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).

# Aço P-110 exposto ao Fluído de Completação NaCl 9.8 ppg contaminado com CO<sub>2</sub> em condição próxima à realidade.

Susana Modiano <sup>a</sup>, Sonia Coelho de Souza <sup>b</sup>, <u>Javier Alejandro Carreno Velasco</u> <sup>c</sup>, Ilson Palmieri Baptista <sup>d</sup>

#### Abstract

In this work, the corrosion of P-110 carbon steel was evaluated using Weight Loss and Electrochemical Impedance in a modified electrochemical cell. The P-110 carbon steel was exposed in a deaerated NaCl 9.8 ppg solution containing corrosion inhibitor (0.24%) (pH 8-9), or not. The experiments were done under CO<sub>2</sub> pressures (40 bar) at 50 °C and 110 °C, without oxygen contamination, and maintaining a volume/area smaller than standards recommend (< 3,5 ml/cm<sup>2</sup>). This system simulated a casing from carbon steel immersed in sodium chloride brine, which was exposed CO<sub>2</sub> lift-gas. In the tests, uniform corrosion rates less than 0.03 mm/year were observed, as well as localized corrosion rates less than 0.2 mm/year were obtained. Therefore, in the tested conditions, the FeCO<sub>3</sub> film decreases the corrosion in casings from P-110 carbon steel, increasing its lifetime.

**Keywords**: dioxide (CO<sub>2</sub>), Iron carbonate (FeCO<sub>3</sub>), completation fluid.

## Resumo

Neste trabalho foi avaliada a corrosão do aço carbono P-110 exposto em solução de NaCl 9,8 ppg contendo ou não inibidor (0,24%) (pH 8 – 9), em condição estagnada, em diferentes pressões de CO<sub>2</sub> e nas temperaturas de 50°C e 110°C, mantendo uma relação de volume/área de 3,5 ml/cm2, razão muito menor que a sugerida nos padrões internacionais. Técnicas eletroquímicas (Impedância Eletroquímica e Resistência de Polarização Linear) foram utilizadas para observar o comportamento do filme durante o tempo de teste; assim como analise microscópica no MEV e de EDX para conhecer a morfologia do filme formado sobre a superfície do aço. Dos resultados obtidos é possível concluir que tubos de aço carbono P-110 expostos ao fluído de completação de NaCl 9.8 ppg estagnado, contaminado com altos teores de CO<sub>2</sub> (30 a 40 bar CO<sub>2</sub>), 50 °C e 110 °C, e com relações de volume de fluído / área exposta de 3,5 ml/cm2 apresentaram baixas taxas de corrosão uniforme (< 0,03 mm/ano), sendo as taxas de corrosão localizada menores que 0,2 mm/ano. Isto comprova que é possível que o filme de FeCO<sub>3</sub> diminua a corrosão do revestimento de aço carbono durante a vida útil projetada.

**Palavras-chave**: Fluídos de Completação, Dióxido de Carbono (CO2), Carbonato de Ferro (FeCO<sub>3</sub>).

<sup>&</sup>lt;sup>a</sup> Química - Instituto Nacional de Tecnologia

<sup>&</sup>lt;sup>b</sup> Engenheira - Instituto Nacional de Tecnologia

<sup>&</sup>lt;sup>c</sup> Engenheiro - Instituto Nacional de Tecnologia

d Engenheiro - PETROBRAS

## Introdução

Pensa-se que o "Gas-Lift" contaminado com CO<sub>2</sub> pode incrementar a corrosão dos revestimentos de poço de aço P-110 devido à acidificação dos fluídos de completação à base cloreto de sódio (NaCl), sugerindo a substituição deste material por ligas resistentes à corrosão (CRA), o que incrementaria o custo do revestimento. Para evitar isto, levantou-se uma hipótese: se o fluído está estagnado e a relação de volume de líquido – área exposta do tubo for menor que 3,5 ml/cm², é provável que a supersaturação de ferro devido à corrosão produza a precipitação de um filme protetor de Carbonato de Ferro (FeCO<sub>3</sub>) sobre a superfície do aço, o qual diminui a corrosão do revestimento durante a vida útil que foi projetada. Portanto, este trabalho tem como objetivo avaliar a corrosão do aço P-110 quando exposto a um fluído de completação à base NaCl contaminado com CO<sub>2</sub> e relação de volume de fluído – área exposta de 3,5 ml/cm².

## Metodologia

Para o desenvolvimento dos testes, espécimes de aço carbono P-110 (0,3%C; 0,55%Mn; 1%Cr; 0,56%Mo; 0,3%Si) foram utilizados, tanto para os testes de perda de massa (6,0 cm x 1,0 cm x 0,3 cm e 2,0 cm x 1,0 cm x 0,5 cm) quanto para testes eletroquímicos (3,0 cm x 0,63 cm). Antes dos ensaios, esses espécimes foram lixados até lixa de SiC No. 600, lavados com água destilada, desengordurados com acetona, medidos e pesados. Como solução de teste, um fluído de completação de 9,8 ppg base cloreto de sódio (aproximadamente 23%) foi utilizado. Além do NaCl, o fluído possuía 0,24% de inibidor de corrosão (quando foi usado), 0,3% de preventor de emulsão, 200 ppm de bactericida e 200 ppm de sequestrante de oxigênio.

Os ensaios foram realizados numa autoclave de HASTELLOY C-276, marca CORTEST e com capacidade de 250 ml. Ela foi adaptada para a realização de medidas eletroquímicas, utilizando como eletrodo de referência um fio de platina e como contra eletrodo o próprio vaso da autoclave. Todos os testes foram realizados em atmosfera de CO<sub>2</sub> e sem a presença de oxigênio, pois antes do ensaio o sistema e a solução de teste (antes de ser transferida à autoclave) foram purgados com nitrogênio analítico (99,999%). Para as medidas de Impedância Eletroquímica, a faixa de frequências analisada foi de 10 mHz a 10 kHz em relação ao potencial de circuito aberto. Na Figura 1 é apresentado o sistema utilizado para os ensaios e na tabela 1 são apresentadas as condições de testes.

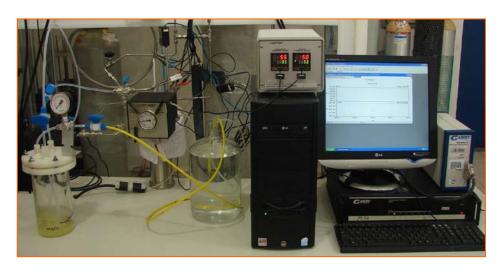


Figura 1 – Sistema de testes composto por autoclave, reservatório e potenciostato.

Tabela 1 – Condições dos ensaios

FLUÍDO	P CO <sub>2</sub> (bar)	T (°C)	t (dia)	RVA (ml/cm <sup>2</sup> )	pH Inicial
NaCl + Inibidor	40	50	60	3,5	8 -9
NaCl	40	50	60	60	8 -9
NaCl	40	50	60	3,5	8 -9
NaCl	40	50	5	3,5	8 -9
NaCl	40	110	60	3,5	8 -9
NaCl	40	110	20	3,5	8 -9
NaCl	40	110	5	3,5	8 -9

## Resultados e discussão

Os valores das taxas de corrosão para o aço carbono P-110 foram obtidas a partir das medidas gravimétricas realizadas apenas para os corpos de prova retangulares. Na Tabela 1 encontramse os valores das taxas de corrosão uniforme (TCU) e localizada (TCL) na presença e ausência do inibidor.

Nessa tabela é possível observar que em relações de volume de solução / área exposta de 60 ml/cm², onde é impossível obter uma sobre-saturação de ferro no fluído, as taxas de corrosão são muito altas (>0,55 mm/ano a 50°C). Quando essas relações são muito baixas, < 3,5 ml/cm², as taxas de corrosão uniforme são muito baixas, (< 0,03 mm/ano a 50°C). O que comprova que numa situação real, o tempo de vida útil do revestimento de aço P-110 será muito maior.

Na temperatura de 110°C e na relação de 3,5 ml/cm², baixas taxas de corrosão uniforme e localizada foram observadas após 60 dias de exposição: 0,03 mm/ano e 0,2 mm/ano, respectivamente. Além disso, em ambos os casos, 50°C e 110°C, observam-se altas taxas de corrosão nos primeiros dias de teste, tanto na corrosão localizada quanto na corrosão uniforme.

As resistências de polarização também indicam o mesmo fenômeno. Entretanto, observa-se que com o uso de inibidor, a resistência de polarização aumenta significativamente (4500  $\Omega \text{cm}^2$ ), o que poderia indicar a formação de um filme de carbonato de ferro com propriedades ainda mais protetoras.

Tabela 1 – Resultados obtidos dos ensaios de perda de massa e eletroquímicos.

FLUÍDO	P CO <sub>2</sub> (bar)	T (°C)	t (dia)	RVA (ml/cm <sup>2</sup> )	pH Inicial	pH Final	TCU (mm/ano)	TCL (mm/ano)	Eca (mV)	Rp (Ω cm <sup>2</sup> )
NaCl +	40	50	60	3,5	8,24	5,96	0,01	0,1	-0,102	4500
Inibidor										
NaCl	40	50	60	60	8,58	5,61	0,55	0,6	-0,036	360
NaCl	40	50	60	3,5	8,40	6,06	0,03	0,1	-0,102	665
NaCl	40	50	5	3,5	8,53	5,60	0,12	1,2	-0,105	241
NaCl	40	110	60	3,5	8,47	5,31	0,03	0,2	-0,051	1800
NaCl	40	110	20	3,5	8,46	5,17	0,11	2,3	-0,055	1890
NaCl	40	110	5	3,5	8,37	5,42	0,28	1,0	-0,142	408

Nas figuras 2 e 3 são apresentados os espectros de impedância obtidos ao longo do ensaio para as condições de  $50^{\circ}$ C, 40 bar  $CO_2$ , 3.5 ml/cm², sem e com inibidor, respectivamente. Os diagramas de impedância da figura 2 mostraram, no início do ensaio, um semicírculo com valor de resistência de polarização (Rp) inicial em torno de  $1900~\Omega~cm^2$ . Com o aumento do tempo de imersão e até 15 dias, ocorreu um aumento deste valor para  $> 4000~\Omega~cm^2$ . A partir desse tempo, observou-se uma diminuição do valor da Rp até 40 dias de ensaio, observando uma Rp menor que no início do ensaio. Até 60 dias verificou-se um aumento de Rp devido à reconstrução do filme barreira formado sobre a superfície do eletrodo. Após 60 dias de exposição, a Rp foi maior que  $100~\Omega~cm^2$ .

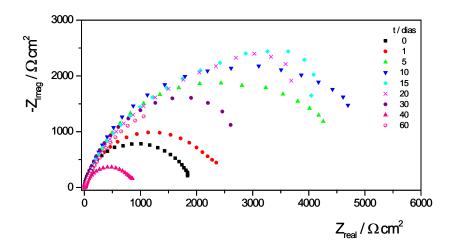


Figura 2 – Diagrama de Impedâncias – Aço P-110, NaCl 9,8 ppg, 40 bar CO<sub>2</sub>, sem inibidor, 50°C, 3,5 ml/cm<sup>2</sup>.

Com respeito ao diagrama de impedância do sistema utilizando inibidor de corrosão na concentração de 0,24%, figura 3, é possível verificar um comportamento similar ao do diagrama de impedância anterior, porém com valores muito maiores, o que pode indicar que neste sistema o filme oferece melhor resistência.

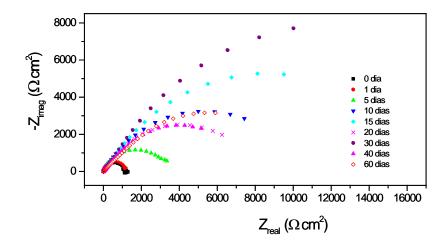


Figura 3 – Diagrama de Impedâncias – Aço P-110, NaCl 9,8 ppg, 40 bar  $CO_2$ , com inibidor,  $50^{\circ}C$ , 3,5 ml/cm<sup>2</sup>.

Na figura 4 é apresentado o diagrama de impedância obtido para o sistema sem inibidor, mas utilizando uma relação de volume área muito maior (60 ml/cm²). Nele é possível observar a formação de dois arcos capacitivos após 60 dias de teste. No entanto, mesmo que a magnitude da Rp possa ser maior, e considerando os resultados da perda de massa, esse comportamento pode indicar diferenças nas propriedades do filme devido à saturação do ferro na solução.

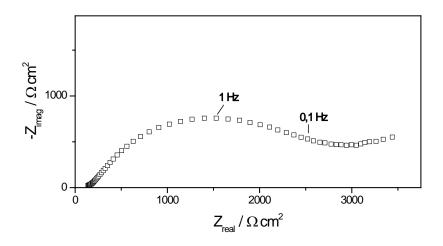


Figura 4 – Diagrama de Impedâncias – Aço P-110, NaCl 9,8 ppg, 40 bar CO<sub>2</sub>, sem inibidor, 50°C, 60 ml/cm<sup>2</sup>, 60 dias.

Na figura 5, os diagramas de impedância para o teste a 110°C, sem inibidor, 3,5 ml/cm², são apresentados. Neles, observa-se um comportamento bem diferente a todos os diagramas apresentados anteriormente: após 40 dias de testes um comportamento difusivo aparece, o que mostra mais uma vez, que nessa temperatura e condições, as propriedades desse filme são completamente diferentes.

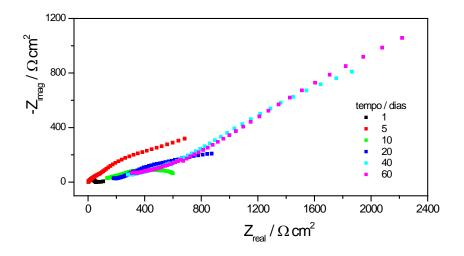


Figura 5 – Diagrama de Impedâncias – Aço P-110, NaCl 9,8 ppg, 40 bar  $CO_2$ , com inibidor, 110°C, 3,5 ml/cm<sup>2</sup>.

## Conclusões

Dos resultados obtidos é possível concluir que tubos de aço carbono P-110 expostos ao fluído de completação de NaCl 9,8 ppg estagnado, contaminado com altos teores de CO<sub>2</sub> (30 a 40 bar CO<sub>2</sub>), a 50°C e 110°C, e com relações de volume de fluído / área exposta de 3,5 ml/cm² apresentaram baixas taxas de corrosão uniforme (< 0,03 mm/ano), sendo as taxas de corrosão localizada menores que 0,2 mm/ano. Isto comprova que é possível que o filme de Carbonato de Ferro (FeCO<sub>3</sub>) seja protetor e contribua com a diminuição da corrosão do revestimento de poço durante a vida útil para o qual foi projetado.

## Referências bibliográficas

- (1) NACE TM0169 Standard: Laboratory Corrosion Testing of Metals: 2000.
- (2) ASTM G31 Standard: Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals: 2004.