

Copyright 2010, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2010, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2010.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Revestimentos nanoestruturados para proteção anti-corrosiva.

Cláudia B. Pelizaro¹, Daniel T. Minozzi², Luiz Gustavo P. Simões³, André L. Araujo⁴,
Mauricio R. B. Delmonte⁵

Abstract

Delayed coking furnaces suffer internal pitting corrosion caused by carbon inlay. This inlay is caused by the internal fluid, which is rich in carbon. The fluid, which is at high temperature and pressure, releases carbon that reacts with the metals present in the alloy, forming points of "germination" for initiating of coke inlay process. In order to remove the coke deposit,, aggressive techniques are necessary which also remove some metal alloy from the furnace tubes. With time, the cleaning process must be done more frequently and in a more aggressive way. In order to protect the internal surface of the furnace tubes and to increase the useful life of these furnaces, Nanox developed nanostructured ceramic coatings to be applied on the tube internal surfaces. To evaluate the performance of these coatings, cementation tests were conducted. These tests were carried out using two samples: tubes with and without Nanox coating. Both were immersed in the same fluid used in delayed coking ovens and heated in a pressure vessel at 700 °C for 8 hours. Metallography and Vickers microhardness profile were obtained in order to prove the carbon barrier property of the nanostructured ceramic coating.

Key words: corrosion, nanotechnology, ceramic coating

Resumo

Fornos de coqueamento retardado sofrem corrosão interna por pites causada por incrustação de carbono. Essa incrustação é ocasionada pelo fluido que passa em seu interior, que é rico em carbono. O fluido, que esta em alta temperatura e pressão, libera esse carbono que reage com os metais presentes na liga, formando pontos de “germinação” para a incrustação de coque. Para retirar o coque depositado, é necessário utilizar técnicas drásticas que acabam retirando um pouco da liga junto. Com o tempo, a limpeza tem que ser feita cada vez mais freqüente e de forma mais drástica. Para proteger a liga e aumentar o tempo de campanha desses fornos a Nanox desenvolveu filmes finos cerâmicos nanoestruturados para serem aplicados na superfície interna dos tubos dos fornos. Para avaliar o filme foram realizados ensaios de cementação. O ensaio de cementação foi realizado com a liga com e sem o filme embebida no próprio fluido utilizado nos fornos e aquecidos em vaso de pressão a 700 °C por 8 horas. Exames metalograficos e perfil de microdureza Vickers foram realizados que comprovaram a barreira ao carbono do filme fino cerâmico nanoestruturado.

Palavras-chave: corrosão, nanotecnologia, revestimento cerâmico.

¹ Mestre, Pesquisadora – Nanox Tecnologia S.A.

² Mestre, Diretor – Nanox Tecnologia S.A.

³ Doutor, Presidente– Nanox Tecnologia S.A.

⁴ Mestre, Diretor – Nanox Tecnologia S.A.

⁵ Mestre, Diretor – Nanox Tecnologia S.A.

Introdução

Coqueamento retardado é um processo de produção de coque a partir de cargas bastante diversas, como o óleo bruto reduzido, o resíduo de vácuo, o óleo decantado, o alcatrão do craqueamento térmico e suas misturas. Nesse processo, ocorre o craqueamento térmico transformando o produto de entrada em produtos mais leves e com maior valor agregado⁽¹⁾.

Carburização é o mecanismo de dano associado a precipitação, absorção e difusão do carbono para o interior da liga metálica quando exposta em atmosferas ricas em carbono. As ligas usadas em forno de craqueamento possuem uma camada passivadora proveniente do processo de fabricação. Com as altas temperaturas de trabalho e a limpeza periódica, essa camada é retirada, deixando a liga exposta a atmosfera rica em carbono. O carbono penetra na liga e quando ocorre a supersaturação ele reage com os metais formando carbonetos que se precipitam no contorno de grão. O próximo passo do mecanismo é o depósito de carbono nos precipitados, que irá se transformar em coque⁽²⁾. A retirada do coque aderido à tubulação ocorre de diversas formas, mas todas são agressivas à liga e deixa a superfície exposta. Com o tempo, começa a corrosão por pites causada pelas precipitações no contorno das fases da liga.

Baseado nesses dados e compreendendo a importância desse processo, a Nanox desenvolveu um revestimento cerâmico nanoestruturado que pode ser aplicado no interior dos tubos. Esse trabalho foi planejado para avaliar o revestimento frente às atmosferas de trabalho desses fornos. Na avaliação, foi realizado ensaio de cementação seguido de análises metalográfica e de perfil de microdureza Vickers.

Revisão bibliográfica / Resultados / Discussão

Os óleos extraídos no Brasil são considerados pesados, o que torna o coqueamento retardado uma forma altamente rentável, de alta produtividade e ainda um resíduo com alto valor agregado. O coque, produto final do processo, é rico em carbono e apresenta três estruturas físicas distintas: *shot*, esponja e agulha. A forma física do coque irá direcionar o seu uso que pode ser como combustível, anodos para indústria de alumínio, eletrodos para indústria metalúrgica entre outros⁽³⁾.

No processo de coqueamento retardado, ocorre a adsorção do carbono sobre as paredes internas dos tubos dos fornos o que causa mudanças estruturais na liga metálica com que são confeccionados os tubos. O carbono adsorvido difunde-se para o interior da liga. Com a penetração ocorre a precipitação de carbetos que auxiliam na formação do coque na superfície. A taxa de formação de coque sobre a superfície interna dos tubos é dirigida por vários fatores, inclusive a atividade catalítica dos elementos presentes na liga metálica. Existem dois processos de degradação do material dos tubos intrinsecamente associados à deposição de coque nos tubos de craqueamento de hidrocarbonetos: carburização e *metal dusting*. A carburização é a formação de carbetos internos que ocorre a temperaturas superiores a 700 °C, quando a atividade do carbono na fase metálica ainda é pequena. O carbono difunde para dentro da matriz metálica através de rachaduras e falhas na camada de óxidos formando carbetos $M_{23}C_6$ e M_7C_3 (M-Cr, Fe, Ni) nos contornos de grão. Já o *metal dusting* ocorre para atividades de carbono maiores do que na fase gasosa em contato com a superfície metálica. Nestas condições, existe uma forte tendência para a formação de grafite, o que leva a desintegração do metal tanto via formação intermediária de carbetos instáveis em aços de baixa

liga ou por crescimento interno de grafite como no caso de ligas à base de níquel e de cobalto (3).

O coque depositado é removido por processos periódicos por meio de passagem de vapor e/ou ar a alta temperatura para descolar o coque da superfície do tubo. Outro tipo de limpeza utilizada é a passagem de pigs de borracha com grampos de metal que são lançados com alta pressão e arrancam o coque. Todas essas metodologias têm um alto custo, além de parada total da produção por três a cinco dias. Além da parada na produção, a limpeza, por ser muito agressiva, danifica a liga superficialmente por processos de erosão, que causa pontos de fragilidade. Além disso, durante os procedimentos de decoque ocorre uma carburização mais intensa na liga das serpentinas, acelerando o processo de degradação do metal, o que geralmente ocasiona uma formação ainda maior de coque nas tubulações.

As pesquisas tecnológicas na área estão concentradas no desenvolvimento de novas ligas que apresentem maior resistência a atmosfera das serpentinas dos fornos, aumentando o rendimento da produção. A Nanox concentrou suas pesquisas não em uma nova liga, mas sim numa proteção para as já existentes, dessa maneira desenvolveu um filme fino cerâmico nanoestruturado de fácil aplicação que possui como propriedades a barreira a difusão do carbono, elevada dureza e alta aderência.

As nanopartículas utilizadas na formação do filme fino são sintetizadas englobando os métodos de “soft chemical” ⁽⁴⁾ que podem ser divididos em dois grandes grupos: hidrolíticos e não-hidrolíticos. Neste estudo, foi utilizado o método não-hidrolítico, que consiste na complexação do metal de interesse e posterior polimerização. O resultado é uma resina polimérica com cátions metálicos distribuídos homogeneamente em uma rede sólida tridimensional, que traz total estabilidade a resina. O filme é aplicado por meio da imersão da liga na resina e retirada de forma controlada e posterior tratamento térmico para aderência das partículas na liga.

Para estudo de barreira difusiva foram sintetizadas duas resinas poliméricas, uma a base de alumínio (denominado A) e outra a base de zircônio (denominado Z). Esses cátions foram escolhidos devido as suas excelentes propriedades quando transformados em cerâmicas como: dureza elevada, alta densificação na formação de filme fino, boa aderência e inércia química.

Para avaliar os filmes cerâmicos nanoestruturados foi realizado ensaio de cementação seguido de metalografia e perfil de microdureza Vickers. A cementação foi realizada com a amostra embebida no próprio líquido de abastecimento dos fornos de coqueamento retardado, gentilmente cedido pela Petrobras, a 700 °C por oito horas. Para análise metalográfica e perfil de microdureza Vickers, as amostras passaram por pré-tratamento como embutimento, polimento e ataque químico para revelação dos grãos.

As figuras da metalografia foram adquiridas em três aumentos diferentes para melhor entendimento do processo. A Figura 1 mostra o dano que a liga sem proteção sofre com a difusão do carbono. Na parte superior, é possível observar o baquelite (utilizado no embutimento), a camada de grafite (formada pela queima da carga dos fornos na superfície), a liga com difusão de carbono e a liga sem danos já na parte inferior da figura. Sem a proteção, a liga apresentou uma camada difusão de carbono média de 100 µm em oito horas de exposição a carga a 700 °C.

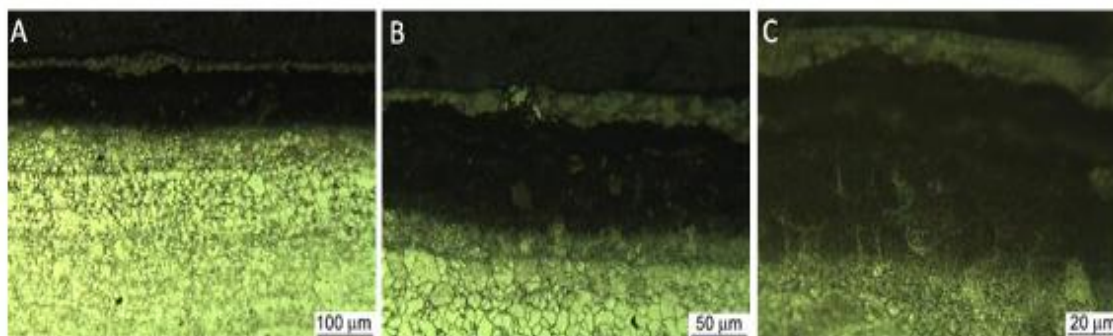


Figura 1 - Metalografia após cementação da liga sem filme com aumento de 100X (A), 200X(B) e 500X (C).

Para comparação, o mesmo ensaio de cementação foi realizado em peças com filme fino cerâmico nanoestruturado a base de alumínio (A) e a base de zircônio (Z). O filme Z apresentou forte barreira difusiva, como observado na Figura 2.

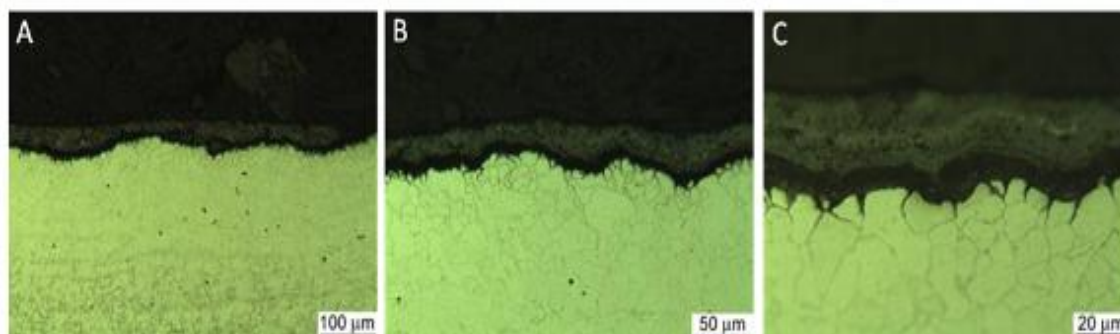


Figura 2 - Metalografia após cementação com filme Z com aumento de 100X (A), 200X(B) e 500X (C).

A Figura 3 apresenta os resultados metalográficos do filme A, que apresentou início de difusão, mas extremamente inferior a da amostra da liga sem filme.

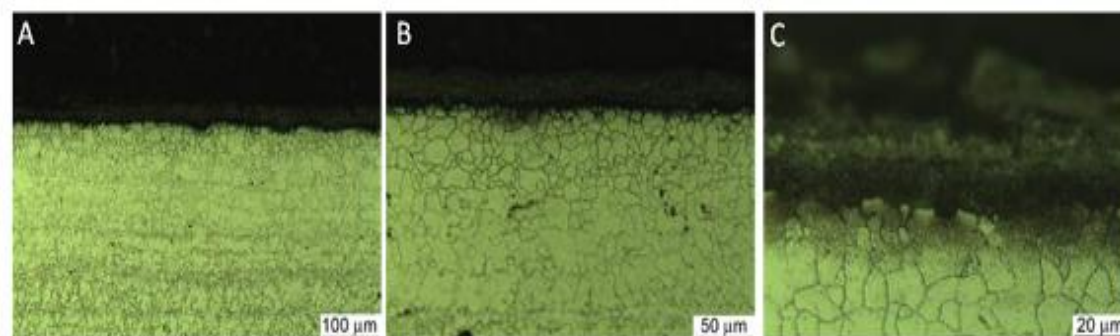


Figura 3 - Metalografia após cementação com filme A com aumento de 100X (A), 200X(B) e 500X (C).

Para comprovar se a difusão do carbono alterou a liga, foi realizado o estudo de perfil de microdureza Vickers. Isto foi feito na liga sem filme antes e depois do ensaio de cementações e na liga com o filme após ensaio de cementação. Os resultados obtidos estão apresentados na

Figura 4. É possível observar que a cementação só ocorreu na liga desprotegida e com profundidade da ordem de 60 μm . As amostras com os filmes finos A e Z apresentaram perfil de microdureza parecido com o da liga sem uso, confirmando a barreira difusiva do filme fino cerâmico nanoestruturado aplicado.

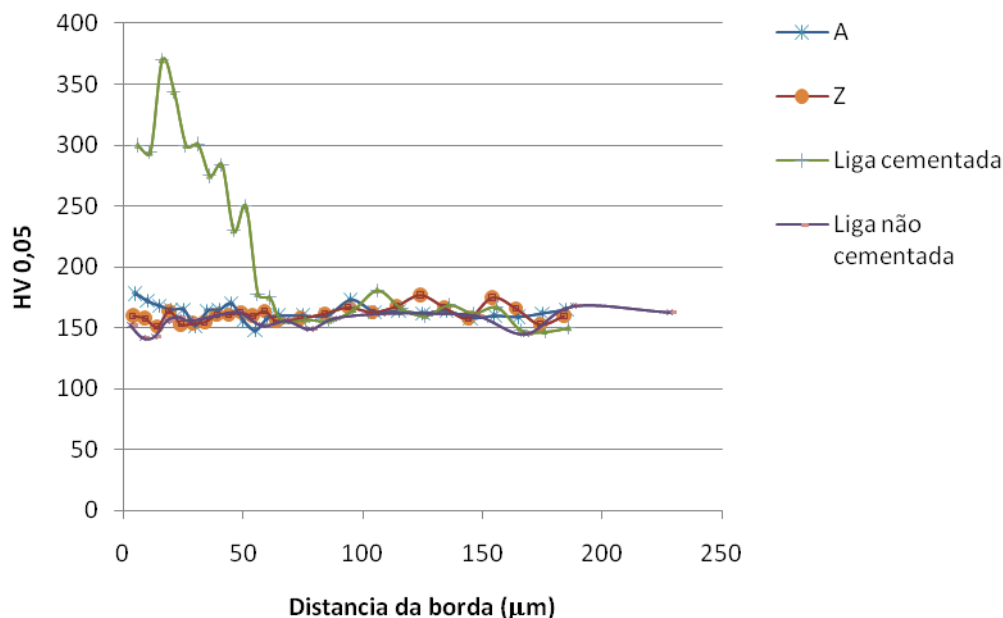


Figura 4 - Perfil de Microdureza Vickers

Conclusões

Os resultados apresentados na metalografia e no perfil de microdureza se mostraram complementares na avaliação do filme cerâmico nanoestruturado. Com tecnologia diferenciada os filmes cerâmicos nanoestruturados apresentaram forte barreira difusiva. O filme a base de zircônio apresentou barreira total, impedindo a penetração do carbono na liga durante o ensaio e cementação realizado.

De fácil aplicação, os filmes cerâmicos nanoestruturados podem ser utilizados tanto em novas tubulações como nas existentes.

Referências bibliográficas

1. Ellis, P.J. e Paul, C.A. Delayed Coking Furnace. *Great Lake Carbon Corporation*. New Orleans, LA, EUA : s.n., 9 de março de 1998.
2. Biehl, L.V. *Estudo da Carborização de tubos de ligas Fe-Cr-Ni aplicadas em fornos de pirólise*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre : s.n., 2002. p. 167, Tese de Doutorado.

3. Lopez, S.V., et al. Modelagem por Redes Neurais de um Processo Industrial de Coqueamento Reatardado de Óleos Nacionais Pesados. *2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás*. Rio de Janeiro, RJ, Brasil : s.n., junho de 2003.
4. Pontes, F.M., et al. Ferroelectric and optical properties of Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃ thin film. *Journal os Applied Physics*. 2002, Vol. 91, 9, pp. 5972-5978.