



Tema: Corrosão

COMPORTAMENTO DE UM AÇO INOXIDÁVEL SUPERMARTENSÍTICO (2% Mo) EM AMBIENTES CONTENDO NaCl, NaCl+CO₂ E NaCl+H₂S*

José Wilmar Calderón-Hernández¹
 Duberney Hincapié-Ladino¹
 Mariana Perez de Oliveira¹
 Carolina Passanate²
 Neusa Alonso-Falleiros³

Resumo

Aços inoxidáveis supermartensíticos (AISM) surgiram em meados dos anos 1990, após algumas empresas petrolíferas e centros de pesquisa empreenderem projetos para desenvolver aços inoxidáveis com boa resistência mecânica e resistência à corrosão. A força motriz destes projetos foi a procura de aços inoxidáveis alternativos para os aços duplex e superduplex na extração de reservas de petróleo “offshore”, devido a seu alto custo e a problemas de produção naquela época. Os AISM são derivados dos aços martensíticos inoxidáveis convencionais, possuem menor teor de carbono, para permitir melhor soldabilidade e melhorar a resistência à corrosão, adição de níquel para evitar a presença de ferrita delta (δ) e adição de Mo, que também aumenta a resistência à corrosão. Através de ensaios de polarização potenciodinâmica foi avaliada a resistência à corrosão de um AISM 13Cr-5Ni-2Mo, denominado neste trabalho como AIS_2Mo, para três diferentes ambientes, NaCl, NaCl+CO₂ e NaCl+H₂S (soluções desaeradas). O material foi recebido como chapas laminadas a quente, as quais foram normalizadas a 1.050°C (½ hora/ar) e posteriormente revenidas a 600°C (2 horas/óleo). O melhor desempenho foi observado no eletrólito contendo apenas NaCl, com potencial de pite ao redor de 40 mV (ECS); o ambiente mais agressivo foi a mistura NaCl+H₂S, com potencial de pite ao redor de -300mV (ECS), a mistura NaCl+CO₂ teve potencial de pite intermediário, com valor 60 mV (ECS) abaixo do eletrólito contendo só NaCl.

Palavras-chave: Corrosão por pite; Aço inoxidável supermartensítico; NaCl; CO₂; H₂S.

BEHAVIOR OF A SUPERMARTENSITIC STAINLESS STEEL 13Cr-5Ni-2Mo IN THE ENVIRONMENTS: NaCl, NaCl+CO₂ e NaCl+H₂S

Abstract

Supermartensitic Stainless Steels (SMSS) appeared in the middle 90's, after some oil and gas industries together with research institutes started projects to develop stainless steels containing good corrosion and mechanical properties. The driving force for this project was the search for new stainless steels as alternative to duplex and superduplex stainless steels, used in offshore oil extraction which have high costs and production troubles. SMSS are derived from conventional martensitic stainless steels, containing lower carbon (<0,02%C) to allow better weldability and improve intergranular corrosion resistance (because decrease in the formation of Cr₂₃C₆ precipitates), nickel is added to avoid the delta ferrite phase and molybdenum also is added to improve the corrosion resistance. Through potentiodynamic polarization tests the corrosion resistance of a SMSS with 13Cr-5Ni-2Mo, called here AIS_2Mo, was evaluated in three different electrolytes: NaCl, NaCl+CO₂ and NaCl+H₂S (deaerated solutions). The material was received as hot rolled plates, which were austenitized at 1,050°C (0,5 hours and air quenching) followed by tempering at 600 °C (2 hours and oil quenching). The best performance was observed in the electrolyte containing only NaCl, showing pitting potential (Ep) around 40 mV (ECS), the most aggressive environment was the mix of NaCl+H₂S with Ep around -300 mV (ECS), the mixture NaCl+CO₂ presented and intermediate value, with Ep value 60 mV below the NaCl electrolyte.

Keywords: Pitting corrosion; Supermartensitic stainless steel; NaCl; CO₂; H₂S.

¹ Alunos de Pós-Graduação, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, EPUSP, São Paulo, SP, Brasil

² Aluna de graduação, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, EPUSP, São Paulo, SP, Brasil.

³ Docente, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, EPUSP, São Paulo, SP, Brasil.

*Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil



1 INTRODUÇÃO

A busca constante de sistemas para extração de petróleo e gás, mais sustentáveis e de menor custo, tem sido o motor principal do desenvolvimento dos aços inoxidáveis supermartensíticos (AISM). Os quais nasceram como alternativa na substituição de aços inoxidáveis duplex e superduplex, utilizados na fabricação de dutos para extração offshore.

O pioneiro no desenvolvimento deste tipo de aço foi a STATOIL, empresa norueguesa que trabalha na extração de petróleo e gás, em parceria com alguns produtores de dutos e institutos de pesquisa [1]. A empresa realizou um dos primeiros trabalhos sobre o aço no qual qualificou vários AISM (13% Cr, 6% Ni e 2%_{min}Mo) em juntas soldadas, visando a sua utilização no campo petrolífero de Åsgard (Noruega). Os resultados mostraram que os aços ofereciam boa resistência à corrosão e corrosão sob tensão na presença de cloreto, gás carbônico (CO₂) e ácido sulfídrico (H₂S), sendo que os casos onde a corrosão foi perceptível ocorreram na ZAC (zona afetada termicamente pelo calor da solda) [2].

Os resultados obtidos na pesquisa realizada pela STATOIL foram satisfatórios, o que chamou a atenção do setor produtor de aço, estimulando o contínuo desenvolvimento destes materiais. AISM são aços relativamente novos, e, desde então, suas características e desempenho mecânico tem sido amplamente estudados, mas ainda percebe-se a falta de pesquisa sobre o comportamento desses aços quanto a corrosão, especialmente em ambientes contendo H₂S e CO₂, o efeito de diferentes tratamentos térmicos e de diferentes microligas.

Nos dutos de extração de petróleo e gás offshore são transportados diferentes fluidos: águas de formação, algumas originadas de reservas de petróleo e outros provenientes de águas de condensação, formadas quando a pressão e a temperatura do fluido transportado diminuem. Águas de formação contêm altas concentrações de íons cloreto, chegando a até 200.000 ppm. Bicarbonatos também estão presentes, tipicamente 100 ppm. Pressões de CO₂ variam dependendo do lugar do campo explorado, na literatura encontra-se faixas entre 0,5-4MPa com pressões parciais de H₂S entre 0,0004-0,01 MPa (4-100 mbar). O pH para estas condições pode estar ao redor de 4,5-5,0 devido ao bicarbonato [3].

A água condensada por sua vez é produzida em tubulações de gás quando a pressão e a temperatura diminuem, e pode conter cloreto até ~1000 ppm, sem a presença de bicarbonatos. Para estas pressões de CO₂ o pH da água condensada pode ser de aproximadamente 3,2 a 3,9, dependendo da temperatura. Tanto nas águas de formação como nas de condensação a faixa de temperatura varia de 5 a 160°C [3].

O propósito deste trabalho é comparar o potencial de pite (Ep) do AIS_2Mo em três diferentes soluções eletrolíticas que simulam ambientes de agressividade (a temperatura ambiente) similares aos presentes em dutos de extração offshore.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O aço AIS_2Mo foi doado pelas instituições McMaster University e North Eastern University of China. Ele foi recebido na forma de chapa laminada a quente, com espessura de 12 mm. A Tabela 1 apresenta a composição química do aço.

*Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil



Tabela1. Composição química do AIS_2Mo.

Elementos	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N	Nb	Ti
AIS_2Mo	0,02	0,42	0,51	0,016	0,004	12,59	5,01	1,90	0,013	--	0,0062

A partir da amostra recebida, foram usinados corpos de prova cúbicos de 10 mm de lado. As peças foram submetidas a tratamento térmico de normalização a 1050°C durante 30 minutos, seguido de revenimento a 600°C durante 2 horas e resfriamento em óleo. Todas as faces dessas amostras, com formato de cubo, foram lixadas até lixa granulometria #600 e embutidas em resina de cura a quente (baquelite), de modo que a face exposta do material, para a realização dos exames metalográficos e ensaios de corrosão, fosse a face perpendicular ao sentido de laminação.

Para a caracterização microestrutural as amostras foram polidas até 1µm e atacadas com reagente Villela seguido de exames de microscopia ótica.

Os ensaios de polarização potenciodinâmica foram realizados em três eletrólitos desaerados (NaCl, NaCl+CO₂ e NaCl+H₂S). A desaeração da solução salina 0,6M de NaCl foi atingida borbulhando-se nitrogênio durante no mínimo uma hora, depois a solução foi transportada para uma célula tipo balão volumétrico que já continha o eletrodo de trabalho (corpo de prova), o eletrodo de referencia (ECS) e contra-eletrodo prontos. O sistema era então selado para evitar a entrada de ar atmosférico, depois disso o nitrogênio era borbulhado durante 15 minutos mais. Após a desaeração a solução salina era saturada com o respectivo gás(H₂S ou CO₂) através de borbulhamento durante no mínimo uma hora.

A polarização potenciodinâmica era iniciada partindo-se do potencial de corrosão, realizando varredura contínua e ascendente, com uma velocidade de 1mV/s. Os ensaios eram interrompidos antes da densidade de corrente anódica atingir 10⁻³ A/cm². Este procedimento da polarização potenciodinâmica permitiu determinar o potencial de pite (Ep) e o potencial de corrosão (Ecorr). A temperatura foi mantida em (25 ±2)°C.

3 RESULTADOS

A Figura 1 apresenta a superfície do aço na condição TCR (tal como recebido). Observa-se a presença de alguns precipitados (presumivelmente carbonetos) e possíveis inclusões.

*Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil

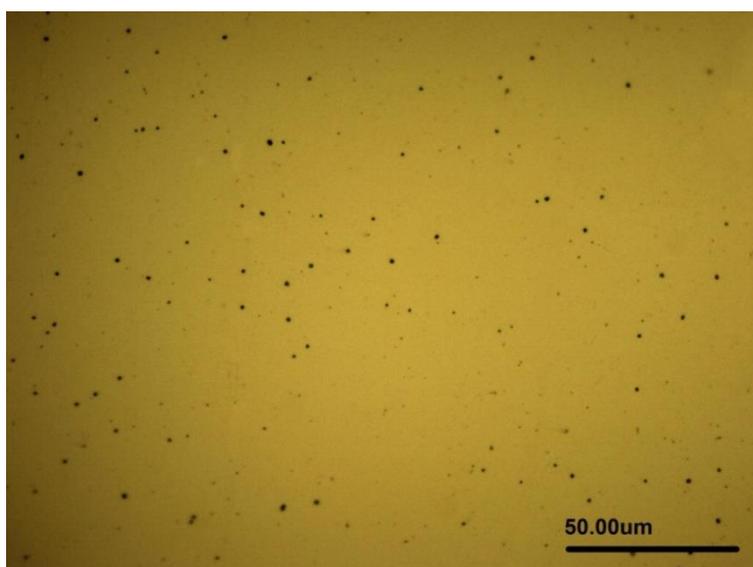


Figura 1. Imagem de MO do AIS_2MoTCR polido com suspensão de diamante e sem ataque (500X).

A Figura 2 apresenta o aço na condição TCR e atacado com reagente Villela. Observam-se os contornos da antiga austenita e algumas ilhas de fase ferrita. Análises mediante programa IMAGEJ mostraram que a quantidade dessa fase ferrita estava abaixo 1% em volume.

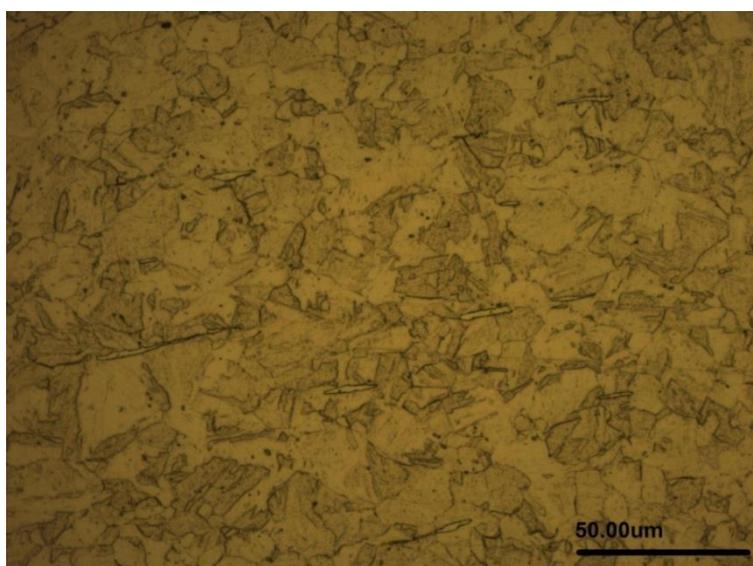


Figura 2. Imagem de MO do AIS_2Mo,TCR polido com suspensão de diamante e atacado com reagente Villela (500 X)

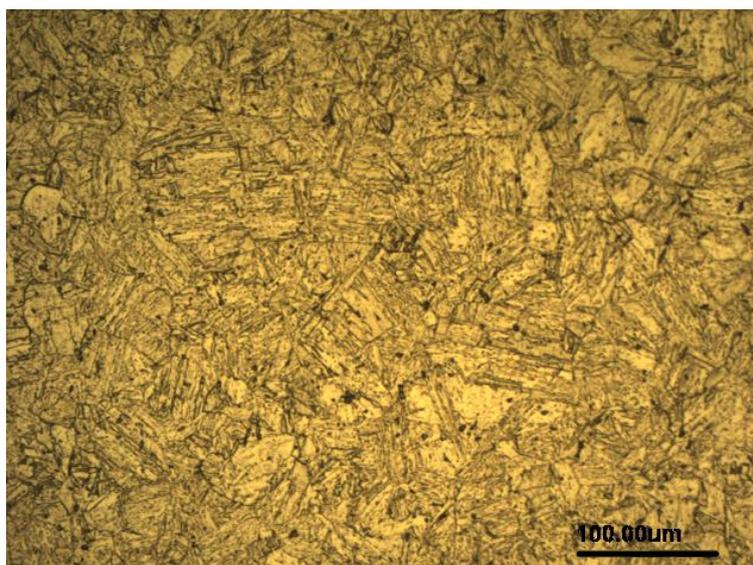


Figura 3. Imagem de MO do AIS_2Mo tratado termicamente a 1050°C durante 0,5 hora e resfriamento ao ar, seguido de revenimento a 600°C durante 2 horas com resfriamento em óleo (200X).

A Figura 3 mostra o aço tratado termicamente a 1050°C (0,5h/ar), seguido de revenimento a 600°C (2h/óleo), Nesta condição, é possível observar os antigos contornos de grão da austenita e as agulhas de martensita, mas as ilhas de ferrita já não são diferenciadas facilmente devido a pouca quantidade desta fase.

Os ensaios de polarização potenciodinâmica apresentaram desvios relativamente pequenos. Foram realizados no mínimo 5 testes para cada condição, sendo os resultados obtidos apresentados na Tabela 2.

Tabela 1. Valores de E_p obtidos dos ensaios de polarização potenciodinâmica.

Eletrólito	NaCl	NaCl+CO ₂	NaCl+H ₂ S
Valores de E_p (mV, ECS)	80	-0	-270
	40	-0	-250
	50	-40	-300
	30	-30	-350
	0	-30	-300
Média	40±29	-20±19	-294±38

A Figura 4 apresenta curvas de polarização potenciodinâmicas representativas para cada condição de eletrólito.

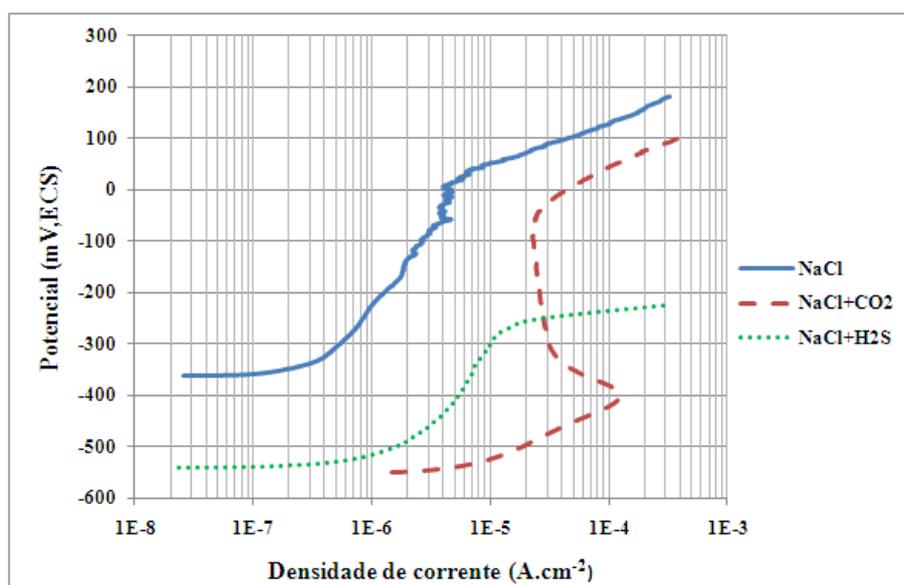


Figura 4. Curvas de PP representativas obtidas para o AIS_2Mo.

Nota-se que as curvas da Figura 4 apresentam potenciais de pite bem definidos. Para o eletrólito 0,6M NaCl, ocorrem oscilações de densidade de corrente nos potenciais próximos do potencial de pite, o que pode estar relacionado com a ocorrência de pites instáveis, pites que nucleiam e se repassivam rapidamente antes de apresentar crescimento contínuo. Estas oscilações não estão presentes nos eletrólitos contendo H₂S e CO₂ pois o potencial de pite ocorre antes dos pites instáveis aparecerem.

O eletrólito contendo NaCl apresenta o maior valor de Ep, seguido pelo eletrólito NaCl+CO₂. Nota-se também que o eletrólito contendo CO₂ apresenta um pico de densidade de corrente crítico (densidade de corrente acima de 1×10^{-4} A.cm⁻²) num potencial de eletrodo ao redor de -400 mV, depois a curva retorna para um trecho de maior passividade na medida em que o potencial de eletrodo aumenta, mas esse trecho passivo possui valores de densidade de corrente maiores do que nos outros dois eletrólitos.

A Figura 5 apresenta os valores de Ep obtidos a partir das curvas de polarização potenciodinâmica em função dos eletrólitos. A condição mais agressiva foi para o eletrólito contendo NaCl+H₂S, com Ep ao redor de -300 mV. Observa-se que os ensaios apresentaram baixa dispersão, e que as condições NaCl e NaCl+CO₂ estão relativamente próximas, tendo inclusive alguns pontos que se cruzam ao redor de 0,0 mV.

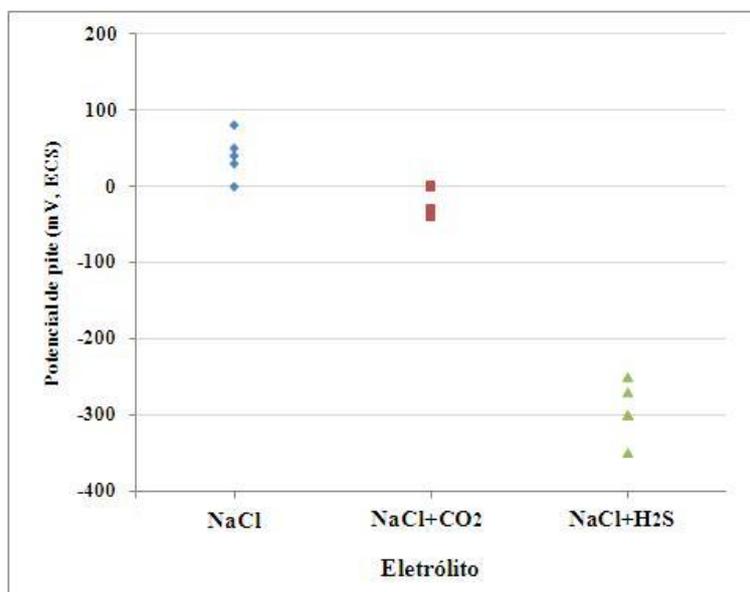


Figura 5. Ep do aço AIS_2Mo em função do eletrólito.

4 DISCUSSÃO

As diferentes condições eletrolíticas mostraram potenciais de pite bem definidos e com valores distintos entre si.

O aço AIS_2Mo apresentou boa resistência contra corrosão por pite em solução de NaCl mostrando valores de Ep de 40 ± 29 mV (Tabela 2), a saturação da solução com CO₂ diminuiu o Ep até valores de -20 ± 19 mV (Tabela 2), permanecendo estas duas condições separados aproximadamente por uma faixa de 60 mV. Entretanto, os valores de Ep estão relativamente próximos quando comparados com a solução saturada em H₂S, onde se observa diminuição considerável dos valores de Ep -294 ± 38 (Tabela 2). Esta é a pior condição e esta separada da melhor condição (eletrólito só com NaCl) por uma faixa de aproximadamente 354mV (Figura 6).

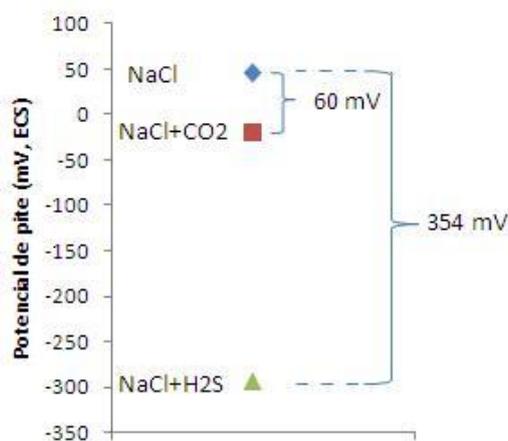


Figura 6. Deltas de potencial de pite, comparando o desempenho dos eletrólitos NaCl+CO₂ e NaCl+H₂S com o eletrólito contendo só NaCl.



Anselmo [4] estudou o efeito da temperatura (5, 25 e 60 °C) com diferentes quantidades de Cl⁻ (2X10⁴, 3X10⁴, 4X10⁴, 6X10⁴ e 8X10⁴ ppm) em soluções naturalmente aeradas e saturadas com CO₂ sobre a resistência a corrosão por pite de um AISM no estado temperado + revenido (temperaturas e tempos dos TT não foram especificados), cuja composição química é mostrada na Tabela 3.

Tabela 2. Composição química do aço utilizado na pesquisa de Anselmo [4].

C	S	N	Cu	Cr	Ni	Mo	Mn	Ti	Si	P
0,027	0,001	0,018	0,41	10,53	6,19	2,53	1,76	0,031	0,44	0,057

A Tabela 4 apresenta os resultados reportados por Anselmo [4].

Tabela 3. Resumo dos resultados reportados por Anselmo [4].

[Cl ⁻] (ppm)	Ep (mV, ECS)					
	5 °C		25°C		60°C	
	Aerado	CO ₂	Aerado	CO ₂	Aerado	CO ₂
20000	134	218	102	149	-39	-12
30000	130	135	70	67	-70	-26
40000	121	94	50	25	-71	-102
60000	87	75	34	16	-72	-120
80000	78	35	6	-68	-96	-136

O aço da presente pesquisa (AIS_2Mo) foi estudado a temperatura de 25°C, em eletrólitos contendo 0,6M NaCl, o que equivale a 21227 ppm de Cl⁻. No trabalho de Anselmo [4] foram realizados ensaios com 20000 ppm de Cl⁻ também a temperatura de 25°C, mas, encontrando valores de Ep maiores (Tabela 5).

Tabela 4. Comparação dos resultados obtidos por Anselmo et al, (2006), [4] e no presente trabalho.

Pesquisa	Presente trabalho	Anselmo et al, (2006)
NaCl	40±29 mV (desaerada)	102 mV (aerado)
NaCl+CO ₂	-20±19 mV (desaerada)	149 mV (desaerada)

A diferença pode ser atribuída em parte ao uso de uma solução **aerada** no eletrólito sem CO₂. No caso da presente pesquisa, todas as soluções foram desaeradas, fato que prejudica a formação da película passiva pela falta de oxigênio. Além disso, o aço utilizado por Anselmo [4] possui 2,53% Mo e 6,19% Ni (Tabela 3), enquanto o aço AIS_2Mo possui 1,9% Mo e 5,01% Ni (Tabela 1). A presença dos elementos Mo e Ni em maior quantidade beneficiam a resistência contra corrosão [5].

A solução contendo H₂S apresentou os menores valores de Ep (Figura 5), mas nota-se que a maior densidade de corrente passiva foi apresentada pelo eletrólito contendo CO₂, ao redor de 3X10⁻⁵ A.cm⁻², em quanto os outros eletrólitos colocaram o trecho passivo em valores menores, entre 1X10⁻⁶ e 1X10⁻⁵ A.cm⁻² (Figura 4), isso pode ser causado pelo baixo pH criado pelo CO₂ (menor do que a solução contendo H₂S), criando condições de maior susceptibilidade a corrosão generalizada. O CO₂ não apresenta uma reação eletroquímica e o processo corrosivo ocorre pela reação do CO₂ com a água, formando ácido carbônico mediante a reação [6]:



*Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil



A conseqüente diminuição do pH é a responsável pelo deslocamento do trecho passivo no eletrólito contendo CO_2 para valores de maior densidade de corrente (Figura 4), já que o sulfeto de hidrogênio (H_2S) é um ácido mais fraco que o H_2CO_3 [7].

5 CONCLUSÕES

Foram realizados ensaios de polarização potenciodinâmica no aço inoxidável supermartensítico AIS_2Mo para três diferentes soluções eletrolíticas, NaCl, NaCl+ CO_2 e NaCl+ H_2S . A técnica de polarização potenciodinâmica gera curvas que permitem identificar diferenças entre os eletrólitos, com formato bem definido e boa reprodutibilidade.

O aço apresentou o melhor desempenho na solução desaerada contendo apenas NaCl, exibindo E_p entre 40 ± 29 mV, seguido pelo eletrólito saturado em CO_2 , com E_p -20 ± 19 mV, e por último o eletrólito saturado em H_2S apresentando os valores mais baixos de E_p -294 ± 38 .

O eletrólito NaCl+ CO_2 torna a solução mais ácida do que a solução NaCl+ H_2S enfraquecendo a película passiva, o que faz com que o trecho passivo neste eletrólito seja formado em densidades de corrente maiores.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo suporte à realização desta pesquisa.

REFERÊNCIAS

- 1 Kvaale PE, Olsen S. Experiment with supermartensitic stainless steels in flowline applications. In: Stainless Steel World 99 Conference. p. 19-26, 1999
- 2 Enerhaug J, Svein L, Kvaale PE. qualification of welded super 13%cr martensitic stainless steels for sour service applications. In Corrosion 1999, Paper 587, NACE International, 1999.
- 3 Turnbull A, Griffiths A. Corrosion and Cracking of weldable 13 wt-%Cr martensitic stainless steel for application in the oil and gas industry. Corrosion Engineering, Science and Technology, 2003; 38(1).
- 4 Anselmo N, May JE, Mariano NA, Nacsente PAP, Kuri SE. Corrosion behavior of supermartensitic stainless steel in aerated and CO_2 -saturated synthetic water. Materials science and engineering A, 2006; 428: 73-79.
- 5 Sedriks AJ. Corrosion of stainless steel. 2.ed. New York, John Wiley. 1996.
- 6 Revie RW, Uhlig HH. Corrosion and Corrosion Control, 3th Ed., John Wiley and Sons, NY, 1985.
- 7 Rossum JR. Fundamentals of Metallic Corrosion in Fresh Water. The Roscoe Moss Co, 1980.