

TRINCAMENTO ASSISTIDO PELO AMBIENTE EM AÇOS INOXIDÁVEIS.
UM ESTUDO COMPARATIVO ENTRE OS AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICO,
SUPERAUSTENÍTICO, DUPLEX E SUPERDUPLEX PARA USO EM
EQUIPAMENTOS E LINHAS DE UNIDADES DE HIDROTRATAMENTO

Rubem Yuan

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: Jose Antonio da Cunha Ponciano

Rio de Janeiro
Outubro de 2011

TRINCAMENTO ASSISTIDO PELO AMBIENTE EM AÇOS INOXIDÁVEIS.
UM ESTUDO COMPARATIVO ENTRE OS AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICO,
SUPERAUSTENÍTICO, DUPLEX E SUPERDUPLEX PARA USO EM
EQUIPAMENTOS E LINHAS DE UNIDADES DE HIDROTRATAMENTO

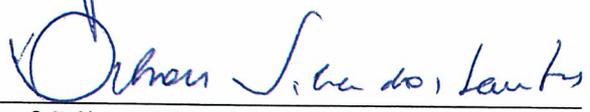
Rubem Yuan

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA
(COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

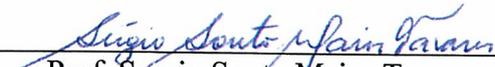
Examinada por:



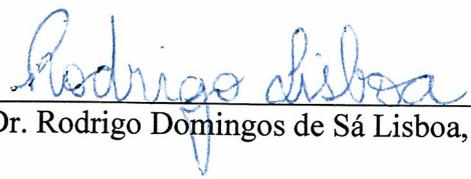
Prof. Jose Antonio da Cunha Ponciano, D.Sc.



Prof. Dilson Silva dos Santos, D.Sc.



Prof. Sergio Souto Maior Tavares, D.Sc.



Dr. Rodrigo Domingos de Sá Lisboa, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

OUTUBRO DE 2011

Yuan, Rubem

Trincamento Assistido pelo Ambiente em Aços Inoxidáveis. Um Estudo Comparativo Entre os Aços Inoxidáveis Austenítico, Superaustenítico, Duplex e Superduplex para Uso em Equipamentos e Linhas de Unidades de Hidrotratamento/ Rubem Yuan. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2011.

IX, 73 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: José Antonio da Cunha Ponciano Gomes

Dissertação (Mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2011.

Referências Bibliográficas: p. 69-73.

1. Trincamento Assistido pelo Ambiente em Aços Inoxidáveis I. Gomes, José Antonio da Cunha Ponciano. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho

À minha filha Vivian e à minha esposa Claudia, pelo incentivo e apoio dado a mim.

AGRADECIMENTOS

À Deus que me acompanhou durante todos os momentos da minha vida.

À minha mãe Shia Pai Siang que me deu a vida, acompanhou e preocupou-se nesse momento da minha vida

Ao Professor José Antonio da Cunha Ponciano que me orientou zelosamente com seu conhecimento neste trabalho.

A Sandvik e seu representante Rodrigo Favaret Signorelli, pela colaboração dada a esta tese.

Aos amigos da PETROBRAS/CENPES: Victor Rolando Ruiz Ahón, Rodrigo Domingos de Sá Lisboa e Walcondiney Pereira Nunes, pela colaboração dada a esta tese.

Ao Francisco de Assis L. de Souza Jr., pela sua atenção a todo o processo que possibilitou a elaboração da tese.

Aos amigos do Laboratório de Corrosão, em especial, a Eng. Vanessa e Flavio, pela dedicação e contribuição a elaboração dessa tese.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

TRINCAMENTO ASSISTIDO PELO AMBIENTE EM AÇOS INOXIDÁVEIS.
UM ESTUDO COMPARATIVO ENTRE OS AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICO,
SUPERAUSTENÍTICO, DUPLEX E SUPERDUPLEX PARA USO EM
EQUIPAMENTOS E LINHAS DE UNIDADES DE HIDROTRATAMENTO

Rubem Yuan

Outubro/2011

Orientador: José Antonio da Cunha Ponciano Gomes

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

A presença de contaminantes dissolvidos em água, como sulfeto de hidrogênio (H_2S) e íons cloreto (Cl^-), no fluido em alta temperatura e pressão pode provocar o aparecimento de trincas e outros processos de corrosão localizada nos aços inoxidáveis com diferentes composições químicas e estruturas metalúrgicas destinados à fabricação de tubos e equipamentos para uso nos sistemas de processamento de petróleo. Em razão disso, o presente trabalho tem por objetivo investigar, em nível de laboratório, a resistência à corrosão localizada sob tensão e a fragilização causada pelo sulfeto de hidrogênio em presença de íons cloreto dos aços inoxidáveis austenítico, superaustenítico, duplex e superduplex. As condições de ensaio procuram simular as condições de operação no sistema de topo de retificação das unidades de hidrotratamento a fim de determinar as condições limites que levam ao trincamento e, conseqüentemente, definir com maior precisão a região de operação para a aplicação segura dos quatro aços inoxidáveis nesse sistema.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

ENVIRONMENTAL ASSISTED CRACKING IN STAINLESS STEEL
A COMPARATIVE STUDY BETWEEN STAINLESS STEEL AUSTENITIC,
SUPERAUSTENITIC, DUPLEX AND SUPERDUPLEX FOR EQUIPMENTS AND
PIPING OF HYDROTREATING UNITS

Rubem Yuan

October/2011

Advisor: José Antonio da Cunha Ponciano Gomes

Department: Metallurgical Engineering and Material Science

The presence of contaminants dissolved in water, such as hydrogen sulfide (H_2S) and chloride ions (Cl^-) in the fluid at high temperature and pressure can cause the appearance of cracks and other processes of localized corrosion in stainless steels with different chemical compositions and metallurgical structures for the manufacture of pipes and equipment for use in petroleum processing systems. As a result, this study aims to investigate at laboratory the resistance to stress corrosion cracking and embrittlement of austenitic, superaustenitic, duplex and superduplex caused by hydrogen sulfide in the presence of chloride ions. The test conditions attempt to simulate the conditions of system operation in top of rectification of hydrotreatment in order to determine the boundary conditions that lead to cracking and thus define more precisely the region of operation for the safe application of the four steels stainless steel in this system.

INDICE

1 – INTRODUÇÃO.	Pag.1
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.	Pag.3
2.1 - Unidade de Hidrotratamento (UHDT).	Pag.3
2.2 - Processo de Hidrotratamento.	Pag.4
2.2.1. Reações de Hidrogenação nos Reatores.	Pag.5
2.3 - Principais Mecanismos de Corrosão na UHDT.	Pag.6
2.3.1 - Corrosão Uniforme.	Pag 8
2.3.2 - Corrosão Localizada ou por Frestas.	Pag.9
2.3.2.1 - Sensitização.	Pag.13
2.3.2.2 - Fase sigma (σ).	Pag.14
2.3.3 - Corrosão Sob Tensão (CST) por Cloretos.	Pag.15
2.3.4 - Trincamento Sob Tensão em Presença de H₂S e Fragilização pelo Hidrogênio.	Pag.18
2.3.5 - Corrosão por Bissulfeto de Amônia (NH₄HS_(s)) ou Cloreto de Amônia (NH₄Cl_(s)).	Pag.21
2.4 – Aços Inoxidáveis.	Pag.22
2.4.1 - Efeito dos Elementos de Liga.	Pag.22
2.4.2 - Principais Grupos de Aço Inoxidáveis.	Pag.26
2.4.2.1 - Aços Inoxidáveis Ferríticos.	Pag.26
2.4.2.2 - Aços Inoxidáveis Martensíticos.	Pag.27
2.4.2.3 - Aços Inoxidáveis Austeníticos.	Pag.27
2.4.2.3.1 - Aços Inoxidáveis Superausteníticos.	Pag.29
2.4.2.5 - Aço Inoxidável Duplex.	Pag.30
3 – MATERIAIS ENSAIADOS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.	Pag.31
3.1 - Materiais dos Corpos de Prova em Anel “C”.	Pag.32
3.2 - Corpos de Prova Anel “C” para Corrosão Sob Tensão.	Pag.33
3.3 - Equipamentos de Ensaio de Corrosão no Laboratório.	Pag.38
3.3.1 - Características do Meio Corrosivo de Ensaio.	Pag.40
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.	Pag.43
4.1 – Resultados e Discussão da Simulação de Processo com o Programa PRO II.	Pag.43

4.1.1- Dados de Projeto Obtidos para as Linhas de Topo da Retificadora da UHDT de Instáveis da REGAP.	Pag.46
4.1.2 - Hipóteses Adotadas para a Simulação de Processo no Programa PRO II.	Pag.47
4.1.3 - Valores das Concentrações de H₂S, íons Cl⁻, H⁺ e HS⁻ em Solução de Água Obtida da Simulação Através do Programa PRO II.	Pag.49
4.2 – Resultados e Discussão do Exame dos Corpos de Prova Ensaçados com MEV/EDS.	Pag.50
4.2.1 - Discussão dos Resultados Obtidos Através do MEV	Pag.51
4.2.2 - Resultados Obtidos Através do MEV	Pag.58
5 – CONCLUSÃO.	Pag.60
6 - SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.	Pag.61
7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	Pag.62

1 – INTRODUÇÃO.

As unidades de hidrotreatamento (UHDT) têm por objetivo melhorar a qualidade da carga de hidrocarbonetos, tais como o diesel, a nafta ou outros derivados produzidos pelas unidades de processamento de petróleo, tendo o hidrogênio como reagente. Nos reatores da unidade de hidrotreatamento, a reação catalítica em alta temperatura do hidrogênio com os compostos de enxofre, nitrogênio ou cloretos orgânicos associados à carga que não foram separados através do processo de dessalgação, podem produzir, respectivamente, sulfeto de hidrogênio (H_2S), amônia (NH_3) e cloreto de hidrogênio ($HCl_{(g)}$). A injeção de água nos trechos de linhas próximo aos trocadores de calor, a fim de evitar o entupimento causado pela precipitação de sais nos tubos de troca térmica, assim como a condensação do vapor injetado para auxiliar na remoção do H_2S nas torres retificadoras podem gerar vários problemas associados aos processos corrosivos induzidos pelo meio com H_2S , NH_3 e HCl diluídos em água, ácido clorídrico, nas tubulações e equipamentos da unidade. Os mecanismos de corrosão que podem advir desse meio sobre os materiais selecionados para construção das tubulações e equipamentos são: corrosão por bissulfeto de amônia ou corrosão por cloreto de amônia, corrosão por pites ou por frestas, corrosão sob tensão e fragilização em presença de hidrogênio e H_2S . Dessa forma, a presença desses contaminantes associada às condições de serviço pode provocar o aparecimento de trincas na estrutura dos materiais usados na construção de tubulações e/ou equipamentos utilizados na UHDT.

Com a crescente necessidade de atender o tempo de campanha da unidade e aumentar a confiabilidade dos equipamentos e das tubulações em meios com serviço cada vez mais crítico, são selecionadas ligas de Fe-C-Cr com elevada adição de outros elementos químicos, conhecidos comumente como aços inoxidáveis austeníticos, aços inoxidáveis duplex e aços inoxidáveis superausteníticos. A seleção de um dos tipos de aço inoxidáveis deve ser baseada no conhecimento detalhado do meio e da condição de serviço de cada seção da UHDT, incluindo os picos de temperatura e pressão e a frequência de parada e partida.

Entre quatro aços inoxidáveis, austenítico grau 317L, superaustenítico, duplex e superduplex, que podem ser usados na construção dos equipamentos da indústria do petróleo, o aço austenítico UNS N08028 com elevados teores de elementos de ligas (28%Cr-34%Ni-4%Mo-1.4%Cu), foi selecionado para o trecho de linha à jusante do condensador que forma o sistema de topo da torre de retificação da UHDT. Na seleção foi considerada a sua alta resistência a corrosão uniforme severa por bissulfeto de amônia, corrosão por pites ou frestas e corrosão sob tensão em meio aquoso pressurizado e aquecido com íons cloreto e H₂S, combinada com a elevada resistência mecânica do material. Os mecanismos de corrosão que podem ocorrer na UHDT são identificados na figura 2 [1]. A escolha foi baseada no PRNE do material, entre 35 e 40, na elevada resistência mecânica, alta tenacidade e em conformidade com os requisitos de normas usados nos projetos de unidades de processamento de petróleo.

Existe uma variação de resistência em cada tipo de aço inoxidável aos mecanismos de corrosão descritos nos parágrafos acima e, conseqüentemente, dificuldade de definir a região de aplicabilidade sem a possibilidade de ocorrência de trincamento em um meio específico na unidade de hidrotreatamento. Esse trabalho de dissertação avalia em laboratório o comportamento e a resistência à falha por trincamento dos aços inoxidáveis na condição de operação associada à temperatura de 100 °C, com pressões parciais de H₂S de 0,1, 1,0 e 10 psig. Com os resultados obtidos poderemos determinar a suscetibilidade ao trincamento ao longo do tempo dos aços ensaiados submetidos à deformação constante em função dos H₂S em uma solução aquosa de 300 ppm/p de íons cloreto.

A revisão bibliográfica abrange os possíveis processos predominantes de corrosão que pode causar a iniciação e a propagação de trincas em função das condições do sistema de topo, temperatura de operação e projeto, pressão parcial e concentração dos contaminantes na linha de topo da retificadora da unidade de processo de hidrotreatamento para cada tipo de material descrito no parágrafo acima. As literaturas na revisão foram selecionadas com ênfase nas condições especificadas para o processo predominante de corrosão para cada característica dos materiais selecionados para análise.

As cargas para tratamento na UHDT são:

- I - Diesel oriundo da unidade de destilação (UDAV), unidade de coqueamento retardado (UCR) e unidade de craqueamento catalítico fluido (UCCF);
- II - Querosene;
- III - Nafta oriunda da unidade de destilação (UDAV), unidade de coqueamento retardado (UCR) e unidade de craqueamento catalítico fluido (UCCF).

2.2 - Processo de Hidrotratamento.

No processo de hidrotratamento, a carga, formada frequentemente pelas correntes de frações de hidrocarbonetos descritos no item 2.1.1 é misturada com uma corrente de hidrogênio puro até o seu nível de saturação na mistura. A mistura de hidrocarboneto e hidrogênio é aquecida em uma bateria de trocadores de calor e, posteriormente, em um forno, até a temperatura de operação do reator. Nesta condição, a carga misturada com hidrogênio é enviada para um reator ou até quatro reatores em série, onde através de reações catalíticas de craqueamento são reduzidos ou removidos o enxofre (S), nitrogênio (N), oxigênio (O) ou cloreto (Cl) associados à molécula de hidrocarboneto, cujas equações de reação são mostradas no item 2.2.1. O efluente resfriado dos reatores, que está contaminado com gás sulfídrico (H_2S), cloreto de hidrogênio ($HCl_{(g)}$), gás hidrogênio (H_2) e amônia (NH_3), é enviado para a seção de retificação, onde o H_2S junto com outros gases é separado da fração de hidrocarboneto hidrogenado pelo processo de retificação com o vapor de água injetado no fundo da torre ou coluna de retificação. O gás, com a maior parte dos contaminantes, sai pelo topo da torre e é encaminhado para as unidades de recuperação de gases. A amônia reage com gás sulfídrico ou cloreto de hidrogênio formando depósitos salinos, cloreto de amônio (NH_4Cl) ou bissulfeto de amônio (NH_4HS), podendo obstruir os tubos dos trocadores de calor da região de baixa temperatura. A fim de evitar essa obstrução e a parada freqüente para manutenção, faz-se constantemente uma injeção de água de lavagem na linha à montante dos trocadores de calor para diluição dos depósitos. A fração de hidrocarboneto com água, contaminante e outros compostos em solução gerados durante o processamento pode promover severa corrosão nas tubulações e nos

equipamentos de processo e, também, abaixar o ponto de fulgor da fração de hidrocarbonetos.

As reações de hidrogenação correspondentes são descritas no item seguinte.

2.2.1 - Reações de Hidrogenação nos Reatores.

a) Reações de dessulfurização

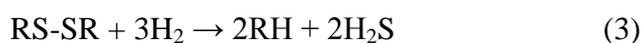
Mercaptans



Sulfetos



Bisulfetos

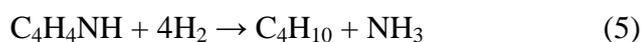


Tiofenos

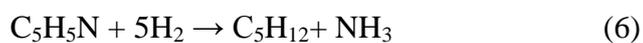


b) Reações de desnitração

Pirrol



Piridina

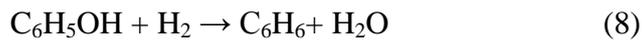


c) Reações de hidrogenação de composto de hidrocarboneto clorado



d) Reações de desoxidação

Fenol



Peroxidos



2.3 – Principais Mecanismos de Corrosão nas Unidades de HDT.

As unidades de hidrotreatamentos estão sujeitas aos vários mecanismos de corrosão ou de degradação, que podem levar a falha por trincamento dos equipamentos e tubulações da unidade de hidrotreatamento (UHDT). Os processos são possíveis em função das diversas condições de serviço a que estão submetidos os materiais, principalmente dentre elas a corrosão por bissulfeto de amônia, corrosão por cloreto de amônio, corrosão localizada e frestas, corrosão sob tensão por cloretos, fragilização por H₂S ou hidrogênio.

Os dados mostrados no diagrama da figura 2, adaptado da norma API RP 571 [2], comprovam a existência de vários processos de corrosão citados no parágrafo acima. Essas informações foram obtidas e consolidadas por meio de relatos de mecanismos de danos em equipamentos de refino da indústria petroquímica apresentadas pelos colaboradores do Instituto Americano de Petróleo.

Esse documento são uma primeira referência para a seleção de materiais para as unidades de hidrotreatamentos. Entretanto, devido às diferenças nas cargas processadas e nas condições de serviços das diversas UHDT espalhadas pelo mundo, cada unidade deve ser particularmente analisada a fim de determinar os mecanismos de corrosão predominantes nesse sistema de tratamento com o objetivo de garantir a integridade dos equipamentos e tubulações durante a vida de projeto da unidade.

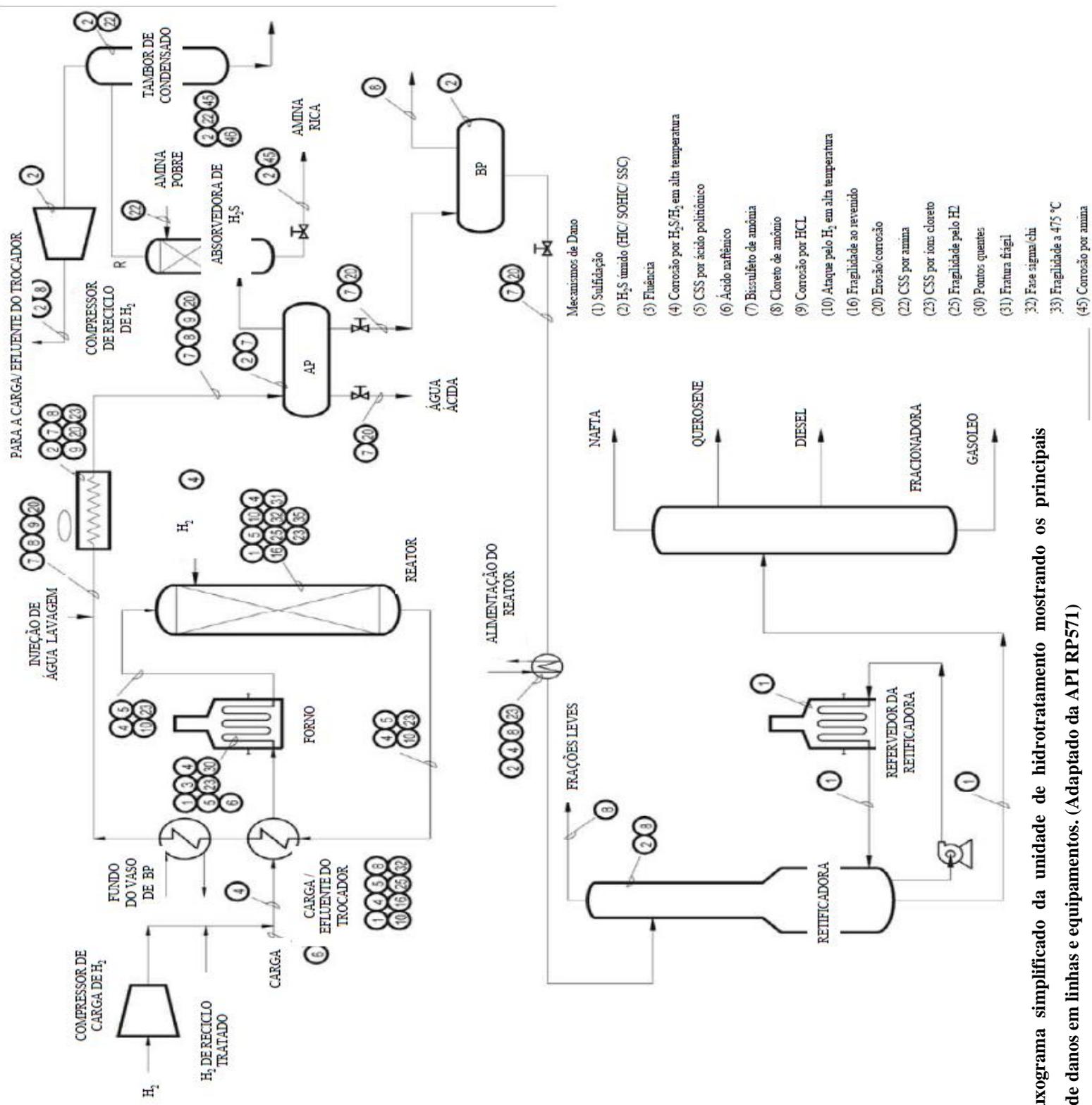


Fig. 2 – Fluxograma simplificado da unidade de hidrotreatamento mostrando os principais mecanismos de danos em linhas e equipamentos. (Adaptado da API RP571)

Os aços inoxidáveis com teores altos de elementos de liga na sua composição química podem ser usados nas tubulações e equipamentos situados à jusante dos reatores de hidrotreamento nas regiões com temperaturas de operação inferiores a 250 °C, conhecida como a área fria da UHDT, devido às suas propriedades de elevada resistência mecânica combinada a excelente resistência à corrosão uniforme e localizada causada pela presença de bissulfeto de amônia e hidrogênio.

Apesar do elevado custo que impede o uso em larga escala em unidades de hidrotreamento para resistir à corrosão por bissulfetos, esses materiais são usados também para resistir à corrosão sob tensão por íons cloreto ou trincamento em presença de H₂S em solução aquosa nos equipamentos e tubulações submetidos à elevada tensão mecânica aplicada ou residual.

O trincamento ocorre de forma bastante rápida, podendo levar a falhas sem que um regime de evolução estável do processo de trincamento possa ser definido. A maior resistência a corrosão uniforme e localizada dos aços inoxidáveis com teores elevados de liga não os torna imunes aos processos de trincamento assistido pelo ambiente. O trincamento que leva a perda da resistência estrutural dos equipamentos industriais abrange em seus fatores determinantes às variáveis presentes nas condições de serviço específico das unidades de hidrotreamento.

A seguir são mostrados os principais mecanismos corrosivos que pode ocorrer nos aços inoxidáveis usados na UHDT:

2.3.1 - Corrosão uniforme.

Mecanismo de corrosão que causa perda uniforme de massa nos aços carbono e aços inoxidáveis com presença elevada de sulfeto e cloretos em temperatura elevada. É o menos preocupante dos mecanismos de corrosão porque seus efeitos são facilmente detectáveis e previsíveis. Na seleção de materiais para os projetos de tubulação e equipamentos, a prática frequentemente adotada é usar determinada sobresspesura do mesmo material ou usar um revestimento de material mais resistente à perda de massa estimada. A dimensão da sobresspesura e do revestimento é geralmente calculada com o objetivo de manter a estabilidade mecânica e corrosiva dos equipamentos e tubulações ao longo da vida de 20 anos de operação contínua na UHDT.

Entretanto, é muito arriscado na fase de projeto de engenharia assumir que o principal mecanismo de corrosão seja exclusivamente a corrosão uniforme, a menos que haja evidências confiáveis de sua ocorrência. Devido à complexidade de variáveis de processo influenciando na resistência a corrosão dos materiais, nem sempre é possível encontrar nas literaturas existentes a descrição completa da resistência de cada material ao meio corrosivo, bastante específicos, em diferentes unidades de tratamento de uma refinaria. Como exemplo, a figura 3 mostra as curvas de isocorrosão para alguns aços inoxidáveis em meio diluído de HCl [3]. Mesmo os aços inoxidáveis com alta liga de Cr e Ni têm elevada taxa de corrosão com concentrações pequena de HCl na faixa de 80 °C à 100°C.

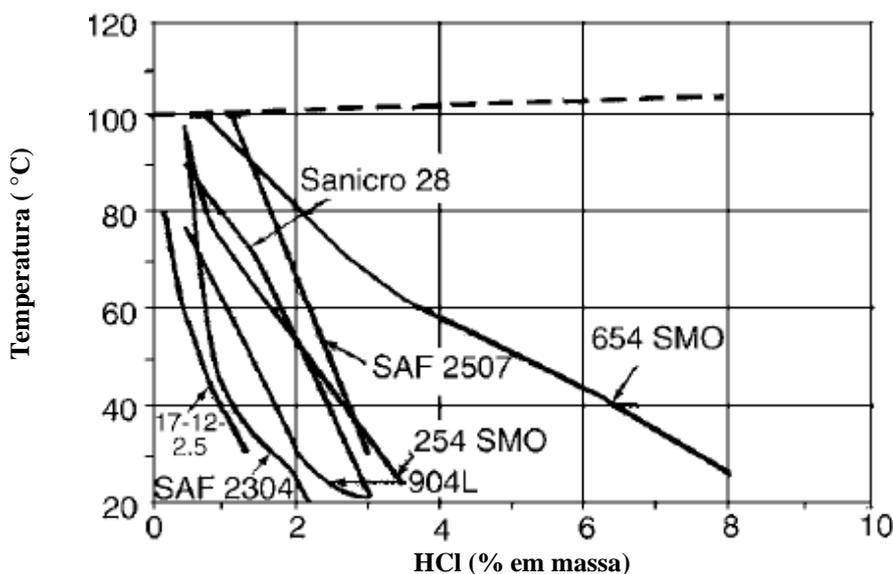


Fig 3: Curvas de isocorrosão para a taxa de corrosão de 0,1 mm/ano dos aços inoxidáveis.

(Adaptado de Outokump Inoxidáveis)

2.3.2 - Corrosão Localizada e por Frestas.

Mecanismo de corrosão eletroquímica anódica que ocorre com a quebra localizada do filme de proteção dos metais passiváveis como os aços inoxidáveis, causada principalmente pelos seguintes fatores: composição específica do meio corrosivo, índice de acidez do meio ou pH, temperatura do meio, variações na estrutura

metalúrgica e composição química dos aços inoxidáveis,. Uma vez quebrado o filme sobre a superfície, a dissolução anódica do metal se desenvolve como um pequeno orifício, denominado pite, sobre a superfície. Para alguns autores, a dissolução anódica contínua do metal ou crescimento estável do pite somente ocorrerá acima do potencial de pites.

Os íons cloreto têm influência muito grande sobre a formação de pites em aços inoxidáveis porque inibem a repassivação do filme rompido, expondo o metal sob a superfície ou material base à dissolução anódica contínua. A concentração de íons cloreto em solução na área não recoberta pelo filme aumenta através da migração desses anions para essa região a fim de compensar a presença dos cátions metálicos e balancear as cargas elétricas presentes. Esses íons irão reagir, formando complexos solúveis cloreto-metal. A hidrólise da água próxima aos complexos resulta na formação de ácido clorídrico dentro do pite. A concentração da solução ácida é maior ou mais densa na ponta da trinca devido à influência da gravidade [4]. Com a diminuição do pH, a taxa de corrosão local aumenta levando a novo aumento da concentração de íons cloreto e hidrogênio, transformando, assim, a corrosão por pites em um processo auto-catalítico que se propaga verticalmente para dentro do material. A resistência a corrosão por pites dos materiais de construção das tubulações e equipamentos depende, também, da complexidade da microestrutura e da espessura, da medição da evolução dos pites mais profundos com o tempo e do número de pites por unidade de área [5]. Portanto, em secções finas de aço a corrosão por pites pode ser bem mais crítica do que em secções espessas do material.

A corrosão por frestas em solução aerada com íons cloreto é um mecanismo de corrosão localizado na superfície sob depósitos ou entre dois aços de mesma espécie ou dissimilares causadas pelos mesmos fatores da corrosão por pites e mais a influência da geometria, do grau de restrição e da profundidade da fresta [4].

A corrosão por pites e a corrosão por frestas são frequentemente relacionadas com a corrosão sob tensão (CST) por diversos autores. A CST leva à falha catastrófica do material submetido a uma tensão por meio de trincas que se iniciam a partir da cavidade central do pite, propagando-se para dentro do aço de forma transgranular, através da matriz, ou intergranular, através dos contornos de grão em aços inoxidáveis sensibilizados. Dessa forma, a corrosão por pites é muito mais perigosa que a corrosão uniforme porque a sua detecção, previsão e prevenção são bem mais difíceis [6].

A resistência à corrosão localizada é função, principalmente, dos constituintes químicos ou elementos de liga e da microestrutura do aço. Para os aços inoxidáveis, a adição de determinadas quantidades de elementos de liga, como cromo (Cr), molibdênio (Mo), níquel (Ni) e nitrogênio (N), é capaz de aumentar a resistência à corrosão por pites ou levar o potencial de pites do aço inoxidável para valores mais altos [7]. Entretanto, o grau de suscetibilidade dos aços inoxidáveis à corrosão por pite dependerá, também, de outras variáveis como a temperatura e do acabamento da superfície do material, além do pH e da concentração dos contaminantes no meio corrosivo, tais como íons cloreto, gás sulfídrico e hidrogênio.

A influência dos elementos de liga no limite de resistência à corrosão por pites dos aços inoxidáveis pode ser demonstrada através do índice de pite NERP (Número Equivalente de Resistência ao Pite). O NERP é um número usado frequentemente para estimar e comparar as resistências por pites dos vários aços inoxidáveis, uma vez que aparece em diversas literaturas a correlação do NERP com a temperatura crítica de pites (TCP) e, conseqüentemente, com o potencial de pites em cada temperatura de serviço. O NERP, ou PREN em inglês, é calculado através da soma da quantidade dos elementos adicionados na fabricação dos aços inoxidáveis a fim de melhorar suas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão. O índice é calculado através da seguinte fórmula empírica para aços inoxidáveis [8]:

$$\text{NERP (Numero Equivalente de Resistência ao Pite)} = \%Cr + 3.3 \%Mo + x \%N^*$$

*Percentuais em peso (p/p)

x = 0, estrutura ferrítica ou martensítica não contendo nitrogênio

x = 16, estrutura duplex, ferrítica + austenítica

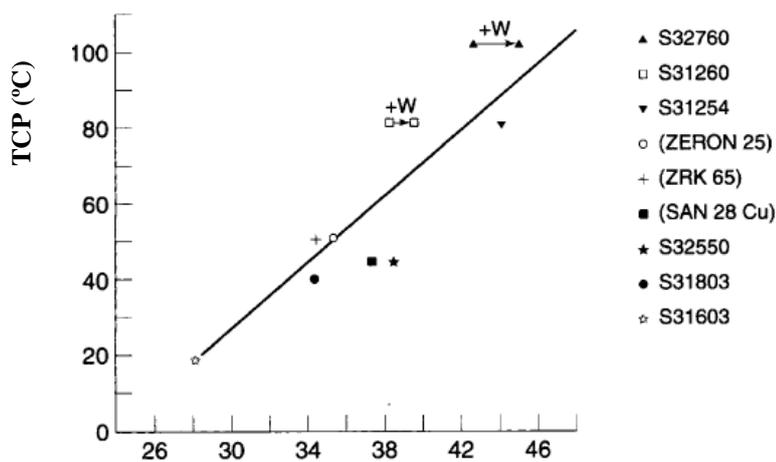
x = 30, estrutura austenítica.

Exemplo: Os valores do NERP mínimos calculados para os aços inoxidáveis austenítico 304L e 317L são, respectivamente, 18 e 28.

O cromo em solução sólida no aço inoxidável aumenta a resistência à corrosão uniforme em meios oxidantes devido à sua propriedade em formar um filme de óxido estável passivador em toda a superfície que isola e protege o metal base do meio corrosivo. A concentração elevada de cromo diminui a corrosão localizada em várias regiões do aço além de estabilizar e retardar o seu crescimento. A concentração de cromo, no entanto, favorece bastante a precipitação de fases intermetálicas, como ferrita delta (δ) e fase sigma (σ), quando o aço é submetido a elevadas temperaturas de processamento por muito tempo, o que tem efeito deletério na resistência mecânica do aço inoxidável. O cromo tem, ainda, o efeito secundário de aumentar a solubilidade do nitrogênio nos aços inoxidáveis que possuem esse elemento de liga, aumentando a sua resistência à corrosão por pites.

A adição de molibdênio, junto com o cromo, age aumentando a estabilidade do filme e, dessa forma a resistência à corrosão localizada ou por frestas do material em meios oxidantes contendo cloretos, sendo que a influência do molibdênio é bem maior no aumento da resistência à corrosão por frestas. Entretanto, a elevada quantidade de molibdênio que favorece a estabilização local do cromo, pode ter, também, efeito deletério na resistência a corrosão localizada em regiões heterogêneas, como a zona de fusão das soldas, devido à formação de microsegregações durante o resfriamento [7].

A temperatura crítica de pites (TCP) é a temperatura abaixo do qual não ocorre a formação de pites quando o material é exposto a um meio corrosivo específico e que pode ser determinada por meio de um ensaio potencioestático realizado no laboratório com o material submetido a um meio com FeCl_3 . Esse ensaio é feito conforme os procedimentos do padrão ASTM G48. A figura 4 [9] mostra a variação da temperatura crítica de pites (TCP) em função do número equivalente de resistência ao pite (NERP) para várias ligas de aços inoxidáveis. A figura 5 mostra a variação da TCP com o pH [10] e a concentração de NaCl [9].



NERP

Figura 4: Temperatura crítica de pites determinado em água salgada versus número equivalente de resistência ao pite (Adaptado de Bernhardsson) [9].

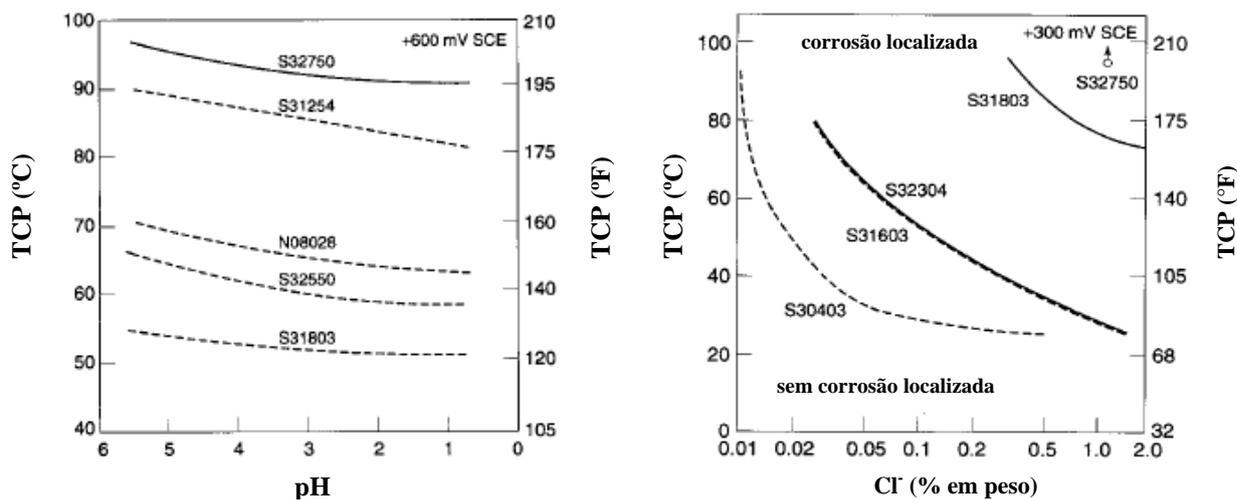


Figura 5 Temperatura crítica de pites em função do pH e da concentração de NaCl (Adaptado de Larson e Bernhardsson)

2.3.2.1 – Sensitização.

É definida como a precipitação de carbonetos de cromo, $Cr_{23}C_6$, nos contornos de grão dos aços inoxidáveis. A sensitização ocorre em estruturas saturadas de carbono dos aços inoxidáveis devido à grande afinidade do carbono ao cromo. Dessa forma, a precipitação de carbonetos depende da solubilidade e da velocidade de difusão do carbono e do cromo. A velocidade de difusão e a solubilidade do carbono aumentam com a elevação da temperatura. A precipitação de carbonetos ocorre abaixo da temperatura de saturação do carbono, preferencialmente nos contornos de grão, porque ali a velocidade de difusão do carbono é maior que no interior do grão. A precipitação de carbonetos causa intensa diminuição do cromo na vizinhança do grão, transformando-a em uma pequena região anódica em relação ao núcleo do grão passivado. O material base da região vizinha ao longo do contorno do grão exposto ao meio corrosivo se dissolve resultando em vários pontos de corrosão.

Portanto, a sensitização depende da cinética de precipitação dos carbonetos, nível de saturação do carbono, das velocidades de difusão do carbono e cromo na estrutura cristalina dos aços inoxidáveis, temperatura e do tempo de aquecimento durante a fabricação e operação dos equipamentos. Para os aços inoxidáveis, a faixa de temperatura de aquecimento em que pode ocorrer a sensitização varia entre 400 °C e 900 °C [1]

2.3.2.2 - Fase sigma (σ).

É uma fase intermetálica secundária, dura e frágil, rica em cromo e molibdênio, que se precipita em locais de alta energia, como junções triplas de grãos, contornos de grão e contornos de macla. O processo de precipitação da fase sigma no aço inoxidável é bastante lento devido à dificuldade de nucleação, ao crescimento lento causada pela baixa difusividade dos elementos substitucionais cromo e molibdênio e na dependência de precipitação prévia de carbonetos, boretos ou nitretos, uma vez que a fase sigma não dissolve, respectivamente, os elementos intersticiais carbono (C), boro (B) e nitrogênio (N). Dessa forma, a exposição por muito tempo dos aços inoxidáveis à temperatura na

faixa de 500 °C a 1.000 °C pode levar a precipitação da fase sigma. A fase sigma forma-se mais rapidamente na ferrita do que na austenita devido à maior velocidade de difusão dos elementos cromo e molibdênio na fase ferrita com microestrutura cristalina CCC, cúbica de corpo centrado. A formação da fase sigma causa o empobrecimento de cromo e molibdênio na vizinhança diminuindo a resistência à corrosão do aço inoxidável. Além disso, a presença da fase sigma preferencialmente na fase ferrita altera as propriedades mecânicas, aumenta o limite de escoamento, mas diminui a ductilidade e a tenacidade do aço inoxidável [11]. A temperatura crítica de pites (CPT) sofre decréscimo com a presença de fase sigma no metal de solda dos aços inoxidáveis ferríticos, duplex e superduplex [12]. A fim de minimizar os problemas na tentativa de aumentar a resistência à corrosão localizada elevando o NERP, controle adequado deve ser feito no processamento do aço inoxidável.

O nitrogênio é um forte promotor da fase austenita, reduzindo a formação de fase sigma. A presença de átomos intersticiais de nitrogênio na matriz de austenita aumenta a resistência mecânica sem prejuízo da ductilidade do aço.

2.3.3 - Corrosão Sob Tensão (CST) por Ions Cloreto.

Alguns modelos procuram explicar o mecanismo de iniciação e propagação de trinca de corrosão sob tensão nos aços inoxidáveis, mas, uma definição clara do mecanismo ainda se encontra em discussão pelos diversos autores.

Um dos modelos que tenta explicar a CST em presença de cloretos define esse mecanismo como um processo anódico químico-mecânico de trincamento dependente do tempo, que ocorre em ligas metálicas contendo filme de óxido na sua superfície, imersa em um meio com água e submetida, simultaneamente, a uma tensão de natureza tratativa abaixo da tensão de escoamento do material. Essas tensões se devem às cargas externas aplicadas sobre o material ou tensões internas ao material, conhecidas como tensões residuais.

As tensões residuais podem ter origem nas transformações de fases, restrição à variação térmica das dimensões do material, deformação plástica heterogênea, soldagem ou tratamento mecânico superficial. A superfície coberta com o filme de óxido é bem menos ativa quimicamente do que a região sem o filme, servindo como uma grande

região catódica neste processo de corrosão. As pequenas regiões anódicas que servem de caminho para a ocorrência de trincamento em CST podem estar localizadas em pequenas descontinuidades do filme, nos contornos de grão ou em regiões de composição diferente na superfície do metal, onde pode haver a nucleação microscópica da trinca seguida da sua propagação sem grande perda de massa do material.

As tensões de tração nas estruturas de aços inoxidáveis em meios ácidos com íons cloreto podem causar a quebra localizada do filme de óxido produzindo regiões anódicas. A ruptura do filme é causada pela deformação plástica do material base produzida pela tensão tratativa. As regiões anódicas, sendo muito pequenas comparadas com a região catódica, tem elevada densidade de corrente gerada pela acelerada dissolução do material exposto ao meio, nucleando pites. A concentração de íons cloreto, o aumento da acidez ou pH e a presença do estado complexo de tensões tratativas na região inferior do pite impede a restituição do filme de óxido facilitando a nucleação de trinca. Após a formação da trinca, as tensões na parede da trinca desaparecem favorecendo a sua repassivação enquanto a ponta da trinca tensionada permanece sem o filme constituindo uma pequena região anódica muito ativa. O diferencial de potencial entre a parede e a ponta da trinca produz uma razão elevada de correntes, em que a corrente na ponta da trinca é muito maior que as correntes nas suas paredes. Dessa forma, são produzidas cíclicamente áreas catódicas próxima a uma região anódica com alta taxa de dissolução de metal e bandas de deslizamento causando a propagação da trinca até a falha total da estrutura de aço inoxidável [12]

Os aços inoxidáveis austeníticos são bastante susceptíveis a esse mecanismo de corrosão em meios com íons cloreto e a sua resistência aumenta com o aumento da concentração de cromo e níquel na composição. O níquel estabiliza a fase austenita do aço inoxidável e age juntamente com o cromo, diminuindo consideravelmente a corrente crítica de passivação. Dessa forma, facilita a regeneração da camada passivadora após a aplicação da tensão tratativa, o que diminui a corrosão ativa do substrato aumentando a resistência a CST [13].

As trincas, geralmente, se desenvolvem a partir da superfície e perpendicularmente às tensões tratativas aplicadas e a sua morfologia depende da estrutura dos aços inoxidáveis. As trincas típicas nos aços inoxidáveis austeníticos são transgranulares ramificadas ou com pontas ramificadas e intergranulares com ramificações transgranulares nos casos de aços inoxidáveis sensibilizados.

Dessa forma, metais dúcteis em alguns meios em que não sofrem dissolução anódica generalizada podem apresentar fratura em algumas regiões quando submetida a um nível de tensão trativa. A determinação da região de serviço em que pode ocorrer corrosão sob tensão e o mecanismo de trincamento de cada tipo de aço inoxidável é complicada devido às inúmeras variáveis envolvidas, como as concentrações das diversas espécies químicas, temperatura e pH do meio, o nível de tensões de tração, a composição da estrutura, mudanças microestrutural e potencial de eletrodo ou polarização do material.

Inúmeras pesquisas foram feitas e alguns resultados obtidos através de ensaios em laboratório são mostrados, respectivamente, nas figuras 6 [14] e 7 [15], como tentativa de estabelecer com maior precisão a faixa de uso em engenharia sem trincamento para cada tipo de aços inoxidáveis.

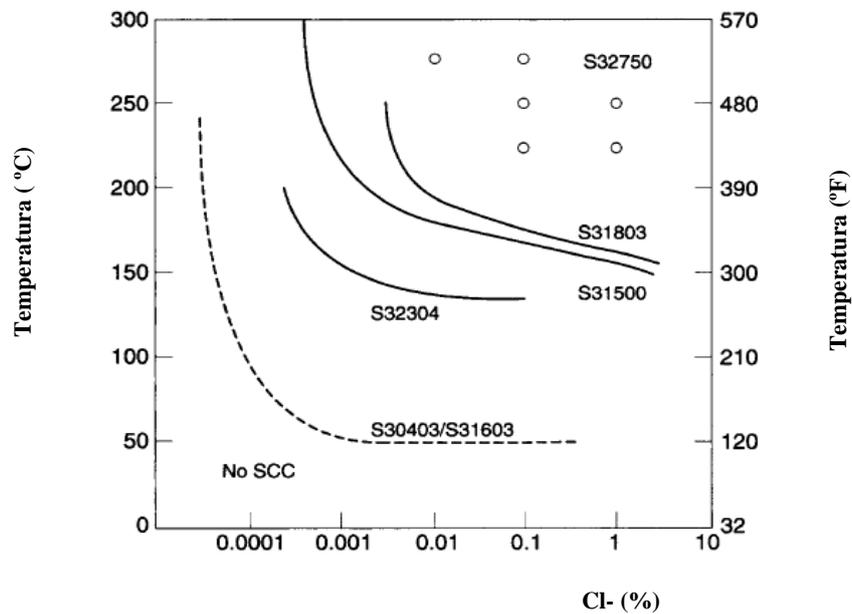


Fig 6 – CST em solução neutra aerada de NaCl.
 Duração do teste: 1.000 hr (Adaptado de Larson)

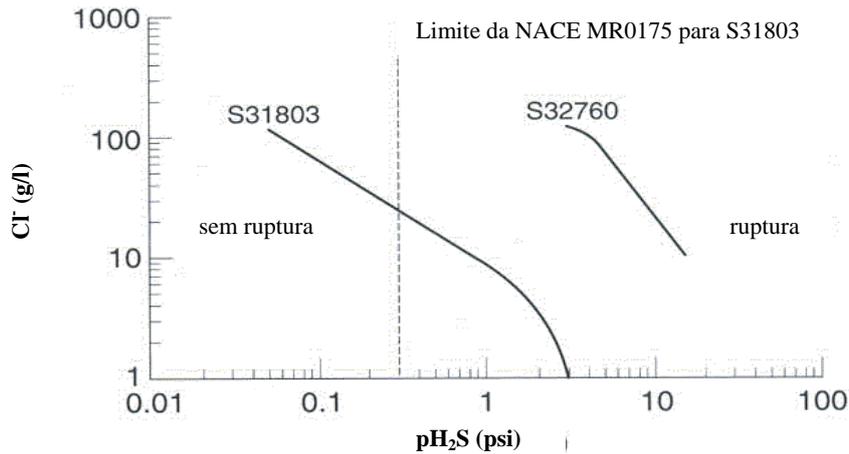


Fig 7 - Limites de íons cloreto e pH₂S recomendados para aço inoxidável duplex trabalhado a frio (34-35 HRc) e superduplex (S32760)(pH<4)(1psi = 0,07 Kg/cm²). (Adaptado de Gunn)

2.3.4 - Trincamento Sob Tensão em Presença de H₂S e Fragilização pelo Hidrogênio.

A fratura em presença de H₂S é um processo eletroquímico que tem o seu início em regiões anódicas na superfície e a influencia da fragilização do aço inoxidável pelo hidrogênio no desenvolvimento da trinca. A fragilização do material é um processo eletroquímico catódico, onde ocorre a geração de hidrogênio, causado pela entrada de hidrogênio atômico, adsorvido sobre a superfície exposta ao meio úmido, no substrato do aço inoxidável. O íon HS⁻, além do hidrogênio molecular (H₂) resultante da redução do H₂S, reage com o ferro (Fe) do aço exposto ao meio úmido formando sulfeto de ferro Fe(HS⁻) adsorvido que ao associar com o íon hidrogênio (H⁺) dissolvido na solução se reduz evoluindo para hidrogênio atômico adsorvido (H_{ads}) na superfície. O hidrogênio atômico adsorvido é absorvido (H_{abs}) a partir da superfície, difundindo-se através da matriz do metal até se concentrar em uma imperfeição ou descontinuidades da rede cristalina do aço inoxidável, como regiões deformadas ou submetidas a elevada tensões internas, contornos de grão e interfaces de precipitados intermetálicos ou de fases. O aumento da concentração de hidrogênio atômico reagindo nas imperfeições da estrutura do material combinada com tensão aplicada trativa, frequentemente muito abaixo da

tensão de escoamento do metal, gera trincas que podem se propagar repentinamente produzindo falhas catastróficas. Os íons sulfeto adsorvidos na superfície do aço inoxidável, exposto através da ruptura do filme de passivação, diminuem a velocidade de repassivação do material e retardam a recombinação do hidrogênio atômico em molecular, aumentando a concentração e o tempo de residência do hidrogênio atômico adsorvido na superfície e, conseqüentemente, a quantidade de hidrogênio absorvido [4]. Dessa forma, o sulfeto de hidrogênio funciona como “veneno” porque participa indiretamente retardando a reação de recombinação em hidrogênio molecular.

Os vários mecanismos citados a seguir, que podem ser encontrados em extensas literaturas, procuram explicar por meio das características metalúrgicas dos aços inoxidáveis analisados neste estudo, o aparecimento de fraturas frágeis do tipo transgranular, ou orientada cristalograficamente, causado pelo hidrogênio.

I-Precipitação de hidrogênio nos defeitos ou descontinuidades internas.

II-Modelo de decoesão de Troiano.

III-Redução da energia de adsorção superficial.

IV-Modelo de associação do hidrogênio com a discordância.

Os modelos têm como princípio básico o processo de adsorção e difusão de hidrogênio para regiões com um campo de tensões de tração, regiões de alta solubilidade para o hidrogênio intersticial atômico próximo às descontinuidades ou falhas na microestrutura cristalina do aço inoxidável, como, por exemplo, ponta de trinca e discordâncias. O processo de difusão de hidrogênio para regiões de alta solubilidade, levando à diminuição da energia local de coesão dos átomos na rede cristalina, contribui para a diminuição da resistência mecânica do aço e de sua ductilidade. Em resumo, são teorias baseadas nas reações de estado sólido entre o hidrogênio, a estrutura metalúrgica e os defeitos locais do material. A figura 8 mostra a influência do hidrogênio na redução da ductilidade de alguns aços inoxidáveis [16]. Dessa forma, a permeabilidade do hidrogênio atômico permite entender o mecanismo de fragilidade nos aços inoxidáveis. A determinação do grau de adsorção, da taxa de difusão e da solubilidade do átomo de hidrogênio na estrutura cristalina permite avaliar o grau de suscetibilidade do aço inoxidável à fragilização pelo hidrogênio, uma vez que essas variáveis influenciam diretamente a permeabilidade do material ao hidrogênio. A

figura 8 mostra a variação do coeficiente de difusão do hidrogênio com a variação da temperatura [16].

Os aços inoxidáveis austeníticos são menos suscetíveis a fragilização pelo hidrogênio do que os aços ferríticos pela baixa difusividade e a alta solubilidade, e consequentemente, a baixa permeabilidade do hidrogênio atômico na microestrutura cúbica de face centrada (CFC) da fase austenita do que na microestrutura cúbica de corpo centrado (CCC) da fase ferrítica. Esse efeito redonda ou serve de barreira para o processo de trincamento nos aços inoxidáveis na matriz predominantemente austenítica. A permeabilidade do hidrogênio atômico em aço inoxidável austenítico a temperatura ambiente é da ordem de 2 a 3 vezes menor do que o aço inoxidável ferrítico [17]. Em meios contendo hidrogênio e íons cloreto, o aumento da temperatura aumenta a mobilidade do hidrogênio atômico absorvido na matriz de ferrita, afetando o efeito causado pelo hidrogênio ao mesmo tempo em que aumenta a contribuição dos íons cloreto para o trincamento do aço inoxidável. O resultado encontrado indica que o processo predominante em temperatura elevada é uma combinação de mecanismo catódico e anódico e na temperatura ambiente, o mecanismo dominante é o catódico [18].

A suscetibilidade dos aços ao trincamento em meios com H_2S ou H_2 depende das seguintes variáveis: pressão parcial de H_2S ou H_2 ou concentração de íons hidrogênio em água ou pH, temperatura, tempo de exposição. A microestrutura, dureza, condição da superfície exposta ao hidrogênio, nível de solubilidade, difusividade e, consequentemente, o grau de permeabilidade de hidrogênio atômico no aço, o nível de tensões internas que irão definir o nível de resposta do material ao meio corrosivo.

As trincas podem se apresentar dentro da estrutura dos aços inoxidáveis com aparência intergranular ou frequentemente transgranulares com ponta sem ramificações. A morfologia da trinca no aço é definida de acordo com a estrutura presente nos aços inoxidáveis.

A resistência ao trincamento sob tensão pelo hidrogênio em meios contendo H_2S dos aços inoxidáveis está também relacionada com as suas resistências mecânicas. Aços inoxidáveis de alta resistência e baixa ductilidade são mais suscetíveis a esse processo de trincamento.

A figura 8 mostra exemplos de perda de ductilidade ou fragilização induzida pelo hidrogênio nos aços inoxidáveis.

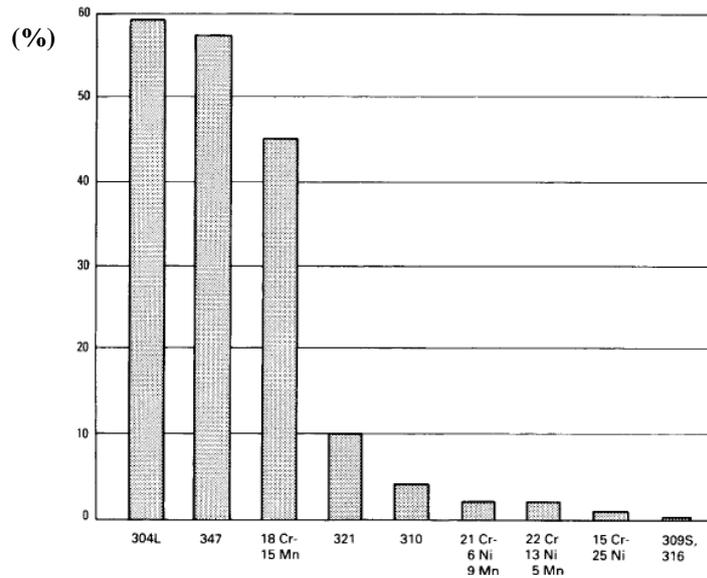


Fig. 8: Percentual de redução da ductilidade de vários aços inoxidáveis em condição com pressão elevada de hidrogênio.

2.3.5. Corrosão por Bissulfeto de Amônia ($\text{NH}_4\text{HS}_{(s)}$) ou Cloreto de Amônia ($\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}$):

Correntes de gás úmido contendo NH_3 , H_2S e HCl se associam conforme as equações de reação (10) e (11) formando bissulfeto de amônio e cloreto de amônio. Esses produtos irão causar corrosão com características erosivas e localizadas.



* $(\text{RA} + \text{RB} \rightarrow \text{P})$, $K_p = p[\text{RA}] \times p[\text{RB}]$, onde:

$p[\text{RA}]$ = pressão parcial do reagente A

$p[\text{RB}]$ = pressão parcial do reagente B

A tendência à precipitação de cloreto de amônio é maior devido à sua constante de precipitação ser menor do que o bissulfeto de amônia, necessitando somente de pequenas concentrações de cloreto de hidrogênio gasoso (HCl) e gás amônia (NH₃) para formação dos sais de cloreto. A maior tendência a precipitação do cloreto de amônia é demonstrada pela sua constante de dissociação (K_p) calculada na temperatura de 100 °C conforme mostrado na equação 11, que é muito menor que a constante de dissociação do bissulfeto de amônia [19]. Quanto maior a quantidade de cloreto de hidrogênio gasoso maior o risco de corrosão sob depósito nos aços inoxidáveis. A presença, também, de íons hidrogênio dissolvidos diminuem o pH da água nas interfaces saís-metal e os íons cloreto inibem a repassivação do filme de óxido danificado promovendo a dissolução do metal base, o que pode levar a corrosão sob tensão do material em condições de serviço com pressão de serviço muito elevada.

2.4 – Aços Inoxidáveis.

Os aços inoxidáveis são ligas ferrosas contendo cromo como elemento principal de liga. O elemento principal deve ser adicionado numa concentração mínima de 11%w (p/p) a fim de conferir boa resistência aos ambientes corrosivos. A resistência do aço à corrosão em baixa temperatura em meio aquoso é obtida através da passivação pela presença do cromo. A passivação compreende a formação de um óxido na superfície do metal formada pela reação de combinação do oxigênio com o elemento de liga cromo do aço, devendo ser auto-regenerável quando danificado. A resistência a corrosão das ligas com cromo podem ser aumentada principalmente com a adição de outros elementos que influenciam na eficácia do cromo na formação e na manutenção do filme.

2.4.1- Efeito dos Elementos de Liga.

Uma medida para aumentar a vida de campanha nos projetos de sistemas de UHDT é selecionar aços inoxidáveis com altos teores de elementos de liga, que são mais resistentes ao trincamento sob tensão em presença de H₂S e corrosão sob tensão por íons cloreto.

Os elementos de ligas que são adicionados com esse objetivo, além de outras influências nas propriedades aços inoxidáveis são apresentados a seguir:

I-Cromo (Cr)

Elemento estabilizante da fase ferrita. Cria as propriedades do aço inoxidável e essencial para a formação do filme passivo. Quanto maior a quantidade de cromo maior a estabilidade do filme passivo e, conseqüentemente, o aço apresenta maior proteção contra a corrosão uniforme e a oxidação em altas temperaturas.

Formador de carboneto (Cr_{23}C_6) e de fases intermetálicas frágeis, tais como sigma e α' , uma maior adição de cromo podem afetar negativamente a estabilidade do aço inoxidável, reduzindo a ductilidade, tenacidade, resistência à corrosão, a soldabilidade e a facilidade de fabricação.

II-Níquel (Ni)

A presença do níquel em solução sólida na estrutura cristalina auxilia na repassivação dos aços inoxidáveis, facilitando a recuperação do filme protetor de óxido em meios ácidos redutores. Estabiliza a estrutura austenítica melhorando a resistência a corrosão além das propriedades mecânicas e das características de fabricação dos aços inoxidáveis. Auxilia a manter a proporção ideal constante entre a fase ferrita e a austenita, 50/50 %w (p/p), com a variação da temperatura nos aços inoxidáveis duplex. A adição de teores acima de 30%w (p/p) retarda muito a corrosão uniforme e a oxidação a alta temperatura, além de promover boa resistência à corrosão sob tensão. Os aços inoxidáveis austenítico da série 300, com teores de níquel acima de 20%w (p/p) são significativamente mais resistente à CST. A figura 9 [20] mostra a influência do Níquel na resistência de fios de aço inoxidáveis a CST por íons cloreto.

A resistência mínima a ruptura do aço inoxidável se encontra entre os teores de 6 a 12% w (p/p) de Ni.

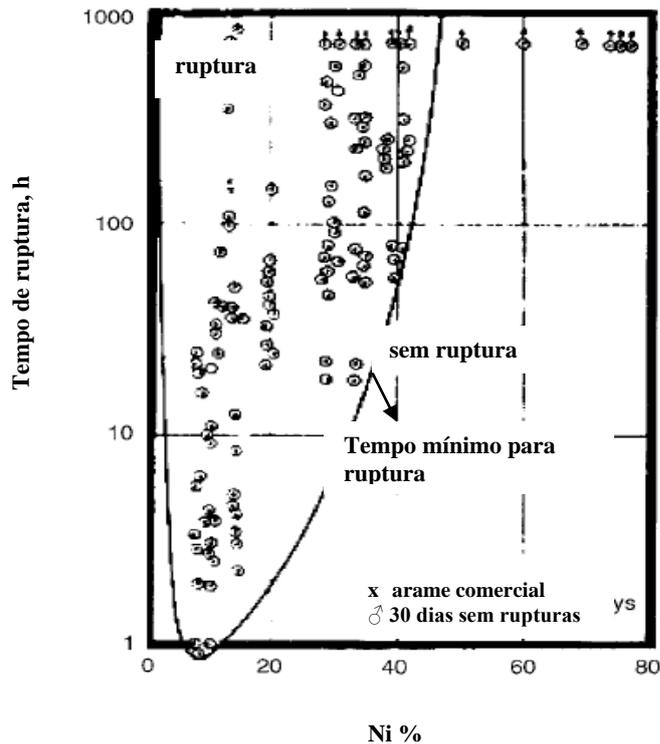


Figura 9: Efeito do níquel na resistência a CST dos fios de aços inoxidáveis 18-20% Cr em solução à quente de MgCl. (Adaptado de Copson)

III- Molibdênio (Mo)

Estabiliza a ferrita e com o elemento químico em solução sólida endurece o aço inoxidável. A adição do molibdênio aumenta a resistência à corrosão por pites e por frestas. A adição do molibdênio combinada com o cromo melhora muito a estabilização do filme passivo e retarda a iniciação ou previne a formação de pites. O molibdênio aumenta, também, a tenacidade à fratura dos aços inoxidáveis (K_{iSCC}) conforme mostrado na figura 10.

O cromo e o molibdênio são fortes promotores da fase ferrita, que em grandes concentrações na ferrita residual dos aços inoxidáveis austenítico e duplex promove a precipitação da fase intermetálica sigma.

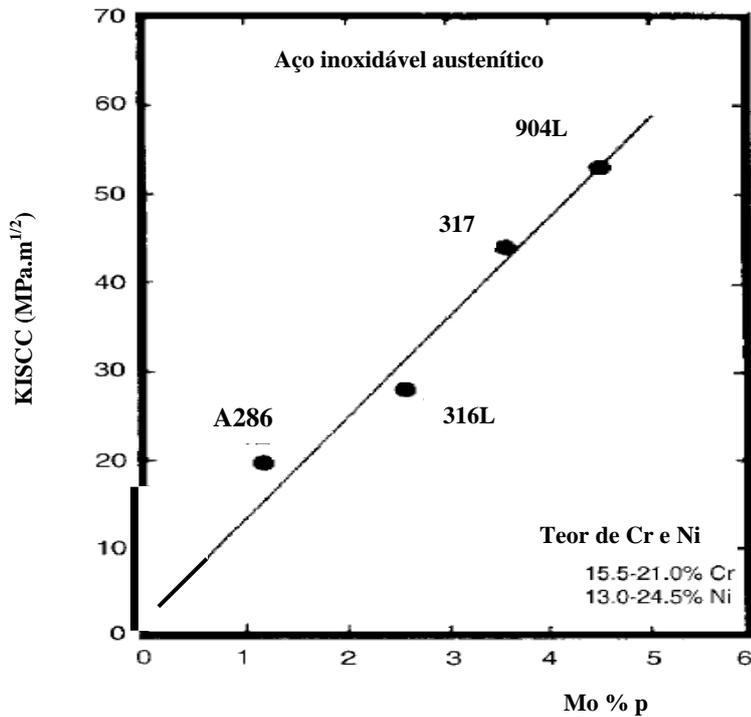


Figura 10: Efeito do molibdênio na tenacidade à fratura da liga Fe-Cr-Ni-Mo em solução aquosa aerada de 22% de NaCl, a 105 °C. (Adaptado de ASM)

IV- Carbono (C)

A presença desse elemento em solução sólida aumenta a resistência mecânica de aço inoxidável por meio do endurecimento dado pelo tratamento térmico, isso acontece frequentemente para os aços martensíticos. Para os aços inoxidáveis austeníticos, o endurecimento somente é conseguido por meio do carbono em solução sólida ou pela precipitação de carbonetos de titânio e nóbio, entretanto, a reação com cromo formando carbonetos de cromo (Cr_{23}C_6) prejudica a resistência à corrosão porque pode promover a sensitização do aço em temperaturas elevadas. O aumento do teor de carbono diminui a tenacidade dos aços inoxidáveis ferríticos diminuindo o tempo para ruptura e, assim, a resistência à corrosão sob tensão [22].

V- Nitrogênio (N)

Elemento químico fortemente estabilizador da austenita, sendo vinte vezes mais efetiva do que o níquel (20xNi). O nitrogênio, ao estabilizar a fase austenita nos aços inoxidáveis, diminui a precipitação de fases intermetálicas, tal como a sigma, através da redução na partição do cromo entre as fases existentes na estrutura dos aços inoxidáveis. O nitrogênio em solução sólida intersticial proporciona maior endurecimento dos aços inoxidáveis aumentando a sua resistência mecânica, o nitrogênio em solução aumenta a tensão de escoamento dos aços inoxidáveis austeníticos aproximando-a da resistência dos aços inoxidáveis ferríticos. O nitrogênio aumenta também a resistência à corrosão localizada ou por pites e por frestas dos aços inoxidáveis austeníticos por meio da estabilização da austenita com melhor distribuição do cromo gerando maior estabilidade do seu filme de passivação.

2.4.2- Principais Grupos de Aços Inoxidáveis.

Os aços inoxidáveis que podem ser usados nas UHDT são divididos em cinco grupos principais com base na fase constituinte predominante da microestrutura do aço: Ferrítico, Martensítico, Austenítico e Superaustenítico e Duplex (Ferrítico-Austenítico).

2.4.2.1- Aços Inoxidáveis Ferríticos.

Aços inoxidáveis com estrutura cúbica de corpo centrado (CCC). Esse aço tem por característica a baixa ductilidade, tensão elevada de escoamento, ser magnético e endurecível por deformação a frio. O aumento do teor de cromo estabiliza em temperaturas elevadas a estrutura ferrítica.

Os elementos intersticiais carbono e nitrogênio possuem alta difusividade e baixa solubilidade na estrutura ferrítica. Altos teores de carbono e nitrogênio, juntamente com o aumento no teor de cromo, irão proporcionar aos aços inoxidáveis ferríticos propriedades de elevada resistência mecânica e à corrosão. Entretanto, aumento nos teores de carbono e nitrogênio favorece a sensitização do aço devido à

precipitação de carbonetos e nitretos de cromo empobrecendo de cromo a vizinhança ao longo dos contornos de grão. Os inoxidáveis ferríticos com altos teores de cromo quando submetidos à alta temperatura, também, são bastante suscetíveis a nucleação de fase intermetálica sigma e a precipitação de fase frágil.

A adição de maiores teores de molibdênio diminui a resistência a fragilização pelo hidrogênio.

A adição de maiores teores de cromo, carbono e nitrogênio é capaz de deslocar a temperatura de transição dútil-frágil para temperaturas acima da temperatura ambiente.

Os aços inoxidáveis ferríticos tendo elevada resistência mecânica e relativa tenacidade, são reconhecidos como bastante resistentes à corrosão sob tensão ou imune para alguns meios com cloreto. .

2.4.2.2 - Aços Inoxidáveis Martensíticos.

Aços inoxidáveis com estrutura tetragonal de corpo centrado, obtida pela transformação da austenita, que é formada pelo aquecimento da ferrita em temperaturas próxima de 925 °C (acima da temperatura A_{c3}) através do resfriamento rápido. Esses aços inoxidáveis temperados, com baixo teor de cromo e relativa quantidade elevada de carbono, apresentam alta resistência mecânica, elevada dureza, pequena ductilidade e baixa tenacidade. Os aços martensíticos com elevada dureza, acima de 22 HRC [21], são mais suscetível à corrosão sob tensão em meios úmidos com presença de íons sulfetos ou fragilidade pelo hidrogênio quando comparados aos aços austeníticos e ferríticos. São frequentemente utilizados na construção de internos de equipamentos e válvulas ou acessórios de tubulação nas plantas de refino de petróleo.

2.4.2.3 - Aços Inoxidáveis Austeníticos.

Aços inoxidáveis com estrutura cúbica de face centrada de ferro contendo os elementos de liga cromo e níquel. O aço austenítico tem por característica ser resistente a oxidação e ter elevada tenacidade em alta temperatura e ter estrutura não magnética. A

resistência à corrosão por pites e por frestas é aumentada com a adição de molibdênio. A adição de nitrogênio promove a estabilização da estrutura austenítica evitando a precipitação de fases intermetálicas. Esse aço também é susceptível à sensitização causada pela soldagem ou exposição prolongada em alta temperatura que leva a precipitação de carbonetos de cromo nos contornos de grão, diminuindo a concentração desse elemento na vizinhança em relação à área interna do grão e expondo à corrosão intergranular, que é a dissolução nas regiões do filme com baixo cromo. Dessa forma, o empobrecimento de cromo na camada da região intergranular e a presença de maior atividade nas regiões dos precipitados diminuem a resistência às várias formas de corrosão como corrosão por pites, corrosão por frestas e corrosão sob tensão.

Os aços inoxidáveis austeníticos são ligas 18% Cr e 8 % de níquel (Ni) com adição variável de molibdênio (Mo) com o objetivo de aumentar a resistência a corrosão localizada e em meios de corrosão uniforme severa com ácidos naftênicos. Os aços inoxidáveis austeníticos com baixo teor de carbono ou estabilizados com titânio (Ti) ou nióbio (Nb) e tântalo (Ta) são bastante usados nas tubulações e equipamentos das plantas de processamento de petróleo devido à sua excelente resistência à corrosão uniforme e localizada, excelente soldabilidade sem necessidade de tratamento térmico pré e pós-soldagem, elevada ductilidade e tenacidade, além de grande disponibilidade no mercado interno.

Os aços inoxidáveis austeníticos com grau L na sua designação são fornecidos com baixos teores de carbono, com teor de carbono menor ou igual a 0,03 % w (p/p), a fim de evitar a sensitização, que é a formação de uma zona empobrecida de Cr adjacente ao contorno de grão, causada pela sua precipitação em forma de carbonetos ($M_{23}C_6$) durante a soldagem ou exposição prolongada em alta temperatura, tornando o aço susceptível à corrosão intergranular.

Os aços inoxidáveis austeníticos de baixo carbono, 316L e 317L, são ligas cromo-níquel com adição de molibdênio em teores igual ou acima de 2 %w (p/p) para o 316L e 3 w% (p/p) para o 317L na sua composição química, proporcionando, assim, melhor resistência ao ataque corrosivo em meios aerado ou desaerado com íons cloreto, quando comparado aos aços inoxidáveis convencionais austeníticos 304L. Além disso, os aços inoxidáveis austeníticos, com molibdênio em solução sólida, além de apresentar boa ductilidade e resistência ao impacto à baixa temperatura apresentam maior

resistência mecânica a alta temperatura do que os aços inoxidáveis austeníticos convencionais.

Apesar da excelente resistência à corrosão uniforme em meios de baixa temperatura e por pites ou frestas proporcionada pelo molibdênio nos aços inoxidáveis 316L e 317L, esses aços inoxidáveis são bastante susceptíveis ao efeito catastrófico causado pelo processo de corrosão sob tensão na área fria, região dos sistemas de processamento das unidades de hidrotreatamentos de hidrocarbonetos com temperaturas inferiores a 300 °C, onde, principalmente, pode haver condensação de água e a precipitação de sais de cloreto nas tubulações e tubos de troca térmica dos permutadores de calor além da CST.

2.4.2.3.1 - Aços Inoxidáveis Superausteníticos.

Os aços inoxidáveis superausteníticos foram criados através da adição de elementos de liga, com o principal objetivo de preencher a lacuna existente entre os aços inoxidáveis austeníticos comuns da série 300 e as ligas de Ni-Cr-Mo com melhores características de resistência mecânica e resistência a corrosão do que dos aços da série 300 e próxima das ligas de níquel. Os aços superausteníticos são aplicados geralmente em ambientes de corrosão uniforme e localizadas severas, principalmente sob meio oxidante sulfurosos com soluções contendo alta concentração de íons cloreto. Nesses meios, os aços superausteníticos podem ser mais resistentes a corrosão por pites e por frestas devido aos números equivalentes de pites (NERP) maiores que os aços inoxidáveis austeníticos da série 300 e dos aços inoxidáveis duplex. Entretanto, os aços superausteníticos podem ser susceptíveis à CST em concentrações elevadas de íons cloreto, na presença de tensão interna residual e com o aumento da temperatura do meio.

Os aços inoxidáveis superausteníticos são fabricados com adição de elevados teores de Cr, Ni, N e Mo na tentativa de desenvolver melhores propriedades de resistência mecânica e resistência aos vários mecanismos de corrosão. Mas, a fabricação com maior adição de ligas de Cr e Mo pode promover a formação de fases secundárias de ferrita e, conseqüentemente, a nucleação da fase intermetálica frágil sigma quando submetido a trabalho a quente, o que facilita o trincamento desses aços inoxidáveis em

meios corrosivos severos com H₂S úmido. A adição elevada de nitrogênio, no entanto, promove nos aços inoxidáveis superausteníticos uma estrutura austenítica estável que mantém os elementos de liga em solução sólida aumentando a resistência à corrosão localizada e inibindo a formação de fase sigma. Dessa forma, diminui a suscetibilidade dos aços inoxidáveis superausteníticos ao trincamento [23].

2.4.2.5 - Aços Inoxidáveis Duplex.

Os aços inoxidáveis duplex são ligas ferro-cromo-níquel com teor de carbono menor que 0.03 %w (p/p) e adição de molibdênio, nitrogênio, tungstênio e cobre – assim denominados por apresentarem em sua microestrutura na condição de temperatura ambiente duas fases com frações volumétricas aproximadamente iguais: uma matriz contínua de ferrita e ilhas de austenita. A proporção igual das duas fases é obtida através do controle da temperatura de processamento e da taxa de resfriamento.

A combinação entre o valor alto de alongamento da austenita com o elevado limite de escoamento da ferrita proporciona um conjunto de excelentes propriedades mecânicas: alta resistência e elevada tenacidade. Os aços duplex apresentam limite de escoamento da ordem de duas vezes o valor dos aços austeníticos e um alongamento mínimo de 25 %w (p/p) [24].

Apresenta-se com grande disponibilidade para a fabricação de tubos de transferência de calor ou troca térmica, mas o seu uso nos equipamentos de processamento de hidrocarbonetos é limitado à temperatura de 300 °C devido à formação de fases intermetálicas que podem comprometer as propriedades mecânicas e ainda a resistência à corrosão do aço duplex em condições acima desse limite.

Apresenta geralmente excelente resistência à corrosão uniforme e localizada e boa resistência à corrosão sob tensão em meio com altos teores de íons cloreto em solução aquecida. Os aços inoxidáveis duplex possuem índices de pites elevados. O grau de resistência à corrosão localizada para os vários aços inoxidáveis duplex inicialmente pode ser determinado através da sua composição química, calculando-se o seu Numero Equivalente de Resistência ao Pite (NERP) [9]. É recomendado um NERP mínimo de 40 para aplicação do aço duplex em ambientes contendo H₂S. Os aços duplex com NERP acima de 40 são classificados como superduplex.

Apesar da presença da fase ferrita proporcionar crescimento na resistência mecânica e de corrosão sob tensão em meio aquoso com H₂S e íons cloreto nos aços duplex, foram observados que esse material submetido à hidrogenação com carregamento constante leva a uma maior fragilidade da fase ferrita em comparação com a fase austenita [25-28]. Os limites de resistência e a descrição clara do mecanismo de trincamento dos aços inoxidáveis duplex dependem da temperatura, influência de cada componente químico do meio corrosivo para o processo de trincamento e envolve a interação das diversas respostas mecânica e eletroquímica da fase ferrita e austenita. As variações das fases ferrita e austenita na estrutura do aço inoxidável duplex são causadas através das condições estabelecidas nos processos de conformação, a quente e a frio, e soldagem, seja de fabricação e reparo. [29-34]

3 - Materiais Ensaados e Procedimento Experimental.

São poucos os trabalhos que procuram definir a natureza das trincas encontradas nos aços inoxidáveis aplicados em um meio específico presente nas plantas de processamento de petróleo, contendo predominantemente H₂S e íons cloreto. Portanto, esse trabalho de tese é estabelecer uma distinção mais clara entre os dois mecanismos de corrosão sob tensão (CST) considerando um estado controlado de deformação aplicado para cada diferente aço inoxidável. A verificação da suscetibilidade ao trincamento em quatro tipos de aços inoxidáveis em meios com concentrações de íons cloreto e H₂S, obtido pelo simulador de processo e mostrado na tabela 1, é realizada sob uma tensão aplicada igual à tensão de escoamento de cada aço inoxidável. Uma vez determinados os limites de resistência à corrosão nesses meios, os aços inoxidáveis poderão ser ou não alternativas de uso para resistir à corrosão no sistema de topo de retificação da HDT. Os aços inoxidáveis serão submetidos a soluções aquosas contendo as concentrações de H₂S e íons cloreto no laboratório de corrosão e analisados com ênfase nos dois fenômenos: por íons cloreto e fragilização pelo hidrogênio na temperatura de operação.

Os aços inoxidáveis estudados são mostrados a seguir com as respectivas aplicações no sistema das UHDT:

Tabela 1**Os aços inoxidáveis estudados e respectivas aplicações no sistema das UHDT:**

	MANUFATURADOS	APLICAÇÃO DO MATERIAL
Aço Austenítico ASTM A312 GR TP317L UNS S31703	Tubos retos de condução e troca térmica, trabalhados a frio com costura.	Serviço em alta e baixa temperatura com severa corrosão uniforme.
Aço Duplex ASTM A790 GR S31803 UNS S31803	Tubos retos de condução e troca térmica sem e com costura	Serviço com severa corrosão uniforme e sujeito a corrosão sob tensão.
Aço Superduplex ASTM A790 GR S32750 UNS S32750	Tubos retos de condução e troca térmica sem e com costura	Serviço com severa corrosão uniforme e sujeito a corrosão sob tensão.
Aço Superaustenítico ASTM B668 Gr N08028 UNS N08028	Tubos retos de condução e troca térmica sem costura	Serviço com severa corrosão uniforme e sujeito a corrosão sob tensão.

3.1- Materiais dos Corpos de Prova em Anel “C” Usados nos Ensaios.

Os materiais ensaiados foram tubos usinados de diâmetro externo de 25 mm e espessura de 1,65 mm de aços inoxidáveis certificados 317L, Duplex UNS S31893 (SAF 2205), Superduplex UNS S32750 (SAF 2507) e o superaustenítico UNS N08028 (Sanicro 28). As composições químicas dos aços são mostradas na tabela 2 e suas respectivas propriedades mecânicas na tabela 3.

Tabela 2**Composição Química dos Aços Inoxidáveis Ensaçados.****Material Fornecido com Tratamento Térmico de Solubilização.**

ASTM ou UNS	Composição máxima (%peso)								NERP*
	C	Cr	Ni	Mo	Cu	N	Si	Mn	
Aço austenítico									
A 312 GR TP317L S31703	0.030 max	18.0-20.0	11.0-15.0	3.0-4.0			1.00 max	2.00 max	28.9-33.2
Aço duplex									
A 790 GR S31803 S31803	0.030 max	21.0-23.0	4.5-6.5	2.5-3.5		0.08-0.20	1.00 max	2.00 max	30.5-37.8
A 790 GR S32750 S32750	0.030 max	24.0-26.0	6.0-8.0	3.0-5.0	0.5	0.24-0.32		1.20 max	37.7-47.6
Aço superaustenítico									
B 668 Gr N08028 N08028	0.030 max	26.0-28.0	30.0-34.0	3.0-4.0	0.6-1.4		1.00 max	2.50 max	35.9-40.0

*NERP (“Numero Equivalente de Resistência ao Pite”) = %Cr + 3.3 %Mo + 16%N

Tabela 3**Propriedades Mecânicas dos Aços Ensaçados.**

ASTM ou UNS	Propriedades Mecânicas					
	Trat. Termico	Tensão de Escoamento Ksi (Mpa)	Resistência a Tração Ksi (Mpa)	Módulo de Elasticidade (E) Ksi(GPa)	Dureza (max) HBW	Diâmetro Tensionado do Anel C (mm)*
A 312 Gr TP317L S31703	Solubilização e tempera	30(205)	75(515)	29000(200)	146	24,7
A 790 Gr S31803 S31803	Solubilização e tempera	65(450)	90(620)	27500(190)	293	24,3
A 790 Gr S32750 S32750	Solubilização e tempera	80(550)	116(800)	27500(190)	300	24,2
B 668 Gr N08028 N08028	Solubilização e tempera	31(214)	73(500)	29000(200)	183	24,7

Conforme ASTM G38 [35]. Diâmetro externo após o tensionamento na tensão de escoamento. (Diâmetro externo de 25 mm antes do tensionamento).

3.2 - Corpos de Prova em Anel “C” para Ensaio de Corrosão Sob Tensão.

Devido às pequenas dimensões dos tubos para condução e troca de calor entre fluidos de processo, é usado o ensaio de corrosão sob tensão com corpos de prova na forma de anel aberto, conhecido como “anel C”. A carga no anel aberto é aplicada sob deformação constante por meio do aperto no parafuso que atravessa a linha de centro do anel, simulando uma tensão de tração circunferencial análoga à tensão causada pela pressão do fluido sobre a parede do tubo somada à tensão devida à dilatação térmica causada pela temperatura do fluido e peso próprio da tubulação. A tensão resultante deve ser mantido dentro do limite elástico. Entretanto, essa tensão pode chegar até a tensão de escoamento do material se não for controlada. Nas normas de projeto de tubulação essa tensão deve ser limitada abaixo da tensão de escoamento do aço inoxidável ensaiado. A tensão circunferencial em tubos de parede fina é calculada conforme a equação a seguir e as outras tensões são calculadas através de simulação nos programas de tubulação que avaliam a flexibilidade do sistema:

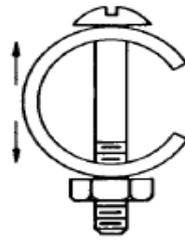
$$\sigma = \frac{P D_i}{2 t}, \text{ onde}$$

P = pressão interna,

D_i = diâmetro interno,

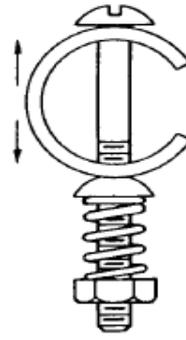
t = espessura do tubo.

Foram ensaiados em laboratório corpos de prova usinados em segmentos de tubos dos materiais certificados, solubilizados e temperados, 317L, Duplex UNS31803 (SAF 2205), Superduplex UNS S32750 (2507) e o superaustenítico UNS N08028. Os corpos de prova foram usinados e preparados conforme a norma ASTM G38 [35]. As dimensões dos anéis usinados de tubos conforme a figura 12: Diâmetro externo de 25 mm e espessura de 1,65 mm



(a)

DEFORMAÇÃO
CONSTANTE



(b)

CARGA
CONSTANTE

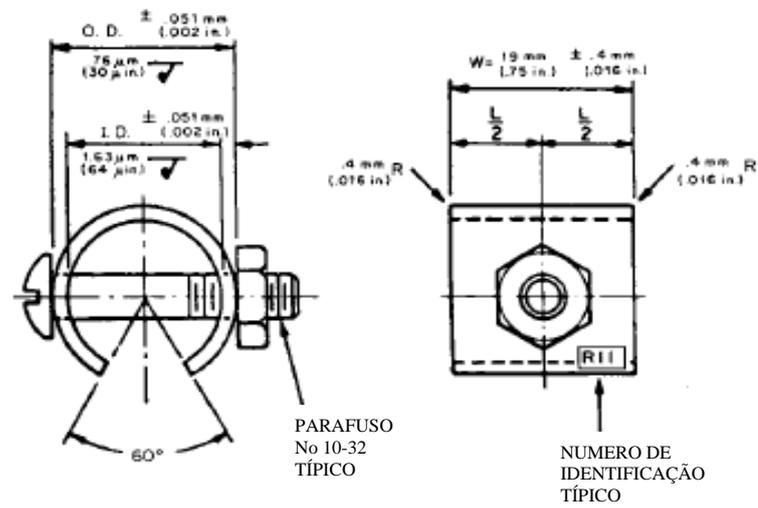


Figura 12: Tipos de corpo de prova e dimensões padrão do anel “C” para ensaios de CST. (Extraído deASTM G38)



Figura 13: Detalhe do corpo de prova, usinado a partir de tubos de diferentes materiais, montado com o parafuso de tensionamento e o isolamento para evitar o efeito galvânico durante o ensaio.

A tensão elástica ou de escoamento de cada anel foi determinada calculando-se a deflexão necessária na direção radial dada pelo aperto do parafuso montado transversalmente ao anel. A deflexão para cada anel foi calculada conforme a equação abaixo:

$$OD_f = OD - \Delta \quad (\text{II})$$

$$\Delta = f \pi D^2 / 4 E t Z \quad (\text{III})$$

onde:

OD = diâmetro externo do anel “C” sem deformação [in ou mm],

OD_f = diâmetro externo do anel “C” deformado [in ou mm],

f = tensão requerida [Mpa ou psi],

Δ = deflexão do anel na tensão requerida [in ou mm],

D = (OD-t) diâmetro médio [in ou mm]

t = espessura do anel “C” [psi ou Mpa],

E = módulo de elasticidade [in ou mm],

Z = fator de correção para vigas encurvadas conforme fig 14.

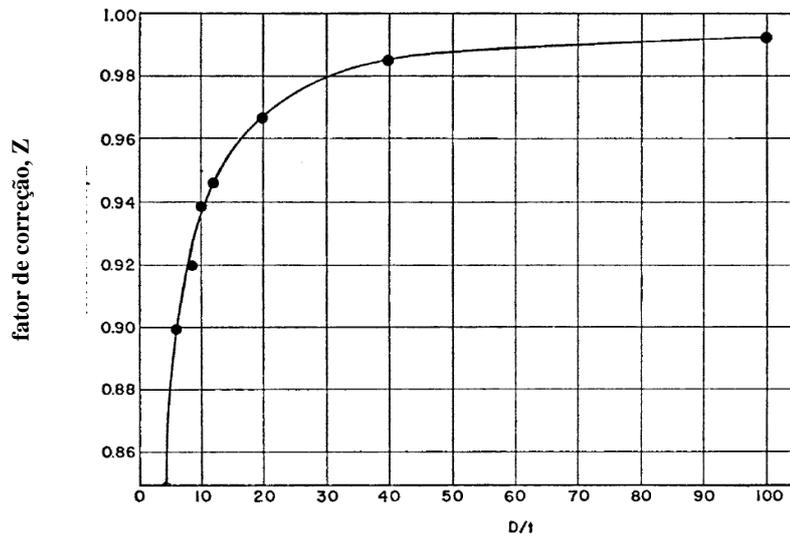


Figura 14: Fator de correção para vigas encurvadas

A figura 15 mostra a variação da tensão circunferencial elástica requerida no anel “C” com o diâmetro final calculado através da equação (II) para todos os aços ensaiados. A deflexão pode ser obtida pela equação (III) com o diâmetro final retirado do gráfico.

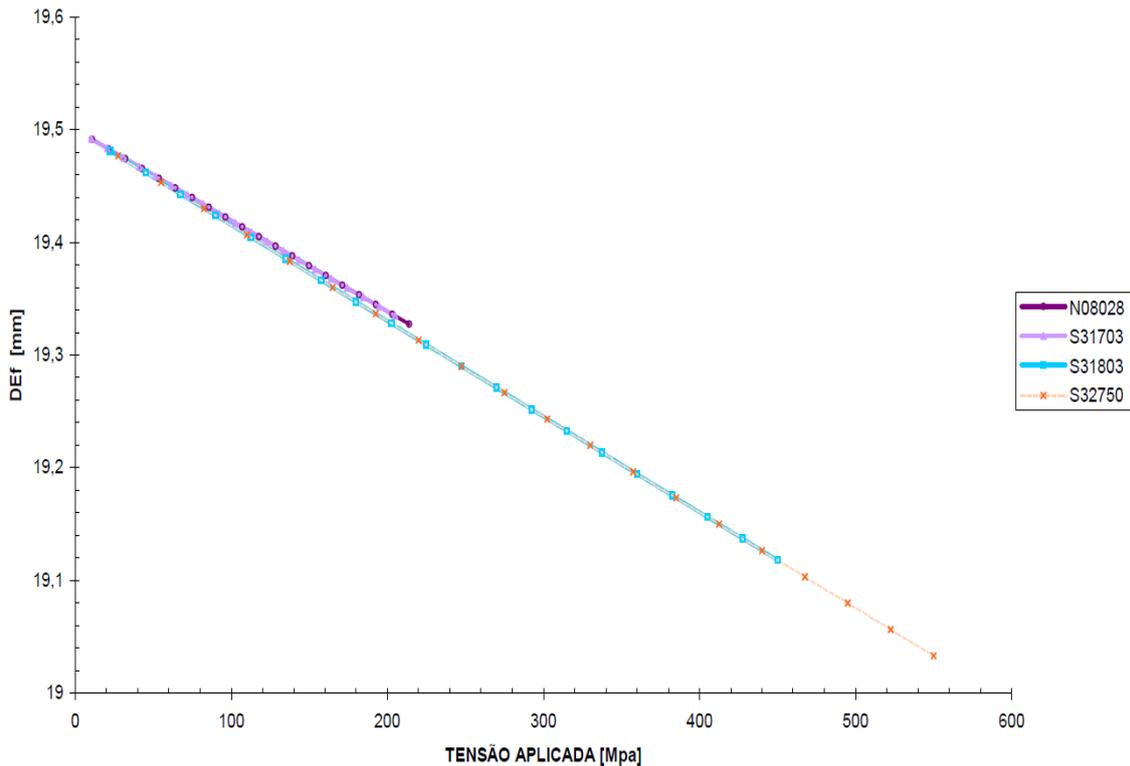


Figura 15: Diâmetro final do anel “C” para os aços inoxidáveis ensaiados em função da tensão aplicada.

Dessa forma, o nível de tensão pode ser precisamente controlado medindo a deflexão resultante com micrometros ou “strain gages” [20].

Os meios corrosivos preparados para os ensaios dos corpos procuram simular as condições severas que podem estar presentes no sistema de topo da retificadora da UHDT. Os dados obtidos para a preparação do meio corrosivo foram realizados conforme os procedimentos descritos no item 3.3.1..

3.3- Equipamentos de Ensaio de Corrosão no Laboratório.

Foram montados seis conjuntos de corpos de prova em anel “C” conforme ilustrado na figura 16. Cada conjunto de quatro corpos de prova em anel “C” foi

montado sobre um suporte e colocado dentro da autoclave cilíndrica. O conjunto de anéis foi imerso completamente em solução aquosa com concentração de íons cloreto e sulfeto de hidrogênio obtido através de titulação no laboratório. O detalhe da autoclave cilíndrica com o conjunto de corpos de prova e o detalhe da estufa rotatória com as autoclaves cilíndricas no seu interior são mostrados, respectivamente, na figura 17 e 18.



Figura 16: Detalhe do suporte com o conjunto de quatro anéis de aço inoxidáveis a serem submetidos simultaneamente a uma condição de ensaio.



Figura 17: Detalhe da inserção do dispositivo de suporte com os quatros corpos de prova na autoclave cilíndrica.



Figura 18: Detalhe da estufa rotatória com as autoclaves cilíndricas.

3.3.1- Características do Meio Corrosivo de Ensaio

Cada solução aquosa com a concentração determinada de H_2S dissolvido foi gerada no laboratório por meio da reação do sulfeto de ferro (FeS) com o ácido sulfúrico (H_2SO_4) na temperatura e pressão ambiente. O sulfeto de hidrogênio produzido pela reação foi injetado no recipiente junto com a água líquida inicialmente borbulhada com nitrogênio. Com o titulador potenciométrico mostrado na figura 19, as concentrações de H_2S dissolvidos em ppm/peso na solução aquosa de ensaio foram controladas para os valores de concentração calculados pelo programa de simulação de processo PRO II, respectivamente nas pressões parciais de 0,1 psig, 1,0 psig e 10 psig de sulfeto de hidrogênio. A simulação usando o programa nas pressões parciais de sulfeto de hidrogênio foi realizada na temperatura constante de 100 °C e com a concentração constante de 300 ppmw de NaCl. As concentrações de H_2S dissolvidos e pH resultantes da simulação para cada pressão parcial são mostradas na tabela 4.



Figura 19: Titulador potenciométrico para controle do teor de H_2S na solução de ensaio.

Tabela 4**Concentrações de Contaminantes e pH Calculados com o Simulador de Processo PRO II.**

Pressão Parcial de Sulfeto de Hidrogênio (Psig)	Concentração de [H ₂ S], [Cl ⁻], [H ⁺], [HS ⁻] (ppm em peso)	pH
pH ₂ S: 0.1	[H ₂ S]: 10,33 [Cl ⁻]: 181,93 [H ⁺]: 0,011 [HS ⁻]: 0,36	5,0
pH ₂ S: 1	[H ₂ S]: 103,22 [Cl ⁻]: 181,91 [H ⁺]: 0,035 [HS ⁻]: 1,14	4,5
pH ₂ S: 10	[H ₂ S]: 1038,3 [Cl ⁻]: 181,84 [H ⁺]: 0,11 [HS ⁻]: 3,60	4,0

Após a titulação de cada solução aquosa nas respectivas concentrações de 10,33, 103,22 e 1038,3 ppmw de H₂S, cada um dos três conjuntos de corpos de prova foi completamente imerso em cada uma das três soluções no interior de cada autoclave, que foi selado adequadamente para evitar vazamento e aquecido até a temperatura de ensaio de 100 °C dentro de estufas rotatórias durante 168 horas e 336 horas.

Realizado os ensaios, os anéis foram retirados dos suportes, liberados os parafusos, limpos com álcool e levados para exame em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).

4 – RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO

4.1 – Resultados e Discussão da Simulação de Processo.

O trincamento assistido pelo ambiente com íons cloreto e na presença ou não de H_2S é considerado um mecanismo importante de dano por corrosão na indústria de processamento de petróleo .

A severidade desse dano por corrosão depende de vários fatores como temperatura, pressão, pH, composição da corrente de água líquida, pressão parcial de H_2S e H_2 , presença de fases não aquosas e condições de escoamento.

Com o objetivo de calcular o pH, as concentrações de íons cloreto e H_2S dissolvidos na corrente de água líquida em função da pressão parcial de H_2S , reproduzindo de forma eficiente os experimentos de corrosão em laboratório, além de validar os dados de processo frequentemente fornecidos para os projetos básicos de unidades de hidrotreatamento de petróleo e os limites de íons cloreto e pressão parcial de H_2S recomendados pela norma NACE MR0175 para os aços inoxidáveis duplex e superduplex, surgiu a necessidade de desenvolver um modelo nos simuladores de processo que represente de maneira mais confiável as condições do ambiente corrosivo encontrada nesses sistemas de processamento e no gráfico da figura 7 por meio de simuladores de processo.

O programa de simulação de processo deve incluir um módulo termodinâmico e eletroquímico. O módulo termodinâmico deve prever o equilíbrio das fases, a evolução e as atividades das espécies químicas. Em função da solução química, o módulo eletroquímico deve prever os processos na superfície do metal que levam ao processo de trincamento.

Dessa forma, o simulador PRO II foi escolhido por conter esses módulos para simular adequadamente a solução de ensaio.

A figura 16 mostra detalhe do sistema de topo da retificadora no fluxograma de engenharia da unidade de hidrotreatamento de diesel da REGAP, refinaria localizada no Estado de Minas Gerais. Nesse detalhe estão indicadas os trechos de tubulação identificados como L-99 e L-100 e os respectivos dados de contaminante fornecidos no projeto básico dessa unidade que são mostrados nas tabelas 5 e 6 da página 47.

Os contaminantes presentes no sistema de topo são gerados durante o processo de hidrotreatamento. O H_2S é o produto de reações catalíticas com o hidrogênio, dessulfurização de mercaptans, sulfetos, bissulfetos ou tiofenos, e o cloreto é o produto da hidrogenação de compostos de hidrocarboneto clorado, que ocorrem de acordo com as equações químicas de (1) a (7).

Analisando os dados de projeto da UHDT da REGAP, notamos que a ausência somente dos valores de pH da corrente de água líquida nos trechos de tubulação não permitiu validar esses resultados para a geração da solução de ensaio proposto nesse trabalho.

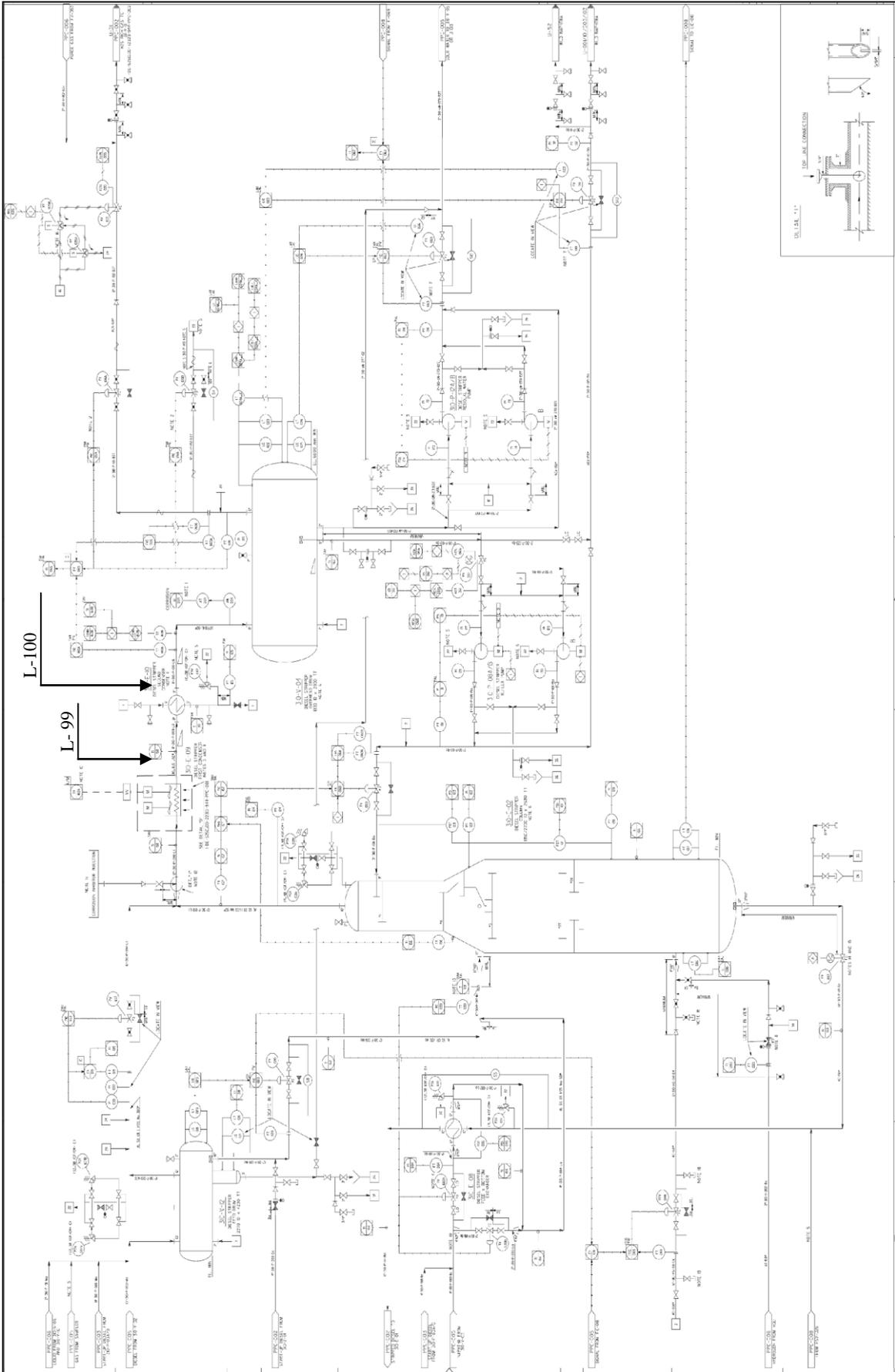


Figura 20: Detalhe do fluxograma de engenharia da UHDT da REGAP, mostrando o sistema de topo da retificadora de H₂S

4.1.1- Dados de Projeto Obtidos para as Linhas de Topo da Retificadora de UHDT de Instáveis da REGAP.

Nas tabelas abaixo são mostradas as composições químicas das correntes nas tubulações L-99 e L-100 fornecidos para o projeto da UHDT da REGAP.

Tabela 5

Composição química da corrente na tubulação L-99

Temperatura: 90 °C (projeto)	CASO NORMAL		CASO ALTERNATIVO I		CASO ALTERNATIVO II	
	Fase líquida	Fase líquida aquosa	Fase líquida	Fase líquida aquosa	Fase líquida	Fase líquida aquosa
H ₂ O	0,04 % w	98,63 % w	0,04 % w	98,38 % w	0,04 % w	98,51 % w
H ₂	0,01 % w	0,00 % w	0,01 % w	0,00 % w	0,01 % w	0,00 % w
H ₂ S	0,09 % w	0,77 % w	0,28 % w	1,00 % w	0,10 % w	0,68 % w
NH ₃	0,00 % w	0,54 % w	0,00 % w	0,56 % w	0,00 % w	0,55 % w
CO ₂	0,00 % w	0,06 % w	0,01 % w	0,06 % w	0,02 % w	0,27 % w
Íons cloreto	0,00 % w	270 ppmw	0,00 % w	270 ppmw	0,00 % w	270 ppmw
NH ₄ SH	0,00 % w	0,00 % w	0,00 % w	2,05 % w	0,00 % w	0,00 % w

Tabela 6

Composição química da corrente na tubulação L-100

Temperatura: 100 °C (projeto)	CASO NORMAL		CASO ALTERNATIVO I		CASO ALTERNATIVO II	
	Fase líquida	Fase líquida aquosa	Fase líquida	Fase líquida aquosa	Fase líquida	Fase líquida aquosa
H ₂ O	0,02 % w	98,35 % w	0,02 % w	97,57 % w	0,02 % w	98,24 % w
H ₂	0,01 % w	0,00 % w	0,01 % w	0,00 % w	0,01 % w	0,00 % w
H ₂ S	0,10 % w	0,96 % w	0,35 % w	1,61 % w	0,12 % w	0,78 % w
NH ₃	0,00 % w	0,58 % w	0,00 % w	0,82 % w	0,00 % w	0,59 % w
CO ₂	0,00 % w	0,10 % w	0,01 % w	0,00 % w	0,02 % w	0,40 % w
Íons cloreto	0,00 % w	270 ppmw	0,00 % w	270 ppmw	0,00 % w	270 ppmw
NH ₄ SH	0,00 % w	0,00 % w	0,00 % w	2,41 % w	0,00 % w	0,00 % w

4.1.2 - Condições Adotadas para a Simulação de Processo.

- Compostos químicos polares potencialmente corrosivos, H_2S , $NaCl$ e H_2 , que podem causar o trincamento de aços concentram-se preferencialmente na fase aquosa, fase líquida polar presente na corrente de processo;
- Elaboração de um modelo simplificado com uma mistura bifásica de vapor saturado com H_2S e N_2 e uma fase de água condensada em equilíbrio dentro de um vaso de expansão no programa de simulação de processo PRO II;
- Temperaturas de ensaio próximas as temperatura das linhas de topo da retificadora à jusante e à montante do segundo condensador: 80 °C e 100 °C;
- Concentrações de íons cloreto: 150 ppmw e 300 ppmw;
- Pressões parciais de H_2S no sistema: 0,1, 1,0 e 10 psig

A simulação foi feita no PRO II construindo-se um modelo com um vaso de expansão, ou autoclave, e quatro correntes conforme o fluxograma mostrado na figura 21.

Duas correntes de entrada no tambor: uma corrente de gás com quantidades definidas de H_2S e N_2 na mistura e a segunda corrente de salmoura líquida com quantidade de 150 ou 300 ppmw de $NaCl$ em solução.

Duas correntes de saída do tambor: uma corrente de gás com as pressões parciais de H_2S definidas de 0,1 psig ou 1,0 psig ou 10 psig e a segunda corrente com H_2S e íons cloreto dissolvidos em água líquida, cujas quantidades são resultados obtidos através da equação de estado para eletrólitos presente nesse programa.

As variáveis de entrada para o processamento numérico no programa PRO II estão mostradas na tabela 7, na página 50.

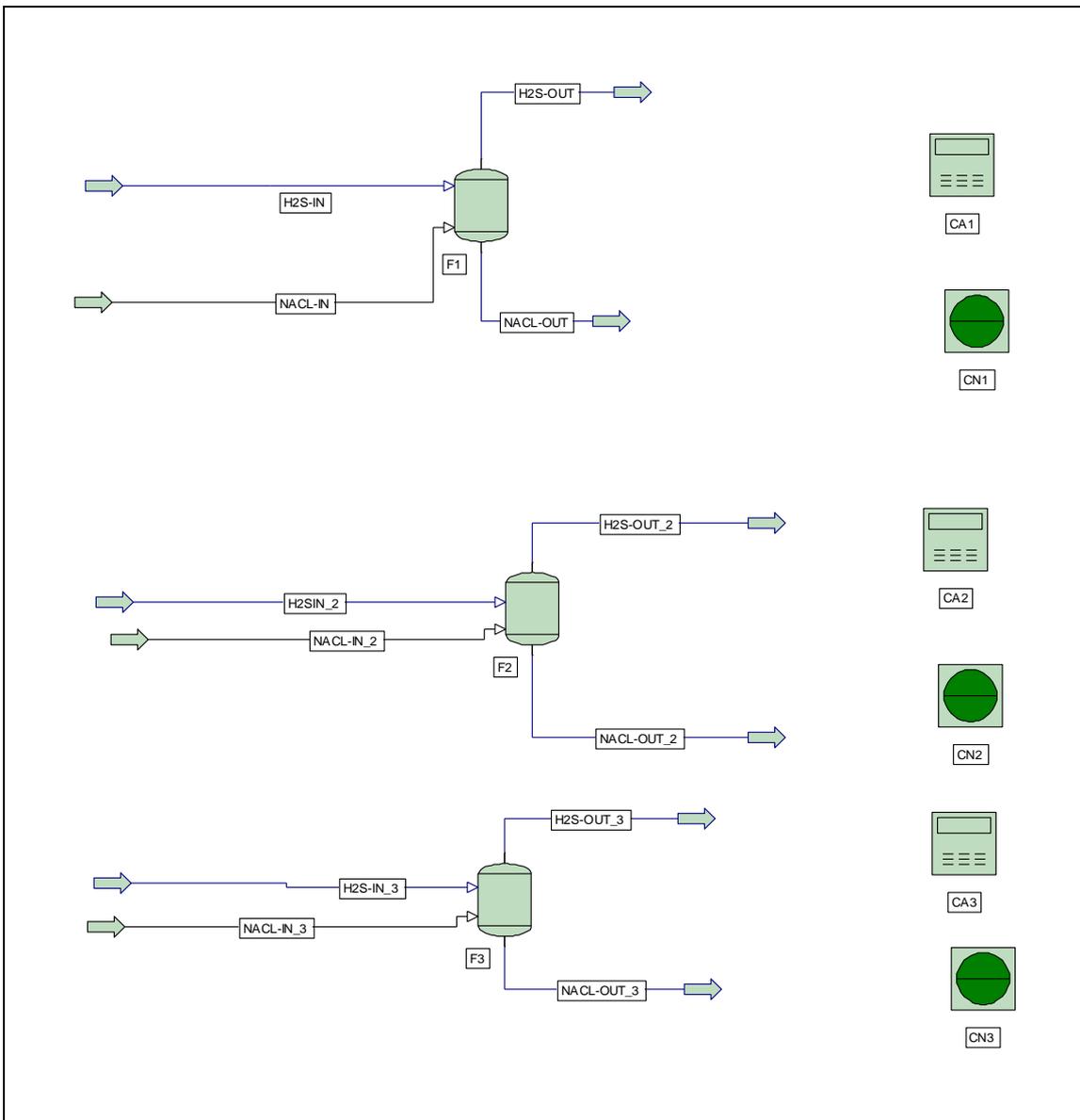


Figura 21: Fluxograma simplificado representando o modelo para obtenção das concentrações de contaminantes usado no programa.

4.1.3 - Valores das Concentrações de H₂S, íons Cl⁻, H⁺ e HS⁻ em Solução de Água Obtida da Simulação Através do Programa PRO II.

Os resultados da simulação são mostrados da tabela 7 para cada corrente de saída e entrada da figura 17.

Tabela 7

Condições na Autoclave e nas Correntes de Entrada e Saída

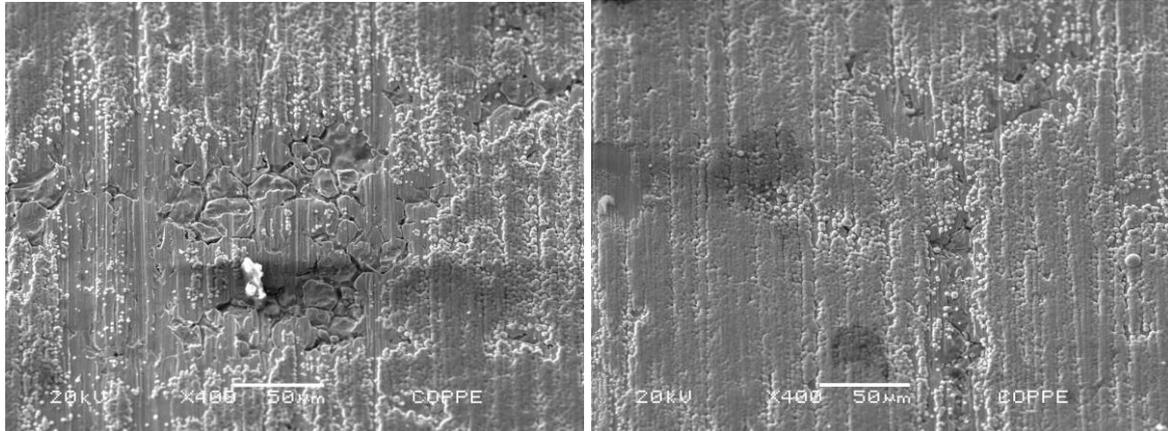
Temperatura de 100° C, Pressão Total de 3.0 Kg/cm ² (g)			
Concentração de Cloreto de Sódio em ppmw da corrente NaCl-IN.	Pressão parcial de Sulfeto de Hidrogênio em psig na corrente H ₂ S-OUT.	Relação de H ₂ S/N ₂ e Vazão total da corrente de entrada H ₂ S/N ₂ -IN (Kg/h) à temperatura de 25° C.	Composição da corrente de saída NaCl-OUT com as concentrações em ppmw e pH
[NaCl] : 300	pH ₂ S: 0.1	[H ₂ S] : 30 % [N ₂] : 70 % Vazão total: 81,9	[H ₂ S]: 10,33 [Cl ⁻]: 181,93 [H ⁺]: 0,011 [HS ⁻]: 0,36 pH : 5,0
[NaCl] : 300	pH ₂ S : 1	[H ₂ S] : 50 % [N ₂] : 50 % Vazão total: 0,043	[H ₂ S]: 103,22 [Cl ⁻]: 181,91 [H ⁺]: 0.035 [HS ⁻]: 1,14 pH: 4.5
[NaCl] : 300	pH ₂ S : 10	[H ₂ S] : 50 % [N ₂] : 50 % Vazão total: 86,9	[H ₂ S]: 1038,3 [Cl ⁻]: 181,84 [H ⁺]: 0,11 [HS ⁻]: 3,60 pH: 4,0

Os resultados obtidos usando o simulador PRO II foram aproveitadas para a elaboração do meio corrosivo no ensaio, ao invés dos dados usados para a seleção dos materiais para construção das tubulações e equipamentos do sistema de topo da UHDT, devido à presença da equação termodinâmica para eletrólitos embutida nesse simulador de processo [39]. O simulador PRO II permitiu estimar os teores dos elementos químicos iônicos dissolvidos na água e determinar o pH, parâmetros frequentemente não disponíveis em dados de projeto de unidades de processo.

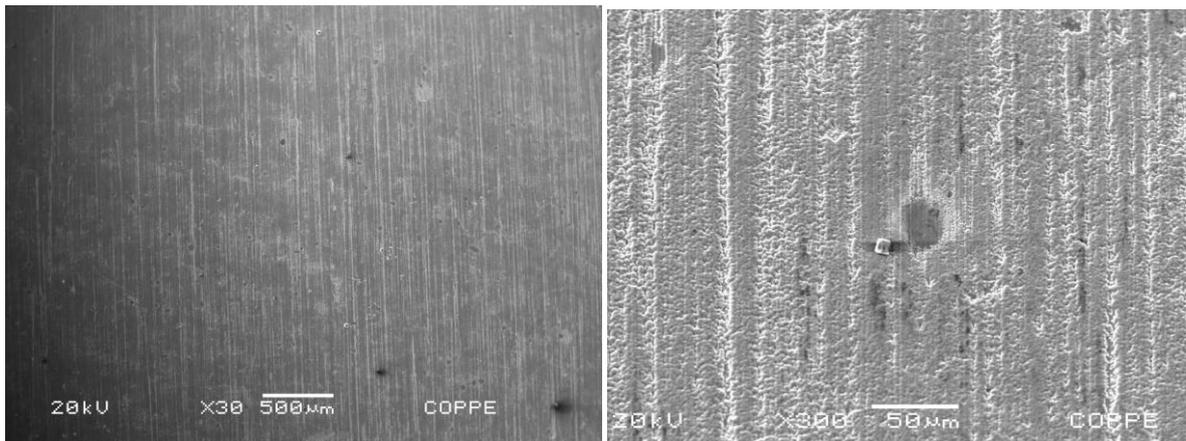
4.2. - Resultados e Discussão do Exame dos Corpos de Prova Ensaçados com MEV/EDS.

No item da página seguinte, são apresentadas as discussões dos exames obtidos através do MEV.

4.2.1- Discussão dos Resultados Obtidos Através do MEV.



(a) Aço 317L



(b) Aço superaustenítico UNS N8028

Figura 22: Análises de MEV da superfície superior do anel “C”, região de maior deformação, em solução com 300 ppmw de NaCl e pH₂S de 10 psig, 168 h: (a) corrosão severa com trincas na superfície do aço 317L, (b) superfície sem corrosão localizada e trinca do aço superaustenítico UNS N8028.

A figura 22(a) mostra trincas de corrosão sob tensão com possíveis ramificações secundárias intergranulares na estrutura do aço 317L causada pela elevada quantidade de íons cloreto no ensaio de 168 horas. As trincas de corrosão sob tensão no aço inoxidável 317L foram induzidas pela elevada concentração de íons cloreto e pela acidificação causada pelo sulfeto de hidrogênio presente no meio. A presença de grande quantidade de íons cloretos impede a repassivação local do filme de proteção do aço que foi quebrada pela elevada deformação causada pela carga aplicada no corpo de prova, expondo o substrato ao mesmo tempo a dissolução severa do Fe. Esses locais são pequenas regiões com acidez elevada que favorece a nucleação de trincas causada pela acelerada dissolução anódica do Fe. A figura 22(a) mostra também o sulfeto de ferro (FeS) no filme de óxido de cromo de proteção entre as regiões de corrosão localizada e partes internas ao substrato danificados pelas trincas.

Regiões com corrosão localizada ou pites na superfície dos aços inoxidáveis deformados irão permitir a absorção de hidrogênio atômico formado pela concentração elevada de sulfeto de hidrogênio dissolvido na solução, diminuindo dessa maneira o tempo para a nucleação e a propagação da trinca do pite para o interior do material e, também, na direção das regiões de corrosão localizada, fragilizando os aços. O sulfeto de hidrogênio através da reação em meio úmido acidifica e retarda a formação de H₂, aumentando o tempo de exposição ao hidrogênio atômico:



O hidrogênio atômico produzido penetra através do substrato migrando para as inclusões, contornos de grão e interface de fases, fragilizando a estrutura do aço inoxidável duplex e superduplex e, dessa maneira, acelera o desenvolvimento das trincas.

A figura 22(b) mostra o aço superaustenítico sem corrosão localizada severa e sem trincas, justificando a elevada resistência do material à corrosão sob tensão, na temperatura de 100 °C e concentração 1.000 ppmw de H₂S no ensaio de 168 horas. A alta resistência a corrosão é devida a grande adição de elementos de liga na fabricação dos aços superaustenítico, tais como cromo, molibdênio, níquel e nitrogênio, que promove o aumento da resistência a corrosão localizada desse material.

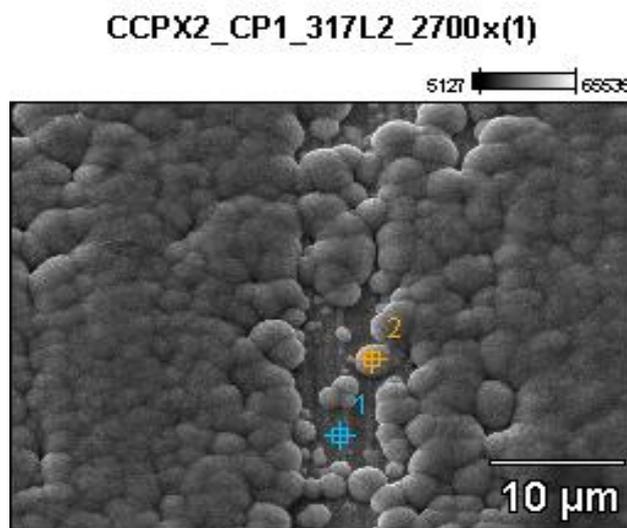
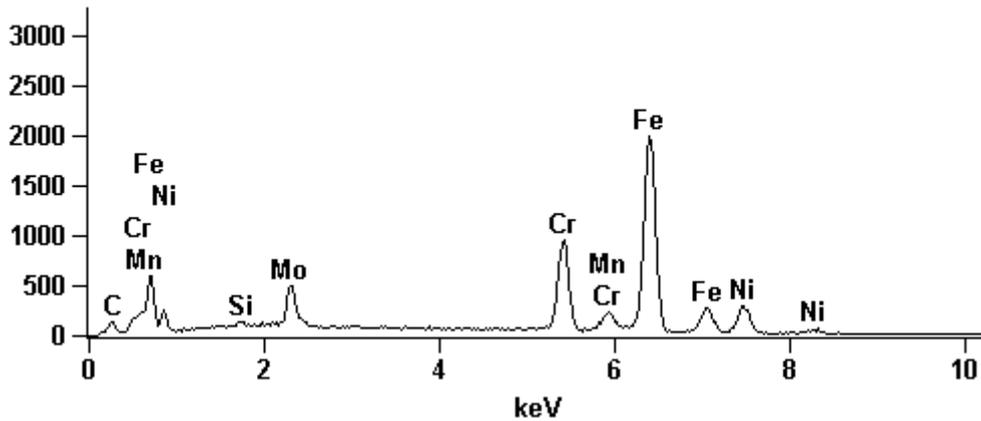


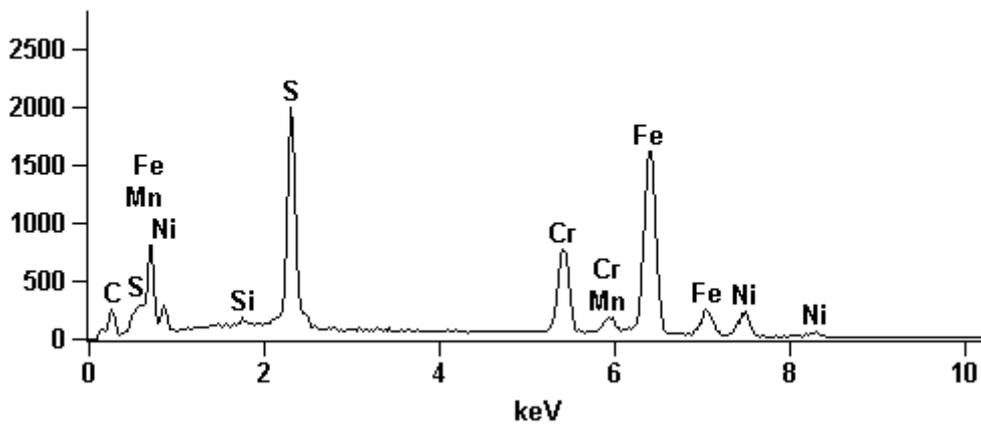
Figura 23: Regiões de análise de MEV/EDS, mostrando produtos de corrosão formada no aço inoxidável 317L.

A figura 23 mostra depósitos de produtos de corrosão no ponto 2 nas proximidades de regiões com corrosão severa ou trincada, que através da análise da sua composição química pelo MEV/EDS foi confirmada a presença de depósitos de FeS. Dessa forma, mostra que pode haver maior exposição dos aços inoxidáveis ao hidrogênio atômico apesar da característica apassivadora do FeS. O gráfico e a tabela na figura 24 mostram a composição química dos depósitos (pt2) através da análise de MEV/EDS próxima às regiões de corrosão localizada (pt1).

Full scale counts: 2000 CCPX2_CP1_317L2_2700x(1)_pt1



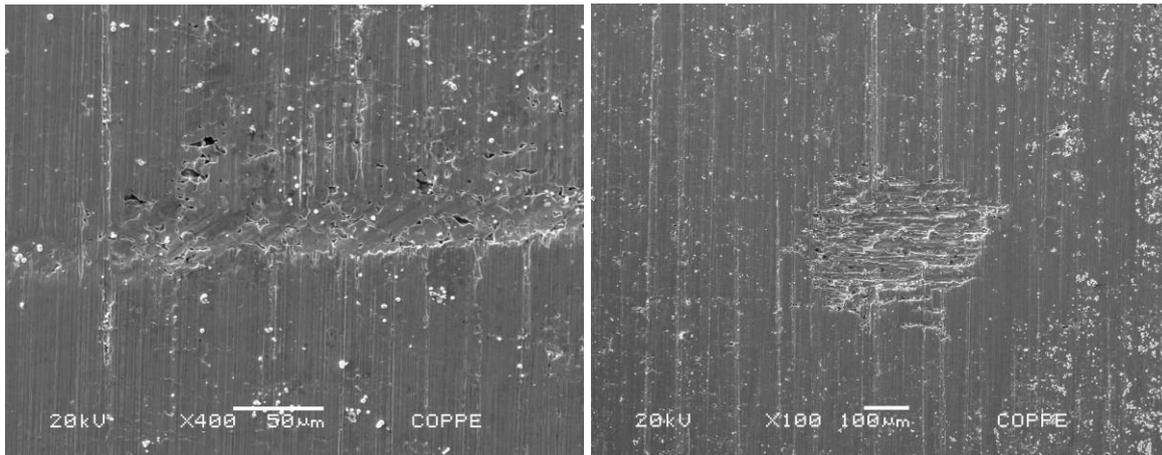
Full scale counts: 2000 CCPX2_CP1_317L2_2700x(1)_pt2



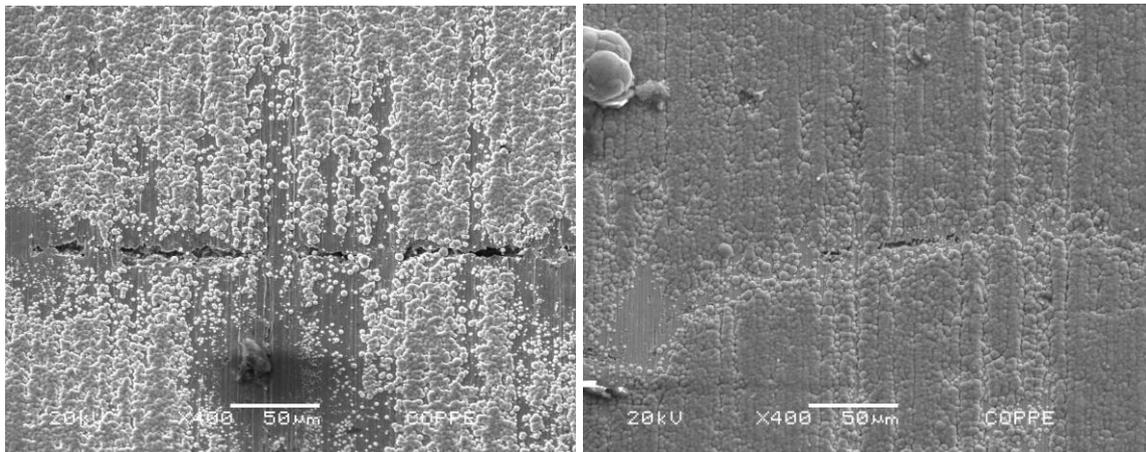
	<i>C</i>	<i>Si</i>	<i>S</i>	<i>Cr</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Ni</i>	<i>Mo</i>
<i>CCPX2_CP1_317L2_2700x(1)_pt1</i>	14.72	0.37		14.88	1.96	51.72	10.10	6.24
<i>CCPX2_CP1_317L2_2700x(1)_pt2</i>	31.55	0.26	12.46	10.89	0.96	37.46	6.42	

Weight %

Figura 24: Análise de EDS na superfície do aço inoxidável 317L.



(a) Aço duplex UNS S31803.

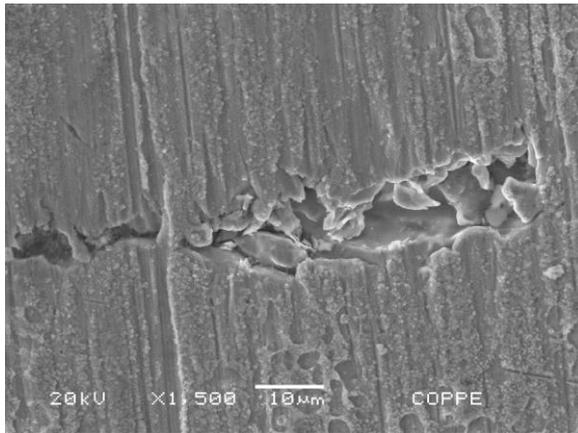


(b) Superduplex UNS S32750.

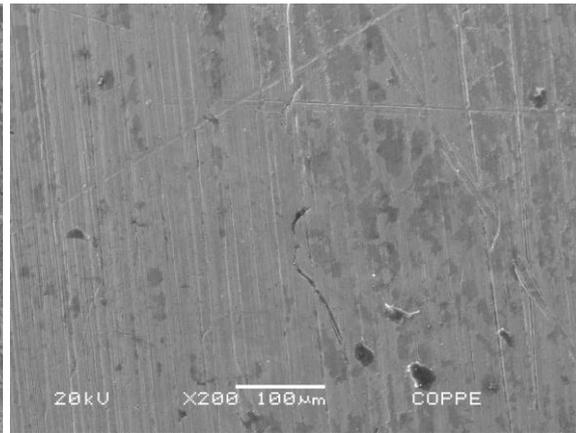
Figura 25: Análises de MEV da superfície superior do anel “C”, região de maior deformação, em solução com 300 ppmw de NaCl e pH₂S de 10 psig, 168h: (a) corrosão severa com trincas na superfície do aço duplex UNS S31803. (b) superfície com corrosão localizada severa com trinca na superfície do aço superduplex UNS S32750.

O exame com MEV dos aços duplex, figura 25(a), e superduplex, figura 25(b), mostram corrosão severa e trincas localizadas próximas às irregularidades ou heterogeneidade sobre a superfície desses materiais no ensaio de 168 horas. As irregularidades na superfície são geralmente regiões anódicas que podem ajudar ou intensificar o processo de formação de pites nas regiões de grãos ferríticos e, também, na região de grãos austeníticos que são protegidas catódicamente pela ferrita. A dissolução anódica do substrato nas regiões de corrosão localizada severa e a fragilização causada nesses materiais pelo hidrogênio, juntamente com a deformação elevada causada pela tensão aplicada, favorecem bastante a nucleação e desenvolvimento de trincas nesses aços inoxidáveis.

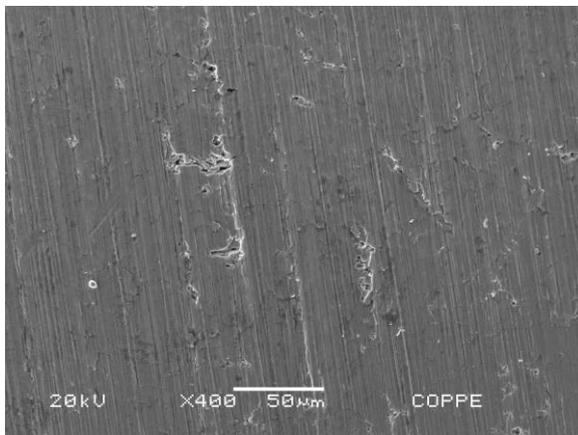
A figura 25(b) mostra que próxima a superfície, as trincas, uma vez iniciada na superfície, podem se propagar entre as interfaces das ilhas de austenita com a matriz de ferrita nos aços duplex. As interfaces das fases austenita e ferrita são regiões que podem acumular hidrogênio difundido através da matriz ferrítica, desenvolvendo e formando um caminho preferencial para a propagação das trincas. O desenvolvimento das trincas é facilitado pela incoerência de deformações causada pela tensão elevada entre as fases na interface austenita e ferrita.



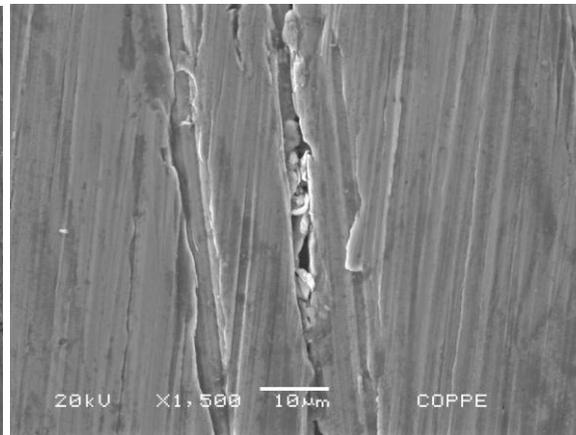
(a) Aço inoxidável 317L



(b) Aço superaustenítico UNS N8028

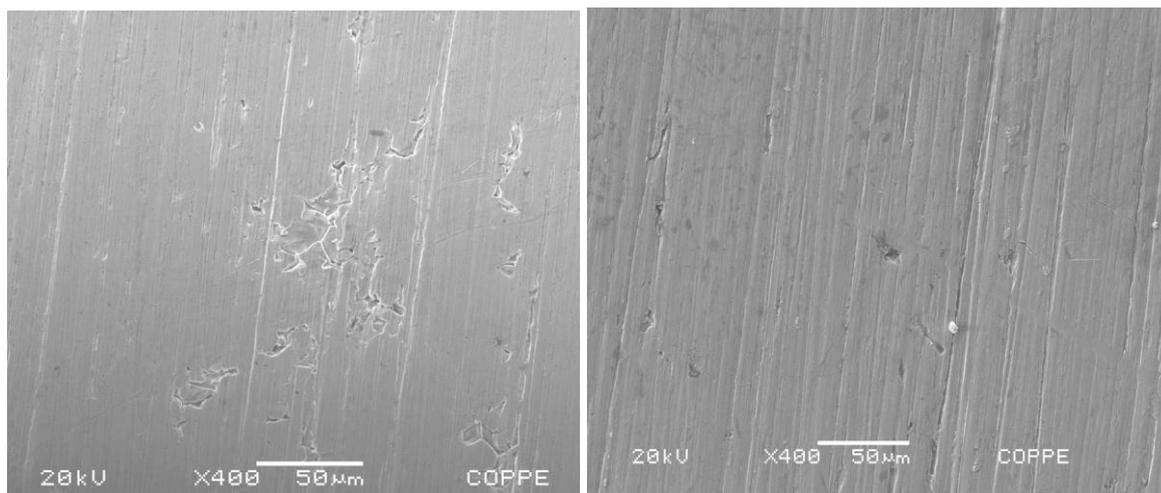


(c) Aço duplex UNS S31803



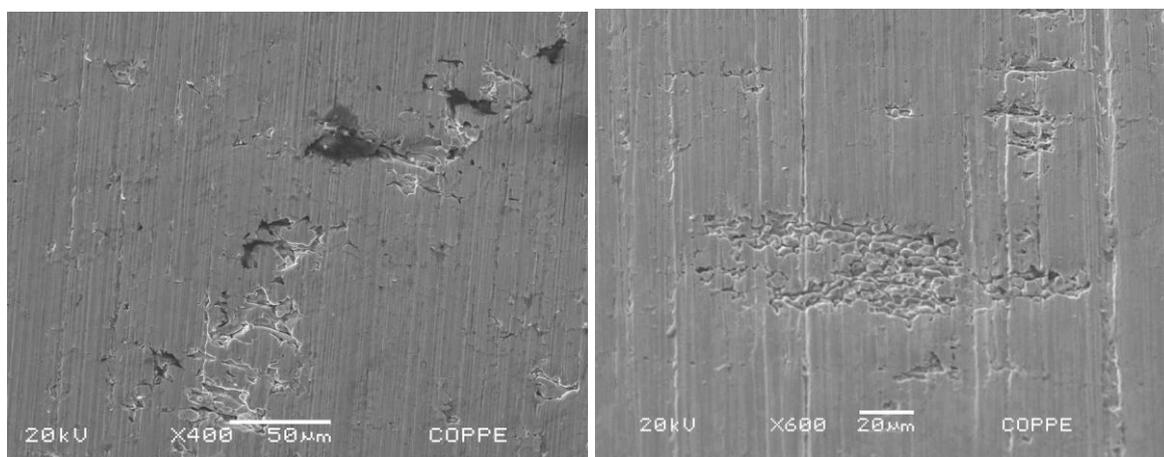
(d) Aço superduplex UNS S32750

Figura 26: Análises de MEV da superfície superior do anel “C”, região de maior deformação, em solução com 300 ppmw de NaCl e pH₂S de 0,1 psig, 168 h: (a, c e d) corrosão localizada na superfície, respectivamente, do aço inoxidáveis 317L, duplex UNS S31803 e superduplex UNS S32750 (b) superfície sem corrosão localizada e trincas no aço superaustenítico UNS N8028.



(a) Aço inoxidável 317L

(b) Aço superaustenítico UNS N8028



(c) Aço duplex UNS S31803

(d) Aço superduplex, UNS S32750

Figura 27: Análises de MEV da superfície superior do anel “C”, região de maior deformação, em solução com 300 ppmw de NaCl e pH_2S de 1 psig, 168 h: (a, c e d) corrosão severa localizada com trincas na superfície, respectivamente, do aço inoxidáveis 317L, duplex UNS S31803 e superduplex UNS S32750 (b) superfície sem corrosão localizada e trincas no aço superaustenítico UNS N8028.

Os exames no MEV dos quatro aços inoxidáveis após o ensaio na temperatura de 100 °C e pressão parcial de 1,0 psig com 168 horas de duração mostraram mesmo nível de corrosão localizada com trincas nos aços 317L, duplex e superduplex, não permitindo classificar a severidade de trincamento desses aços nesse ensaio. O exame da superfície do aço superaustenítico não apresentou corrosão localizada severa ou trinca.

As características de resistência do aço inoxidável 317L comparável ao duplex e superduplex, provavelmente, é devido à quantidade maior de Ni, 11 a 15 %p, e de Mo, 3 a 4 % w, adicionado em solução sólida na estrutura austenítica do aço 317L. A maior quantidade de Ni do aço 317L promove a estabilidade da austenita e permite maior adição de elementos de ligas, como Cr e Mo, que retardam a corrosão ativa e melhora a resistência a corrosão sob tensão por íons cloreto dos aços inoxidáveis austeníticos, conforme demonstrados nas figuras 9 e 10 desta dissertação.

O aumento da pressão parcial de H₂S diminui a resistência corrosão sob tensão dos aços inoxidáveis austeníticos ensaiados à temperatura de 100 °C. O aumento acima de 0,1 psig na pressão parcial de H₂S diminui o pH abaixo de 6 da solução com alto teor de íons cloreto (300 ppmw NaCl), acelera a corrosão ativa localizada e diminui o tempo para a nucleação de trincas nos aços inoxidáveis induzidas pela corrosão localizada.

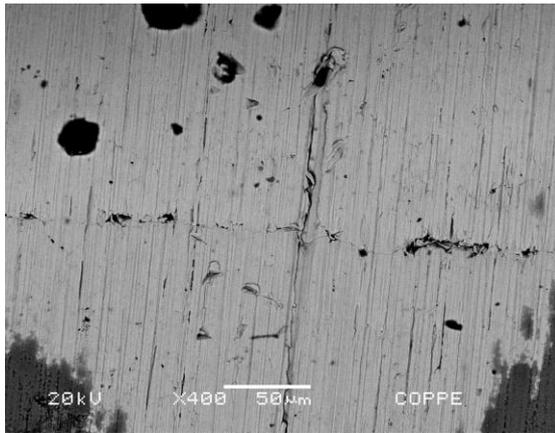
A figura 5 mostra a variação da temperatura crítica de pites com o pH e a concentração de NaCl em dois diferentes potenciais medidos com referência ao eletrodo de calomenano saturado (SCE). Observou-se que a temperatura de ensaio está muito acima da temperatura críticas de pites para os aços austeníticos, sugerindo que o processo de CST predominante é o anódico.

Foi verificado que houve maior ocorrência de corrosão localizada e trincas em todos os aços inoxidáveis ensaiados quando o tempo do ensaio foi aumentado para 336 horas. Verificou-se, também, que houve aceleração no trincamento junto com a elevada formação de pites para os aços inoxidáveis duplex e superduplex ensaiados nas três pressões parciais de H₂S.

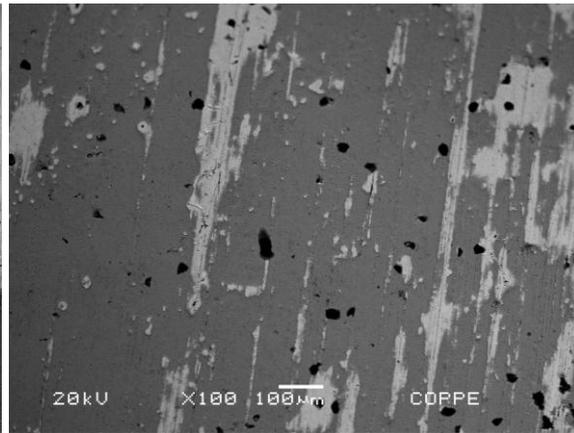
A aceleração do processo de trincamento nos aços inoxidáveis ensaiados foi causada pelo aumento do tempo de exposição do material ao meio de ensaio. O aumento do tempo de exposição permitiu aumento na sinergia dos íons cloreto e H₂S dissolvidos na solução provocando maior quantidade de corrosão localizada na superfície de todos

os aços inoxidáveis ensaiados e fragilização dos aços inoxidáveis duplex e superduplex pelo hidrogênio.

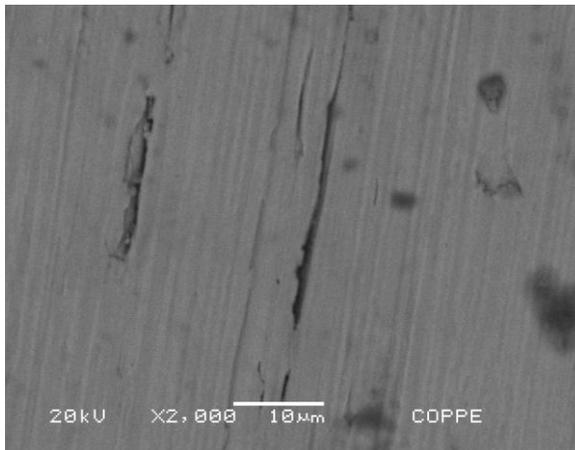
A análise por MEV não permitiu classificar a severidade dos trincamentos conforme mostrado na figura 28, 29 e 30 das páginas seguintes. Entretanto, o tempo de iniciação e o desenvolvimento de trincas com a tensão aplicada de escoamento para o aço inoxidável superaustenítico UNS N8028 em meio com 182 ppmw de íons cloreto e, praticamente sem H_2S , pode estar situado na faixa entre 168 e 336 horas.



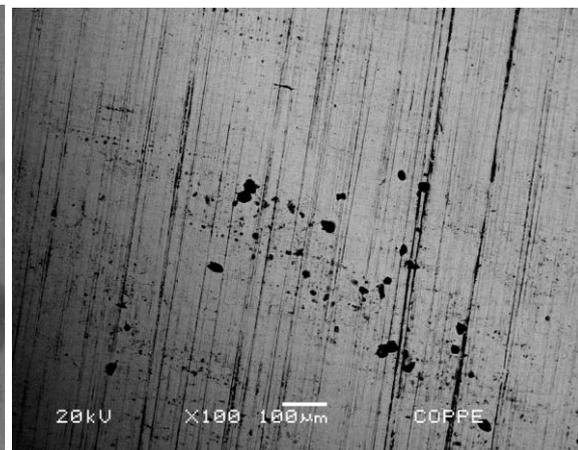
(a) Aço inoxidável 317L



(b) Aço superaustenítico UNS N8028

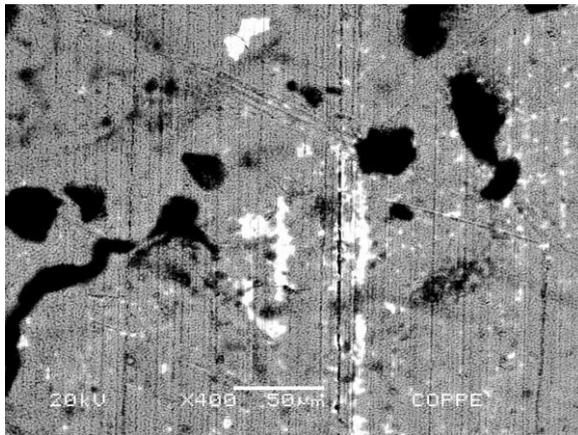


(c) Aço duplex UNS S31803

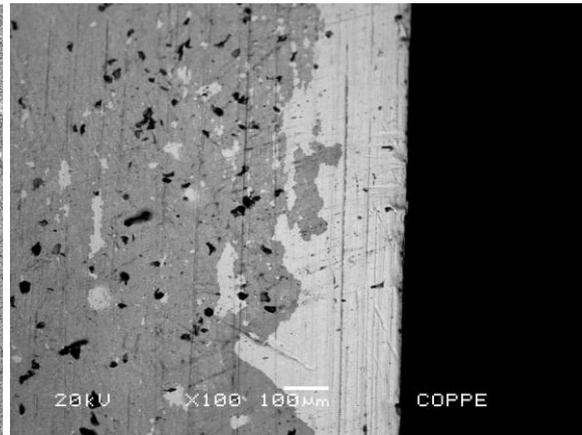


(d) Aço superduplex, UNS S32750

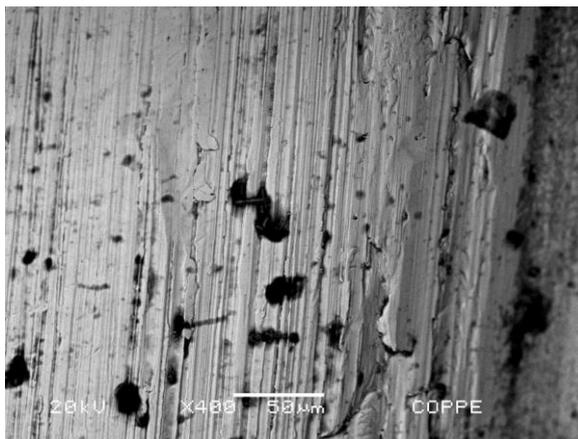
Figura 28: Análises de MEV da superfície superior do anel “C”, região de maior deformação, em solução com 300 ppmw de NaCl e pH₂S de 0,1 psig, 336 h: (a, b, c e d) corrosão severa localizada com trincas na superfície, respectivamente, dos aço inoxidáveis 317L, superaustenítico UNS N8028, duplex UNS S31803 e superduplex UNS S32750.



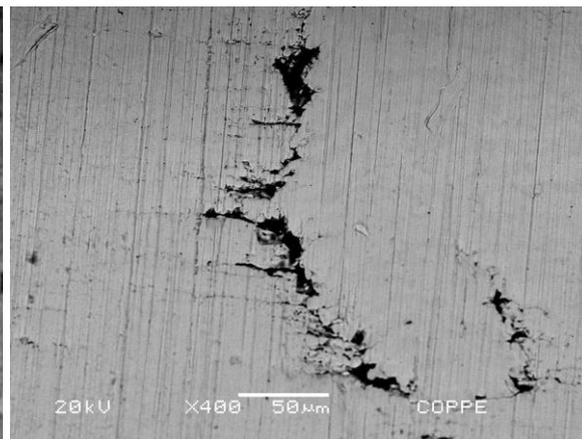
(a) Aço inoxidável 317L



(b) Aço superaustenítico UNS N8028

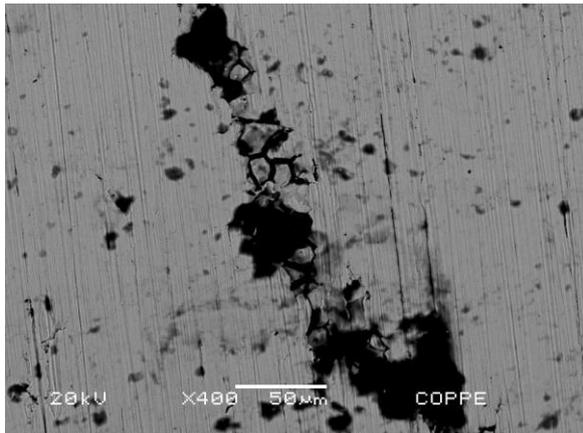


(c) Aço duplex UNS S31803

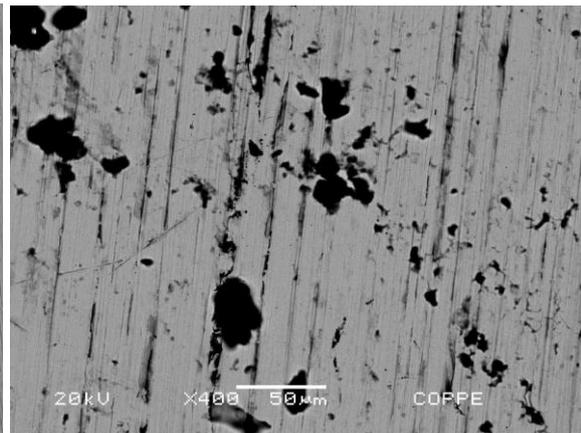


(d) Aço superduplex, UNS S32750

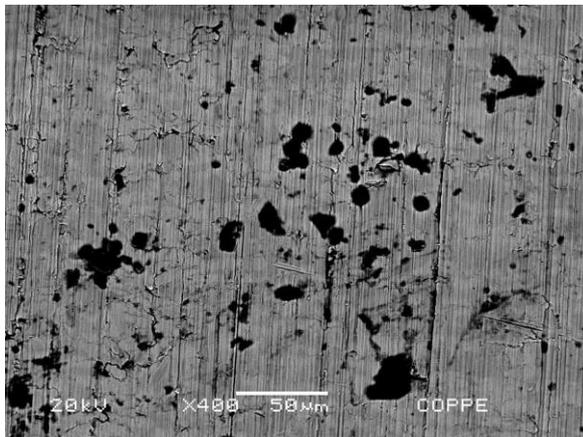
Figura 29: Análises de MEV da superfície superior do anel “C”, região de maior deformação, em solução com 300 ppmw de NaCl e pH₂S de 1 psig, 336 h: (a, b, c e d) corrosão severa localizada com trincas na superfície, respectivamente, dos aço inoxidáveis 317L, superaustenítico UNS N8028, duplex UNS S31803 e superduplex UNS S32750.



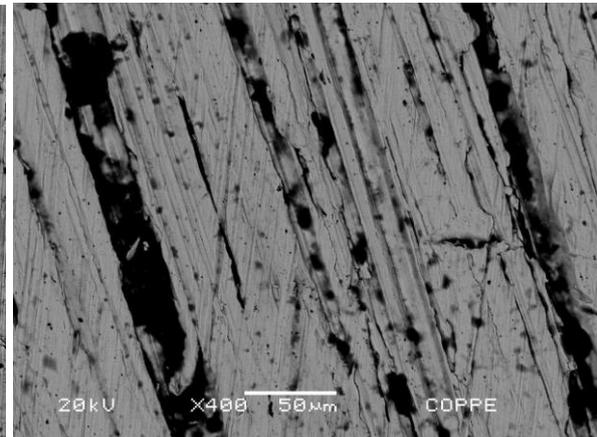
(a) Aço inoxidável 317L



(b) Aço superaustenítico UNS N8028



(c) Aço duplex UNS S31803



(d) Aço superduplex, UNS S32750

Figura 30: Análises de MEV da superfície superior do anel “C”, região de maior deformação, em solução com 300 ppmw de NaCl e pH₂S de 10 psig, 336 h: (a, b, c e d) corrosão severa localizada com trincas na superfície, respectivamente, dos aço inoxidáveis 317L, superaustenítico UNS N8028, duplex UNS S31803 e superduplex UNS S32750.

Com a abrangência dada nessa tese com os ensaios propostos com os corpos de prova em anel “C” dos quatro aços inoxidáveis, que são normalmente usados para resistir ao processo de corrosão em diversos meios com íons cloreto e H₂S, os principais objetivos foram alcançados no que se refere ao processo de trincamento nos aços testados, fatores metalúrgicos e requisitos de composição química para esses materiais.

4.2.2 - Resultados Obtidos Através do MEV.

Na tabela 7 são apresentados os danos observados no exame de MEV dos corpos de prova após o ensaio com a concentração de íons cloreto de 182 ppmw, na temperatura de 100 °C.

Na tabela 7, os resultados mostraram que o tempo de ensaio de 168 horas na temperatura de 100 °C foi excessivo para os aços 317L, duplex e superduplex com pressão parcial de H₂S a partir de 1 psig. O aumento da pressão parcial de H₂S para 1 psig, em 168 horas de ensaio, provocou o aumento de H₂S dissolvido, acidificando mais a solução de ensaio gerando corrosão localizada e facilitando o desenvolvimento de trinca no aço 317L. Nos aços duplex e superduplex, a presença de maior quantidade de H₂S induziu a fragilização desses materiais pelo hidrogênio formado na solução. Dessa forma mostra a grande influência do H₂S sobre a transição de corrosão localizada para o trincamento dos aços 317L e fragilização do duplex e superduplex.

Com o aumento do tempo de ensaio para 336 horas, esse tempo passou a ser excessivo para todos os aços inoxidáveis testados. O maior tempo de ensaio, de 336 horas, permitiu que houvesse um aumento na sinergia dos íons cloreto e H₂S dissolvidos na solução de ensaio provocando o aparecimento de trincas em todos os aços inoxidáveis testados

Tabela 7

Danos por corrosão observados na análise por MEV em cada corpo de prova, imerso na solução aquosa com 300 ppmw de NaCl à temperatura de 100 °C.

Material	Corpos de prova	Pressão Parcial de H ₂ S (psig)	Concentração de H ₂ S (ppmw)	Dano (168 horas)	Dano (336 horas)
UNS S31703	317L	0,1	10,33	Corrosão local	Trincas
	317L	1	103,22	Trincas	Trincas
	317L	10	1038,3	Trincas	Trincas
UNS N8028	SAN	0,1	10,33	Imune	Trincas
	SAN	1	103,22	Imune	Trincas
	SAN	10	1038,3	Imune	Trincas
UNS S31803	DSS	0,1	10,33	Corrosão local	Trincas
	DSS	1	103,22	Trincas	Trincas
	DSS	10	1038,3	Trincas	Trincas
UNS S32750	SDSS	0,1	10,33	Corrosão local	Trincas
	SDSS	1	103,22	Trincas	Trincas
	SDSS	10	1038,3	Trincas	Trincas

5 - CONCLUSÃO

- I) - A solução aquosa de ensaio que foi elaborado nas condições determinadas a partir da simulação no PRO II mostrou-se adequado porque permitiu determinar o teor de H₂S dissolvido e o pH e facilitou o controle desses parâmetros por meio de titulação potenciométrica no laboratório.
- II) - A resistência ao trincamento sob tensão, submetido a diferentes pressões parciais de H₂S em meio úmido com íons cloreto depende principalmente da quantidade de níquel na composição dos aços inoxidáveis ensaiados, do tempo de exposição ao meio corrosivo, da quantidade de corrosão localizada presente em regiões com tensões elevadas, da estrutura metalúrgica do aço inoxidável e irregularidades na superfície do material.
- III) - O material menos suscetível a corrosão com trincamento em meio com íons cloreto e H₂S foi o aço inoxidável superaustenítico, com NERP acima de 35 e com teor de Ni cinco vezes maior que os outros aços inoxidáveis testados.
- IV) - Apareceu corrosão localizada severa e, conseqüentemente, trincas nos aços duplex e superduplex, apesar do NERP elevado, agravado pela presença de irregularidades na superfície do aço e da microestrutura bifásica desse material
- V) – Houve corrosão localizada severa e trincas nos aços inoxidáveis ensaiados sob as regiões com sulfeto de ferro comprovando a fragilização induzida pelo hidrogênio e a acidificação do meio de ensaio causado pela reação do Fe com H₂S.
- VI) - É recomendado que sejam usados aços inoxidáveis nas linhas da HDT com NERP maior que 40 e quantidade individual de níquel acima de 35 nos aços com matrix predominantemente austenítico. Para os aços duplex, o NERP deve ser maior que 40 com elevado teor de níquel na sua composição e nitrogênio suficiente para manter a proporção ideal das duas fases com o objetivo de retardar o aparecimento de trincas de corrosão sob tensão em meio úmido com elevado teor de íons cloreto e H₂S nas linhas da HDT.

6 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Estabelecer os limites de trincamento variando a concentração de íons cloreto e H_2S ou pressão parcial, correlacionando com as diversas microestruturas dos aços inoxidáveis nas temperaturas definidos nesse ensaio ou outra temperatura mais elevada.

7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) American Petroleum Institute et al., **Damage Mechanism Affecting Fixed Equipment in the Refining Industries**, Recommended Practice 571, Washington, American Petroleum Institute, 2003
- 2) Ponciano Gomes, J.A., “Avaliação de Resistência a Corrosão de Diferentes Materiais para Aplicação Otimizada em Permutadores de Calor”, 9^o COTEQ, COTEQ-044, Salvador, Jun. 2007
- 3) Outokumpu Stainless Steel, **Outokumpu Stainless Corrosion Handbook**. 9^a Ed. Disponível em:
<http://www.outokumpu.com/About-us/Business-news/News/Latest/Outokumpu-Stainless-Corrosion-Handbook>
- 4) Callister, W.D., **Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma Introdução**. 7^a Ed. Rio de Janeiro, LTC, 2008.
- 5) American Society for Testing and Material et al., **Standard Guide for Examination Evaluation of Pitting Corrosion**, Standard G46, West Conshohocken, ASTM International, 2005.
- 6) Roberge, P.R., Van Delinder L.S., **Corrosion Basics: An Introduction**. 2^a Ed. Houston, NACE Press Book, 2006
- 7) Sedriks, A.J., “Effects of Alloy Composition and Microstructure on the Passivity of Stainless Steels”, **Corrosion** v.42, n.7, .pp. 376-389, 1986.
- 8) Sedriks, A.J., **Corrosion of Stainless Steels**. 2^a Ed. New York, J. Wiley and Sons, 1996.

- 9) Bernhardsson, S., “The Corrosion Resistance of Duplex Stainless Steels”, In: **Proceedings of Duplex Stainless Steels**, pp. 137 – 185, Beaune, 1991.

- 10) Drugli, J. M., Rogne, T., Valen, S. “Testing of Stainless Steel Welds for Various Applications”, **Corrosion** v.48, n. 10, pp. 864-870, Oct. 1992.

- 11) K.H. Lo, C.H. Shek, J.K.L. Lai, **Recent Developments in Stainless Steels**, Materials, Science and Engineering R, 2009

- 12) Shreir, L.L., Jarman, R. A, Bustein G. T., **Metal/Environment Reaction. Corrosion v.1.** 3^a Ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, 1994.

- 13) Gluszek, J, Nitsch, K, “The Correlation Between the Properties of the Passive Film on 304L Steel and its Susceptibility to SCC in Chloride Media”, **Corrosion Science** v 22 , pp.186-190, 1999.

- 14) Larson. B., Lundqvist B, “Fabricating Ferritic-Austenitic Stainless Steels: Part A”. In: *ASM Metals Handbook*, v.6, ASM International, pp.33-37, Feb. 1987.

- 15) Gunn, R.N., **Duplex Stainless Steels, Microstructure, Properties and Applications**, Cambridge, Abirgton Publishing, 1997.

- 16) Thompson, A. W., “Hydrogen Embrittlement of Stainless Steels and Carbon Steels” Toronto, American Petroleum Institute Meeting, Jun 1978

- 17) Perng, T., Hydrogen Transport, Microstructure, and Hydrogen-Induced Cracking in Stainless Steels - Hydrogen Embrittlement : Prevention and Control, ASTM STP 962, 1988.

- 18) Gelder, K.V., Erlings, J.G., Damen, J.W., Visser A., “The Stress Corrosion Cracking of Duplex Stainless Steel in H₂S /CO₂/Cl⁻ Environments”, **Corrosion Science** v. 27, pp.1271-1279, 1987

- 19) Pio, P., Freitas Cunha, V., **Acid Salt Corrosion in a Hydrotreatment Plant of a Petroleum Refinery. In: Engineering Failure Analysis**, 1035-1041, Elsevier, Amsterdam, 2007
- 20) Copson, H.R., Effect of Composition on Stress Corrosion Cracking of Some Alloys Containing Nickel. In: *Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture*, Interscience, pp. 297, 1959.
- 21) National Association of Corrosion Engineers et al., **Materials Resistant to Sulfide Stress Cracking in Corrosive Petroleum Refining Environment**, Standard Material Requirements 0103, Houston, NACE International, 2007.
- 22) Ritoni, M., Martins M., Mei P.R., “Efeito do Tratamento Térmico na Estrutura e nas Propriedades Mecânicas de um Aço Inoxidável Superaustenítico”, *Revista Escola de Minas*, pp. 155-161, 2007
- 23) Einsinger, N.C., Crum, J.R., Shoemaker, L.E., “An Enhanced Superaustenitic Stainless Steel Offers Resistance to Aggressive Media”, Special Metals Corporation, USA.
- 24) Nilsson, J.O., “Physical Metallurgy of Duplex Stainless Steel”, *Material Science and Technology*, v. 8, pp. 685-700, Ago.1992
- 25) Ponciano Gomes, J.A, Jambo, H.C.M., “Stress Corrosion Cracking of Duplex Stainless Steel in Water Treatment Units”, 10th *Middle East Corrosion Conference*; Volume:1; Bahrain, 2004.
- 26) Luiza, A., 1996, *Estudo da Corrosão Sob Tensão E Fragilização Pelo Hidrogênio Em Aços Inoxidáveis Martensíticos e Austeno-Ferrítico Através de Ensaio de tração BTD*, Dissertação de Mestrado COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- 27) American Petroleum Institute et al., **Risk-Based Inspection Technology**, Recommended Practice 581, Washington, American Petroleum Institute, 2008.

- 28) Dias de Moraes, F., 1994, *Estudo dos Efeitos Fragilizantes Pelo Hidrogênio nos Aços UNS-G41300 e UNS 31803 Através de Ensaioes BT D em Solução de Tiosulfato de Sódio*, Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- 29) Lima Neto, P., Pimenta, G. S., “Estudo da Influência de Processos Térmicos nas Propriedades Mecânicas e na Resistência à Corrosão dos Aços Inoxidáveis Duplex e Super-Duplex”, *10.º COTEQ*, Salvador, Mai. 2009
- 30) Palmer, T.A., Elmer, J.W., Wong J., Babu S.S, et al, “Investigation of the Kinetics of the Ferrite/Austenite Phase Transformation in the HAZ of a 2205 Duplex Stainless Steel Weldment”, *6th International Conference on Trends in Welding Research*, Pine Mountain, GA., 2002
- 31) Palmer T.A., Elmer, J.W., Babu, S.S, Vitek J.M, Characterization of Low Temperature Ferrite/Austenite Transformations in the Heat Affected Zone of 2205 Duplex Stainless Steel Arc Welds, The Minerals, Metals & Materials Society (TMS), Austenite Formation and Decomposition Chicago, IL, 2003
- 32) Songqing Wen Carl D. Lundin Greg Batten, Metallurgical Evaluation of Cast Duplex Stainless Steels and Their Weldments, U. S. Department of Energy, Award Number - DE-FC07-00 ID13975 – 2005, 2005
- 33) Moraes, F.D., Bastian,F.L, Ponciano Gomes, J.A. “Influence of Dynamic Straining on Hydrogen Embrittlement of UNS-G41300 and UNS-G41300 and UNS-S31803 Steels in a low H₂S Concentration Environment, *Corrosion Science*, 2003
- 34) Chumbley D.R.L.S, Clean Cast Steel: Determination of Transformation Diagrams for Duplex Stainless Steel, Iowa State University, September 2005
- 35) American Society for Testing and Material et al., **Standard Practice for Making and Using C-Ring Stress-Corrosion Test Specimens**, Standard G38-01, West Conshohocken, ASTM International, 2005

- 36) Linton, V. M., Laycock, N.J. Thomsen, S. J, Klumpers, A, Failure of Superduplex Stainless Steel Reaction Vessel, Engineering Failure Analysis, 2004
- 38) Helgeson, H.C, Kirkham, D.H., Flowers, G.C., “Theoretical Prediction of the Thermodynamic Behavior of Aqueous Electrolytes by High Pressures and Temperatures; IV, Calculation of Activity Coefficients, Osmotic Coefficients, and Apparent Molal and Standard and Relative Partial Molal Properties to 600 °C and 5kb”, American Journal of Science, v. 281, pp.1249-1516,1981
- 39) Berhardsson, S., “Duplex Stainless Steels”, Les Editions de Physique, v. 1, pp.137-150; 1991.