

## ESTUDO DA SENSITIZAÇÃO EM AÇOS INOXIDÁVEIS AISI 321 QUE OPERAM EM REFINARIA DE PETRÓLEO EM TEMPERATURAS ENTRE 500 E 600<sup>o</sup> C.

Gomes da Silva, M.J.

Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia Mecânica  
Fortaleza, CE, Brasil, [mgsilva@dem.ufc.br](mailto:mgsilva@dem.ufc.br)

Mendes, M.P.

Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE  
Rio de Janeiro RJ, Brasil

Souza, J.A.

Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia Mecânica  
Fortaleza, CE, Brasil

Lima Neto, P.

Universidade Federal do Ceará, Departamento de Química  
Fortaleza, CE, Brasil

Abreu, H.F.G.

Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia Mecânica  
Caixa Postal 12.144 CEP 60.455-760  
Bloco 714, Campus do Pici – Fortaleza, CE, Brasil, [hamilton@dem.ufc.br](mailto:hamilton@dem.ufc.br)

### Resumo

Aços inoxidáveis austeníticos são conhecidos pela resistência à corrosão e por apresentarem boas propriedades mecânicas quando operando em elevadas temperaturas. São no entanto sensíveis à precipitação de carbonetos  $M_{23}C_6$  nos contornos de grão, que produzem uma região empobrecida de Cr. Se a concentração de Cr se tornar menor que 12 % em peso, isto produzirá corrosão intergranular. Para evitar este problema, elementos estabilizantes como Ti (AISI 321) e Nb (AISI 347) são adicionados para causar a formação de TiC ou NbC, que reduzem conteúdo de carbono em solução sólida. Porém, na indústria de petróleo, é necessário dessulfurar petróleo cru que contém até 5% em peso de S. Este processo químico leva à formação de ácido politiónico ( $H_2S_xO_6$ ,  $x = 3$  a 5) durante a hidrólise de sulfeto de ferro e devido à presença de água e de oxigênio do ar durante as paradas dos equipamentos. Os aços AISI 321 são estabilizados, mas se o material não receber tratamento térmico correto durante a fabricação ou se durante a operação atingir temperatura de sensitização, este poderá sofrer um processo de corrosão sob tensão e vir a falhar. Neste trabalho, serão estudados dois tubos de aço inoxidável AISI 321 sendo um deles parte de um tubo que sofreu um processo de corrosão sob tensão vindo a falhar e um outro tubo semelhante mas sem uso no qual foi induzido um processo de sensitização. Foram comparadas amostras com solubilização e sem solubilização antes da exposição a temperatura de sensitização.

Palavras-chave: Sensitização; Aços Inoxidáveis Austeníticos, Ácidos politiónicos.

## 1. INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis austeníticos estão sujeitos a corrosão intergranular causada pela segregação de carbono no contorno de grão formando carbonetos  $M_{23}C_6$  ricos em cromo. A região próxima ao contorno de grão se torna mais pobre em cromo e suscetível a corrosão. Diz-se que esta região está sensibilizada [1].

Em temperaturas abaixo de  $850^{\circ}C$ , a solubilidade do carbono na austenita cai abaixo de 0,03% e a exposição a temperaturas do intervalo de  $450^{\circ}C$  a  $800^{\circ}C$  resulta na precipitação de carbonetos e conseqüentemente na sensibilização. A sensibilização pode ser conseqüência de um resfriamento lento após exposição a temperaturas em torno de  $1000^{\circ}C$  ou após um processo de soldagem [1].

A usina de fabricação de lubrificantes situada no estado do Ceará, opera com petróleo com alto teor de enxofre, e usa a maior parte dos equipamentos e tubulações de aço inoxidável. A temperatura de operação é normalmente entre  $500$  e  $600^{\circ}C$ , na faixa de sensibilização em aços inoxidáveis. Quando ocorrem grandes flutuações de eletricidade faz-se necessário o *shut down* da usina. No caso de uma parada da unidade, há a formação de ácido politiônico e o risco de corrosão sob tensão é bastante elevado. O ácido politiônico ( $H_2S_xO_6$ ,  $x = 3$  a  $5$ ) se forma durante a hidrólise de sulfeto de ferro e devido à presença de água e de oxigênio do ar [2]. A presença de vapor d'água e de oxigênio ocorre durante as paradas dos equipamentos quer seja para manutenção ou por falha no processo de operação.

A minimização dos efeitos do ácido politiônico segue duas linhas: uma primeira baseada na prevenção de condensação de água no interior das tubulações mantendo o ambiente alcalino através da adição de amônia e carbonato de sódio; a outra linha de ordem metalúrgica, baseia-se na utilização de aços inoxidáveis estabilizados com Ti (AISI 321) e Nb (AISI-347) [3].

Neste trabalho será inicialmente analisado o efeito do ácido politiônico associado à corrosão intergranular em um tubo de aço inoxidável AISI 321 que rompeu durante a operação. Será também investigada a temperatura na qual ocorre esta corrosão e o efeito de uma solubilização na temperatura de  $1050^{\circ}C$  na corrosão intergranular.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizadas amostras de um tubo de aço inoxidável AISI 321 rompido durante operação entre  $550$  e  $600^{\circ}C$ , retiradas da região onde ocorreu a falha, de uma região do mesmo tubo porém fora da região danificada e de um tubo novo. Amostras retiradas do tubo novo foram expostas a uma temperatura de  $1050^{\circ}C$  e resfriadas ao ar com o intuito de simular um processo de soldagem ou uma exposição em temperatura elevada por uma falha de operação. Parte das amostras foram submetidas a temperaturas de  $675$  e  $775^{\circ}C$  por um período de até 100 horas simulando-se assim um caso extremo de utilização, uma vez que o equipamento opera na faixa de  $550$  a  $600^{\circ}C$ . Outro grupo de amostras foi solubilizado a  $1050^{\circ}C$  por 1h e 15 min seguidas de resfriamento brusco em água. Após o tratamento térmico de solubilização, as amostras foram submetidas a temperaturas de  $675$  e  $775^{\circ}C$  pelo mesmo período de tempo.

As amostras foram lixadas até lixa 600 e polidas em pasta de diamante 4 micra, então sofreram polimento eletrolítico em solução de 54 ml de ácido perclórico, 143 ml de água e 800 ml de etanol com 3% de éter (776 etanol, 24 éter) e ataque eletrolítico em solução 10% de ácido oxálico. Em seguida foram observadas em microscópio eletrônico de varredura marca Philips XL-30 equipado com EDX.

## 3. RESULTADOS

Os resultados da observação em microscópio eletrônico de varredura mostram que apesar do aço inoxidável AISI-321 ser estabilizado para reduzir o efeito da sensibilização, a elevação a uma temperatura em torno de  $1050^{\circ}C$  seguido de resfriamento lento e a posterior operação em temperaturas na faixa de sensibilização provocam o aparecimento de carbonetos no contorno de grão austenítico.

A micrografia apresentada na figura 1 é de uma amostra retirada da seção transversal de um tubo de aço inoxidável AISI-321 numa região onde houve rompimento durante a operação. O aspecto da micrografia mostra um caso clássico de corrosão sob tensão com exposição a um ambiente agressivo, no caso o ácido politiônico.

Se percorrermos o tubo acidentado e observarmos regiões afastadas da área de rompimento longe de qualquer junta soldada verificaremos a existência de carbonetos no contorno de grão (figura 2). Estes carbonetos de cromo tem ao seu redor uma área de cerca de 300 nm de largura que se caracteriza por ser uma região mais pobre em cromo [4] e com baixa resistência ao processo de corrosão sob tensão quando em presença de ácido politiónico [5].

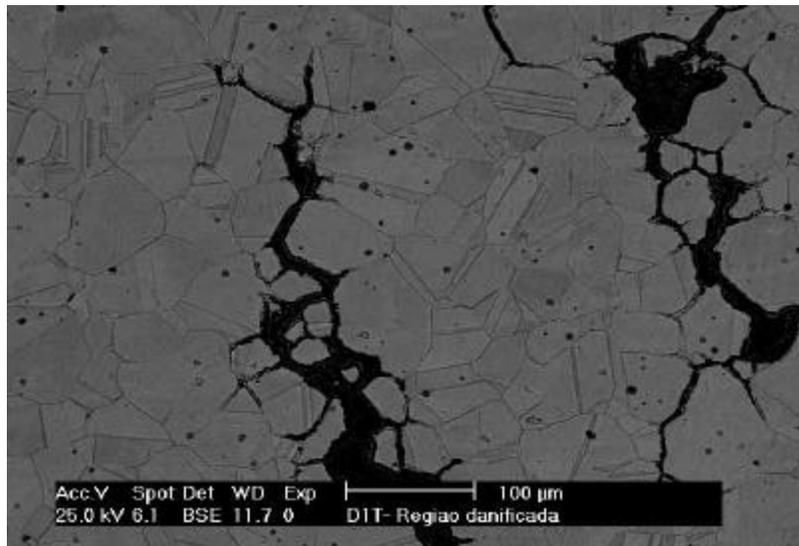


Figura 1 Aspecto de amostra retirada de tubo de aço AISI-321 retirado próximo a região rompida.

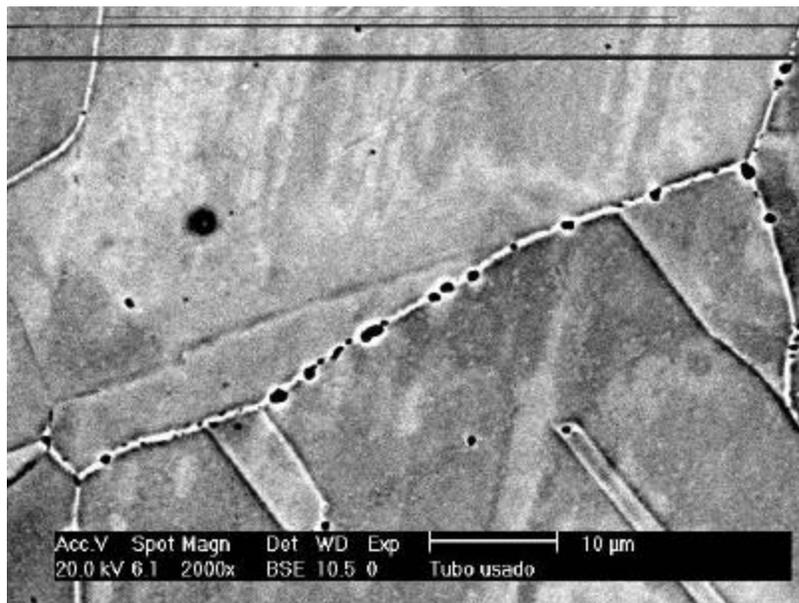


Figura 2 Presença de carbonetos no contorno de grão em amostra de tubo de aço AISI-321 retirado distante da região rompida.

As figuras 3 e 4 mostram respectivamente o efeito da exposição ao ar na temperatura de 675° C e 775° C por 100 horas de amostras retiradas de um tubo novo de AISI-321. Pode ser observado o grande número de carbonetos nos contornos de grão indicando que mesmo sem a presença de ambiente agressivo haverá a sensitização.

O efeito do tratamento térmico de solubilização a 1050° C é mostrado na figura 5. Uma amostra retirada de um tubo novo, solubilizada por 1 hora e 15 minutos na temperatura de 1050° C seguido de resfriamento rápido e posteriormente exposta por 100 horas a 675° C, apresenta uma redução de carbonetos no contorno de grão mas não os elimina por completo.

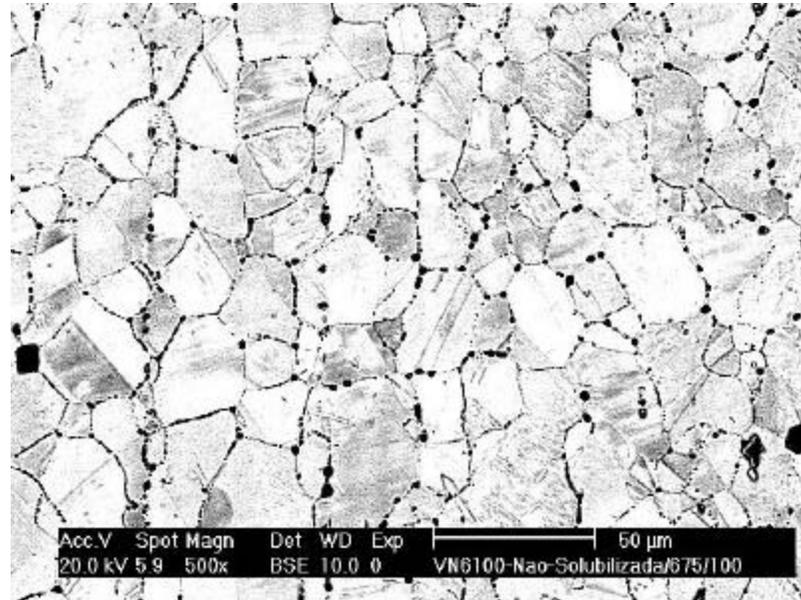


Figura 3 Presença de carbonetos no contorno de grão em amostra de tubo de aço AISI-321 retirado um tubo novo e submetido 100 horas a 675° C.

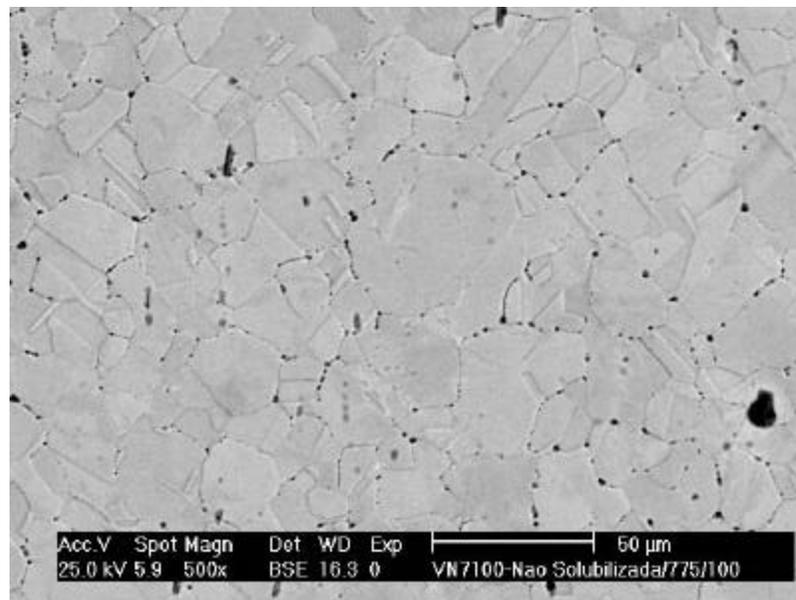


Figura 4 Presença de carbonetos no contorno de grão em amostra de tubo de aço AISI-321 retirado um tubo novo e submetido 100 horas a 775° C.

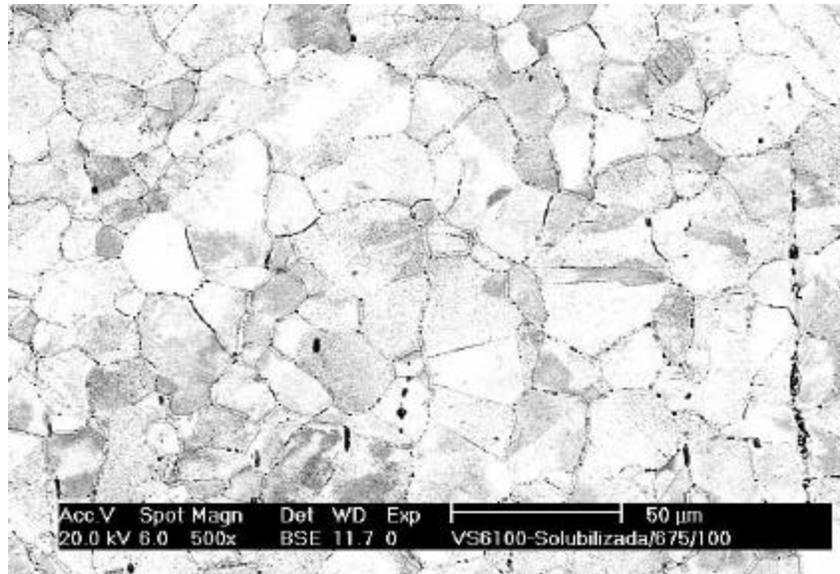


Figura 5- Aspecto de uma amostra exposta 100 horas na temperatura de 675° C após um processo de solubilização numa temperatura de 1050° C por hora e 15 minutos.

#### 4. CONCLUSÃO

Pela análise das figuras pode-se concluir que a falha do tubo se deu por um processo clássico de corrosão sob tensão associado a um ambiente extremamente agressivo de ácido politiônico. Os carbonetos no contorno de grão existem fora da área danificada e são provavelmente formados pela exposição na faixa de temperatura de sensitização após resfriamento lento de temperatura elevada que pode ser tanto resultado de um processo de soldagem quanto uma falha na operação.

Pode-se também concluir que ocorreu sensitização nas amostras que passaram por uma simulação de operação em atmosfera de ar e que o tratamento térmico de solubilização a 1050° C tem efeito no sentido de reduzir este grau de sensitização mas não eliminá-lo por completo.

#### 5. AGRADECIMENTOS

A equipe de pesquisa deseja agradecer a Agência Nacional de Petróleo por seu apoio financeiro e a Lubnor-Lubrificantes do Nordeste/Petrobras pelo fornecimento do material investigado.

#### 6. REFERÊNCIAS

- [1] Sedriks, A.J. *Corrosion of stainless steels*. pp 18 a 21. 2ª edição, New York, USA, John Wiley & Sons, 1996.
- [2] Kowaka, M. Kudoo, T. Oota, K. Proteção contra corrosão sob tensão pelo ácido politiônico de aço inoxidável austenítico, 13 de Janeiro de 1977.
- [3] Solabarría, S.G.S. San Juan, J.M. Influência da precipitação causada pela exposição à temperatura de serviço (T=600° C) sobre um aço 17 Cr – 11Ni com 2,5% Mo após aquecimento de 900-1350 °C por processo de soldagem, 15 de Dezembro de 1994.
- [4] Sedriks A.J. , *Corrosion*, vol. 42, No. 7, p. 376, 1986.
- [5] Ahmad S. et al, *Corrosion*, vol. 38, No. 6, p. 347, 1982.