

AVALIAÇÃO DA CORROSÃO DO METAL DE SOLDA DE ELETRODOS REVESTIDOS AWS E309MoL-16 EM MEIO CONTENDO PETRÓLEO PESADO

Cleiton Carvalho Silva ¹

João Paulo Sampaio Eufrásio Machado ²

Jesualdo Pereira Farias ³

Ana Vlândia Cabral Sobral ⁴

Hosiberto Batista Sant'Ana ⁵

Carlos Eduardo Aguiar Lima Rodrigues ⁶

Resumo

A corrosão do metal de solda de eletrodos inoxidáveis da classe AWS E309MoL-16 na presença de petróleo pesado foi avaliada. O metal de solda foi depositado sobre chapas de aço inoxidável ferrítico AISI 444, empregando três níveis de energia de soldagem. Amostras do metal de solda foram retiradas e submetidas a banhos em petróleo nacional pesado; aquecido à 200°C, 300°C e 400°C por um período de 4 horas. A caracterização do metal de solda antes e após o banho foi realizada por exames metalográficos em microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise de energia dispersiva de raios-X (EDX). Concluiu-se que a temperatura do petróleo tem influência direta sobre o início da corrosão e que em temperaturas elevadas a diluição afeta a suscetibilidade à corrosão.

Palavras-chave: Metal de solda; Corrosão; Petróleo.

EVALUATION OF THE AWS E 309MOL-16 STAINLESS STEEL WELD METAL CORROSION IN PETROLEUM ENVIRONMENT

Abstract

The corrosion of the AWS E309MoL-16 stainless steel weld metal was evaluated. Plates of AISI 444 ferritic stainless steel were welded in single pass with AWS E309MoL-16 covered electrode, employing three energy levels. Weld metal samples were immersed in petroleum at three different temperatures (200, 300 and 400°C) to evaluate the corrosion process. The evaluation was made by means of the surface and cross-section weld metal analysis in optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray (EDX). The results indicated that petroleum temperature as well as weld metal dilution influenced the corrosion process.

Key words: Weld metal; Corrosion; Petroleum.

I INTRODUÇÃO

A manutenção de uma planta industrial pode ter seu custo reduzido pela utilização de materiais resistentes à corrosão. Os aços empregados nas indústrias que apresentam graves problemas relacionados à corrosão são preferencialmente aços inoxidáveis. A excelente combinação entre propriedades mecânicas e de resis-

tência à corrosão torna os aços inoxidáveis austeníticos os mais importantes dentre os aços inoxidáveis.⁽¹⁾ Na indústria petroquímica esses aços trabalham em contato direto com o fluido petrolífero que possui na sua composição química a presença de diversas impurezas tais como: compostos

¹ Membro ABM, Engenheiro Mecânico. Mestrando em Engenharia e Ciência dos Materiais - UFC. Bolsista PRH-31 / ANP (cleiton@engesolda.ufc.br)

² Graduando em Engenharia Mecânica - UFC (jpeufrasio@yahoo.com.br)

³ Engenheiro Mecânico, Dr., Professor Titular do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais - UFC (jpf@secrel.com.br)

⁴ Engenheira Química, Dr^a., Professora da Faculdade Christus (avladia@secrel.com.br)

⁵ Engenheiro Químico, Dr., Professor do Departamento de Engenharia Química - UFC (hbs@ufc.br)

⁶ Engenheiro Mecânico, M.Sc., Doutorando em Engenharia Mecânica - UFU (ceduardo@mecânica.ufu.br)

orgânicos sulfurados, nitrogenados, oxigenados, organometálicos, água e sais minerais. Dependendo do teor destas impurezas o petróleo pode apresentar elevado grau de corrosividade.

De um modo geral, estas impurezas agem quase que exclusivamente em temperaturas elevadas e a principal forma de minimizar seu ataque corrosivo é através da seleção adequada dos materiais dos equipamentos, tubulações e acessórios, bem como da escolha correta do metal de solda e dos parâmetros de soldagem que serão utilizados nos processos de fabricação e reparos.

Alguns metais de solda inoxidáveis austeníticos, dependendo dos seus valores de cromo equivalente (Cr_{eq}) e níquel equivalente (Ni_{eq}) podem apresentar uma microestrutura constituída de ferrita δ e austenita.⁽²⁾ Segundo a literatura, a presença de ferrita δ no metal de solda tem efeito neutro ou modestamente benéfico sobre a resistência à corrosão.⁽²⁾ Tuthill e Avery⁽³⁾ estudando o comportamento à corrosão de aços inoxidáveis e alta ligas soldados, em ambiente oxidante com elevada agressividade, verificaram que o elevado teor de ferrita δ não teve relação com a baixa resistência à corrosão do metal de solda, sendo esta redução atribuída a segregações de molibdênio e em menor escala a uma similar segregação de cromo.

Contudo, Manning, Duquette e Savage,⁽⁴⁾ estudando a corrosão localizada em aços 304L com microestrutura duplex (ferrita δ e austenita), verificaram que a iniciação dos pits ocorreram na interface ferrita δ /austenita, e que a explicação para tal fato seria a segregação de enxofre e fósforo para a interface.

Outros fatores como a composição química do metal base, do metal de solda e a diluição podem ter influência sobre a resistência à corrosão de metais de solda inoxidáveis, principalmente quando empregados na soldagem de materiais dissimilares. Inexistem na literatura informações suficientes sobre a resistência à corrosão de metais de solda inoxidáveis em ambiente de refino de petróleo.

Neste trabalho, apresenta-se um estudo exploratório sobre o comportamento da corrosão do metal de solda de aços inoxidáveis em meio contendo petróleo aquecido. São avaliados os efeitos da temperatura do petróleo e da diluição sobre o ataque na superfície bruta do metal depositado com o eletrodo AWS E309MoL-16.

2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

O petróleo cru utilizado neste trabalho foi fornecido pela Refinaria Lubrificantes Nordeste LUBNOR/Petrobras sem qualquer pré-processamento. A Tabela 1 apresenta as características físico-químicas deste petróleo obtidas através de análises realizadas no CENPES/Petrobras.

Como metal de base foi empregado o aço inoxidável ferrítico AISI 444, cuja composição química obtida por fluorescência de raios-x é apresentada na Tabela 2. O metal de adição utilizado foi o eletrodo inoxidável austenítico AWS E 309MoL-16. A composição química do metal de solda sem diluição, obtida por fluorescência de raios-x é apresentada na Tabela 3 e atende aos requisitos da norma AWS A 5.4.

As soldagens de simples deposição na posição plana foram realizadas sobre chapas de aço AISI 444 de 50 x 150 mm e espessura de 3,0 mm, empregando-se os parâmetros da Tabela 4. Foi utilizado um equipamento de deslocamento automático para auxiliar o soldador no controle da velocidade de soldagem. Foram empregados três níveis de energia adicionada, conforme indica a Tabela 4.

Após as soldagens as chapas passaram por um processo de limpeza para remoção da escória. Foram extraídas amostras da parte central da chapa soldada, compreendendo o metal de solda. O acabamento da superfície foi mantido na condição como soldado, uma vez que os cordões não apresentaram alterações relevantes no grau de acabamento. As amostras foram submetidas a tratamentos térmicos, em três níveis de temperatura: 200, 300 e 400°C, imersas no petróleo durante 4 horas, com o objetivo de reproduzir as condições severas de trabalho dos aços em operações nas torres de destilação.

Tabela 1. Análise físico-química do petróleo cru.

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

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

C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo
0,015	0,12	0,54	0,02	0,001	17,56	0,20	1,86
Al	Cu	Co	V	Nb	Ti	N	O
0,01	0,03	0,017	0,045	0,162	0,129	0,123	0,023

Tabela 3. Composição química do metal de solda (% em massa).

C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Co	N*
0,03	22,7	12,1	2,0	1,6	0,9	0,027	788

*valor em ppm.

Tabela 4. Parâmetros de soldagem utilizados.

Corrente eficaz (A)	Tensão eficaz (V)	Velocidade de soldagem (cm/min)	Diâmetro do eletrodo (mm)	Energia adicionada (kJ/cm)
102	25,0	35	3,25	4,4
102	25,0	25	3,25	6,1
103	26,0	20	3,25	8,0

Após o tratamento as amostras passaram por uma limpeza empregando tolueno e n-pentano. Em seguida, foi feita uma análise das superfícies das amostras através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para avaliação das regiões corroídas e análise dispersiva de raios-X (EDX) para a identificação da composição química dos produtos da corrosão. Foram também preparadas amostras para análise metalográfica da região sub-superficial da seção transversal dos corpos de prova. Utilizou-se microscopia ótica (MO) e sistema analisador de imagem para a avaliação da microestrutura, e para a determinação da área adicionada e da área do metal de base fundida, necessárias para calcular a diluição e estimar a composição química do metal de solda.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análise da Superfície

Nas superfícies dos metais de solda das amostras tratadas termicamente na temperatura de 200°C, para as três energias de soldagem, não foram observadas alterações que indicassem a formação de regiões corroídas. A amostra soldada com 4,4 kJ/cm e tratada na temperatura de 300°C, também não apresentou indícios de corrosão provocada pelo petróleo.

Para a amostra soldada com 6,1 kJ/cm e tratada à 300°C, foram observadas regiões em processo inicial de corrosão. Uma análise mais detalhada destas regiões revelou a presença de partículas sobre a superfície da solda com aspecto globular, conforme apresentado na Figura 1a. A presença destas partículas de acordo com Saeki, Konno e Furuichi⁽⁵⁾ caracteriza um processo de nucleação de óxido. A análise de energia dispersiva de raios-X (EDX), realizada sobre as partículas nucleadas, apresentou picos elevados de oxigênio e ferro, caracterizando um processo inicial de oxidação com a formação de pequenos grãos de óxido de ferro (Figura 1b). Para a amostra soldada com 8,0 kJ/cm e tratada a 300°C também foram observadas regiões com nucleação de óxidos sobre a superfície do metal de solda.

As amostras tratadas à 400°C apresentaram grande quantidade de coque impregnado sobre a superfície do metal de solda (Figura 2a). Isto se deve a elevada temperatura de tratamento que favorece o processo de coqueificação do petróleo cru. A amostra soldada com 4,4 kJ/cm, e tratada nesta temperatura, apresentou apenas pequenas áreas corroídas. A amostra soldada com 6,1 kJ/cm e tratada a 400°C apresentou várias regiões em processo de corrosão, caracterizadas pela formação de uma camada de óxido de ferro, como pode ser visualizado na Figura 2a. Entretanto, esta camada não recobriu por completo a superfície do cordão de solda, sendo ainda observadas áreas com a exposição do metal de solda.

Foram também observadas regiões que apresentaram uma forma de precipitados bastante peculiar, com aspecto dendrítico, conforme indicado na Figura 2b. A análise de EDX da região indicou a presença de cloro, sódio, potássio, além de oxigênio e carbono (Figura 3a). Na Figura 3b é apresentado o resultado do EDX realizado sobre as partículas precipitadas na Figura 2b. Observam-se elevados teores de cloro e potássio, o que caracteriza tais partículas como sais precipitados a partir do petróleo, principalmente cloreto de potássio (KCl). O oxigênio apresentado nesta região pode ser um indicativo de um processo de corrosão.

A amostra soldada com 8,0 kJ/cm, e tratada à 400°C, apresentou um processo de corrosão mais acentuado, caracterizado pela formação de uma camada bastante consolidada, recobrindo o material quase que por completo

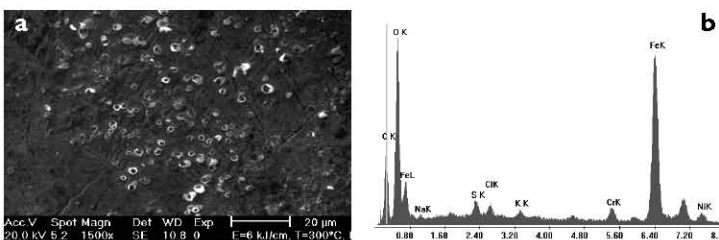


Figura 1. Amostra soldada com energia de 6,1 kJ/cm e tratada a 300°C. (a) Nucleação de óxidos na superfície do metal de solda. (b) Análise de EDX dos óxidos.

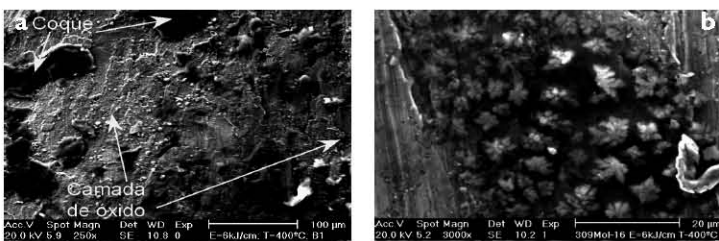


Figura 2. (a) Amostra soldada com energia de 6,1 kJ/cm e tratada a 400°C. (b) Detalhe indicando a presença de sais precipitados com aspecto dendrítico.

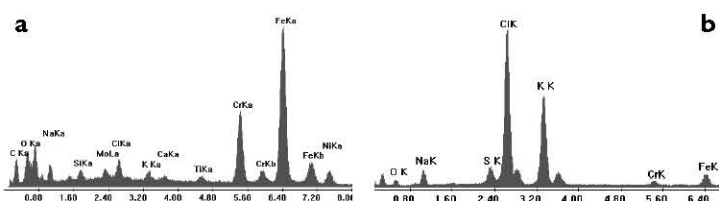


Figura 3. Análise por EDX da amostra soldada com energia de 6,1 kJ/cm e tratada a 400°C. (a) Camada de óxido. (b) Precipitados de sais.

(Figura 4a). O EDX desta camada apresentou uma composição química bastante complexa, onde se verificou a presença de grande quantidade de elementos como oxigênio, enxofre, e carbono, além de sódio potássio e cloro (Figura 4b).

Dentre as principais substâncias corrosivas do petróleo pode-se destacar o oxigênio dissolvido (O_2), o ácido carbônico (H_2CO_3), proveniente da reação entre CO_2 e H_2O , o sulfeto de hidrogênio (H_2S) e os ácidos naftênicos.⁽⁶⁻⁹⁾ Cada uma destas substâncias causa um determinado tipo de corrosão, podendo uma prevalecer sobre as demais ou ocorrerem diversos tipos conjuntamente, dependendo do tipo de petróleo.⁽⁸⁻¹⁰⁾ No presente caso, é possível que a camada formada tenha origem na reação de diversas substâncias corrosivas, resultando num produto de corrosão bastante complexo. A presença de óxidos de ferro como produto da corrosão, em geral, está associada à reação entre o oxigênio e/ou ácido carbônico, com o metal. A presença de sulfeto de ferro é um indicativo da presença de substâncias corrosivas contendo enxofre, principalmente o H_2S ^(6,7,11). A presença do carbono pode ser justificada pela impregnação de coque, enquanto os sais estão normalmente presentes na composição do petróleo.

3.2 Análise da Diluição

A Figura 5 apresenta a macrografia da secção transversal dos corpos de prova soldados com energias de 6,1 e 8,0 kJ/cm, na qual se observa a região da zona fundida. Os valores médios de diluição calculados para cada energia de soldagem são apresentados na Tabela 6, assim como os teores estimados de alguns elementos de liga, obtidos a partir das equações de Delong.⁽²⁾

O teor de cromo presente no metal de base, sendo menor que o apresentado pelo metal de solda puro (Tabelas 2 e 3), reduziu em até 12% (energia de 8,0 kJ/cm) o teor de cromo do metal de solda diluído. O teor de níquel dos metais diluídos foi reduzido em até 44%, isso por que o teor de níquel no metal de base é da ordem de 0,2% em massa, bem inferior aos 13% presentes no metal de solda puro. A redução no teor de níquel do metal de solda altera o valor do Ni_{eq} , podendo resultar no aumento dos teores de ferrita δ e na mudança da sua morfologia, pois reduz a estabilidade da austenita.^(2,12,13) Além disso, a redução do teor de níquel aumenta a

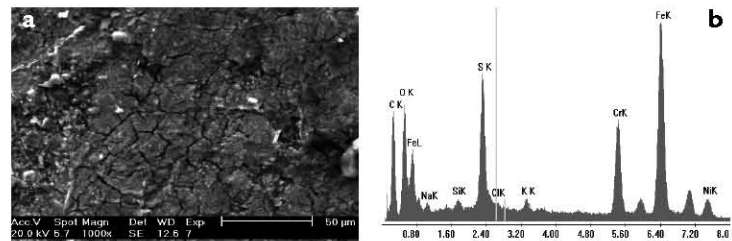


Figura 4. (a) Aspecto da camada de óxido sobre a superfície da amostra soldada com 8,0 kJ/cm e tratada a 400°C. (b) Análise por EDX da camada.

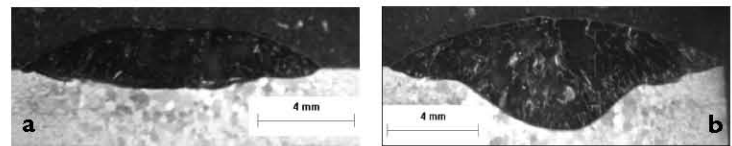


Figura 5. Macrografia dos corpos de prova soldados. (a) Energia de 6,1 kJ/cm. (b) Energia de 8,0 kJ/cm. Aumento 10X. Ataque: Vilela.

Tabela 6. Teores estimados de elementos de liga e relação Cr_{eq}/Ni_{eq} calculados segundo Delong.⁽²⁾

Energia (kJ/cm)	Cr	Ni	Mo	Cr_{eq}/Ni_{eq}	Diluição (d)
4,4	$21,8 \pm 1,03$	$10,0 \pm 0,31$	$1,97 \pm 0,09$	$2,1 \pm 0,03$	$18\% \pm 1,8$
6,1	$21,2 \pm 1,25$	$8,8 \pm 0,72$	$1,95 \pm 0,12$	$2,3 \pm 0,12$	$30\% \pm 2,2$
8,0	$20,1 \pm 1,77$	$6,6 \pm 0,54$	$1,93 \pm 0,17$	$2,8 \pm 0,16$	$49\% \pm 3,1$

* valores médios resultantes de medidas em três seções

relação Cr_{eq}/Ni_{eq} dos metais diluídos, podendo alterar o modo de solidificação.^(13,14) Os teores de molibdênio no metal de solda também possuem papel fundamental sobre a microestrutura e resistência à corrosão, principalmente em ambientes onde é provável a presença de sulfeto de hidrogênio (H_2S)^(3,15). Babaian-Kibala e colaboradores⁽⁹⁾ citam que teores de molibdênio na ordem de 2% ou mais aumentam a resistência à corrosão por ácidos naftênicos.

Deve-se ressaltar que as alterações na composição química do metal de solda obtidas pelo aumento da diluição não foram suficientes para causar corrosão. Os resultados obtidos sugerem que o efeito da diluição sobre o processo de corrosão do metal de solda depende da temperatura do petróleo. Outro fator a considerar em futuros trabalhos deve ser a avaliação do tempo de imersão das amostras no petróleo aquecido.

3.3 Análise da Microestrutura

A microestrutura observada no metal de solda, numa região sub-superficial, em todas as amostras foi constituída de austenita mais ferrita δ (Figura 6). Não foram observadas, para as condições empregadas neste trabalho, variações relevantes nas quantidades e morfologias das fases presentes nas diferentes amostras.

A austenita apresenta uma morfologia do tipo Widmanstätten, que segundo Elmer, Allen e Eagar⁽¹⁵⁾ é típica de aços inoxidáveis com relação Cr_{eq}/Ni_{eq} acima de 2. Contudo, é possível a formação desta microestrutura em metais de solda com relação Cr_{eq}/Ni_{eq} próximas de 2, devido a variações localizadas na composição química. Outro fato importante a ser considerado é

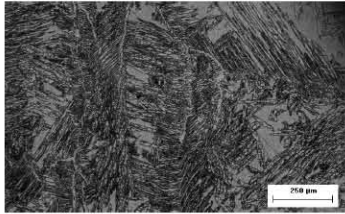


Figura 6. Microestrutura do metal de solda: ferrita δ e austenita. Aumento 50X. Ataque: Vilela

que aços com relação Cr_{eq}/Ni_{eq} entre 1,5 e 1,8 apresentam o modo de solidificação do tipo ferrita-austenita (FA), e acima de 2 solidificam segundo o modo Ferrita (F). Esta informação é muito importante, pois em ambos os casos o processo de solidificação reduz consideravelmente a segregação de elementos nocivos para os contornos de grãos da ferrita,⁽¹⁴⁾ o que pode representar uma minimização dos efeitos causados pela microestrutura sobre a resistência à corrosão, visto que alguns autores atribuem a queda da resistência à corrosão ao fenômeno da segregação de elementos nocivos como enxofre e fósforo na interface ferrita δ /austenita.^(3,4) Embora a energia de soldagem também cause alterações na microestrutura, seu efeito pode ter sido sobreposto pela diluição do metal de solda, já que não foram observadas variações relevantes na microestrutura para as três energias de soldagem. É possível que o efeito da relação Cr_{eq}/Ni_{eq} tenha sido dominante na consolidação da microestrutura.

REFERÊNCIAS

- 1 FOLKHARD, E. **Welding metallurgy of stainless steels**. Berlin : Springer, 1988.
- 2 DELONG, T. W. Ferrite in austenitic stainless steel weld metal. **Welding Journal**, v. 53, n. 7, p. 273-286, July 1974.
- 3 TUTHILL, A. H.; AVERY, R. E. Corrosion behavior of stainless steel and high alloy weldments in aggressive oxidizing environments. **Welding Journal**, v. 72, n. 2, p. 41-49, Feb. 1993.
- 4 MANNING, P. E.; DUQUETTE, D. J.; SAVAGE, W. F. Technical note: the effect of retained ferrite on localized corrosion in duplex 304L stainless steel. **Welding Journal**, v. 59, n. 9, p. 260-262, Sept. 1980.
- 5 SAEKI I.; KONNO, H.; FURUICHI, R. The initial oxidation of type 430 stainless steel in O_2 - H_2O - N_2 atmospheres at 1273K. **Corrosion Science**, v. 38, n. 1, p. 19-31, 1996.
- 6 CRAIG, B. Corrosion products analyses: a road map to corrosion in oil and gas productions. **Materials Performance**, v. 41, n. 8, p. 56-58, Aug. 2002,.
- 7 SMITH, S. N. Corrosion products analysis in oil and gas pipelines. **Materials Performance**, v. 42, n. 8, p. 44-47, Aug. 2003.
- 8 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, p.808-815, May 2001.
- 9 BABAIAN-KIBALA, E.; CRAIG JR., H. L.; RUSK, G. L.; BLANCHARD, K. V.; ROSE, T. J.; UEHLEIN, B.L. Naphthenic acid corrosion in a refinery setting. In: NACE CONFERENCE CORROSION 93, 1993, Houston, TX. Houston, TX : NACE International, 1993. Paper n. 631
- 10 MEDVEDEVA, M. L. Specifics of high-temperature corrosion processes during oil recovery. **Chemical and Petroleum Engineering**, v. 36, n.11-12, p. 749-754, Nov. 2000.
- 11 JOHN, R. C.; PELTON, A. D.; YOUNG, A. L.; THOMPSON, W. T.; WRIGHT, I. G.; BESMANN, T. M. Assessing corrosion in oil refining and petrochemical processing. **Materials Research**, v. 7, n. 1, p. 163-173, Jan.-Mar. 2004.
- 12 LIPPOLD, J. C.; SAVAGE, W. F. Solidification of austenitic stainless steel weldments: Part 2 – the effect of alloy composition on ferrite morphology. **Welding Journal**, v. 59, n. 2, p. 48-58, Feb. 1980.

4 CONCLUSÕES

Para as condições experimentais empregadas neste trabalho conclui-se que:

- as alterações nas características metalúrgicas do metal de solda são suficientes para torná-lo susceptível à corrosão em contato com o petróleo em temperaturas da ordem de 400°C;
- para uma dada energia de soldagem, o aumento da temperatura do petróleo intensifica o processo de corrosão do metal de solda;
- os elevados teores de enxofre e oxigênio do petróleo nacional pesado associados à presença de sais, principalmente do íon cloreto, são decisivos para o processo de corrosão do metal de solda.
- o efeito da diluição sobre a resistência a corrosão do metal de solda em meio contendo petróleo depende da temperatura.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao ENGESOLDA, LACAM e LCL da UFC, à Petrobras, a Acesita, ao CNPq, FINEP e ANP pelo apoio.

- 13 BILMES, P.; GONZÁLEZ, A.; LIORENTE, C.; SOLARI, M. Influencia de la morfología de solidificación de la ferrita δ del metal de soldadura de aceros inoxidables austeníticos sobre las propiedades de la unión. **Welding Research Abroad**, v. 43, n. 2, p. 18-29, Feb.1997.
- 14 ELMER, J. W., ALLEN, S. M., EAGAR, T. W., Microstructural Development During Solidification in Stainless Steel Alloys. **Metallurgical Transactions A**, v. 20A, n. 12, p. 1989-2117, 1989.
- 15 KANE, R. D.; KAYARD, M. S. Hole of H₂S in the behavior of engineering alloys: a review of literature and experience. NACE CONFERENCE CORROSION 98,1998, San Diego, CA. Houston, TX : NACE, 1998. Paper 274.

Recebido em: 15/02/06

Aceito em: 27/03/06

Proveniente de: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 59., 2004, São Paulo. São Paulo : ABM, 2004.