

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).

## **Análise do sinal de ruído eletroquímico no processo de passivação do aço inoxidável 316**

Alysson Diogenes <sup>a</sup>, Luciana Schmidlin Sanches<sup>b</sup>, Haroldo de Araújo Ponte<sup>c</sup>

### **Abstract**

The Electrochemical Noise (EM) technique been used to corrosion monitoring for several years, but its potential is still studied, as methods to extract information from the collected data. This happens since there is no consensus on how to interpret the acquired signals. This research explores the use of the EN technique to observe the passivation process in the 316 stainless steel. Two systems were adopted: the first was composed of two 316 stainless steel electrodes immersed in a HCl solution having 3.5% of concentration and a reference electrode made of saturated calomel. This system was chosen so it would not induct the passivation film. The second system was composed of the same type of electrodes immersed in a KOH solution with concentration of 5%. The reference electrode was as the former. Both systems had acquisition time of 1.5h and the acquisition frequency was 10Hz. The acquired signals were processed and the calculated noise resistances were compared and the passivation processes were observed. It was also done an analysis using the methodology proposed by Al-Mazeedi and Cottis (7).

**Keywords:** Passivation process, Stainless steel, Electrochemical noise.

### **Resumo**

Enquanto a medida do sinal de ruído eletroquímico (RE) tem sido utilizada para monitoramento de corrosão por vários anos, as capacidades potenciais da técnica e métodos para extrair informações dos dados coletados ainda têm sido estudados, uma vez que não há consenso na forma de interpretar os sinais adquiridos. Esta pesquisa trata do uso de RE para observar o processo de passivação do aço inoxidável 316. Foram estudados dois sistemas: o primeiro foi formado de dois eletrodos de trabalho do supracitado aço imersas em uma solução de HCl a 3,5% de concentração e eletrodo de referência de calomelano saturado. Este sistema foi escolhido de forma a não induzir a formação do filme passivante. O segundo sistema foi formado por eletrodos de trabalho do mesmo aço em uma solução de KOH a 5% de concentração e eletrodo de referência de calomelano saturado. Para ambos os sistemas o tempo de exposição das amostras foi de 1,5 h e os sinais foram adquiridos com frequência de aquisição de 10Hz . Ao final dos experimentos as resistências de ruído medidas foram comparadas e observou-se as variações que indicam a presença da reação de passivação. Além disso, os dois sinais foram comparados utilizando a comparação da frequência de

<sup>a</sup> Doutor, Engenheiro Eletricista, Pesquisador Visitante– PRH 24- ANP– UFPR

<sup>b</sup> Doutora, Química, Pós-doutoranda - Departamento de Engenharia Mecânica– UFPR

<sup>c</sup> Doutor, Engenheiro de Materiais, Professor– Departamento de Engenharia Química– UFPR

eventos com a resistência de ruído como já é proposto na literatura por Al-Mazeedi e Cottis (7).

**Palavras-chave:** Processo de passivação, Aço Inoxidável 316, Ruído Eletroquímico.

## **Introdução**

---

No processo de produção de óleo cru, soluções ácidas, corrosivas, são empregadas nas operações de acidificação com o objetivo de estimular e recuperar a produção através do aumento da permeabilidade da formação rochosa produtora. Dentre os fluidos de acidificação, aqueles contendo ácido clorídrico são os mais utilizados. Sendo assim, a indústria petrolífera é um dos setores que mais utiliza inibidores de corrosão (1). Uma preocupação, no entanto é como monitorar o momento em que os inibidores devem ser aplicados, para não serem utilizados sem necessidade. Uma técnica recentemente nova, mas que se mostra promissora no monitoramento de processos destes corrosivos é a técnica do ruído eletroquímico. A grande vantagem que essa técnica oferece é permitir o acompanhamento em tempo real do processo corrosivo, com uma instrumentação relativamente simples. (2)

No entanto, um fator que dificulta a utilização desta técnica é a interpretação dos dados, pois apesar da medida do sinal de ruído eletroquímico (RE) estar sendo utilizada para monitoramento de corrosão por vários anos, as capacidades potenciais da técnica e métodos para extrair informações dos dados coletados ainda têm sido estudados, uma vez que não há consenso na forma de interpretar os sinais adquiridos. Este trabalho trata do uso de RE para observar o processo de passivação do aço inoxidável 316, material muito utilizado nas tubulações da indústria petrolífera. Por ser um aço que apresenta elevada resistência à corrosão e que possui em sua composição no máximo 16% de Cr e 10% de Ni, o filme passivante formado neste tipo de material provém preferencialmente dos óxidos destes dois metais.

Sendo assim, foram estudados dois sistemas onde o comportamento do aço 316 já é bem conhecido a fim de estudar a variação da resistência de ruído ao longo do processo de passivação. O primeiro foi formado de dois eletrodos de trabalho do supracitado aço imersos em uma solução de HCl, este meio foi avaliado com e sem a presença de oxigênio. Segundo a literatura (3,4 e 5), meio ácido contendo íons  $Cl^-$  são bem agressivos a este material, acontecendo corrosão generalizada, este sistema foi escolhido de forma a não induzir a formação do filme passivante. O segundo sistema foi formado por eletrodos de trabalho do mesmo aço 316 em uma solução de KOH, este meio favorece a formação e estabilização dos óxidos (6). Também foi aplicada a metodologia proposta por Cottis (7). A aplicação desta visou observar as diferentes faixas de frequência de eventos para cada tipo de reação.

## **Metodologia**

---

-Foram realizados ensaios de Ruído Eletroquímico em amostras de aço 316 cilíndricas, sendo a área de exposição em solução de  $4,0\text{ cm}^2$ . As amostras foram inicialmente polidas em lixa d'água com granulometria 600 e em seguida com lixa granulometria 1200. Após o lixamento as amostras foram mergulhadas em etanol para desengraxe.

As soluções utilizadas para estudo da formação do filme passivante foram KOH 5 % em massa e HCl 3,5 % em massa. Sendo que desta última solução foram feitos dois experimentos, um com a solução desaerada por 0,5 h com N<sub>2</sub> e no outro experimento sem desaeração.

-Os ensaios foram realizados em uma célula eletroquímica de três eletrodos, sendo dois eletrodos os eletrodos de trabalho constituídos pelas amostras de aço, e um eletrodo de referência, sendo este de calomelano saturado (ECS).

- Para ambos os sistemas o tempo de exposição das amostras foi de 1,5 h e os sinais foram adquiridos com frequência de aquisição de 10Hz .

-O Equipamento utilizado foi um Potenciostato/Galvanostato/ZRA, Gamry Instruments, modelo Reference 600, acoplado ao software ESA 410.

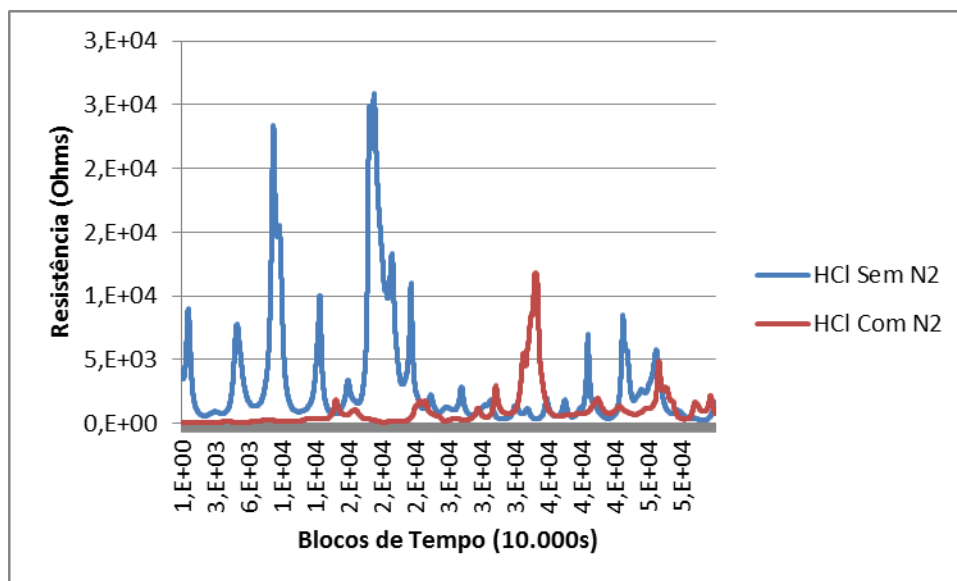
- Para tratar o sinal do RE, foi utilizado um software desenvolvido pelo próprio laboratório. A resistência de ruído foi calculada de acordo com a Equação 01 (7).

$$R_n = \frac{\sigma_E}{\sigma_I} \quad 01$$

## Resultados e discussão

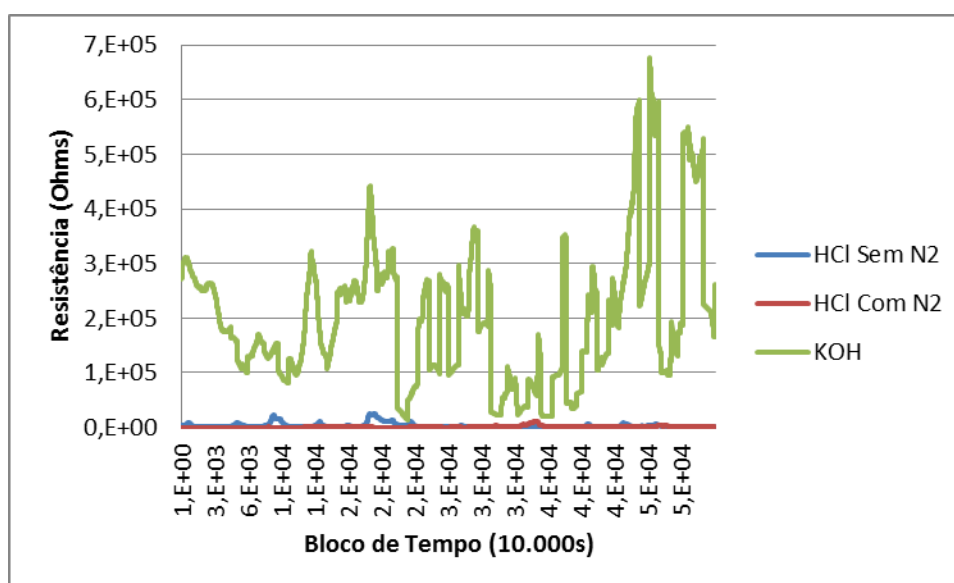
Os resultados são apresentados nas Figuras abaixo. A Figura 1 apresenta a resistência de ruído calculada para as amostras expostas à solução de 3,5% de HCl com e sem desaeração por N<sub>2</sub>. Isto porque sem desaeração existe dissolvido em solução grande quantidade de oxigênio, que aumenta o processo de formação/dissolução do filme passivante. Pode-se então observar a presença de picos na resistência calculada da solução que não foi exposta a N<sub>2</sub>, enquanto que a outra solução não apresenta a presença dos mesmos no mesmo tempo.

Estes picos são condizentes com um processo de reação com o oxigênio presente na solução, o que causa um processo de formação (aumento da resistência de ruído) e dissolução (diminuição da resistência de ruído) de um filme passivante. Ao longo do tempo, picos menores também puderam ser observados na outra solução, indicando que algum oxigênio penetrou na célula de confinamento. Ressalta-se, ainda, que esses picos foram menores do que os da solução que não foi desaerada.



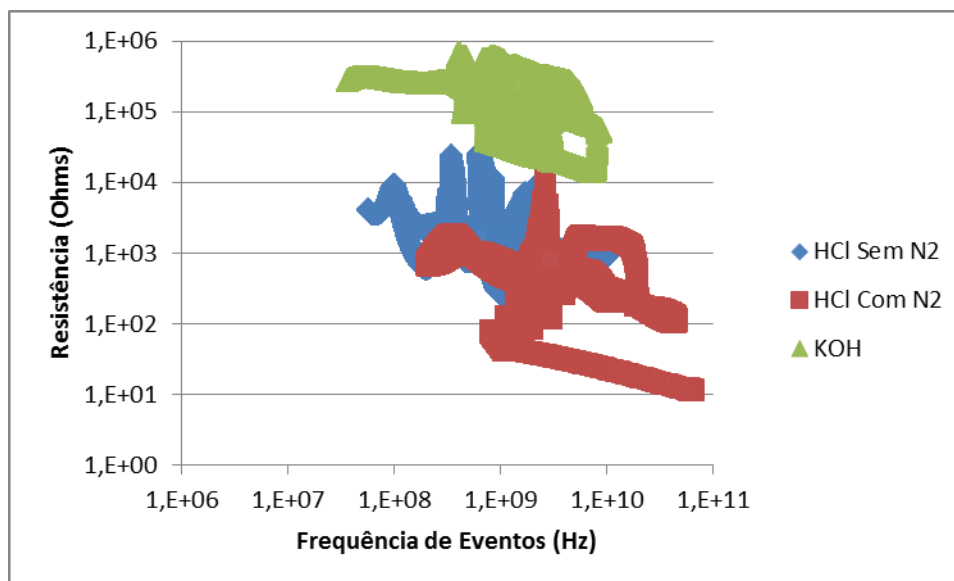
**Figura 01 – Resistências de ruído calculadas para amostra de aço inox 316 exposto à solução de 3,5% de HCl com e sem desaeração.**

A Figura 2 mostra a comparação das resistências de ruído calculadas para as três soluções adotadas neste trabalho. Como era esperado, a resistência de ruído do experimento no qual a amostra foi exposta à solução de KOH a 5% é bastante superior às resistências dos demais experimentos. Este resultado também é compatível com um processo de formação e dissolução de um filme passivante. No caso da solução de KOH, este processo é contínuo, o que explica a presença de vários picos que crescem de intensidade. Nota-se também que a resistência de ruído para esta solução é visivelmente maior do que a calculada nos experimentos anteriores, isto porque em meio alcalino o filme se mantém mais estável. A análise da presença ou não destes picos, será utilizada em uma pesquisa futura para atestar a formação ou não do filme.



**Figura 2 – Comparação das resistências de ruído calculadas para amostra de aço inox 316 exposto à solução de 3,5% de HCl com e sem desaeração e solução de 5% de KOH.**

Além das análises de resistência, verificou-se o comportamento da metodologia proposta por Al-Mazeedi e Cottis (7) nos resultados dos experimentos realizados. Esta metodologia deveria ser capaz de separar diferentes processos, como corrosão generalizada e passivação em diferentes regiões de um gráfico de resistência de ruído *versus* um parâmetro definido por Al-Mazeedi e Cottis (7) chamado frequência de eventos. A Figura 3 expõe os resultados desta verificação.



**Figura 3 – Aplicação da metodologia proposta por Al-Mazeedi e Cottis (7) para tentar diferenciar os processos de corrosão generalizada e passivação.**

Pode-se observar que a frequência de eventos permaneceu constante para os três processos, enquanto que Al-Mazeedi e Cottis (7) afirmaram que a mesma deveria ser menor para o processo de passivação, comportamento que não foi verificado. A resistência, por sua vez, como já havia sido exposto, foi maior no processo de formação de filme passivante, o que permite a separação dos processos em diferentes regiões do gráfico.

## Conclusões

Foram analisados três experimentos para verificar o comportamento da resistência de ruído a soluções que induzissem formação de filme passivante (KOH a 5%), reação com oxigênio (que induz a formação de filme passivante) e corrosão generalizada (HCl a 3,5% sem desaeração) e corrosão generalizada (HCl a 3,5% com desaeração).

Foi possível observar a presença de picos de resistência na segunda solução, indicando ser possível detectar o processo de passivação nas amostras.

O sinal de ruído eletroquímico também foi analisado utilizando a metodologia proposta por Al-Mazeedi e Cottis (7), o que permitiu identificar duas regiões no gráfico de resistência *versus* frequência de eventos correspondentes à corrosão generalizada e passivação.

## Referências bibliográficas

- (1) DOMINGOS, L. M. B. **Contribuição ao estudo de Inibidores de Corrosão do Aço AISI 1006 em solução de HCl contendo Etanol Similares aos Fluidos de Estimulação de Poços de Petróleo – Comportamento do Álcool Propargílico.** 1989. 120p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 1989.
- (2) COELHO, A. S. **Estudo de Inibidores de Corrosão em Meios Ácidos – Formulação para Misturas de Ácidos Acético, Fórmico e Fluorídrico.** 2005. 87p. Dissertação (M.Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2005.

- (3) SANTANA, V.C., SILVA, D.R., AZEVEDO, F.G. Performance Studies of a Corrosion Inhibitor for Stainless Steel in Acid Conditions and High Temperatures. **Corrosion**, vol. 59, n. 7, p. 635-639, 2003.
- (4) SABIONI, A.C.S.; HUNTZ, A.M.; SOUZA, J.; MARTINS, M., JOMARD, F. Diffusion of nickel in Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals and polycrystals. **Philosophical Magazine**, v. 88, n. 3, p. 391-405, Jan. 2008.
- (5) SABIONI, A.C.S.; HUNTZ, A.M.; BORGES, L.C.; JOMARD, F. First study of manganese diffusion in Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> polycrystals and thin films by SIMS. **Philosophical Magazine**, v. 87, n. 12, p. 1921-1937, Apr. 2007.
- (6) MELATO, A. I.; FUNDO, A. M.; ABRANTES, L. M. Comportamento De Ânodos De Aço Em Meio Alcalino. **Corros. Prot. Mater.**, v. 25, n. 4, p.108 - 113, 2006.
- (7) AL-MAZEEDI, H.A.A.; COTTIS, R.A. A practical evaluation of electrochemical noise parameters as indicators of corrosion type. **Electrochimica Acta** v. 49, p. 2787-2793, 2004.

\* \* \*