

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).

Influência da Solução de Tamponamento nos Ensaios de Corrosão sob Tensão por Sulfeto

Luciana Iglésias Lourenço Lima^a, Carlos J. B. M. Joia^b, Bruno Diehl Neto^c, Ilson Palmieri^d, Flávia M. F. Guedes^e, Daniela Garcia^f, Virginie Richoux^g

Abstract

Recent discovery of oil reservoirs under extreme conditions led to application of materials near their limit of use. In order to evaluate their susceptibility to corrosion under these conditions, stress corrosion tests are widely used. The international standards NACE MR175/ISO 15156-3 (environment 3a and 3b) and NACE TM0177 (solution C) recommend the use of buffering solution with 0,4 g/L of sodium acetate (CH₃COONa) and pH adjusted by addition of hydrochloric acid (HCl) that leads a total acetate content (acetic acid, sodium acetate and ions acetate) that may not be representative of field conditions. The aim of buffering solution addition is to keep stable the pH during the test. The objective of the present work is to analyze the influence of buffering solution on supermartensitic stainless steel 13Cr (13Cr5Ni2Mo) sulfide stress corrosion cracking resistance.

Keywords: stress corrosion cracking, acetic acid, buffering solution.

Resumo

As recentes descobertas de petróleo em reservatórios em condições mais severas levaram a aplicação de alguns materiais próximos ao seu limite de uso. Para verificar a susceptibilidade à corrosão dos aços nas condições, produção de petróleo ensaios de corrosão sob tensão por sulfeto (CSTS) são amplamente utilizados. Para os aços inoxidáveis smartensíticos, as normas NACE MR175/ISO 15156-3 (ambientes tipo 3a e 3b) e NACE TM0177 (solução C) recomendam utilizar soluções de tamponamento com 0,4 g/L de acetato de sódio (NaAc), e ajuste do pH com ácido clorídrico (HCl), resultando em um conteúdo de acetatos totais (ácido acético, acetato de sódio e íons acetato) que pode ou não ser representativo das condições encontradas em campo. Estas adições visam garantir a estabilidade do pH durante a realização dos ensaios. O objetivo deste estudo é verificar a influência da concentração das espécies do tampão acético em solução aquosa na resistência do material aço inoxidável supermartensítico 13Cr (13Cr5Ni2Mo) à CSTS e comparar a concentração dessas espécies nos ensaios com soluções padrões de ensaios de CSTS.

Palavras-chave: corrosão sob tensão, ácido acético, solução de tamponamento.

^aDoutora, Engenheira de Corrosão – Vallourec Competence Center Brazil

^bEngenheiro metalúrgico, Engenheiro de Equipamentos – PETROBRAS - CENPES

^cMestre, Engenheiro de Equipamentos – PETROBRAS - CENPES

^dMestre, Engenheiro de Equipamentos – PETROBRAS - CENPES

^eDoutora, Engenheira de Processamento – PETROBRAS – CENPES

^fDoutora, Engenheira de Corrosão - Vallourec Research Center Brazil

^gPHD, Engenheira de Corrosão - Vallourec Research Center France

Introdução

As recentes descobertas de petróleo em reservatórios em condições mais severas levaram a aplicação de alguns materiais próximos ao seu limite de uso. Em alguns casos há uma maior concentração do ácido acético nas águas de formação e este ácido pode determinar condições de maior corrosividade. Para verificar a susceptibilidade à corrosão dos aços nas condições de produção de petróleo ensaios de corrosão sob tensão (CST) são amplamente utilizados. As normas NACE TM0177 (solução C) e NACE MR0175/ISO 15156-3 (ambientes tipo 3a e 3b) apresentam a solução de teste padronizada com a adição de 0,4 g/L de acetato de sódio (NaAc) e concentração de cloretos, pressão parcial de H₂S e pH iguais ao serviço pretendido. O pH é ajustado com a adição de ácido clorídrico (HCl) ou hidróxido de sódio (NaOH) à solução (1, 2, 3).

A água de formação, presente nos reservatórios recentemente descobertos, apresentam teor de NaAc compreendido entre 300 e 900 mg/L. Na condição in-situ do reservatório, os acetatos ficam em equilíbrio nas formas de NaAc, íon acetato (Ac⁻) e ácido acético (HAc). O pH da solução aquosa irá definir essa partição. A medida do teor de acetatos totais da água de formação é realizada com o fluido despressurizado sendo alcalinizado de modo que todo o ácido acético passe para acetato de sódio. A medição do teor acetato é feita por um cromatógrafo a gás (4, 5).

Recentemente, alguns estudos (6 - 12) têm demonstrado que os acetatos totais (HAc, NaAc e Ac⁻) na solução aquosa do teste podem influenciar na resistência (ou susceptibilidade) dos aços supermartensítico (SMSS) à corrosão e/ou ao mecanismo de trincamento de corrosão sob tensão por sulfeto (CSTS), especialmente quando o mesmo está sendo qualificado próximo a seus limites de utilização. Existe desacordo sobre o uso de tampão artificial de acetatos devido seu efeito na resistência à CSTS nos aços inoxidáveis supermartensítico (7). Entretanto, os acetatos totais podem ser encontrados em concentrações significativas nas águas de formação de alguns reservatórios e podem influenciar o ambiente corrosivo de forma a torná-lo mais ou menos severo.

O tampão de acetatos (artificial) pode gerar uma condição menos severa para o material resistir à CSTS, devido à capacidade elevada do tampão em estabilizar o pH próximo à superfície do aço, especialmente dentro de pites nucleados, de onde trincas de CSTS poderiam evoluir devido a diminuição local do pH e concentração de tensões (7). Alternativamente, pode gerar uma condição mais severa, visto que o íon Ac⁻ intensifica a dissolução do aço, pois forma um íon complexo com o cromo (Cr) e, portanto, inibe a repassivação da superfície (13).

O objetivo deste estudo é verificar a influência da concentração das espécies do tampão acético em solução aquosa na resistência do material aço inoxidável supermartensítico (13Cr5Ni2Mo) à CSTS e comparar a concentração dessas espécies nos ensaios com soluções padrões de ensaios de CSTS.

Metodologia

Os teores de ácido acético livre (HAc) e íons acetato (Ac-) in situ da água de formação e das soluções de tamponamento utilizadas nos ensaios de CST foram calculados por meio do software OLI[®] Analyser 9.0. O banco de dados público e o modelo de troca iônica de Margules foram utilizados para realizar as simulações termodinâmicas em diferentes teores de ácido acético e acetato de sódio.

Foi estabelecida a composição da solução aquosa inicial (dados de entrada) e foram calculadas as propriedades e espécies químicas nas fases presentes na condição de equilíbrio (dados de saída). Os dados de entrada para a simulação da composição da água de formação foram ajustados para obtenção de condição com solução aquosa com pH igual a 4,5, salinidade de 190g/L (NaCl), concentração de H₂S de 60 ppmv e temperatura de 80°C. Para esta simulação foi considerada uma pressão de CO₂ de 500 bar, considerada como condição 1 e 2. Os dados de entrada para a simulação das soluções de tamponamento foram ajustados para a condição de solução aquosa com pH igual a 4,5 (ajuste com HAc e HCl), salinidade de 190e 50g/L (NaCl), p_{H₂S} de 100 mbar e temperatura ambiente, considerada como condição 3 a condição 8. Não foi adicionado oxigênio a nenhuma das condições simuladas.

Como dados de entrada também foi considerado a solução de tamponamento da norma Nace TM177 solução C, com salinidade de 50g/l (NaCl), concentração de 100mbar de H₂S, pH 4,5, 0,4 g/l acetato de sódio e ajuste com HCl (1). Os teores de acetato de sódio adicionados, considerados para o cálculo das concentrações das espécies HAc e Ac- em fase aquosa estão listadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Teores de acetato de sódio considerados para simulação das concentrações de HAc, NaAc e Ac, por meio do software OLI[®].

<i>Condição de Ensaio</i>	<i>Acetato de Sódio (g/L)</i>	<i>Ajuste do pH</i>	<i>Nacl (g/L)</i>
Condição 1	0,3	Ácido Acético	190
Condição 2	0,9	Ácido Acético	190
Condição 3	4,0	Ácido Acético	190
Condição 4	0,8	Ácido Acético	190
Condição 5	0,4	Ácido Acético	190
Condição 6	0,4	Ácido Acético	50
Condição 7	0,4	HCl	50
Condição 8	Bicarbonato	Ácido Acético	190

Para avaliar a influência da solução de tamponamento na susceptibilidade à CST por sulfeto, ensaios foram realizados segundo a norma Nace TM 177/2005 método A (1) em uma solução de água destilada contendo 1 g/L de NaCl, pH 4,5, O₂< 10 ppb). O ajuste do pH foi realizado por meio da adição de ácido acético e ácido clorídrico e foram utilizadas três tipos de solução como solução de tamponamento: 4g/L, 0,4 g/L, 0,8 g/L de acetato de sódio. Essas condições foram estabelecidas para resultar em diferentes concentrações de acetatos e ácido acético em solução aquosa e permitir a avaliação da solução de tamponamento nos ensaios de CSTS.

Os corpos de prova utilizados nos ensaios de CST foram usinados de acordo com a norma Nace TM 177/2005 (1). A carga foi aplicada via anéis de sustentação, *proof rings*, que ao serem submetidos a uma deflexão, geram tensões trativas nos corpos-de-prova. Esta carga é

função do nível de tensão a ser aplicado, definido pelo limite de escoamento e pelo diâmetro do corpo-de-prova. O valor de tensão aplicado para este ensaio foi de 90% do limite de escoamento mínimo especificado do material. Os ensaios foram realizados à temperatura e pressão ambiente e a uma pressão parcial de H₂S de 100 mbar, durante um tempo máximo de 720 h ou até a ocorrência da fratura do material (1).

Resultados e discussão

Na Tabela 2 são apresentadas as concentrações de HAc e Ac⁻ em solução aquosa resultantes da simulação no OLI[®].

Tabela 2 – Teores de HAc e Ac⁻ presentes em solução aquosa (ppm) resultantes da simulação no OLI[®]

<i>Condição de Ensaio</i>	<i>Acetato de sódio (g/L)</i>	<i>HAc (ppm)</i>	<i>Ac⁻ (ppm)</i>
Condição 1	0,3	86	98
Condição 2	0,9	257	293
Condição 3	4	991	1381
Condição 4	0,8	170	236
Condição 5	0,4	94	132
Condição 6	0,4	190	175
Condição 7	0,4	150	120
Condição 8	0	63	88

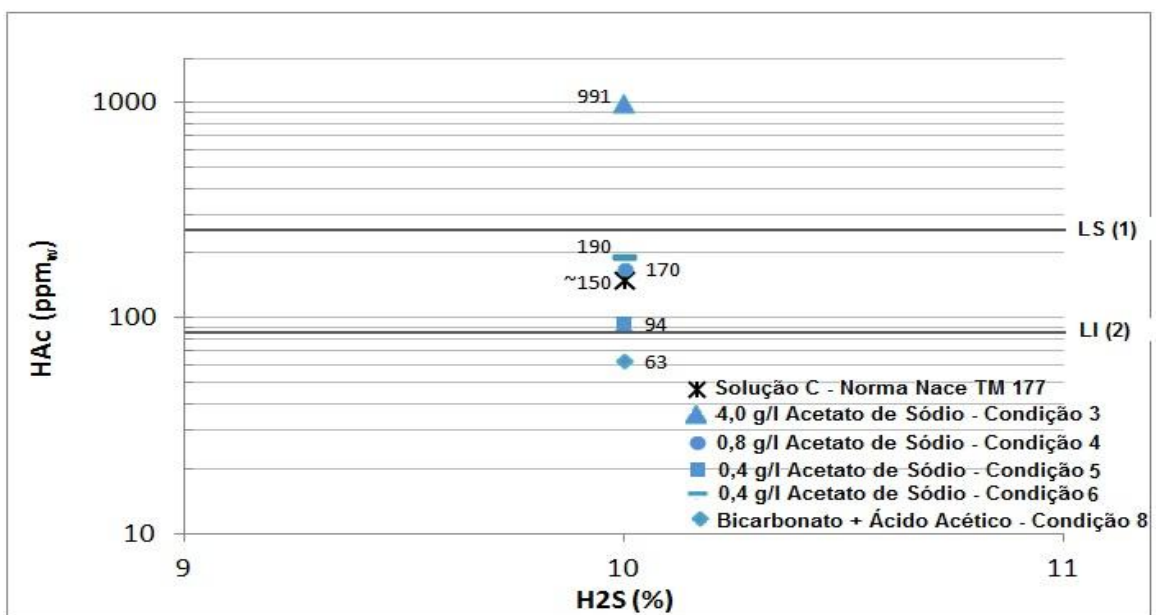
Na

Figura 1 é apresentada a comparação entre os valores encontrados para a condição mais representativa da água de formação e os obtidos para as condições de ensaio de CSTS.

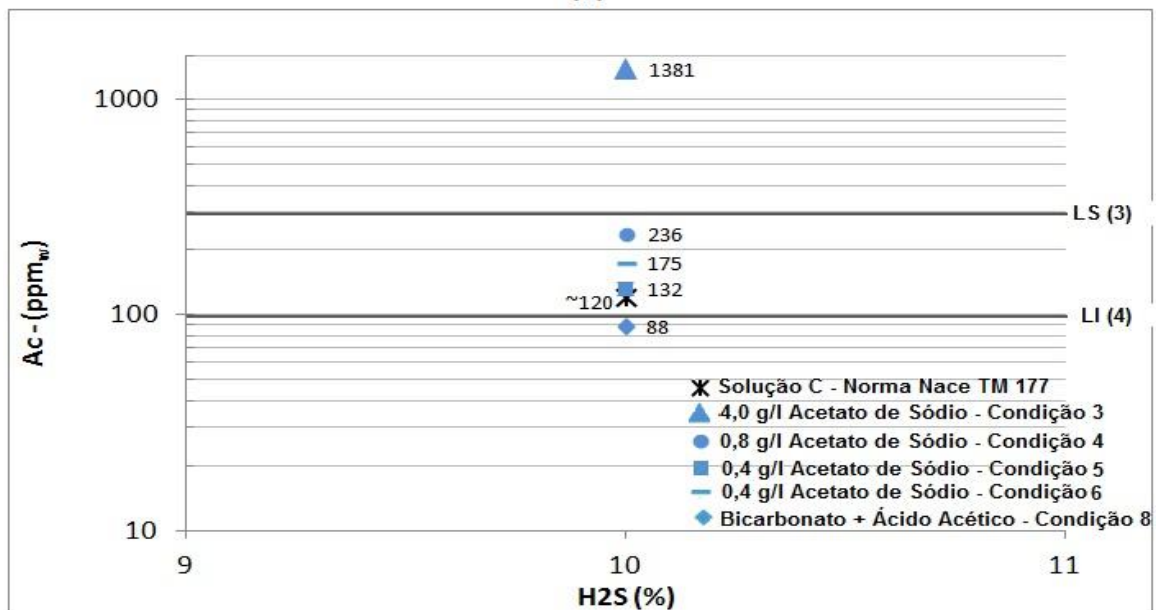
Como critério foi considerado que as condições mais representativas de campo seriam as que possuíssem os valores das espécies Ac⁻ e HAc dentro dos valores do limite superior (LS), “pior cenário” e limite inferior (LI), “cenário mais comum”, simulados para as condições de serviço consideradas. Para a seleção e qualificação dos materiais é importante simular as condições de ensaio mais próximas das condições de serviço. Devido à presença de gases ácidos (CO₂ e H₂S) no campo, o pH in situ torna-se um parâmetro importante a ser considerado nos ensaios de CSTS. Para evitar a variação do pH durante os ensaios de corrosão em laboratório, soluções de tamponamento de acetato são adicionadas à solução de teste. Como na condição in-situ do reservatório, os acetatos ficam em equilíbrio nas formas de NaAc, íon acetato (Ac⁻) e ácido acético (HAc), a utilização correta da solução de tamponamento deve aproximar a solução de ensaio desta condição de equilíbrio encontrada em campo (7, 14).

Foi observado que as condições com teores de acetato de sódio de 0,4g/L, 0,8g/L e a solução C da norma NACE TM 177 (1), foram as soluções de tamponamento que apresentaram os valores de Ac⁻, HAc dentro do limite das condições de reservatórios. Enquanto que para a solução com teor de 4g/L de NaAc, estes valores ficaram acima da concentração considerada como o “pior cenário” encontrado em serviço. Embora o bicarbonato esteja presente em reservatórios de óleo e gás, os valores simulados para a condição com a solução de bicarbonato e ácido acético ficaram abaixo do limite considerado como o “cenário mais comum” encontrado na condição de campo (7, 14).

A norma NACE MR0175/ISO 15156 (3) recomenda o uso de soluções de tamponamento de acetato para ensaios de CSTS à temperatura ambiente. As normas mais adaptadas para os aços SMSS são as normas Nace TM 177 solução C (1) e EFC 16 (2) que recomendam uma solução de 0,4 g/l de acetato de sódio com ajuste do pH com HCl. Contudo alguns estudos tem sido conduzidos em solução de 0,4 g/L NaAc com ajuste do pH com ácido acético (condições 5 e 6). A utilização do ácido acético para ajuste do pH foi questionada por Crolet e Leyer. Segundo os autores o ajuste do pH com HCl garante a razão apropriada das espécies HAC/Ac- enquanto que o uso do ácido acético pode introduzir mais espécies HAC, Ac- à solução de tamponamento e influência desta adição nos resultados de CSTS ainda não é bem compreendido (14). Nas simulações obtidas esta tendência foi observada. Obteve-se um aumento das concentrações de Ac- e HAC na solução de teste para a condição 6 (ajuste com ácido acético) em relação a condição 7 (ajuste com HCl).

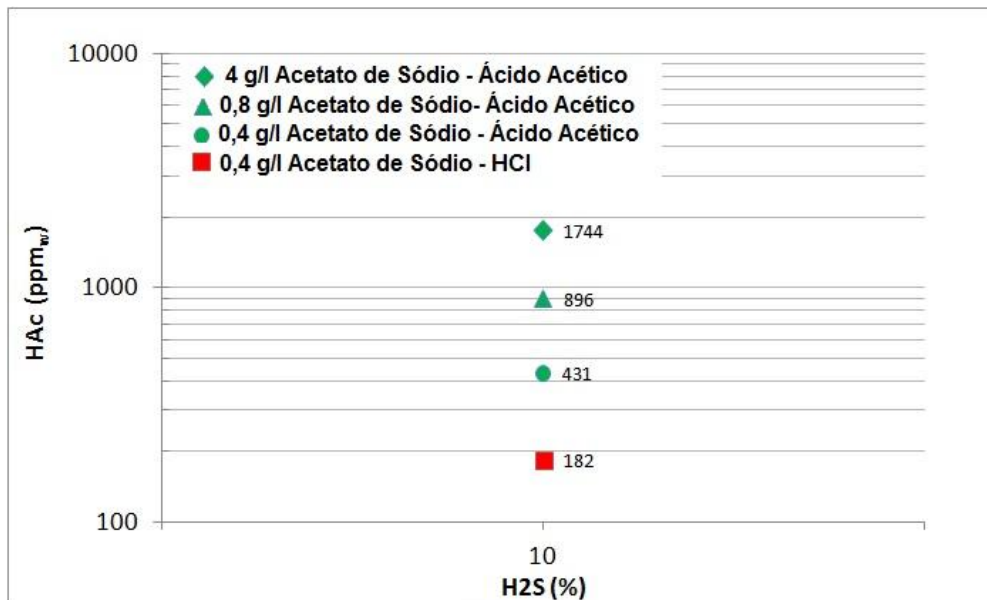


(a)

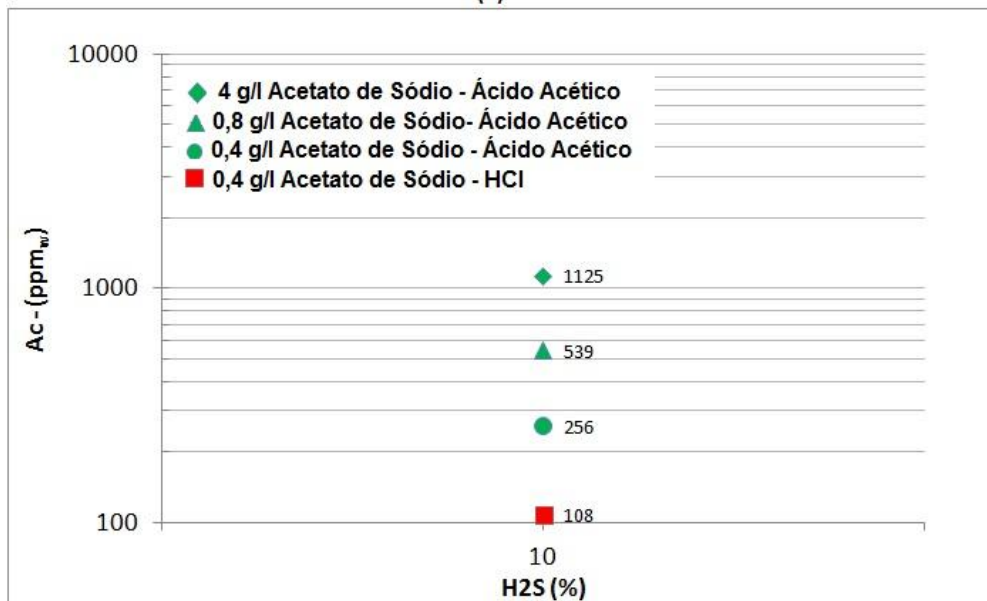


(b)

Figura 1 – Comparação das concentrações na solução aquosa obtidas para a água de formação (linha contínua) LS: Limite Superior – (1): 257 ppm_w, (3) 293 ppm_w; LI: Limite Inferior - (2): 86 ppm_w; (4) 98 ppm_w, e as soluções de tamponamento utilizadas nos ensaios de CSTS. (a) Ácido Acético, (b) Íons Acetato. Na Figura 2 são apresentados os valores das concentrações de HAc e Ac- obtidas por meio de simulação no OLI[®] para s condições de ensaio e os resultados de CSTS relacionados.



(a)



(b)

Figura 2 – Efeito da solução de tamponamento no ensaio de CSTS. Relação entre a concentração de HAc (a) e Ac- (b) simuladas e os resultados dos ensaios de CSTS: vermelho: reprovado; verde: aprovado.

Observa-se pelos resultados a influência da solução de tamponamento nos ensaios de CSTS. Obteve-se a aprovação no ensaio em soluções que apresentaram maiores concentrações de HAc e Ac- na solução. Há uma menor susceptibilidade à CSTS na solução com ajuste do pH com ácido acético, que apresenta uma maior concentração de HAc e Ac- do que a obtida quando o pH é ajustado com HCl.

Segundo Kimura, et.al. (15) a diferença dos resultados de CSTS em soluções com mesma concentração de acetato de sódio, mas diferentes soluções de acidificação (ácido acético e HCl) deve-se pela capacidade de manter estável o pH da solução durante o ensaio. Segundo os autores, a formação de pites pela quebra do filme passivo durante o teste, dissolve os íons de ferro e o valor do pH dentro do pite decresce. Esta diminuição do pH não permite a repassivação do filme. O hidrogênio, gerado pela reação de corrosão, permeia no material pelo pite, facilitando a ocorrência da fragilização por hidrogênio. A estabilidade do pH da solução é menor quando utilizado o HCl para ajuste do pH, ocorrendo uma rápida diminuição do pH no pite. Nas soluções ajustadas com ácido acético o pH se mantém mais alto no pite durante o ensaio, permitindo a repassivação do filme e uma dificuldade à entrada de hidrogênio no material.

A maior susceptibilidade à CSTS quando utilizado HCl para ajuste do pH é justificada por Amaya e Ueda (6) pelo aumento da quantidade de íons de cloreto (Cl^-) na solução. Este aumento é mais significativo quando se simula meios com baixo teores de NaCl. Haveria uma contribuição dos Cl^- adicionados na instabilidade da formação e na quebra da camada passiva do material aumentando a susceptibilidade à ocorrência de pites, favorecendo assim a entrada de hidrogênio no material.

A não ocorrência de CSTS em meios com concentrações maiores de acetato de sódio (4g/L) foi verificada por Sagara, et.al. (11). Os autores estudaram o efeito da solução de tamponamento (pH 4,5) na variação local do pH devido as reações de corrosão. A composição da solução não afeta somente o pH como um todo, mas ocorre uma flutuação nos sites de início da corrosão localizada, há uma acidificação local que afeta a estabilidade do filme passivo. Para Amaya e Ueda (6), apesar da solução de tamponamento com 4g/L de acetato de sódio garantir uma melhor estabilidade do pH da solução de ensaio (pH 3,5) durante o teste, a estabilidade do filme passivo dos aços 13Cr SMSS é afetada. A maior concentração de CH_3COONa e CH_3COOH (consequentemente HAc e Ac^-) quebra a camada passiva pela formação de um íon complexo de CH_3COO^- com íons de ferro (Fe) e cromo (Cr), aumentando a dissolução do aço 13Cr SMSS. Alguns autores recomendam o uso de 0,4 g/L de acetato de sódio como solução de tamponamento para evitar a corrosão excessiva do aço SMSS (6, 3, 10).

Conclusões

Neste trabalho foi mostrada a importância da concentração da solução de tamponamento nos ensaios de corrosão sob tensão por sulfeto (CSTS). Dependendo da concentração de acetato de sódio e solução de acidificação utilizada (HCl ou CH_3COOH) a solução de teste pode não representar a condição in-situ do reservatório. As condições com teores de acetato de sódio de 0,4g/L, 0,8g/L e a solução C da norma NACE TM 177, foram as soluções de tamponamento que apresentaram os valores de Ac^- (íons acetato), HAc (ácido acético) dentro do limite das condições de serviço consideradas neste estudo.

A utilização de ácido acético para ajuste do pH pode resultar em uma aumento das concentrações de íons acetato na solução de teste. O efeito da presença de uma maior concentração destas espécies na suscetibilidade à CSTS ainda não é bem compreendido, podendo inibir ou promover a ocorrência da corrosão localizada e da corrosão sob tensão do

ação SMSS. É necessário aprofundar mais na avaliação do papel dos sistemas de tamponamento na susceptibilidade à CSTS para um maior entendimento do fenômeno.

Referências bibliográficas

1. NACE TM0177-2005 – “Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking H₂S Environments”
2. EFC, Guidelines on Materials Requirements for Carbon and Low Alloy Steels for H₂S-containing Environments in Oil and Gas Production 2009: The European Federation of Corrosion.
3. NACE MR-0175/ISO 15156-1:2001 – Petroleum and Natural Gas Industries – Materials for Use in H₂S – Containing Environments in Oil and Gas Production – Part 2:Cracking resistant carbon and low alloy steels and the use of cast irons, 2009.
4. JOOSTEN, M.W. Organic Acid Corrosion in Oil and Gas Production. Corrosion/2002, paper n° 02294 (Houston TX: Nace International, 2002).
5. DOUGHERTY, J.A. A Review of the Effect of organic Acid on CO₂ Corrosion. Corrosion/2004, paper n° 04376 (Houston TX: Nace International, 2004).
6. AMAYA, H., UEDA, M. Effect of Test Solution Compositions on Corrosion Resistance of 13Cr Materials in a Little Amount of H₂S Environment.
7. MECK, S.N., CHAMBERS, B., SKOGSBERG, J, KANE, R, ANAND, T. Sour Service Limits of Martensitic Stainless Steel: A Review of Current Knowledge, Test, Methods and Development Work. Corrosion/2013, paper n° 2639 (Houston TX: Nace International, 2013).
8. HONDA, H., TOSHIYUKI, S., TOMOE, Y., WATANABE, T., FOSS, M. Corrosion Behaviors of CRA under CO₂-H₂S Environment with Organic Acids. Corrosion/2012, paper n° 1129 (Houston TX: Nace International, 2012).
9. CROELT, J-L., THEVENOT, N., DUGSTAD, A. Role of Acetic Acid on the CO₂ Corrosion of Steels. Corrosion/1999, paper n° 024 (Houston TX: Nace International, 1999).
10. CHAMBERS, B., YUNOVICH, M., KANE, R. Implications of Temperature and Buffering Systems for Laboratory Testing of Alloy Steel and 13Cr Materials in Oil and Gas Production Environments. Corrosion/2011, paper n° 11096 (Houston TX: Nace International, 2011).
11. SAGARA, M., MATSUO, D., TOMIO, A., AMAYA, H. Estimation of Buffer Capacity in Various Solutions for Simulated Well Condition. Corrosion/2014, paper n° 4016 (Houston TX: Nace International, 2014).
12. KOBAYASHI, K., OMURA, T., AMAYA, H. Effect of Buffer Solution Type on K_{ISSC} Values of Low Alloy Steel. European Corrosion Congress, Eurocorr 2012, Istanbul, Turquia, 2012.
13. DRUGLI, J.M., ROGNE, T., SEVENNING, M., AXELSEN, S. The Effect of Buffered Solutions in Corrosion Testing of Alloyed 13%Cr Martensitic Satinless Steel for Mildly sour Applications. Corrosion/1999, paper n° 586 (Houston TX: Nace International, 1999).
14. CROLET, J.-L., LEYER, J. Use and Abuse of Artificial Acetate Buffering in Standardized and Application Specific Testing. Corrosion/2004, paper n° 04140 (Houston TX: Nace International, 2004)
15. KIMURA, M., MIYATA, Y., TOYOOKA, T., KAKANO, Y. Effect of Test Method on SSC Performance of Modified 13Cr Steel. Corrosion/99, paper n° 585 (Houston TX: Nace International, 1999).