manualmente, com o auxílio de uma tartaruga para 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)
102	24,6	35	4,0	4,2
102	25,4	25	4,0	6,2
103	26,4	20	4,0	8,1

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 dimensão de 12 x 25 x 3,15mm, compreendendo parte do metal de solda, ZAC e metal de base. As amostras foram submetidas à tratamentos térmicos, em três níveis de temperatura: 200, 300 e 400°C, imersas em óleo pesado nacional durante 4 horas, com o objetivo de reproduzir as condições severas de trabalho dos aços em operações nas torres de destilação, onde estes têm contato direto com o petróleo aquecido. Os tratamentos térmicos foram realizados no Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes (LCL) da Universidade Federal do Ceará, utilizando um aparelho de medida de ponto de fulgor (Koehler modelo K13990) com termostato para controle da temperatura.

2.5 Caracterização após tratamento térmico

As amostras após o tratamento passaram por uma limpeza de superfície em tolueno e n-pentano para posterior avaliação da superfície, realizada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise dispersiva de raios-X (EDAX), para avaliar a forma de corrosão presente e a

influência do óleo pesado nas amostras. Foram preparadas amostras para análise metalográfica da seção transversal dos corpos de prova. As amostras foram analisadas antes e após os tratamentos térmicos em microscopia ótica (MO). Utilizou-se um analisador de imagem para avaliar o tamanho de grão da ZAC.

Tabela 5. Resumo dos ensaios térmicos realizados

Corpo de prova	Energia de soldagem (kJ/cm)	Temperatura de tratamento térmico(°C)
4b2	4	200
4b3		300
4b4		400
6b2	6	200
6b3		300
6b4		400
8b2	8	200
8b3		300
8b4		400

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Análise Superficial

Através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram analisadas as superfícies das amostras tratadas termicamente. Observou-se que as amostras soldadas com energias de 4 e 6 kJ/cm e submetidas ao banho em óleo cru à temperatura de 200°C (amostras 4B2 e 6B2) não apresentaram indícios de corrosão. Contudo, foram observadas impregnações de óleo sobre as amostras mesmo após a limpeza com solvente. No corpo de prova 8B2, soldado com energia de 8kJ/cm e tratado a 200°C, foram observadas algumas regiões com início de corrosão localizada. O processo inicial de corrosão destas regiões caracterizou-se por um estágio de nucleação de óxidos de ferro com aspecto globular, conforme apresentado na Fig. 1. A análise química das partículas é apresentada na Fig. 2, onde observou-se elevados teores de oxigênio e ferro.

A formação destas regiões ocorreram na zona afetada pelo calor (ZAC), adjacente ao metal de solda, o que pode indicar uma influência da energia de soldagem sobre a suscetibilidade à corrosão da ZAC, visto que para os níveis de energia menores estas regiões não foram observadas.

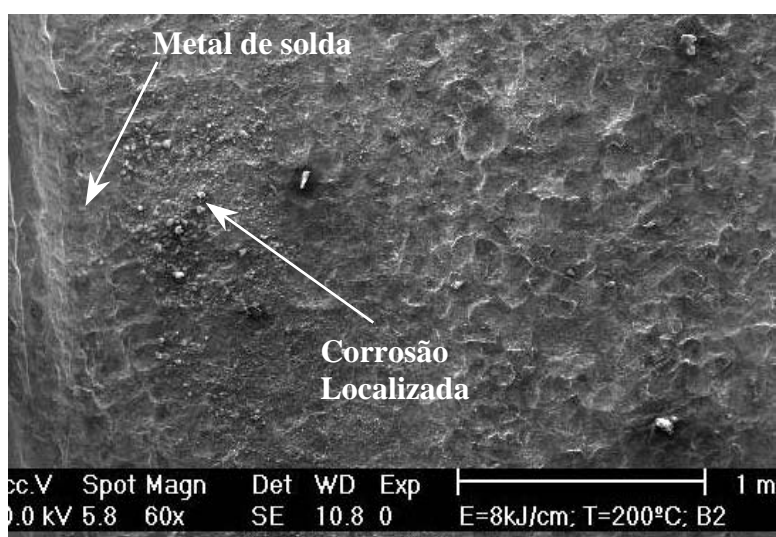


Figura 1. Análise da superfície do corpo de prova 8B2, onde observa-se o início da corrosão da ZAC adjacente ao cordão de solda.

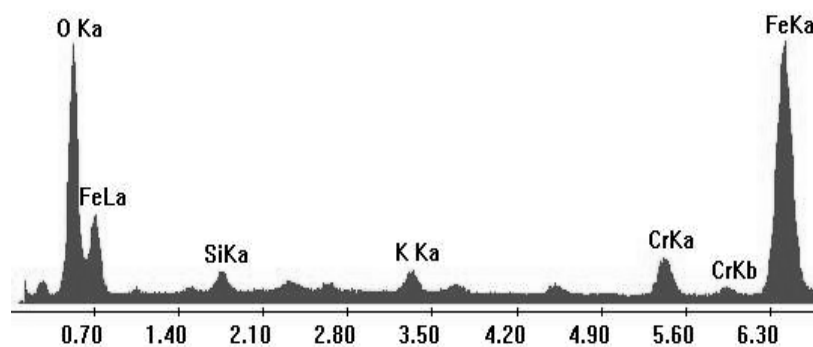


Figura 2. Análise química das partículas presentes na região de início de corrosão.

Com o aumento da temperatura de tratamento para 300°C, foi constatado um aumento da área corroída, bem como do nível de corrosão. No corpo de prova soldado com energia de 6 kJ/cm e tratado a 300°C (Amostra 6B3), foram verificadas regiões com grande quantidade de óxidos na ZAC, principalmente nas adjacências do cordão de solda, conforme apresentado na Fig. 3a. A análise da composição química das partículas de óxido realizada através de EDAX, revelou a presença de íons cloreto, além de sódio e potássio, indicando que os sais presentes no óleo favorecem o início da corrosão do aço (Fig. 4). O tamanho dos óxidos observados nestas regiões foram maiores que os observados na amostra 8B2. A morfologia dos óxidos apresentou-se não mais como partículas isoladas, mas como grandes óxidos associados a óxidos menores formando uma espécie de camada não consolidada de óxido (Fig. 3b).

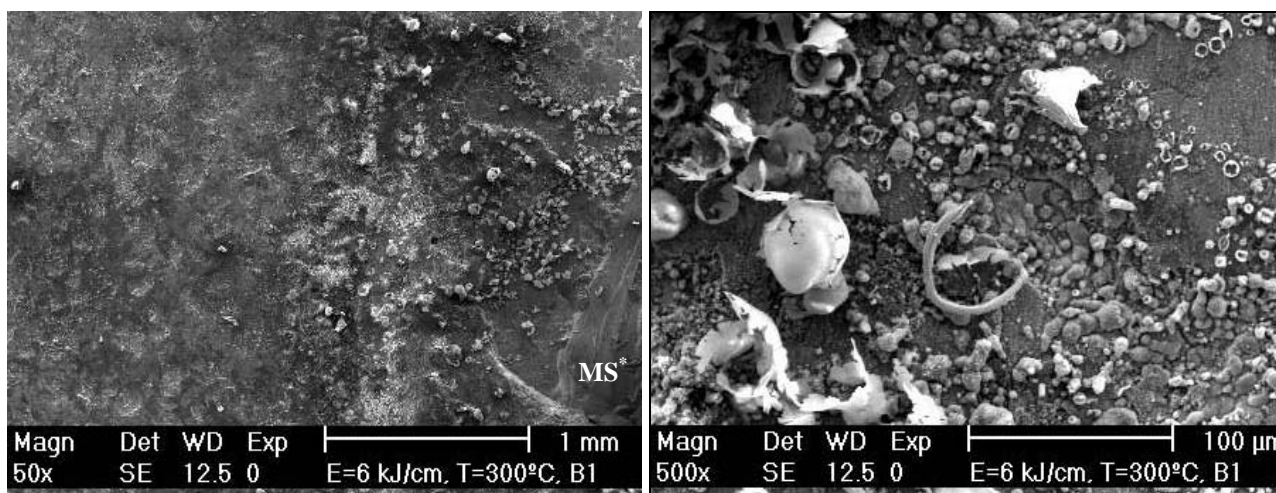


Figura 3. a) Aspecto da superfície da ZAC apresentando regiões em processo inicial de corrosão (MS* - metal de solda). b) Ampliação da região indicada.

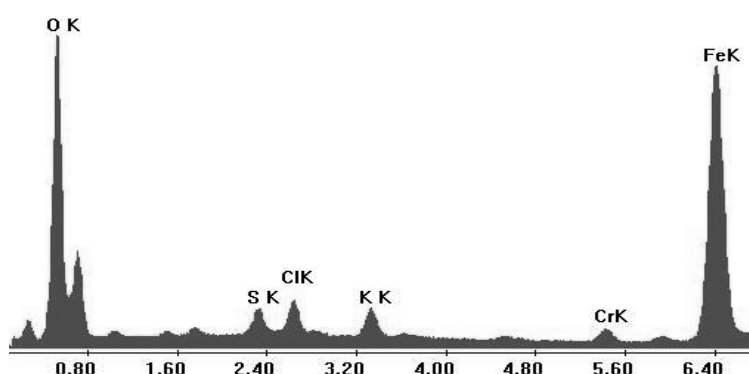


Figura 4. Análise química das partículas de óxido, presença de cloro e potássio.

Foram também observadas nestas regiões, partículas que apresentaram aspecto tanto de cristais quanto de glóbulos, semelhante aos óxidos citados anteriormente (Fig. 5). Contudo, nas análises químicas destas partículas verificou-se que sua composição apresentava elevados teores de enxofre e ferro (Fig. 6), na ordem de 1:1 e 1:2. Estudando o diagrama de Ellingham, que relaciona a temperatura e a energia livre, indicando a faixa mais provável para a formação de óxidos e sulfetos, verificou-se que as condições de temperatura de ensaio, associada à presença de enxofre em teores elevados, como os apresentados nos óleos nacionais, são favoráveis à formação de sulfetos de ferro tais como troilita (FeS), pirita e macassita (Fe₂S). Cosultchi et al (2001) estudando a deposição de sólidos, aderidos à superfície de tubos de aço baixo carbono, utilizados em poços de produção de petróleo no México, verificou a presença de troilita (FeS) pirita e macassita (Fe₂S) como produto da corrosão do material do tubo, em poços de produção de petróleo com elevada acidez. Em ambos os casos a formação destes sulfetos de ferro estão relacionados com ambiente rico em enxofre e temperaturas elevadas, acima de 200°C, conforme indicado também pela literatura (Evans, 1976)

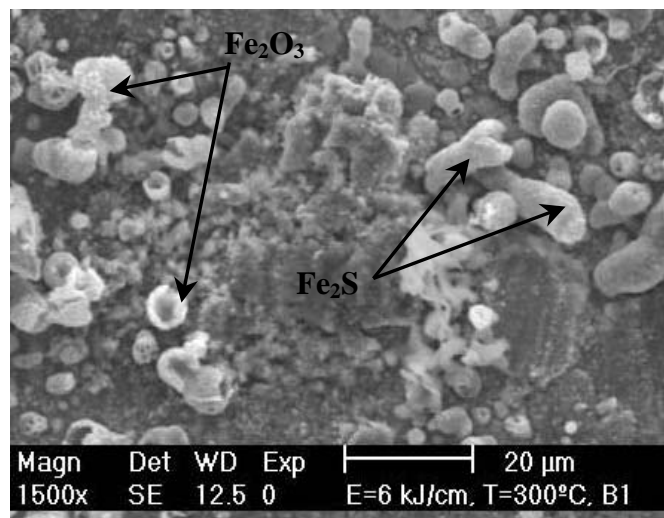


Figura 5. Varredura da região da ZAC próximo ao cordão de solda. Presença óxidos e sulfetos de ferro.

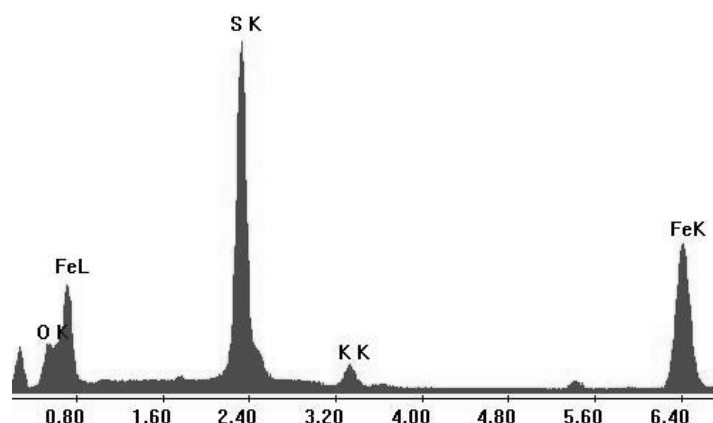


Figura 6. Análise química das partículas de sulfeto destacadas na Figura 7.

Continuando a observação da ZAC numa área mais afastada do cordão de solda verificou-se a formação de uma fina camada de óxido sem a nucleação de grãos de óxidos como as observadas próximo ao cordão de solda (Fig. 7a). Foram observados também a presença de grande quantidade de precipitados com formato cúbico (Fig. 7a). As análises químicas realizadas sobre as partículas precipitadas indicaram se tratar de cristais de sais, principalmente cloreto de sódio (NaCl) e cloreto de potássio (KCl), conforme apresentado no resultado do EDAX (Fig. 8). Na análise realizada sobre

a superfície do metal de base distante da ZAC para as três energias tratadas a 300°C, não foram observadas regiões com formação de óxidos nem sulfetos, sendo apresentada na Fig. 7b o aspecto da superfície do metal de base do corpo de prova soldado com 8 kJ/cm e tratado a 300°C. Esta observação é importante, pois indica que o ciclo térmico causa alterações nas características metalúrgicas da ZAC do aço AISI 444, tornando-a suscetível à corrosão.

A varredura sobre a superfície da amostra soldada com 8kJ/cm e tratadas à 300°C (8B3) indicou também a presença de regiões corroídas. A quantidade de regiões bem como o tamanho dos grãos de óxidos foram bem maiores quando comparada com o corpo de prova soldado com 6 kJ/cm e tratado à mesma temperatura.

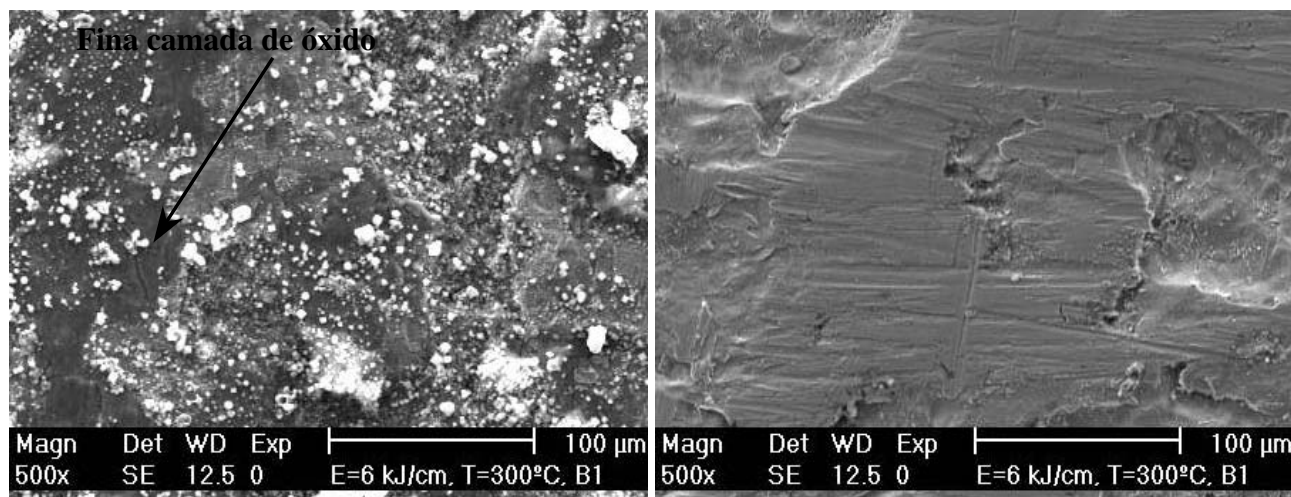


Figura 7. a) Aspecto da superfície da ZAC distante do cordão de solda. Ocorrência de uma fina camada de óxido (manchas escuras) e precipitação de cristais de sais. b) Superfície do metal de base da amostra 8B3.

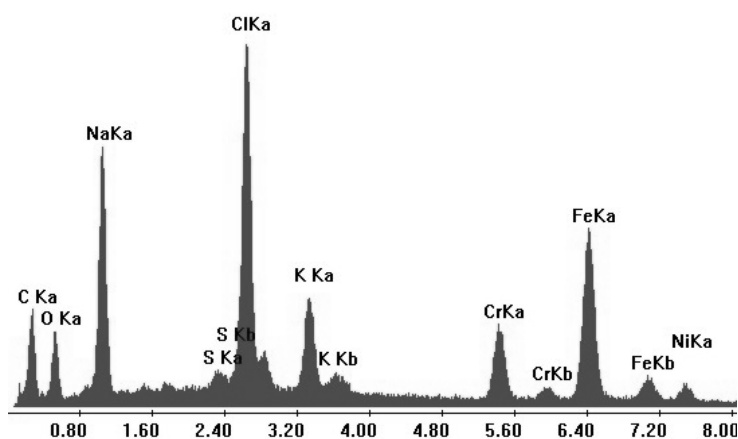


Figura 8. Análise química das partículas de sais precipitadas.

Todas as amostras tratadas a 400°C foram recobertas por uma camada de coque, rica em carbono e enxofre, resultado da elevada temperatura que favorece o processo de coqueificação do petróleo. Foi verificado durante a análise da superfície que a camada de coque sobre os corpos de prova não era contínua, e que nas regiões expostas ocorreu a formação de óxidos e sulfetos semelhante ao observado nos corpos de prova anteriores. Visualmente não foi possível observar diferenças significativas no grau de corrosão entre os corpos de prova, devido à grande impregnação de coque que dificultou a análise, contudo foi possível verificar que na região da ZAC ocorreu a formação de uma camada de óxido uniforme e a nucleação de novos óxidos sobre esta camada já consolidada, como pode ser observado na Fig. 9.

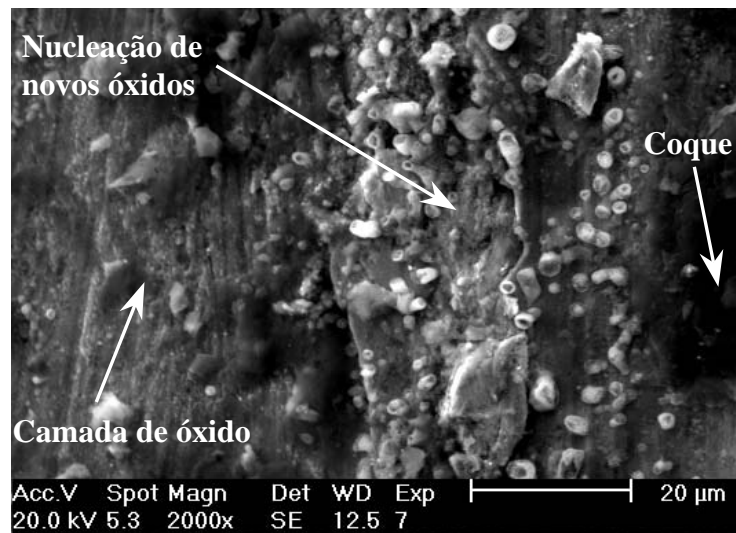


Figura 9. Superfície da ZAC adjacente ao metal de solda do corpo de prova 6B4 onde se observa a nucleação de novos óxidos.

O modelo de oxidação observado no presente trabalho foi semelhante ao apresentado por Saeki et al (1996) estudando a oxidação inicial em aços AISI 430 em atmosfera contendo O_2 - H_2O - N_2 . A Figura 10 apresenta o modelo de oxidação proposto por Saeki et al (1996) onde primeiramente ocorreu a nucleação de óxidos isolados sobre a superfície. Posteriormente ocorrerem o crescimento dos óxidos e a formação de uma camada de óxido de ferro e por fim ocorre a nucleação de novos óxidos.

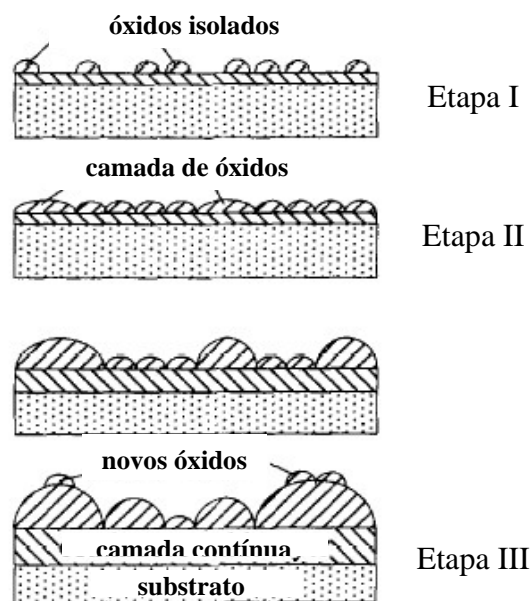


Figura 10. Modelo de oxidação proposto por Saeki et al (1996).

Nos corpos de prova soldados com energia de 4 e 6 kJ/cm e tratados a 200°C, não ocorreu nucleação, mas na amostra soldada com energia de 8 kJ/cm foi observada a etapa de nucleação, bem como para a amostra soldada com 4kJ/cm e tratada a 300°C (etapa I, Fig. 10). Os corpos de prova soldados com 6 e 8 kJ/cm e tratados a 300°C apresentaram nas regiões corroídas uma espécie de camada (etapa II, Fig. 10). Com o aumento da temperatura de ensaio para 400°C foi observada a nucleação de novos óxidos sobre a camada formada anteriormente (etapa III, Fig. 10), em todos os corpos de prova.

3.2 Análise microestrutural

Não foram observadas mudanças significativas entre as microestruturas antes e após o tratamento. O tamanho de grão da ZAC próximo a superfície praticamente não variou devido a condução de calor não uniforme durante o processo de soldagem. Não foi possível medir a espessura da camada de óxido visto que seus valores são na casa de nanômetros.

4 CONCLUSÃO

Com base nos resultados experimentais apresentados neste trabalho pode-se concluir que:

- O ciclo térmico de soldagem é suficiente para provocar mudanças significativas nas características metalúrgicas do aço AISI 444, tornando a ZAC susceptível à corrosão, visto que em quase todas as amostras foram observadas regiões em processo de corrosão.
- O aumento da energia de soldagem contribuiu para acelerar o processo de corrosão, principalmente em temperaturas elevadas.
- A temperatura de tratamento tem influência direta sobre o início da corrosão, bem como na severidade do processo de corrosão.
- O elevado teor de enxofre do óleo nacional pesado associado à presença de sais, principalmente do íon cloreto, foi decisivo para o processo de corrosão do aço.

5 AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer ao ENGESOLDA-UFC pelo apoio laboratorial, ao LACAM / MEV-UFC pela realização das análises de microscopia ótica e eletrônica. Ao Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes (LCL-UFC) pela realização dos tratamentos térmicos, à ACESITA pelo fornecimento do aço e ao CNPq, FINEP e ANP pelo suporte financeiro.

6 REFERÊNCIAS

- Bennett, C. E. G., and Graham, J., 1980, "New observations on natural pyrrhotites. Part III. Thermomagnetic experiments". *American Mineralogist*, Vol. 65. pp. 800-808.
- Cosultchi, A., Garciafigueroa, E., Garcia-Borquez, A., Reguera, E., Yee-Madeira, H., 2001, "Petroleum Solid Adherence on Tubing Surface". *Fuel*, vol. 80, pp. 1963-1968.
- Craig, D. C., 1993, "Practical Oilfield Metallurgy and Corrosion". 2nd ed. Tulsa OK, USA: PenWell Publishing.
- Evans, U. R., 1976, "The Corrosion and Oxidation of Metals". Edward Arnold Publishers Ltd. London.
- Jamaluddin, A. K. M., 1996, "Deasphalted oil: a natural asphaltene solvent. SPE Production & Facilities", 161-5.
- Riekels, L. M., Seetharam, R. V., Krishnamurthy, R. M., Kroen, C. F., Pacheco, J. L., Hausler, R. H., Kaczorowski, N., Semerad, V. A. W., 1997, "Management of Corrosion in the Arund Field". *Corrosion*, vol. 53 (1), pp. 72-81.
- Saeki I., Konno, H., Furuichi, R., 1996, "The Initial Oxidation of Type 430 Stainless Steel in O₂-H₂O-N₂ Atmospheres at 1273K". *Corrosion Science*, vol. 38, N.º 1, pp. 19-31.
- Turnbull, A., Griffiths, A., 2003. "Corrosion and Cracking of Weldable 13 wt-%Cr Martensitic Stainless Steels for Applications in the Oil and Gas Industry". *Corrosion Engineering, Science and Technology*. Vol. 38, N.º 1, pp. 21-49.

EFFECT OF WELDING HEAT CYCLE ON CORROSION RESISTANCE OF THE HEAT AFFECTED ZONE OF THE AISI 444 IN PETROLEUM REFINE ENVIROMENTS

João Paulo Sampaio Eufrásio Machado

Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, Bloco 714, Laboratório de Caracterização de Materiais - LACAM. CEP: 60455-760 Fortaleza-Ce.

Cleiton Carvalho Silva

Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, Bloco 715, Laboratório de Engenharia de Soldagem – ENGESOLDA. CEP: 60455-760 Fortaleza-Ce. cleitonufc@yahoo.com.br

Moisés Alves Marcelino Neto

Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, Bloco 715, Laboratório de Engenharia de Soldagem – ENGESOLDA. CEP: 60455-760 Fortaleza-Ce. moisesneto@pop.com.br

Ana Vlândia Cabral Sobral

Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, Bloco 714, Laboratório de Caracterização de Materiais - LACAM. CEP: 60455-760 Fortaleza-Ce. avladia@secrel.com.br

Hosiberto Batista Sant'Ana

Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, Bloco 714, Departamento de Engenharia Química. CEP: 60455-760 Fortaleza-Ce. hbs@ufc.br

Jesualdo Pereira Farias

Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, Bloco 715, Laboratório de Engenharia de Soldagem – ENGESOLDA. CEP: 60455-760 Fortaleza-Ce. jpf@truenet-ce.com.br

Abstract. *In this work, the corrosion of the AISI 444 ferritic stainless steel was evaluated. Plates of AISI 444 steel were welded in single pass with AWS E309MoL-16 covered electrode, employing three welding energy levels (4, 6 and 8 kJ/cm). Specimens from these plates were submitted to heat treatment by immersion in heavy crude oil at three temperatures (200°C, 300°C and 400°C). Optical microscopy, scanning electronic microscopy (SEM) and energy dispersive x-ray (EDX) were used to analyze the weld metal surface and cross-section. The results indicated that work temperature had influence on the initial corrosion and the welding energy can increase the corrosion susceptibility in high-temperature.*

Keywords: *AISI 444, corrosion resistance, petroleum.*