

CORROSÃO-EROSÃO DE AÇO DUPLEX EM SOLUÇÃO DE TIOSSULFATO¹

Alexandre Picoli Scardua²

Everaldo Bowen Carvalho³

Sérgio Souto Maior Tavares⁴

Cherlio Scandian⁵

Marcelo Camargo Severo de Macêdo⁶

Resumo

O presente trabalho busca avaliar o dano causado pelo fenômeno da corrosão-erosão num aço inoxidável duplex UNS S31803 através da determinação da taxa de erosão, corrosão e corrosão-erosão, além de verificar a existência ou não de efeito sinérgico sob as condições específicas de ensaio. Para isso, foi utilizado um erosímetro onde os experimentos foram realizados a uma velocidade de impacto de 7,5 m/s na temperatura ambiente. Foram utilizadas partículas abrasivas de sílica com granulometria variando entre 150 e 300 μm e carga sólida igual a 4 % em peso. Os testes de corrosão e corrosão-erosão foram realizados em uma solução de cloreto de sódio mais ácido acético contendo uma concentração de 10^{-3} mol/l de tiosulfato de sódio a qual busca simular a presença de H_2S . Amostras cilíndricas com diâmetro de 4,76 mm foram confeccionadas e submetidas à pesagem antes e depois de cada ensaio. A taxa de erosão obtida foi compatível com os valores apresentados na literatura para materiais com dureza comparável. Não foi possível detectar perda de massa por gravimetria, nem a presença de pites, assim a taxa de corrosão foi considerada como nula. Finalmente, foi observado um efeito sinérgico nas dadas condições de ensaio.

Palavras-chave: Corrosão-erosão; Aço inoxidável duplex UNS S31803; Tiosulfato.

¹ Trabalho a ser apresentado no 60º Congresso Anual da ABM – Internacional – 25 a 28 de Julho, 2005 – Belo Horizonte – MG – Brasil

² Mestrando em Engenharia Mecânica – PPGEM/UFES.

³ Mestre em Engenharia Mecânica – PPGEM/UFES, Brasil, 2004.

⁴ Professor PPGMEC/UFF - DSc - UFRJ, Brasil, 1998 – Membro da ABM

⁵ Professor PPGEM/UFES - Dr - INPL, França, 2000 – Membro da ABM.

⁶ Professor PPGEM/UFES - Dr - INPL, França, 1995 – Membro da ABM.

1 INTRODUÇÃO

A exposição de materiais a fluidos corrosivos contendo partículas abrasivas leva a uma ação combinada da erosão e corrosão sobre estes componentes resultando em redução de vida útil e, conseqüentemente, elevados custos com manutenção e reposição dos mesmos. Desta forma, conhecer a influência das diversas variáveis que influenciam na perda de massa do material permite minimizar o problema além de auxiliar na definição do material mais adequado a ser empregado em um determinado ambiente e, também, na programação de paradas de manutenção com maior eficiência.

Os aços inoxidáveis duplex são materiais com alta resistência à corrosão e utilizados para aplicações especiais nas indústrias de extração de petróleo e gás, química, petroquímica e nuclear. O envelhecimento destes aços, na faixa de temperatura entre 350°C e 550°C, causa a decomposição espinoïdal da fase ferrita em uma região rica em cromo (α') e outra empobrecida (α'') [1-3]. Esta reação de precipitação promove o endurecimento e a fragilização da fase ferrítica presente, além de queda da resistência à corrosão para longos tempos de envelhecimento.

Este trabalho foi idealizado com base em um estudo realizado anteriormente no qual se determinou a taxa de erosão em diversos tubos de revestimento sob condições de erosão no regime permanente [4]. Porém, no presente estudo buscou-se, também, avaliar o dano causado pelo H₂S, que é um contaminante altamente corrosivo e que está presente freqüentemente nos poços de petróleo [5,6], através do uso de uma solução contendo tiosulfato de sódio. Por fim, o equipamento desenvolvido permite medir separadamente os efeitos da corrosão e erosão, sendo possível identificar a presença ou não de efeito sinérgico entre estes dois fenômenos sob as condições específicas de ensaio. Cabe ressaltar, que este trabalho é parte de um estudo maior, no qual será avaliado o efeito de tratamentos térmicos na resistência à corrosão-erosão do material estudado.

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os experimentos foram realizados com o objetivo de se determinar as taxas de erosão, corrosão e corrosão-erosão de um inoxidável duplex UNS S31803, além de verificar a presença de algum efeito sinérgico que pudesse vir a acelerar a perda de massa do material [7]. Foi necessário a realização de diversos pré-testes para determinar o período de transição entre os regimes não-permanente e permanente para erosão pura, a partir do qual os dados obtidos permitem alguma inferência [4,8]. Assim, os testes de erosão pura, corrosão e corrosão-erosão foram realizados dentro do regime permanente e os tempos de ensaio analisados foram de 15, 60, 120 e 180 minutos para erosão pura e de 60, 120 e 180 minutos para os outros testes.

2.1 Erosímetro

Todas as partes do recipiente do erosímetro foram dimensionadas de modo a se garantir a suspensão das partículas sólidas quando o mesmo fosse agitado [9]. Durante os testes deveria ser atingido um fluxo turbulento dentro do reservatório, tal como ocorrem em poços de petróleo, e um alto índice de partículas em suspensão deveriam colidir contra a amostra em diferentes ângulos de incidência. O erosímetro foi construído a partir de um tubo de aço inoxidável AISI 304 com 250 mm de diâmetro interno e 8 mm de espessura de parede tendo como capacidade máxima 8 litros. Um eixo de aço inox vertical foi montado no centro, suportando duas amostras verticais a uma distância de 48 mm da rotação axial. Um agitador mecânico de 255

W de potência e rotação máxima de 2000 rpm, regulável através de uma caixa de engrenagens e equipado com tacômetro digital, foi utilizado para realização dos testes. O reservatório foi construído com quatro tiras verticais de aço inox chamadas de “baffles”, dispostas 90° uma em relação a outra, e o meio aquoso é agitado por uma hélice do tipo naval de 120 mm de diâmetro com inclinação axial. A Figura 1 ilustra os principais componentes do erosímetro:



Figura 1. Desenho esquemático do Erosímetro.

2.2 Amostras

As amostras de aço duplex foram confeccionadas em formato cilíndrico com diâmetro de 4,76 mm e comprimento de 60 mm, sendo o comprimento exposto ao meio de 50 mm e, após usinagem, foram polidas com alumina até um grau de acabamento de 0,3 μm . A área frontal sujeita ao impacto de cada amostra foi de cerca de 238 mm^2 . As taxas de erosão, corrosão e corrosão-erosão das amostras foram determinadas por diferença de peso, antes e após os testes, em uma balança analítica com precisão de 0,1 mg.

2.3 Abrasivo

O abrasivo usado na realização dos experimentos de erosão e corrosão - erosão foi a areia normal brasileira do IPT (Instituto de Pesquisa e Tecnologia) segundo normas NBR 7214 e NBR 5734, na granulometria mínima de 150 μm e máxima de 300 μm . Esta areia tem a sílica como mineral predominante. No experimento foi adotada uma concentração de 4% em peso (184 gramas) baseado em diversos estudos realizados em poços de petróleo para que se pudesse simular uma concentração o mais próximo possível da realidade e para que a interferência partícula-partícula não interferisse nos resultados [4,10]. A densidade da areia utilizada nos experimentos foi de 2,78 kg/m^3 e a dureza aproximada de 800 HV.

2.4 Líquido

Os testes de erosão foram realizados em água destilada para minimizar o efeito da corrosão com densidade próxima de 1000 kg/m^3 e viscosidade de $0,8927 \text{ cP}$ a temperatura de 25°C . O volume de água nos ensaios foi de 4600 ml . Nos testes de corrosão e corrosão-erosão foi adotada a solução proposta por Tsujikawa e colaboradores [11] composta de 5% de Cloreto de sódio (NaCl), 0,5% de ácido acético (CH_3COOH) e 10^{-3} mol/l de tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) que se mostrou eficiente em simular um ambiente corrosivo contendo reduzida concentração de H_2S . Ela é menos severa que a solução NACE TM 0177 – 90, mas pode ser usada em substituição a solução normalizada pela NACE TM 0284 – 8690, pois apresentam mais ou menos a mesma agressividade e, também, em substituição ao cilindro de H_2S que oferece riscos ao ser manipulado. A concentração de H_2S obtida pela solução de tiosulfato é de cerca de $5 \times 10^{-4} \text{ M}$, durante 24 horas [8], e o pH está em torno de 2,7 [11,12]. Antes de se iniciar estes testes, a solução foi desaerada com argônio de alta pureza por 30 minutos e, também, logo em seguida, o erosímetro para que se criasse uma atmosfera inerte dentro do reservatório.

2.5 Velocidade de Teste

A velocidade adotada durante os testes de erosão, corrosão e corrosão-erosão foi de $1500 \pm 75 \text{ rpm}$, que corresponde a uma velocidade nominal de impacto de, aproximadamente, $7,5 \pm 0,4 \text{ m/s}$ da areia contra a superfície do corpo de prova. Não foi possível se estabelecer uma velocidade constante durante todo o tempo de ensaio devido à turbulência gerada dentro do reservatório pelo suporte de fixação das amostras e pelas tiras verticais.

2.6 Temperatura e pH

Foi utilizada uma serpentina de aço inox com uma vazão de água variável de 2,0 a 3,0 l/min para garantir que a temperatura do ensaio ficasse em torno de $25 \pm 1^\circ\text{C}$. O pH foi mantido em torno de quatro durante todo o intervalo dos testes.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados da composição química do aço UNS S31803 são apresentados na Tabela 1. Foram realizados ensaio de dureza Vickers (30Kgf), além de teste metalográfico, comprovando que a estrutura do material era composta de ferrita e austenita. Para revelar a microestrutura foi utilizado o ataque de Murakami (10g de ferricianeto de potássio + 10g de hidróxido de potássio + 100ml de água), sendo a solução aquecida a 90°C e o tempo de imersão entre 5 e 6 minutos.

Tabela 1. Composição química, em peso, do aço UNS S31803.

Análise Química (% em peso)				
Cr	Ni	Mo	C	N
22,3	5,44	2,44	0,02	0,160

A Figura 2 mostra a microestrutura do aço duplex na condição como recebido. O percentual de austenita do aço duplex como recebido é de 53% (erro estatístico de medida igual a 6%). A porcentagem de austenita foi medida por metalografia quantitativa usando grades de 36 pontos (norma ASTM E562-89 - Standart Test

Method for Determining Volume Fraction by Systematic Manual Point Count) O valor de dureza do material é 249 HV.

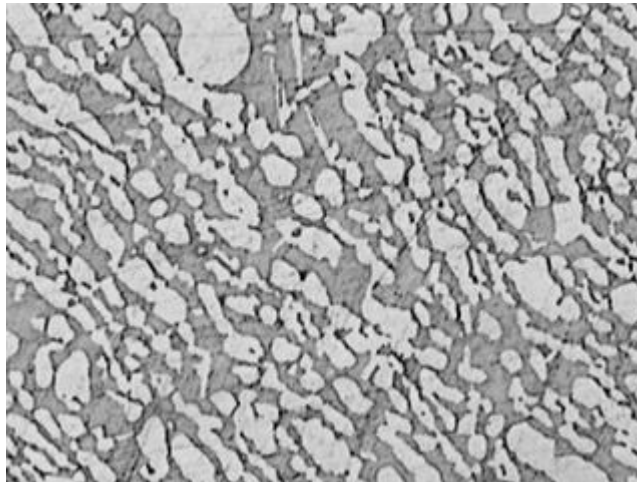


Figura 2. Microestrutura do aço inoxidável duplex. Aumento 350X.

3.1 Erosão Pura

As amostras foram pré-erodidas a fim de que se pudesse prever o momento de transição entre os regimes não permanente e permanente e os valores de taxa de erosão obtidos são mostrados na Figura 3. Foi observado para os testes entre 15 e 180 min que a taxa de erosão não varia significativamente, caracterizando o regime permanente.

A partir de 60 minutos, a taxa de erosão tendeu a ser uniforme, havendo apenas uma pequena queda para o teste de 180 min, que pode ser atribuída a cominuição e arredondamento das partículas erodidas [4]. Esta queda está dentro do limite tolerável que caracteriza o regime e o período entre 60 e 180 minutos, que foi considerado como o intervalo de tempo em que a perda de massa do material se deu no regime permanente.

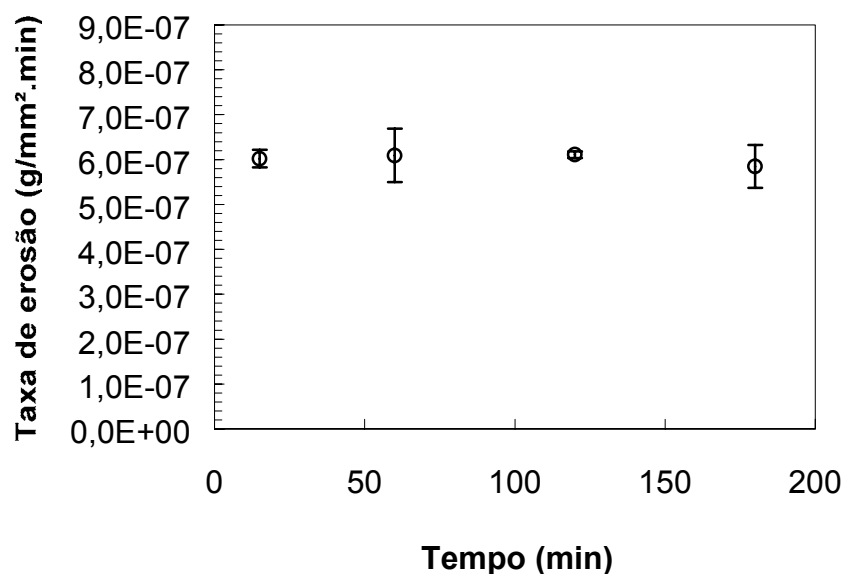


Figura 3. Taxa de erosão (g/mm².min) em relação ao tempo a uma velocidade nominal de impacto 7,5 m/s e concentração de 4 % em peso de sílica.

O valor da taxa média de erosão é de $6,02 \times 10^{-7}$ g/mm².min e foi obtida a partir da média das taxas de erosão dos testes de 15, 60, 120 e 180 minutos, sendo

que para cada tempo foram analisadas quatro amostras. Este valor é comparável com o obtido para um aço API 5CT K55, cerca de $5,65 \times 10^{-7} \text{ g/mm}^2 \cdot \text{min}$, no mesmo equipamento e nas mesmas condições experimentais (granulometria, concentração de areia e velocidade de impacto, etc) [13]. A dureza dos materiais é ligeiramente diferente, 212HV para o aço carbono e 249 para o duplex, sendo que esta pequena diferença não é suficiente para afetar a taxa de erosão dos materiais. Resultado semelhante foi obtido por Clark [4] para dois aços carbono com 80 HV de diferença de dureza. A taxa de erosão para o tempo de 60 minutos foi de $6,08 \times 10^{-7} \text{ g/mm}^2 \cdot \text{min}$ e, também, está coerente com o valor obtido por Clark [4] com mesma granulometria e concentração de areia a uma velocidade de impacto 9,35 m/s.

3.2 Corrosão Pura

Nos testes de corrosão, foi utilizada a solução de tiosulfato de sódio [8] com o objetivo de simular um meio contendo H_2S a uma pressão de 0,1 MPa (como a solução NACE TM0284-86) previamente desaerada com argônio e o reservatório foi mantido também em atmosfera inerte de argônio.

Para este meio não foi possível detectar perdas de massa por método gravimétrico, assim a taxa de corrosão no intervalo de 60 a 180 minutos foi considerada nula, já que, além disso, não foi observada a presença de pits através de análise visual com uma lupa de 5 vezes de aumento. Contudo, em trabalho futuro medidas eletroquímicas serão realizadas para confirmar o resultado obtido. De qualquer modo, nas condições mais agressivas da solução padrão da NACE (TM0177-90A), aços duplex não mostraram formação de pits ou trincas na mesma temperatura [14].

3.3 Corrosão-erosão

Os experimentos de corrosão-erosão foram realizados utilizando a solução anteriormente citada, proposta por Tsujikawa e colaboradores [8], em conjunto com a partícula abrasiva de sílica em intervalos de 60, 120 e 180 minutos.

Os resultados apresentados na Figura 4 mostram que a menor taxa de corrosão-erosão se deu para o tempo de 180 minutos. Isto era esperado, pois a mesma queda foi observada na taxa de erosão para este mesmo período de tempo. A taxa de corrosão-erosão média obtida dos quatro intervalos de tempo foi de, aproximadamente $8,36 \times 10^{-7} \text{ g/mm}^2 \cdot \text{min}$, valor menor que o obtido para um aço C API 5CT ($1,25 \times 10^{-6} \text{ g/mm}^2 \cdot \text{min}$) nas mesmas condições experimentais [13], confirmando a melhor resistência à corrosão do aço duplex já que os resultados de erosão pura eram similares entre os dois materiais.

Através da Figura 5, que mostra uma comparação entre as taxas obtidas nos ensaios de erosão pura e corrosão-erosão, pode-se verificar que houve efeito sinérgico para as dadas condições de ensaio no intervalo de 60 a 180 minutos, já que a diferença de perda de massa do material obtida da equação 1 foi considerável, em torno de $2,34 \times 10^{-7} \text{ g/mm}^2 \cdot \text{min}$, nos três tempos analisados.

Segundo a literatura [15], um efeito da presença de íons tiosulfato na região de passividade seria bloquear ou retardar a re-passivação de aços inoxidáveis. Estudos com o mesmo tipo de aço duplex [16] mostram que sem uma polarização externa, o potencial da solução de tiosulfato para o aço UNS S31803 está na região de estabilidade dos íons tiosulfato. Deste modo, o resultado obtido poderia ser explicado pela ação das partículas abrasivas que removem o filme passivo e pelo tiosulfato que, ao retardar a re-passivação, favoreceria a corrosão do substrato metálico, gerando então o sinergismo.

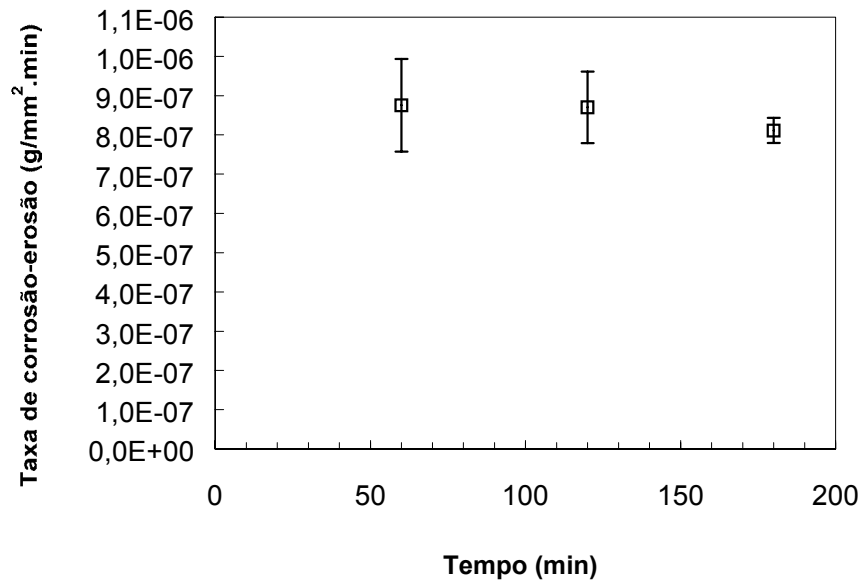


Figura 4. Taxa de corrosão-erosão (g/mm².min) em relação ao tempo a uma velocidade nominal de impacto 7,5 m/s e concentração de 4 % em peso de sílica.

$$PM_S = PM_{C-E} - (PM_{EP} + PM_C) \quad (1)$$

onde PM_S = perda de massa devido ao sinergismo;

PM_{C-E} = perda de massa em corrosão-erosão;

PM_{EP} = perda de massa em erosão;

PM_C = perda de massa em corrosão.

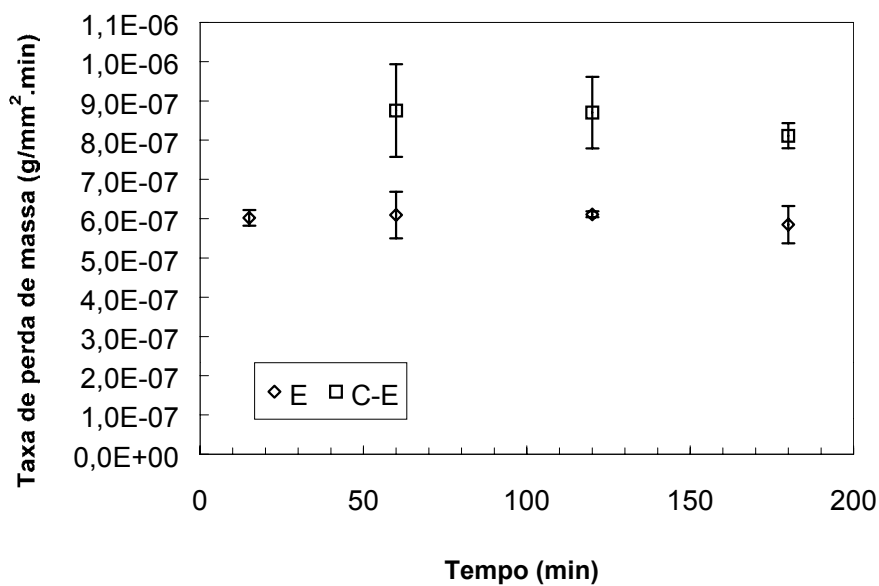


Figura 5. Taxas de erosão (E) e corrosão-erosão (C-E), velocidade nominal de impacto de 7,5 m/s e concentração de 4 % em peso de sílica.

4 CONCLUSÕES

As principais conclusões deste trabalho foram:

1. A taxa de erosão obtida a partir dos experimentos realizados no reservatório projetado e construído durante este trabalho se mostrou compatível com os valores apresentados na literatura;

2. A taxa de corrosão-erosão média foi cerca de 40% maior do que a taxa de erosão dentro do intervalo de tempo analisado;
3. Foi observado efeito sinérgico entre os fenômenos da erosão e corrosão nas dadas condições de ensaio para o material estudado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 H. D. Solomon, E. Koch, Scripta Metall. 13 (1979) 971.
- 2 S. Kim, W. Jae, Y. Kim, J. of the Korean Nuc. Society 29(3) (1977) 361.
- 3 M. Hedin, J. P. Massoud, F. Danoix, Journal de Physique IV, Colloque C5, v.6 (1996) C5-235.
- 4 CLARK, H. Mcl, "A comparison of the erosion rate of casing steels by sand-oil suspensions", Wear, vol. 151, pp: 217-230, 1991.
- 5 GENTIL, V., *Corrosão*. 3 ed. Rio de Janeiro, Livros técnicos e científicos, 1996.
- 6 FONTANA, M. G., GREENE, N. D., *Corrosion Engineering*. New York, Mc Graw-Hill Book Company, 1967.
- 7 WATSON, S. W. *et al*, "Methods of measuring wear-corrosion synergism", Wear, vol. 181-183, pp: 476-484, 1995.
- 8 HUTCHINGS, I.M., *Tribology: Friction and wear of engineering materials*. London, British Library, 1992.
- 9 BUURMAN, C. *et al*, "Scaling-up rules for solids suspension in stirred vessels", Chemical Engineering Science, vol. 41, No. 11, pp 2865-2871, 1986.
- 10 CLARK, H. Mcl, "Specimen diameter, impact velocity, erosion rate and particle density in a slurry pot erosion tester", Wear, vol. 162-164, pp: 669-678, 1993.
- 11 TSUJIKAWA, S. *et al*. "Alternative for evaluating Sour gas resistance of low-alloy steels and corrosion-resistant alloys", Corrosion, vol 9, n° 5, pp 409-419, 1993.
- 12 Zuchi, F. e Trabanelli G., "SCC Inhibition of a C-Steel in Acidic 5% NaCl Solutions in the Presence of Thiosulphate", Corrosion Science 42, 2000, 505-515.
- 13 Carvalho, E. B., dissertação de mestrado, PPGEM/UFES, Brasil, 2004.
- 14 El-Yazgi, A.A. e Hardie D., "Cracking of stainless Steel in Sour environments" Corrosion Science vol. 40, n° 6, 1998, 909-930.
- 15 Marcus, P. e Protopopof, E.;"Thermodynamics of Thiosulphate reduction on surfaces of iron, nickel and chromium in water at 25 and 300°C", Corrosion Science 39, n° 9, 1997, 1741-1752.
- 16 Moraes, F. D., dissertação de mestrado, COPPE/UFRJ, Brasil, 1994.

EROSION-CORROSION OF A DUPLEX STAINLESS STEEL IN THIOSULPHATE SOLUTION¹

Alexandre Picoli Scardua²
Everaldo Bowen Carvalho³
Sérgio Souto Maior Tavares⁴
Cherlio Scandian⁵
Marcelo Camargo Severo de Macêdo⁶

Abstracts

This work intends to evaluate the damaged caused by the erosion-corrosion process of a duplex stainless steel UNS S31803 by measuring the erosion, corrosion, and erosion-corrosion rates. With these rates it is possible to verify if there is a synergistic effect under the test conditions. For that reason, a slurry pot tester was built. The experiments were performed at an impact velocity of 7,5 m/s at room temperature. The abrasive particles of quartz used are in a granulometric range between 150 and 300 μm and an average sand concentration of 4 % wt. The corrosion and erosion-corrosion tests were performed in a solution of sodium chloride and acetic acid with 10^{-3} mol/l of sodium thiosulphate which is used to simulate the effect of the H_2S presence. The samples obtained from the duplex stainless steel are cylindrical with 4,76 mm diameter and were weighted before and after each test. The erosion rate is in good agreement with the literature There was no weight loss due to corrosion and no pits were observed. The synergistic effect was observed for the test conditions.

Key-words: Erosion-corrosion; Duplex stainless steel UNS S31803; Thiosulphate.

¹ 60th ABM CONGRESS – International – 25-28 July, 2005 – Belo Horizonte – MG – Brazil

² Student in MSc PPGEM / UFES

³ MSc, PPGEM / UFES, Brazil, 2004

⁴ PPGMEC/UFF – DSc – UFRJ, Brazil, 1998 – Member of ABM

⁵ PPGEM/UFES - Dr - INPL, France, 2000 – Member of ABM.

⁶ PPGEM/UFES - Dr - INPL, France, 1995 – Member of ABM.