Corros. Prot. Mater., Vol. 29, Nº 4 (2010)

AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO E DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DO AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO CONTENDO 15% DE CRÓMIO EM MEIO DE H_2S E CO_2

Artigo submetido em Julho de 2008
e aceite em Janeiro de 2010

SONIA M. C. SOUZA[1], CÁSSIO BARBOSA[1](*), ROBSON CENTENO[1], IBRAHIM ABUD[1] E OLGA FERRAZ[1]

Resumo

A microestrutura, propriedades mecânicas e resistência à corrosão de um aço inoxidável martensítico contendo 15 % de crómio foram investigadas. O desempenho do material foi realizado sobre amostras previamente submetidas a determinadas condições, ar e meio corrosivo (H_2S e CO_2) à temperatura ambiente e 190 °C, por meio de microscopia ótica (MO), microscopia electrónica de varrimento (MEV), dureza, ensaios de corrosão uniforme e localizada (fendas e picadas) e ensaios de tracção sob uma baixa velocidade de deformação. Os resultados mostram que o material tem uma fractura dúctil, uma ausência de picadas ou fissuras mesmo em condições mais agressivas, e as propriedades mecânicas em condições severas são análogas às obtidas ao ar, o que o torna apto a ser utilizado em oleodutos ou gasodutos.

Palavras-Chave: Corrosão, Microestrutura, Propriedades Mecânicas, Aço Inoxidável Martensítico

EVALUATION OF CORROSION RESISTANCE AND MECHANICAL PROPERTIES OF MARTENSITIC 15 % CHROMIUM STAINLESS STEEL IN H_2S AND CO_2 ENVIRONMENT

Abstract

The microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of a 15 % chromium martensitic stainless steel have been investigated. Material evaluation was carried out on samples subjected to previous conditions, air and in corrosive environment (H_2S e CO_2) at room temperature and 190 °C, by means of optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), hardness, uniform and local (pitting and crevice) corrosion tests and tensile tests under slow strain rate. The results show that material has ductile fracture, a lack of pits or cracks even in the most aggressive conditions, and mechanical properties in aggressive environment close to the same properties achieved in air, which makes suitable to be applied in oil or gas line.

Keywords: Corrosion, Microstructure, Mechanical Properties, Martensitic Stainless Steel

1. INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis martensíticos são materiais bastante utilizados na indústria por aliarem o seu excelente comportamento à corrosão, conferido pelos elevados teores de crómio, com as boas propriedades de resistência mecânica e de dureza [1]. Mais recentemente, têm sido propostos para aplicações em tubagens de óleo e gás em detrimento dos aços microligados, por apresentarem um melhor desempenho mecânico e à corrosão, e os aços inoxidáveis duplex (ferrítico-austeníticos), por terem um menor custo [2].

Os aços martensíticos de alto teor em crómio e baixo teor de níquel equivalente tendem a formar ferrite delta, a qual surge no campo monofásico da

[1] Instituto Nacional de Tecnologia, Avenida Venezuela, 82, CEP 20.081-312, Rio de Janeiro, Brasil
[*] A quem a correspondência deve ser dirigida, e-mail: cassio.barbosa@int.gov.br

Table 1- Composição química e características mecânicas do aço referência.

Composição química (w%)														σ_e (Mpa)	σ_n (Mpa)	ε (%)
C	S	N	Si	P	V	Cr	Mn	Ni	Cu	Nb	Mo	W	Co	876	1287	14.7
0.03	0.001	0.04	0.2	0.017	0.05	14.7	0.28	6.2	0.9	0.087	1.9	<0.01	0.07			

martensite após tratamentos térmicos e mecânicos não convencionais sobre o material. Os precipitados dendríticos de carbonetos, algumas vezes massivos, do tipo $M_{23}C_6$ (cerca de 65 % Cr e 30 % Fe) encapsulam a ferrite delta.

A ferrite delta é a primeira fase sólida que se separa do aço líquido durante a solidificação. Na continuidade do arrefecimento, esta fase converte-se em austenite, ainda que esta transformação possa ser incompleta por razões cinéticas (devido aos elementos de liga do crómio equivalente). Deste modo, no final do arrefecimento, manter-se-á a ferrite delta no seio da austenite e da martensite.

O preenchimento dos contornos de grão entre a matriz martensítica e ferrítica por carbonetos ricos em crómio do tipo $M_{23}C_6$ aumenta com o aumento do teor de ferrite delta. Esta fase provoca decréscimo na resistência mecânica, porém aumenta a ductilidade e a resistência ao impacto por ser mais macia [3].

O objectivo deste trabalho foi estudar a resistência à corrosão, microestrutura, propriedades mecânicas e características de fractura de um aço inoxidável martensítico contendo 15 % de crómio.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiais

O material usado foi um aço inoxidável com 15 % de crómio, Fig.1, cuja composição química e características mecânicas se apresentam na Tabela 1.



Fig. 1 – Tubo de aço UHP – 15 % Cr.

2.2 Ensaios estruturais e de dureza

As amostras, com um comprimento de cerca de 20 mm, para observação microscópica e para determinação da dureza obtiveram-se a partir do corte do tubo.

A caracterização estrutural realizou-se de acordo com as normas ASTM E3-01 [4] e ASTM E407-99 [5]. As amostras foram montadas em resina epoxídica e polidas, usando sucessivas lixas de SiC até 600 mesh, seguido de um acabamento em pasta de diamante de granulometria de 6 µm, 3 µm e 1 µm. O ataque metalográfico processou-se com uma solução contendo 5 mL de ácido clorídrico e 1 g de ácido pícrico em 100 mL de etanol.

As análises de microscopia electrónica de varrimento (MEV) realizaram-se no equipamento JEOL JSM 6460 LV. Em todas as situações a pressão no interior da câmara foi de cerca de $1x10^{-3}$ Pa. A distância entre a amostra e a lente objectiva variou entre 6 mm e 10 mm e usou-se energia de aceleração de 20 keV.

Os ensaios de dureza realizaram-se com carga de 10 Kgf na escala Vickers (HV10) [6].

2.3 Ensaios de corrosão

Os testes de corrosão por imersão total, uniforme e localizada (fendas), realizaram-se numa autoclave Parr de 0,25 L modelo CF Vessel Tem Pressure Vessel-system, termostaticamente controlada à temperatura ambiente (25 ± 1) °C e à temperatura de (190 ± 1) °C, nas seguintes condições: $[Cl^-]$ = 115.000 ppm; $P(H_2S)$ = 0,07 bar; $P(CO_2)$ = 21,7 bar. O tempo da experiência, 720 h, foi tomado a partir do instante em que se atingiu a temperatura de trabalho. Um dispositivo de Teflon com ranhura foi utilizado como suporte das amostras para simular uma fenda, como mostra a Fig. 2, de acordo com os requisitos das normas ASTM G1, ASTM G31 e ASTM G48 [7-9].

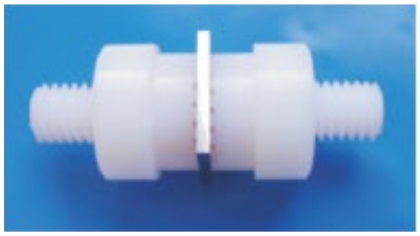

Fig. 2 – Dispositivo de Teflon para simular uma fenda.

As amostras para ensaio foram previamente polidas com sucessivas lixas de carboneto de silício até uma granulometria de 320 malhas. De seguida, procedeu-se a uma limpeza em banho de acetona p.a. com ultrasons, desengorduramento em acetona, enxaguamento em água desionizada, secagem, pesagem, segundo os critérios da norma ASTM G1 [7] e finalmente procedeu-se à sua observação por MEV.

A corrosão localizada por picada será avaliada através do cálculo da taxa de penetração (T_P) em função da profundidade máxima (a da picada mais profunda: $P_{máx}$) e do tempo de ensaio (t) em dias, de acordo com a expressão:

$$T_P = P_{máx} \times 365 \times t \quad (1)$$

A velocidade de corrosão uniforme será determinada a partir da seguinte expressão:

$$v = \Delta M_C \times 365 \times 24 \times 10/(\rho \times A \times 720) \quad (2)$$

(mm/ano)

onde ΔM_C é a perda de peso da amostra após limpeza (g), ρ é a massa específica do aço (7,72 g cm^{-3}) e A é a área da amostra (cm^2).

O critério de aprovação da amostra à corrosão localizada consistiu na ausência de picadas após observação microscópica com uma ampliação de 20X, enquanto que relativamente à corrosão uniforme foi o da velocidade de corrosão ser inferior a 0,1 mm/ano.

2.4 Ensaios de tracção

Os provetes cilíndricos com as dimensões de 25,4 mm de comprimento e 3,81 mm de diâmetro foram preparados segundo as normas NACE [10-11]. Os ensaios de tracção foram conduzidos numa máquina Instron modelo 3382, com uma velocidade de deformação de 1,5 x 10^{-8} m s^{-1}, sobre amostras referência, temperatura ambiente e 190 °C em contacto com o ar, e as amostras submetidas ao ensaio de corrosão às mesmas temperaturas. Após rotura procedeu-se à análise da superfície do material por MEV com uma ampliação de 1000X.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Corrosão

Na inspeção visual e por microscopia com uma resolução de 20X das amostras de aço com 15% de Cr, com ou sem dispositivo de ranhura, após limpeza química não se detectou quaisquer vestígios de ataque localizado do tipo fendas ou picadas.

A Tabela 2 mostra os valores determinados para a velocidade de corrosão, inferiores a 0,1 mm/ano, dos ensaios de corrosão uniforme e localizada. De acordo com a literatura [12], valores tão baixos são indicadores de uma boa resistência à corrosão.

3.2 Tracção

As fotomicrografias obtidas por MEV do material, Figs. 3 a 6, após rotura no ensaio de tracção revelam aspectos de fractura dúctil com microcavidades.

A medição dos eixos da superfície de fractura permitiu calcular o parâmetro de redução de área (%), Tabela 3. O parâmetro de deformação plástica (%), apresentado também nesta tabela, foi recolhido diretamente do ensaio a partir das curvas carga x tempo e carga x deslocamento.

Os valores dos parâmetros de ductibilidade, de acordo com a norma NACE TM 0198 [11], foram utilizados para o cálculo das razões de deformação (em função do tempo e do deslocamento) e de redução de área, Tabela 4.

Os resultados obtidos nas quatro situações de ensaio, permitem dizer que, mesmo nas condições mais adversas de temperatura e meio, o aço inoxidável martensítico com 15 % de Cr apresenta uma pequena perda de ductibilidade comparativamente às condições menos desfavoráveis. Apesar da presença de ferrite delta e austenite retida em certas regiões da matriz martensítica não houve comprometimento da dureza e ductibilidade do aço.

3.3 Microestruturas

As Figs. 7 e 8 mostram a microestrutura do aço inoxidável utilizado: uma predominância de martensite revenida e a presença de ferrite delta e de austenite retida.

3.4 Dureza

A dureza Vickers, carga de 10 Kg, foi medida em 10 pontos da amostra. A média, desvio-padrão (DP) e os valores mínimos e máximo para o intervalo de confiança de 95 %, são apresentados na Tabela 5.

3.5 Considerações Finais

A corrosão em meio de H_2S é diferente da corrosão ao ar, na qual a presença de grande quantidade de oxigênio favorece a estabilidade do filme de óxido de crómio. Em meio de H_2S a quantidade de oxigênio disponível é bem menor, então o filme passivado deve ser menos estável, pois a possibilidade de restauração do mesmo é bem menor [13].

Assim, imagina-se que num aço com maior teor de crómio (15 % em comparação com 12 ou 13 %) a estabilidade do filme passivado seja maior. Dados da literatura [14-17] confirmam essa afirmativa e respaldam os resultados encontrados no presente estudo.

Tabela 2 – Valores da velocidade de corrosão (mm/ano) sob pressão a 190° C:.

Tipo de Ensaio	Provete	Área (cm2)	Δ M (g)	Δ Mc (g)	V_c (mm/ano)	V_c média (mm/ano)
CORROSÃO UNIFORME (Ausência de Picadas)	1	15,380	0,00294	0,00175	0,00179	0,00153
	2	15,330	0,00226	0,00107	0,00110	
	3	15,345	0,00286	0,00167	0,00171	
CORROSÃO POR FENDAS (Ausência de Picadas)	4	15,379	0,00254	0,00135	0,00138	0,00123
	5	15,358	0,00230	0,00111	0,00114	
	6	15,343	0,00233	0,00114	0,00117	

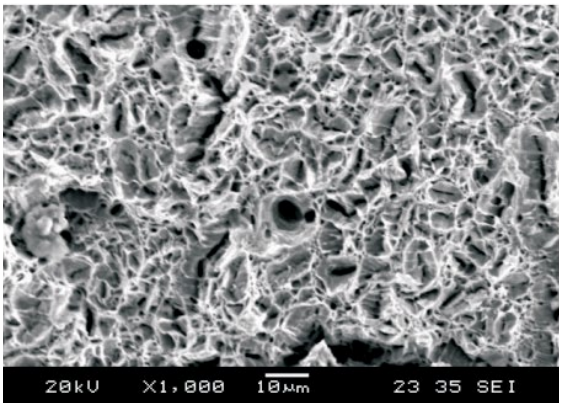

Fig. 3 – Fotomicrografia obtida por MEV: meio corrosivo, T ambiente.

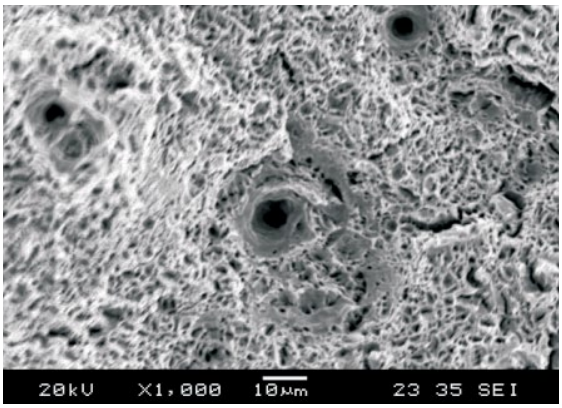

Fig. 4 – Fotomicrografia obtida por MEV: ar, T ambiente.

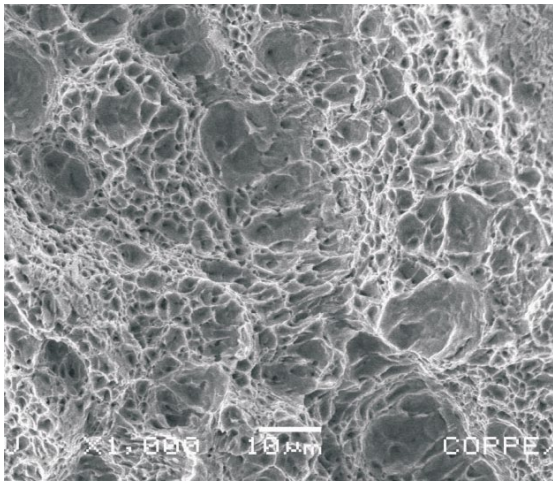

Fig. 5 – Fotomicrografia obtida por MEV: meio corrosivo, T = 190° C.

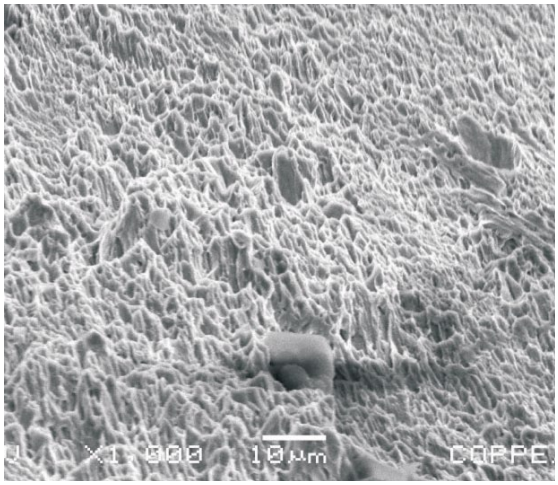

Fig. 6 – Fotomicrografia obtida por MEV: ar, T = 190° C.

Tabela 3 – Parâmetros de ductibilidade das amostras ensaiadas.

Condições de Teste	Redução de Área (%)		
Ar / Temp. ambiente	81,411	83,338	83,101
Meio / Temp. ambiente	80,818	81,382	81,315
Ar / Temp. 190 °C	90,537	89,058	90,429
Meio / Temp. 190 °C	86,745	83,796	85,642
	Deformação Plástica (%) Carga X Tempo		
Ar / Temp. ambiente	14,881	14,699	14,321
Meio / Temp. ambiente	14,457	14,244	14,132
Ar / Temp. 190 °C	14,740	15,342	14,649
Meio / Temp. 190 °C	14,593	12,862	14,493
	Deformação Plástica (%) Carga X Deslocamento		
Ar / Temp. ambiente	11,81	12,36	12,96
Meio / Temp. ambiente	10,32	11,21	11,02
Ar / Temp. 190 °C	13,90	13,89	13,45
Meio / Temp. 190 °C	13,57	12,49	13,37

Tabela 4 – Valores das razões de deformação e de área.

Condições de Teste	Razão de Deformação em Função do Tempo		
Meio/Ar Temp. ambiente	CP 1: 0,97	CP2: 0,97	CP3: 0,98
Meio/Ar Temperatura 190 °C	CP1: 0,99	CP2: 0,84	CP3: 0,98
	Razão de Deformação em Função do Deslocamento		
Meio/Ar Temp. ambiente	CP 1: 0,87	CP2: 0,90	CP3: 0,85
Meio/Ar Temperatura 190 °C	CP1: 0,97	CP2: 0,89	CP3: 0,99
	Razão de Redução da Área		
Meio/Ar Temp. ambiente	CP 1: 0,99	CP2: 0,98	CP3: 0,98
Meio/Ar Temperatura 190 °C	CP1: 0,96	CP2: 0,94	CP3: 0,95

Tabela 5 – Valores de dureza Vickers

Pontos	HV10
1	347,41
2	349,83
3	347,71
4	346,21
5	349,07
6	345,91
7	345,46
8	346,51
9	344,72
10	347,86
Média	347,06
D. Padrão	1,61
Mínimo	346,04
Máximo	348,08

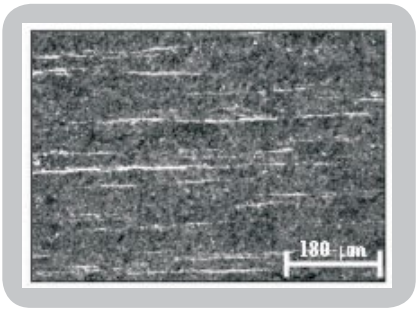

Fig. 7 – Matriz martensítica: ferrite delta.

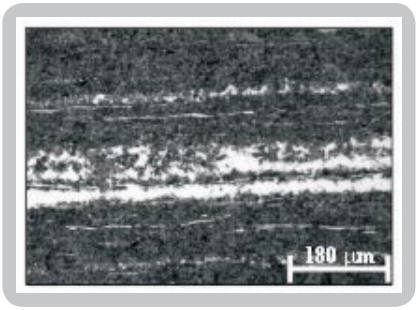

Fig. 8 – Matriz martensítica: ferrite delta e austenite retida.

4. CONCLUSÕES

Os resultados do comportamento mecânico e de corrosão confirmaram a superioridade do aço inoxidável martensítico com 15 % Cr sobre o mesmo aço com 13 % Cr. Este é mais susceptível à acção corrosiva do H_2S [17]. Deste modo, pode concluir-se da adequação da aplicação do aço com 15 % Cr na construção de oleodutos ou gasodutos.

REFERÊNCIAS

[1] L. Colombier et J. Hochmann (Aciers Inoxydables Aciers Réfractaires), 12 ª Édition, Du-noud Éditeur, Paris, France (1965).

[2] S. Coelho, C. Barbosa, R. Centeno and I. Abud (Corrosion resistant alloys for ultra deep water petroleum production applications) *in Proceedings of Duplex 2007 International Conference & Expo, AIM* (Asssociazione Italiana di Metallurgia), June, Grado, Italy (2007).

[3] L. Schäfer, *J. Nucl. Mater.*, 258-263, 1336 (1998).

[4] ASTM E3-01. (Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens), American Society for Testing Materials (ASTM), Philadelphia, USA (2001).

[5] ASTM E407-99. (Standard Practice for Microetching Metals and Alloys), American Society for Testing Materials (ASTM), Philadelphia, USA (1999).

[6] ISO 6507-1:2005. (Metallic Materials – Vickers Hardness Test. Part 1: Test Method), ISO, Geneve, Switzerland (2005).

[7] ASTM G1-90 (1999). (Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens), American Society for Testing Materials (ASTM), Philadelphia, USA (1999).

[8] ASTM G31-72 (1999). (Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals), American Society for Testing Materials (ASTM), Philadelphia, USA (1999).

[9] ASTM G48-03. (Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by Use of Ferritic Chloride Solution), American Society for Testing Materials (ASTM), Philadelphia, USA (2003).

[10] NACE Standard MR 0175/ISO 15156. (Petroleum and natural gas industries—Materials for use in H_2S-containing environments in oil and gas production), NACE, Houston, USA (2003).
[11] NACE Standard TM 0198-98. (Slow Strain Rate Test Method for Screening Corrosion-Resistant Alloys (CRAs) for Stress Corrosion Cracking in Sour Oilfiled Service), NACE, Houston, USA (1998).
[12] N. E. Hamner (Corrosion Data Survey – Metals Section), Fifth edition, NACE, Houston, USA (1974).
[13] I. I. Vasilenko, M. F. Aleksenko, C. D. Levitskaya, A. I. RadkeVvich and Z. N. Mukhina, *Mater. Sci.*, 18, 6, 491 (1983).
[14] M. Ueda, H. Amaya, K. Ogawa, K. Kondo and T. Mori (Corrosion Resistance of Weldable Super 13Cr Stainless Steel in H_2S Containing CO_2 Environments) in *Proceedings of Corrosion 96*, NACE International, March, Denver, USA (1996).
[15] S. Hashizume, T. Takaoka, Y. Minami and Y. Ishizawa (Corrosion Resistance of 15% Cr Stainless Steel for OCTG), in *Proceedings of Corrosion 92*, NACE International, April, Nashville, USA (1992).
[16] S. Hasizume, T. Takaoka, Y. Minami, Y. Ishizawa and T. Yamada (A New 15 Percent Cr Stainless Steel Developed for OCTG), Defense Technical Information Center OAI-PMH Repository, Report N° D273641, USA (1998).
[17] M. Kimura, T. Tamari, Y. Yamazaki and K. Sakata (Development of new 15Cr stainless steel OCTG with superior corrosion resistance), *in Proceedings of Corrosion 2005*, NACE International, April, Houston, USA (2005).