

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Estudo do efeito da tensão de cisalhamento de um fluido contendo CO₂ na tensão corrosão acelerada pelo fluxo do aço AISI 1020

Lílian R. M. Ferreira^a, Haroldo A. Ponte^b, Luciana S. Sanches^c

Abstract

The carbon steels are the most used in the manufacture of equipment and piping used in production processes and transportation of fossil fuels. It is known that they have high rates of corrosion in aqueous media containing CO₂ due to the phenomenon of hydration of CO₂ and consequent formation of carbonic acid. Corrosion rates are further increased when the steel is exposed to the flow conditions in this case called by the flow of accelerated corrosion. There are several parameters that act on the border between the moving fluid and the surface of a metal, but what is perhaps most significant is the wall shear stress. Thus, this work has as main objective to use a rotating cylindrical electrode in electrochemical techniques commonly employed for the evaluation of corrosion, to understand the mechanisms of corrosion of steel AISI 1020 on flow conditions. This evaluation was carried out using as a corrosive medium NaHCO₃ 0,5 mol/L saturated with CO₂. The results showed that the formation and passivation of the corrosion product is influenced by the velocity and the wall shear stress of the fluid. In conclusion, it was observed that the rotating cylindrical electrode is an important tool in the study of corrosion in the presence of flow, to correlate the velocity and the wall shear stress of the fluid at the rate of corrosion of steel.

Keywords: flow accelerated corrosion, steel, wall shear stress, CO₂.

Resumo

Os aços carbono são os mais utilizados na confecção de equipamentos e tubulações utilizados nos processos de produção e transporte de combustíveis fósseis. Sabe-se que estes apresentam altas taxas de corrosão em meios aquosos contendo CO₂ devido ao fenômeno de hidratação do CO₂ e conseqüente formação do ácido carbônico. As taxas de corrosão aumentam ainda mais quando o aço é exposto a condições de fluxo, neste caso, chamada de corrosão acelerada pelo fluxo. Existem vários parâmetros que atuam na fronteira entre o fluido em movimento e a superfície de um metal, mas o que parece ser mais significativo é a tensão de cisalhamento. Dessa forma, este trabalho tem como principal objetivo utilizar um eletrodo cilíndrico rotativo nas técnicas eletroquímicas comumente empregadas para a avaliação da corrosão, para compreender os mecanismos de corrosão do aço AISI 1020 em condições de fluxo. Esta avaliação foi realizada, utilizando-se como meio corrosivo uma solução de NaHCO₃ 0,5 mol/L saturada com CO₂. Os resultados obtidos revelaram que a formação e a passivação do produto de corrosão é influenciada pela velocidade e a tensão de cisalhamento do fluido. Como conclusão, observou-se que o eletrodo cilíndrico rotativo é uma importante ferramenta

^a Mestre, Física - SOCIESC

^b Doutor, Engenheiro Mecânico - UFPR

^c Doutora, Engenheira Química - UFPR

no estudo da corrosão em presença de fluxo, permitindo relacionar a velocidade e a tensão de cisalhamento do fluido com a taxa de corrosão do aço.

Palavras-chave: corrosão acelerada pelo fluxo, aço, tensão de cisalhamento, CO₂.

Introdução

Dados divulgados recentemente pela *IEA - International Energy Agency*, permitem estimar que a demanda global de hidrocarbonetos em 2030 deverá alcançar 116 milhões de barris por dia, apresentando assim um crescimento anual da ordem de 1,5%. O crescimento da produção de petróleo, derivados e gás natural traz como consequência um aumento da necessidade de escoamento da produção e da distribuição dos combustíveis. Acompanhando esta expansão, cresce a preocupação com os danos provocados pela corrosão dos dutos. A corrosão na parede interna de um duto ainda desafia os pesquisadores e a indústria, ocorre geralmente devido ao acúmulo de água e contaminantes contidos no fluido transportado que provocam uma acidificação induzida pela reação de dissociação do CO₂ na água. Segundo Kermani *et al* (1), a corrosão devido ao dióxido de carbono (CO₂) é responsável por 25% dos incidentes relacionados com segurança, 8,5% do aumento do capital gasto, 5% da perda de produção e 11,5% do aumento com gastos de extração. Sem dúvida, a corrosão representa o maior obstáculo operacional na produção e distribuição de hidrocarbonetos.

Para Nesic (2), a indústria prefere a utilização do aço carbono e de baixa liga, os quais estão disponíveis em grandes volumes e satisfazem os requerimentos mecânicos, estruturais, de fabricação e de custos. A tecnologia destes aços está bem desenvolvida, representando uma escolha econômica para muitas aplicações. Entretanto, possuem baixa *performance* em relação à corrosão generalizada e por CO₂. Dadas as condições associadas à produção de petróleo e gás e ao transporte destes, a corrosão é sempre um risco em potencial.

A velocidade e a tensão de cisalhamento têm uma influência muito grande nos processos de erosão-corrosão, uma vez que o aumento da velocidade geralmente resulta em um ataque mais acentuado, por isso denominada até de corrosão acelerada pelo fluxo (3). O processo de erosão-corrosão pode levar facilmente ao aparecimento de pequenas regiões anódicas em contato com grandes extensões catódicas, levando à rápida falha do material. Neste contexto, os eletrodos rotativos são sistemas úteis de simulação de condições de fluxo para medidas eletroquímicas em ambientes controlados, podendo verificar dessa forma a influência da velocidade e da tensão de cisalhamento (4).

No presente trabalho, adota-se como abordagem inicial a avaliação do aço carbono AISI 1020 frente à corrosão em meios contendo CO₂. Posteriormente, será avaliado o mecanismo de erosão-corrosão e sua correlação com as condições de fluxo do fluido na superfície metálica através de uso de eletrodo cilíndrico rotativo (ECR). As principais técnicas eletroquímicas utilizadas no ECR são: o Potencial de Circuito Aberto (OCP), a Resistência à Polarização Linear (RPL), a Polarização Catódica e a Polarização Anódica, em uma solução de NaHCO₃ e CO₂ em temperatura ambiente e pH em torno de 7,5.

Metodologia

Para a avaliação eletroquímica proposta, utilizou-se uma solução de bicarbonato de sódio, NaHCO_3 com 0,5 mol/L, saturado com CO_2 por 30 minutos. Para o eletrodo de trabalho foram confeccionados cilindros em aço carbono AISI 1020 (fig. 1), os quais possuem aproximadamente 12 mm de diâmetro e 8 mm de altura, na tentativa de totalizar uma área geométrica, exposta aos processos eletroquímicos, de $3,014 \text{ cm}^2$. Para cada bateria de análises utilizou-se um corpo de prova diferente. Como eletrodo auxiliar utilizou-se uma rede de platina em forma espiral e para eletrodo de referência empregou-se o calomelano saturado¹, cujo potencial é de + 0,242 V em relação ao do eletrodo normal de hidrogênio, na temperatura de 25 °C. Todos os valores de potencial mencionados nos resultados, serão relativos a este eletrodo.

Utilizou-se uma célula eletroquímica convencional de 3 eletrodos, composta por corpo de vidro com capacidade de cerca de 100 ml e uma tampa com 5 orifícios, modelo RDE0010 da EG&G Princeton Applied Research. Além dos eletrodos de trabalho, de referência e auxiliar, foi encaixado na célula um borbulhador de dióxido de carbono (CO_2). No outro orifício restante da célula foi feita a inserção da solução previamente preparada. Para a realização e aquisição dos dados das medidas eletroquímicas foi empregado um potenciostato VoltaLab 10 da Radiometer Analytical, modelo PGZ 100, controlado pelo *software* VoltaMaster 4.

Antes de cada experimento, cada eletrodo cilíndrico foi limpo com álcool isopropílico e água deionizada e, para secagem, utilizou-se papel absorvente macio.

Com base no conhecimento adquirido em experimentos anteriores (5) e consulta à bibliografia relativa ao comportamento eletroquímico para sistemas contendo CO_2 , decidiu-se pelas seguintes técnicas: Potencial de Circuito Aberto (OCP), Cronoamperometria, Resistência à Polarização Linear (RPL), Polarização Catódica e Polarização Anódica.



Figura 1. A composição do eletrodo cilíndrico rotativo (ECR). Fonte: Pine Research

Para verificar o potencial de circuito aberto (OCP), estipulou-se um tempo de 15 minutos e registrou-se o valor encontrado como E_0 . Antes e depois da aplicação da técnica

¹ O eletrodo de calomelano saturado (ECS), consiste de mercúrio, coberto por uma pasta de H_2Cl_2 , imerso num eletrólito contendo íons cloreto (KCl).

eletroquímica de Resistência a Polarização Linear (RPL), programou-se uma cronoamperometria (0,5 minuto em E_0 e 1,0 minuto em $E_{\text{corr}} - 15$ mV), para a redução de óxidos formados na superfície do eletrodo.

A Resistência à Polarização Linear (RPL), foi feita variando-se em ± 20 mV o potencial de equilíbrio (E_0), com velocidade de varredura de 0,2 mV/s. Para a polarização anódica, o processo é um pouco mais rápido e por isso, aumentou-se a velocidade de varredura para 1,0 mV/s, e esta foi feita de - 800 mV a 200 mV em relação ao eletrodo de referência.

Com o intuito de verificar a influência do fluxo no sistema considerado, a metodologia descrita foi repetida para as seguintes taxas de rotação do eletrodo: 400 rpm, 800 rpm e 1200 rpm.

Os parâmetros avaliados foram: resistência de polarização (R_p), taxa de corrosão (TC), potencial de equilíbrio (E_0), densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), e coeficientes para a curva de Tafel.

Resultados e discussão

Para avaliar o efeito do fluxo no ECR, torna-se necessário apresentar alguns parâmetros importantes:

-O número de Reynolds (Re): O número de Reynolds (Re) fornece uma medida efetiva das características do fluido no sistema em questão, e é dado pela equação (1).

$$\text{Re} = \frac{du}{\nu} \quad (1)$$

Onde:

d = diâmetro do cilindro (m)

u = velocidade superficial do cilindro (m/s)

ν = viscosidade cinemática do fluido (m^2/s)

- A tensão de cisalhamento (τ): Originada pelo fluxo do eletrólito e atuando na superfície do cilindro, pode ser determinada pela norma ASTM G 185, através da equação (2).

$$\tau = \frac{f}{2} \cdot \rho \cdot u^2 \quad (2)$$

Onde:

$$\frac{f}{2} = 0,714(\text{Re})^{-0,39} \left(\frac{d}{\varepsilon} \right)^{-0,2} \quad (3)$$

f = fator de atrito

ε = rugosidade superficial do cilindro

Os resultados para os parâmetros de fluxo foram calculados utilizando-se as equações 1,2 e 3 e podem ser visualizados na tabela 1. O valor para a rugosidade superficial do cilindro (ε) foi

obtido pela técnica de Microscopia Confocal e vale 1,076 μm (parâmetro de rugosidade média superficial).

Tabela 1: Parâmetros de fluxo (taxa de rotação, número de Reynolds, tensão de cisalhamento e velocidade)

Taxa de rotação (rpm)	Re	τ (N/m ²)	u (m/s)
0	0	0	0
400	3510	0,332	0,27
800	7020	1,01	0,54
1200	10660	1,98	0,82

Segundo Brunetti (6), a região de transição entre fluxo laminar e turbulento ocorre para $2000 < \text{Re} < 2400$, onde tem-se a formação dos vórtices de Taylor no espaço entre os eletrodos e a operação no regime de transição não é aconselhável para estudos eletroquímicos. Para $\text{Re} > 2400$, o fluxo totalmente turbulento é mantido e o transporte de massa é substancialmente aumentado com o aumento da taxa de rotação. Assim, para fins comparativos, as taxas de rotação neste trabalho, foram estabelecidas em 400 rpm, 800 rpm e 1200 rpm, pois para estes valores sabe-se que a geometria do aparato experimental, permite um $\text{Re} > 2400$, caracterizando o regime de fluxo turbulento. Os resultados das técnicas eletroquímicas OCP e RPL, foram sintetizados na tabela 2.

Tabela 2: Dados de OCP e RPL para o eletrodo submetido à rotação em solução de NaHCO_3 com borbulhamento de CO_2

Rotação (rpm)	Re	E_0 (mV)	Rp (ohm.cm ²)	I_{corr} (mA/cm ²)	β_a (mV)	β_c (mV)	TC ($\mu\text{m}/\text{ano}$)
0	0	-757,60	174,86	22,95	26,1	-28,1	268,4
400	3510	-760,60	77,15	69,77	28,8	-41,3	816,1
800	7020	-764,60	106,52	16,82	10,6	-12,2	196,7
1200	10600	-750,30	474,67	11,57	29,2	-39,2	135,3

Comparando-se a condição estática com as condições dinâmicas, na tabela 1, percebe-se inicialmente que o mecanismo de corrosão do aço AISI 1020 por CO_2 é sensível ao fluxo. Com o aumento da taxa de corrosão, o potencial de equilíbrio (E_0) pouco variou, a resistência à polarização (Rp) aumentou, a corrente de corrosão (I_{corr}) e a taxa de corrosão (TC), diminuíram surpreendentemente.

Visando a avaliação da influência do fluxo na passivação do aço carbono, foram obtidas as curvas mostradas na figura 2. Nota-se que o pico referente à passivação da superfície metálica aumenta com a rotação imposta ao eletrodo de trabalho. Este comportamento era esperado, uma vez que o aumento do fluxo deve dificultar a passivação do filme de corrosão pela diluição da solução na interface com o metal. Porém, para a maior taxa de rotação, 1200 rpm, este fenômeno não é observado e tem-se uma densidade de corrente de pico menor do que em condições estáticas, aproximadamente 2,5 mA/cm². Possivelmente estes resultados estão relacionados com a formação da camada protetora de carbonato de ferro e também ao

processo de acidificação localizada, decorrente da exposição da matriz de carbetto, quando a camada protetora é removida pelo fluxo.

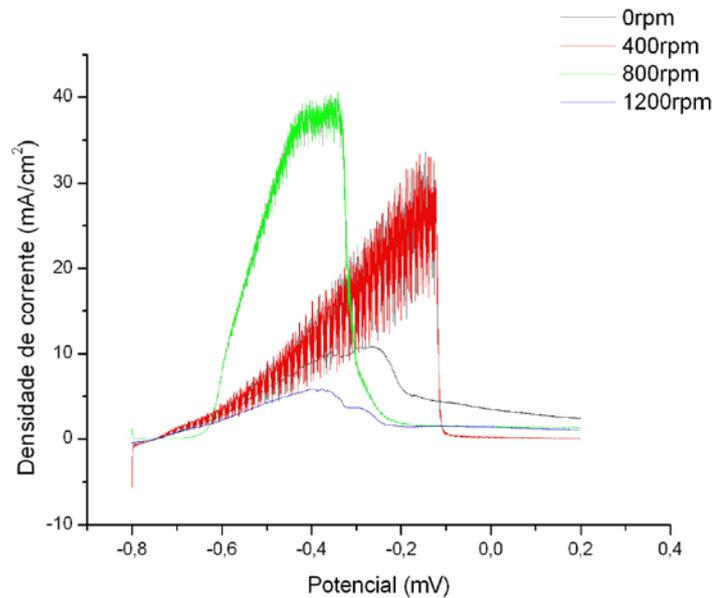


Figura 2: Sobreposição das curvas de polarização anódica para as diferentes taxas de rotação do eletrodo.

Os dados exibidos na tabela 2 permitem as correlações mostradas na figura 3. Sendo a corrosão um fenômeno de superfície, a dinâmica dos fluidos que define as interações do eletrólito com a superfície é fator determinante dos processos de corrosão. Dessa forma, a figura 3(a) mostra um aumento na resistência à polarização (R_p) do aço com o aumento do fluxo em regime turbulento (a partir de 400 rpm), evidenciando a dificuldade de formação da camada passiva. Já na figura 3(b), observa-se uma variação muito pequena na taxa de corrosão do aço em função da tensão de cisalhamento (τ), que é consequência do parâmetro de fluxo imposto ao sistema.

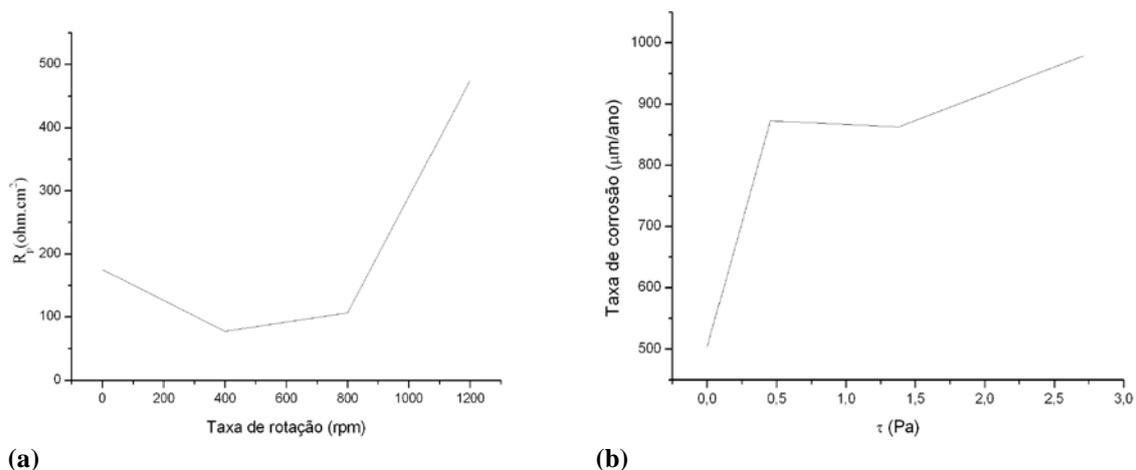


Figura 3: Variação da Resistência à polarização (R_p) e da Taxa de Corrosão(TC) em função dos parâmetros de fluxo.

Conclusões

Os ensaios realizados permitiram uma investigação do comportamento eletroquímico do sistema estudado e assim originaram subsídios para uma melhor compreensão dos mecanismos de dissolução anódica do aço em condições de fluxo do eletrólito.

A Velocidade do Fluido (u) está diretamente associada à Tensão de Cisalhamento (τ) na superfície do eletrodo e modifica significativamente a Resistência à Polarização (R_p) do aço, mas pouco influencia na sua Taxa de Corrosão (TC).

A influência do fluxo ficou evidenciada e caracterizada pela dificuldade de formação da camada protetora, porém estudos posteriores devem ser realizados no sentido de relacionar as variáveis de transporte de massa com as variáveis de fluxo e rugosidade superficial do cilindro.

Referências bibliográficas

- (1) KERMANI, M. B.; MORSHED, A. Carbon Dioxide Corrosion in Oil and Gas Production – A Compendium, **Corrosion**, v. 59, n. 8, p. 659-683, 2003.
- (2) NESIC, S. Key issues related to modelling of internal corrosion of oil and gas pipelines- a review. **Corrosion Science**, n.49, p. 4308-4338, 2007.
- (3) JONES, D.A. **Principles and prevention of corrosion**. 2 ed. USA. Prentice Hall, Inc., 1996.
- (4) SILVERMAN, D.C. The Rotating Cylinder Electrode for examining velocity-sensitive corrosion – A review. **Corrosion**, v. 60, no 11, p.1003-1023. 2004.
- (5) GOMES, A. C. T. **Análise da Corrosão e da Erosão-Corrosão do Aço Carbono em Meio com NaHCO_3 E CO_2** . Curitiba, 2005. Dissertação – Universidade Federal do Paraná.
- (6) BRUNETTI, F. **Mecânica dos fluidos**. 2 ed. São Paulo. Pearson Prentice Hall, 2008.