

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de  
Materiais PPGEM

**ESTUDO DO DESEMPENHO DE AÇOS INOXIDÁVEIS  
MODIFICADOS PARA APLICAÇÃO EM MEIOS CORROSIVOS  
DO PROCESSAMENTO PRIMÁRIO DO PETRÓLEO.**

PEDRO MASATO VENANCIO OIKAWA

Engenheiro Mecânico

Dissertação para obtenção de título de  
*Mestre em Engenharia, Modalidade Profissional, Especialidade  
Engenharia de Inspeção de Equipamentos*

Porto Alegre

2009

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de  
Materiais PPGEM

**ESTUDO DO DESEMPENHO DE AÇOS INOXIDÁVEIS  
MODIFICADOS PARA APLICAÇÃO EM MEIOS CORROSIVOS  
DO PROCESSAMENTO PRIMÁRIO DO PETRÓLEO.**

PEDRO MASATO VENANCIO OIKAWA

Engenheiro Mecânico

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, Modalidade Profissional, Especialidade Engenharia de Inspeção de Equipamentos.

PORTO ALEGRE

2009

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção de título de Mestre em Engenharia, Modalidade Profissional, Especialidade Engenharia de Inspeção de Equipamentos e aprovada em sua forma final pelo orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker

Banca Examinadora:

Prof. Dr Carlos Eduardo Fortis (UFRGS/PPGEM/DEMET)

Dr. Rogério Fonseca Dias (PETROBRAS/RECAP/IE)

Dr. Marcio Humberto Silva Siqueira (PETROBRAS/RH/UP/ECTAB)

Prof. Dr. Carlos Perez Bergmann,

Coordenador do PPGEM

Porto Alegre, 30 de Julho de 2009

*“Imaginação é mais importante que o conhecimento. O conhecimento é limitado. A imaginação envolve o mundo.”*

Albert Einstein

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho à minha avó, que infelizmente não pode presenciar minha jornada dentro desta empresa, aos meus pais, Marcelo e Jacira, que nunca deixaram de me orientar e a minha namorada Cynthia pelo apoio incondicional.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a todos os amigos do curso de formação pelo apoio nas horas difíceis, pela ajuda ao longo do caminho e, principalmente, pelo suporte na dificuldade de estar longe de casa.

À Universidade Petrobras pela oportunidade de desenvolver este trabalho, em especial ao orientador no curso de formação Marcio Humberto.

Aos amigos da inspeção de equipamentos da UN-ES Paulo Tavares, Joel Thomé, Marcio Michelini e Otacilio Costa por me receber de braços abertos e por toda ajuda no desenvolvimento deste trabalho.

Aos orientadores da Petrobras e ao orientador da UFRGS Telmo Roberto Strohaecker.

## SUMÁRIO

DEDICATÓRIA .....	V
AGRADECIMENTOS .....	VI
SUMÁRIO .....	VII
LISTA DE FIGURAS .....	IX
LISTA DE EQUAÇÕES .....	XI
LISTA DE SIMBOLOS .....	XII
LISTA DE TABELAS .....	XIII
RESUMO .....	XIV
ABSTRACT .....	XV
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>3</b>
2.1. ANÁLISE DO PROCESSAMENTO PRIMÁRIO. ....	3
2.1.1. <i>Tratamento de óleo.</i> .....	3
2.1.2. <i>Tratamento de água.</i> .....	4
2.1.3. <i>Unidade de compressão de gás.</i> .....	5
2.2. SELEÇÃO DE MATERIAIS PARA AMBIENTES CORROSIVOS. ....	6
2.2.1. <i>Matrizes de decisão na seleção de materiais.</i> .....	7
2.3. MECANISMOS DE DETERIORAÇÃO. ....	12
2.3.1. <i>Dano por H<sub>2</sub>S úmido</i> .....	12
2.3.2. <i>Corrosão por águas ácidas</i> .....	12
2.3.3. <i>Corrosão-erosão</i> .....	13
2.3.4. <i>Corrosão sob tensão por cloreto</i> .....	13
2.3.5. <i>Fragilização por hidrogênio</i> .....	13
2.3.6. <i>Cavitação</i> .....	14
2.3.7. <i>Corrosão sob tensão por amina</i> .....	14
2.3.8. <i>Corrosão por amina</i> .....	14
2.3.9. <i>Corrosão por CO<sub>2</sub></i> .....	14
2.3.10. <i>Corrosão microbiológica.</i> .....	15
2.4. CORROSÃO COMBINADA DE CO <sub>2</sub> E H <sub>2</sub> S. ....	15
2.4.1. <i>Influência da pressão parcial de CO<sub>2</sub></i> .....	15
2.4.2. <i>Influência da pressão parcial de H<sub>2</sub>S.</i> .....	18
2.4.3. <i>Influência da presença de cloretos.</i> .....	19

2.4.4.	<i>Influência da presença de O<sub>2</sub></i> .....	19
2.4.5.	<i>Influência da velocidade</i> .....	20
2.4.6.	<i>Importância da razão gás óleo</i> .....	20
2.4.7.	<i>Consideração da relação pCO<sub>2</sub>/pH<sub>2</sub>S</i> .....	21
2.5.	AÇOS INOXIDÁVEIS. ....	23
2.5.1.	<i>Principais elementos de liga</i> .....	27
2.6.	AÇOS INOXIDÁVEIS SUPERMARTENSÍTICOS .....	30
2.6.1.	<i>Resistência aos mecanismos de deterioração</i> .....	32
2.7.	AÇOS INOXIDÁVEIS SUPERFERRÍTICOS .....	40
2.7.1.	<i>Resistência aos mecanismos de deterioração</i> .....	41
2.8.	AÇOS INOXIDÁVEIS SUPERAUSTENÍTICOS .....	45
2.8.1.	<i>Resistência aos mecanismos de deterioração</i> .....	46
<b>3.</b>	<b>DESENVOLVIMENTO DO MÉTODO DE SELEÇÃO DE MATERIAIS</b> .....	<b>53</b>
3.1.	AVALIAÇÃO DO MEIO.....	53
3.2.	MECANISMOS DE DETERIORAÇÃO DO PROCESSAMENTO PRIMÁRIO .....	54
3.3.	MATRIZ DE DECISÃO DE SELEÇÃO DE MATERIAIS.....	59
3.3.1.	<i>Determinação dos critérios de seleção</i> .....	59
3.3.2.	<i>Definição da aplicação dos materiais</i> .....	60
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>63</b>
4.1.	COMPARAÇÃO COM OUTRAS SOLUÇÕES DE ENGENHARIA .....	65
4.2.	MUDANÇA DO MEIO E DAS VARIÁVEIS OPERACIONAIS .....	66
<b>5.</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>68</b>
<b>6.</b>	<b>SUGESTÕES</b> .....	<b>70</b>
<b>7.</b>	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>72</b>
<b>8.</b>	<b>APÊNDICE</b> .....	<b>76</b>
8.1.	TABELAS DE AVALIAÇÃO DOS MATERIAIS PARA CADA EQUIPAMENTO (MATRIZES DE DECISÃO) .....	76



## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - ESQUEMA DE FUNCIONAMENTO DO SEPARADOR TRIFÁSICO. (ARNOLD ET AL, 1998) .....	4
FIGURA 2 - DIAGRAMA DE PAHL E BEITZ PARA PESOS DA MATRIZ DE DECISÃO. (METALS HANDBOOK, VOL. 20) .....	11
FIGURA 3 - A) REAÇÃO DE EQUILÍBRIO DO CO <sub>2</sub> B) REAÇÃO GLOBAL DE CORROSÃO .....	16
FIGURA 4 - CONCENTRAÇÃO DE CO <sub>2</sub> DISSOLVIDO EM ÁGUA À PRESSÃO PARCIAL DE 3 MPA (ZETSEPIA E BUFFETT, 2001) .	16
FIGURA 5 - TAXA DE CORROSÃO CALCULADA PELO MODELO "DE WAARD AND MILLIAMS" COM A FORMAÇÃO DE ESCAMA...	17
FIGURA 6 - DIAGRAMA DE POTENCIAL, PH E TEMPERATURA PARA O AÇO CARBONO EM AMBIENTES AQUOSOS CONTENDO CO <sub>2</sub> (IKEDA APUD MOREIRA, 2004) .....	17
FIGURA 7 - EFEITO DA TEMPERATURA E DA PRESSÃO PARCIAL DE H <sub>2</sub> S NA CORROSÃO POR CO <sub>2</sub> (MAKARENKO ET AL, 2000) .	18
FIGURA 8 - EFEITO DA PRESSÃO PARCIAL DE H <sub>2</sub> S E DA TEMPERATURA NA FORMAÇÃO DE PRODUTO DE CORROSÃO (MAKARENKO ET AL, 2000).....	19
FIGURA 9 - REGIÃO DE DOMÍNIO DA CORROSÃO ÁCIDA $PCO_2/PH_2S < 20$ , $PCO_2/PH_2S > 500$ E MISTO $20 < PCO_2/PH_2S < 500$ . (POTS ET AL, 2002) .....	22
FIGURA 10 - CORRELAÇÃO DE TAXA DE CORROSÃO EM FUNÇÃO DA RELAÇÃO ENTRE PRESSÕES PARCIAIS A TEMPERATURA DE 90°C (YIN ET AL, 2007) .....	22
FIGURA 11 - INFLUÊNCIA DO CROMO NO POTENCIAL DE PASSIVAÇÃO (METALS HANDBOOK VOL 13, 1987).....	24
FIGURA 12 - INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE ÍONS CL <sup>-</sup> NA CURVA DE PASSIVAÇÃO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS. (TALBOT E TALBOT, 1998).....	25
FIGURA 13 - CARACTERÍSTICAS DAS CURVAS DE PASSIVAÇÃO DOS AÇOS AISI 304, 316, 430 (TALBOT E TALBOT, 1998) ....	26
FIGURA 14 - TEMPO PARA OCORRÊNCIA DE CORROSÃO SOB TENSÃO EM FUNÇÃO DA PRESENÇA DE NÍQUEL NA LIGA (JANIKOWSKI E BLESSMAN).....	29
FIGURA 15 - DIAGRAMA DE SCHAEFFLER DOS SUPER-AÇOS ENCONTRADOS NA LITERATURA.....	30
FIGURA 16 - TAXA DE CORROSÃO PARA OS AÇOS 13Cr E SUAS ALTERNATIVAS METALÚRGICAS (KIMURA ET AL, 1999) .....	32
FIGURA 17 - EFEITO DO MOLIBDÊNIO NA RESISTÊNCIA A CORROSÃO SOB TENSÃO POR SULFETO (KIMURA ET AL, 1999) .....	33
FIGURA 18 - PRESSÃO PARCIAL LÍMITROFE DO AÇO INOXIDÁVEL 13Cr E DO SUPERMARTENSÍTICO PARA OCORRÊNCIA DE TRINCAS NO TESTE DE DOBRAMENTO APÓS A EXPOSIÇÃO. (KIMURA ET AL, 1999) .....	33
FIGURA 19 - INFLUÊNCIA DO MOLIBDÊNIO NO POTENCIAL DE DEPASSIVAÇÃO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS SUPERMARTENSÍTICOS. (HASHIZUME ET AL, 2000) .....	35
FIGURA 20 - INFLUÊNCIA DO PH NA CORROSÃO DO AÇO SUPERMARTENSÍTICO (HASHIZUME ET AL, 2000).....	35
FIGURA 21 - INFLUÊNCIA DOS ELEMENTOS DE LIGA NO POTENCIAL DE DEPASSIVAÇÃO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS SUPERMARTENSÍTICOS (HASHIZUME, 2000) .....	36
FIGURA 22 - CORROSÃO EROSÃO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS NA PRESENÇA DE NaCl E 30% DE Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . (HE ET AL, 2005) .....	36

FIGURA 23 - POTENCIAL DE PITE DE AÇOS INOXIDÁVEIS SUPERMARTENSÍTICOS NA REGIÃO DO METAL DE BASE, NA ZONA TERMICAMENTE AFETADA E NO METAL DE SOLDA. A) 13Cr 6Ni, 2,5Mo. B) 13Cr, 5Ni, 2Mo. (AQUINO ET AL, 2008)	37
FIGURA 24 - INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E DO METAL DE ADIÇÃO NA FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO DO AÇO INOXIDÁVEL SUPERMARTENSÍTICO. (ROGNE ET AL, 2003)	39
FIGURA 25 - CTOD DO AÇO SUPERMARTENSÍTICO SOBRE PROTEÇÃO CATÓDICA E DIFERENTES CONDIÇÕES DE CARREGAMENTO. (ROGNE ET AL, 2003)	40
FIGURA 26 - INFLUÊNCIA DA ESTRUTURA CRISTALINA NA RELAÇÃO ENTRE PREN E A TEMPERATURA CRÍTICA DE CORROSÃO POR PITE. (JANKIWSKI E BLESSMAN)	42
FIGURA 27 - CURVA DE POLARIZAÇÃO ANÓDICA DO AÇO INOXIDÁVEL SUPERFERRÍTICO EM 0,5M DE NaCl. A) CLADEADA A LASER. B) COMERCIAL. (LI ET AL, 1996)	43
FIGURA 28 - CURVAS DE POLARIZAÇÃO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS SUPERFERRÍTICOS EM H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . (STAMPELLA, 2001)	43
FIGURA 29 - INFLUÊNCIA DO MOLIBDÊNIO NA CURVA DE POLARIZAÇÃO DO AÇO INOXIDÁVEL SUPERAUSTENÍTICO. (SUGIMOTO, 1977)	47
FIGURA 30 - INFLUÊNCIA DO CROMO NA CURVA DE POLARIZAÇÃO DO AÇO INOXIDÁVEL SUPERAUSTENÍTICO. (SUGIMOTO, 1977)	48
FIGURA 31 - TEMPERATURA CRÍTICA PARA OCORRÊNCIA DE CORROSÃO DE 0,1MM/ANO EM DIFERENTES AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS. (BAUERNFEIND, 2003)	49
FIGURA 32 - TEMPERATURA CRÍTICA DE PITE EM FUNÇÃO DO PREN MODIFICADO DE MARC. (BAUERNFEIND, 2003)	49
FIGURA 33 - TEMPERATURA CRÍTICA DE CORROSÃO EM FRESTA EM FUNÇÃO DO PREN MODIFICADO (BAUERNFEIND, 2003)	50
FIGURA 34 - TENSÃO LÍMITROFE DE CORROSÃO SOB TENSÃO A 200°C. (LIJAS ET AL, 1995)	51
FIGURA 35 - MICROGRAFIAS DAS TRINCAS INDUZIDAS POR HIDROGÊNIO. A) METAL DE BASE. B) METAL DE SOLDA. C) ZONA TERMICAMENTE AFETADA. (BERTHIER ET AL, 2003)	52
FIGURA 36 - HISTÓRICO E PREVISÃO DE PRODUÇÃO E INJEÇÃO (KUNERT ET AL, 2007)	53
FIGURA 37 - FLUXOGRAMA DO TRATAMENTO DE ÓLEO	56
FIGURA 38 - FLUXOGRAMA DE TRATAMENTO DE ÁGUA	57
FIGURA 39 - FLUXOGRAMA DA UNIDADE DE COMPRESSÃO DE GÁS	58
FIGURA 40 - DIAGRAMA DE PAHL E BEITZ APLICADO AO CONCEITO DA SELEÇÃO EM AMBIENTES CORROSIVOS	60
FIGURA 41 - VISCOSIDADE CINEMÁTICA DO ÓLEO EM FUNÇÃO DA DENSIDADE E DA TEMPERATURA (ARNOLD, 1998)	67

## LISTA DE EQUAÇÕES

EQUAÇÃO 1 - MODELO DE AVALIAÇÃO DE CRITÉRIO DE PAHL E BEITZ. (METALS HANDBOOK, VOL. 20) .....	10
EQUAÇÃO 2 - MODELO DE TAXA DE CORROSÃO PARA MEIOS CONTENDO CO <sub>2</sub> E H <sub>2</sub> S (YIN ET AL, 2007) .....	23
EQUAÇÃO 3 - FÓRMULA PARA O CÁLCULO DO PREN. A) PARA AÇOS LIGADOS AO NITROGÊNIO. B) PARA AÇOS NÃO LIGADOS AO NITROGÊNIO.....	28
EQUAÇÃO 4 - CROMO E NIQUEL EQUIVALENTE(WRC APUD LIPPOLD, 2005) .....	30
EQUAÇÃO 5 – A) EQUAÇÃO DA VELOCIDADE DE COALESCÊNCIA. B) VISCOSIDADE DINÂMICA. (ARNOLD, 1998) .....	66

## LISTA DE SIMBOLOS

**ABRACO** – Associação Brasileira de Corrosão.

**BS&W** – Basic sediment and water.

**C<sub>n</sub>** – Hidrocarboneto com o número de carbonos n.

**CO<sub>2</sub>** – Dióxido de Carbono.

**CST** – Corrosão sob tensão.

**CTOD** – Deslocamento de abertura de ponta de trinca (Crack tip open displacement)

**H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>** – Ácido carbônico.

**H<sub>2</sub>S** – Sulfeto de hidrogênio.

**HCN** – Hidrocianeto.

**NACE** – “National Association of Corrosion Engineers” (Associação Nacional de Engenheiros de Corrosão).

**N.L.** – Nota local

**N.G.** – Nota global

**pCO<sub>2</sub>** – Pressão parcial de CO<sub>2</sub>.

**pH** – Potencial hidrogeniônico.

**pH<sub>2</sub>S** – Pressão parcial de H<sub>2</sub>S.

**PREN** – Número equivalente de resistência ao pite.

**RGO** – Razão gás-óleo.

**RAG** – Razão água-gás.

**SMSS** – Supermartensitic stainless steels (Aços inoxidáveis supermartensíticos).

**V<sub>t</sub>** – Velocidade de coalescência.

**ΔS.G.** – Diferença de massas específicas da água e do petróleo.

**μ** - Viscosidade dinâmica.

**v** – Viscosidade cinemática.

**ρ** – Massa específica.

**%Cr** – Concentração mássica de cromo no material

**%Mo** – Concentração mássica de molibdênio no material

**%N** – Concentração mássica de nitrogênio no material

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - MÉTODO DE AVALIAÇÃO DOS MODELOS DE DECISÃO (METALS HANDBOOK, VOL. 20). .....	8
TABELA 2 - TABELA DE AVALIAÇÃO DO MODELO DE DOMINIC. (METALS HANDBOOK, VOL. 20).....	10
TABELA 3 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS AÇOS INOXIDÁVEIS SUPERMARTENSÍTICOS (FOXEMBERG, 2006) .....	31
TABELA 4 - RESULTADO DO TESTE DE CORROSÃO ELETROQUÍMICO E DE PERDA DE MASSA EM MEIO ESTÁTICO. (MOREIRA, 2004) .....	38
TABELA 5 - RESULTADO DO ENSAIO DE CORROSÃO ELETROQUÍMICO E DE PERDA DE MASSA EM MEIO DINÂMICO. (MOREIRA, 2004) .....	39
TABELA 6 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS AÇOS INOXIDÁVEIS SUPERFERRÍTICOS (JANIKOWSKI E BLESSMAN) .....	41
TABELA 7 - RESISTÊNCIA RELATIVA A EROÇÃO POR GOTÍCULAS DE ÁGUA (TAVIST APUD JANIKOWSKI E BLESSMAN) .....	44
TABELA 8 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE AÇOS INOXIDÁVEIS SUPERAUSTENÍTICOS (LIJAS ET AL, 95) .....	46
TABELA 9 - CARACTERÍSTICAS OPERACIONAIS DOS EQUIPAMENTOS AVALIADOS .....	54
TABELA 10 - MECANISMOS DE DETERIORAÇÃO ESPERADO POR EQUIPAMENTO .....	55
TABELA 11 - CRITÉRIOS QUALITATIVOS DE SELEÇÃO DAS ALTERNATIVAS AVALIADAS.....	61
TABELA 12 - AVALIAÇÃO QUANTITATIVA DOS CRITÉRIOS QUALITATIVOS.....	61
TABELA 13 - CRITÉRIOS DE SELEÇÃO QUANTITATIVOS.....	62
TABELA 14 - AVALIAÇÃO DOS CRITÉRIOS DE RESISTÊNCIA A CORROSÃO.....	63
TABELA 15 - AVALIAÇÃO DOS FATORES ECONÔMICOS .....	64
TABELA 16 - AVALIAÇÃO FINAL DAS ALTERNATIVAS DE MATERIAL .....	64

## RESUMO

Diante do aumento na demanda por combustíveis fósseis e a descoberta de novos campos de exploração e produção de petróleo cada vez mais remotos e com condições de operação de maior agressividade torna-se evidente a necessidade de desenvolvimento de materiais capazes de resistir a estes novos ambientes.

Este trabalho engloba a revisão bibliográfica de três famílias de aços inoxidáveis modificados desenvolvidas nas últimas décadas, os supermartensíticos, os superferríticos e os superausteníticos. A avaliação dos materiais foi realizada quanto à resistência aos mecanismos de deterioração esperados no processamento primário de petróleo com teores elevados de CO<sub>2</sub> e presença de H<sub>2</sub>S, considerando variáveis de processamento comumente utilizadas.

Com os resultados encontrados na literatura a luz dos mecanismos de deterioração e considerando as características de processamento, fez-se uma seleção de materiais via matriz de decisão qualitativa para os equipamentos de uma planta de processo de modo a obter a melhor relação de compromisso considerando resistência a corrosão, custo e resistência mecânica.

## **ABSTRACT**

The increasing demand for fossil fuels and the discovery of new oil fields in remote locations with aggressive operation conditions enlighten the need for development of materials able to resist to this new environments.

This work includes a review of three families of modified stainless steels developed in recent decades, the supermartensitic, the superferritic and superaustenitic. The materials were evaluated through the criteria of resistance to the damage mechanisms expected in the primary processing of oil with high levels of CO<sub>2</sub> and the presence of H<sub>2</sub>S, considering variables of the processing plant.

With the literature results in the light of the damage mechanisms and considering the characteristics of processing, it was developed a material selection using a qualitative decision matrix for the equipments of a process plant to obtain the best compromise considering resistance to corrosion, cost and strength.

## 1. INTRODUÇÃO

A perspectiva de produção de óleos cada vez mais ácidos e processos cada vez mais críticos exigem uma tecnologia de desenvolvimento de equipamentos de extrema responsabilidade. Com a evolução do processamento do petróleo surgiu à necessidade de pesquisa e desenvolvimento para a adequação dos materiais dos equipamentos, ou novas soluções para o serviço em ambientes agressivos.

O processamento primário do petróleo está sujeito a concentrações excessivas de compostos corrosivos e ácidos na presença de água acarretando situação para corrosão eletroquímica nas tubulações e nos equipamentos.

A conjuntura atual e a necessidade de exploração de reservatórios com petróleo agressivo da costa brasileira contribuíram para tornar o desenvolvimento de materiais uma questão estratégica.

A partir do estudo dos mecanismos de degradação esperados pode-se avaliar a utilização de diferentes materiais nos equipamentos e tubulações e averiguar as melhores opções para a aplicação no processo; fornecendo um parâmetro baseado no estado da arte para a seleção de materiais.

O grande problema encontrado no processamento primário do petróleo está relacionado às condições inerentes da extração, onde não se sabe como ocorrerá a evolução do óleo extraído e, como consequência, é impossível prever os mecanismos de deterioração com a precisão adequada.

A definição das características e dos materiais dos equipamentos se dá a partir de uma previsão do comportamento dos poços e das características do primeiro óleo extraído.

As condições dos reservatórios brasileiros se enquadram nestas características. Os dados indicam um ambiente corrosivo que contém níveis altos de CO<sub>2</sub> (chegando até em 30%) e que existe a presença de H<sub>2</sub>S.



Atualmente procuram-se alternativas de materiais viáveis para o processamento e a completção de poços que extraem petróleo com estas características. Uma das linhas destas pesquisas abrange a aplicação de aços inoxidáveis modificados (de terceira geração) com controle metalúrgico das ligas mais refinado. Entre estes aços inoxidáveis pesquisados encontram-se as classes ferríticas, austeníticas e martensíticas modificadas, com um aumento no teor de elementos de liga para aumentar a resistência à corrosão e o controle de carbono para melhorar as características de fabricação e a tenacidade. Estes aços são chamados de supermartensíticos, superferríticos e superausteníticos.

Este trabalho fundamenta-se na pesquisa, na literatura disponível, sobre o desempenho destes materiais frente aos mecanismos de deterioração encontrados no processamento primário do petróleo.

A revisão bibliográfica engloba:

- A análise do processamento primário, suas características e equipamentos.
- As metodologias de seleção de materiais e as matrizes de decisão aplicadas para a seleção de materiais.
- Os mecanismos de deterioração esperados no processamento.
- A revisão da corrosão combinada por dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio.
- O estudo dos aços inoxidáveis em geral.
- O estudo dos aços inoxidáveis supermartensíticos, superferríticos e superausteníticos sob o seu aspecto histórico e metalúrgico e sob o aspecto de desempenho frente aos mecanismos de deterioração esperados.

A metodologia de seleção de materiais aplicada envolve a utilização da matriz de decisão de Pahl e Beitz, que fornece um resultado qualitativo para cada material.

Para tal devem-se definir as condições de contorno do petróleo cru, averiguar os mecanismos de deterioração esperados para as condições atuais do processamento primário, avaliar as características de cada material frente aos mecanismos de deterioração e, por fim, aplicar as metodologias de seleção de materiais disponíveis como ferramentas para uma avaliação final do desempenho.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Análise do processamento primário.

O Processamento primário consiste na separação inicial de contaminantes (BS&W, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S e metais) dos hidrocarbonetos para enquadramento nas condições de comercialização internacional.

O processo se baseia na diferença das propriedades físico-químicas entre hidrocarbonetos do óleo e seus contaminantes.

Na abordagem deste trabalho os seguintes equipamentos serão considerados nos processos de tratamento de óleo, tratamento de água e compressão de gás: separadores trifásicos, degaseificadores, tratadores de óleo eletrostáticos, hidrociclones, flotadores e depuradores. (Arnold et al, 1998)

Os processos de tratamento de gás como o DEA e o TEG, que consistem de processos específicos para a absorção e regeneração de gases ácidos e de vapor d'água, não serão descritos nesta abordagem do processamento primário devido à sua complexidade. (Arnold et al, 1999)

#### 2.1.1. Tratamento de óleo.

O Tratamento de óleo é o primeiro processo pelo qual o óleo cru passa e é o responsável pelo enquadramento do óleo nas condições de comercialização.

Este processo consiste de uma bateria de trocadores de calor, separadores trifásicos de produção e teste, um degaseificador e um tratador de óleo eletrostático.

Os trocadores de calor são responsáveis pelo fornecimento de calor para o processo de desemulsificação do petróleo e trocam calor entre as cargas de óleo, de água de aquecimento, de água produzida e do óleo para exportação.

Os separadores trifásicos são responsáveis pela separação do gás, do óleo e da água livre. A temperatura e a pressão deste equipamento dependem muito da diferença

entre a massa específica do óleo e da água, variando de acordo com a qualidade do petróleo tratado. A Figura 1 mostra o esquema de funcionamento de um separador trifásico para separação da água, do óleo e do gás associado. (Arnold et al, 1998)

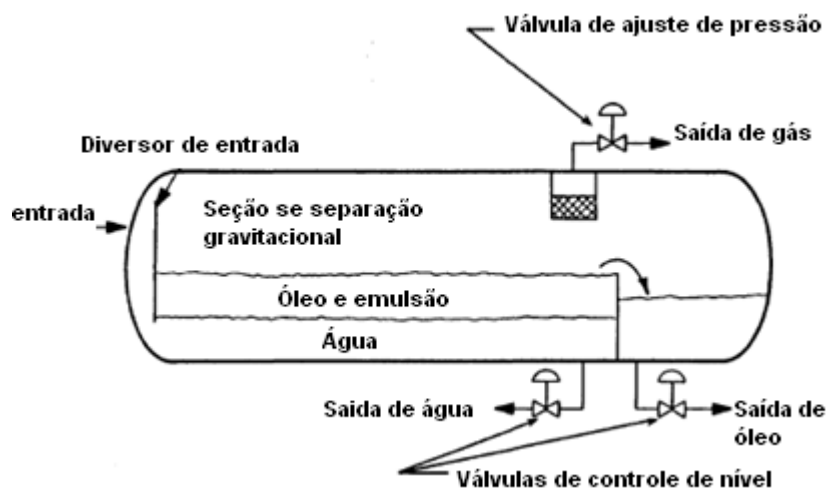


Figura 1 - Esquema de funcionamento do separador trifásico. (Arnold et al, 1998)

A existência de um separador de teste e um de produção deve-se à avaliação de viabilidade de produção de novos poços produtores sem necessidade de interferir nos poços que já produzem.

O degaseificador é responsável pela retirada de gases ainda dissolvidos na corrente de óleo, enquadrando-o quanto à existência de gases.

O tratador de óleo eletrostático é um vaso separador bifásico que utiliza um campo elétrico para separar e coalescer a água ainda emulsificada na corrente de óleo, enquadrando-o quanto à quantidade de água presente.

### 2.1.2. Tratamento de água.

O tratamento de água é responsável pelo enquadramento da água produzida para descarte, reinjeção e utilidade no processamento primário. Deve-se controlar concentrações mássicas de sais, óleo e metais pesados para seu descarte de acordo com as normas ambientais.

Para este enquadramento a água produzida passa por hidrociclones e pelo flotor. Após a separação o óleo recolhido é encaminhado para um tanque “slop” de onde é realimentado ao processamento primário. A água passa por outros tratamentos para o enquadramento quanto à temperatura, pH e teor de sais.

Os hidrociclones são separadores gravitacionais alimentados com a corrente de água produzida proveniente dos separadores trifásicos e do tratador de óleo eletrostático. Os mesmos utilizam a força centrípeta gerada pelo vórtice do equipamento como campo gravitacional para separar as gotículas de óleo da água.

O flotor consiste de um equipamento onde uma corrente de gás é borbulhada através da emulsão de água e óleo, carreando e coalescendo as micro-gotículas de óleo ainda presentes na água.

A corrosividade presente nesta unidade de processamento se deve a presença de água com hidrocarbonetos e com compostos ácidos ainda dissolvidos como o  $H_2S$  e o  $H_2CO_3$ , residual da interação com o dióxido de carbono.

### 2.1.3. Unidade de compressão de gás.

A unidade de compressão de gás é responsável pelo fornecimento de energia suficiente para o transporte a uma unidade de tratamento de gás, geralmente localizada em terra.

Esta unidade consiste de uma seqüência de três estágios de compressão, intercalados com resfriadores, vasos depuradores, uma unidade de tratamento de gás ácido e uma unidade de desumidificação.

Os resfriadores são utilizados para atingir uma temperatura mínima antes de um estágio de compressão.

Os vasos depuradores são responsáveis pela remoção de gases condensados devido ao resfriamento evitando a deterioração dos compressores.

A unidade de tratamento por absorção de gases ácidos utilizando alcanolaminas (DEA, MEA) é responsável pela remoção de  $H_2S$  e de  $CO_2$  dos gases e enquadramento quanto à concentração destes. Em geral estas se localizam entre o segundo e o terceiro estágio de compressão devido à necessidade de alta pressão e baixa temperatura na absorção de gases ácidos.

A unidade de desumidificação por absorção utilizando trietilenoglicol (TEG) é a responsável pela remoção de vapor d'água em equilíbrio com o gás, evitando a deterioração dos dutos de transporte devido à sua condensação. Esta unidade se encontra no final do processo, pois necessita de alta pressão no estágio de absorção de umidade.

## 2.2. Seleção de materiais para ambientes corrosivos.

A seleção de materiais é uma etapa importante no projeto de equipamentos, principalmente na previsão para vida de projeto. O projeto deve contemplar geometrias e materiais propícios para evitar uma falha prematura, com custo adequado. (Metals Handbook, vol. 13)

O processo de seleção de materiais para ambientes corrosivos engloba etapas de avaliação de fatores operacionais, avaliação de projeto, seleção de possíveis materiais, disponibilidade de dados disponíveis na literatura, testes de desempenho dos materiais, especificação de acordo com normas de fabricação e monitoramento posterior em serviço.

A avaliação das variáveis operacionais é o primeiro fator a ser abordado para definir as condições de trabalho e o meio de serviço. Esta etapa é crucial, pois fornece a composição, a temperatura, a pressão, a velocidade da carga e irá determinar os mecanismos de deterioração aos quais o material deverá resistir.

A avaliação do projeto é importante para definir as características de fabricação e as uniões entre os equipamentos que afetarão diretamente no desempenho dos mesmos. A forma de fabricação pode alterar o mecanismo de dano preferencial assim como a escolha do material para as soldas deve ser igualmente acompanhado.

A partir dos dados de projeto e das variáveis operacionais deve-se selecionar, por experiência ou histórico na empresa, uma gama de materiais aplicáveis no equipamento para estas condições. As condições de contorno definidas pelo processo e pelo projeto já diminuem muito a lista de materiais disponíveis, porém ainda poderá existir uma infinidade de materiais aplicáveis. Em geral existe uma quantidade muito alta de materiais e recomenda-se que se diminua a lista de seleção. No entanto existem casos onde as opções são restritas devido ao conhecimento limitado dos dados operacionais.

Com a lista de materiais aplicáveis disponível, deve-se fazer uma seleção mais criteriosa mediante a busca de dados na literatura sobre o comportamento dos materiais. As associações de engenheiros de corrosão como a NACE ou a ABRACO fornecem pesquisas e resultados do desempenho de materiais em grande parte das indústrias, porém a experiência com materiais já utilizados na empresa pode fornecer os melhores e mais confiáveis resultados, para a avaliação do desempenho dos materiais selecionados. (Metals Handbook, vol. 13)

A partir da revisão da literatura deve-se reduzir a lista a poucos candidatos aplicáveis ao trabalho específico.

A decisão final deve provir de testes do desempenho dos materiais. A aplicação dos testes acelerados pode ser adequada para uma avaliação de resistência em condições similares a de uso, porém, se possível, deve-se submeter os corpos de prova a exposição no meio de trabalho propriamente dito.

A partir dos resultados obtidos da literatura e dos testes do material deve-se tomar uma decisão final quanto ao material selecionado para cada equipamento, incluindo as avaliações econômicas. (Metals Handbook, vol. 13)

Com a decisão final, devem-se especificar os materiais selecionados de acordo com as normas técnicas de fabricação disponíveis, obedecendo às tolerâncias de fabricação e de composição química. Deve-se, ainda, fiscalizar a fabricação de acordo com o projeto para garantir a adequação às especificações do projeto.

O último passo é a monitoração em serviço e as inspeções regulares através de provadores de corrosão, medição de espessura, metalografia de campo e de sondas eletroquímicas, que permitem ao responsável pelo equipamento avaliar a adequação do material selecionado, além de dados para prever a vida remanescente do equipamento.

É importante, ainda, formar uma base de dados a partir do comportamento deste material para sua futura utilização na seleção de materiais em novos equipamentos ou em reparos.

#### 2.2.1. Matrizes de decisão na seleção de materiais.

A seleção de materiais visa obter o material mais adequado para o serviço avaliado. Isto pode ser simples quando o material deve suprir apenas uma funcionalidade. Porém, à medida que se aumenta a quantidade de variáveis na decisão do material mais adequado, algumas destas se tornam conflitantes e o projetista deve selecionar o material mais adequado. (Metals Handbook, vol. 20)

As matrizes de decisão são uma ferramenta útil neste caso, pois pode-se levar em consideração a importância dos diversos fatores em cada caso e ordenar os materiais que se adequam ao uso antes de tomar uma decisão final. (Metals Handbook, vol. 20)

As principais vantagens da utilização de matrizes de decisão na seleção de materiais é a capacidade de:

- Organizar e facilitar a tarefa de seleção.
- Melhorar o entendimento das propostas de solução.
- Fornecer a documentação da seleção do material.
- Se adaptar em qualquer etapa.
- Aumentar a participação de diversas áreas na decisão.
- Maximizar a criatividade e flexibilidade
- Permitir ao projetista a alteração, inclusão e exclusão de variáveis utilizadas

As principais desvantagens das matrizes de decisão são:

- A falta de objetividade das matrizes.
- A aplicação apenas durante o projeto
- A necessidade de dados desconhecidos ou inacessíveis.

**Tabela 1 - Método de avaliação dos modelos de decisão (Metals Handbook, vol. 20).**

<i>Modelo</i>	<i>Método</i>	<i>Fator de peso</i>
Pugh	Qualitativo	Não
Dominic	Qualitativo	Sim
Pahl and Beitz	Quantitativo	Sim

As matrizes de decisão trabalham com três conceitos principais, as alternativas (materiais aplicáveis), os critérios de avaliação e o peso ou importância dos critérios. As alternativas devem ser pré-selecionadas de acordo com as características funcionais, as condições de contorno do processo e a experiência do projetista. Os critérios de avaliação devem relacionar as características necessárias do material para sua aplicação no projeto. Os pesos são uma forma de avaliar a importância de cada variável analisada para o projeto final. (Metals Handbook, vol. 20)

Existem diversas técnicas de formatação de uma matriz de decisões, as três abordadas nesta revisão serão a de Pugh, a de Dominic e a de Pahl and Beitz. (Metals Handbook, vol. 20)

Como pode-se observar na Tabela 1, estes métodos se diferenciam no tipo de avaliação. O método de Pugh é qualitativo e não aborda o fator de peso, este usa um material como referência e compara os desempenhos dos outros materiais avaliados com esta referência diferenciando-os com critérios de melhor, pior ou similar. O método de Dominic é qualitativo e aborda o peso dos critérios. Este classifica o desempenho dos materiais em cinco descrições, de falho à excelente e três pesos, de baixo à alto. O método de Pahl e Beitz é quantitativo e utiliza o peso dos critérios. Este fornece os valores para o critério e para o peso e avalia em diversos níveis, sendo o nível superior um somatório dos níveis inferiores, na avaliação final o material recebe uma nota de zero a dez. (Metals Handbook, vol. 20)

### Técnica de Pugh

A técnica desenvolvida por Pugh avalia, a partir de um material de referência, todos os critérios de seleção como melhor, pior ou similar, somando ao final o número de itens com o comportamento melhor, o número de itens com o comportamento pior e o número de itens com o comportamento semelhante. Assim a decisão final fica baseada no melhor material em relação com a referência.

Na técnica de Pugh uma matriz de decisão é construída com as alternativas de materiais em colunas e os critérios avaliados nas linhas, reservando-se as três linhas finais para o somatório dos itens com comportamento melhor, igual ou pior.

Nesta técnica ainda é possível dividir a seleção em etapas, descartando os materiais menos adequados e avaliando em etapas posteriores somente os critérios mais fortes. Desta forma pode-se adequar a inexistência de pesos para as diversas variáveis.

### Técnica de Dominic

A técnica de Dominic consiste na determinação de critérios com pesos de “alta”, “média” e “baixa” importância, para a avaliação de alternativas de materiais, sob qualidade “excelente”, “boa”, “razoável”, “pobre”, “inaceitável”. Desta forma monta-se uma matriz similar a do método de Pugh com uma coluna adicional dos pesos de cada critério avaliado.



Para a avaliação final dos materiais, aplica-se na tabela de avaliação do modelo, como mostra a Tabela 2, os resultados materiais (A, B, C,...). Se todos os critérios avaliados estiverem na região “excelente”, logo o material é excelente para a situação, se todos os critérios estiverem na região “boa” ou superior o material é bom e assim por diante.

**Tabela 2 - Tabela de avaliação do modelo de Dominic. (Metals Handbook, vol. 20)**

Avaliações individuais	Peso do Critério		
	Alta	Média	Baixa
Excelente			
Boa			
Razoável			
Pobre			
Inaceitável			

#### Técnica de Pahl e Beitz

A técnica de Pahl e Beitz é a mais complexa e única que fornece valores quantitativos, ainda que baseados em avaliações qualitativas.

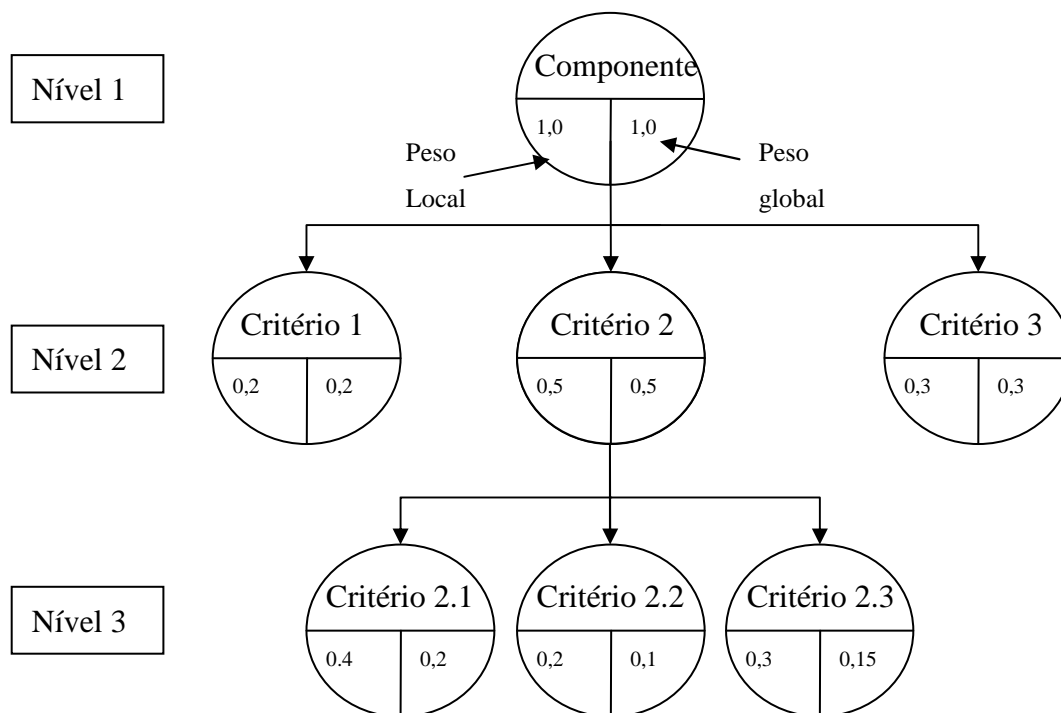
$$a_i^g = \sum_{j=1}^n b_{i,j}^g$$

$$b_{i,j}^g = b_{i,j}^l \cdot a_i^g$$

**Equação 1 - Modelo de avaliação de critério de Pahl e Beitz. (Metals Handbook, vol. 20)**

Esta técnica consiste na avaliação de um componente quanto a variáveis de níveis diferentes. O somatório dos pesos dos critérios de nível inferior é igual ao peso do critério do nível superior, como pode ser avaliado na Equação 1.

A Equação 1 indica que o peso global “a” de um nível “i”, indicado pela Figura 2, qualquer é igual à soma dos pesos globais de seus sub-níveis “ $b_{i,j}^g$ ”. O peso global de cada sub-nível é resultado do produto entre o peso local do sub-nível “ $b_{i,j}^l$ ” e o peso global do nível superior, sendo que a soma de seus pesos locais “ $b_{i,j}^l$ ”, será sempre igual a 100%.



**Figura 2 - Diagrama de Pahl e Beitz para pesos da matriz de decisão. (Metals Handbook, vol. 20)**

A Figura 2 é o fluxograma exemplo do funcionamento da técnica de Pahl e Beitz, indicando que a avaliação de um componente é formado pela subdivisão em critérios de níveis inferiores “2” que se desdobram em critérios de nível “3”. Nota-se que para cada critério é atribuído um peso, que se somado de forma local fornece um valor máximo de um para o critério superior. Este peso se somado de forma global fornece a influencia sobre o componente avaliado.

A Figura 2 mostra o exemplo da organização da técnica de decisão de Pahl e Beitz indicando as teorias explícitas nas equações de forma mais simplificada. Nota-se que o peso global critério de nível superior é sempre igual à soma do peso global dos critérios inferiores e que os pesos locais sempre somam um.

Esta técnica consiste na avaliação de cada um dos critérios com notas de zero à dez. O resultado final do desempenho do material seria a soma das notas multiplicadas por seu peso global, fornecendo uma nota global avaliada de zero a dez para cada um dos materiais.

### 2.3. Mecanismos de deterioração.

Com base nas práticas recomendadas API RP 571, desenvolvida para indústrias de refino de petróleo, foram selecionados alguns mecanismos de deterioração cujas características se ajustam às variáveis do processamento envolvido.

O processamento primário de petróleo limita os mecanismos de deterioração encontrados na API RP 571 devido a algumas características de temperatura e dos processos físico-químicos de separação. Levando em conta estas discrepâncias com o processo de refino, somente dez mecanismos de deterioração e o comportamento dos materiais frente a este serão considerados neste trabalho.

#### 2.3.1. Dano por H<sub>2</sub>S úmido

De acordo com o API RP571 o dano por sulfeto de hidrogênio úmido é caracterizado pelo empolamento, trincas induzidas por hidrogênio (TIH), trinca por hidrogênio orientada por tensão (THOT) e a corrosão sob tensão por sulfeto.

Os materiais afetados são o aço carbono e baixa liga devido à existência de reações de evolução de hidrogênio como reação catódica na superfície em contato com o sulfeto de hidrogênio.

Os principais fatores para a ocorrência deste tipo de dano são a pressão de H<sub>2</sub>S, o pH, a temperatura e a presença de contaminantes.

Jambo et al (2008) avalia algumas teorias do ataque pelo hidrogênio, incluindo a transformação martensítica da austenita, a formação de hidretos, a teoria da pressão interna e a teoria da decoesão. Estes mecanismos apresentam-se frente à permeação do hidrogênio ao longo da espessura do material.

#### 2.3.2. Corrosão por águas ácidas

A corrosão por águas ácidas se caracteriza pela perda de massa em água contendo H<sub>2</sub>S com ou sem a presença de CO<sub>2</sub> em pH variando entre 4,5 e 7.

O material afetado é o aço carbono, sendo que os aços inoxidáveis, as ligas de cobre e de níquel são resistentes a este mecanismo de deterioração.

Os fatores que afetam esta deterioração são o pH, a quantidade de H<sub>2</sub>S dissolvido, a temperatura, a velocidade e quantidade de O<sub>2</sub> dissolvido.

### 2.3.3. Corrosão-erosão

De acordo com Jambo et al (2008) corrosão erosão se caracteriza pela remoção mecânica da película de filme protetora ou do próprio material expondo o metal não passivado ao meio, acelerando o processo de degradação. A perda de massa em geral é caracterizada pela formação de alvéolos, canais, vales ou ondas direcionais.

Todos os materiais podem ser afetados pela corrosão erosão devido a sua natureza mecânica. Para sua prevenção é imprescindível o controle da velocidade ou da quantidade de particulado presente.

Os principais fatores que afetam a corrosão erosão são a velocidade, a concentração e a característica dos particulados existentes.

### 2.3.4. Corrosão sob tensão por cloreto

Este mecanismo de deterioração se caracteriza pela formação de trincas superficiais em ambiente aquoso na presença de cloreto.

Os materiais mais susceptíveis a este mecanismo de dano são os aços inoxidáveis austeníticos da série 300. O aço duplex é mais resistente e as ligas de níquel são altamente resistentes.

Os fatores que controlam este mecanismo de deterioração são a quantidade de cloretos, o pH, a temperatura, a tensão aplicada e residual, a microestrutura do material e a presença de O<sub>2</sub>.

### 2.3.5. Fragilização por hidrogênio

Existem teorias que avaliam a fragilização por hidrogênio pela caracterização da perda da ductilidade do material devido à permeação de hidrogênio atômico para a espessura, levando a trinca frágil. Este mecanismo pode ser proveniente do processo ou até mesmo da fabricação dos equipamentos.

Os materiais afetados são os aços carbono e baixa liga, os inoxidáveis da série 400 e os endurecíveis por precipitação e algumas ligas de níquel de alta resistência.

Os fatores necessários para a ocorrência deste mecanismo são a fração de hidrogênio atômico, a resistência mecânica, a microestrutura suscetível à transição dúctil frágil e a existência de tensão aplicada ou residual alta.

### 2.3.6. Cavitação

A cavitação é um mecanismo de deterioração causado pelo colapso de bolhas de vapor no líquido, acarretando uma perda de espessura localizada em regiões de baixa pressão.

Os materiais afetados são o aço carbono e baixa liga, os aços inoxidáveis da série 300 e 400, os ferros fundidos e as ligas de cobre e de níquel.

Os fatores principais relacionados a este mecanismo são a variação de pressão ou de temperatura, o ponto de ebulição de uma fase e a presença de particulados na fase líquida.

### 2.3.7. Corrosão sob tensão por amina

A corrosão sob tensão por amina é caracterizada por trincas em equipamentos que trabalham com a presença de alcanolaminas (MEA, DEA, MDEA) contaminadas em regiões com tensão. Os materiais mais comumente afetados são o aço carbono e os baixa liga.

Os fatores que afetam este mecanismo são a existência de tensões residuais, a temperatura e a presença de alcanolaminas dissolvidas.

### 2.3.8. Corrosão por amina

A corrosão por amina é a perda de espessura devido à presença de alcanolaminas dissolvidas de  $H_2S$ ,  $CO_2$  e outros produtos degradados.

Este mecanismo de deterioração atinge principalmente os aços ao carbono, sendo os aços inoxidáveis da série 300 altamente resistentes.

A Corrosão por amina é controlada pelo tipo de alcanolamina, pela temperatura e pela presença de  $H_2S$ ,  $NH_4$  e  $HCN$  dissolvidos.

### 2.3.9. Corrosão por $CO_2$ .

A corrosão por  $CO_2$  se caracteriza pela dissolução do dióxido de carbono em água formando ácido carbônico ( $H_2CO_3$ ), conseqüentemente reduzindo o pH e causando corrosão generalizada e localizada. Os materiais afetados são o aço carbono e baixa liga.

Os fatores que controlam a corrosão por  $\text{CO}_2$  são principalmente a pressão parcial de  $\text{CO}_2$ , o pH e a temperatura do meio (limitado pela temperatura de vaporização completa do dióxido de carbono).

#### 2.3.10. Corrosão microbiológica.

A corrosão microbiológica está associada à presença de algas, fungos e bactérias que formam de tubérculos com aeração diferencial causando uma corrosão localizada.

Os materiais afetados são os aços carbono e baixa liga, os aços inoxidáveis da série 300 e 400 e as ligas de alumínio, cobre e níquel.

Os fatores que controlam a corrosão microbiológica é a presença de água e hidrocarbonetos em temperaturas variando de  $-17^\circ\text{C}$  até  $113^\circ\text{C}$ , em baixa velocidade ou estagnados, ou seja, característicos de equipamentos com um alto tempo de residência. Um indício da presença de microorganismos é a existência de  $\text{H}_2\text{S}$  nos equipamentos.

#### 2.4. Corrosão combinada de $\text{CO}_2$ e $\text{H}_2\text{S}$ .

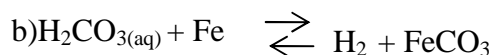
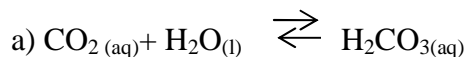
A deterioração de um material em um meio contendo  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$  depende da relação entre as pressões parciais destes, além da temperatura e do material avaliado.

Nos aços carbono e baixa liga esta relação está intimamente ligada com a formação de  $\text{FeS}$  e o  $\text{FeCO}_3$  na superfície do material e a característica desta película em função do meio. Mas para um estudo mais apropriado, primeiramente deve-se averiguar algumas questões sobre a cinética da reação e a contribuição de cada um dos gases ácidos.

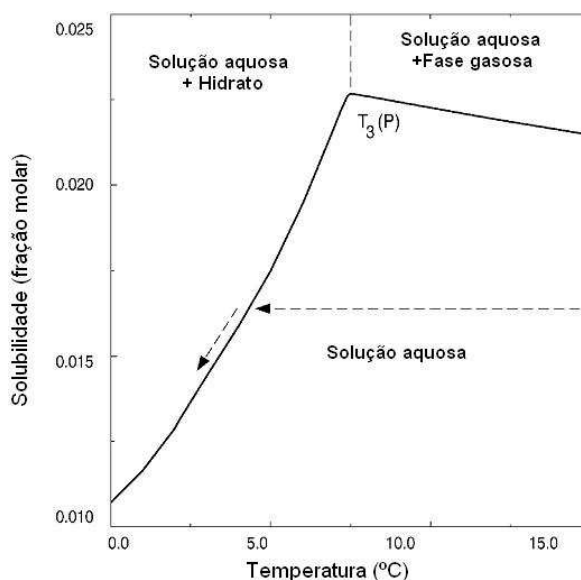
##### 2.4.1. Influência da pressão parcial de $\text{CO}_2$ .

O  $\text{CO}_2$ , independentemente da quantidade, não é corrosivo; porém em contato com a água sobre uma determinada pressão, este se dissolve. O equilíbrio formado produz ácido carbônico, como pode ser observado na reação indicada na Figura 3a.

A variação da temperatura além da temperatura de solubilidade máxima do  $\text{CO}_2$  na água reduz a tendência de concentração de dióxido de carbono aquoso (como pode ser observado Figura 4), diminuindo a quantidade de ácido carbônico formado.



**Figura 3 - a) Reação de equilíbrio do CO<sub>2</sub> b) Reação global de corrosão**



**Figura 4 - Concentração de CO<sub>2</sub> dissolvido em água à pressão parcial de 3 MPa (Zetsepina e Buffett, 2001)**

O aumento da temperatura também tende a aumentar a cinética da reação do ácido com a superfície do aço, causando um aumento na corrosividade. Assim o meio contendo CO<sub>2</sub> produz taxas de corrosão maiores em função da temperatura, até um limiar de diminuição da solubilidade do dióxido de carbono na água.

Alguns modelos para a previsão da corrosão por CO<sub>2</sub> em aço carbono foram desenvolvidos. Um modelo simples e amplamente aplicado para uma avaliação de ordem de grandeza da taxa de corrosão é o de De Waard and Milliams que explana o aumento da taxa de corrosão em função da pressão parcial de dióxido de carbono.

A Figura 5 mostra o comportamento da taxa de corrosão por CO<sub>2</sub> calculada pelo modelo de De Waard e Milliams em função da temperatura. Pode-se notar que após um limiar de temperatura, chamada de temperatura de escala, existe uma redução da taxa de corrosão, contrariando o efeito esperado pela cinética de reação.

Este efeito é considerado no modelo devido ao início de uma região de formação de produtos de corrosão estáveis, diminuindo a taxa de corrosão calculada. O

mecanismo é explicado pela diminuição da solubilidade do ácido carbônico e, conseqüentemente, do íon  $\text{CO}_3^{2-}$ , que tende a precipitar em forma de um carbonato de ferro. (Yin et al, 2007).

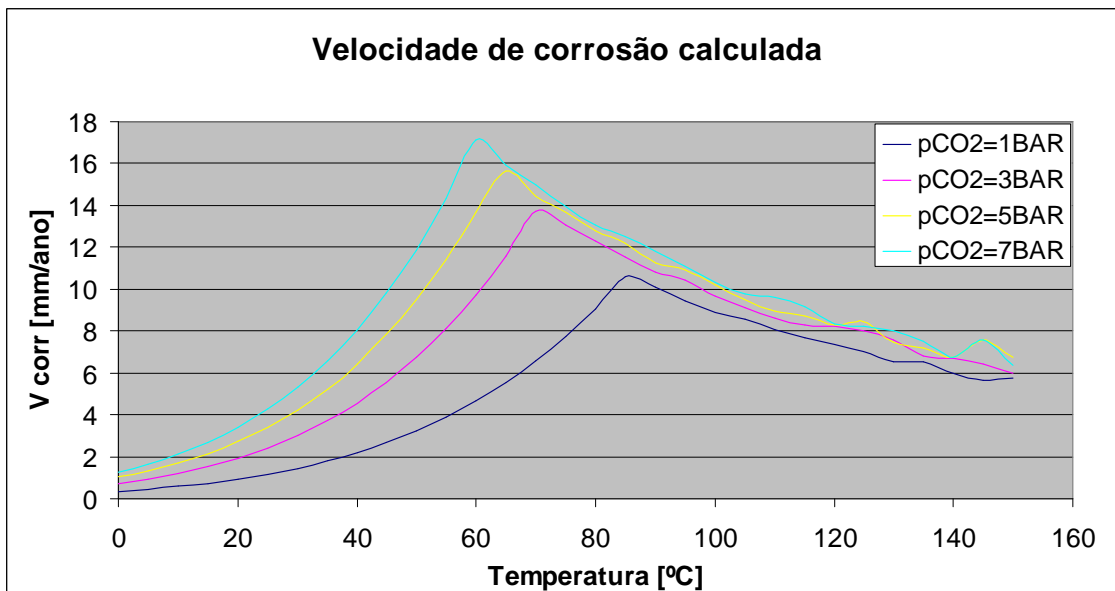


Figura 5 - Taxa de corrosão calculada pelo modelo "De Waard and Milliams" com a formação de escama

A Figura 6 mostra um diagrama de Pourbaix para o ferro com a variável de temperatura na terceira dimensão e a formação de carbonato de ferro em potenciais levemente redutores e pH próximo do neutro.

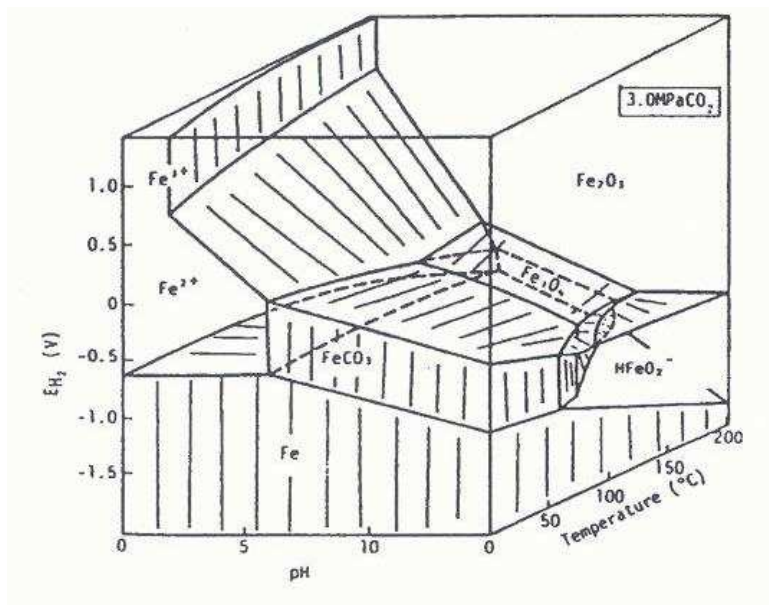


Figura 6 - Diagrama de potencial, pH e temperatura para o aço carbono em ambientes aquosos contendo  $\text{CO}_2$  (Ikeda apud Moreira, 2004).



#### 2.4.2. Influência da pressão parcial de H<sub>2</sub>S.

O H<sub>2</sub>S interage com as condições do meio de diferentes formas; o aumento de temperatura eleva a taxa de corrosão até cerca de 100°C, após o qual ajuda na formação de película protetora, diminuindo a taxa de corrosão.

Yin et al demonstra que o aumento da concentração de H<sub>2</sub>S inicialmente eleva a taxa de corrosão de um meio contendo CO<sub>2</sub>. Com uma relação de pressões parciais ( $P_{CO_2}/P_{H_2S}$ ) menor, a tendência é de redução da taxa de corrosão com o aumento da disponibilidade do íon S<sup>2-</sup> e a precipitação deste em forma de sulfeto de ferro.

A Figura 7 (Makarenko et al, 2000) mostra o efeito da temperatura e da pressão de H<sub>2</sub>S na taxa de corrosão para uma pressão de 1,5MPa de CO<sub>2</sub> em água com 5% de NaCl. A curva 1 representa 1,5MPa de H<sub>2</sub>S, a curva 2 representa 1,0MPa de H<sub>2</sub>S, a curva 3 representa 0,5MPa de H<sub>2</sub>S e a curva 4 a pressão zero de H<sub>2</sub>S.

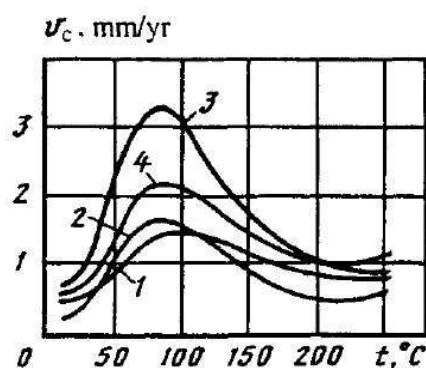


Figura 7 - Efeito da temperatura e da pressão parcial de H<sub>2</sub>S na corrosão por CO<sub>2</sub> (Makarenko et al, 2000)

Na Figura 8 (Makarenko et al, 2000) pode-se observar o efeito da temperatura e pressão de H<sub>2</sub>S na formação de produtos da corrosão por CO<sub>2</sub>. A região I representa um aumento da corrosividade devido à presença de H<sub>2</sub>S. A região II representa a área de formação de filme protetor de FeCO<sub>3</sub>. A região 1 representa a área onde a corrosão é retardada devido a formação de FeS instável. A região 2 representa uma área com possível precipitação de FeS metaestável. A região 3 indica a formação de FeS simultânea à formação de FeCO<sub>3</sub>.

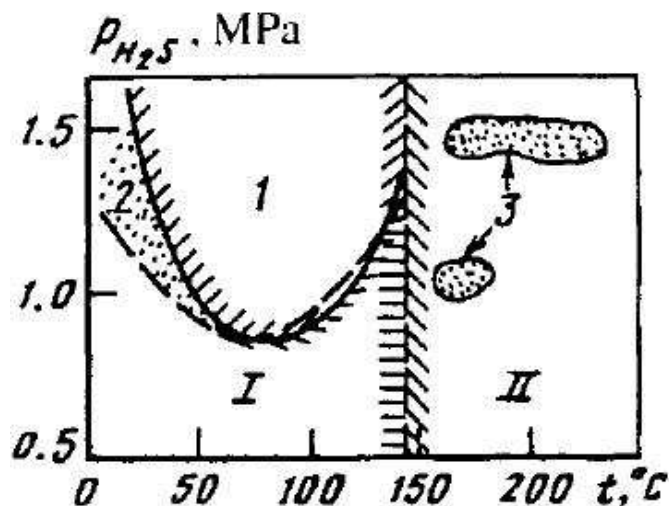


Figura 8 - Efeito da pressão parcial de  $H_2S$  e da temperatura na formação de produto de corrosão (Makarenko et al, 2000)

#### 2.4.3. Influência da presença de cloretos.

Meios contendo sais de cloreto são comumente encontrados na produção de petróleo. Em alguns casos a concentração de sais na água produzida é superior à encontrada na água do mar.

A presença dos sais de cloretos solubilizados na água, em qualquer concentração, altera a formação de produtos de corrosão. Em concentrações de cloreto variando entre 10000ppm e 100000ppm existe um aumento considerável na taxa de corrosão, principalmente em temperaturas acima de  $60^{\circ}C$ . Este efeito se dá devido à incorporação dos cloretos na estrutura dos produtos de corrosão e a desestabilização destes na superfície dos aços.

#### 2.4.4. Influência da presença de $O_2$ .

O oxigênio presente no meio corrosivo participa na reação anódica facilitando a cinética de reação, conseqüentemente aumentando a taxa de corrosão em função da disponibilidade de oxigênio no meio.

Srinivassan et al diz que influência do oxigênio na taxa de corrosão é expandida com o aumento da temperatura, devido a alteração da cinética da reação, e com o aumento do fluxo de massa, devido ao aumento da disponibilidade de  $O_2$  para corrosão.

#### 2.4.5. Influência da velocidade

A velocidade é um fator importante na corrosividade do meio contendo CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S devido à fragilidade dos filmes formados como produtos de corrosão. Esta importância ocorre devido à influência da velocidade no perfil de escoamento (laminar, turbulento), na característica do escoamento bifásico ( anular, estratificado, borbulhante) e na tensão cisalhante aplicada sobre os filmes. (Srinivasan et al, 1996)

Srinivasan define quatro limites da velocidade. Em velocidades menores que 1m/s o escoamento pode ser considerado estático e não altera a taxa de corrosão. Em velocidades entre 1m/s e 3m/s o escoamento é predominantemente laminar e influencia pouco na taxa de corrosão. Em velocidades acima de 5m/s o escoamento é turbulento e provoca uma taxa de corrosão alta sem a presença de inibidores. Em velocidades acima de 10m/s o escoamento é turbulento e provoca uma taxa de corrosão alta em meios com a presença de inibidores.

Nota-se que as velocidades utilizadas podem ser alteradas no projeto a partir da definição do tempo de residência em equipamentos e do diâmetro das tubulações

#### 2.4.6. Importância da razão gás óleo.

Em uma produção com razão gás-óleo menor que 890m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> já se pode observar reduções da taxa de corrosão, mas outros fatores também alteram este comportamento. A mesma tendência é observada em gases com razão gás-água menores que 11,3m<sup>3</sup>/Mm<sup>3</sup> (Sinivasan et al, 1996)

A característica da fase oleosa é a principal responsável pela mitigação da corrosão, a coesão desta fase aumenta as propriedades protetivas do óleo. Srinivasan et al define que a variação entre um óleo persistente, meio persistente ou não persistente pode afetar a taxa de corrosão em até quatro vezes.

Uma inibição total é atingida em óleos persistentes quando o BS&W é menor que 45%. Em óleo com BS&W menor que 5% também ocorre a mitigação.

#### 2.4.7. Consideração da relação $p\text{CO}_2/p\text{H}_2\text{S}$ .

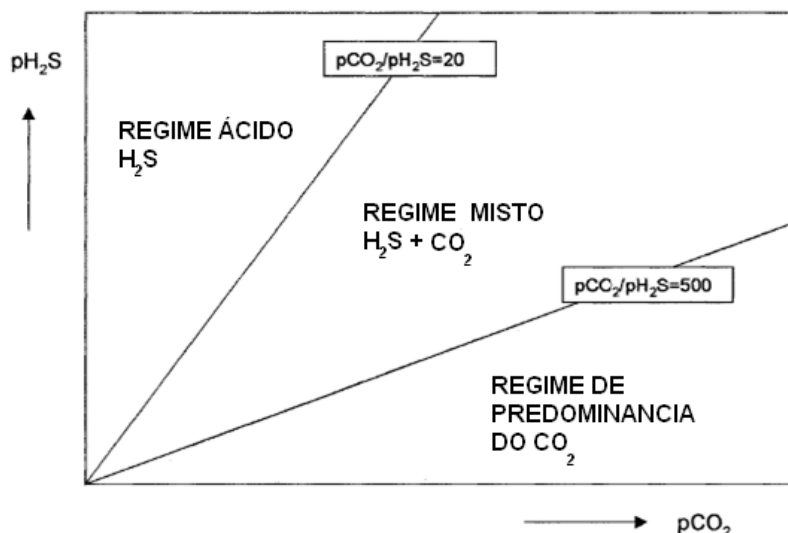
A corrosão em meios contendo  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$  combina os mecanismos de corrosão doce e ácida, esta combinação é determinada comumente pela relação entre a pressão parcial de  $\text{CO}_2$  e a pressão parcial de  $\text{H}_2\text{S}$ .

Srinivasan et al definiu que em pressões parciais de  $\text{H}_2\text{S}$  muito baixas ( $p\text{H}_2\text{S} < 6\text{Bar}$ ) a influência deste era mínima para corrosão por  $\text{CO}_2$ , mas mesmo pequenas quantidades deste poderiam alterar o mecanismo de corrosão. Foi estabelecido também o limiar entre o domínio da corrosão por  $\text{CO}_2$  e por  $\text{H}_2\text{S}$ .

Em sistemas dominados pela corrosão por  $\text{H}_2\text{S}$  ( $p\text{CO}_2/p\text{H}_2\text{S} < 200$ ) existe uma probabilidade maior de formação de filmes de  $\text{FeS}$  do que de  $\text{FeCO}_3$ . Este tipo de filme, estável em temperaturas variando entre  $60^\circ\text{C}$  e  $120^\circ\text{C}$  é chamado de pirotita e fornece uma proteção e mitigação da corrosão. Em temperaturas menores que  $60^\circ\text{C}$  existe a possibilidade de formação de filmes de mackinewita (composto de  $\text{FeS}_n$ ;  $n < 1$ ), porém a tendência principal é de aumento da taxa de corrosão. Em temperaturas acima de  $120^\circ\text{C}$  o filme se torna mais instável e poroso, aumentando muito a probabilidade de existir corrosão localizada.

Em sistemas dominados pela corrosão por  $\text{CO}_2$  ( $p\text{CO}_2/p\text{H}_2\text{S} > 200$ ) o principal produto de corrosão esperado é o  $\text{FeCO}_3$ . A probabilidade de formação deste filme aumenta com o aumento da temperatura, como visto anteriormente, porém em temperaturas abaixo de  $120^\circ\text{C}$  existe a possibilidade de formação de filme de mackinawita (dependendo das condições de pH) juntamente com a formação de  $\text{FeCO}_3$ . Em temperaturas acima de  $120^\circ\text{C}$  a corrosão independe da pressão parcial do dióxido de carbono, provavelmente devido a formação da película protetora de  $\text{FeCO}_3$  e da redução da solubilidade de  $\text{CO}_2$  na água.

Em estudos mais recentes este campo de domínio foi subdividido, como pode ser visto na Figura 9 (Pots et al, 2002). Na região compreendida em  $p\text{CO}_2/p\text{H}_2\text{S} < 20$  considera-se corrosão ácida, dominada por  $\text{H}_2\text{S}$ . Na região onde  $p\text{CO}_2/p\text{H}_2\text{S} > 500$  considera-se corrosão doce, dominada pelo  $\text{CO}_2$ . Na região intermediária ( $20 < p\text{CO}_2/p\text{H}_2\text{S} < 500$ ) considera-se a mistura dos mecanismos de corrosão doce e ácida.

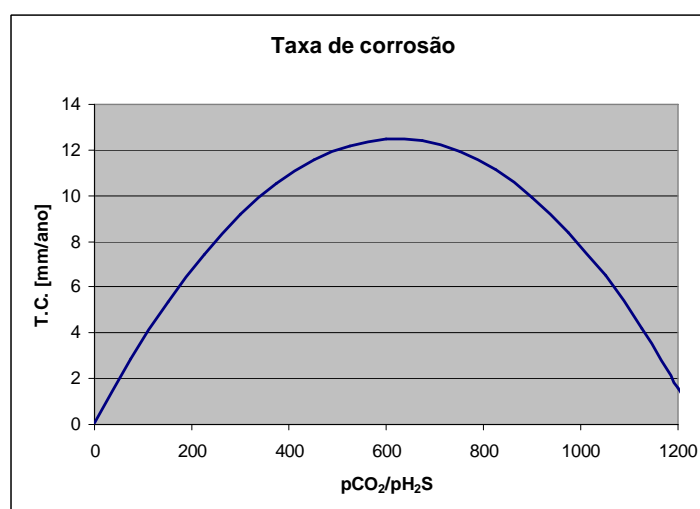


**Figura 9 - Região de domínio da corrosão ácido  $pCO_2/pH_2S < 20$ ,  $pCO_2/pH_2S > 500$  e misto  $20 < pCO_2/pH_2S < 500$ . (Pots et al, 2002)**

A partir de dados experimentais, Yin et al (2007), propôs uma correlação para prever a taxa de corrosão a partir da relação entre as pressões parciais de  $CO_2$  e  $H_2S$ , desconsiderando as condições de fluxo e pH.

A Figura 10 mostra a tendência obtida pela Equação 2 dos dados experimentais de Yin et al em variações das pressões parciais de dióxido de carbono e de sulfeto de hidrogênio.

A região da Figura 10 compreendida de  $31 < pCO_2/pH_2S < 520$ , foi a região com maior número de dados experimentais e indica um crescimento da taxa de corrosão com o aumento da pressão de  $CO_2$ .



**Figura 10 - Correlação de taxa de corrosão em função da relação entre pressões parciais a temperatura de  $90^\circ C$  (Yin et al, 2007)**

A tendência demonstra que o ponto de inflexão, onde a corrosão seria mais grave, é o de  $pCO_2/pH_2S=600$ , porém existe uma falta de dados na região da relação de pressões parciais que vai de 520 à 1250.

$$T.C. = 0,047837 + 0,04014 \cdot \frac{pCO_2}{pH_2S} - 3,23788 \cdot 10^{-5} \cdot \left( \frac{pCO_2}{pH_2S} \right)^2$$

**Equação 2 - Modelo de taxa de corrosão para meios contendo  $CO_2$  e  $H_2S$  (Yin et al, 2007)**

Muitas pesquisas ainda são realizadas para o estudo da região de domínio misto, onde existe a formação concomitante de  $FeS$  e de  $FeCO_3$ , porém, Pots et al afirmam que, experimentalmente, nenhum ponto da região mista, onde existe corrosão localizada, a taxa de corrosão por pites era superior à taxa corrosão uniforme do mecanismo dominado por  $CO_2$ .

## 2.5. Aços inoxidáveis.

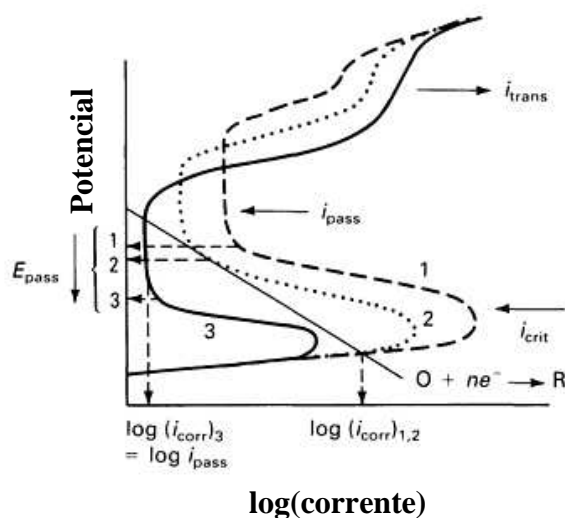
Os aços inoxidáveis são ligas ferrosas com adições de, no mínimo, 11% de cromo, o que aumenta a resistência à oxidação dos aços. Em geral estes aços possuem como elementos de liga o níquel e o molibdênio em proporções que variam de acordo com a família do aço inoxidável.

É importante ressaltar que estas ligas não são completamente inoxidáveis. A característica de resistência a corrosão é uma função da relação do meio com o material e até o aço ao carbono pode ser mais resistente que um inox em determinados ambientes. (Silva, 2006).

Sua aplicação é adequada quando existe a necessidade de resistência à corrosão, resistência a alta temperatura ou resistência mecânica, onde os aços ao carbono ou baixa liga não fornecem viabilidade econômica.

A resistência dos aços inoxidáveis se dá devido à formação de uma camada passiva, estável, íntegra, aderente e transparente de óxidos de cromo e outros elementos de liga que isolam e protegem o substrato devido a sua propriedade de barreira.

A Figura 11 indica a influência do aumento de cromo no potencial anódico do aço inoxidável, onde o aumento da proporção de cromo aumenta da curva “1” a curva “3”.



**Figura 11 - Influência do cromo no potencial de passivação (Metals Handbook vol 13, 1987)**

Estes aços são classificados em cinco famílias principais, os martensíticos, os ferríticos, os austeníticos, os austenítico-ferríticos ou comumente chamados de duplex e os endurecíveis por precipitação. Três destas famílias serão abordadas neste trabalho.

Os aços inoxidáveis austeníticos possuem uma composição química com concentração de 16 a 25% Cr e de 7 a 20% Ni. Estes aços são considerados os mais resistentes à corrosão e tem uma ótima conformabilidade por suas propriedades de ductilidade e tenacidade. Estes também não sofrem transição dúctil-frágil devido a sua estrutura cúbica de face centrada, tornando-os ótimos para o trabalho em temperaturas criogênicas. (Smith, 1997)

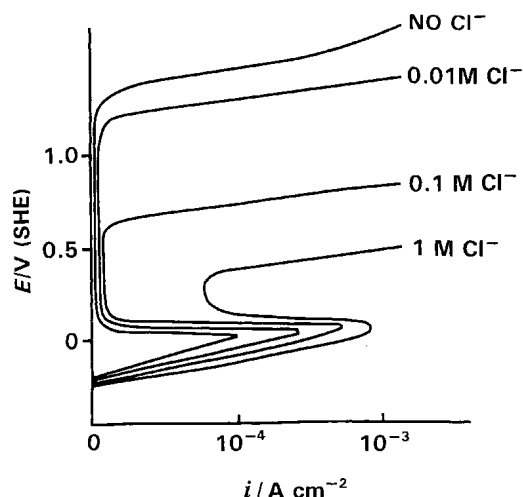
As adições de níquel no aço inoxidável aumentam a lupa austenítica, tornando a estrutura cristalina do material em CFC na temperatura ambiente. Dependendo da adição de níquel a austenita é estável em qualquer temperatura ou a temperatura de início de formação de martensita cai consideravelmente.

De acordo com Smith, 1997, os aços inoxidáveis austeníticos podem ser divididos em dois grupos de acordo com a estabilidade da estrutura cúbica de face centrada:

- Austenita estável – que mantém a estrutura CFC após sofre algum tipo de conformação a frio.

- Austenita metaestável – transforma algum teor de martensita (tetragonal compacta) após a conformação a frio.

Os aços inoxidáveis austeníticos possuem a melhor resistência contra a corrosão generalizada e por pites entre os aços inoxidáveis comuns, porém podem ser afetados pela corrosão intergranular com o aumento da temperatura em níveis onde é possível ocorrer a sensitização (400 a 800°C) e pela corrosão sob tensão por haletos. A Figura 12 mostra a influência do cloreto na passivação dos aços inoxidáveis



**Figura 12 - Influência da concentração de íons Cl<sup>-</sup> na curva de passivação dos aços inoxidáveis. (Talbot e Talbot, 1998)**

Os aços inoxidáveis ferríticos possuem uma composição química com concentração de cromo variando entre 12 e 30% o que lhe dá propriedades de resistência a ambientes agressivos similares aos dos aços inoxidáveis austeníticos, porém com uma menor ductilidade, menor resistência a defeitos e pior soldabilidade. (Smith, 1997)

O controle da tenacidade dos aços inoxidáveis ferríticos dá-se principalmente pelo controle da concentração de carbono. As propriedades de resistência a corrosão são diretamente proporcionais ao conteúdo de cromo na liga (tornando-se altamente resistentes em teores de 23 a 28%Cr). (Smith, 1997)

A resistência aos danos por pite dos aços inoxidáveis ferríticos também aumentam com o teor de cromo e são fortemente alteradas de acordo com o conteúdo de molibdênio. (Smith, 1997)

O aumento de teores de carbono e nitrogênio neste aço diminui a sua resistência química devido à redução de cromo em solução sólida com formação de carbeto.



Porém com um controle adequado da composição ou uma estabilização do aço com titânio ou nióbio aumenta a quantidade limite de carbono e nitrogênio possíveis no aço sem prejudicar a sua resistência à corrosão. (Smith, 1997)

Smith divide os aços inoxidáveis ferríticos em dois grupos de acordo com o conteúdo de cromo:

- Grupo 1, (15-18%Cr e 0,06%C máximo) – Cromo em solução sólida com grande quantidade de carbono e formação de carbeto de cromo na região intergranular
- Grupo 2, (25-30%Cr e 0,08%C máximo) – Cromo em solução sólida com menor teor de carbono e carbeto de cromo espalhados na matriz ferrosa.

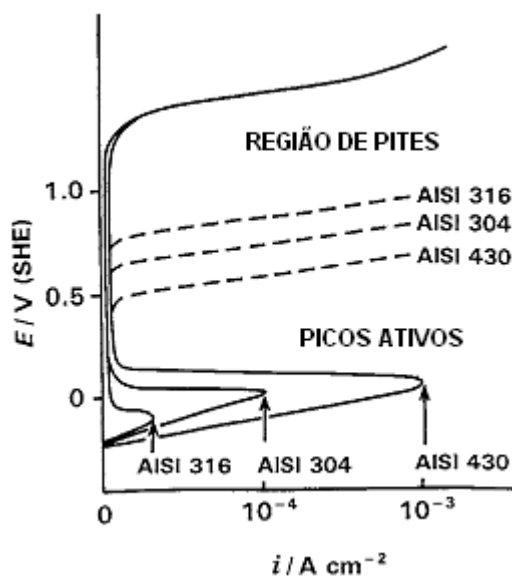


Figura 13 - Características das curvas de passivação dos aços AISI 304, 316, 430 (Talbot e Talbot, 1998)

A Figura 13 mostra as características da seção de corrosão localizada, seção passiva e seção ativa da curva de potencial dos aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos comuns.

Os aços inoxidáveis martensíticos contêm uma concentração de cromo que varia de 12 à 17 %. Estes possuem uma composição química mais restrita que os demais, devido a necessidade mínima de 12% de cromo para fornecer a característica de passivação mínima no ar úmido e a restrição máxima de cromo devido ao fechamento da janela de austenitização do material para proporcionar a transformação de fase da martensita. (Smith, 1997)

Esta restrição quanto à proporção de elementos de liga torna esta família de aços inoxidáveis a menos resistente a ambientes agressivos, porém a adição de cromo desloca a curva de resfriamento contínuo para direita permitindo que a têmpera ocorra ao ar.

A austenitização deste aço ocorre em temperaturas acima de 980°C para fornecer o endurecimento adequado. O revenido deve ocorrer em temperaturas superiores a 480°C para ser efetivo e durante o tratamento pode ocorrer um endurecimento secundário característico da precipitação de carbeto com altas quantidades de ferro e cromo ( $M_{23}C_6$ ). (Smith, 1997)

### 2.5.1. Principais elementos de liga

Os elementos de liga utilizados podem ser divididos em dois grupos, os estabilizadores de austenita e os estabilizadores de ferrita.

- Estabilizadores de austenita – aumentam a lupa austenítica até sua estabilização em temperaturas ambientes (carbono, níquel, nitrogênio e manganês)
- Estabilizadores de ferrita – formam carbeto, reduzindo a quantidade de carbono e facilitando a formação de ferrita ou são pontos propícios para transformação de fase (silício, cromo, molibdênio, nióbio e titânio)

Os principais elementos de liga utilizados nos aços inoxidáveis são o cromo, níquel, molibdênio, carbono, nitrogênio, titânio, o manganês e o nióbio.

O cromo é um elemento estabilizador da fase ferrítica e crucial para formação da camada passiva, que pode ser observada em concentrações de cromo superiores a 10,5%, porém apenas com concentrações superiores a 12% esta camada é espessa o suficiente para fornecer a proteção adequada. As propriedades mecânicas, e de fabricação (conformação e soldabilidade) são afetadas de forma deletéria pelo aumento do cromo, sendo adequada a adição de outros elementos de liga além do cromo. (Metals Handbook vol13, 1987)

O níquel é um elemento estabilizador da austenita que em quantidades suficientes pode estabilizar esta fase em temperatura ambiente. Desta forma este elemento melhora as propriedades mecânicas e características de fabricação. O níquel é excelente para a repassivação, principalmente em ambientes redutores, porém em

concentrações próximas a 8% reduz drasticamente a resistência à corrosão sob tensão por haletos. Em proporções baixas, não suficientes para desestabilizar a fase ferrítica, este elemento é aplicado para aumentar a tensão de escoamento, a tenacidade e a resistência a ambientes redutores.

O molibdênio em adição ao cromo é aplicado, principalmente, para melhorar a repassivação e a resistência a pite.

O carbono é utilizado para aumentar o endurecimento, porém tem um efeito deletério na resistência à corrosão e, em aços inoxidáveis ferríticos, na tenacidade. (Metals Handbook vol13, 1987)

O titânio é um elemento estabilizador da ferrita que reduz a dureza da martensita, sequestrando o carbono da matriz. (Silva, 2006)

O manganês, associado ao níquel, intensifica as propriedades fornecidas por este. A interação do manganês com o enxofre da matriz forma sulfetos que alteram drasticamente resistência ao pite. (Metals Handbook vol13, 1987)

O nióbio é um elemento formador de carbeto e estabilizador da ferrita, utilizado para melhorar as propriedades de soldabilidade, diminuindo a sensitização. (Silva, 2006)

Uma forma de medir a resistência dos aços inoxidáveis a corrosão localizada é pelo PREN (número equivalente de resistência ao pite – “pitting resistance equivalent number”). A fórmula empírica relaciona a composição química, principalmente a contribuição do molibdênio, com a resistência a corrosão localizada, que indica uma qualidade de repassivação do material. (Silva et al, 2006)

A Equação 3 mostra as fórmulas para o cálculo do número de resistência a corrosão por pites de aços inoxidáveis, onde o molibdênio contribui de forma mais acentuada. O nitrogênio contribui de formas diferenciadas, o caso b é utilizado em materiais austeníticos em que o elemento não é usado propositalmente na liga não. (Silva et al, 2006)

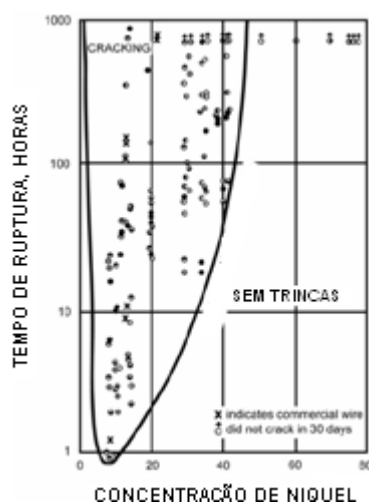
$$a) PREN = \%Cr + 3,3 \times \%Mo + 16 \times \%N$$

$$b) PREN = \%Cr + 3,3 \times \%Mo + 30 \times \%N$$

**Equação 3 - Fórmula para o cálculo do PREN. a) para aços ligados ao nitrogênio. b) para aços não ligados ao nitrogênio.**

A corrosão sob tensão por cloreto, um dos principais problemas na aplicação dos aços inoxidáveis, está relacionada com a tensão existente, o meio contendo íons ou agentes agressivos a camada passiva e temperatura propícia para ocorrência. Um dos fatores relacionados com o ataque a camada passiva por cloretos é a presença de níquel na composição e o acréscimo deste elemento em 8% é o ponto mais crítico para ocorrência de corrosão sob tensão na presença de cloretos, como pode ser observado na Figura 14. (Silva, et al, 2006)

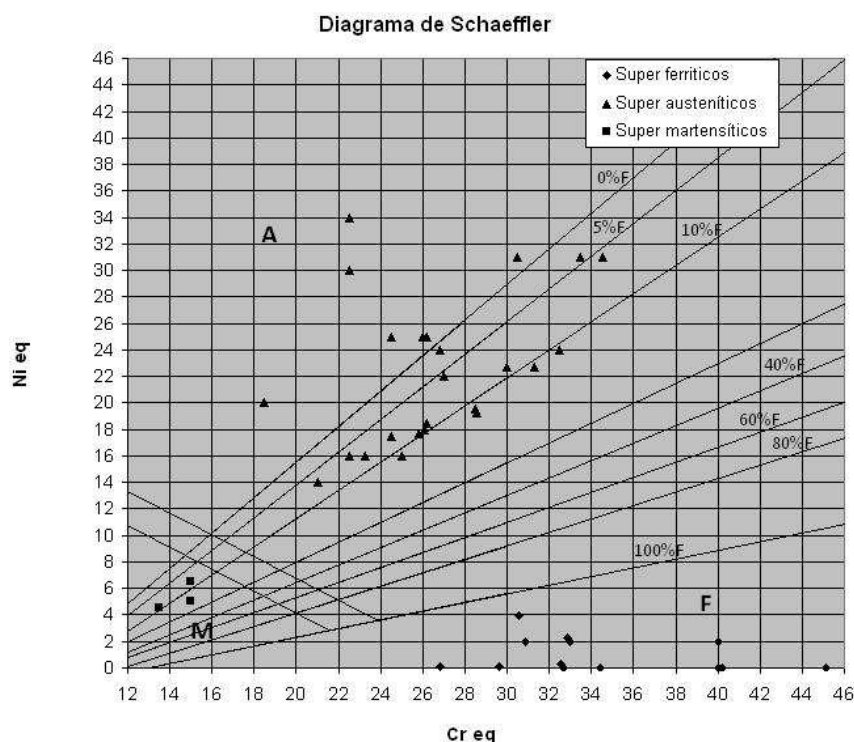
Neste trabalho serão abordadas as ligas de aço inoxidável modificadas para resistir à corrosão generalizada e localizada e melhorar a repassivação e a fabricação das famílias martensítica, ferrítica e austenítica, estudados recentemente.



**Figura 14 - Tempo para ocorrência de corrosão sob tensão em função da presença de níquel na liga (Janikowski e Blessman)**

Estes aços, comumente chamados de super-aços possuem concentrações de elementos de liga que lhes fornecem propriedades diferenciadas em relação às ligas comerciais atuais. As ligas superferríticas e superausteníticas têm concentrações mais elevadas de elementos de liga e as supermartensíticas possuem um controle de carbono e adições de níquel e molibdênio.

A Figura 15 mostra o diagrama de Schaeffler para os super-aços encontrados na literatura. Nota-se que as ligas superferríticas e superausteníticas são altamente ligadas, com o intuito de reduzir a suscetibilidade ao pite e contornar os problemas de fabricação encontrados. Já as ligas de supermartensíticos se diferenciam pelo aumento dos elementos estabilizadores da austenita.



**Figura 15 - Diagrama de Schaeffler dos super-aços encontrados na literatura**

O diagrama baseou-se na relação de cromo equivalente e níquel equivalente descrito por WRC apud Lippold e Kotecki (2005) como descrito pela Equação 4.

$$Ni_{eq} = \%Ni + 35 \cdot \%C + 20 \cdot \%N + 0,25 \cdot Cu$$

$$Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 0,7 \cdot \%Nb$$

**Equação 4 - Cromo e níquel equivalente(WRC apud Lippold, 2005)**

## 2.6. Aços inoxidáveis supermartensíticos

Os aços 13Cr foram aplicados industrialmente pela primeira vez na década de 80 em tubulações. Porém para garantir propriedades de tenacidade e manter as característica de resistência em regiões soldadas era necessário extensivos tratamentos térmicos na soldagem. A aplicação de ligas de 13Cr com soldabilidade melhorada iniciou-se em 1995 com a companhia Statoil, em aplicações onde aços de média ou alta liga eram necessários devido a presença de corrosão por CO<sub>2</sub> e em presença de H<sub>2</sub>S (WINDEN et al, 2009)

No final da década de noventa empresas japonesas iniciaram a produção em larga escala de tubos de parede fina de aço inoxidável supermartensítico, porém, devido a uma reestruturação deste setor na indústria nipônica cessou tal produção. (WINDEN et al, 2009)

A grande dificuldade na produção metalúrgica dos aços inoxidáveis supermartensíticos é o controle da presença das fases de ferrita delta e austenita na matriz, para adequar as propriedades mecânicas, mantendo a baixa quantidade de elementos de liga. Em paralelo, ainda, deve-se adicionar a quantidade necessária de elementos de liga e, assim, garantir uma resistência a corrosão. O controle do carbono e do nitrogênio da liga melhora as propriedades de soldabilidade e ainda a limpeza da liga, fornecendo bons padrões de tenacidade. (WINDEN et al, 2009)

**Tabela 3 - Composição química dos aços inoxidáveis supermartensíticos (Foxemberg, 2006)**

Aço	C max	Si max	Mn Max	P max	S max	Cr	Ni	Mo	Cu
HP1 13Cr	0,04	0,50	0,60	0,020	0,010	12,0- 14,0	3,5- 4,5	0,8- 1,5	-
HP2 13Cr	0,04	0,50	0,60	0,020	0,005	12,0- 14,0	4,5- 5,5	1,8- 2,5	-
UHP 13Cr	0,03	0,22	0,28	0,020	0,005	14,7	6,30	2,0	1,00
SM 13CrM	0,03	0,50	1,00	-	-	11,0- 14,0	4,0- 6,0	0,2- 1,2	-
SM 13CrS	0,03	0,50	1,00	-	-	11,5- 13,5	5,0- 6,5	1,5- 2,5	-

Os aços inoxidáveis supermartensíticos (SMSS – “supermartensitic stainless steels”) possuem o controle de carbono na liga (menos de 0,06% em peso), formando um aço com melhor soldabilidade, menor susceptibilidade a corrosão nas regiões soldadas (sensitização), maior tenacidade e ductilidade. A redução do carbono na liga melhora a resistência a corrosão em detrimento da dureza, desta forma reduzindo os principais problemas na aplicação dos aços inoxidáveis martensíticos. (ANSELMO et al, 2006)

Estas ligas, também chamados de 13Cr modificados, são comumente divididos em três tipos de ligas. (ANSELMO et al, 2006)

- Baixo teor de Ni e Mo (11%Cr, 2%Ni, 0,1%Mo)
- Médio teor de Ni e Mo (12%Cr, 4,5%Ni, 1,5%Mo)

- Alto teor de Ni e Mo liga (12%Cr, 6,5%Ni, 2,5%Mo).

A Tabela 3 indica a composição química dos SMSS comerciais disponíveis.

### 2.6.1. Resistência aos mecanismos de deterioração

Os aços inoxidáveis supermartensíticos foram estudados por Myata, 1995 apud Moreira, 2004 para a aplicação em meios contendo  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{Cl}^-$ , ácido acético e acetato de sódio e avaliou-se que estes materiais apresentam perdas de massa muito baixas a pressões parciais de  $\text{CO}_2$  de até 5 MPa.

Ueda apud Moreira, 2004 avaliou a influência do cromo, da temperatura e da contaminação de  $\text{H}_2\text{S}$  em meios contendo  $\text{CO}_2$  e foi notado que a taxa de corrosão máxima para o 13Cr ocorria à  $225^\circ\text{C}$  e que a contaminação de  $\text{H}_2\text{S}$  reduzia a taxa de corrosão encontrada devido a formação de sulfeto de ferro.

Kimura, 1999, estudou os aços supermartensíticos em meios contendo 20% de NaCl e 3MPa de  $\text{CO}_2$  em temperaturas de  $180^\circ\text{C}$ . Nestes ensaios foi constatado que a taxa de corrosão se mantinha abaixo de 0,3mm/ano, classificando o aço como resistente as condições.

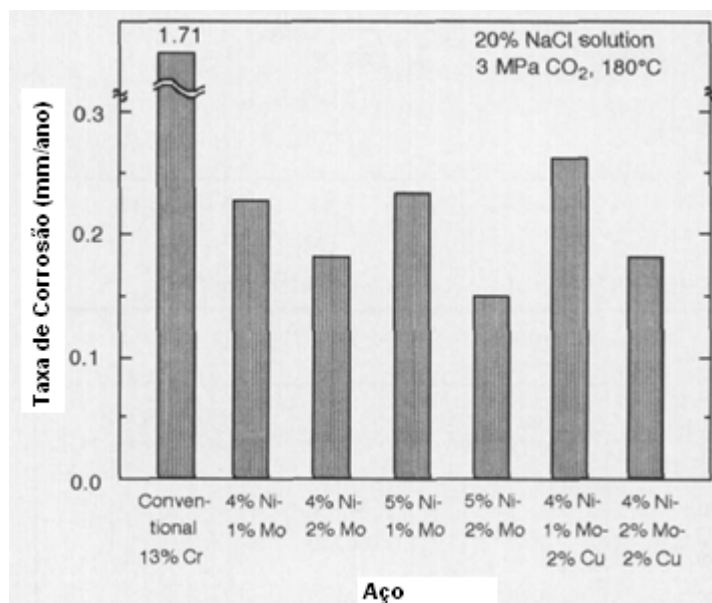


Figura 16 - Taxa de corrosão para os aços 13Cr e suas alternativas metalúrgicas (Kimura et al, 1999)

A Figura 16 mostra a taxa de corrosão encontrada para diferentes ligas supermartensíticas e a comparação com o aço 13Cr comum. Nota-se que a taxa de corrosão é reduzida em até 90% com a adição de molibdênio e níquel na liga.

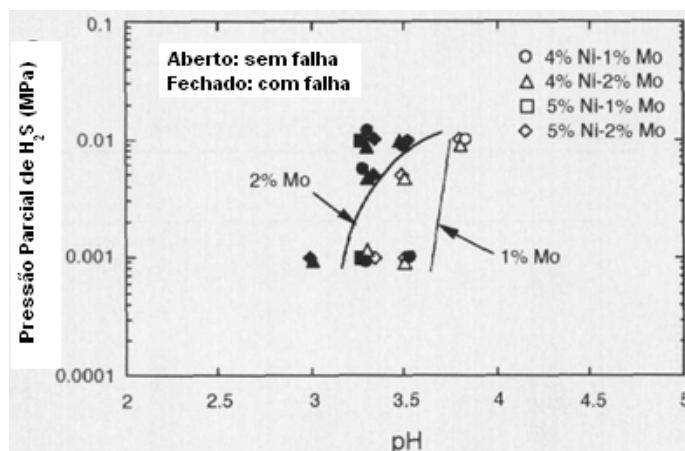


Figura 17 - Efeito do molibdênio na resistência a corrosão sob tensão por sulfeto (Kimura et al, 1999)

Os autores ainda realizaram alguns testes quanto à corrosão sob tensão por sulfeto e constataram que um aumento do molibdênio aumenta a resistência e que as condições críticas em um pH de 3,5 é superior a 0,5 MPa de pressão parcial de  $H_2S$ .

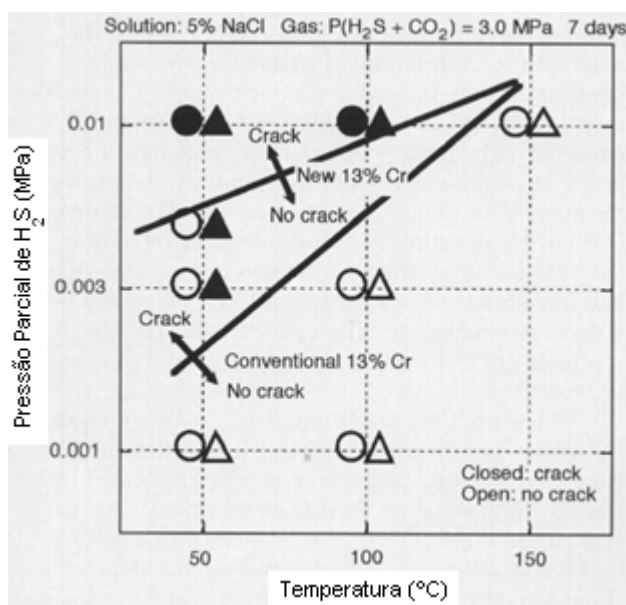


Figura 18 - Pressão parcial limítrofe do aço inoxidável 13Cr e do supermartensítico para ocorrência de trincas no teste de dobramento após a exposição. (Kimura et al, 1999)

A Figura 17 mostra a influência do aumento de molibdênio na resistência a corrosão sob tensão por sulfeto dos aços supermartensíticos, onde o aumento em 1% do



teor de molibdênio na liga aumenta a pressão parcial limítrofe de  $H_2S$  à qual a liga resiste.

A Figura 18 mostra o aumento da resistência a corrosão sob tensão por sulfeto do aço inoxidável supermartensítico em relação ao 13Cr comum. Nota-se que a pressão parcial limítrofe para a ocorrência de trinca aumenta no aço supermartensítico, definida pelos pontos triangulares.

Kimura et al, 2001, realizou experimentos para avaliar a influência da austenita retida na corrosão dos aço supermartensíticos em meios aquosos sob corrosão por  $CO_2$  e corrosão em ambientes ácidos e também avaliou a corrosão sob tensão por sulfeto. A microestrutura (contendo austenita retida) foi controlada por diferentes tratamentos de têmpera e revenido no aço supermartensítico em seus experimentos.

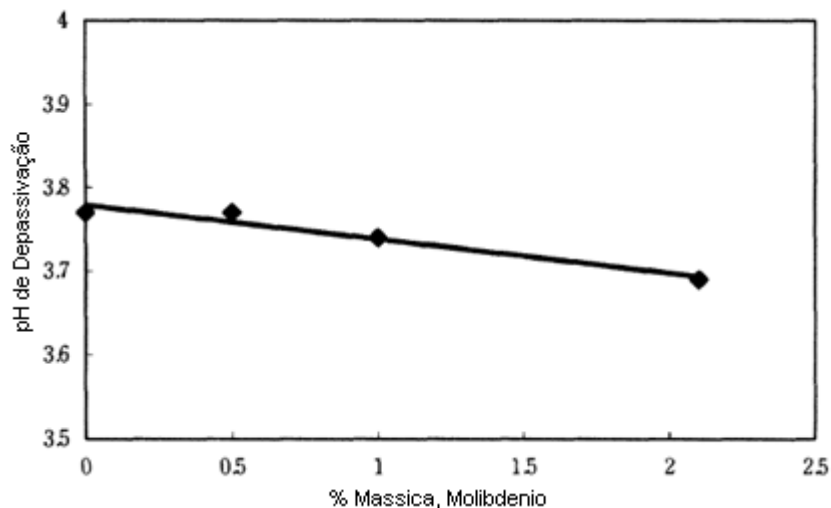
O meio avaliado para corrosão por  $CO_2$  continha 3,5% de NaCl, com borbulhamento de  $CO_2$  e o meio ácido avaliado teve o pH controlado em 4,5 utilizando-se acetato de sódio e ácido acético. A temperatura foi mantida em  $25^\circ C$  e sob a pressão parcial de 4Pa.

Kimura notou que a austenita retida, formada durante o revenimento, não influenciou no potencial de pite nem no potencial de circuito aberto do material e também não se notaram efeitos danosos na corrosão.

O aumento da austenita retida reduziu a quantidade de cromo e molibdênio precipitado e notou-se que o aumento da austenita retida diminuiu a concentração de hidrogênio retido e a suscetibilidade a corrosão sob tensão por sulfeto.

Hashizume et al, 2000, realizaram testes em aços supermartensíticos em ambientes com variação de pH entre 3,5 e 4,5, com pressões parciais de  $H_2S$  variando entre 0,035 e 1atm e pressões parciais de  $CO_2$  variando entre 0,65 e 1atm para levantar a influência do pH e da  $pH_2S$  na corrosão sob tensão por sulfeto e avaliar a depassivação destes materiais.

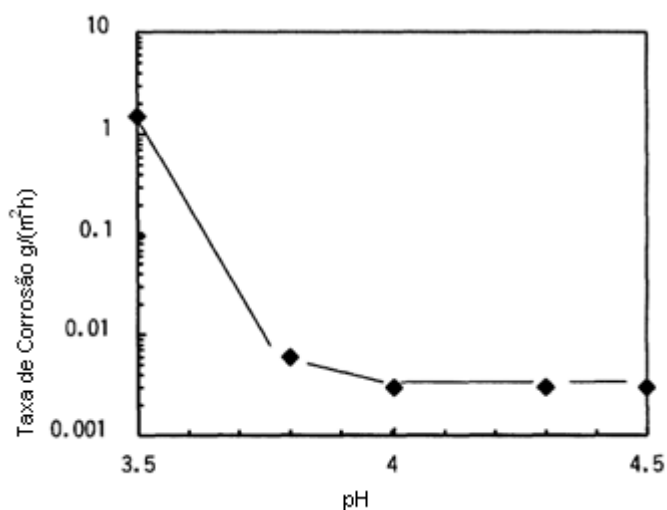
Os resultados indicaram que o teor de molibdênio na liga reduz fortemente a depassivação dos aços supermartensíticos em ambientes contendo  $CO_2$  e  $H_2S$ . Nota-se, também, que os aços supermartensíticos são vulneráveis a CST por sulfeto quando o pH é mais ácido que o pH de depassivação e que em valores mais básicos o fator predominante é a pressão parcial de  $H_2S$ .



**Figura 19 - Influência do molibdênio no potencial de depassivação dos aços inoxidáveis supermartensíticos. (Hashizume et al, 2000)**

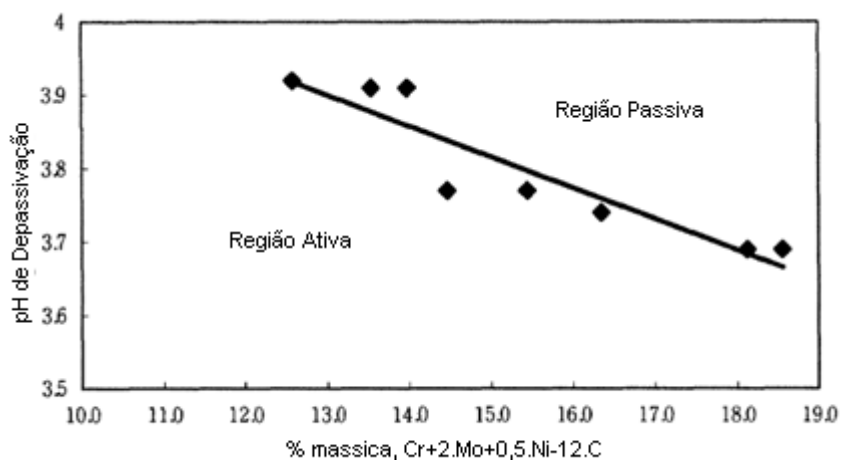
O controle da corrosão sob tensão por sulfeto pode ser realizado pela redução do pH de depassivação que, como pode ser visto na Figura 19, é inversamente proporcional ao teor de molibdênio.

A Figura 20 mostra a influência do pH na corrosão do aço supermartensítico com 5% de Ni e 2% de Mo. Nota-se que em pH acima de 4 a corrosão é mitigada e que a taxa aumenta exponencialmente com a redução do pH do meio.



**Figura 20 - Influência do pH na corrosão do aço supermartensítico (Hashizume et al, 2000)**

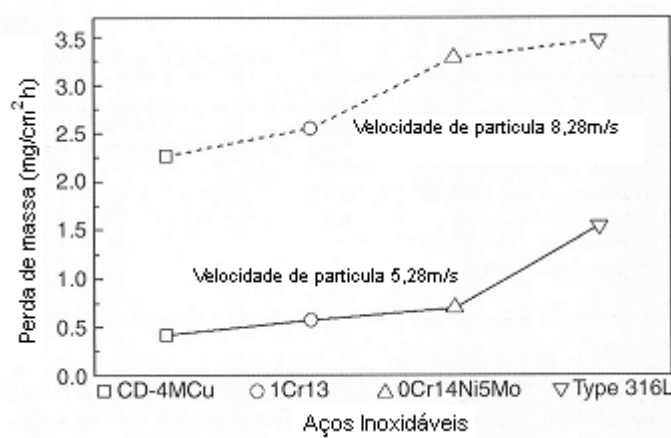
A Figura 21 mostra a influência dos elementos de liga atuantes no PREN no pH de depassivação da liga supermartensítica. Nota-se que o aumento do PREN é inversamente proporcional ao pH onde a camada passiva é rompida (depassivação).



**Figura 21 - Influência dos elementos de liga no potencial de depassivação dos aços inoxidáveis supermartensíticos (Hashizume, 2000)**

He et al (2005) realizaram experimentos para determinar a resistência a corrosão-erosão comparativa entre os aços inoxidáveis duplex, 13Cr, s13Cr e 316L. Os experimentos utilizaram fluxos de água contendo 30% de  $Al_2O_3$ , com e sem a presença de 3,5% de NaCl mássico e com e sem a presença de  $H_2SO_4$ .

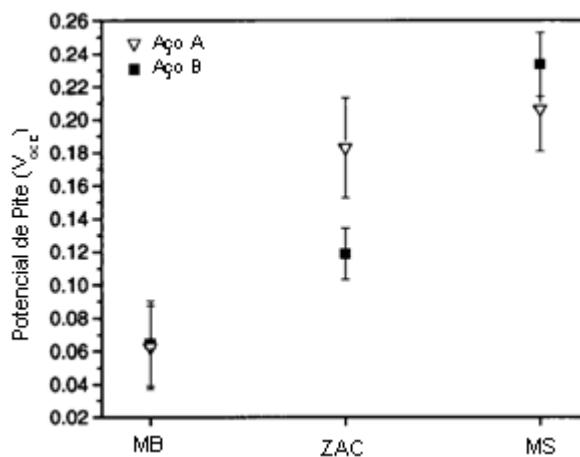
Em escoamentos contendo água + alumina e água + alumina + cloreto de sódio o desempenho do duplex superou os demais, seguido do aço 13Cr e do supermartensítico, e foi influenciado principalmente pela microdureza dos aços. Porém em ambientes contendo ácido sulfúrico o aço AISI 316L se mostrou mais resistente.



**Figura 22 - Corrosão erosão dos aços inoxidáveis na presença de NaCl e 30% de  $Al_2O_3$ . (He et al, 2005)**

A Figura 22 mostra a perda de massa de cada um dos materiais em duas velocidades avaliadas com a presença de NaCl.

Aquino et al (2008) realizaram testes de corrosão localizada em aços inoxidáveis supermartensíticos soldados com metal de adição equivalente, expostos a água destilada contendo 3,56% de NaCl naturalmente aerada à 24°C. O potencial foi controlado por polarização na faixa de potencial de pite do aço inoxidável.



**Figura 23 - Potencial de pite de aços inoxidáveis supermartensíticos na região do metal de base, na zona termicamente afetada e no metal de solda. A) 13Cr 6Ni, 2,5Mo. B) 13Cr, 5Ni, 2Mo. (Aquino et al, 2008)**

Os resultados de Aquino et al (2008), como pode ser visto na Figura 23, demonstraram que a região mais afetada é a do metal de base devido a sua microestrutura revenida. As regiões atingidas pelo calor da soldagem aumentaram seu potencial de pite devido à re-dissolução do cromo e do molibdênio na liga.

Moreira et al (2004) realizaram testes comparativos entre o aço inoxidável martensítico comum e o supermartensítico em ambientes contendo CO<sub>2</sub>, NaCl e pH controlado em 4,0 pela adição de ácido clorídrico. Seus resultados mostram que o aço supermartensítico é mais resistente em todos os ambientes que o martensítico e que a temperatura limite para a corrosão localizada acentuada é superior a 175°C.

Em sua tese de doutorado Moreira (2004) realizou experimentos de corrosão eletroquímica e de perda de massa em meios contendo CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S em diferentes temperaturas e avaliou a intensidade da corrosão e a condição de uso em cada caso.

A Tabela 4 e a Tabela 5 mostram o resumo dos resultados dos testes em meio contendo apenas de CO<sub>2</sub> e com a combinação de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S no meio quiescente e

dinâmico, respectivamente. A região verde mostra que o material está apto para as condições de uso, a região amarela mostra que o material pode ser utilizado com cautela e a vermelha desaconselha o uso.

**Tabela 4 - Resultado do teste de corrosão eletroquímica e de perda de massa em meio estático. (Moreira, 2004)**

	<b>13Cr Eletroquímico</b>	<b>13Cr P. Massa</b>	<b>13Cr-5Ni-2Mo Eletroquímico</b>	<b>13Cr-5Ni-2Mo P. Massa</b>
<b>CO<sub>2</sub> 125°C</b>	Pite: *	Pite: *		Uniforme: *
<b>CO<sub>2</sub> 150°C</b>	Pite: *	Pite: *		Uniforme: *
<b>CO<sub>2</sub> 175°C</b>	Pite: ***	Pite: *** Uniforme: ***		Uniforme: *
<b>CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 125°C</b>		Uniforme: *		Uniforme: *
<b>CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 150°C</b>		Uniforme: *	Alveolar	Alveolar Uniforme: *
<b>CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 175°C</b>	Pite: *** (40µm)	Uniforme: **		Uniforme: *

Densidade de corrosão por pite:

\* Baixa

\*\* Média

\*\*\* Alta

Corrosão Uniforme

\* <0,1mm/ano

\*\* <1,0mm/ano

\*\*\* >1,0mm/ano

O autor ainda avaliou em cada caso a forma da corrosão e as taxas de corrosão. Em alguns casos foi realizada, ainda, a medição da profundidade dos pites mais críticos, mostrado entre parênteses na tabela.

Rogne et al (2003) realizaram testes de dobramento, de deformação lenta e de CTOD a fim de avaliar o comportamento de aços supermartensíticos soldados com duplex à fragilização por hidrogênio em meios contendo cloreto de sódio, ou água do mar submetidos a proteção catódica com uma polarização variando entre -800mV e -1050mV.

Os resultados indicaram que os aços inoxidáveis supermartensíticos são suscetíveis a fragilização em água do mar quando submetidos à proteção catódica e que a presença de H<sub>2</sub>S aumenta a ocorrência de trincas. Os testes realizados mostraram que a suscetibilidade a fragilização é maior em soldas cujo metal de adição é o duplex em relação a metal de adição similar, como pode ser visto na Figura 24.

Tabela 5 - Resultado do ensaio de corrosão eletroquímico e de perda de massa em meio dinâmico.  
(Moreira, 2004)

	13Cr Eletroquímico	13Cr P. Massa	13Cr-5Ni-2Mo Eletroquímico	13Cr-5Ni-2Mo P. Massa
CO <sub>2</sub> 80°C	Pite: * (40µm)	Pite: * (30µm) Uniforme: *		Uniforme: *
CO <sub>2</sub> 125°C	Pite: * (70µm)	Pite: * (30µm) Uniforme: **		Uniforme: *
CO <sub>2</sub> 150°C		Pite: * Uniforme: **		Uniforme: *
CO <sub>2</sub> 175°C		Pite: ** (30µm) Uniforme: ***	Pite: **	Pite: * Uniforme: *
CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S 80°C		Uniforme: *		Uniforme: *
CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S 125°C	Pite: ** (150µm)	Uniforme: *		Uniforme: *
CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S 150°C	Pite: *	Pite: ** Uniforme: **	Pite: **	Uniforme: *
CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S 175°C	Pite: * (70µm)	Pite: *** (20µm) Uniforme: ***	Pite: **	Uniforme: *

Densidade de corrosão por pite

\* Baixa

\*\* Média

\*\*\* Alta

Corrosão Uniforme

\* <0,1mm/ano

\*\* <1,0mm/ano

\*\*\* >1,0mm/ano

A Figura 24 ainda indica a influência da proteção catódica e da variação da temperatura do material na fragilização.

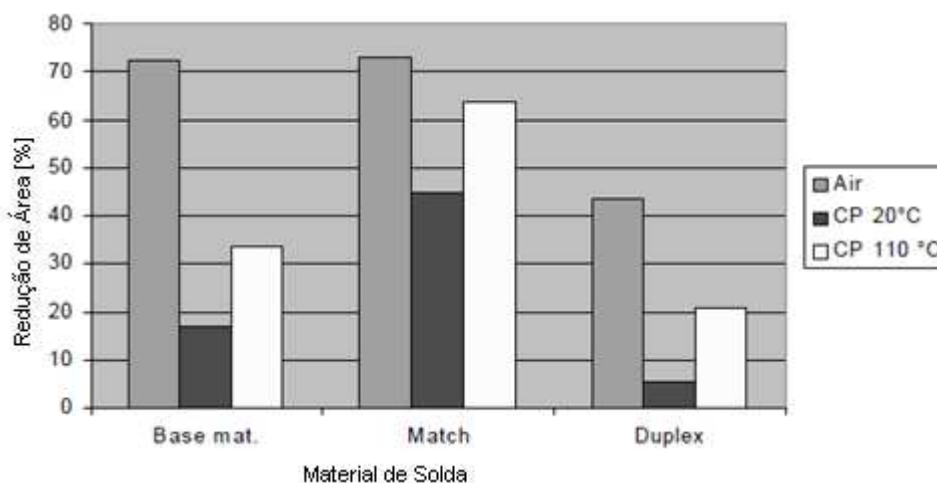


Figura 24 - Influência da temperatura e do metal de adição na fragilização por hidrogênio do aço inoxidável supermartensítico. (Rogne et al, 2003)

A Figura 25 mostra a influência da proteção catódica sobre a fragilização por hidrogênio, reduzindo o tamanho crítico da trinca de cerca de 2mm para menos de 0,5mm.

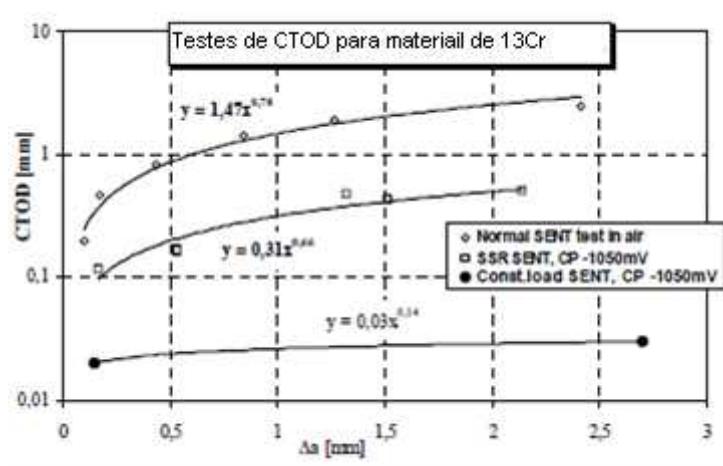


Figura 25 - CTOD do aço supermartensítico sobre proteção catódica e diferentes condições de carregamento. (Rogne et al, 2003)

## 2.7. Aços inoxidáveis superferríticos

Os aços inoxidáveis superferríticos foram desenvolvidos no início da década de setenta como uma alternativa a utilização de ligas de titânio na aplicação em água do mar, com o desenvolvimento de ligas duplex e superausteníticas para os mesmos fins este material perdeu parte da importância. (Janikowski e Blessman)

Nos últimos dez anos com o aumento dos preços do níquel e do molibdênio as ligas superferríticas começaram a ganhar espaço como alternativas econômicas em diversas aplicações em ambientes agressivos. (Janikowski e Blessman)

Os aços inoxidáveis superferríticos são ligas com composição de cromo superior a 25%, teores de níquel e molibdênio que chegam a 4% e com composição máxima de carbono muito restrita, como em todos os aços de alto desempenho. Este aço pode ser micro ligado ao titânio e ao nióbio.

A Tabela 6 mostra a composição química dos aços inoxidáveis superferríticos comerciais.

**Tabela 6 - Composição química dos aços inoxidáveis superferríticos (Janikowski e Blessman)**

<b>Número UNS</b>	<b>Cr</b>	<b>Mo</b>	<b>Ni</b>	<b>C</b>	<b>N</b>	<b>Ti ou Nb</b>
S44600	26,0	-	-	0,012	0,015	-
S44627	26,0	1,0	0,4	0,010	0,015	0,2
S44635	25,0	3,9	4,0	0,020	0,025	0,6
S44660	27,0	3,7	1,5	0,015	0,020	0,5
S44700	29,0	3,9	0,2	0,010	0,015	-
S44735	29,0	3,8	0,4	0,015	0,020	1,0
S44800	29,0	3,8	2,2	0,010	0,010	-

### 2.7.1. Resistência aos mecanismos de deterioração

Os aços de alto desempenho são utilizados comumente em ambientes considerados agressivos, onde existe uma alta concentração de cloretos, baixo pH ou presença de atividade microbológica. Os aços superferríticos possuem uma alta quantidade de cromo e de molibdênio, conferindo uma propriedade de repassivação muito boa que pode ser avaliada pelo seu PREN. (Janikowski e Blessman)

Kovach and Redmond (1993) apud Janikowski e Blessman redefiniram os conceitos de PREN correlacionando-o com a temperatura crítica de ocorrência de pite ou corrosão por fresta. Nesta análise verificou-se que existia uma correlação entre a resistência ao pite e a estrutura cristalina apresentada nos materiais.

A Figura 26 mostra a relação encontrada por Kovach apud Janikowski e Blessman, onde nota-se que a estrutura cristalina dos aços inoxidáveis ferríticos favorece a repassivação e, conseqüentemente, fornece propriedades melhores a estes tipos de aço na presença de cloretos.

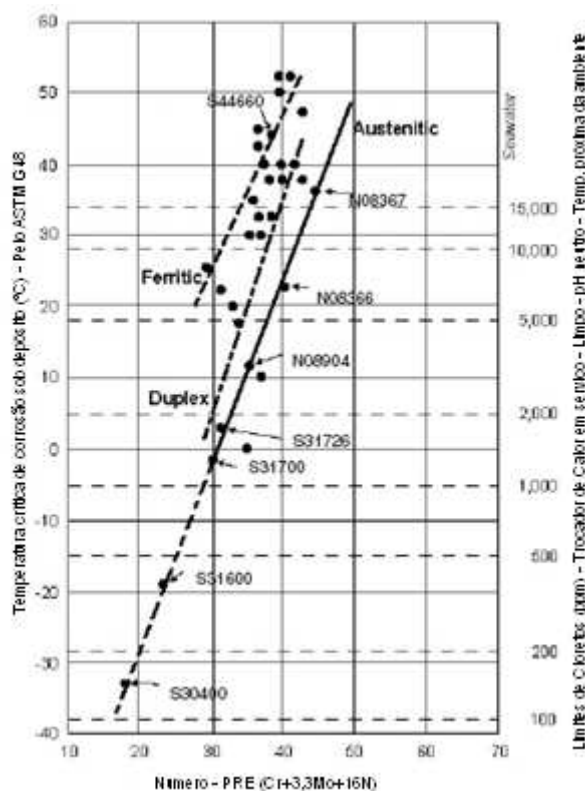
Destaca-se que ligas de aços duplex e austeníticos necessitam de quantidades superiores de cromo, molibdênio e nitrogênio para obter a mesma resistência a corrosão na presença de cloretos que os aços ferríticos.

Na Figura 26 ainda pode-se ver uma previsão do limite de cloretos em aplicações com pH neutro, em temperaturas de até 35°C e sem a presença de formação de depósitos.

Esta figura pode ser utilizado como avaliação comparativa de materiais para verificar o desempenho de aços com o mesmo PREN em relação a corrosão localizada, ou seja, em um aço com a mesma quantidade de elementos de liga (PREN) se sua



metalurgia se apresentar ferrítica sua resistência a corrosão será maior que se este mesmo aço for austenítico. (Janikowski e Blessman)

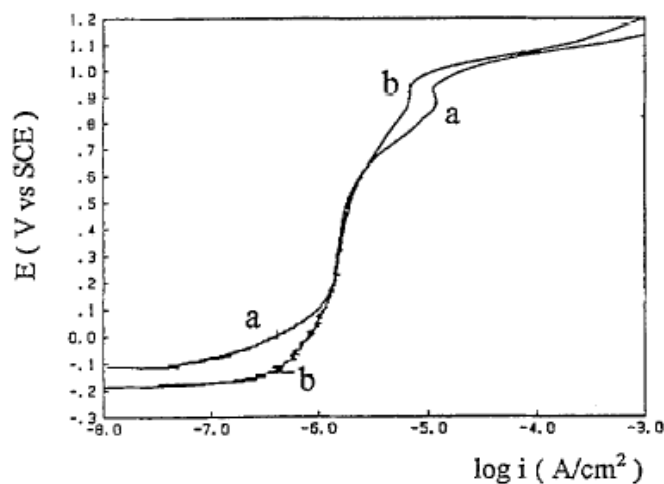


**Figura 26 - Influência da estrutura cristalina na relação entre PREN e a temperatura crítica de corrosão por pite. (Janikiwski e Blessman)**

Li et al (1996) levantaram as curvas de polarização da liga superferrítica UNS S44700 cladeada em aço carbono em meios contendo NaCl, HCl e FeCl<sub>3</sub> e avaliaram o desempenho destes em uma imersão aquosa de pH de 0,2 contendo FeCl<sub>3</sub>.

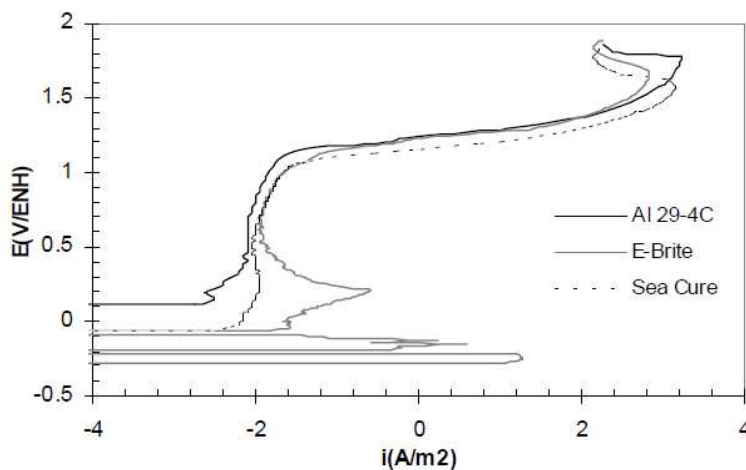
Os resultados demonstram que a superfície cladeada tem um comportamento similar ao do material laminado em termos de polarização, como pode-se ver na Figura 27.

Os resultados de imersão em meios contendo cloretos com pH ácido exibiram formação de corrosão localizada muito leve com alvéolos de baixa profundidade. Os alvéolos foram formados apenas nas regiões interdendríticas das soldas, indicando que o material de base seria resistente e que a solução cladeada se tornou suscetível apenas devido à redução da concentração de cromo e molibdênio.



**Figura 27 - Curva de polarização anódica do aço inoxidável superferrítico em 0,5M de NaCl. A) Cladeada a laser. B) Comercial. (Li et al, 1996)**

Stampella et al (2001) avaliou o comportamento de três aços inoxidáveis superferríticos dois ambientes contendo cloretos presentes na indústria do papel. O meio mais agressivo estava a 73°C de temperatura com pH de 2, concentração de 461ppm de  $\text{Cl}^-$ , e presença de 107ppm de  $\text{ClO}_2$ . O meio menos agressivo estava a uma temperatura de 68°C com pH de 3,3, concentração de 96ppm de  $\text{Cl}^-$ , e presença de 68ppm de  $\text{ClO}_2$ .



**Figura 28 - Curvas de polarização dos aços inoxidáveis superferríticos em  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . (Stampella, 2001)**

A Figura 28 mostra as curvas de polarização para avaliação inicial dos aços superferríticos em meio ácido não contendo cloreto.

As conclusões demonstraram que os aços superferríticos com mais de 3% de molibdênio se comportaram melhor que os aços superausteníticos anteriormente utilizados (AISI 904L e 254SMo) nos ambientes mais agressivos. Já o aço superferrítico menos ligado (1%Mo na liga) não foi recomendado para o ambiente mais agressivo,

porém apresentou um comportamento intermediário entre os aços austeníticos comuns (AISI 317L) e os superausteníticos (AISI 904L).

Um mecanismo de deterioração comum aos aços inoxidáveis é a corrosão sob tensão, onde existem três fatores preponderantes: a tensão, o meio que ataca a camada passivadora, uma temperatura limite e a microestrutura suscetível a ocorrência.

A tensão sempre existirá em função de carga aplicada ou devido aos processos de fabricação e o meio mais agressivo para o caso de aços inoxidáveis são os íons de cloreto. Nos aços inoxidáveis ferríticos a tendência de existir este tipo de falha é muito reduzida devido ao baixo teor de níquel, necessário para que liga não sofra austenitização. (Janikowski e Blessman)

Os aços inoxidáveis ferríticos ainda possuem uma ótima resistência a erosão, que, em geral, são relacionadas com a dureza ou a resistência mecânica do material. Tavist apud Janikowski e Blessman desenvolveram um teste comparando a resistência à erosão com a dureza do material utilizando como referência o titânio grau 2.

A Tabela 7 mostra que a comparação da dureza dos materiais em relação à resistência a erosão pode ser utilizado.

**Tabela 7 - Resistência relativa a erosão por gotículas de água (Tavist apud Janikowski e Blassman)**

Liga	Dureza [HV]	Resistência relativa à erosão
Ti grau 2	145	1,0
S30400/S61600	165	2,0
Ti grau 12	190	3,6
S31254	200	7,0
Ti grau 9	215	6,2
S44660	240	7,2
S32750	290	9,4

Os aços inoxidáveis superferríticos possuem uma tenacidade limitada e são muito influenciados pela espessura da parede de sua aplicação. Os aços UNS S44735 e S44660 raramente são utilizados em espessuras superiores a de 1,25 e 2,11 mm, respectivamente. Mesmo desta forma existem recomendações deste material para a aplicação em vasos e caldeiras de acordo com a norma ASME. (Janikowski e Blessman)

Os aços inoxidáveis superferríticos sofrem transição dúctil-frágil e são suscetíveis a fragilização por hidrogênio sempre que se encontrarem em contato com

hidrogênio atômico. Porém o hidrogênio tende a ser dissipado em temperaturas mais altas e com o passar do tempo. (Janikowski e Blessman)

Krishnamurthy (1986) realizou experimentos para levantar o potencial limítrofe para a ocorrência de fragilização por hidrogênio e a tensão limite sob carregamento estático e dinâmico do aço supermartensítico SEA-CURE (UNS 44660). Os testes foram realizados com corpos de prova previamente deformados em água do mar natural a uma vazão de 20ml/min com potencial de proteção catódica variando entre -1200mV e -950mV.

O potencial limítrofe definido por Krishnamurthy foi de -950mV após cerca de 1000hs de teste.

Em cargas estáticas a fragilização deu-se em regiões com presença de carbonetos e nos contornos de grão diminuindo a ação coesiva e resultando em fraturas intergranulares. O limite encontrado foi de 70ksi para 100 a 150 horas de teste sobre -1000mV de proteção catódica e de 75ksi para 250 a 500 horas de teste sobre -950mV.

Sob cargas dinâmicas a fratura iniciou devido à decoesão entre grãos ou a um acúmulo crítico de hidrogênio, crescendo devido à sobretensão caracterizada pela trinca transgranular.

## 2.8. Aços inoxidáveis superausteníticos

A primeira liga de aço austenítico foi desenvolvida em 1912 e foi o precursor da liga de aço inoxidável AISI 304. Na década de trinta a procura de ligas para o trabalho com ácido sulfúrico levou a necessidade de desenvolvimento de ligas mais resistentes, desta forma nasceu a liga B6 (AISI 904L) e a liga “alloy 20”, considerados os primeiros aços inoxidáveis superausteníticos.

Com teores de liga superiores a 50% e controle da composição máxima de carbono estes aços ganharam espaço na década de setenta quando a demanda por ligas resistentes para aplicação na indústria de papel, celulose e petroquímica cresceu. (Lijas e Sheffield, 1995)

A Tabela 8 mostra a composição química dos aços inoxidáveis comercialmente distribuídos, em ordem de desenvolvimento.

**Tabela 8 - Composição química de aços inoxidáveis superausteníticos (Lijas et al, 95)**

Aço	UNS	C max	Mn	Cr	Ni	Mo	Cu	N
904L	N08904	0,02	-	20	25	4,5	1,5	-
AL-6X	N08366	0,03	-	20	25	6	-	-
ALO-6XN	N08367	0,03	-	20,5	24	6,3	-	0,22
Alloy 31	N08031	0,02	-	27	31	6,5	1,2	0,2
654 SMO	S32654	0,02	3	24	22	7,3	0,5	0,5

O desenvolvimento destas ligas foi direcionado para a aplicação em ambientes corrosivos relevando o desenvolvimento das propriedades mecânicas dos aços superausteníticos a um segundo plano. As características mecânicas principais deste aço são a conjugação da resistência mecânica média com uma alta ductilidade. (Lijas e Sheffield, 1995)

Os aços inoxidáveis superausteníticos com alta quantidade de nitrogênio (até a concentração de 1%) conseguiram atingir propriedades mecânicas melhores, com aumento de até 100% do limite de escoamento, mantendo a ductilidade e a tenacidade características das ligas austeníticas. (Lijas e Sheffield, 1995)

Atualmente estas ligas são aplicadas em estágios finais de branqueamento de indústrias de papel e celulose onde as ligas de AISI 307L e de 904L demonstraram algum tipo de corrosão, na exploração de petróleo no mar do norte em tubulações e conexões de água do mar, nos condensadores e trocadores de calor em plantas de dessalinização e em indústrias químicas e farmacêuticas devido ao seu alto desempenho frente à uniforme e por pite.

### 2.8.1. Resistência aos mecanismos de deterioração

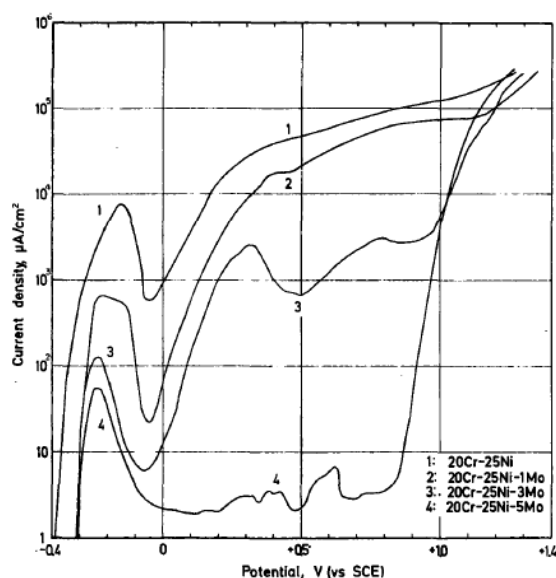
O foco do desenvolvimento dos aços inoxidáveis superausteníticos sempre foi a aplicação em ambientes agressivos, logo a adição de elementos de liga teve a função de aumentar a resistência a corrosão. O desempenho mecânico dos aços superausteníticos sempre foi deixado em um plano secundário e sua característica comum é uma média tensão de escoamento e a alta ductilidade. (Lijas et al, 1995)

Os aços superausteníticos ligados ao nitrogênio trouxeram um aumento considerável na tensão de escoamento, aumentando também a dureza e mantendo suas características de ductilidade. A tenacidade com o aumento de nitrogênio é afetada

negativamente, porém as reduções são muito pequenas e sendo consideráveis apenas abaixo de 196°C.

Muitos dos aços superausteníticos desenvolvidos na atualidade são projetados para um meio específico, geralmente onde outros materiais apresentam uma taxa de corrosão inaceitável, como em ácido sulfúrico ou clorídrico concentrado, porém muitos dos aços superausteníticos são mais resistentes em geral que os aços inoxidáveis de grau normal.

A corrosão uniforme em aços inoxidáveis ocorre apenas em condições onde o meio é muito ácido ou alcalino com altas temperaturas, quando a camada passiva é quebrada. A adição de cromo e molibdênio melhora muito as propriedades de passivação do aço, a adição de níquel aumenta a resistência em alguns meios não oxidantes e a adição de cobre, silício e tungstênio aumentam a resistência. (Lijas et al, 1995)

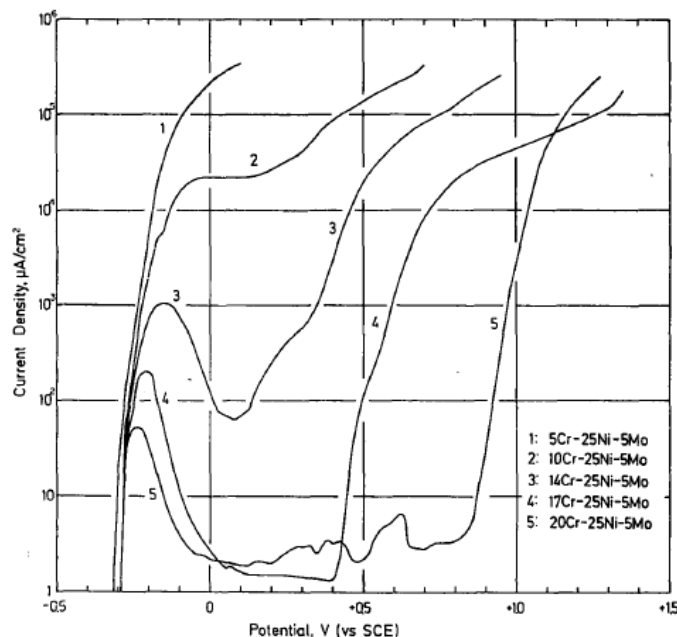


**Figura 29 - Influência do molibdênio na curva de polarização do aço inoxidável superaustenítico. (Sugimoto, 1977)**

Sugimoto e Sawada (1977) realizaram testes para avaliar a influência da adição de molibdênio nos aços inoxidáveis austeníticos contendo 20%Cr e 25%Ni na corrosão localizada em meios deaerados contendo HCl e pH menor que 1.

Os autores concluíram que a concentração de molibdênio na liga é essencial para a formação da camada passiva, como pode ser visto na Figura 29, e é diretamente proporcional a espessura da camada passiva em meios contendo cloretos e,

consequentemente, inibe a ação da corrosão por pite. Nota-se também que a presença de cromo é essencial para a formação da camada passiva, como pode-se ver na Figura 30.



**Figura 30 - Influência do cromo na curva de polarização do aço inoxidável superaustenítico. (Sugimoto, 1977)**

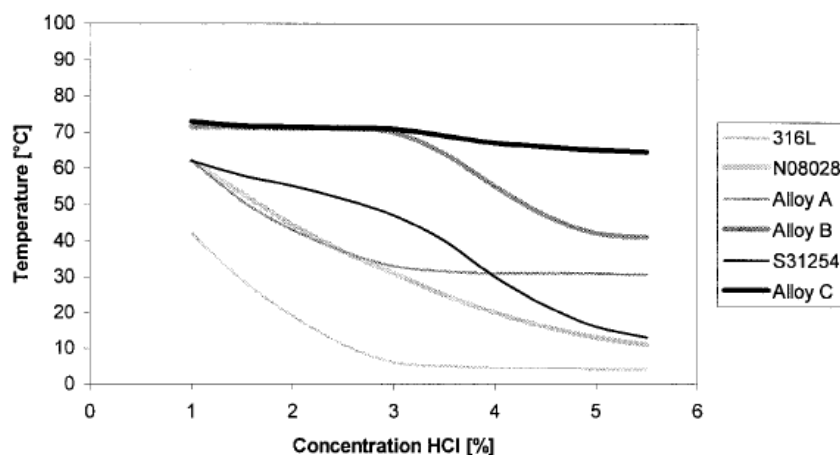
Os aços superausteníticos são altamente resistentes a corrosão uniforme, como o caso do 654 SMO onde a proporção de elementos de liga propicia uma alta resistência a meios contendo ácido sulfúrico e clorídrico em diversas temperaturas e concentrações. (Lijas et al, 1995)

O desempenho destes aços quanto a corrosão localizada (tanto em pite como na corrosão por frestas) é alto, em geral, a resistência é avaliada pela composição do material em termos do PREN (Equação 3). (Lijas et al, 1995)

Bauernfeind e Mori (2003) realizaram experimentos com diferentes aços inoxidáveis superausteníticos e os compararam com o desempenho do aço 316L pelo método ASTM-G48 utilizando cloreto de ferro e ácido clorídrico.

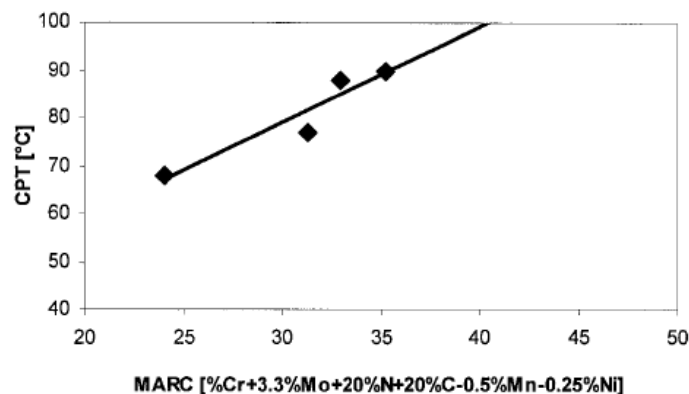
Os autores relacionaram os resultados de taxa de corrosão com a concentração de ácido clorídrico e a temperatura crítica de corrosão por pite e por fresta em função do PREN modificado para ligas superausteníticas.

A Figura 31 mostra a temperatura de ocorrência de uma taxa de corrosão de 0,1mm/ano em diferentes aços inoxidáveis austeníticos em função da concentração de HCl no meio avaliado.



**Figura 31 - Temperatura crítica para ocorrência de corrosão de 0,1mm/ano em diferentes aços inoxidáveis austeníticos. (Bauernfeind, 2003)**

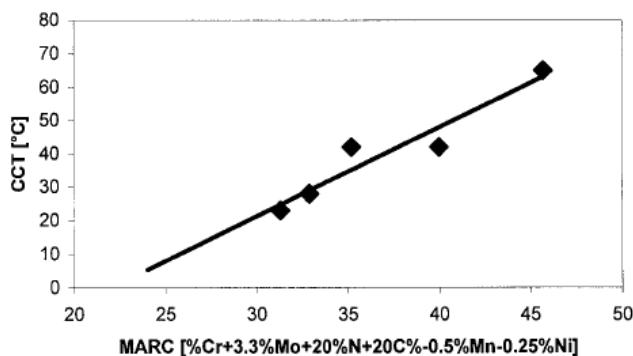
A Figura 32 mostra a temperatura crítica de ocorrência de pite em função do PREN modificado para ligas superausteníticas. Nota-se que em PREN baixos a temperatura para início de ocorrência é inaceitável para alguns ambientes do processamento primário.



**Figura 32 - Temperatura crítica de pite em função do PREN modificado de MARC. (Bauernfeind, 2003)**

A Figura 33 mostra a temperatura crítica para a ocorrência de corrosão por fresta ou por aeração diferencial nos aços inoxidáveis austeníticos em ambientes contendo cloreto, em relação ao PREN modificado. Nota-se que mesmo em temperaturas ambiente os aços inoxidáveis com menores teores de elementos de liga são suscetíveis a perda de massa por aeração diferencial e que, mesmo com altos teores de elementos de liga, as condições do processamento primário do petróleo podem ser inaceitáveis para os aços inoxidáveis superausteníticos.





**Figura 33 - Temperatura crítica de corrosão em fresta em função do PREN modificado (Bauernfeind, 2003)**

Os aços superausteníticos, que geralmente possuem quantidades altas de cromo, molibdênio e nitrogênio, são muito resistentes a estes mecanismos, porém, como pode-se observar na Figura 26 a relação entre a temperatura crítica de ocorrência de corrosão localizada e o PREN é a menos favorável dos aços inoxidáveis, necessitando de maior quantidade de elementos de liga para resistir a mesma temperatura crítica de corrosão localizada. (Lijas et al, 1995)

Uma das questões mais importantes sobre os aços inoxidáveis austeníticos, principalmente em ambientes marinhos, é a sua resistência a corrosão sob tensão por cloretos, principalmente em temperaturas acima de 50°C. (Lijas et al, 1995)

Os aços superausteníticos podem apresentar uma alta resistência aos mecanismos de corrosão sob tensão na presença de cloretos, porém a presença de H<sub>2</sub>S aumenta o risco de ataque por cloretos. (Lijas et al, 1995)

Tabinor et al (2006) avaliou o desempenho em ambientes corrosivos e sob o aspecto de corrosão sob tensão por cloretos de diferentes ligas metálicas deformadas a frio. As deformações realizadas variavam de 22% a 37% em diferentes temperaturas e concentrações de cloreto de sódio, H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub>.

Os resultados demonstram que em carregamentos de 100% da tensão de escoamento a liga de aço inoxidável superaustenítico AISI 904L não apresentou trincas em temperaturas de até 150°C, pH de 3,7, 60000ppm de Cl<sup>-</sup>, 1,0Bar de H<sub>2</sub>S e 30Bar de CO<sub>2</sub>, quando deformados em 22%. Quando deformados em 35% o material resiste em temperaturas de até 100°C, pH de 3,5, 30000ppm de Cl<sup>-</sup>, 0,1Bar de H<sub>2</sub>S e 30Bar de CO<sub>2</sub>.

A Figura 34 mostra o comportamento dos aços austeníticos, superausteníticos e duplex, onde se destaca a relação entre tensão limítrofe para ocorrência de CST e tensão de escoamento do material no eixo das abscissas. Nota-se que o desempenho dos aços inoxidáveis pode ser maior que a encontrada nos aços duplex, e que o aumento da proporção de molibdênio influencia esta resistência. (Lijas et al, 1995)

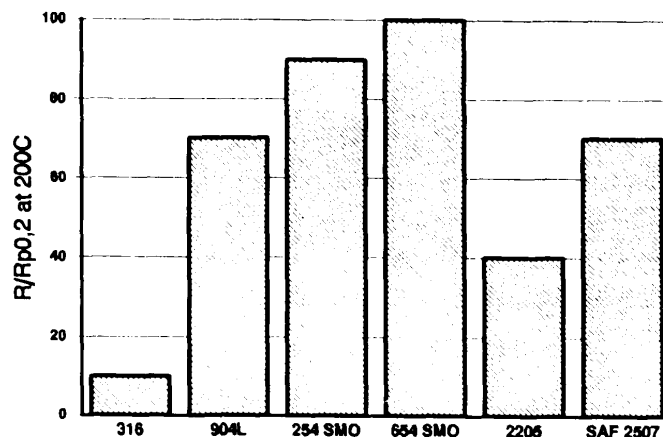
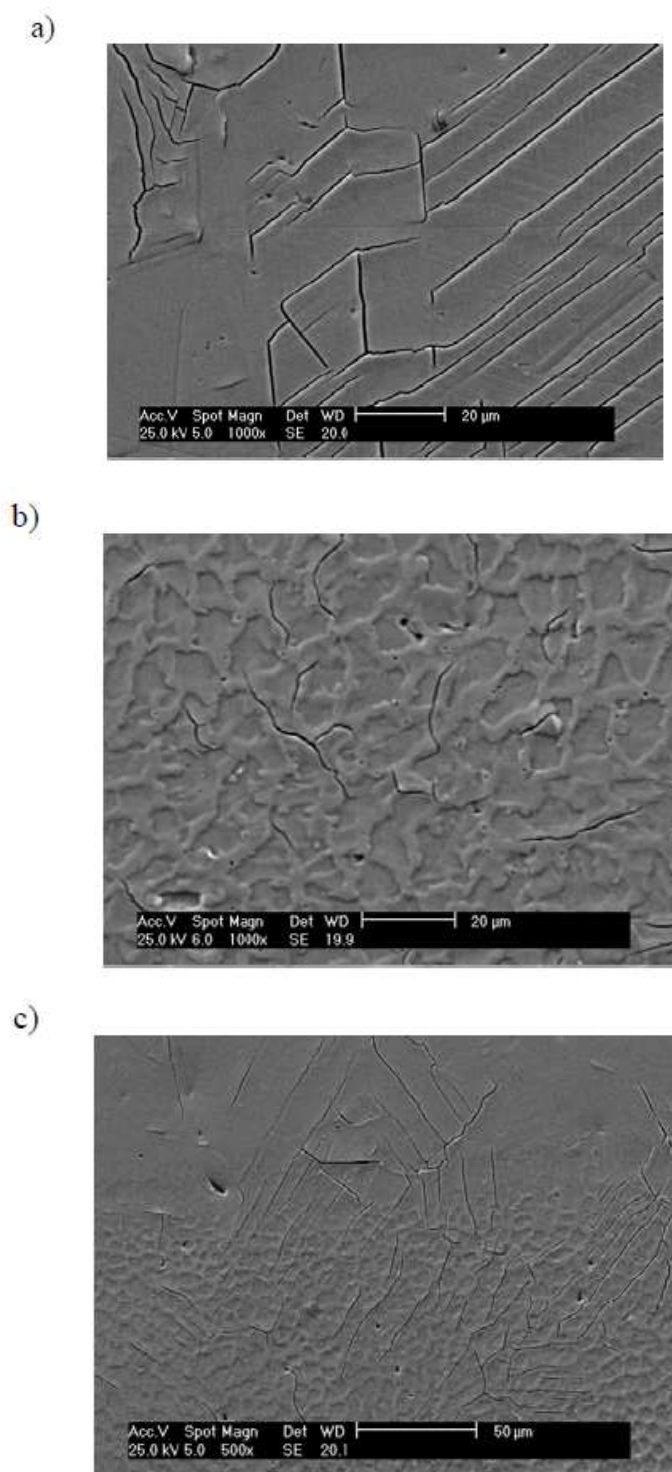


Figura 34 - Tensão limítrofe de corrosão sob tensão a 200°C. (Lijas et al, 1995)

Os aços superausteníticos possuem um baixo teor de carbono melhorando seu desempenho quanto à sensitização, porém, devido às altas quantidades de elementos de liga dois problemas tendem a aparecer nos processos de fabricação: as trincas a quente e a segregação. Estes desvios de solidificação da poça ocorrem quando existem níveis altos de impurezas nos aços, como o enxofre, e também se agravam com o aumento do molibdênio na liga. (Lijas et al, 1995)

Berthier et al (2003) realizou ensaios para avaliar a fragilização por hidrogênio em juntas soldadas do aço inoxidável superaustenítico AISI 904L catodicamente protegido em meios contendo  $H_2SO_4$  com a adição de trióxido de arsênico.

Os resultados apontam que existe a formação de microtrincas superficiais induzidas pelo hidrogênio em todas as regiões do material, como pode-se ver na Figura 35, porém a fragilização é controlada já que a transformação para uma fase martensítica na região das trincas (característica da fragilização por hidrogênio de ligas austeníticas) não ocorre.



**Figura 35 - Micrografias das trincas induzidas por hidrogênio. A) Metal de base. B) Metal de solda. C) Zona termicamente afetada. (Berthier et al, 2003)**

### 3. DESENVOLVIMENTO DO MÉTODO DE SELEÇÃO DE MATERIAIS

#### 3.1. Avaliação do Meio

O meio avaliado nos mecanismos de deterioração é baseado nas análises realizadas do óleo de reservatório brasileiros, que se apresentam mais ácido e com maiores índices de dióxido de carbono do que os encontrados até hoje nas bacias do Brasil.

Para avaliação de corrosividade deve-se considerar uma concentração de H<sub>2</sub>S e de CO<sub>2</sub>, com proporções de até 100ppm e 5%, respectivamente. Nesta mesma linha BS&W será considerado até 20%.

Isto se deve pela evolução das características do óleo processado ao longo do tempo associada à vida de projeto dos equipamentos de cerca de vinte anos. Neste período, com o amadurecimento dos campos explorados, sua produção de água, sedimentos e compostos corrosivos modifica drasticamente, sendo impossível prever a característica do óleo produzido em função do tempo.

A Figura 36 mostra a evolução de um campo produtor ao longo do tempo e, conseqüentemente, a variação do meio de trabalho na vida de projeto do equipamento.

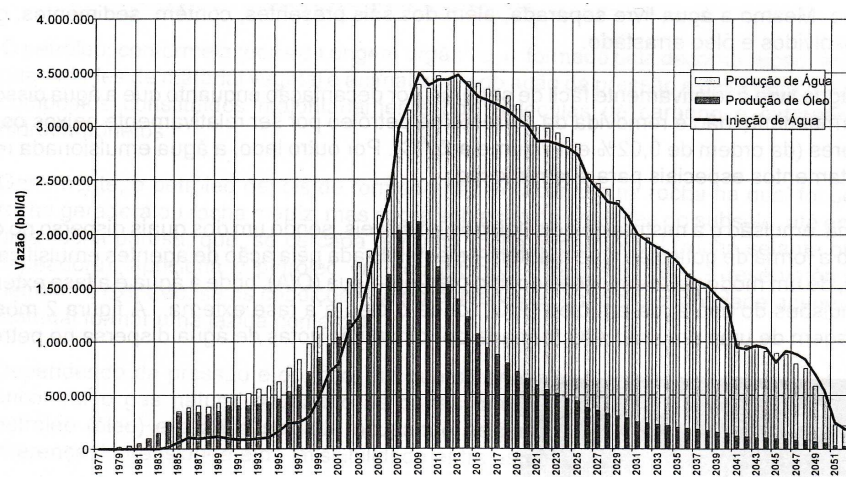


Figura 36 - Histórico e previsão de produção e injeção (Kunert et al, 2007).

O comportamento do meio será utilizado na seleção dos mecanismos de deterioração esperados nos equipamentos avaliados no processamento primário do petróleo.

### 3.2. Mecanismos de deterioração do processamento primário

Os critérios de seleção de materiais serão avaliados a partir dos mecanismos de deterioração esperados para cada um dos vasos de pressão do processamento primário. Para tal deve-se verificar, em cada um dos equipamentos, as condições operacionais e com estes dados os mecanismos de deterioração esperados.

Os equipamentos avaliados foram enumerados de um a doze, como pode ser verificado na Tabela 9, na Figura 37, na Figura 38 e na Figura 39. Os mecanismos de deterioração considerados serão os estudados no tópico 2.3 da revisão bibliográfica.

A Tabela 9 mostra as características do processamento primário em questão. Com os dados do processamento primário e aplicando os critérios definidos pelo API571 pode-se obter os mecanismos de corrosão esperados para cada um dos equipamentos.

As condições de contorno para definição dos mecanismos de deterioração não são muito bem definidas, pois existem muitas variáveis envolvidas. Esta avaliação depende muito da interpretação e da experiência. Neste trabalho observou-se apenas as definições utilizadas na norma.

**Tabela 9 - Características operacionais dos equipamentos avaliados**

<b>Equipamento</b>	<b>nº</b>	<b>Fluido</b>	<b>Temperatura [°C]</b>	<b>Pressão [MPa]</b>	<b>BS&amp;W</b>
Separador Trifásico de Produção	1	Petróleo cru	150	6	20
Separador Trifásico de Teste	2	Petróleo cru	150	6	20
Degaseificador	3	Emulsão A+O+G	150	5,5	90
Desidratador de óleo	4	Emulsão A+O	150	5,5	90
Hidrociclone	5	Emulsão A+O	120	5	95
Flotador	6	Emulsão A+O	120	3	98
Tanque de slope	7	Emulsão A+O	120	0	50
Depurador	8	Gás úmido e ácido	80	5,5	2
Depurador	9	Gás úmido e ácido	50	5	1
Depurador	10	Gás úmido e ácido	40	6,5	0
Vaso de Flash DEA	11	Gás úmido	30	7	0
Depurador	12	Gás úmido	25	10	0
Vaso de Flash TEG	13	Gás úmido	25	10	0

Na Tabela 10 pode-se observar os mecanismos de deterioração a que estão sujeitos os equipamentos. Baseado nas variáveis de processo e na análise do meio corrosivo obtém-se este padrão de deterioração ainda que sem levar em conta o material avaliado. Na prática este comportamento do mecanismo de deterioração estará intimamente ligado com o material e este desempenho deverá ser avaliado posteriormente na metodologia de seleção.

**Tabela 10 - Mecanismos de deterioração esperado por equipamento**

Mecanismos de deterioração	EQUIPAMENTOS												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Dano por H <sub>2</sub> S úmido	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x	x	x
Corrosão por águas ácidas	x	x	x	x	x	x	x						
Corrosão erosão	x	x			x								
Corrosão sob tensão por cloreto	x	x	x	x	x	x	x						
Fragilização por hidrogênio										x	x	x	x
Cavitação	x	x			x								
Corrosão sob tensão por amina											x		
Corrosão por amina											x		
Corrosão por CO <sub>2</sub>	x	x	x					x	x	x	x	x	x
Corrosão microbiológica							x						

A Figura 37 mostra o fluxograma de processamento da unidade de tratamento de óleo, os equipamentos avaliados estão enumerados de um a quatro considerados respectivamente o separador trifásico de produção e o de teste, o degaseificador e o tratador eletrostático de óleo.

A Figura 38 mostra o fluxograma de processamento da unidade de tratamento de água. Os equipamentos estão enumerados de cinco a sete onde estão respectivamente os hidrociclones, o flotor e o tanque de slope (armazenamento no casco da plataforma).

Os hidrociclones, apesar de receberem cargas de equipamentos diferentes, possuem variáveis de processo iguais e, desta forma, serão avaliados em conjunto.

A Figura 39 apresenta o fluxograma de processamento da unidade de compressão de gás. Os equipamentos estão enumerados de oito a treze e são compostos de depuradores e vasos de flash. Neste caso os depuradores não podem ser considerados similares devido às reduções de temperatura ao longo do processo.

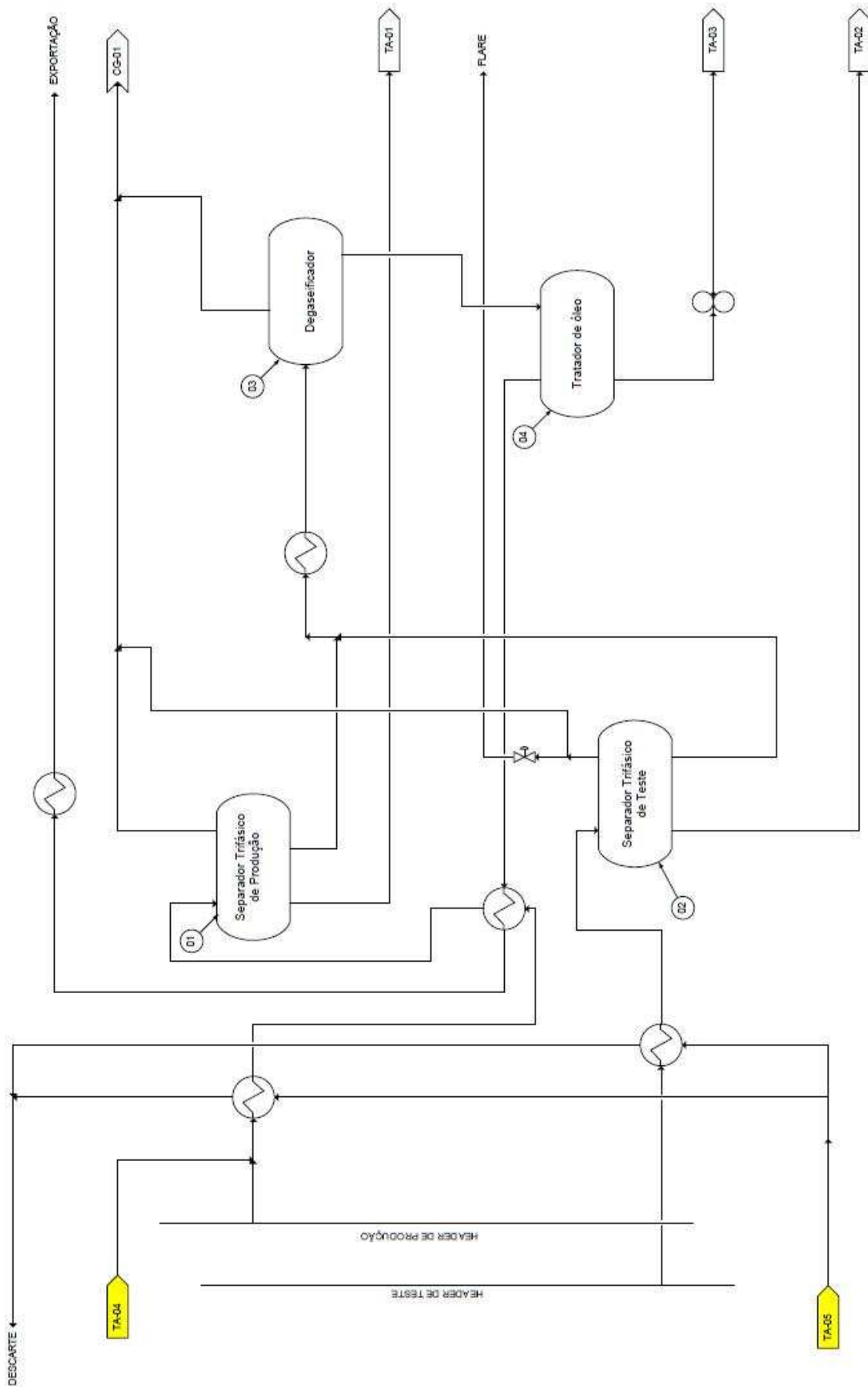


Figura 37 - Fluxograma do tratamento de óleo

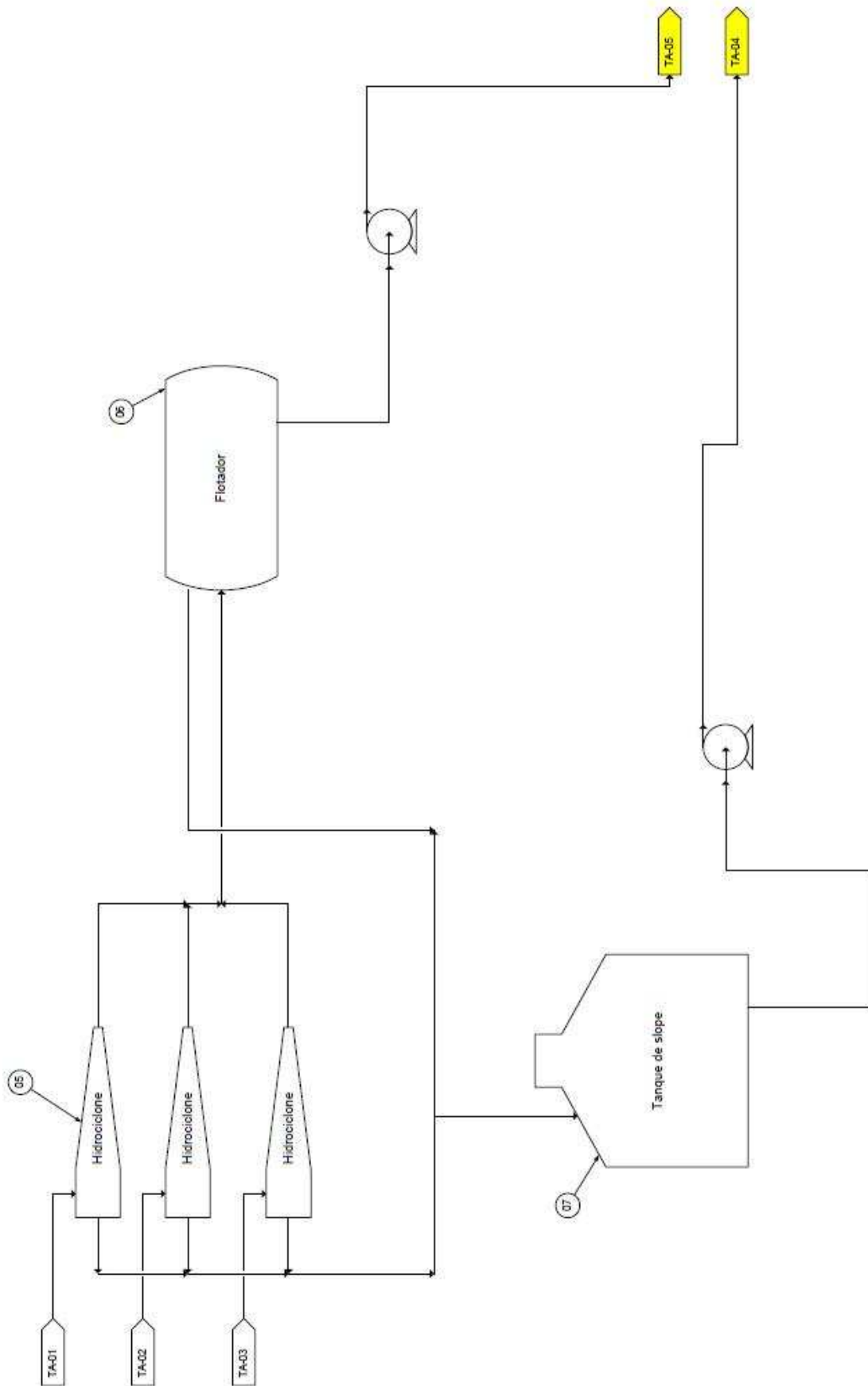


Figura 38 - Fluxograma de tratamento de água



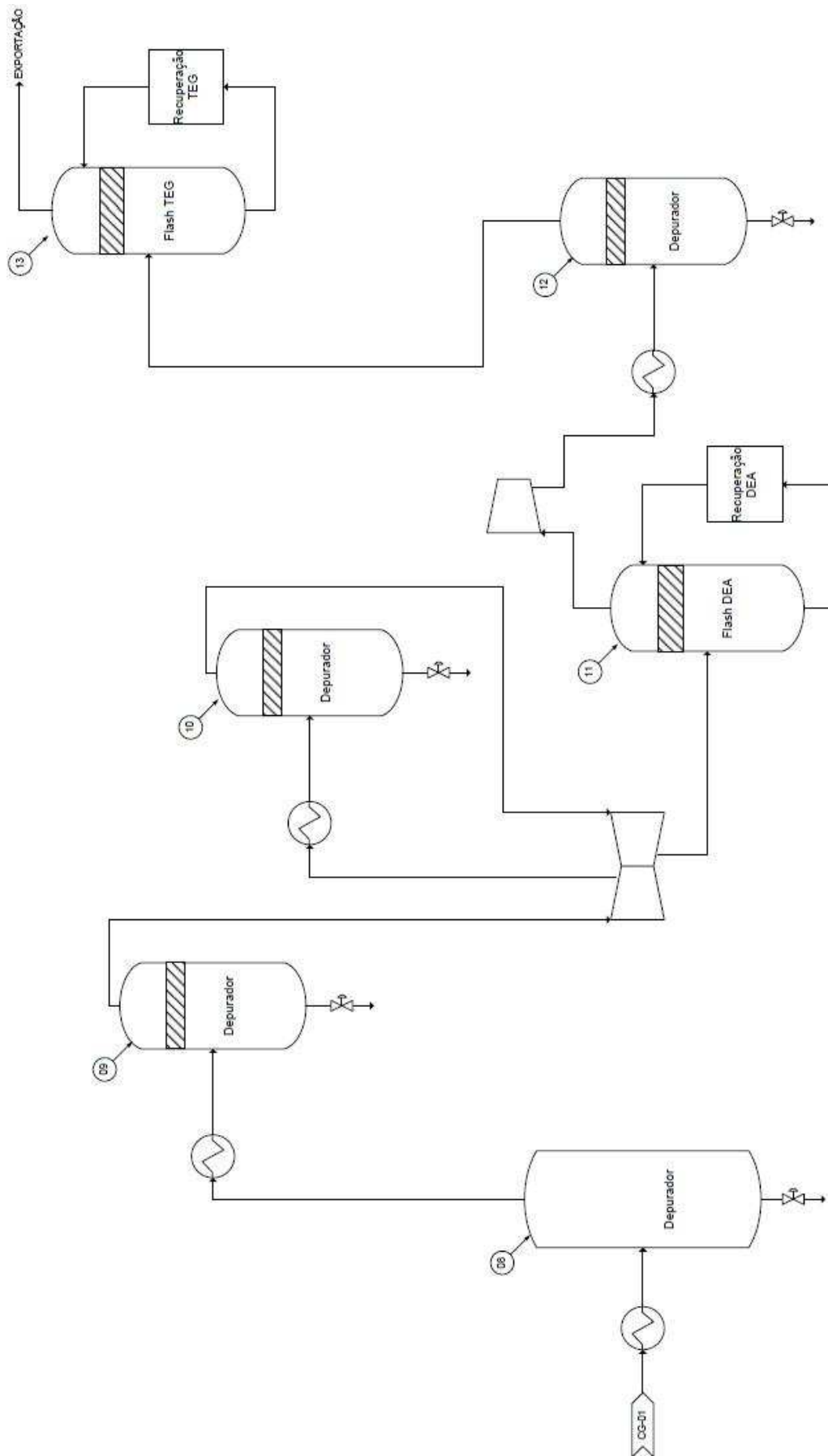


Figura 39 - Fluxograma da unidade de compressão de gás

### 3.3. Matriz de decisão de seleção de materiais

A matriz de decisão aplicada para seleção de materiais avaliada será a de Pahl e Beitz, de forma a obter-se valores finais quantitativos. Esta forma de seleção de materiais deve ser realizada com o maior número de critérios possíveis, porém a abordagem neste trabalho considerará apenas características econômicas e de corrosão.

Alguns critérios importantes na decisão final, como disponibilidade no mercado, fabricação e montagem, não serão avaliados, mas podem se tornar decisivos e poderão ser avaliados, qualitativamente, em paralelo aos resultados deste trabalho.

#### 3.3.1. Determinação dos critérios de seleção.

Os equipamentos do processamento primário serão avaliados em termos de quatro critérios de segundo nível, de acordo com a metodologia de seleção de materiais de Pahl e Beitz:

- Resistência aos mecanismos de deterioração esperados
- Número equivalente de resistência ao pite
- Fatores econômicos:
  - Concentração de elementos de liga
  - Tensão de escoamento.

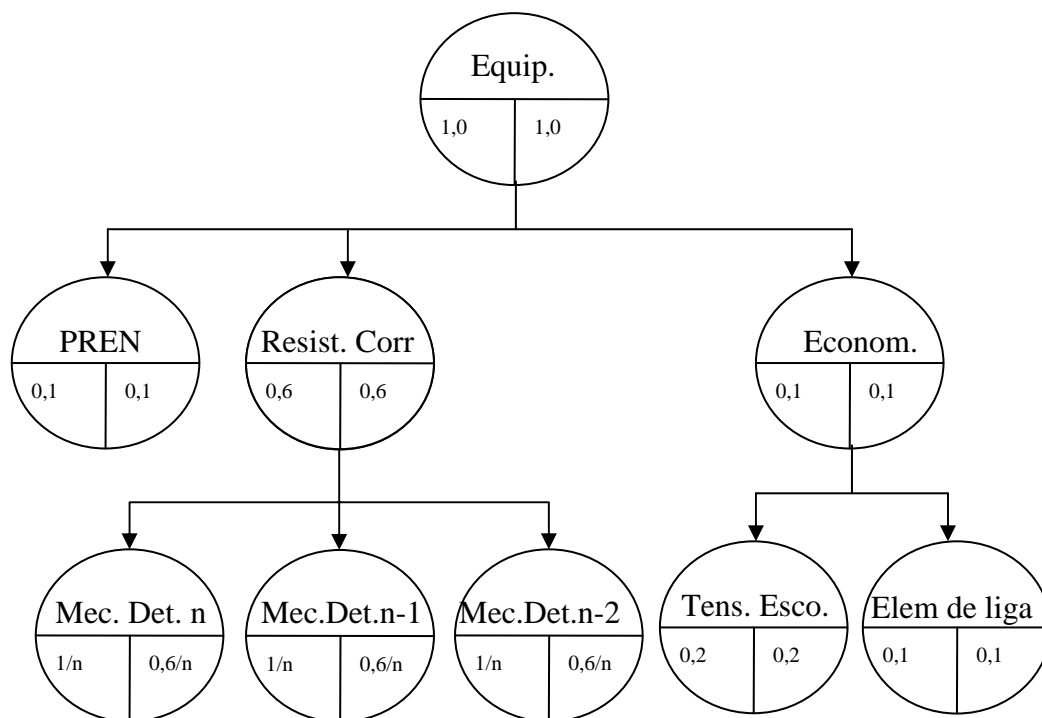
A resistência a deterioração será dividida em critérios de acordo com a suscetibilidade dos equipamentos aos mecanismos de corrosão, de acordo com suas características de processo. O peso de cada mecanismo de deterioração será igualmente avaliado.

O número equivalente de resistência ao pite (PREN) é uma forma de avaliar a propriedade do material de se repassivar na presença de um defeito, indicando uma melhora no desempenho dos aços inoxidáveis.

A concentração de elementos de liga é uma forma de avaliar indiretamente o custo do material que, no caso de ligas resistentes a corrosão, é o de maior peso na formação do valor.

A tensão de escoamento é uma forma de avaliar a possibilidade de reduzir as espessuras e, conseqüentemente, o custo do material aplicado, assim como avaliar o fator de peso dos equipamentos que na indústria petrolífera de exploração marítima é extremamente importante.

Pode-se observar na Figura 40 o diagrama da seleção dos materiais para o caso avaliado. A composição do critério de resistência a corrosão será realizada em cada equipamento de forma diferente de acordo com os mecanismos de deterioração esperados para cada um dos casos.



**Figura 40 - Diagrama de Pahl e Beitz aplicado ao conceito da seleção em ambientes corrosivos**

### 3.3.2. Definição da aplicação dos materiais

Inicialmente levantam-se os dados em cada critério e material avaliado. Neste trabalho serão considerados quatro materiais de famílias diferentes, para comparar-se o desempenho destes frente aos mecanismos encontrados

Um aço ao carbono, comercialmente definido como o API 5L Gr B, será uma forma de comparar o desempenho de um material com suscetibilidade a maioria dos mecanismos de deterioração.

O aço inoxidável supermartensítico selecionado será o 13Cr ou UNS S41425, devido a disponibilidade de dados na literatura e comercial.

O aço inoxidável superferrítico selecionado será o SEA-CURE ou UNS S44660, comercialmente mais utilizado.

O aço inoxidável superaustenítico avaliado será o 654 SMO ou UNS S32654.

A Tabela 11 mostra o desempenho levantado na literatura dos aços inoxidáveis selecionados para a matriz de decisão. Como visto anteriormente muito dos critérios avaliados são qualitativos e sua definição de forma quantitativa exigiria estudos aprofundados de cada mecanismo de deterioração em cada um dos materiais.

**Tabela 11 - Critérios qualitativos de seleção das alternativas avaliadas**

<b>CRITÉRIO</b>	<b>API 5L GrB</b>	<b>S13Cr - UNS S41425</b>	<b>UNS S44660</b>	<b>654 SMO</b>
% Elemento de liga	0	20	32,7	54,3
PREN	0	21,75	40,52	56
Dano por H <sub>2</sub> S úmido	Razoável	Bom	Bom	Excelente
Corrosão por águas ácidas	Pobre	Bom	Excelente	Excelente
Corrosão erosão	Razoável	Excelente	Bom	Bom
Corrosão sob tensão por cloreto	Bom	Bom	Excelente	Bom
Fragilização por hidrogênio	Razoável	Pobre	Pobre	Excelente
Cavitação	Pobre	Excelente	Bom	Bom
Corrosão sob tensão por amina	Razoável	Bom	Excelente	Excelente
Corrosão por amina	Pobre	Bom	Bom	Excelente
Corrosão por CO <sub>2</sub>	Pobre	Bom	Excelente	Excelente
Corrosão microbiológica	Pobre	Bom	Excelente	Excelente
Tensão de escoamento [PSI]	35000	80000	65000	68000

A Tabela 12 indica os valores quantitativos aplicados de acordo com o desempenho qualitativo.

**Tabela 12 - Avaliação quantitativa dos critérios qualitativos**

<b>Avaliação qualitativa</b>	<b>Nota</b>
Inaceitável	0
Pobre	2,5
Razoável	5
Bom	7,5
Excelente	10

A partir da avaliação dos critérios na Tabela 11 e da quantificação na Tabela 12 obtêm-se valores numéricos para o desempenho de cada um dos materiais. Para os critérios com valores numéricos será considerado o material com o melhor desempenho como nota dez e a nota dos outros será aplicada a partir desta referência.

Compilando estes valores obtém-se, na Tabela 13, a avaliação quantitativa dos materiais para cada um dos critérios.

**Tabela 13 - Critérios de seleção quantitativos**

	<b>API 5L GrB</b>	<b>S13Cr - UNS S41425</b>	<b>UNS S44660</b>	<b>654 SMO</b>
<b>CRITÉRIO</b>	<b>Nota</b>	<b>Nota</b>	<b>Nota</b>	<b>Nota</b>
% Elemento de liga	10,00	6,32	3,98	0,00
PREN	0,00	3,88	7,24	10,00
Dano por H2S úmido	5,00	7,50	7,50	10,00
Corrosão por águas ácidas	2,50	7,50	10,00	10,00
Corrosão erosão	5,00	10,00	7,50	7,50
Corrosão sob tensão por cloreto	7,50	7,50	10,00	7,50
Fragilização por hidrogênio	5,00	2,50	2,50	10,00
Cavitação	2,50	10,00	7,50	7,50
Corrosão sob tensão por amina	5,00	7,50	10,00	10,00
Corrosão por amina	2,50	7,50	7,50	10,00
Corrosão por CO2	2,50	7,50	10,00	10,00
Corrosão microbológica	2,50	7,50	10,00	10,00
Tensão de escoamento	4,38	10,00	8,13	8,50

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.

A partir das definições de processamento primário, do desenvolvimento dos mecanismos de deterioração prováveis, da definição das alternativas de materiais, da pesquisa bibliográfica das características e da resistência aos mecanismos de deterioração dos materiais obtém-se o desempenho qualitativo de cada um dos materiais.

O item 8.1 do apêndice deste trabalho inclui as tabelas que apresentam as matrizes de decisão para cada um dos equipamentos. Estas tabelas relacionam os dados levantados no desenvolvimento do trabalho, utilizando os critérios e pesos selecionados para cada equipamento e as notas dadas aos materiais.

Uma avaliação inicial indicou para cada um dos equipamentos uma suscetibilidade aos mecanismos de deterioração esperados. A Tabela 14 mostra o resultado do desempenho das alternativas avaliadas frente aos mecanismos de deterioração esperados.

**Tabela 14 - Avaliação dos critérios de resistência a corrosão**

RESISTÊNCIA AOS MECANISMOS DE DETERIORAÇÃO					
Equipamento	Alternativa 01	Alternativa 02	Alternativa 03	Alternativa 04	MAIOR
1	4,15	8,30	8,72	8,72	Alternativa 03
2	4,15	8,30	8,72	8,72	Alternativa 03
3	4,38	7,50	9,38	9,38	Alternativa 03
4	5,00	7,49	9,16	9,16	Alternativa 03
5	4,38	8,75	8,75	8,13	Alternativa 02
6	5,00	7,49	9,16	9,16	Alternativa 03
7	4,38	7,50	9,38	9,38	Alternativa 03
8	3,75	7,50	8,75	10,00	Alternativa 04
9	3,75	7,50	8,75	10,00	Alternativa 04
10	4,16	5,83	6,66	9,99	Alternativa 04
11	4,00	6,50	7,50	10,00	Alternativa 04
12	4,16	5,83	6,66	9,99	Alternativa 04
13	4,16	5,83	6,66	9,99	Alternativa 04

Nota-se que o desempenho dos aços inoxidáveis com maior teor de elementos de liga é superior frente aos mecanismos de deterioração.

O resultado dos critérios econômicos avaliados, indicados na Tabela 15, não fornece resultados específicos para cada equipamento. A avaliação indica que o material economicamente mais viável é o aço inoxidável supermartensítico, seguido do superferrítico, do aço carbono comum e do superaustenítico, lembrando que o peso para a concentração de elementos de liga é diferente ao peso dado para a tensão de escoamento.

**Tabela 15 - Avaliação dos fatores econômicos**

	Alt. 1		Alt. 2		Alt. 3		Alt.4	
	N.L.	N.G.	N.L.	N.G.	N.L.	N.G.	N.L.	N.G.
<b>% Elemento de liga</b>	10,00	3,40	6,32	2,15	3,98	1,35	0,00	0,00
<b>Tensão de escoamento</b>	4,38	2,89	10,00	6,60	8,13	5,36	8,50	5,61
<b>Nota N1</b>		6,29		8,75		6,71		5,61

A Tabela 16 mostra os resultados para cada equipamento e a alternativa selecionada pelo matriz de decisão englobando a avaliação econômica, a resistência aos mecanismos de deterioração e o PREN de cada uma das liças avaliadas.

**Tabela 16 - Avaliação final das alternativas de material**

TODOS OS CRITÉRIOS DE SELEÇÃO					
Equipamento	Alternativa 01	Alternativa 02	Alternativa 03	Alternativa 04	MAIOR
1	4,38	7,99	7,97	7,91	Alternativa 02
2	4,38	7,99	7,97	7,91	Alternativa 02
3	4,51	7,51	8,36	8,31	Alternativa 03
4	4,88	7,51	8,23	8,18	Alternativa 03
5	4,51	8,26	7,99	7,56	Alternativa 02
6	4,88	7,51	8,23	8,18	Alternativa 03
7	4,51	7,51	8,36	8,31	Alternativa 03
8	4,14	7,51	7,99	8,68	Alternativa 04
9	4,14	7,51	7,99	8,68	Alternativa 04
10	4,38	6,51	6,73	8,68	Alternativa 04
11	4,29	6,91	7,24	8,68	Alternativa 04
12	4,38	6,51	6,73	8,68	Alternativa 04
13	4,38	6,51	6,73	8,68	Alternativa 04

#### 4.1. Comparação com outras soluções de engenharia

Neste trabalho foram averiguadas apenas soluções envolvendo a aplicação de materiais mais nobres como solução de mitigação da corrosão, porém outras soluções de aplicação são possíveis.

Dentre as soluções de mitigação da corrosão encontram-se a utilização de materiais menos nobres com revestimentos poliméricos associados à proteção catódica, o revestimento com materiais metálicos e óxidos, a utilização de sequestrantes de  $H_2S$  e inibidores de corrosão.

Em análises como estas é necessário agregar ao critério de custo alguns fatores não existentes quando se utilizam materiais mais nobres como o gasto continuado com produtos químicos, com anodos de sacrifício, com a reposição e manutenção do revestimento, juntamente com o lucro cessante necessário para as paradas de manutenção.

A utilização de materiais poliméricos vem ganhando força devido ao baixo custo. Dentro desta alternativa existem diversas soluções como a aplicação de aços de baixa liga com revestimentos associados à proteção catódica e a utilização de polímeros reforçados com fibra.

A aplicação dos revestimentos poliméricos no projeto de equipamentos enfrenta uma barreira cultural. Sua utilização tem sido limitada a operações de manutenção e de mitigação da corrosão em equipamentos em fim de vida.

Existem trabalhos avaliando de forma similar ao proposto neste trabalho, porém com a utilização de revestimentos poliméricos aplicados sobre aços carbono convencionais e fornece diretrizes para a avaliação e aplicação em seleções para projetos futuros.

Outra solução estudada são os revestimentos de pentóxido de nióbio em aço carbono para o controle da corrosão, porém alguns autores ainda são céticos devido aos problemas da proteção por barreira inerente a forma de aplicação.

A utilização de produtos químicos para sequestrar compostos ácidos ou inibir a ação corrosiva já é muito utilizada, porém enfrenta alguns problemas de otimização da dosagem frente à freqüente mudança dos meios corrosivos no processamento primário.



#### 4.2. Mudança do meio e das variáveis operacionais

Os dados de processamento primário avaliados levaram em consideração um procedimento de processamento para um óleo mais pesado, logo as condições de temperatura serão mais severas do que as encontradas para óleos mais leves. A análise da deterioração dos equipamentos quentes foi avaliada em temperaturas de até 150°C, e nas pressões de trabalho do processamento primário.

No processamento de óleos mais leves, mantendo-se as mesmas pressões, pode-se reduzir as temperaturas de trabalho e, conseqüentemente, reduzir ou até mitigar alguns mecanismos de corrosão.

Se o equipamento trabalhar em temperatura menor que a temperatura crítica de corrosão localizada pode-se projetar os equipamentos com materiais menos nobres e com critérios de fabricação menos rígidos.

No caso de reduzir-se a massa específica do óleo a separação entre a fase óleo e água é mais fácil, logo a mudança da condição de processamento será plausível. Na Equação 5 pode-se verificar a iteração entre a velocidade de separação e a diferença entre as massas específicas ( $\Delta S.G.$ ) e a viscosidade dinâmica ( $\mu$ ) que é função da viscosidade cinemática ( $\nu$ ) e da massa específica ( $\rho$ ) do óleo.

$$a) V_t = \frac{1,78 \times 10^{-6} (\Delta S.G.) (d_m)^2}{\mu}$$

$$b) \mu = \nu \cdot \rho$$

**Equação 5 – a) Equação da velocidade de coalescência. b) viscosidade dinâmica. (Arnold, 1998)**

Nota-se, ainda, que a viscosidade dinâmica tende a diminuir com a redução da massa específica do óleo, como pode-se observar na Figura 41, aumentando ainda mais a velocidade de separação.

Supondo que se mantenha a capacidade de processamento, conseqüentemente mantendo-se a velocidade de separação, e considerando que o diâmetro de partida ( $d_m$ ) da água continue o mesmo vê-se pela Figura 41 que para a viscosidade cinemática continuar a mesma, um óleo mais leve poderá ser separado em temperaturas mais baixas que dos óleos pesados.

Na aplicação em petróleos encontrados em alguns campos brasileiros pode-se averiguar esta possibilidade, já que este é mais leve que os outros óleos processados nas

bacias produtoras brasileiras. A alternativa de modificar as condições operacionais de processamento primário é plausível e pode inviabilizar a aplicação de materiais mais nobres no projeto de novas plataformas e, possivelmente, reduzir os custos para o início de operação destes campos.

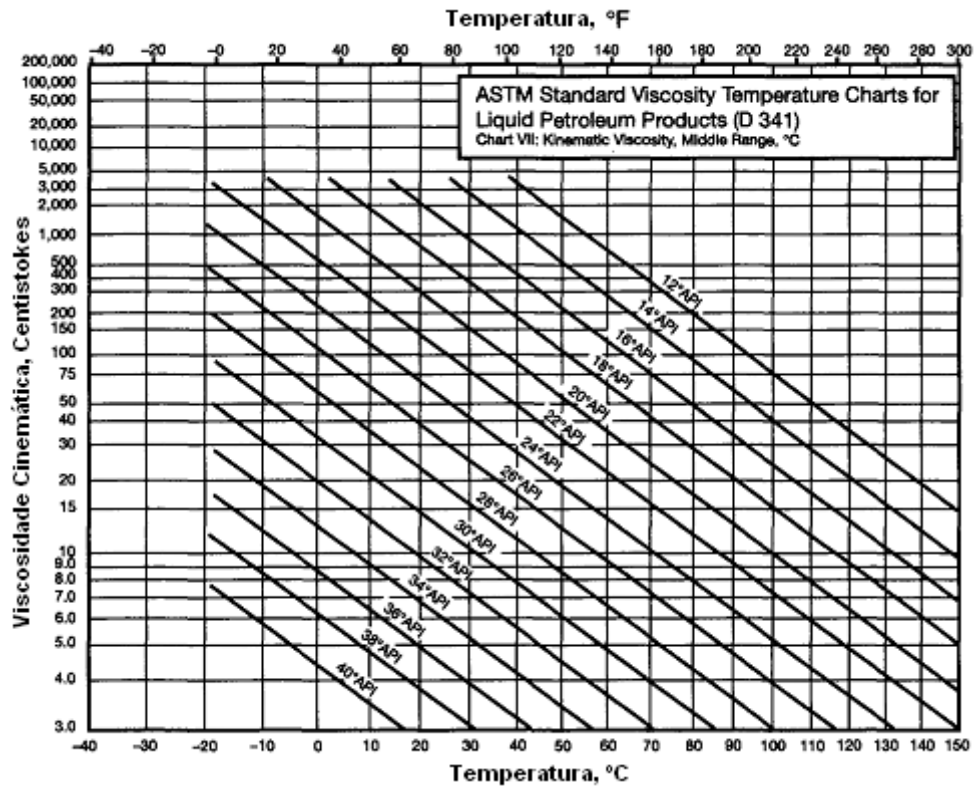


Figura 41 - Viscosidade cinemática do óleo em função da densidade e da temperatura (Arnold, 1998)

## 5. CONCLUSÕES

A utilização de matrizes de decisão para a seleção de materiais para ambientes corrosivos mostrou-se adequada para os objetivos propostos. A definição de critérios de seleção retira parte da subjetividade da seleção de materiais e pode ser aplicada sem resultados experimentais como uma forma prévia na avaliação das soluções disponíveis.

O resultado final quantitativo permite que a equipe de trabalho interprete a avaliação e tome decisões baseada nos valores encontrados.

A maior vantagem da matriz de decisão ainda é a aplicação de pesos para cada um dos critérios e estes podem ser adequados as necessidades da empresa. Se uma empresa necessita de uma solução mais econômica e imediata o peso dado para critérios que influenciam no custo pode ser aumentado. Já se a empresa necessita de uma alternativa onde a variação dos critérios do processo não possa ser influenciada pelos limites dos materiais pode-se aumentar a importância da resistência mecânica e dos mecanismos de deterioração.

Os três materiais avaliados se enquadram em características de processamento e de mecanismos de deterioração diferentes.

Nota-se que a seleção do material superaustenítico ficou restrita a condições onde a temperatura é inferior, e a tendência de fragilização do material é mais forte, induzindo a escolha de um material sem transição dúctil-frágil. Nesta seleção a presença de um aço inoxidável austenítico com menor elemento de liga seria mais viável.

O aço inoxidável supermartensítico se mostrou competitivo em quase todas as avaliações e pode representar uma alternativa viável na aplicação. A sua resistência a erosão em ambientes com acidez baixa contribuiu para a sua seleção em equipamentos onde a velocidade de escoamento é um critério necessário.

O aço inoxidável superferrítico é uma alternativa adequada quando o ambiente é mais agressivo, não existe risco de fragilização e a menor proporção de elementos de liga o transforma em uma solução viável. Uma de suas características não avaliada no

trabalho e que em critérios de projeto deve ser levada em consideração é a tenacidade. A preocupação da aplicação deste material é a redução da tenacidade em função do aumento da espessura, sua aplicação em equipamentos mais robustos deverá ser em forma de revestimento como liner ou clad.

Nota-se que a seleção do material mais resistente ao ambiente corrosivo nem sempre é a mais adequada, em alguns casos uma alternativa mais barata se encaixa nas condições de operação e nos critérios estabelecidos no projeto.

## 6. SUGESTÕES

A seleção de materiais para ambientes corrosivos exige cinco etapas; a avaliação das variáveis operacionais, a avaliação das características de projeto, a pré-seleção de materiais viáveis, a revisão da literatura e da experiência na aplicação dos materiais, os testes de desempenho e a especificação comercial dos materiais selecionados.

Para completar o processo de seleção ainda é necessário realizar diferentes testes comparativos entre os materiais submetidos aos mesmos meios e condições de processamento.

Se possível estes ensaios devem ser realizados no meio em que serão projetados para trabalhar. Um desenvolvimento como este diminui a subjetividade do processo de seleção.

Após a seleção final ainda é necessário acompanhar o desempenho dos materiais e difundir o conhecimento para seleções futuras.

Uma avaliação mais criteriosa deve ser desenvolvida englobando aços de baixa liga e aços inoxidáveis comuns. Desta forma pode-se comparar o desempenho dos aços inoxidáveis modificados e averiguar se sua aplicabilidade é viável.

A aplicação do método de matrizes de decisão em larga escala exige a necessidade de englobar outros critérios de resistência aos ambientes corrosivos, se possível realizar uma avaliação da resistência em todos os mecanismos de deterioração avaliados no API 571.

Também seria necessário avaliar outros materiais disponíveis, expandir a base de dados utilizada e explorar os pontos fortes da matriz de decisão. Uma alternativa é agregar o conhecimento existente em softwares de CAMS (Seleção de materiais auxiliada por computador) e, através de um banco de dados padrão, aplicar o conhecimento em todas as áreas industriais de uma empresa.

Para uma aplicação imediata das matrizes de decisão é necessária a expansão dos critérios para o âmbito de fabricação, manutenção e montagem dos equipamentos,

definição de critérios econômicos melhor desenvolvidos e agregar outras características mecânicas do material, como ductilidade e, principalmente, tenacidade e o comportamento sobre a presença de defeitos.

A avaliação das variáveis de processo que influenciam na seleção também é necessária. Alguns dos mecanismos de deterioração podem ser mitigados apenas pela modificação das variáveis e a adequação pode ser realizada se forem processados óleos mais leves.

Esta metodologia se mostrou adequada para a aplicação em equipamentos de completação de poços e pode-se expandir a aplicação para este caso.

Para tal é necessário o estudo de características dos reservatórios como pressão, temperatura e composição do petróleo e, a partir destes dados, definir os mecanismos de deterioração e aplicá-los como critérios para seleção dos materiais. Neste caso cada poço se comportaria de forma diferente, como os equipamentos existentes neste trabalho.

## 7. REFERÊNCIAS

1. AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. **API 571**. Damage mechanisms affecting fixed equipments in the refining industries. Washington, D.C., December 2003
2. ANSELMO, N; MAY, J.E.; MARIANO, N.A.; NASCENTE, P.A.P; KURI, S.E. **Corrosion behavior of supermartensitic stainless steel in aerated and CO<sub>2</sub>-saturated synthetic water**. Materials Science and Engineer, p73-79. Abril de 2006
3. AQUINO, J.M; DELLA ROVERE, C.A; KURI S.E. **Localized corrosion susceptibility of supermartensitic stainless steels in welded joints**. Pag. 35 Corrosion, Janeiro de 2008
4. ARNOLD, Ken; STEWART, Maurice. **Surface production operations Volume 1: Designing of oil handling facilities**. 2ª edição. Butterworth-Heinemann, 1998.
5. ARNOLD, Ken; STEWART, Maurice. **Surface production operations Volume 2: Designing of gas handling system and facilities**. 2ª edição. Butterworth-Heinemann, 1999.
6. BAUERNFEIND, Dieter; MORI, Gregor. **Corrosion of superastenitic stainless steels in chloride- and sulfate- containing media – Influence of alloying elements Cr, Mo, N and Cu**. Paper 03257, Corrosion 2003.
7. BERTHIER, T; KUROMOTO, N. K; PAREDES, R. S. C. **Fragilização por hidrogênio em juntas soldadas de aços inoxidáveis superausteníticos em ácido sulfúrico**. 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 2003
8. FOXEMBERG William E. **Completion fluids, stress corrosion cracking and chrome steel alloys**. Presentation MI-SWACO, 2006.
9. HASHIZUME, Shuji; INOHARA, Yasuto; MASAMURA, Katsumi. **Effects of pH and PH2S on SSC Resistance of Martensitic Stainless Steels**. Corrosion 2000, paper 130.
10. HE D.D; JIANG, X.X; LI, S.Z; GUAN, H.R. **Erosion-corrosion of stainless steels in aqueous slurries – A quantitative estimation of synergistic effects**. p.30 Corrosion, Janeiro 2005

11. JAMBO, Hermano C. M; FÓFANO, Sócrates. **Corrosão – Fundamentos, monitoração e controle**. Editora Ciência Moderna. Rio de Janeiro, 2008.
12. JANIKOWSKI, Daniel; BLESSMAN, Edward. **Super-ferritic stainless steels – the cost effective answer for heat transfer tubing**. Plymouth tube, 2009.
13. KIMURA, M; MIYATA, Y; YAMANE, Y; TOYOOKA, T. **Corrosion resistance of high-strength modified 13Cr steel**. p756 Corrosion, 1999
14. KIMURA, M; MIYATA, Y; TOYOOKA, T; KITAHABA, Y. **Effect of retained austenite on corrosion performance for modified 13% Cr steel pipe**. p. 433, Corrosion, maio de 2001
15. KRISHNAMURTHY, Ravi M. **Characterization of the embrittlement tendency of a cathodically polarized superferritic stainless steel in seawater**. Dissertação. Florida Atlantic University, Boca Raton Florida, august, 1986.
16. KUNERT, Rosana; SILVA, André L. F; RAMALHO, João B. V. S; SOUZA FILHO, José E. S; MELO, Marcel V.; LEITE, Mauro M; BRASIL, Nilo I; PEREIRA Jr, Oswaldo A. P; OLIVEIRA, Roberto C. G; ALVES, Robson P; COSTA, Roni F. D; GOMES, Walmir. **Processamento primário de petróleo**. Apostila do Programa de Formação, 2007
17. LI, R; FERREIRA, M. G. S; ANJOS, M; VILAR, R. **Localized corrosion of laser surface cladded UNS 44700 superferritic stainless steel on mild steel**. Pag. 96, Surface coatings technology 88, 1996.
18. LIJAS, Mats; SHEFFIELD, Avesta. **Development of superaustenitic stainless steels**. Acom vol2 – Avesta Sheffield AB, 1995
19. LIPPOLD, John C; KOTECKI, Damian, J. **Welding metallurgy and weldability of stainless steels**. Wiley and Sons, 2005
20. MAKARENKO, V.D.; SHATILO, S.P.; GUMERSKII, Kh.; BELYAEV, V.A. **Effect of oxygen and hydrogen sulfide on carbon dioxide corrosion of welded structures of oil and gas installations**. Chemical and Petroleum Engineering, Vol 36 n°2, 2000
21. METALS HANDBOOK, vol 13. **Corrosion**. 9ª ed, American Society for Metals, 1987
22. METALS HANDBOOK, vol 20. **Materials selection and design**. American Society for Metals, 1997
23. MOREIRA, Rogaciano Maia. **Avaliação da resistência a corrosão dos aços inoxidáveis 13Cr e 13Cr-5Ni-2Mo em meios úmidos de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S presentes em colunas de produção de petróleo**. Tese. Curso de pós-graduação em química: UFSC, 2004.
24. MOREIRA, R.M; FRANCO, C.V; JOIA, C. J. B. M; GIORDANA, S; MATTOS, O. R. **The effects of temperature and hydrodynamics on the**



- CO<sub>2</sub> corrosion of 13Cr and 13Cr-5Ni-2Mo stainless steels in the presence of free acetic acid.** Corrosion Science 46, 2004.
25. POTS, B.F.M.; JOHN, R.C.; RIPPON, I.J.; THOMAS, M.J.J.S.; KAPUSTA, S.D.; GIRGIS, M.M.; WHITHAM, T.. **Improvements on De Waard-Milliams corrosion prediction and applications to the corrosion management.** Corrosion '02, paper 02235, 2002.
  26. RHODES, P.R.; SKOGSBERG, L.A.; TUTTLE, R.N. **Pushing the limits of metals in corrosive oil and gas well environments.** Corrosion 63 p
  27. RODRIGUES, C.A.D.; DI LORENZO, P.L.; SOKOLOWSKI, A.; BARBOSA, C. A.; ROLLO, J.M.A.; **Decomposição da austenita em três aços inoxidáveis supermartensíticos microligados ao Be, Nb e Ti.** INOX '2004. São Paulo, SP. 23 de Novembro de 2004
  28. ROGNE, T; NYHUS, B; SVENNING, M; LANGE, H. I; ØRJASAETER, O; EGGEN, T. G. **Evaluation of hydrogen embrittlement of S13Cr stainless steels based on SSR and CTOD testing.** Paper 03534, Corrosion 2003.
  29. SILVA, André L.V.C.; MEI, Paulo Roberto. **Aços e ligas especiais.** 2ª edição. Editora Edgard Blücher, São Paulo, 2006.
  30. SMITH, William F. **Structure and properties of engineering alloys.** 2ª edição. Editora McGraw-Hill, EUA, 1993.
  31. SRINIVASAN, Sridhar; KANE, Russell D. **Prediction of corrosivity of CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S production environments.** Corrosion '93, paper 93011, 1993.
  32. STAMPELLA, R. S; RUIZ, E. R; MENDEZ, C. M. **Evaluacion de ataque corrosivo localizado em aceros inoxidables de alto cromo expuestos a médios oxidantes clorurados.** Pag 607, CONAMET – AAS, 2001.
  33. SUGIMOTO, K; SAWADA, Y. **The role of molybdenum additions to austenitic stainless steels in the inhibition of pitting in acid chloride solutions.** Pag. 425, Corrosion Science, 1977.
  34. TABINOR, Matthew; BAILEY, Bill; CHELDI, Tiziana; NICE, Perry Ian; TORELLA, Raffaele; BUFALINI, Andrea; FRANCI, Stefano. **Corrosion and environmental behavior of three corrosion resistant alloys at various expansions ratios.** Paper 06153, Corrosion, 2006.
  35. TALBOT, David; TALBOT, James. **Corrosion Science and technology.** Editora CRC Press LLC. Florida, EUA, 1998
  36. WINDEN, H; TOUSSAINT, P; COUDREUSE, L. **Past present and future of weldable supermartensitic alloys.** Retirado do site [www.stainless-steel-world.net/pdf/ssw2002p001.pdf](http://www.stainless-steel-world.net/pdf/ssw2002p001.pdf) em maio de 2009.
  37. YIN, Z.F.; ZHAO, W.Z.; BAI, Z.Q.; FENG, Y.R.; ZHOU, W.J. **Corrosion behaviour of SM 80SS tube steel in stimulant solution containing H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub>.** Electrochemica Acta 53 p3690-3700 2008.

38. ZATSEPINA, O. Ye; BUFFETT, B. A. **Experimental study of the stability of CO<sub>2</sub>-hydrate in a porous medium.** Fluid Phase Equilibria, 2001.

## 8. APÊNDICE

### 8.1. Tabelas de avaliação dos materiais para cada equipamento (Matrizes de decisão)

<b>Equipamento 01 - Separador trifásico de produção</b>										
Critérios		P.G.	Alt. 1		Alt. 2		Alt. 3		Alt.4	
			N.L.	N.G.	N.L.	N.G.	N.L.	N.G.	N.L.	N.G.
<b>Fatores Econ.</b>	% Elemento de liga	0,34	10,00	3,40	6,32	2,15	3,98	1,35	0,00	0,00
	Tensão de escoamento	0,66	4,38	2,89	10,00	6,60	8,13	5,36	8,50	5,61
		Nota N1		6,29		8,75		6,71		5,61
<b>Resistência ao mecanismo</b>	Dano por H2S umido	0,166	5,00	0,83	7,50	1,25	7,50	1,25	10,00	1,66
	Corrosão por águas ácidas	0,166	2,50	0,42	7,50	1,25	10,00	1,66	10,00	1,66
	Corrosão erosão	0,166	5,00	0,83	10,00	1,66	7,50	1,25	7,50	1,25
	Corrosão sob tensão por cloreto	0,166	7,50	1,25	7,50	1,25	10,00	1,66	7,50	1,25
	Cavitação	0,166	2,50	0,42	10,00	1,66	7,50	1,25	7,50	1,25
	Corrosão por CO2	0,166	2,50	0,42	7,50	1,25	10,00	1,66	10,00	1,66
		Nota N1		4,15		8,30		8,72		8,72
<b>PREN</b>		0,1	0,00	0,00	3,88	0,39	7,24	0,72	10,00	1,00
		Nota Total		4,38		7,99		7,97		7,91

Equipamento 02 - Separador trifásico de teste										
Critérios		P.G.	Alt. 1		Alt. 2		Alt. 3		Alt.4	
			N.L.	N.G.	N.L.	N.G.	N.L.	N.G.	N.L.	N.G.
Fatores Econ.	% Elemento de liga	0,34	10,00	3,40	6,32	2,15	3,98	1,35	0,00	0,00
	Tensão de escoamento	0,66	4,38	2,89	10,00	6,60	8,13	5,36	8,50	5,61
		Nota N1		6,29		8,75		6,71		5,61
Resistência ao mecanismo	Dano por H2S umido	0,166	5,00	0,83	7,50	1,25	7,50	1,25	10,00	1,66
	Corrosão por águas ácidas	0,166	2,50	0,42	7,50	1,25	10,00	1,66	10,00	1,66
	Corrosão erosão	0,166	5,00	0,83	10,00	1,66	7,50	1,25	7,50	1,25
	Corrosão sob tensão por cloreto	0,166	7,50	1,25	7,50	1,25	10,00	1,66	7,50	1,25
	Cavitação	0,166	2,50	0,42	10,00	1,66	7,50	1,25	7,50	1,25
	Corrosão por CO2	0,166	2,50	0,42	7,50	1,25	10,00	1,66	10,00	1,66
		Nota N1		4,15		8,30		8,72		8,72
PREN		0,1	0,00	0,00	3,88	0,39	7,24	0,72	10,00	1,00
		Nota Total		4,38		7,99		7,97		7,91

Equipamento 03 - Degaseificador										
Critérios		P.G.	Alt. 1		Alt. 2		Alt. 3		Alt.4	
			N.L.	N.G.	N.L.	N.G.	N.L.	N.G.	N.L.	N.G.
Fatores Econ.	% Elemento de liga	0,34	10,00	3,40	6,32	2,15	3,98	1,35	0,00	0,00
	Tensão de escoamento	0,66	4,38	2,89	10,00	6,60	8,13	5,36	8,50	5,61
		Nota N1		6,29		8,75		6,71		5,61
Resistência ao mecanismo	Dano por H2S umido	0,25	5,00	1,25	7,50	1,88	7,50	1,88	10,00	2,50
	Corrosão por águas ácidas	0,25	2,50	0,63	7,50	1,88	10,00	2,50	10,00	2,50
	Corrosão sob tensão por cloreto	0,25	7,50	1,88	7,50	1,88	10,00	2,50	7,50	1,88
	Corrosão por CO2	0,25	2,50	0,63	7,50	1,88	10,00	2,50	10,00	2,50
		Nota N1		4,38		7,50		9,38		9,38
PREN		0,1	0,00	0,00	3,88	0,39	7,24	0,72	10,00	1,00
		Nota Total		4,51		7,51		8,36		8,31

Equipamento 04 - Tratador de óleo										
Critérios		P.G.	Alt. 1		Alt. 2		Alt. 3		Alt.4	
			N.L.	N.G.	N.L.	N.G.	N.L.	N.G.	N.L.	N.G.
Fatores Econ.	% Elemento de liga	0,34	10,00	3,40	6,32	2,15	3,98	1,35	0,00	0,00
	Tensão de escoamento	0,66	4,38	2,89	10,00	6,60	8,13	5,36	8,50	5,61
		Nota N1		6,29		8,75		6,71		5,61
Resistencia ao mecanismo	Dano por H2S umido	0,333	5,00	1,67	7,50	2,50	7,50	2,50	10,00	3,33
	Corrosão por aguas ácidas	0,333	2,50	0,83	7,50	2,50	10,00	3,33	10,00	3,33
	Corrosão sob tensão por cloreto	0,333	7,50	2,50	7,50	2,50	10,00	3,33	7,50	2,50
		Nota N1		5,00		7,49		9,16		9,16
PREN		0,1	0,00	0,00	3,88	0,39	7,24	0,72	10,00	1,00
		Nota Total		4,88		7,51		8,23		8,18

Equipamento 05 - Hidrociclone										
Critérios		P.G.	Alt. 1		Alt. 2		Alt. 3		Alt.4	
			N.L.	N.G.	N.L.	N.G.	N.L.	N.G.	N.L.	N.G.
Fatores Econ.	% Elemento de liga	0,34	10,00	3,40	6,32	2,15	3,98	1,35	0,00	0,00
	Tensão de escoamento	0,66	4,38	2,89	10,00	6,60	8,13	5,36	8,50	5,61
		Nota N1		6,29		8,75		6,71		5,61
Resistencia ao mecanismo	Corrosão por aguas ácidas	0,25	2,50	0,63	7,50	1,88	10,00	2,50	10,00	2,50
	Corrosão erosão	0,25	5,00	1,25	10,00	2,50	7,50	1,88	7,50	1,88
	Corrosão sob tensão por cloreto	0,25	7,50	1,88	7,50	1,88	10,00	2,50	7,50	1,88
	Cavitação	0,25	2,50	0,63	10,00	2,50	7,50	1,88	7,50	1,88
		Nota N1		4,38		8,75		8,75		8,13
PREN		0,1	0,00	0,00	3,88	0,39	7,24	0,72	10,00	1,00
		Nota Total		4,51		8,26		7,99		7,56

Equipamento 06 - Flotador										
Critérios		P.G.	Alt. 1		Alt. 2		Alt. 3		Alt.4	
			N.L.	N.G.	N.L.	N.G.	N.L.	N.G.	N.L.	N.G.
Fatores Econ.	% Elemento de liga	0,34	10,00	3,40	6,32	2,15	3,98	1,35	0,00	0,00
	Tensão de escoamento	0,66	4,38	2,89	10,00	6,60	8,13	5,36	8,50	5,61
		Nota N1		6,29		8,75		6,71		5,61
Resistencia ao mecanismo	Dano por H2S umido	0,333	5,00	1,67	7,50	2,50	7,50	2,50	10,00	3,33
	Corrosão por águas ácidas	0,333	2,50	0,83	7,50	2,50	10,00	3,33	10,00	3,33
	Corrosão sob tensão por cloreto	0,333	7,50	2,50	7,50	2,50	10,00	3,33	7,50	2,50
			Nota N1		5,00		7,49		9,16	
PREN		0,1	0,00	0,00	3,88	0,39	7,24	0,72	10,00	1,00
		Nota Total		4,88		7,51		8,23		8,18

Equipamento 07 - Tanque de slope										
Critérios		P.G.	Alt. 1		Alt. 2		Alt. 3		Alt.4	
			N.L.	N.G.	N.L.	N.G.	N.L.	N.G.	N.L.	N.G.
Fatores Econ.	% Elemento de liga	0,34	10,00	3,40	6,32	2,15	3,98	1,35	0,00	0,00
	Tensão de escoamento	0,66	4,38	2,89	10,00	6,60	8,13	5,36	8,50	5,61
		Nota N1		6,29		8,75		6,71		5,61
Resistencia ao mecanismo	Dano por H2S umido	0,25	5,00	1,25	7,50	1,88	7,50	1,88	10,00	2,50
	Corrosão por águas ácidas	0,25	2,50	0,63	7,50	1,88	10,00	2,50	10,00	2,50
	Corrosão sob tensão por cloreto	0,25	7,50	1,88	7,50	1,88	10,00	2,50	7,50	1,88
	Corrosão microbiológica	0,25	2,50	0,63	7,50	1,88	10,00	2,50	10,00	2,50
		Nota N1		4,38		7,50		9,38		9,38
PREN		0,1	0,00	0,00	3,88	0,39	7,24	0,72	10,00	1,00
		Nota Total		4,51		7,51		8,36		8,31

Equipamento 08 - Depurador										
Critérios		P.G.	Alt. 1		Alt. 2		Alt. 3		Alt.4	
			N.L.	N.G.	N.L.	N.G.	N.L.	N.G.	N.L.	N.G.
Fatores Econ.	% Elemento de liga	0,34	10,00	3,40	6,32	2,15	3,98	1,35	0,00	0,00
	Tensão de escoamento	0,66	4,38	2,89	10,00	6,60	8,13	5,36	8,50	5,61
		Nota N1		6,29		8,75		6,71		5,61
Resist. ao mec.	Dano por H2S umido	0,5	5,00	2,50	7,50	3,75	7,50	3,75	10,00	5,00
	Corrosão por CO2	0,5	2,50	1,25	7,50	3,75	10,00	5,00	10,00	5,00
		Nota N1		3,75		7,50		8,75		10,00
PREN		0,1	0,00	0,00	3,88	0,39	7,24	0,72	10,00	1,00
		Nota Total		4,14		7,51		7,99		8,68

Equipamento 09 - Depurador										
Critérios		P.G.	Alt. 1		Alt. 2		Alt. 3		Alt.4	
			N.L.	N.G.	N.L.	N.G.	N.L.	N.G.	N.L.	N.G.
Fatores Econ.	% Elemento de liga	0,34	10,00	3,40	6,32	2,15	3,98	1,35	0,00	0,00
	Tensão de escoamento	0,66	4,38	2,89	10,00	6,60	8,13	5,36	8,50	5,61
		Nota N1		6,29		8,75		6,71		5,61
Resist. ao mec.	Dano por H2S umido	0,5	5,00	2,50	7,50	3,75	7,50	3,75	10,00	5,00
	Corrosão por CO2	0,5	2,50	1,25	7,50	3,75	10,00	5,00	10,00	5,00
		Nota N1		3,75		7,50		8,75		10,00
PREN		0,1	0,00	0,00	3,88	0,39	7,24	0,72	10,00	1,00
		Nota Total		4,14		7,51		7,99		8,68

Equipamento 10 - Depurador										
Critérios		P.G.	Alt. 1		Alt. 2		Alt. 3		Alt.4	
			N.L.	N.G.	N.L.	N.G.	N.L.	N.G.	N.L.	N.G.
Fatores Econ.	% Elemento de liga	0,34	10,00	3,40	6,32	2,15	3,98	1,35	0,00	0,00
	Tensão de escoamento	0,66	4,38	2,89	10,00	6,60	8,13	5,36	8,50	5,61
		Nota N1		6,29		8,75		6,71		5,61
Resistencia ao mecanismo	Dano por H2S umido	0,333	5,00	1,67	7,50	2,50	7,50	2,50	10,00	3,33
	Fragilização por hidrogênio	0,333	5,00	1,67	2,50	0,83	2,50	0,83	10,00	3,33
	Corrosão por CO2	0,333	2,50	0,83	7,50	2,50	10,00	3,33	10,00	3,33
		Nota N1		4,16		5,83		6,66		9,99
PREN		0,1	0,00	0,00	3,88	0,39	7,24	0,72	10,00	1,00
		Nota Total		4,38		6,51		6,73		8,68

Equipamento 11 - Vaso de flash DEA										
Critérios		P.G.	Alt. 1		Alt. 2		Alt. 3		Alt.4	
			N.L.	N.G.	N.L.	N.G.	N.L.	N.G.	N.L.	N.G.
Fatores Econ.	% Elemento de liga	0,34	10,00	3,40	6,32	2,15	3,98	1,35	0,00	0,00
	Tensão de escoamento	0,66	4,38	2,89	10,00	6,60	8,13	5,36	8,50	5,61
		Nota N1		6,29		8,75		6,71		5,61
Resistencia ao mecanismo	Dano por H2S umido	0,2	5,00	1,00	7,50	1,50	7,50	1,50	10,00	2,00
	Fragilização por hidrogênio	0,2	5,00	1,00	2,50	0,50	2,50	0,50	10,00	2,00
	Corrosão sob tensão por amina	0,2	5,00	1,00	7,50	1,50	10,00	2,00	10,00	2,00
	Corrosão por amina	0,2	2,50	0,50	7,50	1,50	7,50	1,50	10,00	2,00
	Corrosão por CO2	0,2	2,50	0,50	7,50	1,50	10,00	2,00	10,00	2,00
		Nota N1		4,00		6,50		7,50		10,00
PREN		0,1	0,00	0,00	3,88	0,39	7,24	0,72	10,00	1,00
		Nota Total		4,29		6,91		7,24		8,68



Equipamento 12 - Depurador										
Critérios		P.G.	Alt. 1		Alt. 2		Alt. 3		Alt.4	
			N.L.	N.G.	N.L.	N.G.	N.L.	N.G.	N.L.	N.G.
Fatores Econ.	% Elemento de liga	0,34	10,00	3,40	6,32	2,15	3,98	1,35	0,00	0,00
	Tensão de escoamento	0,66	4,38	2,89	10,00	6,60	8,13	5,36	8,50	5,61
		Nota N1		6,29		8,75		6,71		5,61
Resistencia ao mecanismo	Dano por H2S umido	0,333	5,00	1,67	7,50	2,50	7,50	2,50	10,00	3,33
	Fragilização por hidrogênio	0,333	5,00	1,67	2,50	0,83	2,50	0,83	10,00	3,33
	Corrosão por CO2	0,333	2,50	0,83	7,50	2,50	10,00	3,33	10,00	3,33
		Nota N1		4,16		5,83		6,66		9,99
PREN		0,1	0,00	0,00	3,88	0,39	7,24	0,72	10,00	1,00
		Nota Total		4,38		6,51		6,73		8,68

Equipamento 13 - Vaso de flash TEG										
Critérios		P.G.	Alt. 1		Alt. 2		Alt. 3		Alt.4	
			N.L.	N.G.	N.L.	N.G.	N.L.	N.G.	N.L.	N.G.
Fatores Econ.	% Elemento de liga	0,34	10,00	3,40	6,32	2,15	3,98	1,35	0,00	0,00
	Tensão de escoamento	0,66	4,38	2,89	10,00	6,60	8,13	5,36	8,50	5,61
		Nota N1		6,29		8,75		6,71		5,61
Resistencia ao mecanismo	Dano por H2S umido	0,333	5,00	1,67	7,50	2,50	7,50	2,50	10,00	3,33
	Fragilização por hidrogênio	0,333	5,00	1,67	2,50	0,83	2,50	0,83	10,00	3,33
	Corrosão por CO2	0,333	2,50	0,83	7,50	2,50	10,00	3,33	10,00	3,33
		Nota N1		4,16		5,83		6,66		9,99
PREN		0,1	0,00	0,00	3,88	0,39	7,24	0,72	10,00	1,00
		Nota Total		4,38		6,51		6,73		8,68