

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).

Avaliação do revestimento DLC em fluidos de estimulação ácida – ácido clorídrico 15% e ácido fórmico 7% / ácido acético 5% a 80°C.

Susana Modiano ^a, Sonia Maria Coelho de Souza ^b, Javier Alejandro Carreno Velasco ^c, André Ferreira Lazaro ^d, Ilson Palmieri Baptista ^e.

Abstract

In the present paper corrosion resistant of diamond like carbon (DLC) deposited on 13Cr stainless steel substrate was evaluated by Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS). This coating was exposed in typical acidizing fluids, without additives and corrosion inhibitor: Hydrochloride Acid (HCl 15% w/w) and Acetic Acid / Formic Acid (H-COOH 7% w/w + H-CH₃COO 5% w/w); at 80°C for 4 days. It was showed that the imperfections of the coating such as micro-defects and porosity may be permitted the transport of acid to substrate/coating interface, causing corrosion of steel and breaking the coating.

Keywords: Acidizing, Diamond Like Carbon (DLC), coating.

Resumo

Neste trabalho foi desenvolvida uma metodologia para avaliar um revestimento de DLC “*Diamond like Carbon*”, o qual foi depositado sobre um aço inoxidável 13Cr, quando exposto aos fluidos de estimulação ácida sem inibidor de corrosão e aditivos: (1) ácido clorídrico (HCl) 15%; e (2) 7% (Ácido fórmico H-COOH) + 5% Ácido acético (H-CH₃COO); durante 24 horas, na temperatura de 80°C, em ambiente aerado. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Raios-X, além de análises macrográficas, foram utilizadas para verificar a espessura e resistência do revestimento nesses meios. Ao contrário do esperado, os resultados obtidos mostraram que o revestimento não protegeu o aço nas condições testadas, pois houve corrosão severa do tubo. Provavelmente, deve-se à porosidade da camada DLC que permite a permeação do ácido até a interface metal/revestimento, causando o desprendimento do DLC e a corrosão severa do substrato.

Palavras-chave: Estimulação Ácida, Diamond Like Carbon (DLC), Revestimento.

Introdução

O revestimento DLC (“*Diamond Like Carbon*”) pode existir em sete formas diferentes de carbono amorfo, as quais mostram propriedades semelhantes às do diamante. Eles possuem muitas vantagens em aplicações tais como alta dureza, baixa fricção, compatibilidade biológica e resistência à abrasão e à corrosão. Além disso, eles são produzidos por processos nos quais carbonos precursores de alta energia (tais como plasmas, deposição por meio de arco catódico, entre outros) são rapidamente resfriados sobre superfícies relativamente frias.

^a Química - Instituto Nacional de Tecnologia

^b Engenheira - Instituto Nacional de Tecnologia

^c Engenheiro - Instituto Nacional de Tecnologia

^d Engenheiro - PETROBRAS

^e Engenheiro – PETROBRAS

A respeito do grau de proteção desses revestimentos contra a corrosão tem-se pouco conhecimento. Por isso, o objetivo deste trabalho foi desenvolver uma metodologia para avaliar o desempenho do revestimento DLC contra a corrosão quando submetido a um processo de acidificação, independentemente de avaliar o procedimento de deposição do revestimento.

Metodologia

De tubos de aço de 10 cm de diâmetro, 0,8 cm de espessura e revestidos com “*Diamond Like Carbon*” – DLC foram obtidos os corpos de prova, bem diferentes dos corpos tradicionais utilizados em ensaios de imersão. (ASTM G39, NACE 0175). Desta vez, o espécime é a mesma autoclave de teste, a qual possuía 5 cm de comprimento. A parte superior e a inferior da autoclave foram feitas de PTFE (Politetrafluoretileno) e a vedação do sistema foi efetuada através de O-rings, de modo a evitar o contato do fluido com o metal base considerando um sistema de dupla vedação para evitar que o fluido entre em contato com a rosca metálica da autoclave. Figura 1.



Figura 1 – Autoclave construída com o tubo de aço revestido.

Foram utilizados dois fluidos de acidificação nos testes: Fluido (A), Ácido Clorídrico (HCl) 15%; e, Fluido (B), Ácido Fórmico (HCOOH) 7% + Ácido Acético (CH₃COOH) 5%. Não foram usados aditivos e inibidores de corrosão. Na preparação desses fluidos foram empregados reagentes grau PA e água destilada. Além disso, esses sistemas foram conduzidos sob pressão atmosférica (1bar(a)) e temperatura de 80 °C.

Antes do início dos testes, os revestimentos foram lavados com água destilada e secos com jato de ar quente. Preparadas as soluções de teste, as mesmas foram transferidas para as autoclaves revestidas. Para todos os ensaios foi estipulada uma relação de 80% de fase líquida em relação ao volume total da célula. O conjunto foi levado à estufa a 80 °C e o ensaio monitorado durante 4 dias. Concluído este período, as mesmas foram desmontadas, os tubos cortados em cupons e o estado final dos revestimentos avaliados empregando as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).

Resultados e discussão

Revestimento DLC antes da exposição aos Fluidos de Acidificação:

As Figuras 2 e 3 mostram o aspecto inicial dos revestimentos depositados sobre o aço antes dos ensaios de acidificação. Verifica-se a homogeneidade e boa compactação do

revestimento, contudo, um corte transversal das amostras (Figura 4) revela pequenas imperfeições do depósito, as quais não foram atribuídas às partículas de polimento do material.

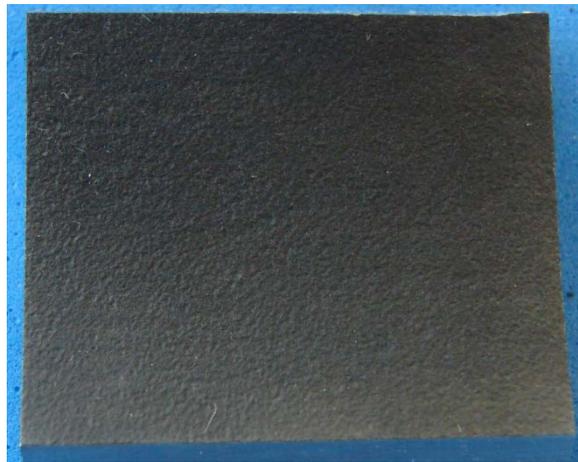


Figura 2 - Aspecto geral do tubo antes dos ensaios

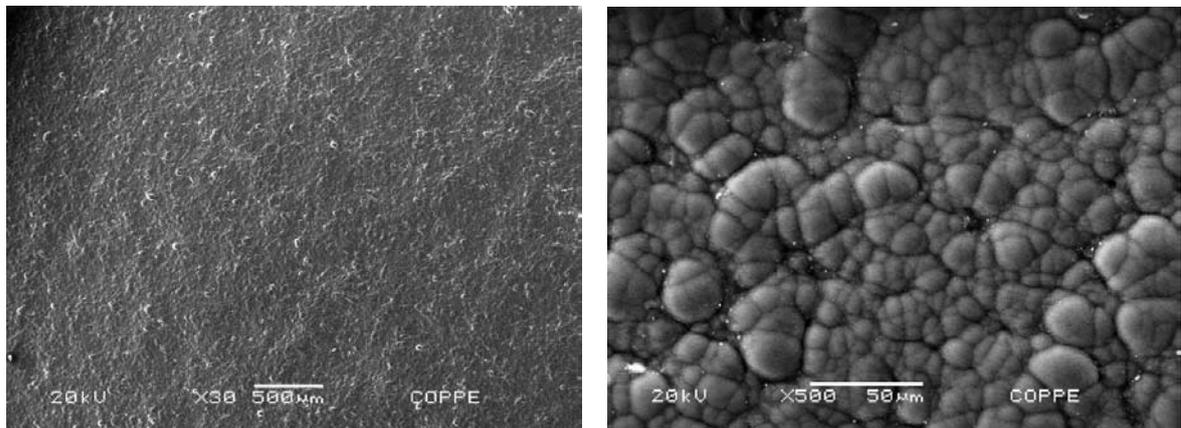


Figura 3 – Micrografias obtidas no MEV do revestimento antes dos ensaios

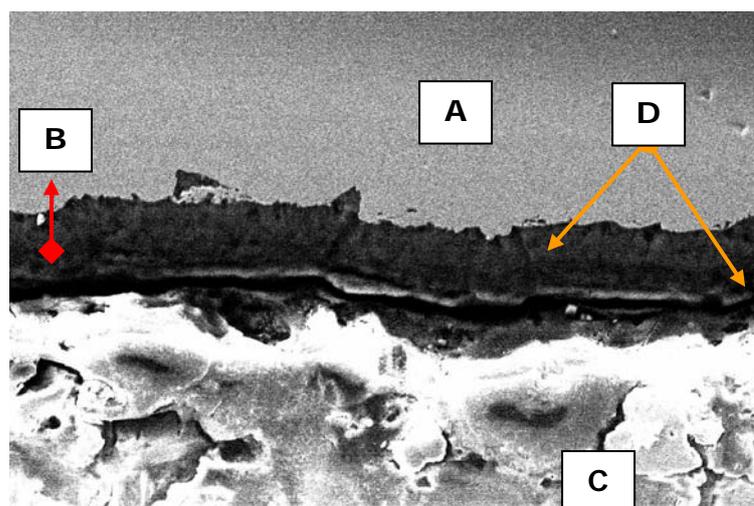


Figura 4 – MEV obtido para o revestimento da espessura do revestimento antes do ensaio. (A) metal base; (B) revestimento; (C) resina; (D) imperfeições observadas no revestimento.

A espessura média determinada para o revestimento antes do ensaio foi de 25,16 μm . Na Figura 5, são apresentadas as medidas de EDS (“*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*”) da superfície do revestimento e do seu corte transversal. No primeiro caso, foi observada a presença de carbono e prata; já no segundo caso, foi observada a presença de carbono, germânio, silício e prata.

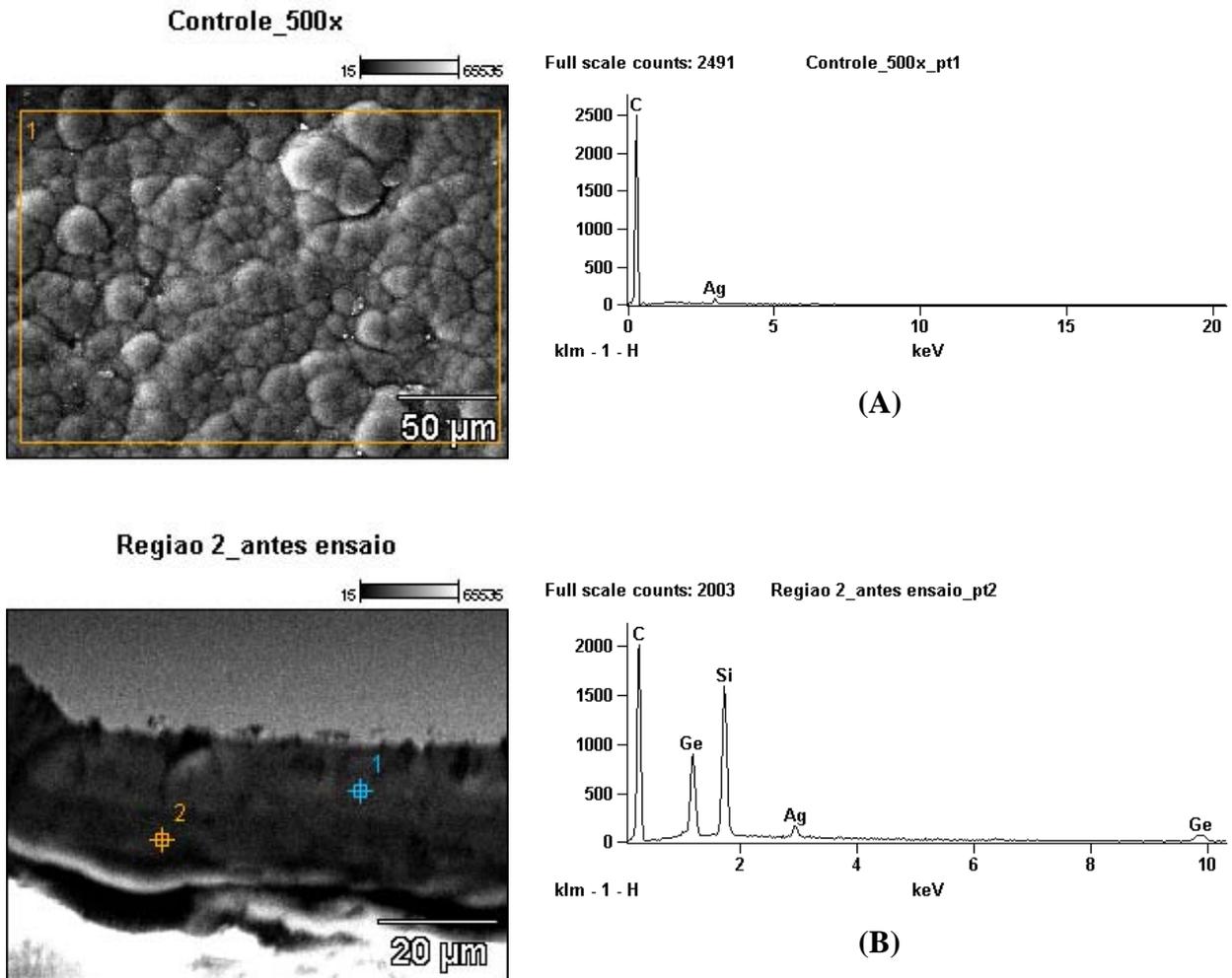


Figura 5 – MEV e EDS; (A), da superfície do revestimento antes do ensaio, (B) do corte transversal do revestimento.

Portanto, das figuras apresentadas é possível observar que o revestimento aparentemente está bem aderido, porém apresenta algumas pequenas imperfeições na sua estrutura interna. Além disso, está composto principalmente, em ordem decrescente, de carbono, germânio, silício e prata.

Revestimento DLC exposto ao ácido inorgânico

A Figura 6 mostra o estado do revestimento após o ensaio em meio contendo ácido inorgânico, 15% HCl. Nelas, é possível observar que ocorreu um ataque localizado severo em algumas regiões do aço devido à deterioração do revestimento.

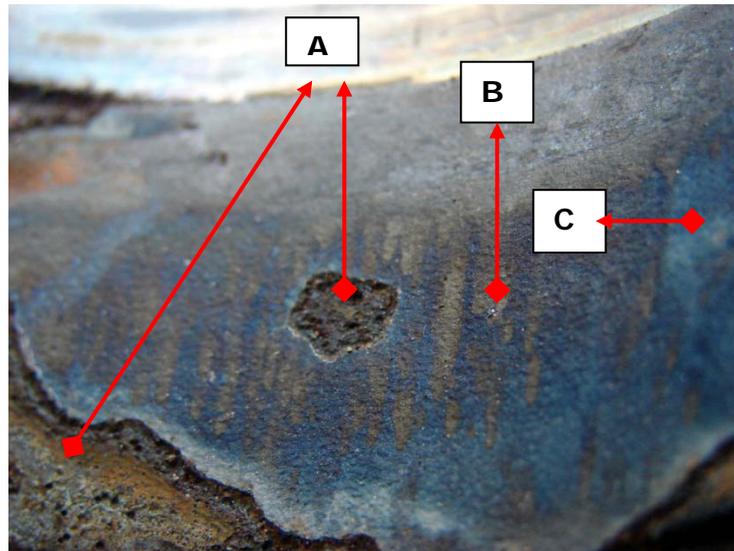
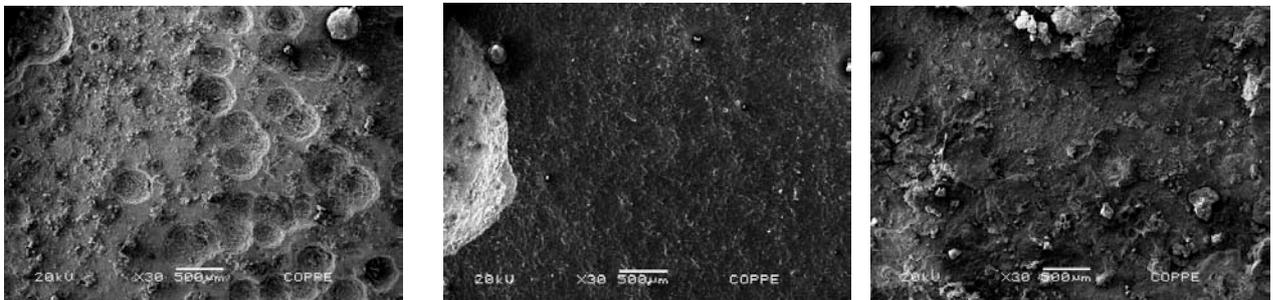


Figura 7 – Aspecto geral do revestimento após ensaio com HCl 15% a 80°C – 4 dias de exposição. (A): Regiões fortemente atacadas; (B): pontos de descoloração do revestimento atribuídos possivelmente à geração de hidrogênio; (C) Revestimento

Na Figura 8, observam-se três micrografias do revestimento DLC: (A) superfície exposta na fase líquida indicando uma deterioração completa do revestimento e corrosão severa do metal base com cavidades profundas, as quais poderiam ser originadas dos defeitos presentes no revestimento; (B) superfície exposta à fase líquida ainda com revestimento e (C) superfície na fase vapor com produto de corrosão e sem filme.



(A)

(B)

(C)

Figura 8 – Aspecto geral do tubo após ensaio com HCl 15% a 80°C – 4 dias de teste. (A): Fase líquida sem revestimento; (B): Fase líquida com revestimento; (C): Fase vapor.

Na Figura 9 são apresentadas as micrografias obtidas por MEV e suas análises da superfície por EDS. Elas correspondem às mesmas superfícies da **Figura 10**. Pode-se observar através dos EDS das superfícies corroídas (A) e (C), elementos correspondentes aos produtos de corrosão (Fe e O) e do próprio metal base, (Fe, Si e Cr). Na Figura 9 – C, observa-se que o revestimento permanece, aparentemente, íntegro (C, Ag, Si e O). No entanto, neste caso a presença de germânio não foi observada.

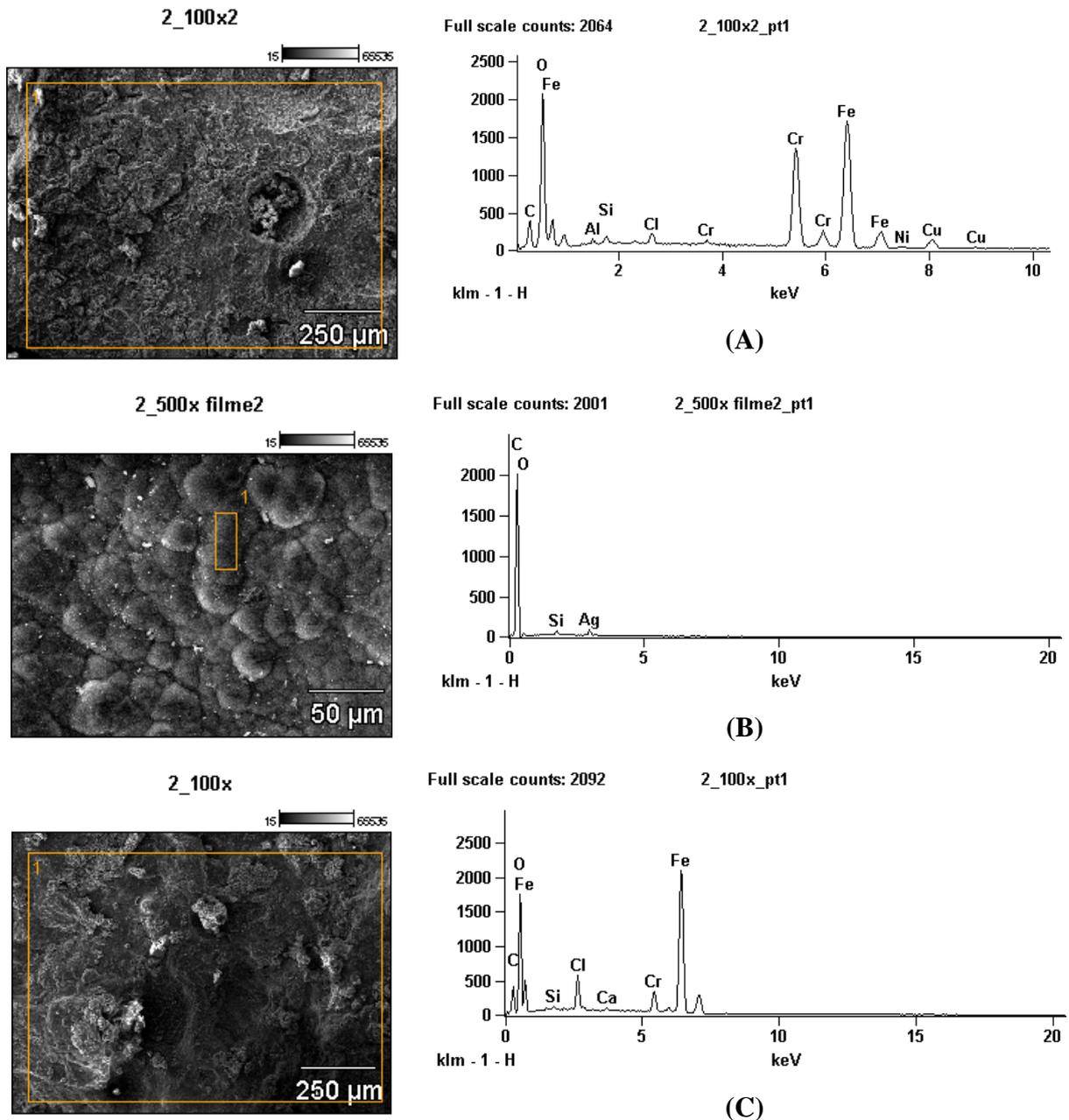


Figura 9 – MEV e EDS das superfícies expostas ao HCl 15% a 80°C – 4 dias de teste. (A): Superfície corroída na fase líquida; (B): Superfície não corroída na fase líquida; (C) Superfície corroída na fase vapor.

Portanto, pode-se observar que o revestimento não apresentou propriedades protetoras contra a corrosão ao fluido à base de ácido clorídrico (HCl 15%) durante os 4 dias ao que permaneceu exposto, na temperatura de 80°C. Este fato pode ser atribuído às imperfeições do revestimento no material.

Revestimento DLC exposto à mistura de ácidos orgânicos

A Figura 10 mostra o estado do revestimento após o ensaio em meio contendo ácidos orgânicos. Nelas, também é possível observar corrosão severa em algumas regiões do aço devida à deterioração do revestimento. Contudo, e quando comparado ao meio contendo ácido inorgânico (HCl), a quantidade de material (revestimento) presente na superfície do metal base foi maior.



Figura 10 – Aspecto geral do tubo de aço revestido após ensaio em Ácido Fórmico (7%) e Ácido Acético (5%) a 80°C – 4 dias de teste.

Na Figura 11, os espectros de EDS, para três regiões distintas de uma mesma seção do tubo exposta à fase líquida, são apresentados. Observa-se nos EDS das superfícies corroídas (Ponto 1 e 2) os elementos correspondentes aos produtos de corrosão (Fe e O) e do próprio metal base (Fe, Si e Cr). Nos pontos 3 e 4 observam-se os elementos típicos do revestimento (C e Ag); contudo começam a surgir elementos característicos do aço e da corrosão (C, Fe, Si, Cr e O), indicando o início de deterioração do revestimento.

Na Figura 12 é apresentada a seção transversal do revestimento. Nela observa-se a esfoliação do filme, provavelmente devido à percolação do fluido ácido pelo revestimento DLC.

Conclusões

Com base nos resultados, observa-se que o revestimento DLC não protegeu efetivamente o aço contra a corrosão nas condições testadas: ácido inorgânico HCl 15% e ácidos orgânicos (acético 5% e fórmico 7%) na temperatura de 80 °C.

Além disso, uma metodologia de ensaio e avaliação de revestimentos expostos a fluidos de completação foi apresentada. Isto pode servir como referência para testes com fluidos de completação e meios aquosos contendo cloreto, CO₂ e H₂S.

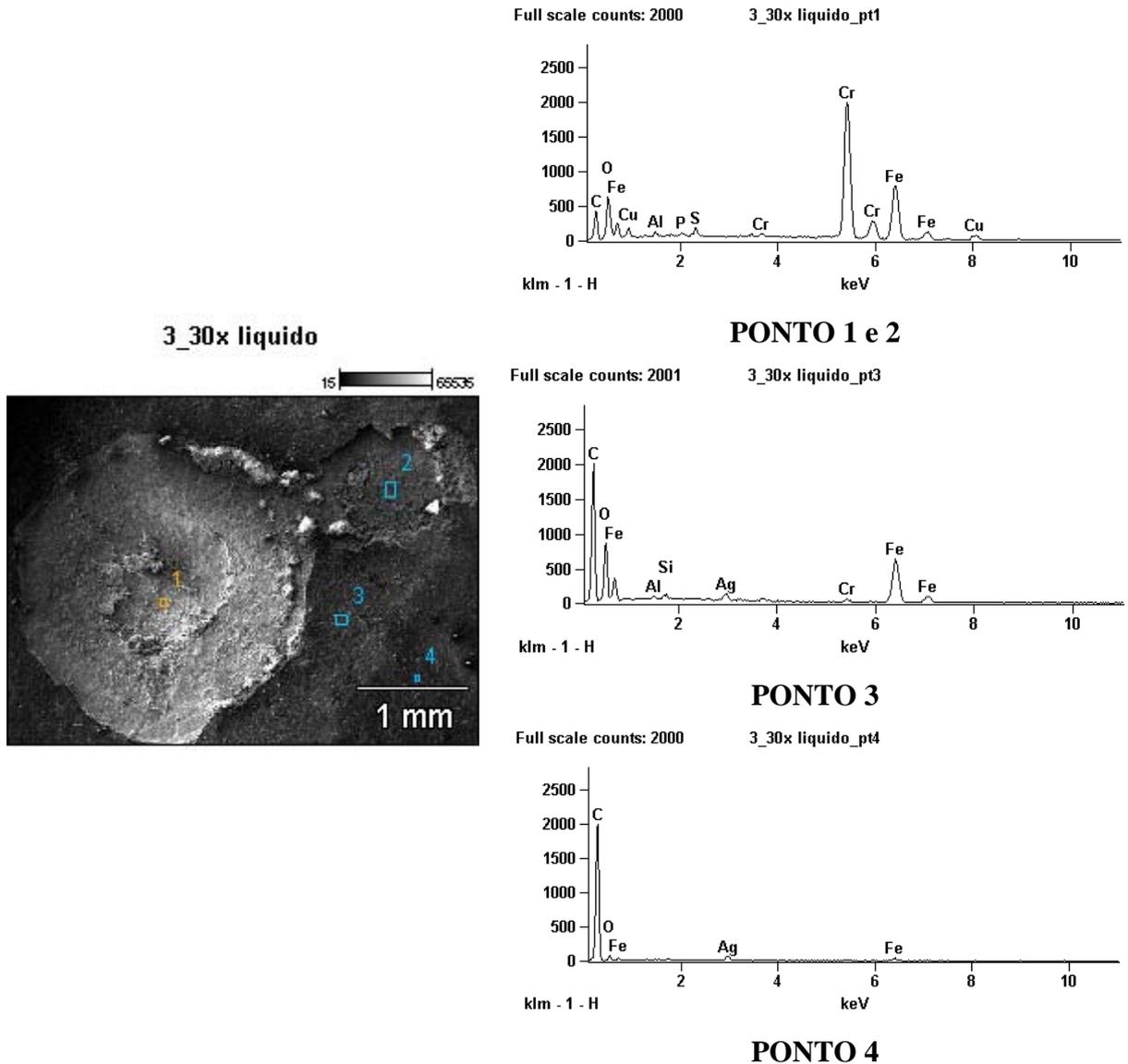


Figura 11 – MEV e EDS da superfície exposta ao Ácido Fórmico (7%) e Ácido Acético (5%) a 80°C – 4 dias de teste. (Ponto 1 e 2): Superfície extremadamente corroída exposta na fase líquida; (Ponto 3): Superfície com revestimento próxima da superfície corroída; (Ponto 4) Superfície com revestimento na fase líquida.

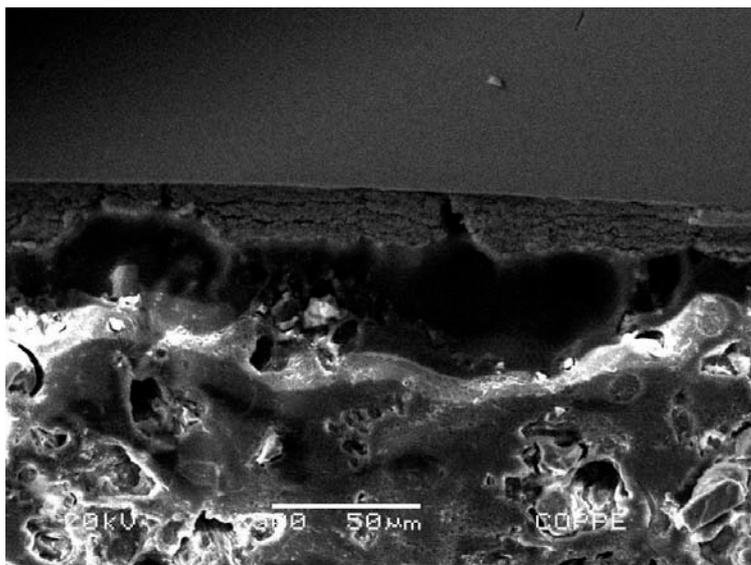


Figura 12 – MEV da superfície exposta à fase líquida contendo ácidos orgânicos, 80°C – 4 dias de teste.

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.**
-