

Copyright 2014, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2014, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.

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

Resistência à corrosão do aço 316L em água artificial de poço de petróleo saturada com CO₂

Diego Henrique Fonteles Dias^a, Jorge Luiz Cardoso^b, Hamilton Ferreira Gomes de Abreu^c,
Pedro de Lima Neto^d, Marcelo José Gomes da Silva^e

Abstract

The corrosion resistance by CO₂ of 316L austenitic stainless steel in oil well artificial water was evaluated by using the technique of polarization. Samples were evaluated in the as received condition as well as heat treated samples (760 ° C) according to the previous thermodynamic simulation in order to evaluate the effect of temperature on the corrosion resistance of the 316L steel. Artificial water solution of oil well was degassed and saturated with CO₂ simulating conditions of the pre-salt environment. The objective was to measure the corrosion resistance of 316L and assess their viability for use in pipes of the pre-salt. No significant corrosion was observed on the samples in the as received condition, but pitting was observed in the heat treated samples indicating that the temperature influences on the corrosion resistance of this material. The linear polarization curves showed a decrease in the corrosion potential for the samples in the as received condition when the solution was saturated with CO₂. This fact shows that the pH of the solution influences on the resistance corrosion by CO₂.

Keywords: corrosion, pre-salt, stainless steel.

Resumo

A resistência à corrosão do aço inoxidável austenítico 316L em água artificial de poço de petróleo foi avaliada usando a técnica de polarização linear. Foram avaliadas amostras na condição como recebida assim como amostras tratadas termicamente (760 °C) segundo simulação termodinâmica prévia para avaliar também o efeito da temperatura na resistência à corrosão do aço 316L. A solução artificial de água de poço de petróleo foi desaerada e saturada com CO₂ simulando condições do ambiente pré-sal. O objetivo foi medir a resistência à corrosão do aço 316L e avaliar sua viabilidade para o uso em tubulações para o pré-sal. Não foi observado corrosão significativa nas amostras na condição como recebida, porém foi observado pites nas amostras tratadas termicamente indicando que a temperatura influenciou na resistência à corrosão das mesmas. As curvas de polarização linear mostraram

^a Graduando, bolsista – Universidade Federal do Ceará

^b Doutorando, bolsista - Universidade Federal do Ceará

^c Doutor, professor – Universidade Federal do Ceará

^d Doutor, professor – Universidade Federal do Ceará

^e Doutor, professor – Universidade Federal do Ceará

um decréscimo no potencial de corrosão para a amostra na condição como recebida quando a solução foi saturada com CO₂. Esse fato que o pH da solução influencia na resistência à corrosão por CO₂.

Palavras-chave: corrosão, pré-sal, aços inoxidáveis.

Introdução

A corrida para o mar em busca de petróleo de boa qualidade levou o Brasil a explorar a quase desconhecida bacia de Campos (1). Após a descoberta de petróleo em reservas *off shore* como a bacia de Campos, houve a descoberta de petróleo abaixo de uma camada densa de sal que ficou conhecida como camada pré-sal. O petróleo abaixo dessa camada é de boa qualidade, porém sua exploração traz diversos desafios tecnológicos requerendo materiais cada vez mais resistentes à corrosão. O petróleo entra no cenário mundial como sendo a “força motriz” que impulsiona a economia dos países, uma vez que 90% dos produtos do petróleo são usados para fins energéticos. Dos 10% restantes são extraídos os produtos que abastecerão as indústrias. Em virtude do aumento de consumo do petróleo, novas jazidas passaram a ser exploradas. Estas novas jazidas estão localizadas em profundidades que superam os sete mil metros e possuem capacidade total dos reservatórios capaz de atingir 12 bilhões de barris de petróleo e gás natural (1). A região conhecida como região do pré-sal é altamente hostil aos materiais que ali são usados para a extração do petróleo. Isso se dá devido às altas pressões e a combinação da ação de gases corrosivos como o dióxido de carbono (CO₂) e ácido sulfídrico (H₂S) que em contato com a água encontrada nos reservatórios aceleram a corrosão dos materiais metálicos utilizados na exploração do petróleo da região do pré-sal (1). O CO₂ não interfere na corrosão das tubulações, porém, em contato com água, forma o ácido carbônico (H₂CO₃) que é muito agressivo para as tubulações utilizadas na produção e transporte de petróleo e gás natural (2). O ácido gerado, por sua vez, reage com os metais do aço (Fe, Cr, Mo). Dependendo das condições em que esses precipitados se formam (temperatura, pressão parcial de CO₂, pH, fluxo, ácidos orgânicos, tipo de petróleo e outros), pode formar uma camada protetora ou não. Esse tipo de deterioração é conhecida de corrosão por CO₂ ou corrosão doce (*sweet corrosion*). Sistemas contendo CO₂ são os mais comuns em ambientes de extração de petróleo e pode-se reconhecer a ocorrência desse tipo de corrosão pela presença de pites no aço submetido a esse sistema. Os aços inoxidáveis austeníticos são mundialmente conhecidos por sua boa resistência à corrosão. O objetivo dessa pesquisa é testar a resistência à corrosão por CO₂ do aço 316L em água artificial de poço de petróleo. O aço 316L contém Mo, Cr e Ni em teores suficientes para garantir uma boa performance em meios corrosivos contendo cloretos e gases como o CO₂ da camada pré-sal e, comercialmente, é mais barato do que as ligas de níquel atualmente utilizadas.

Metodologia

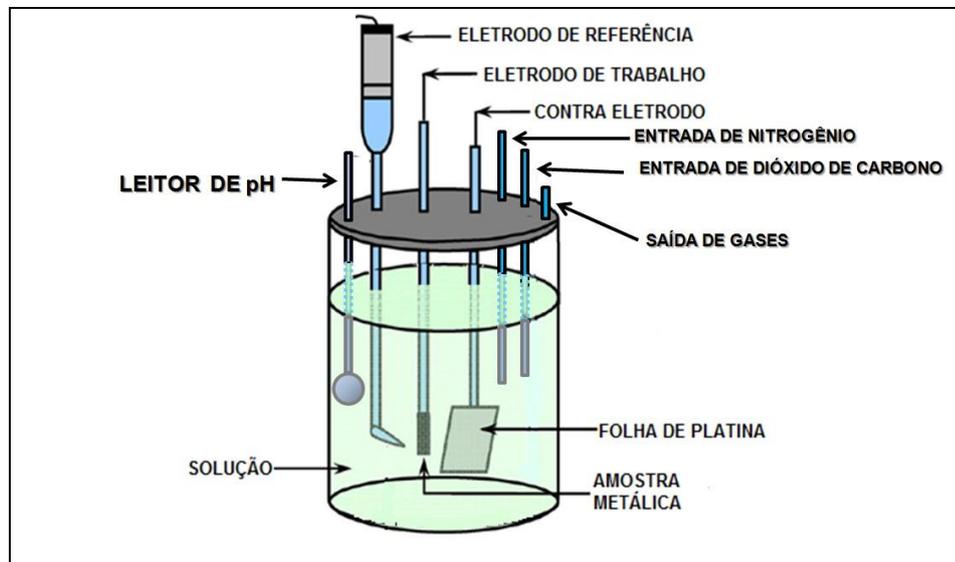
O material usado nessa pesquisa foi o aço inoxidável austenítico AISI 316L. A tabela 1 mostra a composição em porcentagem de massa desses aços. Trata-se de uma análise química feita em um espectrômetro de emissão ótica (PDA-7000 Shimadzu).

Tabela 1 - Composição química dos aço inoxidável austenítico 316L (em % de massa)

Elementos de liga	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo
316L	0,033	1,65	0,41	17,2	10,7	2,2

Após a determinação da composição química do aço 316L, foi feita uma simulação termodinâmica para determinar a temperatura para os tratamentos térmicos usando o *software Thermo-Calc®*. Um dos problemas ao se trabalhar com aços inoxidáveis austeníticos em altas temperaturas é a precipitação de fases deletérias que diminuem sua resistência à corrosão (3). Embora o ambiente do pré-sal não seja em altas temperaturas, a pesquisa também tinha como objetivo avaliar esse efeito. A temperatura escolhida segundo simulação termodinâmica foi de 760 °C. Essa temperatura é considerada como sendo alta temperatura para aços inoxidáveis austeníticos (4). As amostras do aço 316L foram solubilizadas a 1150 °C por 30 min e depois tratadas termicamente por 72 h objetivando a precipitação de fases deletérias principalmente fase sigma. Após os tratamentos térmicos, as amostras foram embutidas em resina e lixadas com papel de carbetto de silício até 1200 mesh. As dimensões das amostras eram, em média, de 5,0 mm x 5,0 mm x 3,5 mm com área média de exposição de 39 mm².

Para os ensaios de corrosão, foi utilizada uma célula adaptada com entrada de gases (uma para o gás CO₂ e outra para o gás N₂) conforme ilustra a figura 1.

**Figura 1 - Célula para ensaio de corrosão por CO₂**

A célula também continha uma entrada para um leitor de pH, além das entradas clássicas para os 3 principais eletrodos (de referência, de trabalho e auxiliar) além de uma saída de gás. Os

eletrodos utilizados foram as amostras (eletrodo de trabalho), contra eletrodo o de platina (de área 93 mm²) e o eletrodo de referência utilizado foi o de prata cloreto de prata (Ag/AgCl/Cl⁻ sat) saturado com KCl. O eletrólito utilizado neste ensaio de corrosão foi água artificial de poço de petróleo denominada de TQ3219 cuja composição foi retirada de valores médios do relatório técnico nº 93 008-205 da PETROBRAS/CENSPE (5).

Tabela 2 - Composição química do eletrólito utilizado. Valores calculados para 1 L de água destilada

Reagentes	CaSO ₄	MgCl ₂	NaHCO ₃	NaCl
C (g/L)	0,516	4,566	0,425	29

Primeiramente a solução foi desaerada com gás N₂ para simular o ambiente do pré-sal (ausência de O₂ livre) que poderia interferir nos resultados. O gás N₂ foi borbulhado na solução até o leitor de pH registrar um pH de 8,2 ± 0,1. Após esse procedimento, a solução foi borbulhada com CO₂ até saturar (pH de 5,1 ± 0,1). Neste procedimento, a solução tornava-se ácida. O gás CO₂ em contato com solução aquosa forma ácidos que reagem com os elementos metálicos da liga (6).

Para os ensaios de corrosão, foi utilizada a técnica de polarização linear para análise de resultados. Foi utilizado um potenciostato modelo AUTOLAB conectado a um microcomputador. O *software* utilizado foi o NOVA 1.9 para a obtenção dos dados para a formação das curvas de polarização linear. A varredura das curvas de polarização foi de -0,5 V a 1,2 V a partir do potencial de corrosão com uma taxa de varredura de 1 mV/s. Após os ensaios de polarização linear, as amostras foram lavadas com água e borrifadas a álcool para limpeza da superfície. Foram obtidas por meio de MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) micrografias das superfícies das amostras após os ensaios de corrosão para posterior comparação. Os ensaios de corrosão foram reproduzidos em triplicata.

Resultados e discussão

Os aços inoxidáveis austeníticos da série 300 são mundialmente conhecidos por sua boa resistência à corrosão, porém um dos problemas ao se trabalhar com esses aços em altas temperaturas é a precipitação de fases deletérias como fase sigma, laves, chi e carbonetos. Essas fases retiram elementos importantes de liga da matriz austenítica deixando a mesma empobrecida de elementos como Cr, Mo e Ni diminuindo a resistência à corrosão desses aços (3). Um estudo termodinâmico prévio foi feito para prever as possíveis fases deletérias e a possível faixa de temperatura na qual essas fases podem se precipitar. Essa simulação é mostrada na figura 2.

Pela simulação apresentada, é possível observar que fases deletérias como a fase sigma se precipita na faixa de temperatura entre 500 °C e 900 °C para o aço 316L. A solubilização para esse aço ocorre a uma temperatura acima de 1000 °C. A temperatura selecionada para os tratamentos térmicos foi de 760 °C. Antes do tratamento térmico a 760 °C por 72 h, as amostras do aço 316L foram solubilizadas a 1150 °C por 30 min. O resfriamento foi feito em água (resfriamento rápido). Após esse primeiro tratamento térmico objetivando obter somente

a fase matriz, as amostras do aço 316L passaram por um tratamento térmico a 760 °C por 3 dias (72 h). O objetivo desse tratamento térmico foi a precipitação de fases deletérias como a fase sigma para que a resistência à corrosão por CO₂ pudesse ser avaliada também para amostras tratadas termicamente além da condição como recebida. A identificação dessas fases no material ainda será feita por técnicas como difração de raio X (trabalhos futuros).

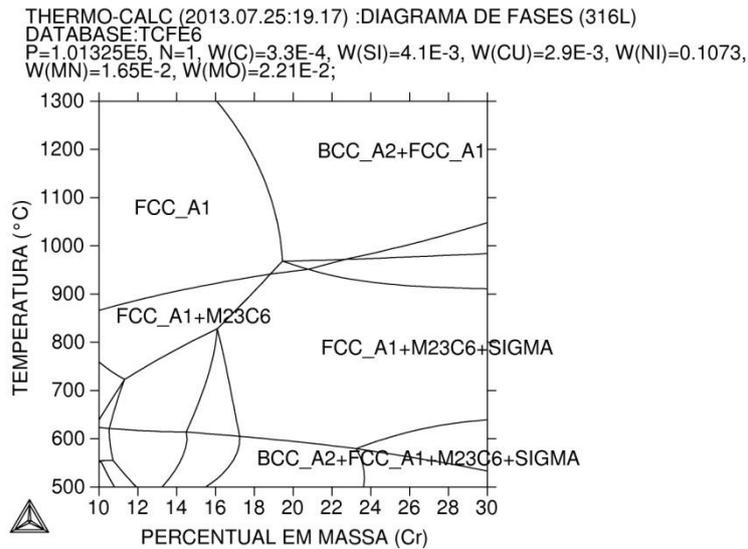


Figura 2 – Simulação termodinâmica para o aço 316L

Após os tratamentos térmicos, as amostras foram embutidas em resina conforme descrito na seção materiais e métodos para dar início aos ensaios de corrosão por CO₂.

Antes de dar início aos ensaios de corrosão por CO₂ usando a técnica de polarização linear, a solução TQ3219 foi desaerada com N₂ até atingir um pH de $8,2 \pm 0,1$ e saturada com CO₂ até atingir um pH de $5,1 \pm 0,1$ (solução ácida). O CO₂ ao reagir com a água de poço de petróleo, forma ácidos baixando então o valor do pH. Esse ácido (ácido carbônico) pode reagir com o Fe, Cr, Mo degradando os materiais. O ambiente do pré-sal é muito hostil devido à presença desses ácidos. Os valores do pH com o tempo são mostrados na figura 3 para o borbulhamento com N₂ como para o borbulhamento com CO₂. Cada borbulhamento durou em média 60 min. A solução leva em média 40 min para a saturação completa de CO₂. Após a saturação da solução com CO₂, a amostra foi colocada em contato com a solução até atingir o potencial de circuito aberto (- 0,40 V) que durou em média 30 min. Após a estabilização de seu potencial de circuito aberto, deu-se início aos ensaios de corrosão por CO₂.

A técnica usada para esses ensaios foi a técnica de polarização linear. Essa técnica permite uma avaliação do que ocorreu na superfície das amostras analisando suas curvas de polarização. O principal parâmetro para analisar a resistência à corrosão é a densidade de corrente anódica. O potencial de corrosão também é um importante parâmetro para avaliar a resistência à corrosão dos aços. Quanto mais positivo, teoricamente, mais resistente seria o material.

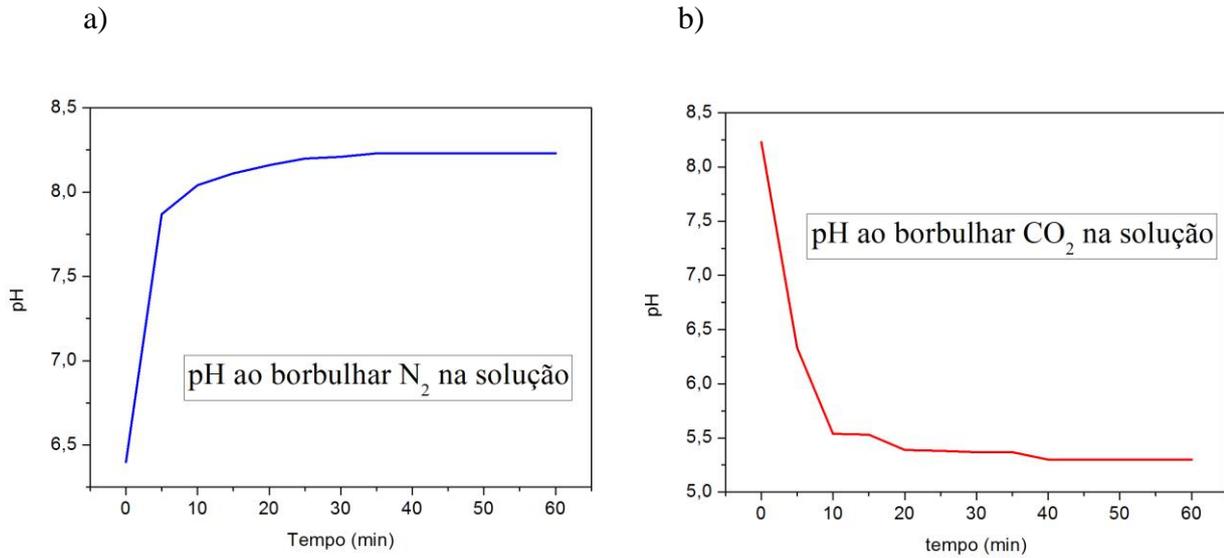


Figura 3 – pH da solução em função do borbulhamento com a) N_2 e b) CO_2

A figura 4 mostra os resultados das curvas de polarização linear para amostras do aço 316L na condição como recebida e tratada termicamente a $760\text{ }^\circ\text{C}$ por 72 h.

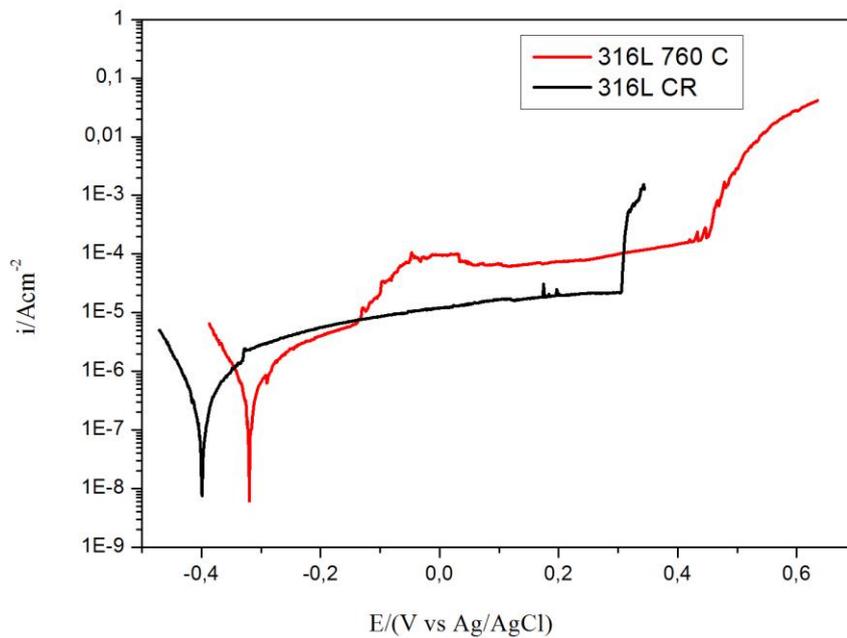


Figura 4 – curvas de polarização linear para amostras do aço 316L

As curvas de polarização linear mostram que o aço 316L tratado termicamente não foi tão resistente à corrosão por CO_2 , sua densidade de corrente anódica apresenta irregularidades

como ruído eletroquímico indicando que o filme passivo não foi tão eficiente. A amostra na condição como recebida também não foi tão resistente à corrosão por CO₂. Embora ambos passivando no meio considerado, o filme passivo não é tão eficiente ocorrendo a quebra do mesmo antes do potencial de 0,50 V. Como o reagente de maior teor da solução TQ3219 é o NaCl, espera-se corrosão localizada para essas amostras. A tabela 3 mostra os potenciais de corrosão, de pite e a diferença entre eles. Segundo SEDRIKS, a resistência à corrosão em curvas de polarização é medida usando a diferença entre o potencial de pite e o potencial de corrosão (7). Quanto maior esse valor, mais resistente é o material. A terceira coluna da tabela 3 difere em 0,05 V para as amostras citadas.

Tabela 3 – E_{corr}, E_{pite} e ΔE (Ag/AgCl) para as amostras do aço 316L.

Amostras	E _{corr} (V)	E _{pite} (V)	ΔE (V)
316L CR	-0,40	0,30	0,70
316L 760 °C	-0,31	0,44	0,75

Após os ensaios de polarização linear, foram feitas micrografias das amostras em MEV conforme mostra a figura 5. Pelas micrografias é possível observar pites na amostra do aço 316L tratada termicamente. A amostra na condição como recebida teve somente alguns pequenos orifícios que não são pites.

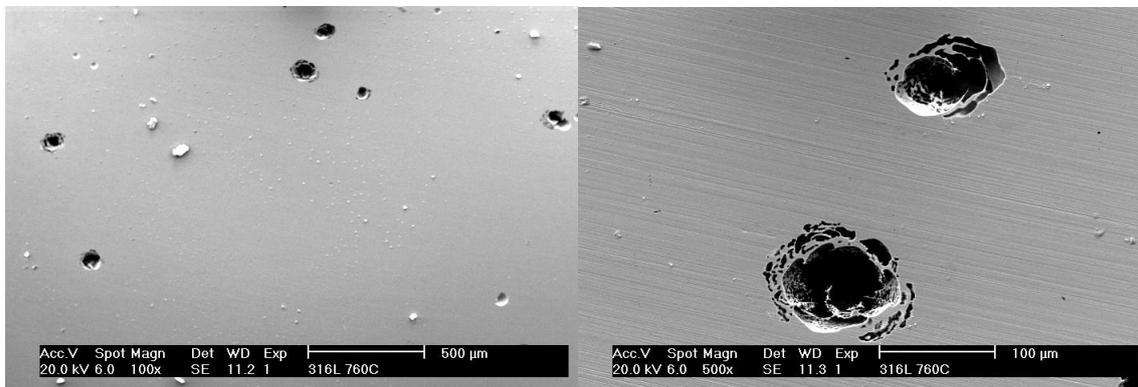


Figura 5 – Micrografias da amostra do aço 316L a 760 °C após ensaio de corrosão por CO₂. MEV com aumento de 100X e 500X, respectivamente

A amostra do aço 316L na condição como recebida não apresentou corrosão localizada. Somente a amostra tratada termicamente apresentou pites em sua superfície. Esse resultado mostra a influência de tratamentos térmicos na resistência à corrosão de aços inoxidáveis. Durante os tratamentos térmicos, pode ter havido a precipitação de fases deletérias diminuindo a resistência à corrosão por CO₂. Além do meio corrosivo conter o íon cloreto, o pH ácido também acelera esse processo. Segundo NESCI, a taxa de corrosão aumenta com a diminuição do pH (8), ou seja, quanto mais ácida for a solução, maior será a taxa de corrosão.

Outra hipótese que ainda será investigada será a formação de fase sigma que deixaria a matriz pobre de elementos de liga como o Cr e Mo para a amostra tratada termicamente. Esses

elementos garantem a resistência à corrosão por pites, principalmente o Mo que reage preferencialmente com o íon cloreto criando sais insolúveis (cloreto de molibidênio) inibindo sua ação e permitindo a passivação da liga metálica (9).

Foram também realizados experimentos na solução TQ3219 desaerada com N₂ porém sem a presença do gás CO₂. A figura 6 mostra as curvas de polarização para as amostras do aço 316L na condição como recebida em meio aquoso da solução TQ3219 com e sem CO₂.

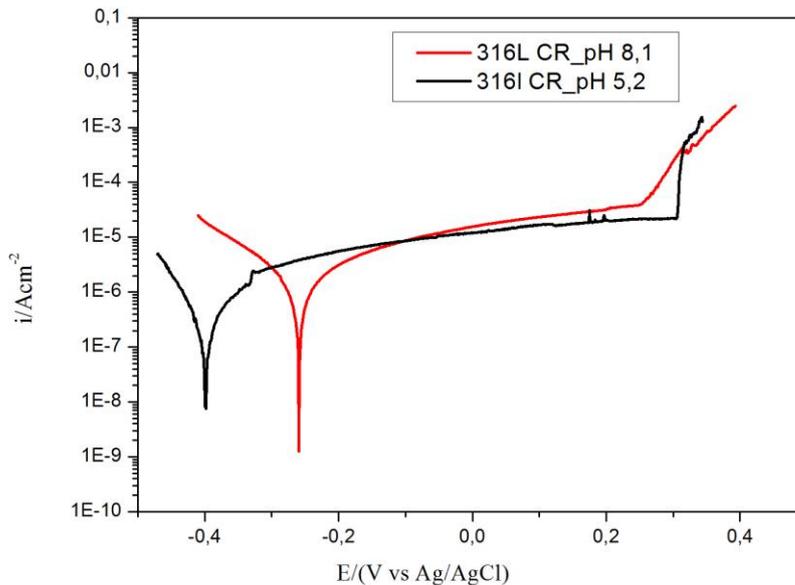


Figura 6 - Curvas de polarização linear para amostra do aço 316L na condição como recebida em solução aquosa com e sem CO₂

Pela figura 6 é possível notar que, na solução livre de CO₂ (pH 8,1), houve um deslocamento do potencial de corrosão para valores mais positivos. O E_{corr} para a amostra na solução saturada com CO₂ (pH 5,2) é de -0,40 V. Já o E_{corr} para a amostra na solução sem CO₂ (pH 8,1) é de -0,26 V. Os potenciais de pite continuam próximos um do outro. ΔE_{pite} entre as duas curvas de polarização da figura 6 é de 0,05 V. O potencial de pite quase não foi afetado. Isso indica que a resistência à corrosão por CO₂ para a amostra na condição como recebida nas duas soluções não houve alteração considerável. A densidade de corrente anódica continua praticamente a mesma, entre 10⁻⁵ A/cm² a 10⁻⁶ A/cm². Esse baixo valor para a densidade de corrente anódica caracteriza um estado de passivação (7). Outras técnicas de ensaios eletroquímicos ainda serão usadas em trabalhos futuros para avaliar a corrosão por CO₂ do aço 316L na condição como recebida, visto que sua curva de polarização linear mostra uma resistência à corrosão por CO₂ não muito boa, porém a superfície da amostra vista em MEV mostra somente os riscos da lixa e alguns pequenos orifícios que não são pites.

Conclusões

O aço 316L apresentou um comportamento diferente tanto para a condição como recebida como para a condição de tratamento térmico a 760 °C por 72 h. A simulação termodinâmica previu a precipitação de fases deletérias no material. Esse tratamento térmico pode ter influenciado no resultado de corrosão por CO₂, uma vez que somente a amostra tratada termicamente apresentou pites em sua superfície. Isso pode ser atribuído ao efeito de fases deletérias no material, como fase sigma. A amostra do aço 316L na condição como recebida apresentou maior resistência à corrosão por CO₂ (no caso, corrosão localizada) do que a amostra tratada termicamente. Os resultados também mostraram que o gás CO₂ deixa o meio mais agressivo, uma vez que houve a diminuição do potencial de corrosão para a amostra do aço 316L na condição como recebida. A região do pré-sal é bem mais hostil do que o ambiente reproduzido em laboratório, logo os resultados obtidos mostram a não viabilidade do aço 316L para a extração de petróleo da região pré-sal, visto que o mesmo em certas condições é suscetível à corrosão localizada. É aconselhável nesse caso, o uso de Ligas Resistentes à Corrosão, ou seja, os aços superausteníticos.

Referências bibliográficas

- (1) COPPE - INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA. **Corrida para o mar: os desafios tecnológicos e ambientais do pré-sal**. Disponível em: <<http://www.coppe.ufrj.br/coppe/publicacoes.html>>. Acesso em: 20 de nov. de 2012
- (2) KERMANI AND A. MORSHED. **Carbon Dioxide Corrosion in Oil and Gas Production – A compendium**. United Kindom, corrosion, 2003. v.59, nº 8.
- (3) A. F. PADILHA and P. R. RIOS. **Decomposition of austenitic stainless steels**. ISIJ International, April, 2002. p 325-337
- (4) A. C. TOMASELLI, **Corrosão a altas temperaturas**: Sandvik.
- (5) PETROBRAS/ CENPES. **Caracterização de águas coletadas nos tanques do Terminal de São Sebastião** (relatório 93 008-205): 4º coleta. Instituto de Pesquisas Tecnológicas. São Paulo, 2007.
- (6) CHILINGAR, G. V., MOURHATCH, R., AL-QAHTANI, G. D. **The Fundamentals of Corrosion and Scaling for Petroleum and Environmental Engineers**. Houston: Editora Gulf Publishing Company, 2008.
- (7) SEDRIKS, A.J. **Corrosion of Stainless Steels**, 2º ed, Nova York: John Wiley & Sons Inc., 1996.
- (8) NESIC, N; LUNDE, L. **Carbon Dioxide Corrosion of Carbon Steel in Two Phase Flow**. NACE international, Corrosion vol. 9. Nº 50, 1994.
- (9) Schneider, A and Kuron, D. **AES analysis of pits and passive films formed on Fe-Cr, Fe-Mo and Fe-Cr-Mo alloys**. Corrosion Science, 1990. vol. 31. p 191