

Avaliação da resistência à corrosão em aço inoxidável martensítico do tipo Cr-Ni em meio marinho sintético simulando atividades em águas profundas

Neide Aparecida Mariano

Professora Associada da Universidade São Francisco/PPG-ECM
E-mail: neide.mariano@saofrancisco.edu.br

Amandio da Cruz Pires

Mestrando da Universidade São Francisco/PPG-ECM. E-mail: amandio.pires@voith.com

João Paulo Murolo

Universidade São Francisco/Engenharia Civil. E-mail: joaopaulo.murolo@uol.com.br

Sebastião Elias Kuri

Professor Adjunto do DEMa/UFSCar. E-mail: dsek@power.ufscar.br

Resumo

Esse trabalho estuda a resistência à corrosão do aço inoxidável martensítico fundido em meio marinho sintético saturado com CO_2 e também faz uma comparação com solução aerada. A liga foi usada na condição temperada e revenida. A corrosão foi avaliada usando a técnica de polarização potenciodinâmica cíclica. As medidas de polarização foram obtidas em meio marinho sintético com concentrações de cloreto de 20000ppm e 80000ppm na temperatura ambiente. As curvas de polarização cíclica obtidas mostram uma região de passivação definida para as condições adotadas para o ensaio, sendo possível para a identificação dos parâmetros eletroquímicos, o potencial de pite, o potencial de proteção e a susceptibilidade ao pite. Em solução saturada com CO_2 e concentração de cloreto de 20000ppm, o potencial de proteção aumentou e a susceptibilidade ao pite diminuiu, em comparação com a solução aerada. Em contraste, os potenciais de pite e de proteção decresceram em solução saturada com CO_2 e concentração de cloreto de 80000ppm, indicando que a resistência ao pite é influenciada por um sinergismo entre a concentração de cloreto e a solução saturada com CO_2 .

Palavras-chave: corrosão por pite, cloreto, aço inoxidável martensítico.

Abstract

This work studies the corrosion resistance of the martensitic stainless steel cast in CO_2 -saturated synthetic seawater. A comparison is also made with an aerated solution. The alloy was used in a quenched and tempered condition. The corrosion behavior was evaluated using the cyclic potentiodynamic polarization technique. The potentiodynamic polarization measurements were taken in synthetic seawater with 20000ppm and 80000ppm chloride contents at room temperature. The obtained cyclic polarization curves show a defined passive region for the adopted test conditions making possible the identification of the electrochemical parameters: pitting potential, protection potential and susceptibility to pitting. In the CO_2 saturated solution and in the 20000ppm chloride contents, the protection potential increased and the pitting susceptibility decreased in comparison with the aerated solution. In contrast, the pitting and the protection potentials decreased in the CO_2 saturated solution and in the 80000ppm chloride content indicating that the pitting resistance is influenced by a synergy between the chloride concentration and the CO_2 saturated solution.

Keywords: pitting corrosion, chloride, martensitic stainless steel.

1. Introdução

As indústrias de petróleo dos Estados Unidos e da Europa, desde o início de 1950, já registravam a ocorrência de diversos tipos de corrosão em tubulações e equipamentos empregados na extração de petróleo e gás, quando expostos a meio contendo íons de cloreto. Contudo, nos últimos anos, com o crescente desenvolvimento mundial da produção de petróleo e gás, em reservas marítimas, as pesquisas para o conhecimento de novos materiais, o estudo sobre os mecanismos de corrosão, assim como os estudos para se conseguirem meios de prevenção de falhas catastróficas, têm sido cada vez mais reconhecidos como de alta importância para o desenvolvimento de novas tecnologias (Garverick, 1994; Ikeda & Ueda, 1994).

Particularmente, no Brasil, o potencial e as perspectivas de aplicação dos aços martensíticos, na exploração de petróleo, em plataformas “*offshore*”, são elevados, em razão de a empresa Petrobras dominar a tecnologia e ser uma das líderes mundiais na exploração de petróleo, em águas profundas e ultraprofundas. Atualmente, a Petrobras tem reservas de, aproximadamente, 12 bilhões de barris, sendo que apenas 13% dessas reservas são terrestres (*onshore*). A maior parte está localizada no mar, sendo 46% com profundidade acima de 1000 metros, 30% entre 400 metros e 1000 metros e 11% em águas rasas.

E, ainda, considerando que a corrosão, em meio aquoso, é a principal causa de deterioração de equipamentos e instalações industriais, cerca de 80% dos casos de deterioração por corrosão são de natureza eletroquímica, o que explica a importância e o interesse das pesquisas no estudo da corrosão. A criticidade da corrosão é definida pela avaliação da sua forma, intensidade e extensão da área atingida, sendo a forma de corrosão por pite a mais severa.

Dessa forma, as pesquisas têm se intensificado no estudo do comportamento de ligas resistentes à corrosão, como o aço inoxidável martensítico, super martensítico, duplex, super duplex e aço inoxidável austenítico com elevado teor de manganês. Esses materiais apresentam boa combinação de resistência mecânica e de resistência à corrosão, em meio marinho, onde são instaladas as plataformas “*offshore*”, para extração de petróleo (ASTM, 1990; Rodrigues et al., 2000; Newman, 2001; Ernst & Newman, 2002).

A corrosão, em ambiente marinho de águas profundas e ultraprofundas, ocorrem em condições muito específicas e é caracterizada, principalmente, pela ausência de O_2 , pela presença de gases como CO_2 e H_2S , microorganismos e grande quantidade de cloretos dissolvidos na água. Dessa forma, se faz necessário, cada vez mais, estudar alternativas para diminuir o custo de manutenção com a corrosão em ambiente tão agressivo.

O setor de produção e instalações de equipamentos, para a indústria de extração de petróleo, tem utilizado, de forma crescente, os aços inoxidáveis martensíticos, pois esses materiais estão se tornando uma alternativa prática e econômica para substituir os aços carbono, principalmente devido à combinação de suas propriedades mecânica e de resistência à corrosão em meios aquosos contendo íons cloreto e CO_2 , o que os torna adequados em aplicações nas quais essas propriedades são exigidas, como: carcaças, eixos e rotores de bombas utilizadas na extração de petróleo e em contato com a água do mar. (Linter & Burstein, 1999; Marco et al., 2001; Olsson & Landolt, 2003).

Os aços inoxidáveis martensíticos com no máximo de 11,5% em peso de cromo apresentam estrutura austenítica a

elevadas temperaturas (950-1200°C) e se transformam em martensítica, quando resfriados convenientemente até temperatura ambiente. Os aços inoxidáveis martensíticos de baixo teor de carbono e com adições de níquel e molibdênio foram desenvolvidos na década de 60 na Suíça, com o objetivo de diminuir os defeitos de solidificação dos martensíticos convencionais, que resultavam em peças fundidas defeituosas e com baixa soldabilidade (Shimoto et al., 2001).

Esses aços apresentam alta temperabilidade, devido à presença de níquel e cromo, permitindo, assim, a produção de peças de grandes seções e geometrias complexas, mantendo a estrutura martensítica com resfriamento ao ar.

Esse trabalho estudou o comportamento de um aço inoxidável martensítico do tipo Cr-Ni, em meio marinho sintético, nas concentrações de 20000ppm e 80000ppm de íons de cloreto, na temperatura ambiente com e sem a presença de CO_2 .

2. Materiais e métodos

O aço estudado, nesse trabalho, apresenta a composição química comercial dentro dos limites estabelecidos pela norma ASTM A487/A487M-98, conforme mostra a Tabela 1. O material foi tratado, termicamente, nas seguintes condições: 3 horas a 1050°C (no máximo), com posterior têmpera ao ar e revenimento a 670°C por 10 horas com resfriamento ao ar.

Com o objetivo de analisar o comportamento da dureza do material, ao longo do comprimento do corpo de prova, foi realizado ensaio Jominy, conforme ABNT-MB-381/90, para verificar se a liga apresenta uma temperabilidade uniforme.

Tabela 1 - Composição química nominal do aço inoxidável martensítico (%peso).

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu	W	V
0,027	0,95	0,77	0,028	0,006	12,56	0,85	4,14	0,081	0,091	0,049

Os ensaios de corrosão foram realizados utilizando a técnica de curva de polarização anódica potenciostática cíclica, segundo a norma ASTM G5-94, com o objetivo de obter os parâmetros eletroquímicos. Essa técnica permite medir mudanças na densidade de corrente em função do potencial, iniciando no potencial de corrosão e varrendo no sentido de potenciais mais nobres, e então, retornando no sentido do potencial de corrosão. Dessa forma, é possível obter os principais parâmetros da corrosão, como potencial de proteção, potencial de pite, susceptibilidade ao pite e potencial de corrosão.

O potencial de proteção indica o potencial abaixo do qual nenhum pite se forma e os pites já existentes serão passivados. O potencial de proteção foi obtido diretamente das curvas de polarização, no ponto de intersecção, após a reversão da varredura do potencial. O potencial acima do qual os pites nucleiam e se desenvolvem é definido como potencial de pite e convencionou-se que o seu valor é aquele no qual a densidade de corrente aumenta acentuadamente, praticamente sem variação de potencial. A susceptibilidade ao pite está relacionada com a área do laço sob a curva de polarização e, assim, quanto maior a área do laço sob a curva, mais susceptível à corrosão por pite será o material.

Os ensaios de polarização anódica foram realizados na temperatura ambiente e em meio marinho sintético, com concentrações de íons de Cl⁻ de 20000ppm e 80000ppm. As soluções de meio marinho sintético foram preparadas conforme a norma ASTM D-1141-90.

As amostras foram submetidas a esses meios nas condições: solução aerada (sem a presença de CO₂) e solução saturada com CO₂. Para a condição aerada, o pH foi ajustado para 7,6 com solução de HCl e na condição de solução saturada com CO₂, a saturação foi controlada por um regulador de pressão e, por um regulador de vazão de um estágio, sendo que a pressão do gás foi da ordem de 0,12MPa. Na condição de solução saturada com CO₂, os eletrodos

foram imersos após 45 minutos de borbulhamento de gás, o que correspondeu ao tempo de saturação da solução por CO₂ e observou-se que o pH tornou-se constante (pH≈5,1) após esse período.

O equipamento utilizado para esses ensaios foi um potenciostato com uma interface eletroquímica, conectada a três eletrodos numa célula eletrolítica. Foi usado um eletrodo de calomelano saturado como referência, para medir o potencial do eletrodo de trabalho, e o contra-eletrodo de platina foi usado para promover a corrente entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo.

As curvas de polarização foram programadas para iniciar após 1 hora de estabilização do potencial em circuito aberto, ou, se não registrasse uma variação de 1mV, por um período de 180 segundos, esse potencial de início da varredura seria definido como potencial de corrosão. A taxa de varredura do potencial foi de 1mV/s, para se obterem curvas com potenciais de pite definidos.

Os corpos de prova foram usados na forma cilíndrica, com um diâmetro de 8mm e espessura de, aproximadamente, 3mm, e, em seguida, foram embutidos em resina poliéster de cura a frio. O acabamento superficial das amostras foi realizado com lixas de granulometria entre 240 e 1000mesch.

3. Resultados e discussão

Através do ensaio Jominy, foi possível obter os valores de dureza, ao longo dos corpos de prova, conforme mostra a Figura 1. Os resultados apresentados mostram que não ocorreu variação significativa da dureza, durante o resfriamento no ensaio, demonstrando homogeneidade na microestrutura do material.

Nos metais que sofrem passivação, os baixos níveis de oxigênio podem torná-los susceptíveis à corrosão localizada, devido à dificuldade de formação do filme passivo de Cr₂O₃, enquanto que

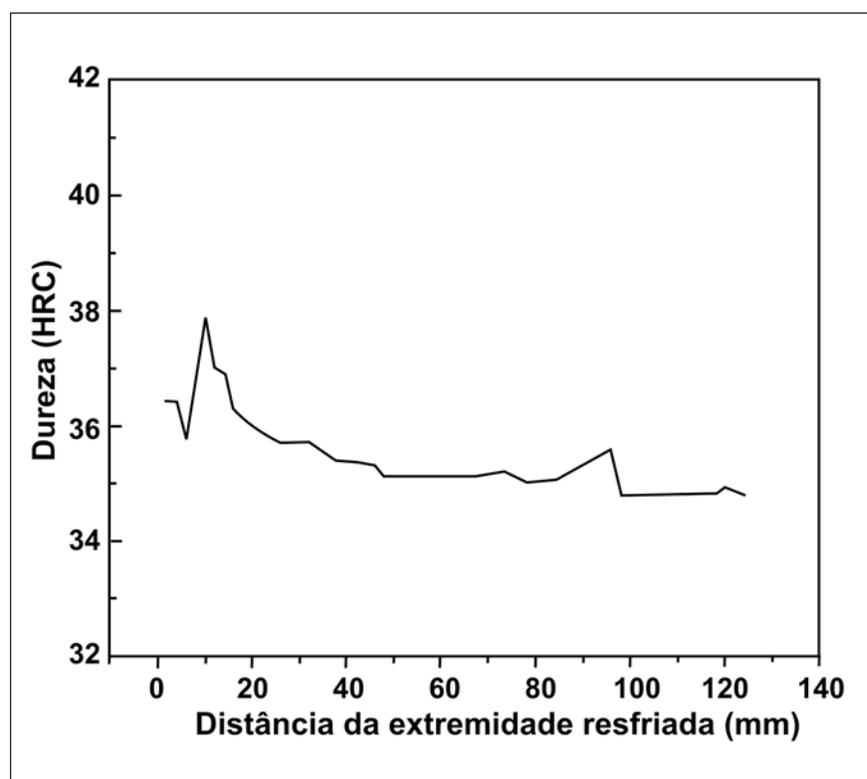


Figura 1 - Resultados do ensaio Jominy.

altos teores de oxigênio podem favorecer a formação do filme.

A Figura 2 mostra as curvas de polarização potenciodinâmica cíclica desses aços inoxidáveis martensíticos, obtidas em soluções de meio marinho sintético aerada e saturada com CO_2 , na concentração de 20000ppm de íons cloretos. A Figura 3 mostra as curvas de polarização potenciodinâmica cíclica desses aços, obtidas em soluções de meio marinho sintético aerada e saturada com CO_2 , na concentração de 80000ppm de íons cloretos.

A Tabela 2 apresenta os valores dos parâmetros eletroquímicos obtidos através das curvas de polarização cíclica, no meio marinho sintético à temperatura ambiente.

Observa-se que os potenciais de pite e de proteção diminuem com o aumento da concentração de íons cloreto no meio e a susceptibilidade ao pite aumenta, nas condições de solução aerada e solução saturada com CO_2 , mostrando o efeito da concentração dos íons cloreto, pois, sendo um ânion de ácido forte, pequeno e de alta difusividade, é responsável por introduzir defeitos nos filmes passivos, levando a uma diminuição da faixa de potencial passivo.

A presença do CO_2 torna o meio marinho mais ácido ($\text{pH} \approx 5,1$) e, nessa condição, o aço inoxidável martensítico apresentou uma região de passivação mais definida, a qual foi iniciada com a dissolução ativa do metal acima do potencial de corrosão até uma densidade de corrente crítica de passivação (aproximadamente $1 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$), onde se determinam a transição ativo-passivo e o potencial de passivação primário.

A polarização anódica das ligas de Fe-Cr, na região de potencial passivo, em soluções ácidas (Olsson & Landolt, 2003; Linter & Burstein, 1999), leva a uma dissolução seletiva do ferro e a um enriquecimento de cromo no filme passivo, atribuído à diferença da taxa de difusão do ferro e do cromo no filme passivo. Assim ocorre uma diminuição do teor de ferro e um aumento no teor de cromo, agindo na estabilização e reparo do filme passivo.

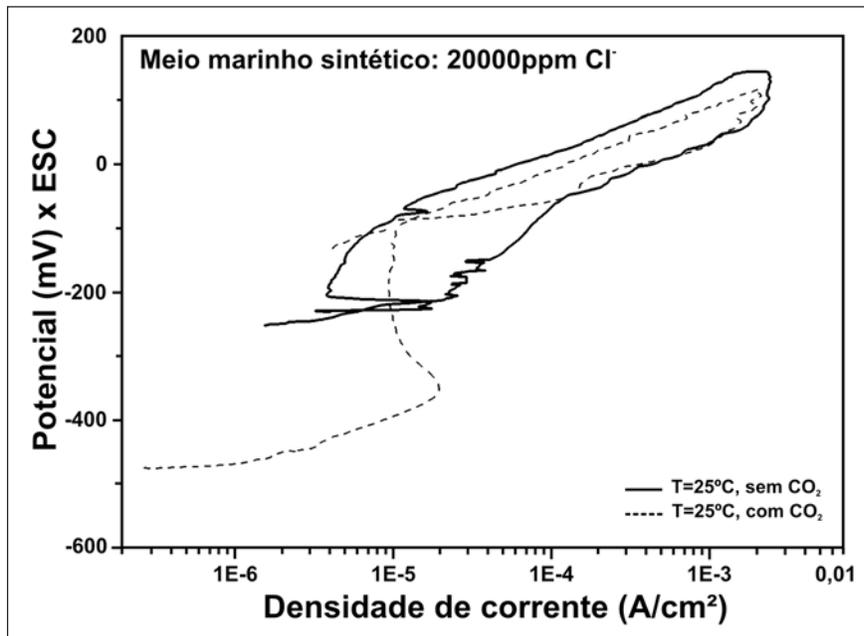


Figura 2 - Curva de polarização anódica potenciodinâmica para o aço inoxidável em soluções de meio marinho sintético aerada e saturada com CO_2 , na concentração de 20000ppm de íons cloretos e na temperatura de 25°C.

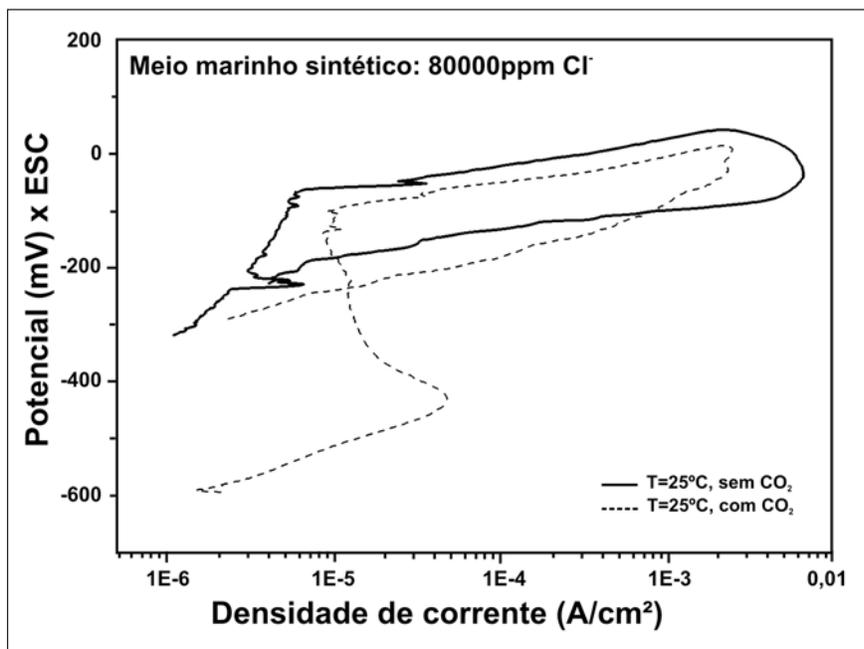


Figura 3 - Curva de polarização anódica potenciodinâmica para o aço inoxidável em soluções de meio marinho sintético aerada e saturado com CO_2 , na concentração de 80000ppm de íons cloretos e na temperatura de 25°C.

Esse efeito foi observado no aço inoxidável para a concentração de 20000ppm de íons Cl^- na solução saturada com CO_2 , apesar de os potenciais de pite, para as soluções aerada e saturada com CO_2 , serem próximos. Observa-se

que os demais parâmetros eletroquímicos (potencial de proteção e a susceptibilidade ao pite) não têm valores próximos. Dessa forma, o potencial de proteção e a susceptibilidade ao pite serão mandatórios na análise dos resultados.

Tabela 2 - Valores dos parâmetros obtidos através das curvas de polarização cíclica.

Concentração de íons Cl ⁻	Parâmetros Eletroquímicos	Solução aerada	Solução saturada com CO ₂
20000ppm	Potencial de pite (mV)	-76	-82
	Potencial de proteção (mV)	-214	-85
	Susceptibilidade ao pite (mV.A/cm ²)	0,1851	0,08261
80000ppm	Potencial de pite(mV)	-108	-120
	Potencial de proteção (mV)	-233	-298
	Susceptibilidade ao pite (mV.A/cm ²)	0,6647	0,2339

Os valores obtidos, quanto à susceptibilidade ao pite foram menores e o potencial de proteção foi maior, quando comparado com a solução aerada.

Para a concentração de 80000ppm de íons Cl⁻ em solução saturada com CO₂, os potenciais de pite e de proteção diminuíram com a presença do CO₂, portanto, nessa condição, o efeito provocado pelo CO₂ de aumentar a acidez da solução, provocando a formação de filme passivo, não foi observado.

Tudo isso sugere que, para as condições estudadas, esse aço apresentou melhor desempenho no meio marinho sintético com a presença de CO₂, para a concentração de 20000ppm de íons Cl⁻ e na temperatura ambiente.

4. Conclusões

O aumento da concentração de íons cloreto tende a levar a um aumento da susceptibilidade ao pite e a uma diminuição do potencial de pite e a proteção. A presença do CO₂ tornou o meio marinho mais ácido (pH≈5,1) e, ao contrário do que ocorreu sem a presença de CO₂, o aço inoxidável martensítico apresentou uma região de passivação mais definida, a qual foi iniciada com a dissolução ativa do metal acima do potencial de corrosão até uma densidade de corrente crítica de passivação (aproximadamente 1x10⁻⁵A/cm²). Para as condições estudadas, esse aço apresentou melhor desempenho no meio marinho sintético com a

presença de CO₂, para a concentração de 20000ppm de íons Cl⁻, na temperatura ambiente.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPESP, pelo suporte financeiro e ao Projeto de Auxílio à Pesquisa - Processo N° 02/04827-2.

6. Referências bibliográficas

- AMERICAN SOCIETY FOR METALS INTERNATIONAL HANDBOOK COMMITTEE. In: *Metals Handbook: properties and selection stainless steels, tool materials and special-purpose metals*. 10 ed. Ohio: Metals Park, 1990. v. 3.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard reference test method for making potentiostatic and potentiodynamic anodic polarization measurements -Designation G5 -94. In: *Annual Book of ASTM Standards*. Philadelphia: 1994 v.03.02.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard specification for substitute ocean water - Designation D-1141-90. In: *Annual Book of ASTM Standards*. Philadelphia: 1990.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard specification for steel casting suitable for pressure service.-Designation A487/A487M-98. In: *Annual Book of ASTM Standards*. Philadelphia: 1998.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Ensaio de temperabilidade de

aço (Jominy) - Designação MB-381/90. *Associação Brasileira de Normas Técnicas*. Rio de Janeiro: 1990.

ERNST, P., NEWMAN, R.C. Pit growth studies in stainless steel foils II. Effect of temperature, choride concentration and suphat addition. *Corrosion Science*, v.44, 2002.

GARVERICK, L. *Corrosion in the petrochemical industry*. New York: Materials Park, 1994.

IKEDA, A., UEDA, M. In: Predicting CO₂ corrosion in the oil and gas Industry. *Working party report*. London: Institute of Materials, 1994.

LINTER, B.B., BURSTEIN, G.T. Reactions of pipeline steels in carbon dioxide solutions, *Corrosion science*, v.41, p. 117-139, 1999.

MARCO, R., DURNIE, W., KINSELLA, B. Surface analysis of adsorbed carbon dioxide corrosion inhibitors. *Corrosion science*, v. 57, n. 1, p. 9-18, 2001.

NEWMAN, R.C. Understanding the corrosion of stainless steel. *Corrosion*, v.57, n.12, p.1030-1041, 2001.

OLSSON, C.O.A; LANDLT, D. Passive films on stainless steels - Chemistry, structure and growth. *Electrochimica Acta*, v.48, p.1093-1104, 2003.

RODRIGUES, J.G.G., MARTINEZ, G.B., BRAVO, V.M. Effect of heat treatment on the stress corrosion cracking behavior of 403 stainless steel in NaCl at 95°C. *Materials Letters*, v.43, p.208-214, 2000.

SHIMOTO, M. et al. Formation of nanosized martensite particles in stainless steels. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 32A, p.261-265, 2001.

Artigo recebido em 22/09/2005
aprovado em 16/12/2005.