

## AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS UTILIZADOS COMO REVESTIMENTOS DE TORRES DE DESTILAÇÃO DE PETRÓLEO

Cleiton Carvalho Silva<sup>1</sup>, José Mathias de Brito Ramos Júnior<sup>1</sup>, João Paulo Sampaio Eufrásio Machado<sup>1</sup>, Hosiberto Batsita de Sant'Ana<sup>2</sup>, Jesualdo Pereira Farias<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> ENGESOLDA/DEMP/UFC – Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, Bloco 715, Fortaleza, Ceará. [cleitonufc@yahoo.com.br](mailto:cleitonufc@yahoo.com.br), [jmathiasjr@ig.com.br](mailto:jmathiasjr@ig.com.br), [jpf@secrel.com.br](mailto:jpf@secrel.com.br),

<sup>2</sup> LCL/DEQ/UFC – Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, Bloco 709, Fortaleza, Ceará, [hbs@ufc.br](mailto:hbs@ufc.br)

**Resumo** – Este trabalho teve por objetivo avaliar a resistência à corrosão em meio contendo petróleo dos aços inoxidáveis AISI 316L e 410S, comumente empregados no revestimento de equipamentos nas unidades de processamento de petróleo, e do aço inoxidável superferítico AISI 444, que está sendo estudado para aplicações na indústria petrolífera. Amostras dos aços foram submetidas a tratamentos térmicos imersas em petróleo pesado, por um período de 30 horas, em dois níveis de temperatura (200 e 300°C). A avaliação consistiu na caracterização da superfície empregando as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise de energia dispersiva de raio-X (EDX), e na determinação da taxa de corrosão por perda de massa. Concluiu-se que todos os metais de base apresentaram taxa de corrosão considerada severa. O aço inoxidável AISI 444 foi o metal de base que obteve a menor taxa de corrosão por perda de massa, quando comparado com os demais, e o aço inoxidável AISI 410S foi o que apresentou menor resistência à corrosão, principalmente na temperatura de 300°C.

Palavras-Chave: aço inoxidável; resistência à corrosão; petróleo.

**Abstract** – The aim this work was to evaluate the corrosion resistance in medium containing heavy crude oil of the AISI 316L and 410S stainless steel, used like clad and lining of equipments for the oil and gas industries, and the AISI 444 superferitic stainless steel that's studying for applications in petroleum industries. Samples were submitted to the heat treatments immerse in heavy petroleum at two temperatures (200 and 300°C). the period of treatment in all cases was 30 hours. Scanning electronic microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray analyses were used to surface characterization, and resistance corrosion by loss of weight were determined. The results indicated that the corrosion rate was considered severe. The AISI 444 superferitic stainless steel base metal presented the less corrosion rate.

Keywords: stainless steel, corrosion resistance, petroleum (*Times New Roman*, 10)

## 1. Introdução

O petróleo apresenta uma composição química bastante complexa, sendo formado por vários hidrocarbonetos, dos quais são extraídas várias substâncias utilizadas no dia-dia como o gás natural, GLP, gasolina, querosene, óleo Diesel, óleos lubrificantes e matérias-primas 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 e Griffiths, 2003). Outros fatores como a temperatura de processamento e o escoamento do fluido contribuem para um intenso processo de corrosão (Machado et al., 2005; Babián-Kibala et al., 1993).

Para resistir às severas condições de serviço, muitos equipamentos são revestidos internamente com materiais que possuem boa resistência à corrosão. Dentre os equipamentos de uma unidade de refino, destacam-se as torres de destilação, que transformam o petróleo cru em sub-produtos. Estas torres normalmente são revestidas com aços inoxidáveis, por apresentarem excelente combinação entre propriedades mecânicas e resistência à corrosão (Folkhard, 1988). Vários tipos de aços têm sido aplicados visando aumentar a vida útil das torres (Farraro e Stellina Jr., 1996). Entretanto, com o crescente aumento da corrosividade dos petróleos pesados ao longo dos anos, surgiu a necessidade de estudar a aplicação de novas ligas. Neste contexto, o aço inoxidável superferrítico AISI 444 surge como uma alternativa à substituição dos aços inoxidáveis comumente empregados, por possuir excelente resistência à corrosão e corrosão sob-tensão. Contudo, para que sua aplicação como revestimento de torres de destilação seja viável, faz-se necessário avaliar o seu comportamento quando submetido às condições de temperatura e meio corrosivos semelhantes as encontradas nas unidades de refino.

O presente trabalho buscou avaliar o comportamento quanto a corrosão causada por petróleo pesado, dos aços inoxidáveis AISI 316L (austenítico) e AISI 410S (ferrítico-martensítico), que têm sido empregados como revestimentos tanto na construção quanto no reparo de torres de destilação de petróleo. Além disso, foi avaliada também a resistência à corrosão do aço inoxidável superferrítico AISI 444, sob as mesmas condições, objetivando comparar os resultados e prover informações sobre a escolha adequada dos materiais utilizados em ambiente de refino.

## 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.

### 2.2. Caracterização dos metais de base

Como metais de base foram empregados os aços inoxidáveis AISI 316L (austenítico), AISI 410S (ferrítico-martensítico), AISI 444 (ferrítico), cujas composições químicas são apresentadas nas Tabelas 1, 2 e 3. 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 4.

Tabela 1. 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 2. Composição química do aço AISI 410S (% em massa).

C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni
0,014	0,45	0,39	0,025	0,002	11,5	0,17

Tabela 3. 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	17,55	0,20	1,85
Al	Cu	Co	V	Nb	Ti	N	O
0,01	0,03	0,02	0,045	0,16	0,13	0,123	0,023

### 2.3. Tratamentos térmicos

Amostras foram preparadas com as seguintes dimensões 20 x 25 x 3,0 mm, e submetidas a tratamentos térmicos imersas no petróleo cru, em dois níveis de temperatura: 200 e 300°C. Neste trabalho, pretendia-se avaliar o comportamento do material também à 400°C, no entanto, antes do petróleo atingir esta temperatura ocorria um processo de combustão espontânea, o que inviabilizou o ensaio nesta condição, por motivo de segurança.

As amostras foram imersas em óleo pesado nacional durante 30 horas, com o objetivo de reproduzir as condições severas de trabalho dos aços em operações nas torres de destilação, na qual 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 com termostato para controle da temperatura.

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.

### 2.4. Caracterização superficial após tratamento térmico

Após o tratamento, as amostras passaram por uma limpeza em querosene para posterior avaliação da superfície, através 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.

### 2.5. 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 do tratamento em petróleo pesado. 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 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 para todos os aços não foram verificadas perda de massa nas amostras.

A determinação da taxa de corrosão foi obtida pela equação I, 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) – $8,76 \times 10^4$ .
	$\Delta M$	- diferença de massa antes e após a exposição ao meio corrosivo (g)
	S	- área exposta do cupom (cm <sup>2</sup> )
	t	- tempo de exposição (horas)
	$\rho$	- massa específica do aço.

## 3. Resultados e Discussão

### 3.1. Caracterização Superficial

A avaliação da superfície dos metais de base não revelou alterações significativas entre os aços inoxidáveis AISI 316L, 410S e 444, quando tratados à 200°C, o resultado da veredura é apresentado na Figura 1a, 1b e 1c. Não foram verificadas a presença significativa de produtos de corrosão sobre a superfície dos corpos de prova, entretanto para o corpo de prova do aço inoxidável austenítico AISI 316L foram observadas cavidades nas quais são encontradas estruturas com aspecto semelhante aos contornos de grãos da austenita (Figura 1d), o que pode indicar um possível ataque preferencial nos contornos de grãos do aço. Machado et al. (2005) em seu trabalho avaliando o efeito da temperatura e do aquecimento sobre o comportamento da corrosão em petróleo do aço inoxidável AISI 304, verificou que para os corpos de prova aquecidos desde a temperatura ambiente até a temperatura de 200°C ocorreu uma tendência de corrosão preferencial nos contornos de grão.

Para a temperatura de 300°C, observou-se que o aço inoxidável austenítico AISI 316L apresentou uma pequena quantidade de produto de corrosão nucleando sobre a superfície. O aço inoxidável superferrítico AISI 444 praticamente não apresentou indícios de corrosão (Figura 2a), contudo em uma avaliação mais detalhada com um aumento maior, foi possível observar a presença de cavidades com o aspecto de superfície corroída, conforme apresentado na Figura 2b. Já o aço inoxidável AISI 410S apresentou a formação de uma camada de sulfeto de ferro sobre a superfície, conforme apresentado na Figura 3a. O aspecto da camada de sulfeto de ferro é apresentado na Figura 3b e a análise de EDX, na qual observam-se os picos de enxofre e ferro é mostrada na Figura 4.

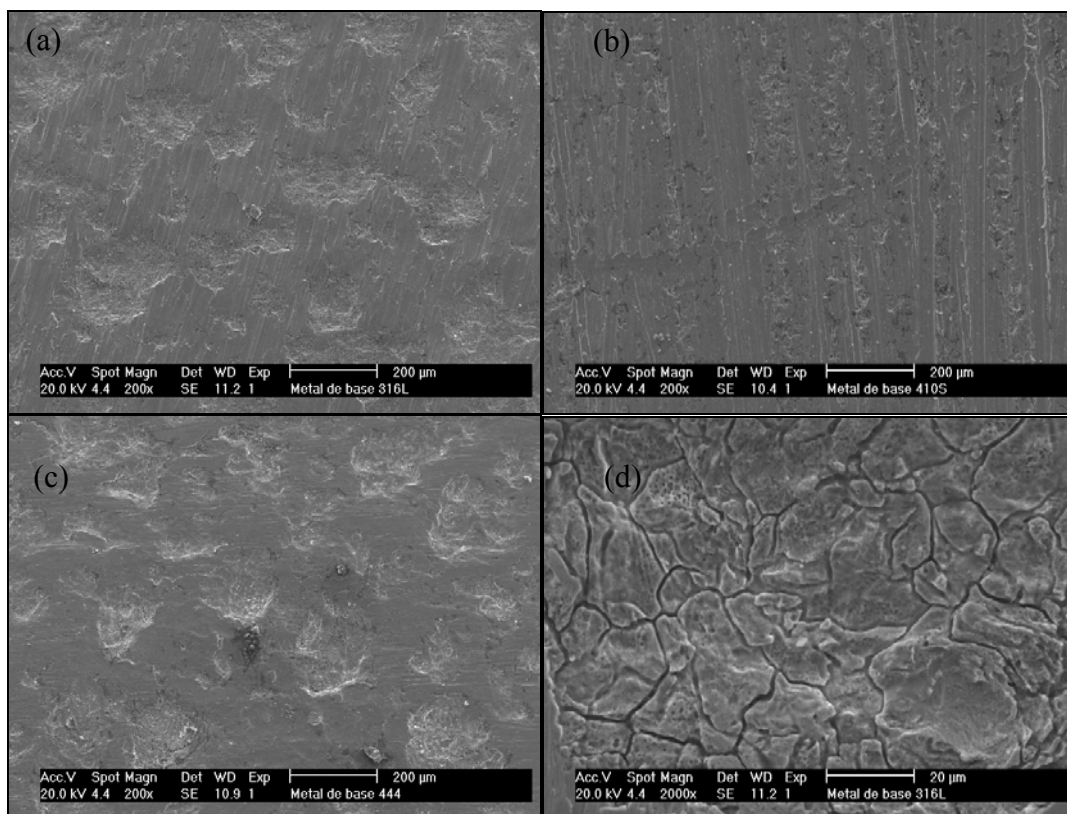


Figura 1. Superfície do metal de base tratado a 200°C. (a) Aço inoxidável AISI 316L. (b) Aço inoxidável AISI 410S. (c) Aço inoxidável AISI 444. (d) Ampliação da superfície do aço inoxidável AISI 316L.

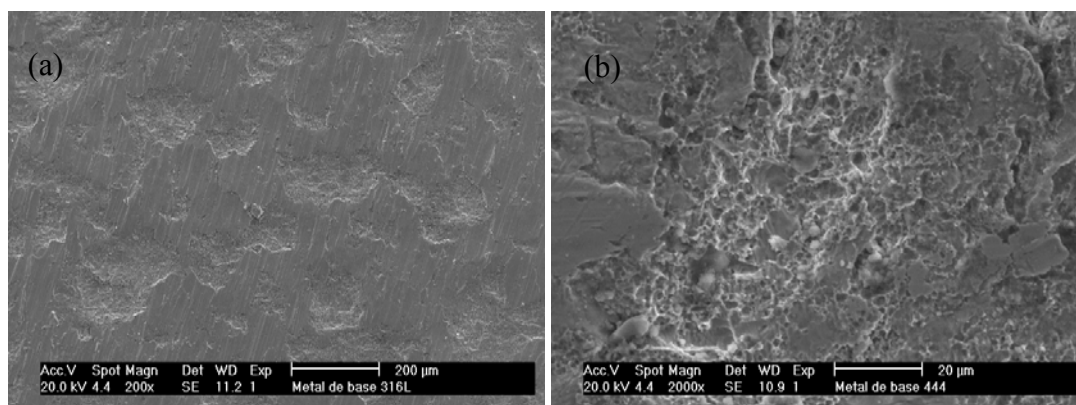


Figura 2. Superfície do metal de base tratado a 300°C. (a) Aço inoxidável AISI 444. (b) Cavidade com aspecto de superfície corroída.

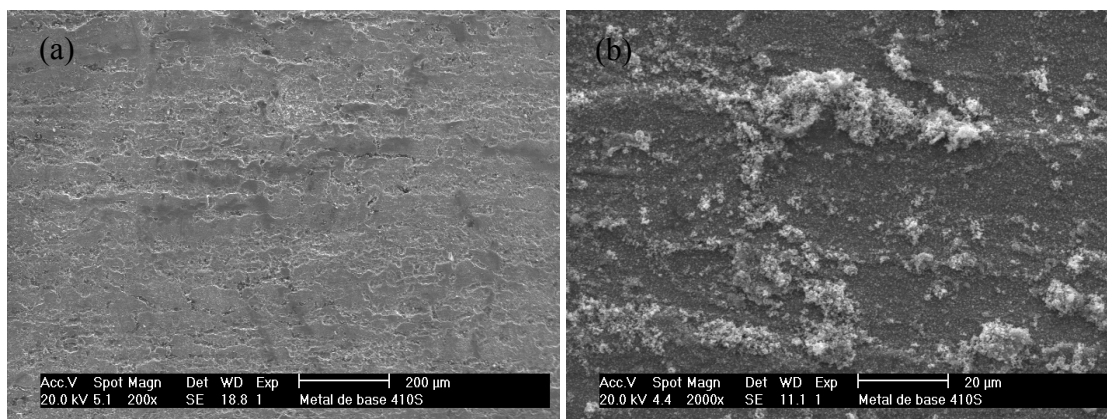


Figura 3. (a) Superfície do Aço inoxidável AISI 410S tratado a 300°C. (b) Camada de produto de corrosão.

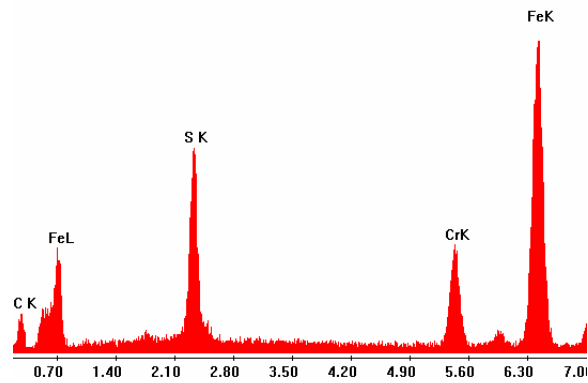


Figura 4. Resultado da análise química utilizando EDX da camada de produto de corrosão observada na Figura 3b.

### 3.2. Avaliação da Taxa de Corrosão

O resultado da taxa de corrosão, obtido através da perda de massa dos cupons tratados em petróleo, revelou que todos os metais de base avaliados apresentaram níveis de corrosão classificados pela norma como severa. A Figura 5 mostra as taxas de corrosão obtidas para os três metais de base tratados a 200°C. Verifica-se que o aço inoxidável AISI 444 apresenta uma taxa de corrosão um pouco menor, quando comparado com os aços inoxidáveis AISI 316L e 410S. A Figura 6 mostra o resultado para o ensaio à 300°C. Verifica-se um maior grau de corrosão para o aço AISI 410S, e novamente uma menor taxa de corrosão para o aço AISI 444, dentre os três avaliados.

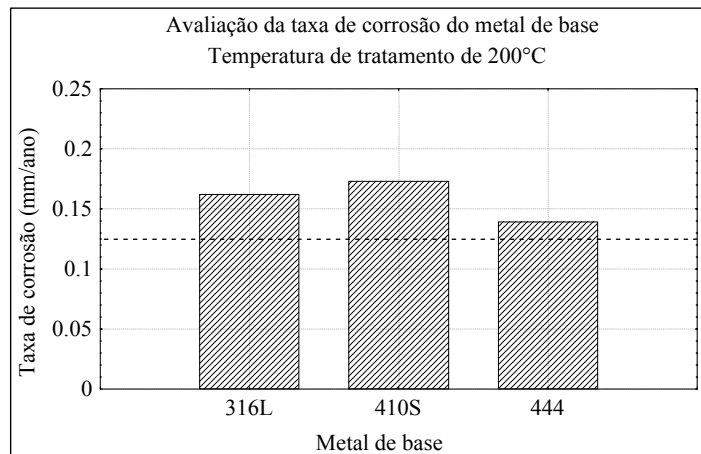


Figura 5. Taxa de corrosão dos metais de base tratados a 200 °C.

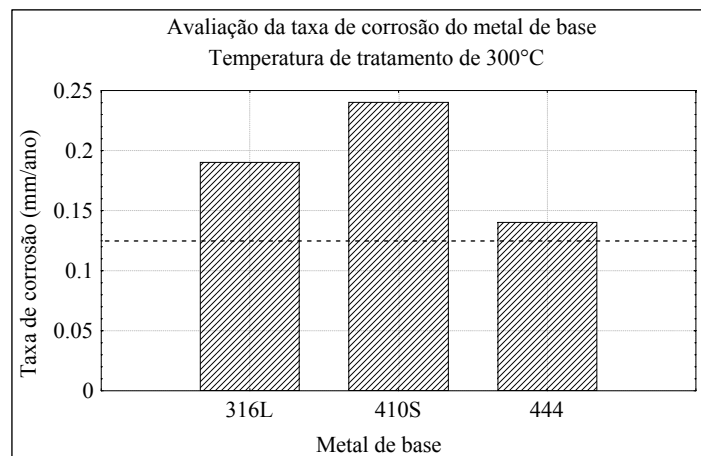


Figura 6. Taxa de corrosão dos metais de base tratados a 300 °C.

As maiores taxas de corrosão apresentadas pelo aço inoxidável AISI 410S podem ser atribuídas à sua composição química, que apresenta um menor teor de cromo (13%) em relação aos outros dois aços, e a ausência de molibdênio que é um elemento de fundamental importância na composição de ligas com características inoxidáveis, especialmente em

casos nos quais o material estará exposto à meios corrosivos com elevados teores de enxofre. Já os aços inoxidáveis AISI 444 e 316L apresentam teor de cromo mais elevado, em torno de 17%. Como cromo é o principal elemento que compõe os aços inoxidáveis, sendo responsável pelo mecanismo básico de resistência à corrosão, que é a formação da camada passivadora, o aumento no teor de cromo conduz ao aumento da resistência à corrosão e da resistência à oxidação em elevadas temperaturas.

#### 4. Conclusões

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

- Todos os metais de base apresentaram taxa de corrosão considerada severa. Este fato foi atribuído às elevadas temperaturas e ao meio extremamente corrosivo.
- O aço inoxidável AISI 444 foi o metal de base que obteve a menor taxa de corrosão por perda de massa, quando comparado com os demais.
- O aço inoxidável AISI 410S foi o que apresentou menor resistência à corrosão, principalmente na temperatura de 300°C.

#### 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, à Acesita pelo fornecimento do aço e ao CNPq, FINEP e ANP/PRH-31 pelo suporte financeiro.

#### 7. Referências

- BABAIAN-KIBALA, E., CRAIG JR., H. L., RUSK, G. L., BLANCHARD, K. V., ROSE, T. J., B. L. UEHLEIN, 1993, "Naphthenic Acid Corrosion in a Refinery Setting". CORROSION 93, paper n. 631.
- 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.
- FARRARO, T., STELLINA JR., R. M. 1996. "Materials Construction for Refinery Applications". Corrosion 96, paper n.614.
- FOLKHARD, E. 1988. "Welding Metallurgy os Stainless Steels". New York, Spring-Verlag Wien.
- MACHADO J. P. S. E., SILVA C. C., SOBRAL-SANTIAGO, A. V. C., SANT'ANA, H. B., FARIAS, J. P., 2005, "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.
- 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, Nº 1, pp. 21-49.