

ESTUDO COMPARATIVO DA CORROSÃO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX E SUPERMARTENSÍTICO EM MEIO CONTENDO CO₂

**Karina Rocha Fonseca Souza^a, Verônica Alves Veloso^b, Lucas Henrique de Oliveira Souza^c,
Mônica Maria de Abreu Mendonça Schwartzman^d**

Resumo

Neste trabalho é apresentado um estudo da resistência à corrosão localizada do aço inoxidável duplex 2304 laminado a frio e do aço inoxidável supermartensítico 13 Cr em meio salino aerado (190 g/L NaCl, pH 4,0) e em meio salino saturado com CO₂. Foi realizada a comparação do comportamento corrosivo dos mesmos frente à corrosão por pites empregando-se ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica. Verificou-se que, no meio salino saturado com CO₂ o aço duplex 2304 apresentou menor susceptibilidade a corrosão por pites em comparação com os ensaios realizados apenas em meio salino. O contrário foi observado para o aço supermartensítico, o qual se mostrou mais resistente a esse tipo de corrosão em meio sem CO₂. O aço de maior resistência ao pite em meio aerado corresponde ao supermartensítico, sendo o duplex mais resistente em meio saturado com CO₂.

Palavras-chave: Aço inoxidável supermartensítico, Aço inoxidável duplex, Corrosão por pite, pré-sal, dióxido de carbono.

Introdução

Atualmente, o crescente consumo de óleo e gás tem gerado a necessidade exploração de novas fontes (LI et al., 2014). A corrosividade do meio, no entanto, afeta os equipamentos utilizados na extração em águas profundas. Os tubos condutores utilizados na indústria petrolífera em águas profundas são submetidos a um meio, caracterizado pela alta salinidade e temperaturas, elevada pressão, baixos valores de pH e oxigênio dissolvido, presença de gases dissolvidos, como o sulfeto de hidrogênio (H₂S) e o dióxido de carbono (CO₂), e teores elevados de íons cloreto (ANSELMO et al., 2006; LI et al., 2014). A deterioração dos tubulações pode gerar graves acidentes, prejudicando o meio ambiente, além de representar um custo significativo (ANSELMO et al., 2006). Sendo assim, surge a necessidade de adequada escolha dos materiais, optando por alternativas eficientes e de baixo custo.

Desse modo, alguns tipos de aços inoxidáveis, ligas resistentes a corrosão, estão sendo cada vez mais utilizadas (ANSELMO et al., 2006). O que torna estas ligas resistentes a corrosão é o fato de apresentarem a formação de filmes passivos que funcionam como uma barreira entre o metal e o meio corrosivo. No entanto, materiais com esta característica estão sujeitos à corrosão por pites, que ocorre de forma localizada (LI et al., 2014).

^a Graduanda, Engenharia Química – Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais

^b Graduanda, Engenharia Química – Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais

^c Bacharel, Engenheiro Químico – Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais

^d Doutora, Engenheira Química – Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais

Com as descobertas de petróleo e gás na camada de pré-sal, situada no subsolo oceânico brasileiro, são realizados estudos para avaliar a resistência à corrosão localizada dos materiais empregados na fabricação dos tubos de condução de petróleo e gás. Dois dos materiais indicados para o uso no meio de óleo e gás são os aços inoxidáveis duplex e supermartensítico. O aço inoxidável duplex é caracterizado pelo baixo teor de carbono e elevado teor de nitrogênio, cromo, níquel e molibdênio (GIRÃO, 2008). O aço inoxidável supermartensítico é uma liga de aço-cromo que contém de 12 a 18% de cromo e baixo teor de carbono (DEL SANT, 2010). O aço supermartensítico tem se apresentado, em algumas condições, como uma alternativa de menor custo quando comparado com o aço duplex (ANSELMO et al., 2006).

Neste trabalho, avaliou-se a resistência à corrosão por pites dos aços inoxidáveis duplex 2304 e supermartensítico 13 Cr em dois meios diferentes: solução 19% de NaCl e solução 19% de NaCl saturado com CO₂ em meio ácido.

Metodologia

Inicialmente, realizou-se o corte das amostras em dimensões próximas a 10mm x 10mm x 5mm (área exposta de aproximadamente 1cm²). Posteriormente, mediram-se as dimensões da amostra com um paquímetro e, em seguida, soldou um fio encapado na mesma para estabelecer o contato elétrico com o potenciostato.

Realizou-se o embutimento das amostras utilizando resina epóxi. Em seguida, as amostras foram lixadas com lixas de carbetto de silício de granulometrias #180, #360, #600, #1200 e #2000, respectivamente. Posteriormente, as amostras foram levadas ao microscópio ótico para serem observadas e fotografadas e se verificar a presença de frestas e a qualidade do lixamento final.

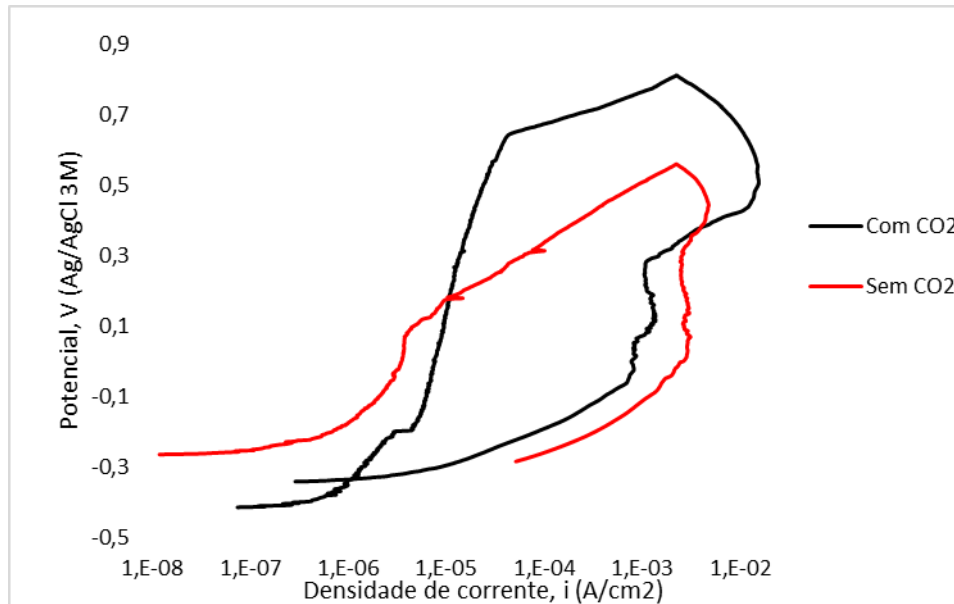
Para os ensaios sem CO₂, preparou-se uma solução 190 g/L de cloreto de sódio contendo 0,4 g/L de acetato de sódio e, em seguida, o pH do meio foi ajustado em 4,0 com solução de ácido acético. Para os ensaios com a presença de CO₂, preparou-se uma solução 190g/L de cloreto de sódio e, em seguida, borbulhou CO₂ na mesma até estabilização do pH em 4,0.

Realizou-se ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica, utilizando-se um potenciostato AUTOLAB® PGSTAT 302N, com software de controle Nova 2.2®, em uma célula eletroquímica de três eletrodos empregando-se a amostra como eletrodo de trabalho, contra eletrodo de platina e eletrodo de referência Ag/AgCl (3 M). Inicialmente, realizou-se a estabilização do potencial de circuito aberto (OCP). Os tempos de estabilização do OCP foram de 7200 segundos para os testes sem CO₂ e de 14400 para os testes com CO₂. Após esta etapa, iniciou-se os ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica, a partir de um potencial de -20 mV, em relação ao potencial de corrosão, e uma varredura ascendente a uma taxa de 0,5 mV/s. Quando a densidade de corrente atingiu 10⁻³ A/cm², reverteu-se o sentido da varredura.

Resultados e discussão

A Figura 1 é possível observar a diferença entre as curvas de polarização anódicas cíclicas obtidas nos diferentes meios para o aço inoxidável duplex 2304.

Figura 1 - Curvas de polarização anódicas potenciodinâmicas cíclicas do aço duplex 2304 em meios com e sem CO₂



Os valores dos parâmetros eletroquímicos obtidos nos ensaios de polarização cíclica do aço duplex, tais como, potencial de corrosão (E_{corr}), potencial de pite (E_{pite}) e a extensão da camada passiva (ΔP_{pass}) são mostrados na Tabela 1.

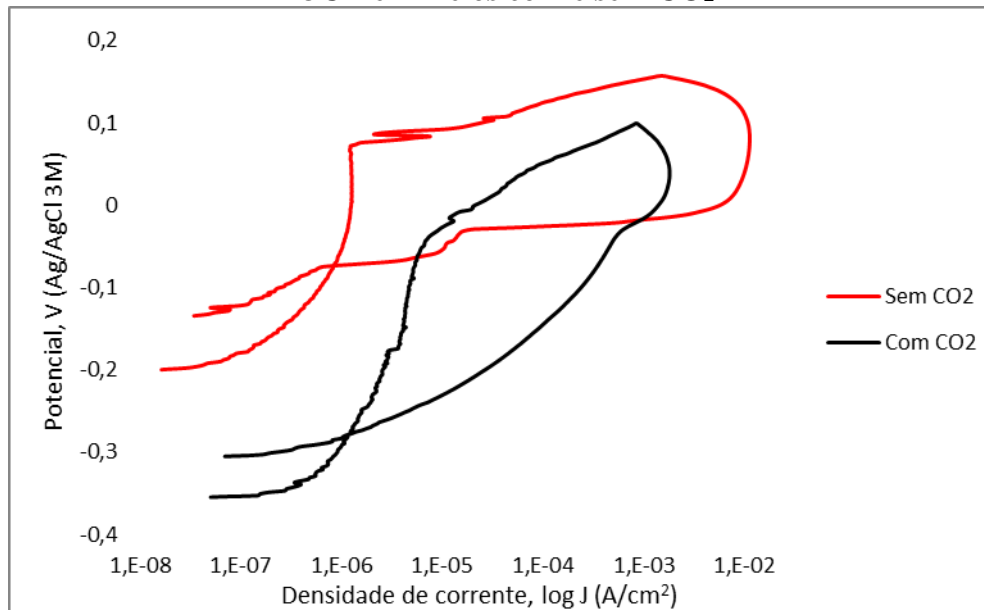
Tabela 1 – Parâmetros eletroquímicos obtidos para o aço duplex 2304

	E_{corr} (mV)	E_{pite} (mV)	ΔP_{pass} (mV)	i (A/cm ²)
Sem CO₂	-262,60	68,66	166,62	$3,74 \times 10^{-6}$
Com CO₂	-418,58	602,87	799,40	$1,29 \times 10^{-5}$

Ao se comparar o aço duplex nos meios com e sem CO₂, observa-se que, em termos de resistência ao pite, este aço se comporta melhor no meio com CO₂, pois atingiu maiores valores de potencial de pite e de extensão da camada passiva. Em ambos os meios, observa-se a formação de uma camada passiva compacta da ordem de grandeza entre 10^{-6} e 10^{-5} A/cm².

Na Figura 2 é mostrada a diferença entre as curvas dos ensaios de polarização cíclica para o aço supermartensítico 13Cr nos diferentes meios estudados.

Figura 2 - Curvas de polarização anódica potenciodinâmica cíclica do Supermartensítico 13Cr em meios com e sem CO₂



A Tabela 2 corresponde aos parâmetros obtidos através do aço inoxidável supermartensítico.

Tabela 2 – Parâmetros eletroquímicos obtidos para o aço Supermartensítico 13Cr

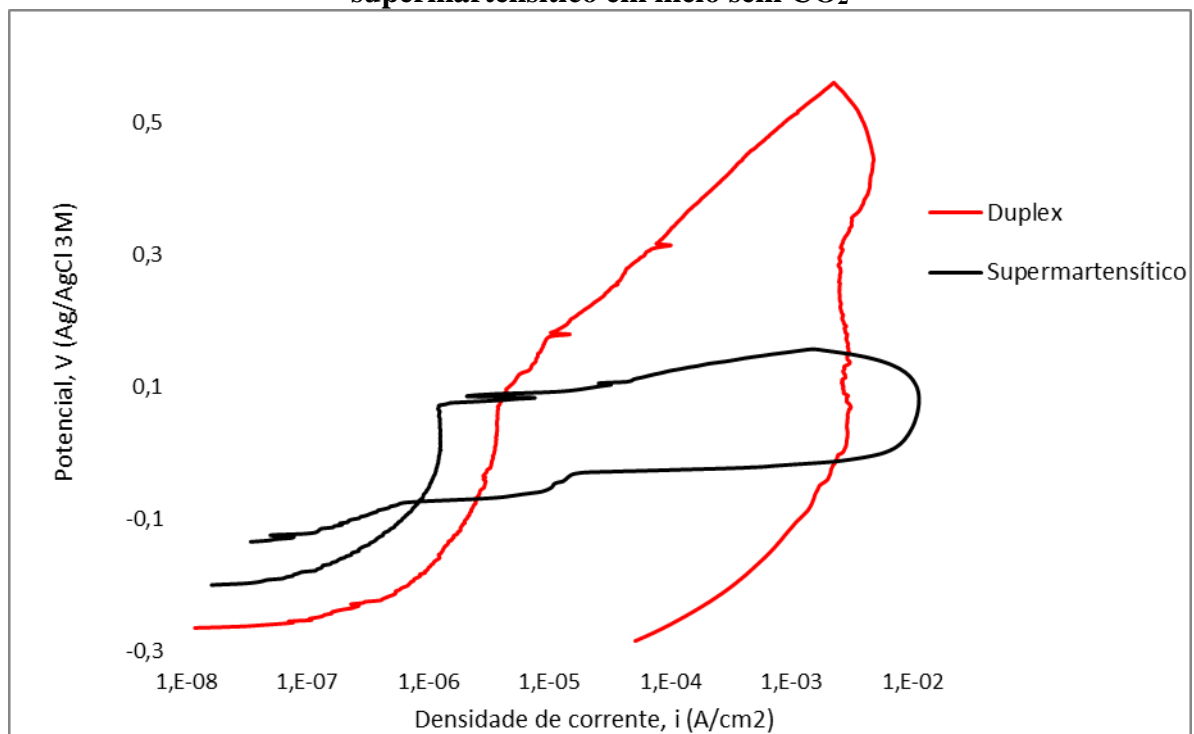
	E_{corr} (mV)	E_{pite} (mV)	Δ_{Pass} (mV)	i (A/cm ²)
Sem CO₂	-201,72	62,10	158,69	$1,24 \times 10^{-6}$
Com CO₂	-335,17	-45,17	247,95	$3,86 \times 10^{-6}$

Observa-se por meio dos parâmetros que o aço supermartensítico é mais nobre em meio sem a presença de CO₂, visto que este apresenta maior potencial de corrosão. Neste meio, o aço em questão também apresenta maior potencial de pite, no entanto a extensão da camada passiva em meio com CO₂ é superior. O filme formado em ambos os meios é considerado passivo, isto é, compacto e protetor (da ordem de 10^{-6} A/cm²).

Anselmo et al.(2006) observou em seu estudo que, em soluções contendo alta concentração de cloreto (acima de 40000 ppm), o potencial de pite é menor para soluções saturadas com CO₂, em comparação com soluções aeradas. Assim, ele concluiu que o potencial de pite é influenciado por uma sinergia entre o cloreto e o CO₂, e que essa sinergia depende da concentração de cloreto. Considerando que a concentração da solução utilizada nos ensaios realizados no presente trabalho é de 190000 ppm, o resultado encontrado está de acordo com o esperado.

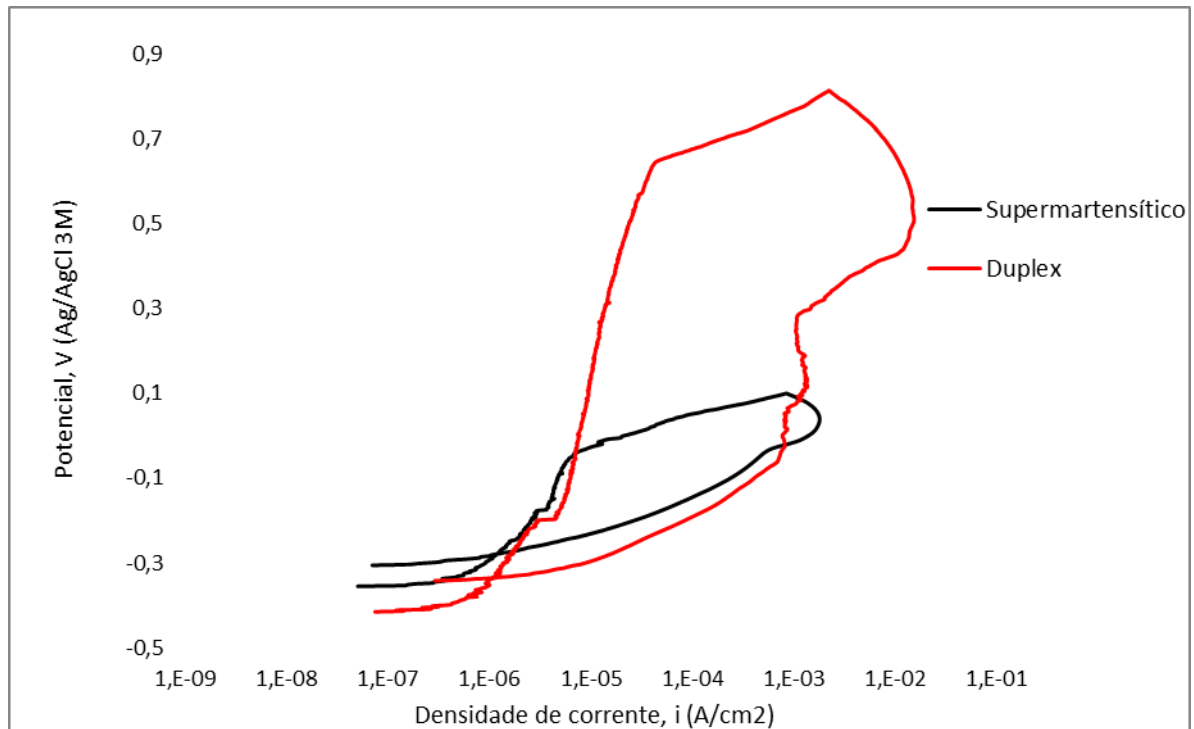
Através das Figuras 3 e 4 é possível comparar o comportamento dos aços duplex e supermartensítico estudados nos meios sem e com CO₂, respectivamente.

Figura 3 - Curvas de polarização anódica potenciodinâmica cíclica dos aços duplex e supermartensítico em meio sem CO₂



É possível observar que, no meio sem CO₂, os valores de potencial de pite e a extensão da camada passiva dos dois aços são similares. Além disso, o aço supermartensítico é mais nobre no meio, sugerindo a formação de uma camada passiva mais compacta e protetora e apresenta o fenômeno de repassivação, demonstrando um melhor comportamento no meio em questão.

Figura 4 - Curvas de polarização anódica potenciodinâmica cíclica dos aços duplex e supermartensítico em meio com CO₂



No meio com CO₂ por sua vez, os valores de potencial de pite e a extensão da camada passiva dos dois aços são consideravelmente diferentes, de modo que o duplex apresenta os maiores valores para esses parâmetros e, conseqüentemente, é mais resistente à corrosão por pites.

As amostras foram analisadas no microscópio óptico ZEISS® depois de realizados os ensaios eletroquímicos. Em todos os ensaios observaram-se a formação do pite nas amostras estudadas. Na Figura 5 é possível observar que, nos ensaios com o aço duplex em ambas as soluções, formaram-se aglomerados de pites semelhantes e tamanhos variados. A Figura 6 mostra que, no aço supermartensítico, houve formação de pites espaçados e com tamanhos aproximados, diferentemente do que foi observado no aço duplex.

Figura 5 – Microscopia de pites encontrados nos aço duplex após os ensaios eletroquímicos com aumento de 5x. (a) Duplex sem CO₂; (b) Duplex com CO₂

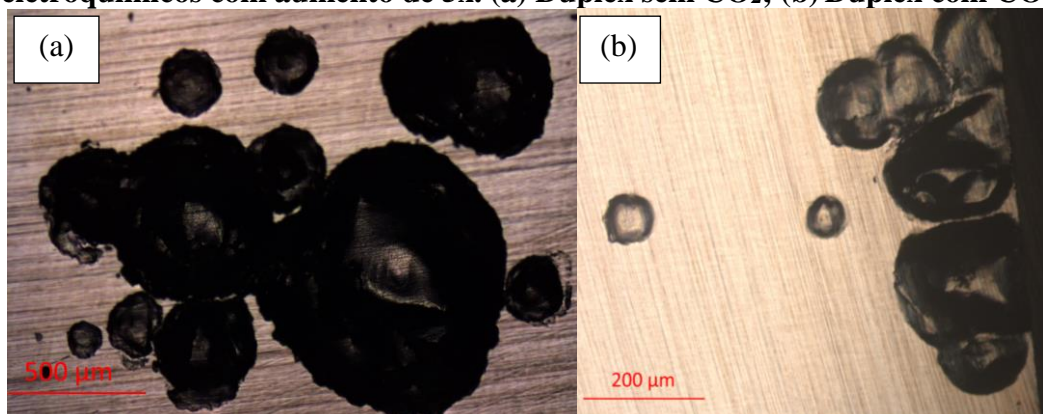
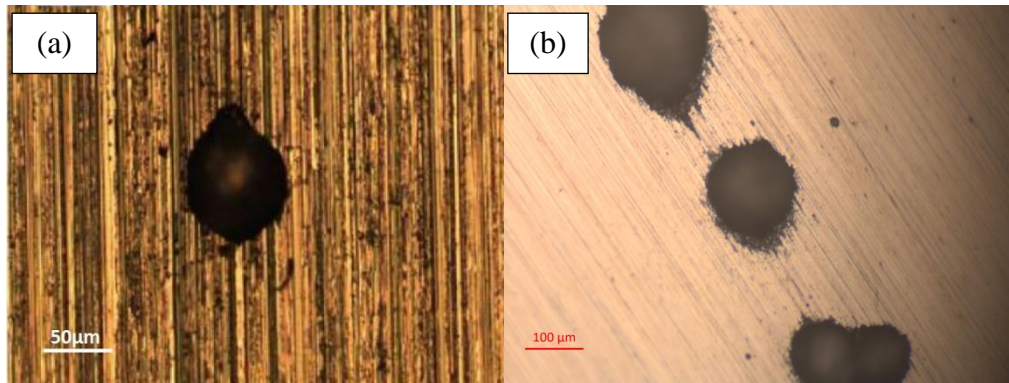


Figura 6 – Microscopia de pites encontrados nos aços supermartensítico após os ensaios eletroquímicos. (a) Suprmartensítico sem CO₂ (200x); (b) Supermartensítico com CO₂ (20x)



Conclusões

Realizou-se um estudo do comportamento à corrosão por pites dos aços inoxidáveis duplex 2304 e supermartensítico 13Cr em meio aerado contendo 190 g/L NaCl e pH 4,0, saturado com CO₂ e sem a presença do gás. Através da técnica de polarização anódica potenciodinâmica cíclica empregada foi possível observar que o aço supermartensítico apresentou maior resistência a corrosão por pites no meio salino aerado. No entanto, em meio saturado com CO₂, o duplex apresentou maior resistência a corrosão por pites.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), ao (CNPq), à PUC Minas pelo suporte financeiro.

Referências bibliográficas

ANSELMO, N. et al. Corrosion behavior of supermartensitic stainless steel in aerated and CO₂-saturated synthetic seawater. *Materials Science and Engineering A*, v. 428, n. 1–2, p. 73–79, 2006.

DEL SANT, R. Estudo da transformação da austenita retida em martensita induzida por deformação plástica em aços multifásicos. 2010. Tese de Doutorado, UNESP.

GIRÃO, I. F. Caracterização Da Resistência a Corrosão Por Pite Do Aço Uns S31803 Após São Bernardo do Campo, 2008.

LI, J. L. et al. Pitting corrosion of super martensitic stainless steel 00Cr13Ni5Mo2. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, v. 61, n. 6, p. 387–394, 2014.