



# COMPORTAMENTO DE AÇOS INOXIDÁVEIS MARTENSÍTICOS EM CONDIÇÕES DE TRABALHO DA INDÚSTRIA PETROLÍFERA

Gabriel Moreira Rabczun Ribeiro<sup>1</sup>, Giovanni Ferrari Vilela<sup>2</sup>, Pedro do Amaral Caldas<sup>3</sup>, Rafael Borges Alves Rennó<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Minas Gerais / Engenharia Metalúrgica / gabrielrabczun@hotmail.com

<sup>2</sup> Universidade Federal de Minas Gerais / Engenharia Química / gioferrari.1998@gmail.com

<sup>3</sup> Universidade Federal de Minas Gerais / Engenharia Metalúrgica / pedroamaral21@gmail.com

<sup>4</sup> Universidade Federal de Minas Gerais / Engenharia Metalúrgica / rrenno136@gmail.com

**Resumo:** É notado, em indústrias petrolíferas a presença de corrosão em tubos de aço inoxidável, que é utilizado por possuir boa resistência a alguns agentes corrosivos e oferecer uma alta resistência mecânica. Porém, em algumas condições específicas o aço perde sua passividade e ocorrem reações que resultam na corrosão dos tubos. A ocorrência de tal corrosão é motivo de estudo, pois gera impacto na produtividade e rentabilidade da empresa. Assim, a busca por maneiras de evitar tal problema é necessária.

**Palavras-Chave:** Corrosão, Aço Inoxidável, Corrosão sob tensão, Sulfeto de Hidrogênio, Fragilização por Hidrogênio, Indústria Petrolífera.

## 1- Introdução

Na indústria petrolífera, a tubulação utilizada é de aço inoxidável martensítico, que tem uma boa resistência a agentes corrosivos como bases alcalinas, ácidos minerais e orgânicos e solução de sais. Além disso, o aço martensítico oferece uma alta resistência mecânica, o que é importante para na indústria de petróleo. Durante a exploração em tais indústrias, há presença, nas tubulações, de sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ), que em alguns casos provoca corrosão das tubulações, impactando tanto na produtividade quanto na rentabilidade da empresa.

A corrosão sob tensão de sulfeto de hidrogênio ocorre por vários motivos, e um deles, que é o foco deste estudo, é pela concentração de íons de hidrogênio, ou seja, o pH do meio em que está sendo realizado a extração. É comprovado por



estudos que o aço inoxidável martensítico tem comportamento resistente à presença de sulfeto de hidrogênio para pH igual ou superior a 4, porém, quando o meio é mais ácido e possui pH menor que 4 há uma perda de resistência do aço a corrosão e permite uma reatividade do hidrogênio com a superfície do metal, causando consequentemente a corrosão. (ELSEVIER B.V., 2016).

Nos últimos anos, vem sendo muito estudada a utilização desta qualidade de aços em poços de petróleo no Pré-sal. A grande quantidade de íons cloreto presentes nesses poços, torna a utilização de tubulações de aço carbono simples mas complexas de serem utilizadas. O escopo deste estudo é avaliar a qualidade da utilização, vantagens e desvantagens, dos aços inoxidáveis martensíticos.

## 2- Metodologia

Através da avaliação e análise crítica de artigos variados sobre o comportamento dos aços, avaliação dos resultados de ensaios de corrosão sob tensão, ensaios de tração, análises eletroquímicas e micrografias vamos propor os resultados. Dois aços inoxidáveis serão avaliados, um austenítico (composto por ferro, cromo e níquel) e um martensítico (com teor de carbono consideravelmente mais baixo, mas também contendo cromo e níquel) para ordens de comparação.

### 2.1- Ambiente de poço

No leito marítimo, até 7 mil metros abaixo da superfície, ocorrem as perfurações das camadas superiores da crosta terrestre até chegar nas bacias petrolíferas. No início da perfuração, o maquinário utilizado, além de ter que suportar as enormes pressões provocadas pela coluna d'água em altíssimas profundidades, ainda tem que ser suficientemente resistente para suportar seu próprio peso.

Após a perfuração realizada, existem dois problemas principais, manter o poço estável para que ocorra a extração sem haver a diminuição do calibre do poço, e também manter a tubulação em condições operacionais de corrosão. Nas camadas mais internas os tubos convivem com altos valores de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{Cl}^-$  e vários outros materiais orgânicos encontrados no poço.





Para simular as condições de poço é usada a norma NACE™ 0-177, Solução B que corresponde a 50g/L de NaCl, 25g/L CH<sub>3</sub>COOH e 4,1 g/L de CH<sub>3</sub>COONa, com gás 10% H<sub>2</sub>S balanceado com 90% de CO<sub>2</sub>, com o pH ajustado em 3,5 por HCl ou NaOH.

## 2.2- Corrosão sob tensão

Para avaliar as condições de corrosão sob altas tensões que os tubos trabalham, são realizados testes de corrosão sob tensão, de acordo com a norma NACE™ 0-177.

Corpos de prova são limpos em banho ultrassônico de acetona durante 1h antes do teste. A carga aplicada no corpo de prova é sempre relativa ao verdadeiro limite de escoamento do material ou ao limite de escoamento teórico, de maneira que o corpo de prova seja tensionado há 90% do LE. Foi aplicada a carga de 90% do LE real do material.

O ensaio consiste em deixar o corpo de prova tensionado dentro de uma célula contendo a solução NACE B, com gás sendo borbulhado na solução durante 720h. Após o teste são avaliadas as condições do corpo de prova, se ele se rompeu ou não, se houveram trincas primárias e secundárias, se houve corrosão por PIT. O teste é sempre feito em triplicata.

## 2.3- Mecanismos de corrosão

Para avaliar como o material se comporta perante as condições simuladas de poço, devem ser realizados ensaios eletroquímicos de polarização e impedância, nos quais são detectados a suscetibilidade do material aos diferentes mecanismos de corrosão que podem atuar na situação de trabalho do tubo.

Uma amostra deve ser retirada do tubo, polida em lixas de SiC até granulometria de 1200 grit, limpa com uma solução de acetona e etanol, colocada em um banho ultrassônico de acetona durante alguns minutos e depois limpa com ar comprimido. Ela deve ser exposta ao ar para passivar durante 24h.



O potencial de circuito aberto(OCP) foi medido durante 4h, logo a amostra foi polarizada de -20 mV vs. até o potencial em que uma densidade de corrente de 5mA/cm<sup>2</sup>. Um ensaio de impedância é rodado logo após o ensaio de polarização com uma frequência de 20kHz até 60kHz com 6 pontos por década de frequência.

### 3- Resultados e discussão

#### 3.1- Medidas eletroquímicas

Dois aços inoxidáveis martensíticos baixo carbono (EN 1.4418 e 316L) preparados com a norma NACE tiveram suas curvas de polarização potenciodinâmica traçadas para diferentes valores de pH. O aço EN 1.4418 teve duas curvas traçadas, para valores de pH de 3,5 e 4, como mostra a Figura 1.

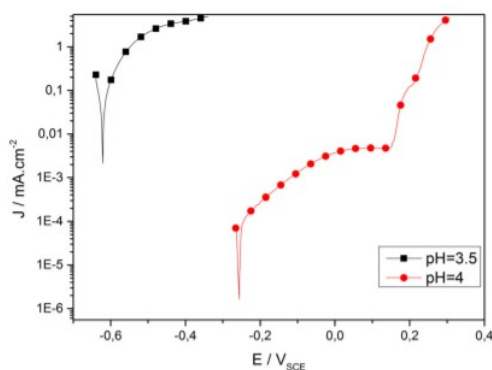


Figura 1- Polarização potencio dinâmica do aço EN 1.4418 preparado na solução NACE B em dois valores de pH

Podemos constatar a diferença que o pH causa nas curvas de polarização, uma vez que com a diminuição do pH ocorre uma mudança de mecanismo da corrosão. Em pH = 4 há a formação de uma camada passiva que protege o aço inoxidável da corrosão, o que explica os baixos valores de densidade de corrente quando ocorre a polarização. Porém, com a diminuição do valor de pH pode-se observar um aumento substancial da densidade de corrente quando ocorre a polarização. Essa mudança é explicada pela inexistência da camada passiva, que protege o aço do ataque químico. Assim, as propriedades mecânicas do EN 1.4418 decaem progressivamente com a acidificação do meio. Essa diferença da queda de desempenho dos aços quando o pH muda de 4 para 3,5 pode ser observada pelo

tempo de serviço até a falha do componente. Enquanto que as amostras expostas a pH = 4 tiveram um tempo de serviço médio de 720 horas, quando há a queda do pH para 3,5, o tempo necessário para falha é de apenas 42 horas, como observado na Figura 2.

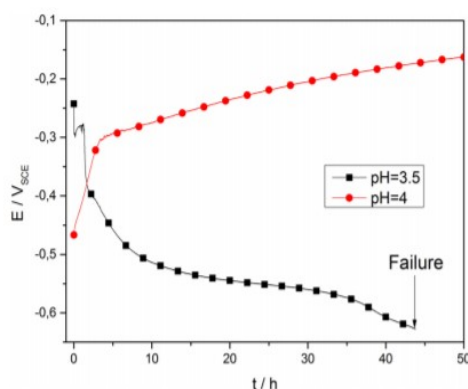


Figura 2- Evolução da polarização do aço 1.4418 sob tensão preparado de acordo com a norma NACE até a falha.

Para o aço 316 L foram traçadas as curvas de polarização potencio dinâmicas em três valores distintos de pH: 3; 3,3 e 3,5, como mostra a Figura 3.

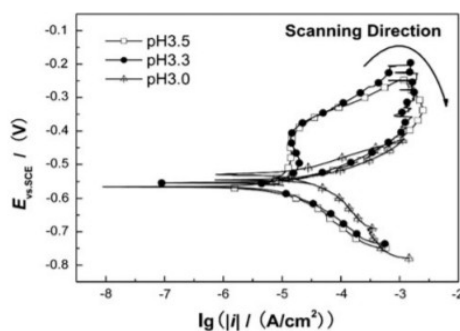


Figura 3- Polarização potencio dinâmica em circuito aberto para o aço preparado na solução NACE B para três valores de pH diferentes.

Pode-se observar também que a acidificação do meio resultou em maiores valores absolutos de densidades de corrente: tanto no braço catódico (superior) quanto no anódico (inferior) da polarização. Portanto, as taxas de corrosão são maiores quanto menor for o valor de pH. Isso ocorre já que um dos mecanismos de corrosão é a corrosão por pites, em que são formadas cavidades na superfície do aço que atuam como acumuladoras de tensão, que geram trincas.



## Conclusões

Os resultados da polarização potencio dinâmica e as imagens da microscopia eletrônica de varredura confirmaram a hipótese dos mecanismos de corrosão para aços inoxidáveis martensíticos na presença do sulfeto de hidrogênio. O mecanismo da formação da camada passiva protege o aço do ataque químico da corrosão, o que preserva suas propriedades mecânicas e o torna adequado para a utilização como um tubo de perfuração em uma plataforma de extração de petróleo. Os resultados para o aço EN 1.4418 são expressivos quando colocados em perspectiva com a norma NACE, que simula a agressividade de um meio corrosivo somado a presença de tensões, que exigem uma performance ainda melhor do componente.

Porém, as condições em que a corrosão ocorre devem ser levadas em conta, uma vez que a queda brusca do valor de pH pode alterar o mecanismo de corrosão. Para valores de pH inferiores a 3,5 não ocorre a passivação da superfície do aço, o que o torna susceptível ao ataque químico e a fragilização pelo hidrogênio. Uma das grandes vantagens dos aços é a sua deformação plástica, ou seja, o material deforma consideravelmente antes de fraturar. Como a sua deformação é detectável, pode-se organizar e planejar manutenções de modo a evitar a falha do componente em serviço. A fragilização por hidrogênio é desastrosa no sentido que a fratura deixa de ser dúctil e passa a ser frágil, que por sua vez é instantânea e não permite o planejamento. Logo, a única solução seria um reparo emergencial, o que envolve uma perda de tempo e produtividade.

## 4- Referências Bibliográficas

- 1- DING, Jhinui; ZHANG, Lei; LI, Dapeng; LU, Minxu; XUE, Junpeng, ZHONG, Wen. Corrosion and stress corrosion cracking behavior of 316L austenitic stainless steel in high  $H_2S-CO_2-Cl^-$  environment (2013).
- 2- MONNOT, Martin; P.NOGUEIRA, Ricardo; ROCHE, Virginie Roche; BERTHOMÉ, Grégory; CHAVEAU, Eric; ESTEVEZ, Rafael; MANTEL, Marc. Sulfide stress corrosion study of a super martensitic stainless steel in  $H_2S$  environments: Metallic sulfides formation and hydrogen embrittlement(2017).