

EFEITO DA ADIÇÃO DE TIOSSULFATO DE SÓDIO NA CORROSÃO LOCALIZADA DE UM AÇO INOXIDÁVEL SUPERMARTENSÍTICO*

Débora Ribeiro Lopes¹
Mônica Maria de Abreu Mendonça Schvartzman²
Ana Carolina Alves de Araújo³

Resumo

A descoberta das grandes reservas de petróleo e gás ao longo da costa sudeste do Brasil representou um novo desafio tecnológico na história da indústria brasileira de petróleo. Entre as principais dificuldades pode-se citar: água ultra profunda, espesso leito de sal, alta pressão, baixa temperatura, ambiente muito corrosivo contendo contaminantes como o gás carbônico (CO₂) e o sulfeto de hidrogênio (H₂S). O objetivo deste trabalho é o estudo do comportamento eletroquímico de um aço inoxidável supermartensítico contendo cerca de 14% de cromo (Cr), em meio contendo 115.000 ppm de íons cloreto, 10 ppb de oxigênio dissolvido, com adição de 10⁻² mol/L e 10⁻³ mol/L de tiosulfato de sódio. Para tal foram empregadas as técnicas de polarização anódica potenciodinâmica cíclica e microscopia ótica. Os resultados experimentais mostraram que ocorreu uma variação significativa na extensão da região de passivação quando tiosulfato de sódio foi adicionado ao meio, aumentando a susceptibilidade à corrosão por pites do material.

Palavras-chave: Aço supermartensítico; Tiosulfato de sódio; Caracterização eletroquímica.

EFFECT OF SODIUM THIOSULFATE ADDITION IN LOCALIZED CORROSION OF A SUPERMARTENSITIC STAINLESS STEEL

Abstract

The discovery of the large oil and gas reserves along the southeastern coast of Brazil represented a new technological challenge in the Brazilian oil history. Some of the main difficulties include ultra-deep water, laying below a thick salt layer, high pressure, low temperature and a very corrosive environment containing contaminants such as carbon dioxide (CO₂) and hydrogen sulfide (H₂S). The aim of this work was to study the electrochemical corrosion behavior of a supermartensitic stainless steel containing about 14% chromium (Cr) in a supermartensitic stainless steel containing about 14% chromium (Cr) in pre-salt environment containing 115,000 ppm of chloride ions and with the addition of 10⁻² mol/L and 10⁻³ mol/L sodium thiosulfate. For this purpose, it was used cyclic potentiodynamic polarization and optical microscopy. The results showed that the thiosulfate addition increased the susceptibility of the material to pitting corrosion.

Keywords: Supermartensitic stainless steel; Sodium thiosulfate; Electrochemical corrosion.

¹ Química Industrial, Mestranda, Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear/CDTN, Belo Horizonte, MG, Brasil.

² Engenheira Química, Dr^a., Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear/CDTN, Belo Horizonte, MG, Brasil.

³ Estudante de Engenharia Química, Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais, Bolsista IC FAPEMIG CDTN, Belo Horizonte, MG, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis martensíticos são ligas com teor de cromo entre 11 e 18%, e teor de carbono entre 0,1 a 0,5% em sua composição. Estes aços são austenitizados na faixa de temperatura entre 900 a 1200°C, em que ocorre a dissolução completa dos carbonetos e a decomposição da ferrita delta, proveniente do material de bruta fusão, para formar a austenita uniforme. Além disso, logo após essa etapa de aquecimento do aço, realiza-se o resfriamento até a temperatura ambiente, ou seja, a têmpera, que pode ocorrer em ar, água ou óleo, obtendo-se a estrutura martensítica [1].

A redução do teor de carbono e a adição de níquel e molibdênio são usados para melhorar as propriedades mecânicas, a resistência à corrosão e soldabilidade das ligas dos aços inoxidáveis martensíticos. Esses novos aços são denominados aços inoxidáveis super martensíticos, que vem sendo desenvolvidos como uma alternativa ao uso dos aços inoxidáveis martensíticos para aplicações em tubulações no setor petrolífero, devido a maior resistência mecânica e resistência à corrosão [2,3].

A água do mar, em regiões ultraprofundas, contem elevadas concentrações de cloretos, baixos teores de oxigênio, além de gases como CO₂ e H₂S, constituindo-se em um meio bastante agressivo, podendo causar corrosão por pites em aços supermartensíticos.

Este trabalho apresenta um estudo preliminar sobre o comportamento eletroquímico de um aço supermartensítico com cerca de 14% de cromo em meio ácido contendo 115.000 ppm íons cloreto (Cl⁻), 10 ppb de oxigênio dissolvido e teores de 10⁻² mol/L e 10⁻³ mol/L de tiosulfato de sódio e acetato de sódio tri-hidratado (CH₃COONa.3H₂O), empregando as técnicas de polarização anódica potenciodinâmica cíclica e de microscopia ótica.

A utilização do íon tiosulfato tem como objetivo substituir o sulfeto de hidrogênio (H₂S), pois os ensaios de corrosão empregando-se H₂S gasoso, substância tóxica e inflamável, necessitam de instalações especiais, com dispositivos de segurança. A possibilidade de substituir o H₂S pelo íon S₂O₃²⁻ para o estudo da corrosão foi proposto pela primeira vez por Tsujikawa et al. que avaliaram a resistência à corrosão sob tensão de diferentes ligas resistentes à corrosão (corrosion-resistant alloys (CRAs)) em meio contendo concentrações de íons tiosulfato como substituto do H₂S [4].

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Amostras com dimensões de 12,16 mm x 10,00 mm de um aço inoxidável supermartensítico foram utilizadas nos ensaios eletroquímicos. A composição química nominal é apresentada na tabela 1.

Tabela 1. Composição nominal do aço inoxidável supermartensítico estudado.

Composição Química (% peso)							
C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni
< 0,03	0,10	0,30	< 0,025	0,010	14,0 - 17,0	2,0 - 4,5	2,0 - 5,0

As soluções empregadas nos ensaios foram preparadas utilizando-se os reagentes de grau analítico NaCl, acetato de sódio tri-hidratado (CH₃COONa.3H₂O -

empregado como tampão) e $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ em água destilada. As soluções foram borbulhadas com gás nitrogênio para desaeração do meio até que a concentração de oxigênio dissolvido atingisse níveis menores do que 10 ppb $\text{O}_2/\text{Kg}_{\text{H}_2\text{O}}$. Posteriormente, o pH da solução foi ajustado para 4,3 pela adição ácido acético (CH_3COOH).

Três diferentes meios foram utilizados:

- 115.000 ppm Cl^- + 0,4 g/L $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (sem adição de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$);
- 115.000 ppm Cl^- + 0,4 g/L $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ + 10^{-3} mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;
- 115.000 ppm Cl^- + 0,4 g/L $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ + 10^{-2} mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;

Utilizou-se, para os ensaios eletroquímicos, um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT12. Os ensaios eletroquímicos foram realizados numa célula com três eletrodos. O eletrodo de referência utilizado foi Ag/AgCl (3M KCl), uma tela de platina como contra-eletrodo e a amostra sendo o eletrodo de trabalho. Durante cada ensaio, manteve-se uma pressão de N_2 superior à atmosférica na célula eletroquímica, para garantir que oxigênio não penetrasse na solução.

Antes de cada ensaio, as amostras sofreram lixamentos, com lixas de carbetto de silício de granulometria 220, 400 e 600 mesh. Após o lixamento, as amostras foram lavadas com água destilada, limpas com álcool etílico e secadas com jato de ar quente. Para a realização dos ensaios de polarização anódica potenciodinâmica cíclica, foi utilizado um potenciostato/galvanostato PGSTAT12 acoplado a um computador.

Para a realização dos ensaios eletroquímicos foram realizadas, inicialmente, medidas de potencial de circuito aberto à 25 ± 2 °C, durante 1 h. posteriormente, iniciou-se a polarização a partir do potencial de circuito aberto (OCP – *Open Circuit Potential*), realizando uma varredura contínua e ascendente de potencial com taxa de 0,167 mV/s, revertendo-se o sentido da varredura quando a densidade de corrente atingia 1 mA/cm² [5]. O ensaio foi encerrado após as curvas ascendentes e descendentes se cruzarem.

O potencial de proteção (E_{prot}) foi obtido diretamente das curvas de polarização anódica cíclica, no ponto de interseção das varreduras direta e inversa. O E_{prot} indica o potencial abaixo do qual nenhum pite se forma e os pites já existentes serão passivados. Além do potencial de proteção, outros parâmetros eletroquímicos avaliados foram o potencial de pite (E_{pite}), que é o potencial no qual a porção ascendente da varredura anódica de potencial mostra um rápido aumento na densidade de corrente após a região passiva [6], o potencial de corrosão (E_{corr}), a densidade de corrente de passivação (i_{pass}) e a extensão da camada passiva (ΔE_{pass}). Os ensaios foram executados quatro vezes para cada eletrólito estudado.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As curvas típicas de polarização anódica potenciodinâmica cíclicas obtidas para as amostras de aço inoxidável supermartensítico com cerca de 14% de cromo nos meios sem adição de tiosulfato de sódio e com adição de 10^{-3} mol/L e de 10^{-2} mol/L de tiosulfato de sódio são apresentadas na Figura 1 e os parâmetros eletroquímicos na Tabela 2.

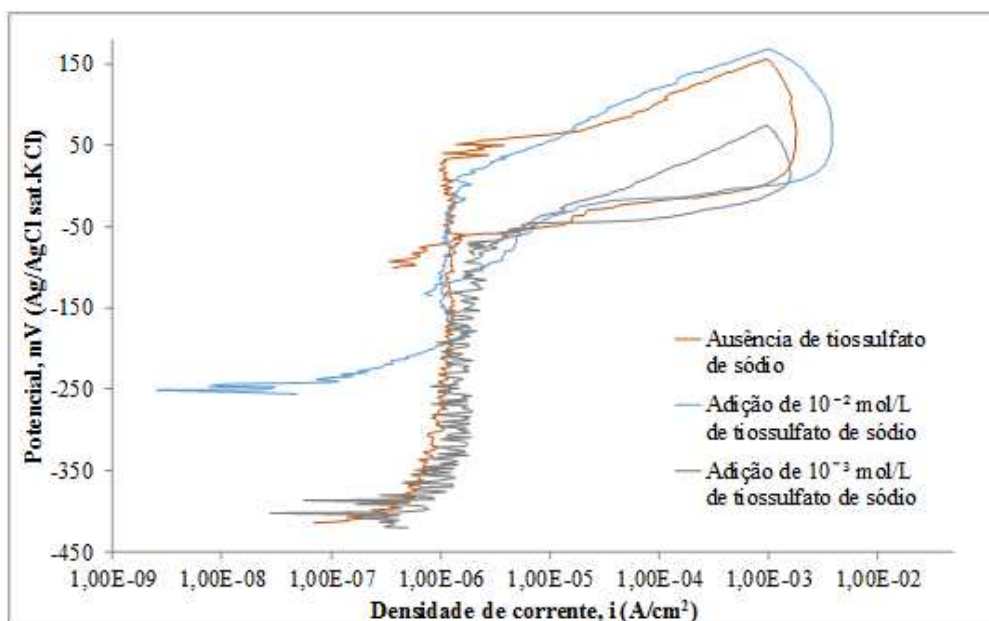


Figura 1. Curvas de polarização potenciodinâmica cíclica obtidas para o aço supermartensítico com cerca de 14% de cromo em soluções desaeradas contendo 115.000 ppm de cloreto, 0,4 g/L de acetato de sódio tri-hidratado, com e sem adição de tiosulfato de sódio.

As curvas mostram que o material apresentou comportamento passivo nas três condições e que a extensão da camada passiva foi menor na condição com adição de tiosulfato de sódio. Observou-se, também, a presença de histerese nas curvas em todas as condições estudadas, isto é, as varreduras direta e inversa não se sobrepuseram, mostrando tendência à corrosão por pites. Verifica-se também um aumento significativo no potencial de corrosão com a adição de 10^{-2} mol/L de tiosulfato de sódio e uma redução expressiva no potencial de pite no meio contendo 10^{-3} mol/L de tiosulfato de sódio.

Tabela 2. Parâmetros obtidos nas curvas de polarização anódica potenciodinâmica cíclica para o aço supermartensítico com cerca de 14% de cromo em meio desaerado contendo 115.000 ppm de cloreto, 0,4 g/L de acetato de sódio tri-hidratado, sem adição de tiosulfato de sódio e com adição de 10^{-3} mol/L e de 10^{-2} mol/L de tiosulfato de sódio.

Concentração de tiosulfato de sódio	E_{corr} (mV)	i_{pass} ($\mu A/cm^2$)	E_{pite} (mV)	E_{prot} (mV)	ΔE_{pass} (mV)
Sem adição	$-422,6 \pm 11,0$	$1,6 \pm 0,5$	$27,0 \pm 6,5$	$-64,6 \pm 8,0$	$449,6 \pm 16,1$
10^{-3} mol/L	$-387,9 \pm 77,2$	$1,4 \pm 0,3$	$-15,4 \pm 5,8$	$-70,0 \pm 44,7$	$356,6 \pm 75,1$
10^{-2} mol/L	$-249,4 \pm 10,9$	$1,5 \pm 0,5$	$15,4 \pm 5,8$	$-92,2 \pm 10,5$	$264,8 \pm 12,2$

Nota-se, na Tabela 2, que os valores dos potenciais de pite (E_{pite}), da densidade de corrente de passivação (i_{pass}) e do potencial de proteção para o aço supermartensítico com cerca de 14% de cromo em meio com adição de 10^{-2} mol/L e sem adição de tiosulfato de sódio foram similares. Porém, ocorreu uma redução significativa na extensão da região passiva quando se adicionou tiosulfato no meio, devido principalmente à elevação do potencial de corrosão.

Considerando os desvios apurados nos parâmetros eletroquímicos obtidos no meio contendo 10^{-3} mol/L de tiosulfato de sódio, acredita-se que a concentração de íons

foi muito reduzida no meio e que um número maior de ensaios deve ser realizado para se obter um resultado mais representativo.

Após os ensaios de polarização anódica potenciodinâmica cíclica as amostras foram observadas em microscópio ótico. Na figura 5 são apresentadas micrografias representativas obtidas após os ensaios em meio com e sem adição de tiosulfato de sódio. Pites isolados de dimensões semelhantes, foram observados nos meios com e sem adição de tiosulfato de sódio. Pites significativamente maiores ou pites menores aglomerados foram observados quando maiores teores de tiosulfato de sódio foram adicionados ao meio.

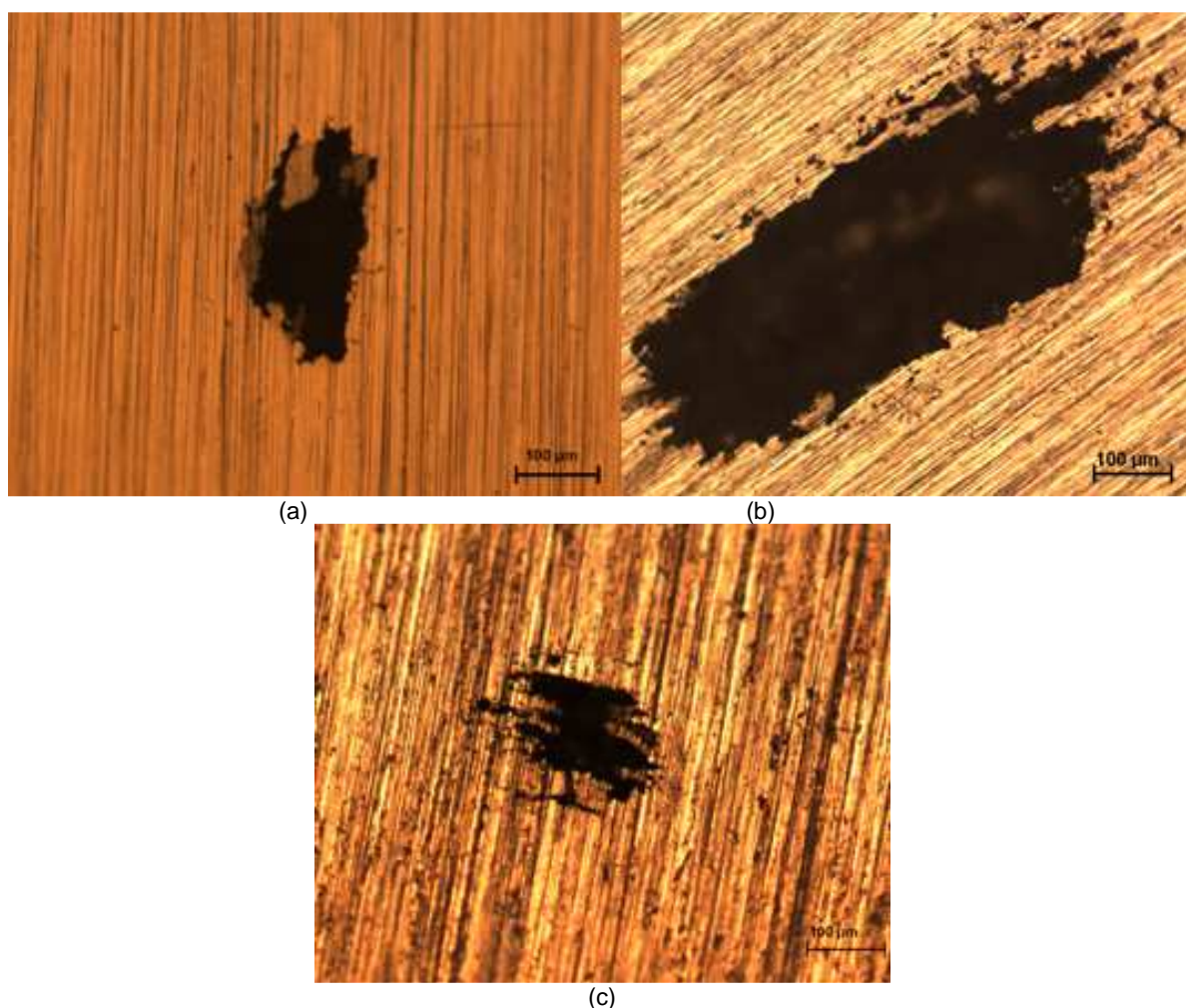


Figura 5. Morfologia do aço supermartensítico com cerca de 14% de cromo após ensaio em meios (a) sem adição de tiosulfato, (b) com adição de 10^{-2} mol/L de tiosulfato de sódio, (c) com adição de 10^{-3} mol/L de tiosulfato de sódio.

4 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi feito um estudo preliminar do comportamento eletroquímico de um aço inoxidável supermartensítico contendo cerca de 14% de cromo (Cr), em meio ácido contendo 115.000 ppm de íons cloreto, oxigênio dissolvido menor que 10 ppb, com e sem adição de tiosulfato de sódio empregando-se as técnicas de polarização anódica potenciodinâmica cíclica e microscopia ótica. Observou-se que a adição de tiosulfato de sódio ao meio causou um efeito deletério ao material reduzindo significativamente a extensão da camada passiva, o que permite sugerir que o material apresentou maior suscetibilidade à corrosão por pites. Este efeito foi mais

representativo no meio contendo 10^{-2} mol/L de tiosulfato de sódio onde foi observado um maior ataque da superfície e a formação de pites de maiores dimensões.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) e ao Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN) pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- 1 Chiaverini, V. Aços e Ferros Fundidos. 7. ed. São Paulo: ABM. 2005. 582p.
- 2 Mariano, N. A.; Murolo J. P.. Efeito do tratamento térmico na microestrutura e resistência à corrosão da liga 12Cr1,8Ni0,1C. Revista Matéria, Universidade São Francisco, São Paulo, 05 dez. 2006. V. 11, nº 2, pp138 -145.
- 3 Marchebois, H., Leyer, J., Orleans-Joliet, B. "SSC performance of a Super 13% Cr martensitic stainless steel for OCTG: three-dimensional fitness-for-purpose mapping according to P_{H_2S} , pH and chloride content", Nace Conference and Expo, 2007.
- 4 Tsujikawa, S. Miyasaka, A. Ueda, M. et al. "Alternative for Evaluating Sour Gas Resistance of Low-Alloy Steels and Corrosion-Resistant Alloys" Corrosion, v. 49, n. 5, 1993.
- 5 ASTM "G61 – Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron, Nickel, or Cobalt Based Alloys", American Society for Testing and Materials, 2009.
- 6 Silverman, D. C. "Tutorial on Cyclic Potentiodynamic Polarization Technique." Corrosion 98, Proceedings of NACE International, paper 299, San Diego, California, 1998.