

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).

Avaliação do desempenho de materiais para seleção da metalurgia adequada para tubos de aquecedores de óleo

Victor G. Silva^a, Cynthia A. Andrade^b, Flavia M. F. Guedes^c, Rosane F. de Brito^d, Neusvaldo L. de Almeida^e, Gislaime M. Bragagnolo^f

Abstract

The main function of oil heater in a petroleum industry is to heat the crude oil to a certain temperature for increasing the production separator efficiency. The aim of this work was to evaluate, in laboratory, the performance of metallic's alloys in oil heater conditions to indicate the best material for this application, in terms of corrosion behavior. The aqueous solution employed in tests was composed by high chloride content, CO₂, H₂S and/or O₂. pH, temperature and pressure were similar to shell and tubes heater exchanger's operational conditions. The materials tested in autoclaves were carbon steel (ABNT 1020), ASTM A 213 grade T5 (T5) and ASTM A 213 grade T9 (T9). The results showed that T9 steels had the best performance in this environment even in presence of O₂. However, it is essential to improve scaling precipitation in heat exchangers tubes and the entry of oxygen into the process plant, because this material is susceptible to crevice corrosion in presence of deposits and O₂, and to localized corrosion in the presence of elementary sulfur (H₂S reaction with O₂).

Keywords: corrosion, heat exchanger, materials selection.

Resumo

Os aquecedores de petróleo presentes nas unidades estacionárias de produção (UEP) têm como principal função aquecer o óleo bruto para aumentar a eficiência do separador de produção. O objetivo deste trabalho foi avaliar comparativamente, através de ensaios em laboratório, o desempenho de ligas metálicas em ambientes similares aos encontrados em aquecedores de petróleo. Empregou-se um meio aquoso contendo alta salinidade, CO₂, H₂S e/ou O₂, com pH, pressão e temperatura típicas destes permutadores do tipo casco e tubos. As ligas estudadas foram o aço carbono (ABNT 1020) e os aços-liga ASTM A 213 graus T5 e T9. Com base nos resultados de taxa de corrosão e de taxa de pites verificou-se que a liga T9 é a melhor opção de material para o feixe de aquecedores, tendo em vista que apresentou excelente comportamento em relação à corrosão uniforme e, mesmo na presença de oxigênio, não teve sua resistência reduzida significativamente. No entanto, para que este material confirme o desempenho esperado é fundamental que se controle a precipitação de incrustações no feixe dos permutadores e a entrada de oxigênio na planta, pois este material é suscetível à corrosão em frestas, na presença concomitante de depósitos e O₂, e à corrosão localizada na presença de enxofre elementar (reação de H₂S com O₂).

^a Mestre, Engenheiro de Equipamentos - PETROBRAS

^b Mestre, Consultora Sênior - PETROBRAS

^c Doutora, Engenheira de Processamento - PETROBRAS

^d Química Bacharel - Técnica Química de Petróleo - PETROBRAS

^e Mestre, Pesquisador - IPT

^f Química, Pesquisadora - IPT

Palavras-chave: corrosão, permutador de calor, seleção de materiais, aços baixa liga com 5%Cr e 9%Cr

Introdução

As plantas de processo de uma UEP apresentam facilidades de produção de complexidades variáveis em função das características do fluido processado; no entanto, todas visam, invariavelmente, separar gás e óleo, sob condições controladas e remover água, sais e outras impurezas de forma a adequar as correntes para serem transferidas. Na Figura 1 é apresentado um fluxograma simplificado do processamento primário de petróleo de uma Unidade de Produção.

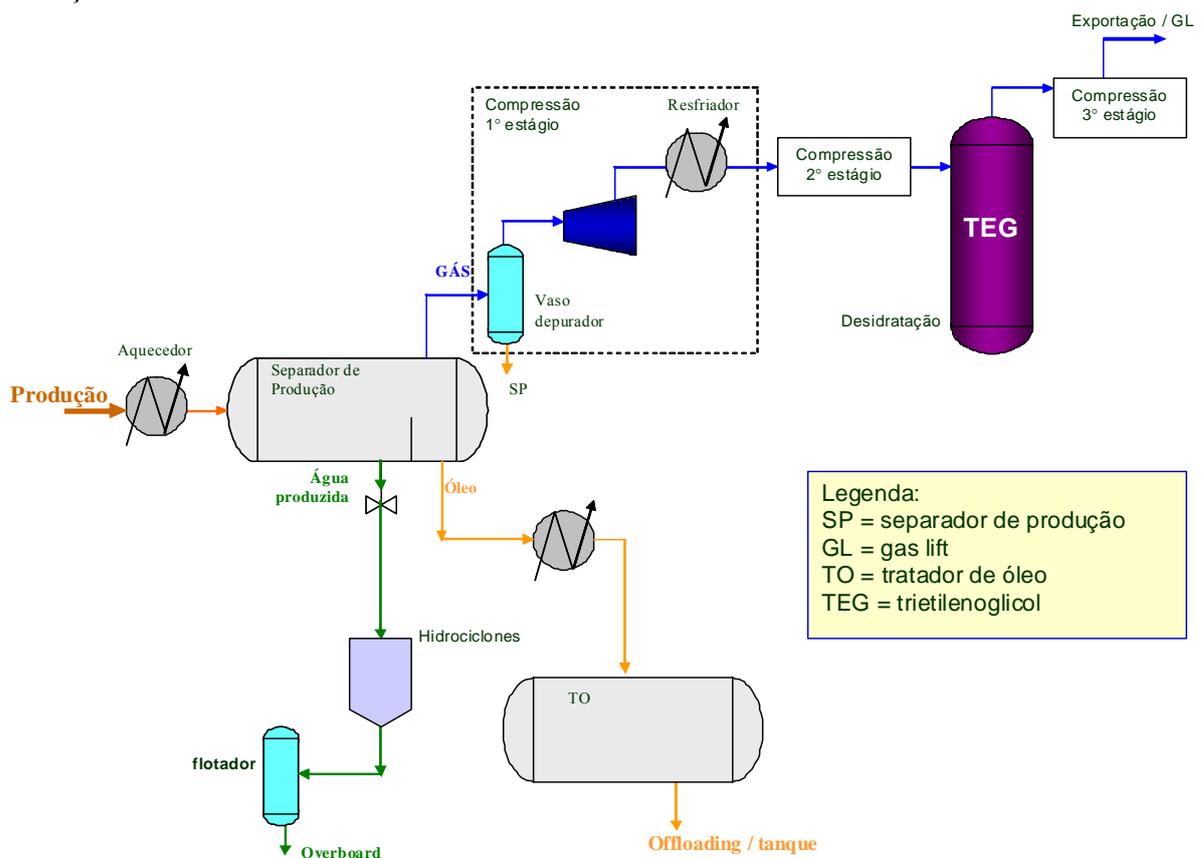


Figura 1: Fluxograma típico de processamento primário de fluidos em uma unidade de produção.

O crescente volume de água produzida, em função do amadurecimento dos campos, aumenta a demanda de capacidade de processamento dos sistemas de tratamento de água destas Unidades. A operação dos equipamentos em condições que excedam sua capacidade de projeto compromete a qualidade do óleo a ser exportado e a qualidade da água produzida a ser descartada. A maior quantidade de água contribui, também, para aumentar os riscos de falhas dos equipamentos da planta, principalmente, aqueles relacionados aos tubos dos aquecedores de óleo do tipo casco e tubos, pois com o aumento do BSW, há maior possibilidade de segregação da água e seu contato com a superfície metálica.

A função dos aquecedores de óleo é elevar a temperatura do petróleo que chega à plataforma para auxiliar na separação óleo/água/gás no separador de produção. Sua maior vulnerabilidade à corrosão decorre do fato de normalmente serem fabricados em aço carbono (ASTM A 179 [1]) e apresentarem baixa espessura de parede (cerca de 2,0 mm). Geralmente, o fluido produzido (óleo) flui pelo casco e a água de aquecimento (água industrial) pelos tubos.

A corrosão mais intensa que ocorre do lado do óleo se deve, conforme mencionado anteriormente, ao aumento do volume de água no fluido produzido que ocorre nos campos maduros e à corrosividade da água produzida, que possui uma salinidade consideravelmente alta (aproximadamente 100.000 mg/L de NaCl), ácidos orgânicos, bicarbonatos e dióxido de carbono (CO₂) dissolvido. Este gás quando reage com a água e forma ácido carbônico que diminui o pH do fluido, acelerando as reações de corrosão.

Alguns campos também possuem gás sulfídrico (H₂S) dissolvido nos hidrocarbonetos produzidos. A maior preocupação com o H₂S está relacionada à corrosão sob tensão por sulfetos. No entanto, sua presença pode contribuir, ainda, para o aumento da corrosividade do meio, pois a corrosão do aço-carbono por este gás leva à formação de um filme de sulfeto de ferro (FeS) que é extremamente insolúvel, condutor de elétrons, além de ser catódico em relação ao aço nu. Logo, na presença de H₂S a corrosão localizada do aço-carbono tende a ser favorecida.

Outro elemento que influencia significativamente na corrosividade do meio é o oxigênio dissolvido. Em geral, o fluido produzido não contém este contaminante, porém, analisando o aspecto visual dos tubos corroídos no campo é possível observar a formação de produtos de corrosão típicos de meios contendo oxigênio (depósitos de cor alaranjada). A contaminação de plantas de tratamento de óleo com oxigênio é comum e ocorre principalmente quando um dos trens de processo encontra-se inoperante e não são seguidos os procedimentos de preservação e inertização de linhas, vasos e equipamentos de troca térmica. Os reciclados de água oleosa do *slope vessel* devido à operação da planta com temperaturas abaixo dos valores previstos no projeto e, conseqüentemente, o não enquadramento do TOG (teor de óleos e graxas) para descarte no mar, também são fontes prováveis de contaminação de plantas de processamento primário com oxigênio dissolvido.

O presente trabalho tem como objetivo estudar, em laboratório, alternativas de metalurgia para aquecedores de óleo do tipo casco e tubos, visando aumentar a vida útil do feixe destes permutadores de calor.

Metodologia

Materiais Selecionados

Devido à presença considerável de CO₂ nos fluidos produzidos que circulam pelos aquecedores de óleo, a escolha dos potenciais candidatos à metalurgia para fabricação do feixe destes equipamentos foi baseada na sua resistência à corrosão pelo CO₂. De acordo com a Figura 2 é possível observar que ligas com maior teor de Cr tem sua resistência à corrosão pelo CO₂ aumentada.

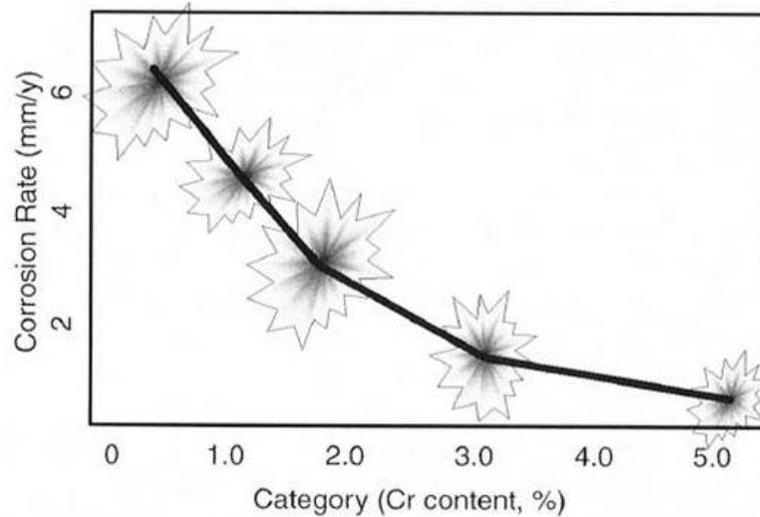


Figura 2: Efeito do Cr na corrosão pelo CO₂ [2].

Assim, os materiais escolhidos para serem testados, em laboratório, em comparação com o aço-carbono (ABNT 1020) foram: ASTM A213 [3] grau T5 e ASTM A213 [3] grau T9. Os aços inoxidáveis (teor de cromo > 12%) não foram selecionados para teste pelo alto custo e pela possibilidade de formação de par galvânico quando acoplado ao espelho fabricado em aço-carbono. A composição química destes materiais está apresentada na Tabela 1.

Tabela 1: Composição química dos materiais candidatos.

Materiais	Elementos % (m/m)										
	C	Mn	P	S	Si	Cu	Ni	Cr	Mo	N	W
ABNT 1020	0,19	0,43	0,021	0,008	0,19	-	-	-	-	-	-
ASTM A 213 grau T5	0,12	0,51	<0,01	0,004	-	0,033	0,059	5,0	-	-	0,018
ASTM A 213 grau T5	0,09	0,47	0,010	0,003	-	0,059	0,113	9,6	-	-	0,01

Os corpos de prova utilizados nos ensaios de corrosão foram retirados dos próprios tubos de trocadores de calor, exceto o aço-carbono ABNT 1020. O aço-carbono (AC) e os aços liga T5 e T9 foram usinados na forma de chapas quadradas com furo no centro para a fixação dentro das autoclaves (Figura 3). As dimensões destes foram 20 mm x 20 mm x 3 mm.



Figura 3: Geometria dos corpos de prova utilizados nos ensaios de corrosão em laboratório.

A metodologia para preparação dos corpos de prova antes e após os ensaios se baseou na norma ASTM G1 [4] e para avaliação da corrosão localizada empregou-se a norma ASTM

G46 [5]. Em todos os ensaios de imersão foram utilizados dois corpos de prova de cada material por meio corrosivo estudado.

Metodologia dos ensaios

Na escolha dos possíveis cenários experimentados pelos aquecedores de óleo, buscaram-se informações de campo com intuito de reproduzir estes ambientes corrosivos nos ensaios de laboratório. Estes equipamentos operam, no lado óleo, em temperaturas entre 90°C e 120°C. Assim, nos ensaios de laboratório foram consideradas essas duas temperaturas limites de operação para a realização dos testes.

Em relação à composição da água produzida, empregou-se aquela considerada de maior corrosividade dentro de alguns campos avaliados, ou seja, contendo 100.000 mg/L de cloreto de sódio, 280 mg/L de bicarbonato de sódio e 180 mg/L de ácido acético.

Quanto aos gases dissolvidos, foram estabelecidas 4 condições que procuraram refletir a maioria dos meios encontrados em aquecedores de óleo de campos maduros, que seriam:

- Meio 1, contendo apenas CO₂: buscou-se observar o efeito isolado do CO₂ na corrosividade das ligas pré-selecionadas;
- Meio 2, contendo CO₂ e O₂: buscou-se verificar a influência de uma possível contaminação por O₂ na corrosão destas ligas pelo CO₂;
- Meio 3, contendo a combinação de CO₂ e H₂S, sem contaminação de O₂.
- Meio 4, contendo a combinação dos três contaminantes que tem influência na corrosividade do meio (CO₂, H₂S e O₂).

A Tabela 2 mostra as condições simuladas em laboratório.

Tabela 2: Ambientes corrosivos previstos.

TIPO DE ÁGUA	TEMPERATURA	MEIO
ÁGUA PRODUZIDA (100000 mg/L NaCl + 280 mg/L HCO ₃ ⁻ + 180 mg/L HAc)	90°C	1. CO ₂
		2. CO ₂ + O ₂
		3. CO ₂ + H ₂ S
		4. (CO ₂ + H ₂ S) + (N ₂ + O ₂)
	120°C	1. CO ₂
		2. CO ₂ + O ₂
		3. CO ₂ + H ₂ S
		4. (CO ₂ + H ₂ S) + (N ₂ + O ₂)

Vale ressaltar que a concentração de H₂S e O₂ no meio corrosivo é muito menor do que a concentração de CO₂. O CO₂ está presente nos fluidos produzidos na ordem de centenas a milhares de mg/L, enquanto que o H₂S está presente na ordem de dezenas de mg/L e o O₂ na ordem de grandeza de µg/L. Por outro lado, a Figura 4 mostra que mesmo em pequenas concentrações o oxigênio apresenta uma influência muito maior na corrosão de aços carbono do que os outros contaminantes.

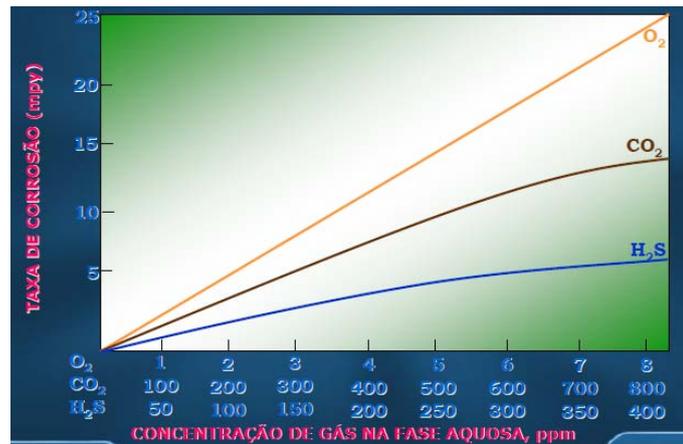


Figura 4: Influência do oxigênio na corrosão do aço carbono. [6]

A razão volume de solução/área dos corpos de prova foi definida como sendo de 100 mL/cm², o que nestes casos, limitou o número de corpos de prova a serem ensaiados nas autoclaves, em seis corpos de prova para a autoclave de 10 L (volume útil 8,6 litros). Após uma série de testes preliminares, foi determinado que o tempo de duração dos ensaios de imersão seria de 20 dias.

Para atingir as concentrações desejadas dos gases em solução, compatíveis com as encontradas nos campos de produção, foi necessário calcular as misturas de gases que seriam utilizadas nos ensaios, com exceção dos ensaios contendo apenas CO₂ (100%).

Os ensaios de imersão foram realizados de acordo com a matriz de testes apresentada na Tabela.

Tabela 3: Condições finais dos testes em relação à concentração dos gases dissolvidos.

Ensaio	Meio aquoso	pCO ₂ (bar)	pH ₂ S (bar)	O ₂ em solução (µg/L)	P _{Total} (bar)	pH	Temp. (°C)	Agitação (RPM)
1	100.000 mg/L de NaCl 280 mg/L de bicarbonato 180 mg/L de Ácido acético	1,0	-	-	1,7	5	90	200
2			-	-	2,5	5	120	
3			-	200	1,7	5	90	
4			-	200	2,5	5	120	
5			0,0014	-	1,7	5	90	
6			0,0014	-	2,5	5	120	
7			0,0014	200	2,8	5	90	
8			0,0014	200	4,2	5	120	

Para simular o meio com CO₂ + O₂ utilizou-se a mistura contendo 0,7% de oxigênio com balanço em CO₂. De acordo com os cálculos, o uso desta mistura resultaria em uma concentração de O₂ na fase líquida de 200 ppb, tanto para 90°C quanto para 120°C. O meio CO₂ + H₂S foi simulado com a mistura contendo 0,14% de H₂S e balanço em CO₂, independente da temperatura de teste. E, por fim, para o meio contendo CO₂ + O₂ + H₂S foram utilizadas duas misturas, sendo elas: CO₂ + H₂S (0,14% de H₂S e balanço em CO₂) e N₂ + O₂, contendo 1,13% de O₂ e balanço em N₂. A necessidade de usar duas misturas para simular este meio se deve à impossibilidade de se fabricar uma única mistura contendo os três gases. O nitrogênio é um gás inerte que não influencia nos processos corrosivos, e foi utilizado apenas como balanço nesta última mistura com o objetivo de gerar 200 ppb de O₂ na fase líquida.

Vale destacar que todos os ensaios foram realizados com borbulhamento contínuo da mistura de gás, com exceção daqueles que continham apenas CO₂, o qual por se tratar de um único gás, seria possível manter sua concentração no meio controlando, apenas, a pressão total do teste. Nos demais meios, o borbulhamento contínuo permitiu o equilíbrio dos gases na solução e a manutenção das condições corrosivas iniciais ao longo de todo o ensaio, visto que estes foram conduzidos em um vaso fechado com volume limitado (autoclave) onde as espécies corrosivas tendem a ser consumidas nas reações com os materiais estudados.

Metodologias empregadas na Avaliação dos Corpos de Prova

No final da exposição aos meios corrosivos, os corpos de prova foram submetidos à série de avaliações descritas nos itens a seguir.

Determinação da taxa de corrosão uniforme e localizada

Após o ensaio de corrosão, em duplicata, os corpos de prova foram submetidos à decapagem para a determinação da perda de massa em solução apropriada. A solução utilizada para decapar os corpos de prova de aço-carbono ou aço-liga foi a estabelecida pela norma ASTM G1 [4]. Conforme mencionado anteriormente o procedimento adotado não consistiu de decapagens cíclicas assim como o estabelecido nesta norma. A decapagem foi realizada por um tempo necessário (uniforme para todos os corpos de prova) para a remoção dos produtos de corrosão. A verificação da existência de produtos de corrosão foi feita, inicialmente, por observação visual a olho desarmado, confirmada posteriormente, quando necessário, com auxílio de um estereoscópio. Durante a imersão, a remoção dos produtos de corrosão foi auxiliada pela ação mecânica (manual) de uma escova com cerdas de Nylon. A taxa de corrosão, quando uniforme, foi calculada de acordo com a seguinte fórmula:

$$\text{Taxa de corrosão (mm/ano)} = (K \cdot \Delta m) / (S \cdot t \cdot \rho)$$

Sendo:

K = constante com valor de 87600 (para taxa expressa em mm/ano).

Δm = diferença de massa antes e após exposição ao ensaio em autoclave em (g).

S = área exposta do corpo de prova (cm²).

t = tempo de exposição em (h), que no projeto varia entre 480 h e 720 h.

ρ = massa específica (g/cm³).

Para os aços-carbono e aço-liga a densidade foi estabelecida como sendo $7,86 \text{ g/cm}^3$, apesar destes materiais não possuírem exatamente os mesmos valores de ρ . Para os aços liga deste trabalho, as fichas técnicas comerciais geralmente indicavam uma faixa de valores entre $7,7 \text{ g/cm}^3$ e $8,0 \text{ g/cm}^3$. A taxa de corrosão, quando localizada, foi calculada de acordo com a seguinte fórmula:

$$\text{Taxa de corrosão (mm/ano)} = (365 \cdot Y) / t$$

Sendo:

Y = profundidade máxima dos pites (mm).

t = tempo de exposição em dias que no projeto varia entre 20 dias e 30 dias.

Registro fotográfico

Os corpos de prova foram fotografados com auxílio de estereoscópio antes e após serem submetidos ao ensaio de corrosão em autoclave para o registro das características visuais do produto de corrosão e do substrato.

Análises Microestruturais e Microanálises Químicas Qualitativas

A morfologia dos produtos de corrosão foi observada em microscópio eletrônico de varredura (MEV). Adicionalmente, microanálises químicas qualitativas foram realizadas por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) com o objetivo de verificar, em termos comparativos, as diferentes composições químicas elementares dos produtos de corrosão presentes. Este mesmo procedimento foi realizado após a decapagem dos produtos de corrosão, porém neste caso o objetivo era verificar a morfologia do ataque ao substrato.

Adicionalmente, após decapagem, os corpos de prova foram avaliados em microscópio confocal para a verificação e medidas da extensão/profundidade de possíveis ataques localizados (pites).

Análise dos Produtos de Corrosão por Difração de Raios X (DRX)

Foram feitas análises por DRX diretamente sobre os produtos de corrosão formados sobre os corpos de prova para identificar os compostos cristalinos presentes.

Resultados e discussão

Ensaio na $T = 90^\circ\text{C}$

Os resultados das taxas de corrosão uniforme média dos dois corpos de prova ensaiados e das taxas de corrosão localizada na temperatura de 90°C foram plotados graficamente, por material, e estão apresentados na Figura 5 e na Figura 6, respectivamente.

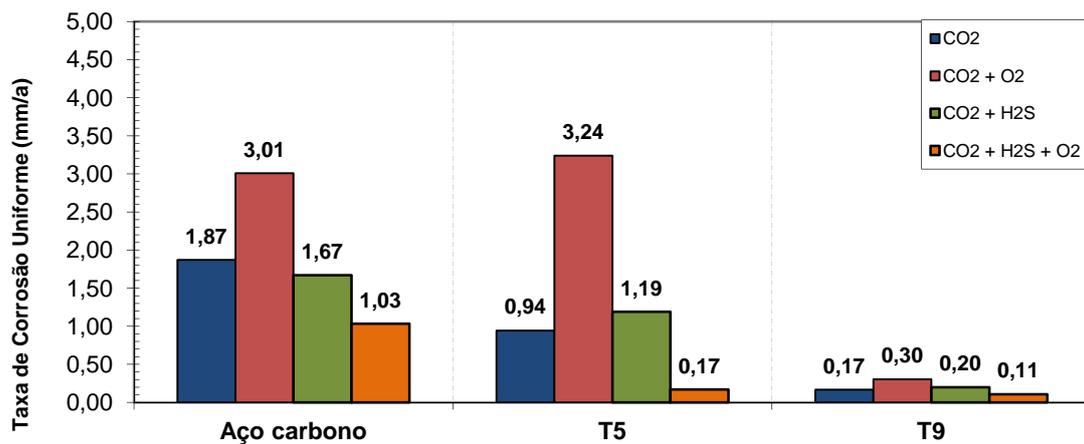


Figura 5: Taxa de corrosão uniforme média do aço carbono, T5 e T9 nos ensaios a 90°C, 100.000 mg/L de NaCl, pCO₂/pH₂S = 715 e pH = 5,0.

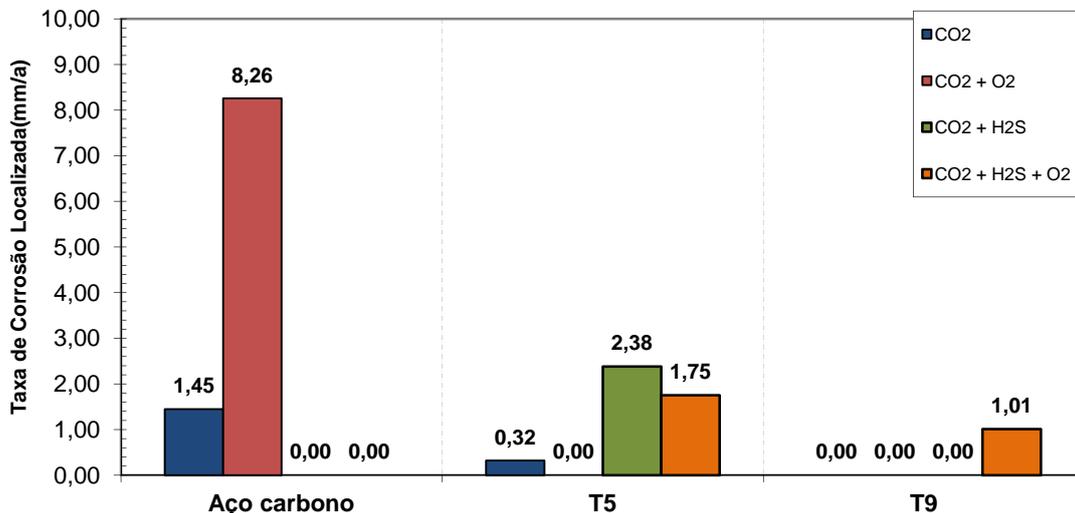


Figura 6: Taxa de corrosão localizada do aço carbono, T5 e T9 nos ensaios a 90°C, 100.000 mg/L de NaCl, pCO₂/pH₂S = 715 e pH = 5,0.

Da Figura 5 é possível observar que o aço ASTM A213 grau T9 foi o material que apresentou a menor taxa de corrosão uniforme em todas as condições ensaiadas a 90°C. Por outro lado, o aço carbono foi o material que apresentou as maiores taxas de corrosão em todos os ambientes, exceto no meio contendo CO₂ + O₂, cuja taxa foi ligeiramente inferior (3,01 mm/ano) à do T5 (3,24 mm/ano). Esta redução da taxa de corrosão com o aumento do teor de cromo se deve à dissolução preferencial do cromo do material e à formação de uma camada protetora a base de Cr(OH)₃ e traços de Cr₇C₃ e Cr₂O₃ que domina a reação anódica [7]. No aço-carbono onde este elemento de liga está ausente, a dissolução do Fe predomina a reação anódica e há a formação de carbonato de ferro (FeCO₃) que, a 90°C, apresenta características semi-protetoras.

As análises por DRX, apresentadas na Tabela 4 no meio com CO₂, confirmaram esta informação e identificaram como composto predominante na superfície do aço-carbono o

carbonato de ferro (FeCO_3), enquanto que no T5 e T9 aparecem também substâncias cristalinas a base de carbeto de ferro e cromo.

Tabela 4: Análises de Difração de Raios-X nos ensaios a 90°C.

Ensaio	Fases cristalinas	Material		
		1020	T5	T9
1 (CO_2)	Ferro metálico	X	X	X
	Carbonato de ferro (siderita)	X	X	X
	Carbeto de cromo	-	X	X
	Cloreto de sódio (halita)	X	-	-
2 ($\text{CO}_2 + \text{O}_2$)	Ferro metálico	X	X	X
	Carbonato de ferro (siderita)	X	X	X
	Óxido básico de ferro (akaganeita)	-	X	-
	Carbeto de ferro e cromo	-	-	X
	Carbeto de ferro (cohenita)	X	-	-
	Óxido básico de ferro III (goethita)	-	-	X
	Possível presença carbeto de cromo	-	X	-
3 ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$)	Carbonato de ferro (siderita)	X	X	X
	Cloreto de sódio (halita)	X	X	X
	Carbeto de ferro (cohenita)	X	-	-
	Sulfeto de ferro	X	X	-
	Sulfeto de ferro (mackinawita)	X	X	-
	óxido de cromo	-	X	-
	Liga metálica (possivelmente fe-cr)	-	X	X
4 ($\text{CO}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{S}$)	Carbonato de ferro (siderita)	X	-	-
	Cloreto de sódio (halita)	X	-	X
	Carbeto de ferro (cohenita)	-	-	-
	Sulfeto de níquel	X	X	X
	Sulfeto de ferro (mackinawita)	X	-	-
	Sulfeto de ferro (pirita)	-	X	X
	Óxido de cromo	X	-	-
	Óxido básico de ferro III (goethita)	-	X	X
	Liga metálica (possivelmente Fe-Cr)	X	X	X

Além disso, a morfologia dos filmes formados na superfície destes três materiais, no meio com CO_2 somente (Figura 7) revela diferenças visuais significativas entre a camada formada no aço-carbono (Figura 1(a)) e as depositadas nos aços contendo cromo (Figuras 1 (b) e (c)). Observa-se que no aço-carbono apesar de haver cristais bem definidos distribuídos aleatoriamente na superfície, estes são mais porosos do que a camada amorfa (provavelmente $\text{Cr}(\text{OH})_3$) formada nos aços T5 e T9. Observa-se, contudo, a presença de fissuras nas camadas dos aços-liga, que são mais intensas no T5.

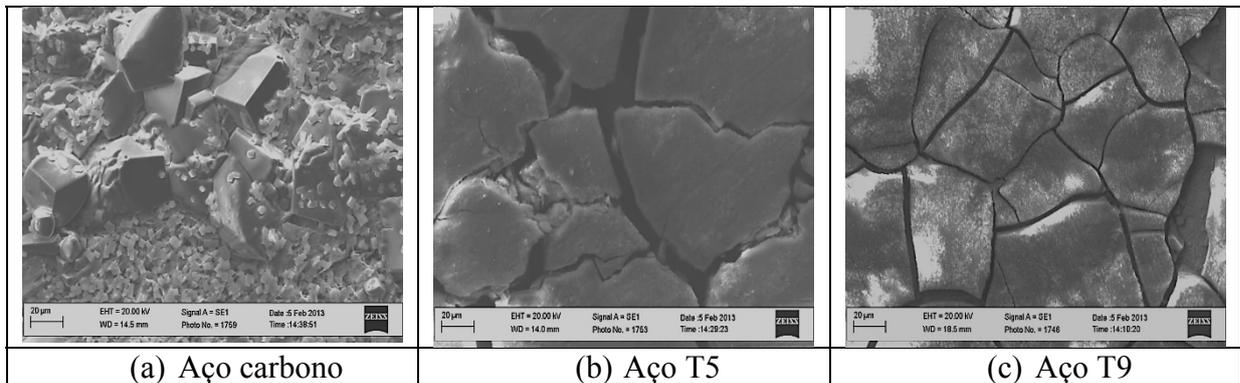


Figura 7: Filme formado após ensaio 1 (CO_2) dos três materiais.

Em relação à corrosão localizada no meio com 100% CO_2 (barra azul da Figura 6), foi detectada a presença de pites no aço-carbono e no T5. No aço-carbono este comportamento já era esperado, pois se sabe que o filme de FeCO_3 formado a 90°C é imperfeito e permite o ataque localizado ao substrato metálico nas regiões das falhas da camada conforme mostra a Figura 8. No caso do aço T5, é possível que as trincas intensas presentes no seu produto de corrosão (Figura 7 (b)) sejam os locais onde o ataque localizado tenha se iniciado. No T9, apesar do aspecto visual do corpo de prova decapado revelar a presença de linhas que acompanham a fissuras dos produtos de corrosão (Figura 7 (c)), elas são superficiais e não foram consideradas ataque ao material devido à profundidade do ataque ter sido insignificante.

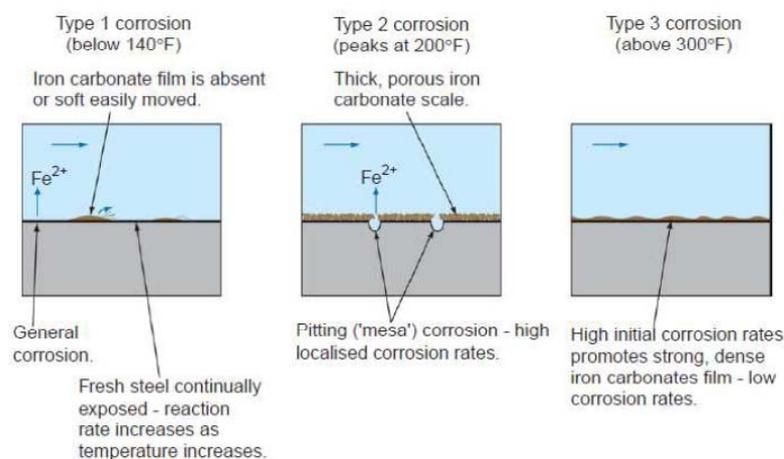


Figura 8: Influência da temperatura na formação do filme de FeCO_3 em aços ao carbono. [8]

Quando se introduz cerca de 200 ppb de oxigênio no meio com CO_2 observa-se aumento significativo da corrosão uniforme (barra vermelha da Figura 5), cujas taxas são as mais altas

dentre todos os ambientes estudados. Se compararmos estes resultados aos obtidos no ambiente com CO_2 somente (barra azul da Figura 5), verifica-se que as taxas obtidas são, pelo menos, 1,5 vezes superiores às encontradas na ausência de O_2 . Este resultado é compatível com dados da literatura [9], [10] e está associado ao fato do oxigênio agir como forte despolarizante catódico e do filme formado na presença deste contaminante ser composto por uma mistura FeCO_3 , Fe_2O_3 e Fe_3O_4 , que fornece proteção bem inferior à matriz metálica do que os filmes predominantemente formado por FeCO_3 [11]. Novamente, as análises por DRX apresentadas na Tabela 4 confirmaram a presença destes óxidos no meio contaminado com O_2 e, naturalmente, sua ausência no meio com 100% de CO_2 . Contudo, a contaminação com O_2 do meio contendo CO_2 não provocou a geração de pites nos aços T5 e T9, mas somente no aço carbono (Figura 6).

No meio com a presença combinada de H_2S e CO_2 (barra verde da Figura 5) observou-se que não houve alteração significativa da taxa de corrosão uniforme em relação à corrosão pelo CO_2 para todos os materiais. Este comportamento foi diferente de dados da literatura [12], [13] e [14] onde é citado que quando há formação preferencial de um filme aderente de sulfeto de ferro (geralmente mackinawita) é criada uma barreira protetora no metal que impede a difusão das espécies corrosivas e reduz as taxas de corrosão uniformes resultantes da corrosão pelo ácido carbônico, como mostra a Figura 9. Por outro lado, outros autores [15] afirmam que a temperatura tem grande influência na taxa de corrosão neste meio. Segundo [15], na temperatura de 90°C os aços ao carbono e aços liga tendem a apresentar taxas de corrosão em meios contendo CO_2 e H_2S similares às taxas obtidas em meios contendo somente CO_2 .

Observa-se ainda, que neste meio só foi detectada corrosão localizada no aço T5 como pode ser visto na Figura 6.

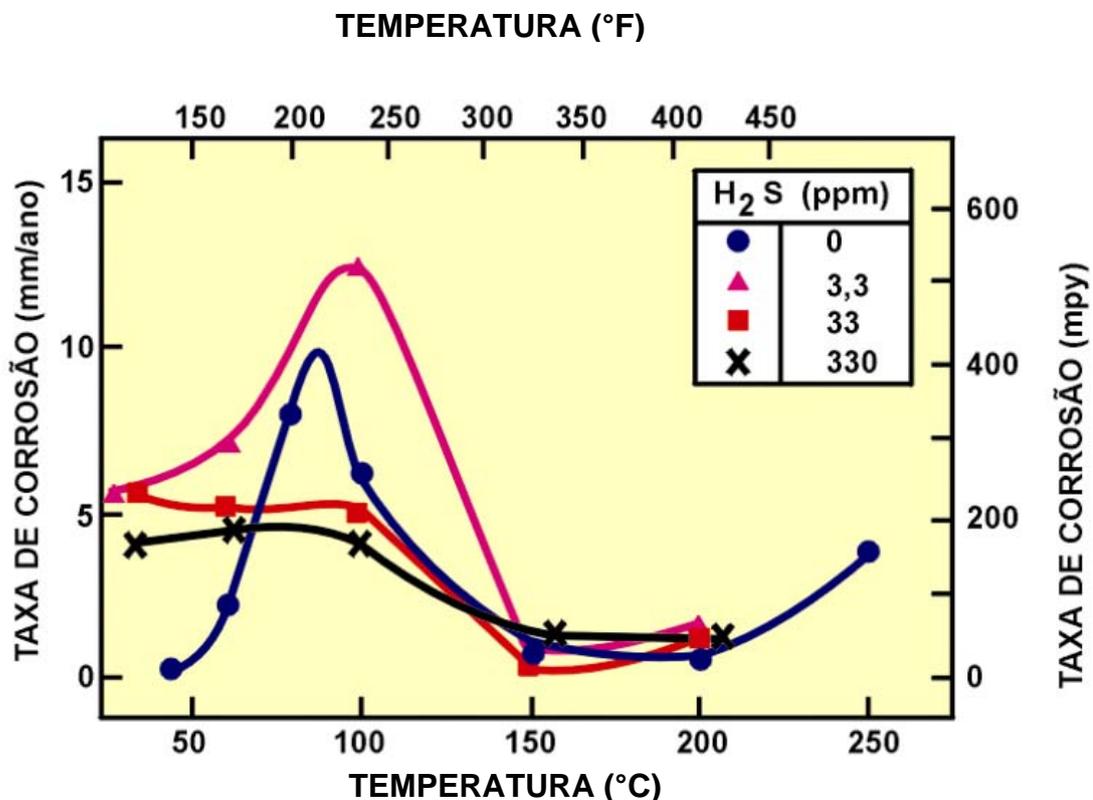
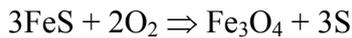


Figura 9: Efeito da temperatura e da concentração de H_2S na corrosão do aço pelo CO_2 [18], [19].

A contaminação por O₂ do meio contendo H₂S e CO₂ (barra laranja da Figura 5) não agravou, como era de se esperar, a corrosão uniforme dos aços estudados. É possível observar que para o aço-carbono, T5 e T9 as taxas de corrosão uniforme do meio contendo CO₂ + H₂S + O₂ foram inferiores às do meio contendo apenas CO₂ + H₂S (barra verde da Figura 5). Este fato pode estar relacionado com a reação que ocorre entre o H₂S (ou o FeS) e o O₂, consumindo o oxigênio e reduzindo sua concentração no meio, conforme reações abaixo:



Estas reações, contudo, levam à formação de enxofre elementar que tende a aumentar os riscos de corrosão localizada dos materiais [15], [16] fato que foi confirmado nos ensaios realizados mas, somente para os cupons de T5 e T9 (Figura 6 – barra laranja). O aspecto visual destes corpos de prova após a decapagem Figura 10 confirma a ocorrência do ataque localizado reportado na literatura.

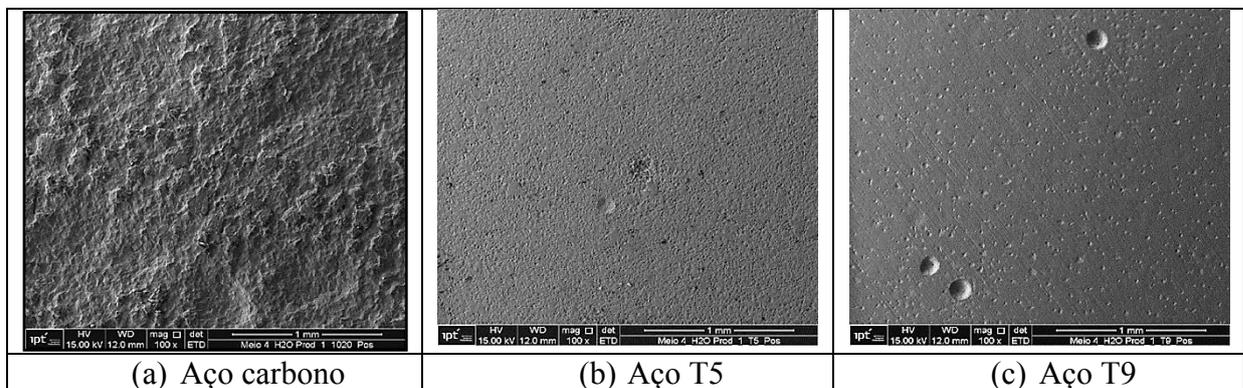


Figura 10: Análise superficial no MEV dos corpos de prova ensaiados no ensaio 4.

Destaca-se os resultados de DRX deste ensaio com os três gases (Tabela 4) que não foi detectado enxofre elementar em nenhum corpo de prova exposto ao meio com CO₂ + H₂S + O₂, apesar do teor significativo do elemento enxofre encontrado nas análises por EDS. Foi avaliada, então, a suspensão aquosa após o ensaio neste meio, separando-a da fase sólida presente, que foi também analisada após extração com tolueno. Esta técnica permitiu, então, detectar enxofre elementar tanto no sólido centrifugado (0,31%), quanto na suspensão (0,44 mg/L).

Além do enxofre elementar foram identificados por DRX os seguintes compostos cristalinos nos produtos de corrosão após ensaio no meio com CO₂ + H₂S + O₂:

- T5 e T9: Ferro metálico, sulfeto de ferro (pirita), óxido de ferro (goetita), cloreto de sódio (halita) e sulfeto de níquel
- Aço-carbono: Sulfeto de ferro (mackinawita), carbonato de ferro (siderita), cloreto de sódio (halita), sulfeto de níquel, sulfeto de zinco, ferro metálico e óxido de cromo.

Observa-se que não foi detectada a presença de carbonato de ferro no T5 e T9, mas houve formação de óxido de ferro III nestes aços. Nos produtos de corrosão do aço-carbono, no entanto, ocorreu o oposto, ou seja, ausência de goetita e presença de siderita. Esta diferença na

composição dos depósitos talvez possa explicar o comportamento dos materiais em relação à corrosão localizada, que só foi percebida nos dois aços liga (Figura 6). É provável que a precipitação do óxido de ferro III seja responsável por provocar danos no filme de pirita, facilitando a formação de pites nestes corpos de prova.

Ensaios na $T = 120^{\circ}\text{C}$

É reconhecido que na corrosão pelo CO_2 de aços carbono, a estrutura e espessura do filme passivo formado (carbonato de ferro) são determinantes da taxa de corrosão final, sendo a temperatura, pH, pCO_2 , sais dissolvidos e velocidade de fluxo, os parâmetros que afetam a formação ou a dissolução do carbonato de ferro. De acordo com a literatura, a 120°C há a formação de um filme protetor, aderente e pouco poroso que reduz a intensidade da corrosão uniforme e a geração de pites nos materiais (Figura 8 e Figura 11). Em contrapartida, a corrosão pelo CO_2 dos aços T5 e T9 a 120°C é maior do que a observada a 90°C (Figura 11).

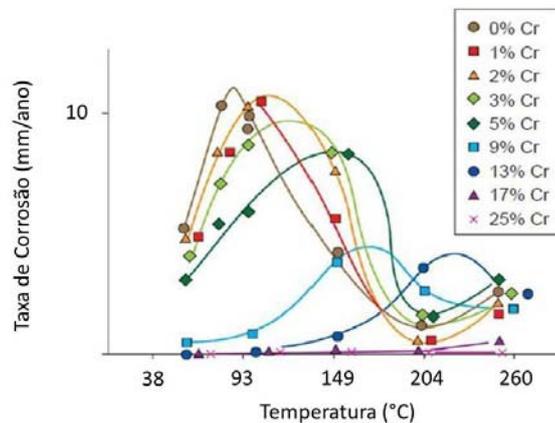


Figura 11: Comportamento dos aços liga com diferentes teores de cromo em relação à corrosão pelo CO_2 e à temperatura de operação.

Analisando o desempenho dos aços carbono e aços liga nos quatro meios estudados na temperatura de 120°C à luz dessas premissas e dos resultados das taxas de corrosão uniforme média e localizada apresentados na Figura 12 e na Figura 13, respectivamente, observa-se que, de maneira geral, conforme esperado, o aço-carbono apresentou taxas uniformes menores do que as determinadas à 90°C , enquanto o T9 apresentou taxas maiores do que as de 90°C (Figura 5). O T5 foi o único que não obedeceu o comportamento citado na literatura e a maioria de suas taxas foi menor do que as encontradas a 90°C .

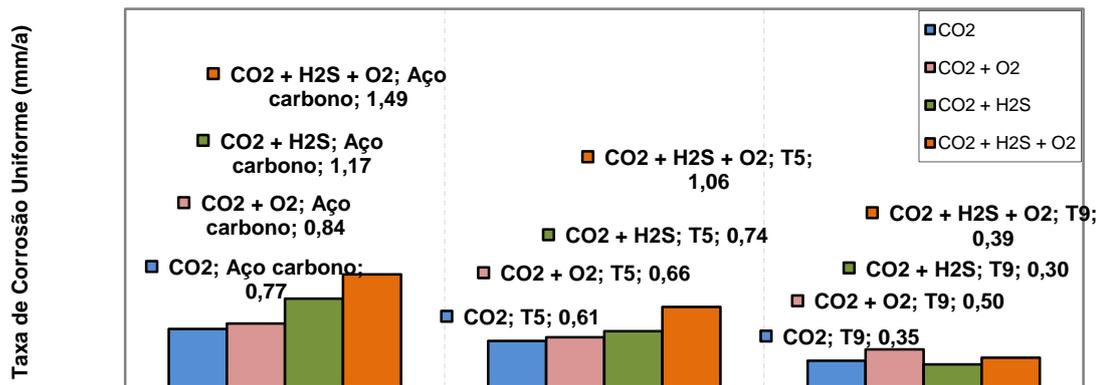


Figura 12: Taxa de corrosão uniforme média do aço carbono, T5 e T9 nos ensaios a 120°C, 100.000 mg/L de NaCl, $p\text{CO}_2/p\text{H}_2\text{S} = 715$ e $\text{pH} = 5,0$.

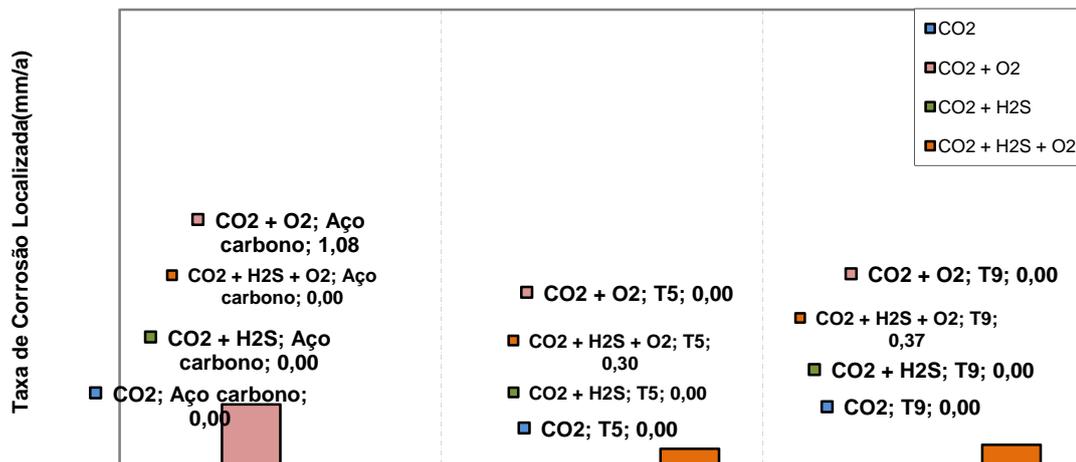


Figura 13: Taxa de corrosão localizada do aço carbono, T5 e T9 nos ensaios a 120°C, 100.000 mg/L de NaCl, $p\text{CO}_2/p\text{H}_2\text{S} = 715$ e $\text{pH} = 5,0$.

Apesar das taxas de corrosão do aço-carbono serem menores do que a 90°C e as do T9 maiores, novamente é possível observar que o aço-liga T9 foi o material de melhor desempenho em termos de corrosão uniforme em todos os meios, enquanto que o aço carbono foi o pior. O T5 melhorou em relação à corrosão generalizada à 90°C, porém as taxas foram muito próximas as do aço-carbono (Figura 12).

Como no ensaio a 90°C, foi observado que a presença de oxigênio no meio com CO_2 (barra rosa da Figura 12) provocou um aumento da taxa de corrosão uniforme em relação ao meio isento de oxigênio (barra azul da Figura 12), porém o aumento não foi muito significativo.

O comportamento dos materiais quanto à corrosão localizada também foi, de uma maneira geral, de acordo com o esperado e só foram observados pites significativos nos meios onde o oxigênio dissolvido estava presente em combinação com CO_2 e/ou com H_2S (Figura 13).

Quando se avaliam os resultados de DRX deste meio com $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ (Tabela 7) verifica-se que no aço-carbono, onde havia corrosão localizada, houve a deposição de siderita e cohenita (carbeto de ferro), mas não foram encontrados óxidos de ferro. Já nos aços T5 e T9 detectou-

se, predominantemente, carbeto de cromo e magnetita (Fe_3O_4). É possível que para as condições ensaiadas (baixa velocidade de fluxo e baixa concentração de O_2), o filme de carbeto de cromo formado nos aços T5 e T9 seja compacto e confira proteção tanto em relação à corrosão uniforme quanto à localizada.

Tabela 7: Análises de difração de raios-X nos ensaios a 120°C .

Ensaio	Fases cristalinas	Material		
		1020	T5	T9
1 (CO_2)	Ferro metálico	-	-	-
	Carbonato de ferro (siderita)	X	X	X
	Carbeto de cromo	-	X	X
	Carbeto de ferro	X	X	X
	Cloreto de sódio (halita)	-	X	X
2 ($\text{CO}_2 + \text{O}_2$)	Ferro metálico	-	X	-
	Carbonato de ferro (siderita)	X	-	-
	Carbeto de cromo	-	X	X
	Carbeto de ferro	X	-	-
	Cloreto de sódio (halita)	X	X	X
	Óxido de ferro (magnetita)	-	X	X
3 ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$)	Sulfato de ferro	-	-	X
	Carbonato de ferro (siderita)	X	X	X
	Carbeto de cromo	-	X	X
	Carbeto de ferro	-	-	X
	Cloreto de sódio (halita)	X	X	X
4 ($\text{CO}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{S}$)	Carbonato de ferro (siderita)	X	-	-
	Cloreto de sódio (halita)	X	X	X
	Carbeto de ferro	-	X	X
	Sulfeto de níquel	X	-	X
	Sulfeto de ferro (mackinawita)	X	X	-
	Carbeto de cromo	-	X	X
	Óxido de ferro (hematita)	-	-	X

A presença de H_2S no meio com CO_2 , também não provocou, como a 90°C , uma redução da taxa de corrosão uniforme dos materiais (barra verde da Figura 12), verificando-se, inclusive, ligeiro aumento dos valores em relação ao meio isento de H_2S . Este comportamento foi atribuído ao filme estável e protetor a base de carbonato de ferro formado nesta temperatura de ensaio (120°C), que não sofreu alterações na sua composição pela presença de H_2S , devido

à baixa pressão parcial empregada no ensaio (0,014 bar). Este resultado se mostrou compatível com o apresentado na Figura 9, em termos de taxas de corrosão, e com os dados de DRX onde não foi detectada a presença de sulfetos de ferro, mas somente de siderita (Tabela 7).

No ensaio a 120°C, a presença de O₂ no meio contendo CO₂ + H₂S provocou aumento da taxa de corrosão uniforme (barra laranja da Figura 12) em relação ao meio isento de O₂. (barra verde da Figura 12). Contudo, diferentemente do que ocorreu no ensaio com CO₂ + H₂S, os produtos de corrosão formados na presença de O₂, (Tabela 7) revelaram a inexistência de carbonato de ferro protetor (aços T5 e T9) e as presenças de sulfeto de ferro (mackinawita) no aço carbono e T5, e de hematita (Fe₂O₃) no aço T9. Acredita-se, então, que, neste caso, a formação de siderita foi influenciada pelos contaminantes existentes no meio que afetaram sua morfologia e sua composição provocando aumentos na taxa de corrosão uniforme (aço carbono, T5 e T9) e a ocorrência de corrosão localizada (T5 e T9), conforme mostra a Figura 14 nos corpos de prova após decapagem.

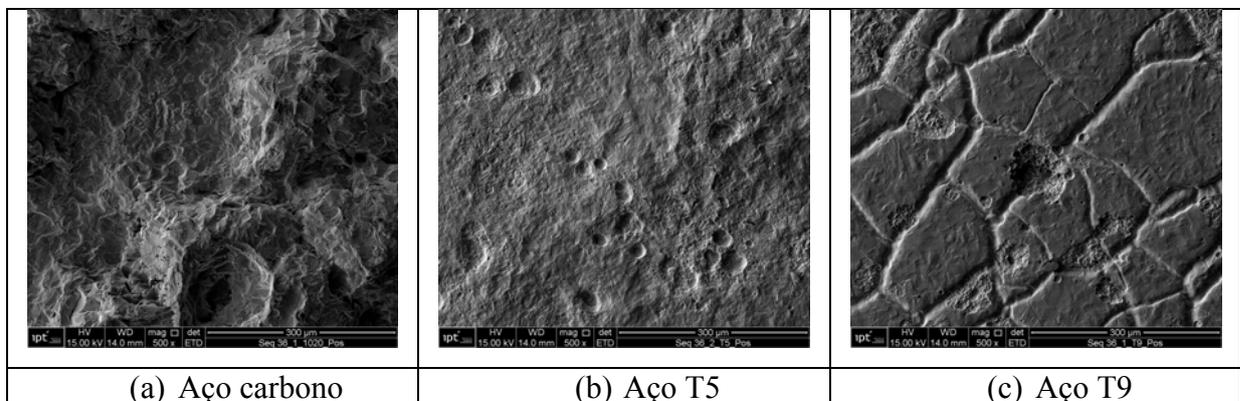


Figura 14: Análise superficial no MEV dos corpos de prova ensaiados no ensaio 8.

Conclusões

Os ensaios de laboratório realizados em autoclaves permitiram, após uma série de ajustes, simular com precisão as condições de campo, com boa consistência e reprodutibilidade. A partir de seus resultados foi possível avaliar comparativamente o desempenho de materiais e selecionar aquele de melhor custo/benefício para a fabricação de feixes de aquecedores de óleo;

A resistência à corrosão dos materiais testados nesta etapa do projeto foi avaliada em duas temperaturas (90°C e 120°C) e em meio aquoso contendo CO₂, H₂S (pCO₂/pH₂S = 715) e/ou O₂ (200 ppb); 100 g/L de salinidade, 280 mg/L de bicarbonato, 180 mg/L de ácido acético e pH > 5,0. Ressalta-se que a pressão parcial de H₂S nos ensaios (0,0014 bar ou 0,02 psia) está bem abaixo dos limites propostos na ISO 15156 [17] (1,5 psia); logo não há risco de ocorrência de corrosão sob tensão por sulfetos nos materiais. Considerando estas condições, chegou-se às seguintes conclusões sobre o desempenho dos materiais:

- Aço-carbono SAE 1020: Foi o material que apresentou o pior desempenho dentre os aços testados em relação à corrosão uniforme, tanto a 90°C quanto a 120°C. Além disso, apresentou pites nos meios com CO₂ (a 90°C) e CO₂ + O₂ (90 e 120°C);

- Aço ASTM Grau T5: Em todos os meios foi ligeiramente melhor do que o AC, tanto a 90°C quanto a 120°C, porém, além da redução das taxas de corrosão uniforme ter sido pouco significativa (principalmente a 120°C), este material foi mais suscetível à corrosão localizada do que o AC;
- Aço ASTM A 213 Grau T9: Este foi o que apresentou o melhor comportamento em relação à corrosão generalizada, nas temperaturas de 90°C e 120°C e, mesmo na presença de O₂, que é um forte despolarizante catódico, gerou taxas bem inferiores do que as do aço-carbono AISI 1020 (AC) e as da liga T5. A principal restrição relativa ao uso da liga T9 está relacionada a ambientes com possibilidade de formação de enxofre elementar (presença concomitante de H₂S e O₂), pois o material se mostrou suscetível à formação de pites nesta condição.

Referências bibliográficas

1. ASTM A179: Seamless Cold-Drawn Low-Carbon Steel Heat-Exchanger and Condenser Tubes. [S.l.]: [s.n.], 2012.
2. KERMANI, M. B.; MORSHED, A. Carbon Dioxide Corrosion in Oil and Gas Production—A Compendium. **Corrosion**, August 2003.
3. ASTM A213/A213M: Standard Specification for Seamless Ferritic and Austenitic Alloy-Steel Boiler, Superheater, and Heat-Exchangers Tubes. [S.l.]: [s.n.], 2013.
4. ASTM G1: Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens. [S.l.]: [s.n.], 2003.
5. ASTM G46: Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion. [S.l.]: [s.n.], 1994.
6. BRONDEL, D. Corrosion in the Oil Industry. **Oilfield Review**, April 1994.
7. JIA, Z. et al. Effect of acetic acid on CO₂ corrosion of 3Cr low-alloy steel - paper n° 132. **Materials Chemistry and Physics**, 04 August 2011. 258-263.
8. BELLARBY, J. **Well Completion Design**. Primeira Edição. ed. Aberdeen: Elsevier, 2009.
9. ZHANG, J. et al. Corrosion Behaviour and Mechanism of N80 Steel under High Temperature and High Pressure CO₂-O₂ Coexisting Condition - paper n° 2479. **NACE International**, Houston, 2013.
10. JOHN, D. et al. Flow dependence of carbon dioxide corrosion rates and the Interference of Trace Dissolved Oxygen - paper n°: 07315. **NACE International**, Houston, 2007.
11. BAI, Z. Q. et al. Analysis of EIS characteristics of CO₂ corrosion of well tube steels with corrosion scales - paper n° 252. **Applied Surface Science (ScienceDirect)**, 2005. 7578-7584.
12. IKEDA, A.; UEDA, M.; MURAI, S. Influence of Environmental Factors on Corrosion in CO₂ Source Well - paper n° 29. **NACE International**, Houston, 1985.
13. PERDOMO, J. J.; MORALES, J. L.; VILORIA, A. CO₂ and H₂S Corrosion of API 5L-B and 5L-X52 Grade Steels - paper n° 0042. **Nace International**, Houston, 2000.
14. BROWN, B.; NESIC, S. Aspects of Localized Corrosion in a H₂S / CO₂ Environment - paper n° 1559. **NACE International**, Houston, 2012.

15. NOSE, K. et al. Corrosion Properties of 3% Cr Steels in Oil and Gas Environments. Paper n° 01082. **NACE International**.
16. NESIC, S.; SUN, W. Corrosion in Acid Gas Solutions. In: COTTIS, B., et al. **Sheir's Corrosion Handbook**. 3a. ed. [S.l.]: [s.n.], v. II, 2010.
17. WANG, H.; WYLDE, J. Corrosion Inhibitor Development for Slight Sour Environment with Oxygen Intrusion Issue - paper n° 10275. **NACE International**, Houston, 2010.
18. ISO 15156: Petroleum and natural gas industries — Materials for use in H₂S-containing environments in oil and gas production — Part 3: Cracking-resistant CRAs (corrosion-resistant alloys) and other alloys. [S.l.]: [s.n.].

Agradecimentos

Aos funcionários do Bureau Veritas Tiago Hofman de Souza, Alcimar Cardoso de Oliveira, Marcelo Bernado Correa e Everson Ferreira da Silva pelo empenho na execução dos ensaios no laboratório de autoclaves do CENPES/Tecnologia de Materiais, Equipamentos e Corrosão (TMEC)

Aos colegas do CENPES Jefferson Rodrigues Oliveira (TMEC), João Rafael Perroni (Tecnologia de Processamento Primário) e Cléber Vinícius (Química) pela colaboração técnica que permitiu a realização deste estudo

À equipe técnica do IPT pelo trabalho em parceria que foram fundamentais para a conclusão deste estudo.