

Copyright 2016, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2016, em Búzios/RJ no mês de maio de 2016.

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

CORROSÃO POR CO₂ EM AÇO AO CARBONO EM MEIO SALINO A ALTA PRESSÃO E ALTAS TEMPERATURAS

Natália Feijó Lopes^a, Eleani M. da Costa^b, João C. Salvador Fernandes^c

Abstract

For the oil industry, corrosion in steel is a serious problem, especially when in the presence of aqueous environment and in contact with dissolved gases (CO₂, H₂S and O₂). In cases such as the pre-salt, corrosion control is even more critical, because the oil is produced with high salinity and elevated CO₂ content at high pressures and temperatures. Thus, the objective of this work was to study the performance of a carbon steel HSLW (high strength low alloy) commonly used in casing for wellbore of the petroleum in corrosive environment by CO₂, with a similar chemical composition to the Pre-salt, high pressure (15 MPa) and high temperature (50°C and 90°C). For this, there were corrosion tests in batch, for 7 and 30 days, and analysis of the corrosion process were made from the characterization of corrosion product films formed on the steel surface after the tests. Therefore, it was established that the corrosion product film on the steel surface in all tests is predominantly composed of iron carbonate (FeCO₃) and the results indicate that the steel obtained a better performance in the tests performed at 90°C, as it showed low corrosion rates to moderate, and the tests carried out at 50°C revealed severe corrosion rates to very severe, behavior which was confirmed by electrochemical tests.

Keywords: steel, corrosion, CO₂, high pressure

Resumo

Para a indústria petrolífera a corrosão em aços é um grave problema, principalmente quando em presença de meio aquoso e em contato com gases dissolvidos (CO₂, H₂S e O₂). Em casos como no Pré-sal, o controle da corrosão é ainda mais crítico, pois o petróleo é produzido com água de alta salinidade e elevado teor de CO₂ em altas pressões e temperaturas. Com isso, o objetivo deste trabalho foi estudar o desempenho de um aço ao carbono ARBL (alta resistência baixa liga) bastante utilizado em tubos de revestimentos de poços de petróleo frente ao ambiente corrosivo por CO₂, com composição química similar ao Pré-sal, em alta pressão (15 MPa) e altas temperaturas (50°C e 90°C). Para isto, realizaram-se ensaios de corrosão em batelada, por 7 e 30 dias, e as análises do processo corrosivo foram realizadas a partir da caracterização dos filmes de produto de corrosão formados na superfície do aço após

^a Mestre, Doutoranda – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Instituto Superior Técnico

^b Doutora, Professora – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

^c Doutor, Professor – Instituto Superior Técnico

os ensaios. Com isso, averiguou-se que o filme de produto de corrosão na superfície do aço, em todos os ensaios, é predominantemente composto por carbonato de ferro (FeCO_3) e os resultados indicam que o aço obteve um melhor desempenho nos ensaios realizados a 90°C , pois apresentou taxas de corrosão de baixas a moderadas, sendo que nos ensaios realizados a 50°C apresentou taxas de corrosão de severas a muito severas, comportamento que foi confirmado pelos ensaios eletroquímicos.

Palavras-chave: aços, corrosão, CO_2 , alta pressão

Introdução

Para a indústria petrolífera, a corrosão em aços é um problema sério quando em presença de meio aquoso e em contato com gases dissolvidos (CO_2 , H_2S e O_2), sendo que o CO_2 dissolvido pode estar presente no meio devido à composição natural da reserva e/ou pela injeção do mesmo para a recuperação avançada de petróleo (EOR) [2-5].

Em relação aos demais campos de petróleo existentes no Brasil, o controle da corrosão no Pré-sal é mais crítico, pois o petróleo do Pré-sal é produzido juntamente com água de alta salinidade e elevado teor de CO_2 (possivelmente superior a 40%) em altas pressões e altas temperaturas. Estas condições são bastante propícias para altos níveis de corrosividade, portanto, é preciso superar os desafios tecnológicos para a exploração do Pré-sal, como o desenvolvimento de tecnologias para teste de desempenho e materiais que suportem seu alto índice de corrosão. Atualmente se trabalha com medidas preventivas como o uso de revestimento, tintas de proteção anticorrosiva, inibidores de corrosão, proteção catódica e com materiais de alta resistência à corrosão, porém de alto custo. Contudo, devido a agressividade do meio Pré-sal, estas medidas devem ser estudadas para serem adaptadas e tomadas as decisões mais cabíveis para a prevenção da corrosão [1, 6, 7].

Além disso, a corrosão por CO_2 é um processo complexo que necessita ter seus mecanismos melhor compreendidos devido às inúmeras variáveis que são interdependentes, sendo que na literatura ainda há poucos trabalhos publicados sobre a corrosão de aços por CO_2 em condições de altas pressões e altas temperaturas [5, 8, 9]. A taxa de corrosão em meios com CO_2 depende do tipo de aço, do meio corrosivo e de muitas variáveis ambientais, tais como: temperatura, pressão parcial do CO_2 , pH, tempo de exposição, etc. Contudo, tem-se observado que as propriedades dos filmes de produto de corrosão formados na superfície do aço, os quais são geralmente constituídos por carbonato de ferro (FeCO_3) ou carbonatos mistos, são determinantes na taxa de corrosão, uma vez que podem limitar ou não o transporte de espécies químicas envolvidas nas reações eletroquímicas [10, 11].

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi estudar o desempenho de um aço ao carbono ARBL (alta resistência baixa liga) bastante utilizado em tubos de revestimentos de poços de petróleo frente ao ambiente corrosivo por CO_2 , com composição química similar ao pré-sal, em alta pressão e altas temperaturas.

Metodologia

O aço ao carbono ARBL utilizado neste trabalho foi obtido de uma seção de um tubo de revestimento de poço de petróleo, cedido pela Petrobras. Após ser usinado, o aço foi cortado para obtenção dos corpos de provas de formato prismático, nas dimensões de

aproximadamente (9 x 9 x 6) mm. Antes de serem realizados os ensaios de corrosão, os corpos de prova foram lixados, até a lixa de granulometria 1200, limpos com acetona em banho de ultrassom durante 5 minutos e pesados em balança com precisão de 0,0001 g. A composição química do aço utilizado foi obtida através de espectrometria de emissão óptica (OES), apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição química, em porcentagem de massa, do aço estudado

Elementos	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al	Co	Cu	Ti
(%)	0,257	0,18	1,07	0,006	0,002	0,31	0,05	0,01	0,048	0,005	0,005	0,046

A solução salina com composição química similar a do Pré-sal, para ser utilizada nos ensaios de indução à corrosão, foi preparada com água Milli-Q e os sais apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Composição química da solução salina utilizada nos ensaios de indução à corrosão.

Sal	Concentração (mg/L)
NaCl	11400
KCl	442
CaCl ₂ .2H ₂ O	74
MgCl ₂ .6H ₂ O	72

Os ensaios de indução à corrosão foram realizados em batelada em um reator de alta pressão, construído em liga de titânio (Ti-6Al-4V), com vaso de um litro de volume. Para cada ensaio de corrosão, foram utilizados três corpos de provas submersos em solução salina. Antes de pressurizar o sistema, as soluções foram previamente desoxigenadas por meio de borbulhamento com N₂ por uma hora e com CO₂ por mais uma hora. Após a desoxigenação, o sistema foi pressurizado a 15 MPa com CO₂ de 99,9% de pureza (Air Products), realizaram-se ensaios sob as temperaturas de 50°C e 90°C, pelo período de 7 e 30 dias.

Pela dificuldade do acompanhamento da corrosão em tempo real, as análises do processo corrosivo foram realizadas a partir da caracterização dos filmes de produto de corrosão formados nas superfícies dos aços.

A morfologia e a espessura dos filmes formados foram averiguadas por meio de microscopia eletrônica por emissão de campo (FEG) e a composição química dos mesmos foi confirmada através de análises por Difração de Raios X (DRX) e por Espectroscopia Raman. A fim de calcular as taxas de corrosão, realizaram-se ensaios de perda de massa de acordo com a norma ASTM G1-03. Também foram realizadas medidas eletroquímicas de resistência de polarização e de espectroscopia de impedância eletroquímica para verificar o comportamento dos filmes de produtos de corrosão em termos de proteção ao aço. As medidas eletroquímicas foram realizadas a pressão atmosférica e temperatura ambiente em uma célula de três eletrodos, com eletrodo de referência de calomelano saturado e eletrodo auxiliar de platina. A polarização potenciodinâmica foi realizada com uma das faces das amostras submersas em Na₂SO₄ 0,1 M, utilizando uma velocidade de varredura de 1 mV/s e faixa de potencial de -1 a +1 V em relação ao potencial de circuito aberto, e a impedância eletroquímica foi realizada também com uma das faces das amostras submersas, porém as medidas foram realizadas ao fim de 168 horas de imersão em solução de Na₂SO₄ 0,1 M, numa

gama de frequência de 100 kHz a 10 mHz, com 10 mV de amplitude de perturbação. Todos os valores de potencial são referidos em relação ao potencial do eletrodo de calomelano saturado.

Resultados e discussão

A Tabela 3 apresenta as taxas de corrosão e as intensidades da corrosão obtida, seguindo a classificação de corrosividade estabelecida pela norma N-2364-Petrobras.

Tabela 3 - Taxas de corrosão obtidas para cada ensaio de corrosão.

Ensaio				Taxa de Corrosão (mm/ano)	Intensidade da Corrosão
Aço	Pressão	Temperatura	Tempo		
Ao carbono ARBL	15 MPa	50°C	7 dias	1,6974	Muito Severa
			30 dias	0,6460	Muito Severa
		90°C	7 dias	0,0063	Baixa
			30 dias	0,0801	Moderada

Os ensaios que apresentaram menores taxas de corrosão foram os realizados sob temperatura de 90°C, com a corrosividade classificada em baixa e moderada.

Na Figura 1, apresentam-se as imagens obtidas por FEG através de corte transversal nas amostras, pode-se observar que o filme formado no ensaio realizado a 50°C e 7 dias é o que obteve maior espessura (valor médio de 151 µm), porém os filmes formados após 30 dias de ensaio obtiveram todos a mesma espessura média, de 75 µm.

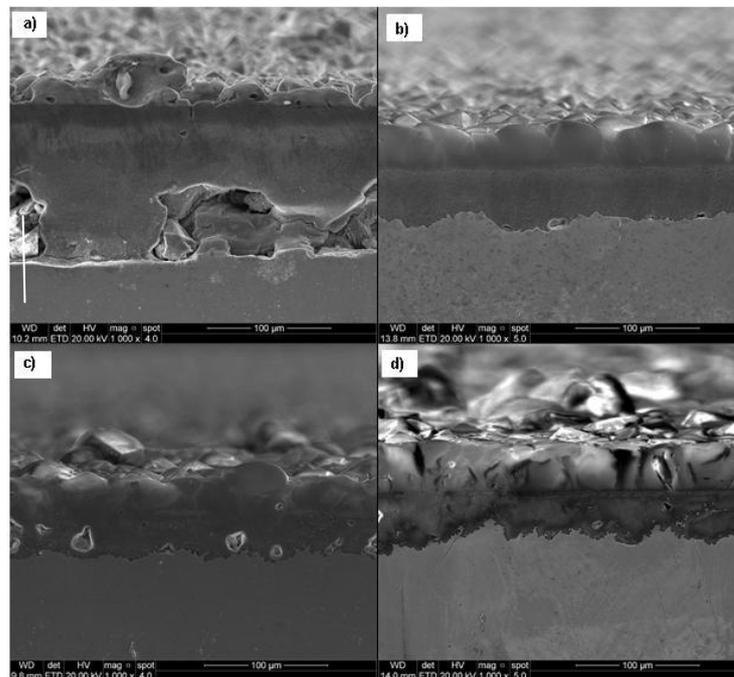


Figura 1 – Micrografias, obtidas por FEG, da espessura dos filmes de produto de corrosão formados em solução salina saturada com CO₂ sob: a) 50°C e 7 dias, b) 50°C e 30 dias, c) 90°C e 7 dias e d) 90°C e 30 dias.

As composições químicas dos filmes foram confirmadas através de Espectroscopia Raman e DRX. Na Figura 2, pode-se verificar os espectros obtidos das análises feitas nos filmes produtos de corrosão.

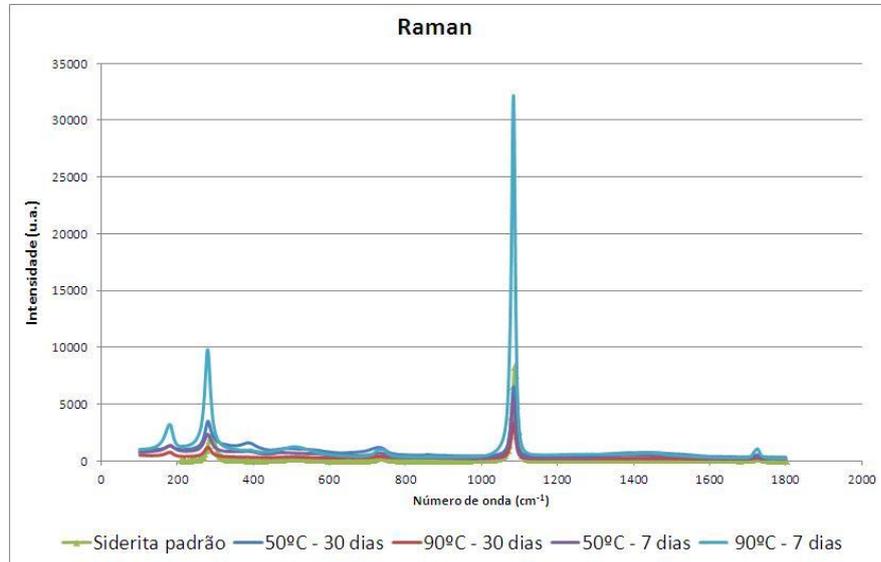


Figura 2 – Espectros Raman obtidos das análises de todas as amostras sobrepostos ao espectro da siderita (FeCO_3) padrão.

Através dos espectros obtidos por Raman, observa-se que todas amostras apresentaram picos em comprimentos de ondas semelhantes e esses picos são correspondentes aos apresentados pelo espectro padrão da siderita (FeCO_3). O mesmo observa-se pelos espectros obtidos por DRX, Figura 3, onde os espectros de todas as amostras apresentaram comportamento semelhante, com picos em comprimentos de onda característicos para o FeCO_3 .

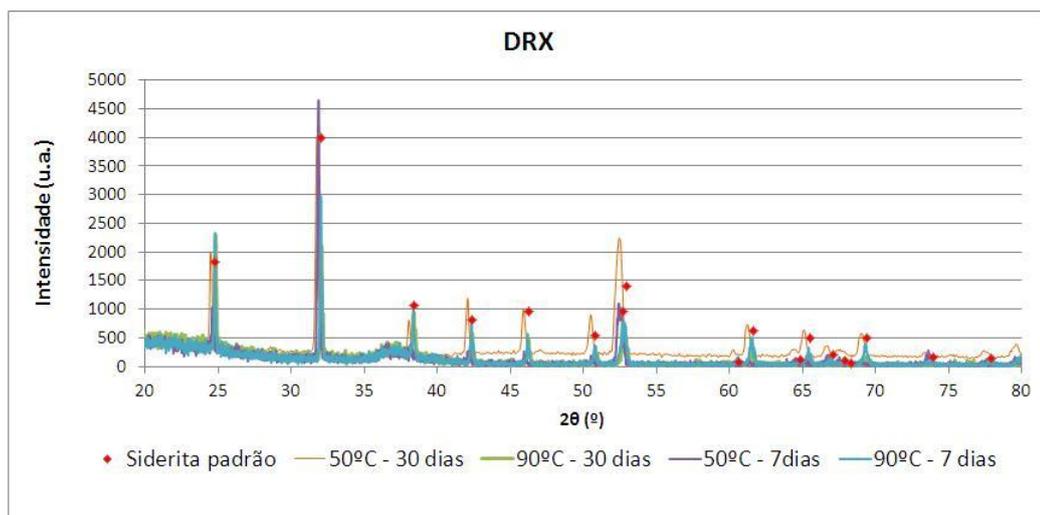


Figura 3 – DRX obtidos das análises de todas as amostras sobrepostos ao espectro da siderita (FeCO_3) padrão.

Através das curvas de polarização, Figura 4, pode-se averiguar o comportamento dos filmes formados nos diferentes meios em comparação ao comportamento do aço não corroído. As

curvas de polarização para os ensaios realizados na temperatura de 90°C estão deslocadas mais para a esquerda em relação às outras duas curvas, ou seja, a densidade de corrente de corrosão é menor para 90°C, o que demonstra menor velocidade de corrosão. Além disso, o potencial de corrosão é menos negativo nos ensaios realizados à temperatura de 90°C ($E_{corr} = -414$ mV e -443 mV para 7 e 30 dias de ensaio, respectivamente) do que para 50°C ($E_{corr} = -535$ mV e -621 mV para 30 e 7 dias de ensaio, respectivamente). Com isso, observa-se que os filmes de produto de corrosão formados nos ensaios à 90°C apresentaram características mais protetoras do que os filmes formados sob temperatura de 50°C.

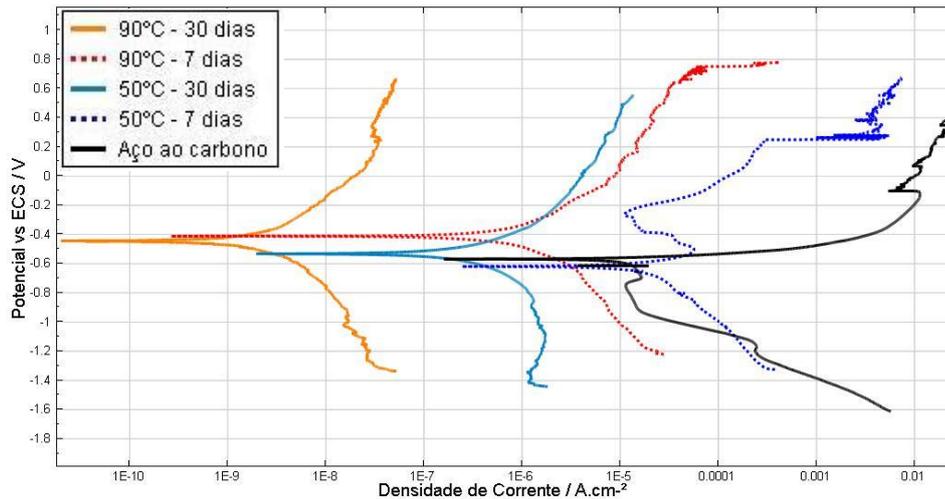


Figura 4 – Curvas de polarização em solução de Na_2SO_4 0,1 M.

Os espectros de impedância obtidos para as várias amostras são apresentados na Figura 5, sob a forma de diagramas de Nyquist e de Bode.

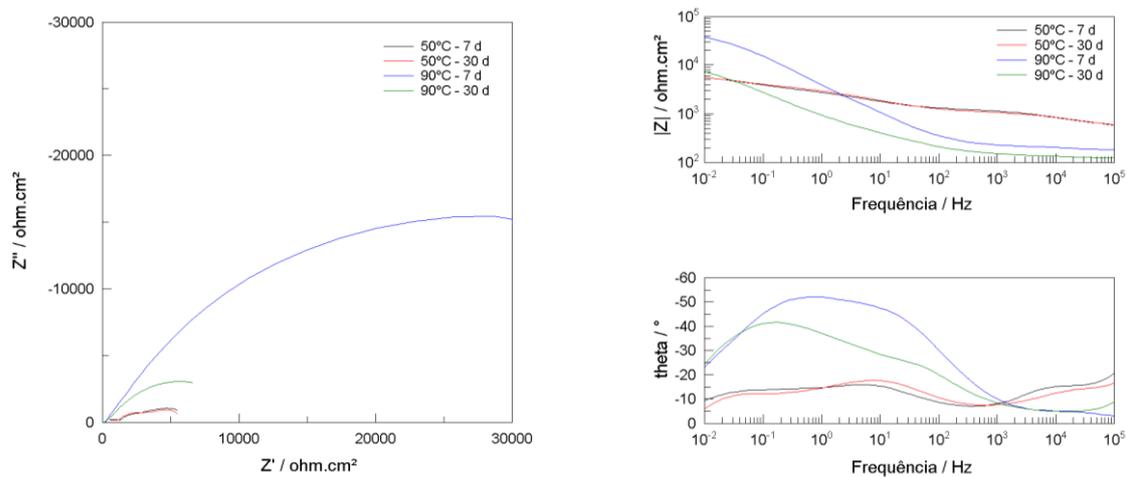


Figura 5 – Diagramas de Nyquist e de Bode para todas as amostras, após 168h de imersão em solução de Na_2SO_4 0.1 M.

Nestes diagramas podem verificar-se variações significativas do comportamento do aço submetido às diferentes condições dos ensaios de indução à corrosão. Em particular, e em concordância com os resultados das curvas de polarização, pode confirmar-se que os filmes

formados sob temperatura de 90°C possuem uma impedância muito maior do que os formados sob temperatura de 50°C. Por outro lado, o efeito da duração do ensaio de indução parece ter pouca influência na resistência à corrosão dos materiais tratados a 50°C, enquanto a 90°C o aumento do tempo do ensaio parece produzir uma degradação da resistência à corrosão, contrariamente ao observado nas curvas de polarização.

Qualquer dos espectros apresentados é típico de um material coberto por um filme poroso com características moderadamente protetoras, em que a corrosão do substrato ocorre na base dos poros do filme. Assim, os dados foram ajustados ao circuito equivalente apresentado na Figura 6, que inclui as contribuições da resistência da solução, da capacitância do filme protetor (cujas resistências, sendo muito elevada, corresponde praticamente a um material isolante, pelo que não faz sentido ser incluída no circuito) e dos processos interfaciais que ocorrem na interface metal/solução, no fundo dos poros. Estes são caracterizados por uma capacitância de dupla camada e um processo faradáico representado pela resistência à transferência de carga e um elemento difusional (Warburg com camada fina de difusão), estando ainda ligados em série com a resistência adicional da solução no interior dos poros. Note-se que os dois capacitores são aqui representados por elementos de fase constante (CPE), já que a heterogeneidade da superfície e a sua porosidade não permitem o ajuste de simples capacitores.

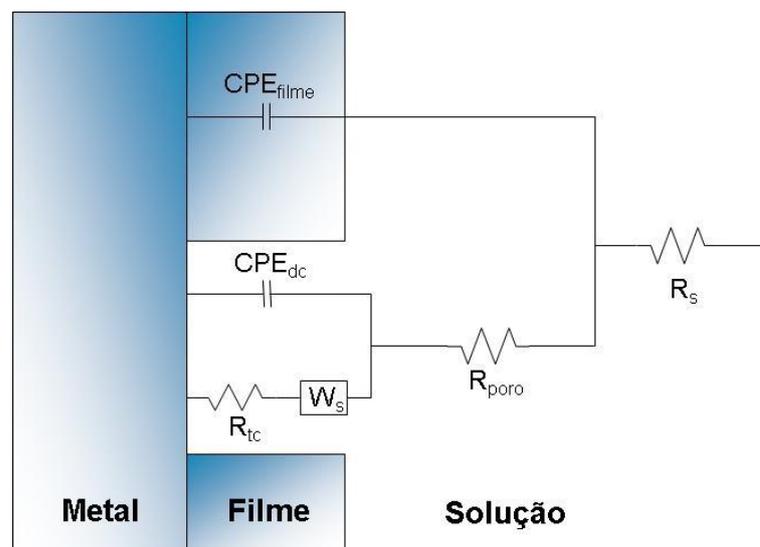


Figura 6 – Circuito equivalente usado no ajuste dos resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica. Sendo R_s : resistência da solução; CPE_{filme} : capacitância do filme; CPE_{dc} : capacitância da dupla camada; R_{tc} : resistência à transferência de carga; W_s : difusão Warburg; R_p : resistência no interior dos poros.

Este circuito equivalente é compatível com os restantes resultados experimentais, em particular com as observações por FEG, e permitiu obter ajustes de elevada qualidade, cujos parâmetros serão apresentados em posterior publicação.

Conclusões

Foram caracterizados os filmes formados em aço ao carbono ARBL em ensaios de indução à corrosão a elevadas pressões e temperaturas, típicas do ambiente Pré-sal. Os filmes de

corrosão são principalmente compostos por carbonato de ferro e conferem uma proteção considerável ao aço. Isto foi comprovado através do traçado de curvas de polarização e medidas de impedância eletroquímica.

Verifica-se que os filmes formados a 90°C são muito mais protetores do que os formados a 50°C e que, esta proteção pode depender do tempo de exposição ao teste de indução à corrosão.

O circuito equivalente proposto tem significado físico claro, à luz das observações efetuadas por FEG, permitindo explicar o comportamento dos materiais, obtendo-se com ele ajustes de grande qualidade aos valores experimentais.

Referências bibliográficas

- [1] OSSAI, C. I.; BOSWELL, B.; DAVIES, I. J. “Pipeline failures in corrosive environments – A conceptual analysis of trend as effects”. Eng Fail Anal. Vol. 53 (2015) pp. 36-58.
- [2] PFENNIG, A.; KRANZMANN, A. “Effects of saline aquifer water on the corrosion behavior of injection pipe steels 1.4034 and 1.7224 during exposure to CO₂ environment”. Energy Procedia. Vol. 1 (2009) pp. 3023-3029. .
- [3] PFENNIG, A.; LINKE, B.; KRANZMANN, A. “Corrosion behavior of pipe steels exposed for 2 years to CO₂-saturated saline aquifer environment similar to the CCS-site Ketzin, Germany”. Energy Procedia. Vol. 4 (2011) pp. 5122-5129.
- [4] ZHANG, J.; WANG, Z. L.; WANG, Z. M.; HAN, X. “Chemical analysis of the initial corrosion layer on pipeline steels in simulates CO₂-enhanced oil recovery brines”. Corros Sci. Vol. 65 (2012) pp. 397-404.
- [5] CHOI, Y. S.; YOUNG, D.; NESIC, S.; GRAY, L. G. S. “Wellbore integrity and corrosion of carbon steel in CO₂ geologic storage environments: A literature review”. Int J of Greenh Gas Con. (2013) Vol. 16 pp. S70-S77.
- [6] PIMENTA, G. “Alto nível de corrosividade do pré-sal gera desafios para sua exploração”. Intercorr: Ondina. (2012).
- [7] RUHL, A. S.; KRANZMANN, A. “Corrosion in supercritical CO₂ by diffusion of flue gas acid and water”. J Supercrit Fluids. Vol. 68 (2012) pp. 81-86.
- [8] KRITZER, P. “Corrosion in high-temperature and supercritical water and aqueous solutions: a review”. J Supercrit Fluids. Vol. 29 (2004) pp. 1-29.
- [9] XIANG, Y.; WANG, Z.; XU, M.; LI, Z.; NI, W. “A mechanistic model for pipeline steel corrosion in supercritical CO₂-SO₂-O₂-H₂O environments”. J Supercrit Fluids. Vol. 82 (2013) pp. 1-12.
- [10] NESIC, S. “Key issues related to modelling of internal corrosion of oil and gas pipeline - A review”. Corros Sci. Vol. 49 (2007) pp. 4308-4338.

[11] CUI, Z. D.; WU, S. L.; ZHU, S. L.; YANG, X. J. "Study on corrosion properties of pipelines in simulated produced water saturated with supercritical CO₂". Appl Surf Sci. Vol. 252 (2006) pp. 2368-2374.

[12] ASTM INTERNATIONAL. "Standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens." ASTM G1 – 03 (reapproved 2010). Pennsylvania, EUA (2010) 9p.

[13] TRIBOLLET, B.; ORAZEM, M. E. "Electrochemical impedance spectroscopy". John Wiley & Sons, inc. (2008).