



ANÁLISE COMPARATIVA DE AÇOS INOXIDÁVEIS USADOS PARA PRODUÇÃO DE PETRÓLEO EM ÁGUAS PROFUNDAS¹

Cássio Barbosa²
Jôneo Lopes do Nascimento²
Ibrahim de Cerqueira Abud²
Sonia Maria Coelho de Souza²
Robson Oliveira Centeno²

Resumo

Desde o descobrimento dos primeiros campos petrolíferos 30 metros abaixo do nível do mar na costa do Nordeste brasileiro em 1968 o desenvolvimento da tecnologia de exploração de petróleo em águas profundas levou à obtenção de petróleo em profundidades cada vez maiores até que níveis marcantes como 1800 metros foram atingidos em 1999-2000. No presente trabalho é apresentado um estudo que simula as condições de operação e exploração de petróleo numa plataforma marítima com o objetivo de avaliar a resistência à corrosão e as propriedades mecânicas de aços duplex e martensíticos (contendo 12 % de cromo), através da determinação da taxa de corrosão uniforme, da resistência à corrosão sob tensão e de ensaios cíclicos com baixas taxas de deformação. Também foram realizados ensaios de tração e de dureza, assim como análise microestrutural, incluindo análise automática de imagens. Os resultados mostram que os aços inoxidáveis duplex e superduplex foram aprovados em todos os tipos de condições de ensaio e apresentaram a melhor combinação de propriedades mecânicas, enquanto o aço martensítico com 12 % de cromo falhou em algumas condições. No entanto, devido ao seu menor custo os aços inox martensíticos apresentam grande potencial de utilização.

Palavras-chave: Aços inoxidáveis; Corrosão; Microestrutura; Propriedades mecânicas; Óleo e gás.

COMPARATIVE ANALYSIS OF STAINLESS STEELS USED FOR OIL PRODUCTION IN DEEP WATER

Abstract

Since the discovery of the first petroleum off-shore fields 30 meters below sea level in the Brazilian northeastern coast in 1968, the development of new technology for oil extraction and production in deep water has led to the achievement of oil extraction in increasing deepness until outstanding levels such as 1800 meters have been attained in 1999-2000. In the present work, a study is carried out, which simulates the conditions of operation and exploration of petroleum in a marine platform for evaluating corrosion resistance and mechanical properties of duplex and (12 % chromium) martensitic stainless steels, through the determination of uniform corrosion rate, local corrosion resistance, stress corrosion cracking resistance and cyclic slow strain rate tests. Tensile and hardness tests were also performed as well as microstructural and automatic image analysis. Results show that duplex and superduplex stainless steels were approved in all types of test conditions and presented the best combination of mechanical properties, whereas martensitic 12 % Cr steel failed in some conditions. However, due to their lower cost the martensitic stainless steels must be considered for this use.

Keywords: Stainless steels; Corrosion; Microstructure; Mechanical properties; Oil and gas.

¹ Contribuição técnica ao 65º Congresso Anual da ABM, 26 a 30 de julho de 2010, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Instituto Nacional de Tecnologia, Avenida Venezuela, 82, sala 626, Rio de Janeiro, CEP 20.081-312, cassio.barbosa@int.gov.br

1 INTRODUÇÃO

A descoberta de novos campos de petróleo em águas profundas estimulou o desenvolvimento de novas tecnologias para a extração e produção do petróleo.⁽¹⁾ Nos primeiros campos os equipamentos e a tecnologia usados eram os mesmos utilizados na exploração em terra. À medida que a extração passava a ocorrer em águas cada vez mais profundas, começaram a surgir as primeiras estruturas flutuantes, uma vez que tornava-se cada vez mais difícil aproveitar os equipamentos desenvolvidos para a extração em terra. Além disso, um sistema operando no leito do mar estaria mais propenso a sentir os efeitos das correntes marítimas, exigindo grande quantidade de material, tornando os custos muito maiores ou mesmo inviáveis. A tecnologia de instalação de uma estrutura completamente submarina para a extração de óleo foi primeiramente desenvolvida no Mar do Norte, onde os equipamentos aproveitados da extração em terra foram finalmente substituídos. Deste modo, surgiram as plataformas flutuantes, que permitiram significativa redução de custos, porém com requisitos urgentes de novos, mais complexos e mais resistentes equipamentos e dispositivos. Entretanto, as linhas submarinas estão constantemente submetidas a elevadas tensões, à fadiga e ao contato com ambientes agressivos como o H₂S. A ocorrência de falhas nestas linhas é uma grave ameaça à segurança operacional e ao meio ambiente, podendo causar catástrofes irreversíveis e altos custos de reposição de equipamentos. Por todos esses motivos, uma seleção adequada de materiais para operação submarina é muito importante para garantir equipamentos com vida útil suficiente em águas profundas, necessitando assim de muito cuidado.⁽²⁾

Alguns materiais são definitivamente resistentes a ambientes agressivos, tais como aços com altos teores de cromo, aços inoxidáveis duplex e superduplex e ligas de titânio.⁽³⁻⁶⁾ A seleção destes materiais depende das condições de serviço e das características mecânicas e metalúrgicas de cada um, que devem ser previamente analisadas em condições muito próximas às operacionais. A avaliação de ligas resistentes à corrosão em ambientes contendo H₂S é geralmente realizada de acordo com os requisitos da norma NACE TM 0177. A escolha do material para uso na extração do petróleo não depende apenas de sua resistência à corrosão, mas também da disponibilidade para esse tipo de aplicação. Eventualmente materiais com melhor resistência à corrosão não são os mais adequados para resistir a outras condições de serviço. Os aços inoxidáveis duplex foram descobertos e inicialmente desenvolvidos entre 1927 e 1932, quando foi analisado o efeito de crescentes teores de ferrita nos aços inoxidáveis austeníticos. Foi observado que o aumento da fração de ferrita nestes materiais proporcionava um considerável ganho de resistência ao escoamento. Com teores de nitrogênio, cromo e molibdênio um pouco diferentes, porém ainda dentro dos limites especificados estes aços passam a ser chamados aços inoxidáveis superduplex.

No presente trabalho é apresentada uma análise comparativa de microestrutura, propriedades mecânicas e resistência à corrosão de aços inoxidáveis duplex e superduplex com um martensítico contendo 12 % de cromo.

2 MATERIAIS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL

A Tabela 1 mostra a composição química de cada material.

Tabela 1. Composição química dos aços com 12 %, 22 % and 25 % Cr

Elementos Aço	C	S	N	Si	P	V	Cr	Mn	Ni	Nb	Mo	Cu
12% Cr	0,016	0,001	0,009	0,17	0,015	0,036	11,7	0,53	5,3	0,011	1,96	0,03
22% Cr	0,024	<0,001	0,159	0,56	0,020	0,051	22,6	0,80	5,6	0,012	3,21	0,18
25% Cr	0,020	0,001	0,246	0,40	0,023	0,078	24,9	0,53	7,0	0,006	3,88	0,13

Três tipos de ensaios foram realizados: metalográficos, de propriedades mecânicas e de resistência à corrosão. As amostras para análise metalográfica foram submetidas a preparação padronizada.⁽⁷⁾ O aço 12 % Cr foi atacado com solução de 5 ml HCl e 1 g ácido pícrico em 100 ml de etanol, e os aços 22% and 25% Cr foram atacados com solução de 10 g de ferrocianeto de potássio e 10 g de hidróxido de sódio em 100 ml de água destilada (reagente de Murakami). Após os ataques, além da obtenção de imagens micrográficas foi realizada a determinação quantitativa das fases presentes nos aços duplex e superduplex. Foi medida a dureza na escala Vickers com carga de 10 kgf (98,07 N) de acordo com a norma NBR ISO 188-1:99.⁽⁸⁾ Os ensaios de tração foram realizados numa máquina com capacidade nominal de 100 kN.

2.1 Corrosão Localizada

Foram realizados ensaios de corrosão localizada (por pites e frestas) nos aços 12% Cr, 22% Cr e 25% Cr. As amostras foram preparadas de acordo com a norma ASTM G1⁽⁹⁾ e lixadas com carbetto de silício até a malha 320. Depois foram imersas numa solução de 250.000 ppm de NaCl a 80°C por 90 dias de acordo com a norma ASTM G31.⁽¹⁰⁾ O valor inicial de pH da solução era 6.3 e foi ajustado para 5.5. A solução foi purgada com uma mistura gasosa de 10 mbar de H₂S e 10 mbar de CO₂. O critério de aceitação foi baseado na ausência de pites com aumento de 20 X e taxa de corrosão abaixo de 0,1 mm/ano. As amostras foram colocadas dentro dos dispositivos de ensaio e o recipiente foi fechado e a solução aquecida até 80°C. Após atingir a temperatura de ensaio, o ar foi removido da solução por 1 hora pela passagem de nitrogênio ultra puro com taxa de fluxo de 100 mL/h. Após a remoção do ar a solução foi purgada com a mistura gasosa a uma taxa de fluxo de algumas bolhas por minuto, apenas para garantir a saturação da solução até o final do ensaio. A avaliação das taxas de corrosão, localizada e uniforme, foi baseada em equações padronizadas.⁽⁹⁾

2.2 Corrosão sob Tensão

Ensaio de corrosão sob tensão foram realizados nos aços 12% Cr, 22% Cr e 25% Cr em três condições cada. Na primeira condição o meio consistia numa solução de 250.000 ppm de NaCl com uma mistura gasosa de H₂S (a 10 mbar) e CO₂ (a 1 bar). O valor de pH foi ajustado para 4,5 com ácido clorídrico. Os ensaios foram realizados a 80°C por 30 dias. Na segunda condição os ensaios foram realizados à temperatura ambiente, mantendo-se os demais parâmetros, e na terceira condição a concentração de NaCl foi alterada para 5 %, mantendo-se os



demais parâmetros da segunda condição. A tensão aplicada correspondeu ao limite de resistência ao escoamento do material, definido pelo conceito de 0,2% de deformação. O critério de aprovação se baseou na ausência de trincas ou de corrosão localizada após observação em estereomicroscópio com aumento de 20 X. A tensão aplicada foi calculada de acordo com equações padronizadas.⁽¹¹⁾

As amostras foram colocadas dentro de células com a fonte de gás no centro, de modo a garantir que o borbulhamento da mistura fosse uniforme, ou seja, de modo que todas as amostras fossem igualmente hidrogenadas.

Posteriormente, a célula foi fechada e adequadamente selada. O ar foi removido da solução de ensaio com o uso de gás inerte (nitrogênio ultra puro) e depois houve saturação com a mistura gasosa por 1 hora. Após a saturação a solução foi mantida continuamente na mistura gasosa, mas com uma taxa de fluxo mais baixa (algumas bolhas por minuto) até o final do ensaio, cuja duração total foi 720 horas.

Ao final do ensaio as amostras foram removidas da célula e o valor de pH da solução de ensaio foi medido. Então, as amostras foram lavadas em água destilada e secadas em acetona.

2.3 Ensaio Cíclico com Baixa Taxa de Deformação

O equipamento onde são realizados os ensaios cíclicos com baixa taxa de deformação foi adaptado para operar num meio corrosivo composto por uma mistura gasosa de H₂S e CO₂, simulando a agitação de água do mar e movimentos da plataforma e do solo. Deste modo, o carregamento é realizado com uma velocidade muito baixa (10⁻⁶ mm/s), para analisar o comportamento de materiais em fadiga com baixa taxa de deformação em condições corrosivas. Este equipamento contém um sistema de motor com uma caixa de marchas e uma unidade de tração com esferas difusas, além de uma célula de carga e um sistema LVDT, que mede o alongamento da amostra. Ambos os parâmetros (carga e alongamento) são monitorados por um programa que está ligado à interface de controle da máquina. Assim, a carga cíclica e a deformação da amostra são simultaneamente acompanhadas de modo a garantir a confiabilidade do ensaio, que permite avaliar a corrosão-fadiga em amostras submetidas a tensões cíclicas próximas à resistência ao escoamento do material, viabilizando a avaliação do tempo de ruptura.

2.4 Procedimento do Ensaio

NaCl com grau de pureza P.A. foi utilizado no preparo da solução, que também continha água bidestilada e deionizada. A Figura 1 mostra a célula de ensaio.



Figura 1 – Imagem representativa do ensaio com baixa taxa de deformação.

Os ensaios foram realizados neste dispositivo fechado onde as amostras foram colocadas na solução. Inicialmente o ar foi removido da solução durante 3 horas pela passagem de gás inerte (nitrogênio ultra puro). Após purgar, a mistura de 99% de CO₂ + 1% de H₂S foi passada com taxa de borbulhamento de 200 ml por minuto durante os primeiros 60 minutos e em seguida por uma pressão positiva de H₂S (fluxo contínuo de algumas bolhas por minuto mantendo-se até o final do ensaio).

3 RESULTADOS

3.1 Corrosão Localizada

A Tabela 2 mostra os resultados dos ensaios de corrosão localizada e a Figura 2 o aspecto visual das amostras de aço 12% Cr, nas quais pode ser observada a ocorrência de corrosão por frestas.

Tabela 2. Resultados de corrosão localizada

MATERIAL	CORROSÃO POR FRESTAS	TAXA DE CORROSÃO POR FRESTAS mm/ano	CORROSÃO POR PITES	TAXA DE CORROSÃO POR PITES mm/ano
12%Cr	SIM	$1,6 \times 10^{-4}$	SIM	$3,2 \times 10^{-2}$
22%Cr	NÃO	$1,95 \times 10^{-5}$	NÃO	$2,279 \times 10^{-5}$
25%Cr	NÃO	$7,63 \times 10^{-6}$	NÃO	$7,752 \times 10^{-5}$



Figura 2 – Aspecto visual das amostras de aço 12 % Cr após ensaios de corrosão localizada.

3.2 Corrosão sob Tensão – Ensaio de Dobramento em Quatro Pontos

Os três aços apresentaram o mesmo tipo de aspecto macroscópico após ensaio em cada espécie de ambiente. Não foi encontrada nenhuma evidência de trinca nem de corrosão localizada.

3.3 Ensaios Cíclicos com Baixa Taxa de Deformação (BTD)

A Figura 3 apresenta a deformação média do aço 12% Cr ao longo do tempo até a fratura. Os dados foram coletados a cada 10 segundos com o uso de um dispositivo LVDT.⁽¹²⁾ Deste modo, foi possível traçar um gráfico com dados de alongamento médio para cada 3 horas de ensaio. Os resultados mostram a ruptura da amostra após 384 horas, ou seja, 16 dias, após 120 ciclos. Por outro lado, após 250 ciclos de ensaio os aços 22% Cr e 25% Cr não apresentaram fratura.

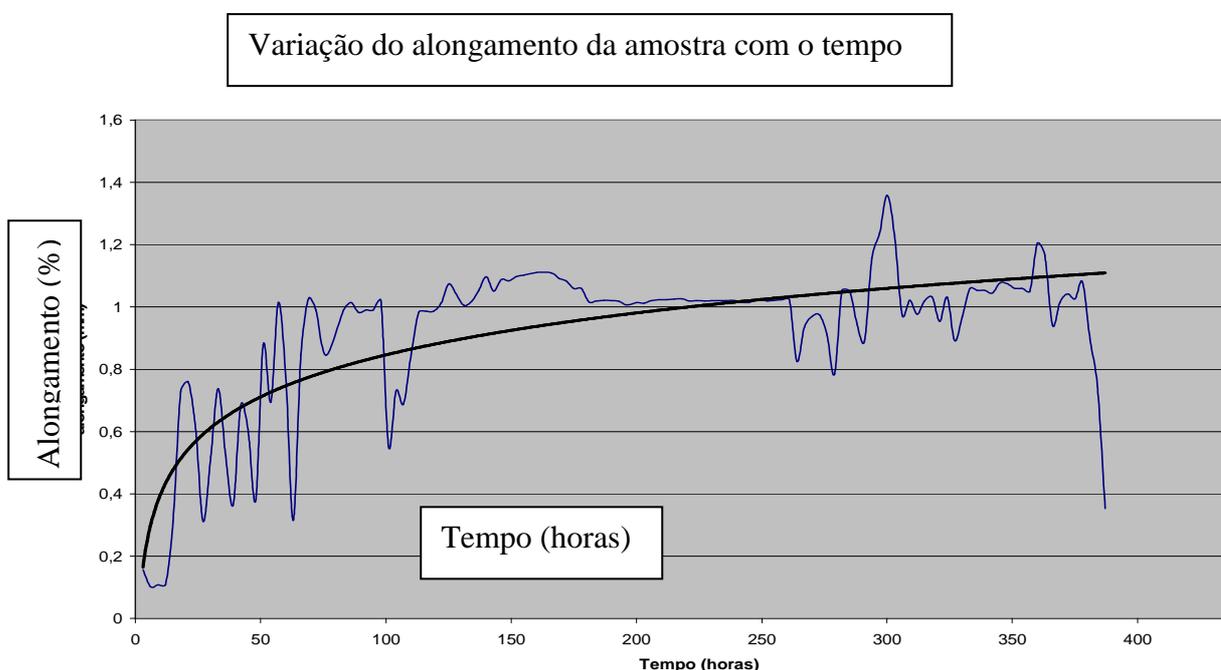


Figura 3 – Alongamento da amostra com o tempo.

3.4 Propriedades Mecânicas e Microestrutura

A Tabela 3 apresenta os resultados dos ensaios de tração e dureza. A tabela 4 mostra os resultados de quantificação de fases para os aços 22% Cr and 25% Cr (supõe-se que o aço 12% Cr seja completamente martensítico). As Figuras 4 e 5 apresentam a microestrutura de cada aço.



Tabela 3 – Resultados de propriedades mecânicas

MATERIAL	TENSÃO				ALONGAMENTO (%)	DUREZA ROCKWELL C
	RESISTÊNCIA AO ESCOAMENTO		RESISTÊNCIA À TRAÇÃO			
	Mpa	Kgf	Mpa	Kgf		
12% Cr	630	64,2	837	85,3	26	27,5
22% Cr	530	54,0	765	77,8	36	22,0
25% Cr	593	60,2	839	85,4	37	25,0

Tabela 4 – Quantificação de fases nos aços duplex e superduplex

MATERIAL	FASES	
	AUSTENITA	FERRITA
DUPLEX 22 % Cr	35,58	64,42
DUPLEX 25% Cr	37,92	62,08

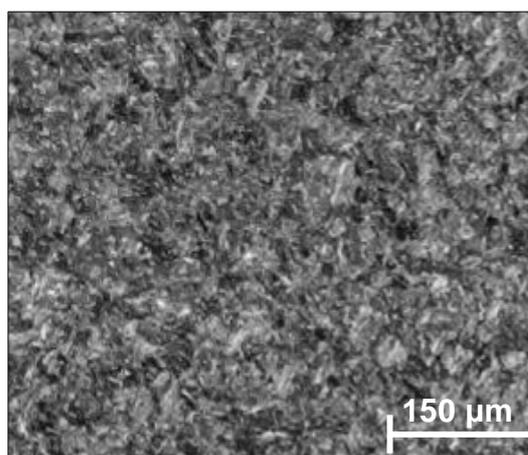


Figura 4 – Aço 12 Cr: completamente martensítico. Ataque: Nital 2%.

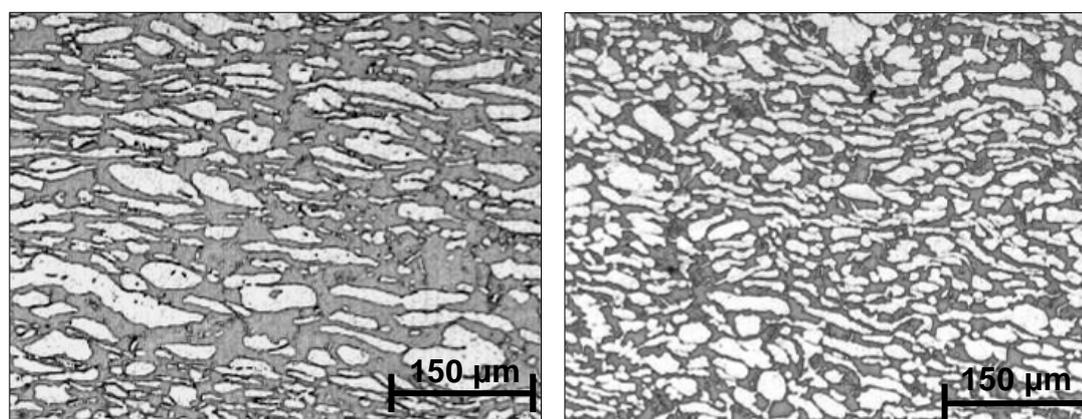


Figura 5 – Aços 22 % Cr (esquerda) e 25 % Cr (direita): microestrutura duplex: austenita e ferrita. Ataque: Murakami

4 DISCUSSÃO

4.1 Aço 12% Cr

O teor de molibdênio deste aço, utilizado no presente trabalho, não é suficiente para assegurar boa resistência à corrosão localizada, considerando seus teores de carbono e silício.⁽¹³⁾

Os ensaios de tração indicam condições desfavoráveis para o uso do aço martensítico 12% Cr em meios extremamente corrosivos. Este material mostrou baixa ductilidade (alongamento de 25% a 27%), quando comparado com os valores correspondentes dos aços duplex e superduplex (36% a 37% no caso do aço 22% Cr e 37% a 38% no aço 25% Cr. Por outro lado, sua resistência ao escoamento é mais elevada do que a desses outros aços.

O aço 12% Cr mostrou baixa resistência à corrosão localizada (a 80°C por 90 dias) e de algum modo esses defeitos (pites e frestas) atuaram como sítios preferenciais para a iniciação de trincas. Embora aprovado, seu desempenho nos ensaios de corrosão sob tensão também foi inferior ao dos aços duplex e superduplex.

Os ensaios com baixa taxa de deformação também revelaram resultados piores para o aço 12% Cr, que falhou após apenas 120 ciclos, enquanto os aços 22% e 25% Cr suportaram os 250 ciclos prescritos para aprovação. Este tipo de ensaio é apenas um ensaio de fadiga muito lento, que simula as correntes marítimas e os movimentos do solo, assim criando no laboratório condições muito próximas às de corrosão-fadiga que ocorrem efetivamente em águas profundas. A baixa taxa de deformação permite tempo suficiente para que o hidrogênio se difunda pelo reticulado do aço, assim criando condições para a fragilização por hidrogênio. Adicionalmente, como dito antes para os ensaios de corrosão localizada, pites formados no aço 12% Cr favorecem a iniciação de trincas também nos ensaios BTD. No entanto, os aços martensíticos apresentam maior resistência ao escoamento, a qual também é uma propriedade muito importante para esse tipo de aplicação. Estes aços representam uma considerável redução de custos em relação aos aços mais ligados, e, portanto, mais caros,⁽¹³⁾ pois grandes quantidades destes materiais são consumidas na fabricação das tubulações. Os aços supermartensíticos com baixos teores de carbono contêm teores de níquel (6,5%) e molibdênio (2,8%) mais altos, sendo cada vez mais usados nas tubulações de transporte de óleo e gás. Por todos estes motivos é crescente o uso de aços supermartensíticos nem tubulações e campos petrolíferos do Mar do Norte.^(14,15)

4.2 Aços Duplex e Superduplex

Os teores de ferrita de ambos os aços duplex analisados neste estudo estão acima da faixa de 45% a 55%, que é a melhor no que diz respeito à resistência ao impacto, tenacidade e resistência ao trincamento por corrosão sob tensão. Mesmo assim, os resultados de dos ensaios de corrosão sob tensão de ambos os aços podem ser considerados satisfatórios.

Os aços inoxidáveis duplex apresentam melhor resistência à corrosão sob tensão induzida por sulfetos e a outras formas de corrosão em ambientes contendo H₂S e cloretos. Entretanto, devem ser submetidos ao tratamento de alívio de tensões antes de serem colocados em serviço.^(16,17)

A desvantagem dos aços duplex usados atualmente reside na existência de precipitados intermetálicos duros e frágeis, como a fase sigma, levando à dureza mais elevada, porém com pior resistência à corrosão e à propagação de trincas.⁽⁶⁾

Há necessidade de maior resistência mecânica do que a obtida atualmente (2009-2010) para um dado grau de deformação a frio, porém o desempenho desses aços em todos os ensaios realizados pode ser considerado bom.

5 CONCLUSÕES

- O aço 12%Cr mostrou corrosão localizada em salmoura contendo 250,000 ppm NaCl a 80°C com H₂S e CO₂, porém isso não ocorreu com os aços 22% e 25%Cr
- Os aços 12%Cr, 22% e 25%Cr apresentaram boa resistência à corrosão sob tensão nas temperaturas de 25°C e 80°C, em salmoura com até 250,000 ppm de cloretos, contendo H₂S e CO₂.
- Considerando as condições deste estudo, o aço 12%Cr não foi aprovado para aplicação em dutos submarinos.
- O desenvolvimento de novos aços supermartensíticos pode proporcionar propriedades adequadas a este tipo de aplicação, porém com um custo menor.

REFERÊNCIAS

- 1 SCIENTIFIC AMERICAN – Brazil, Special Edition, 3, (2004), p.29-35.
- 2 M. ROCHE, “An Experience in Offshore Pipeline Coatings”, Corrosion 2004, NACE, March 28 - April 1, 2004, New Orleans, USA, Paper No. 04018.
- 3 P. WOOLLIN, R.J. PARGETER, S.J. MADDOX, “Corrosion fatigue of welded stainless steels for deepwater riser applications”, Corrosion 2004, NACE, March 28 - April 1, 2004, New Orleans, USA, Paper No. 04144.
- 4 H-Y. LIOU, R-I. HSIEH, W-T. TSAI; “Microstructure and pitting corrosion in simulated heat-affected zones of duplex stainless steels”, Materials Chemistry and Physics, 74, (2002), p.33-42.
- 5 W. REICK, M. POHL, A.F. PADILHA, “O desenvolvimento dos aços inoxidáveis ferríticos-austeníticos com microestrutura duplex”, Metalurgia e Materiais, ABM, 48, (1992), p. 551-563.
- 6 T. H. Chen, K.L. Weng, J.R. Yang, “The effect of high-temperature exposure on the microstructural stability and toughness property in a 2205 duplex stainless steel”, Materials Science and Engineering A, 338, (2002), p.259-270.
- 7 ASTM E 3 - 01 – “Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens”.
- 8 ISO 6507-1-97 – “Metallic Materials – Vickers Hardness Test – Part 1: Test Method”.
- 9 ASTM G 1-90 – “Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens”.
- 10 ASTM G 31-72(2004) Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals.
- 11 ASTM A 370-92 – “Standard Test Methods and Definitions for Mechanical Testing of Steel Products”.
- 12 ASTM E 647-93 – “Standard Test Method for Measurement of Fatigue Crack Growth Rates”.
- 13 H. TAKABE, M. UEDA – “High Strength Martensitic Stainless Steel Excellent in Carbon Dioxide Gas Corrosion Resistance and Sulfide Stress-Corrosion Cracking Resistance”, Patent Application Publication nº US 2005/0224143 A1, United States of America, October, 13, 2005, 7 p.

- 14 T. BOELLINGHAUS, "Hydrogen Effects on Material Behavior and Corrosion Deformation Interactions"; The Minerals, Metals & Materials Society, Pennsylvania (2003) p.1009.
- 15 A. TURNBULL and B. NIMMO, "Stress corrosion testing of welded supermartensitic stainless steels for oil and gas pipelines", Corrosion Engineering, Science and Technology , 40, (2005), p. 103-109.
- 16 T.H.CHEN.; J.R.YANG; "Microstructural characterization of simulated heat affected zone in a nitrogen-containing 2205 duplex stainless steel", Materials Science and Engineering A, v.338, 2002, 166-181.
- 17 T.H. CHEN; J.R. YANG; "Effects of solution treatment and continuous cooling on σ -phase precipitation in a 2205 duplex stainless steel", Materials Science and Engineering A, v.311, 2001, 28-41.
- 18 Vogt, J.-B.; Massol, K.; Foct, J.; "Role of the microstructure on fatigue properties of 475 °C aged duplex stainless steels", International Journal of Fatigue, v.24, 2002, 627-633.