

## **INFLUÊNCIA DA MICROESTRUTURA DO AÇO AO CARBONO SAE 1045 NA CORROSÃO POR CO<sub>2</sub> A ALTA PRESSÃO E A ALTA TEMPERATURA NOS ESTADOS: ENCRUADO, RECOZIDO E TEMPERADO E REVENIDO**

G. F. Vidor; N. F. Lopes<sup>\*</sup>; J. B. Marcolino; M. K. Moraes; E. M., Costa.

Av. Ipiranga, 6681 – Partenon – Porto Alegre/RS – CEP: 90619-900

<sup>\*</sup>natalia.lopes@acad.pucrs.br

Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

### **RESUMO**

*Avaliou-se, neste trabalho, a influência da microestrutura do aço ao carbono SAE 1045 na taxa de corrosão, sob dois meios corrosivos: CO<sub>2</sub> supercrítico e água saturada com CO<sub>2</sub>. Utilizaram-se amostras do aço encruado, recozido e temperado e revenido e a corrosão foi induzida a 70 °C e 15 MPa por um período de sete dias. Realizaram-se ensaios eletroquímicos, teste de perda de massa e microscopia eletrônica de varredura. Observou-se a formação de filme de produto de corrosão na superfície dos aços para os dois meios e todas as microestruturas. A maior taxa de corrosão observada foi para o aço encruado no meio de água saturada com CO<sub>2</sub>. Apesar do aço encruado possuir a maior taxa de corrosão no meio de água saturada com CO<sub>2</sub>, as medidas eletroquímicas sugerem que o filme formado possui características protetoras e possivelmente reduziria a taxa de corrosão em longos períodos de exposição deste aço ao meio corrosivo.*

Palavras-chave: corrosão, aço carbono, CO<sub>2</sub>, microestrutura.

### **INTRODUÇÃO**

A extração de óleo e gás está sendo realizada em poços cada vez mais profundos e em condições de alta pressão e temperatura, acarretando em condições de trabalho cada vez mais extremas. Dentre os desafios da indústria petrolífera, a corrosão é um deles e que se ignorada trará prejuízos financeiros, além de danos ambientais. A falha por corrosão, principalmente induzida por dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), é um dos maiores problemas encontrados. Na indústria de petróleo e gás, o CO<sub>2</sub> pode estar presente naturalmente na geologia local, como é o caso do pré-sal que pode conter altos teores de CO<sub>2</sub> <sup>(1)</sup>.

Equipamentos e sistemas de exploração e de transporte de óleo e gás do setor petrolífero utilizam aços ao carbono por serem mais acessíveis, tanto financeiramente quanto mais abundantes em relação a outros tipos de aço. Porém, aços ao carbono possuem baixa resistência à corrosão e como nestes sistemas há a presença significativa

CO<sub>2</sub> e água, o ambiente torna-se ainda mais agressivo. Estudos de processos corrosivos, com o intuito de minimizá-los e controlá-los, tornaram-se fundamentais neste setor, pois se estima que a corrosão por CO<sub>2</sub> seja responsável por 60% das falhas relatadas em campos de óleo e gás, um importante impacto econômico para a indústria do petróleo <sup>(2,3)</sup>.

O principal produto de corrosão formado em meios contendo CO<sub>2</sub> é o carbonato de ferro (FeCO<sub>3</sub>) que pode conferir características protetoras ou não ao aço dependendo das condições ambientais de sua formação <sup>(4)</sup>. A taxa de corrosão do aço ao carbono em meio com CO<sub>2</sub> depende entre outros fatores da microestrutura, que por sua vez está relacionada com a composição química e/ou com o processo de fabricação. A microestrutura afeta a forma como os filmes de produtos de corrosão vão se fixar na superfície do aço, o que é importante para a resistência à corrosão. Segundo López et al. (2003) não há ainda um consenso em relação como a microestrutura e os tratamentos térmicos influenciam na formação e estabilidade do filme de produtos de corrosão. Há grande variação na resistência à corrosão observada por diferentes autores em aços ao carbono que tem mesma composição e mesma microestrutura, testados em condições corrosivas semelhantes. Por isso, torna-se fundamental o estudo dos efeitos da microestrutura do aço ao carbono no processo de corrosão por CO<sub>2</sub> a alta pressão. Este trabalho teve como objetivo investigar a corrosão ao CO<sub>2</sub> a alta pressão e a alta temperatura do aço SAE 1045 para três condições distintas quanto a microestrutura (encruado, recozido e temperado e revenido), sob as condições de 15 MPa e 70°C, durante sete dias.

## MATERIAIS E MÉTODOS

O aço ao carbono SAE 1045 estudado foi obtido de barras produzidas pelo processo de trefilação a frio. Os corpos de provas utilizados nos ensaios de corrosão são de formato prismático com dimensões de (10 x 10 x 20) mm. Na Tabela 1 apresenta-se a composição química do aço utilizado, obtida por espectrometria de emissão óptica (OES).

Tabela 1. Composição química, em porcentagem de massa, do aço SAE 1045 estudado.

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
0,46%	0,22%	0,78%	0,027%	0,013%	0,03%	0,00%
Ni	Al	Co	Cu	Nb	Fe	
0,01%	0,003%	0,003%	0,017%	<0,001%	98,41%	

Para fins de estudo da corrosão em função da microestrutura, as amostras foram separadas em três grupos com oito exemplares cada. O primeiro grupo de amostras corresponde a amostras como recebidas, ou seja, no estado encruado devido à

deformação plástica a frio do material. O segundo grupo corresponde a amostras que foram submetidas ao tratamento térmico de têmpera e revenido. Para a têmpera as amostras foram aquecidas a uma temperatura de 850°C por 20 minutos com posterior resfriamento em água. Após, estas foram revenidas a uma temperatura de 400°C por 20 minutos com subsequente resfriamento ao ar ambiente. Por fim, o terceiro grupo de amostras se refere a amostras submetidas ao tratamento térmico de recozimento. Para tal, as amostras foram submetidas a uma temperatura de 450°C por 20 minutos. Após este período, desligou-se o forno, resfriando as peças juntamente com o mesmo.

A fim de obter informações sobre a microestrutura do aço no estado como fabricado e após diferentes tratamentos térmicos, realizou-se análises por microscopia óptica antes dos ensaios de corrosão.

Para os ensaios de corrosão as amostras de aço foram previamente lixadas até a lixa 1200, limpas e com acetona em banho de ultrassom durante 5 minutos e pesadas em balança com precisão de 0,0001 g.

Os ensaios de corrosão foram realizados em batelada em vasos de pressão de aço inoxidável de 1L de volume, sob pressão de 15 MPa e temperatura de 70°C, por sete dias. As soluções foram previamente desoxigenadas por meio de borbulhamento com N<sub>2</sub> por 2 h e com CO<sub>2</sub> por mais 1 h. Os ensaios de corrosão foram realizados em dois meios: CO<sub>2</sub> supercrítico úmido e água saturada com CO<sub>2</sub>.

A espessura e a morfologia dos produtos de corrosão foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A fim de calcular as taxas de corrosão realizaram-se ensaios de perda de massa nas amostras pré-corroídas. Os produtos de corrosão foram removidos usando uma solução de HCl e água destilada na proporção em volume de 1: 1 e 3,5 g/L de hexametilenotetramina. A curva de perda de massa foi obtida em função de ciclos de imersão e a taxa de corrosão foi determinada de acordo com a norma ASTM G1-03E (2010) (*Standard practice for preparing, cleaning, and evaluate corrosion on test specimens*).

Também foram realizadas medidas eletroquímicas de resistência de polarização, usando um potenciostato/galvanostato modelo PGSTAT302N, da marca Autolab, para verificar o comportamento dos filmes de produtos de corrosão em termos de proteção ao aço. As medidas de polarização foram realizadas a pressão atmosférica e temperatura ambiente, com uma velocidade de varredura de 1 mV/s e com faixa de potencial varrido em relação ao potencial de circuito aberto de -200 a +300 mV, usando como eletrólito uma solução de NaSO<sub>4</sub> 0,1M. Um célula eletroquímica clássica foi utilizada nos ensaios de corrosão com um eléctrodo de calomelano saturado (SCE) como eletrodo de referência, uma eletrodo de platina como contra-eletrodo e as amostras de aço pré-corroídas como o

eletrodo de trabalho.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 1a mostra a microestrutura do aço no estado encruado, apresentando como microconstituintes a ferrita (grãos claros) e a perlita (grãos escuros). A Figura 1b mostra a microestrutura do aço temperado e revenido, mostrando a martensita revenida. A Figura 1c mostra a microestrutura do aço recozido, constituída de ferrita e perlita apresentando-se em forma de bandas.

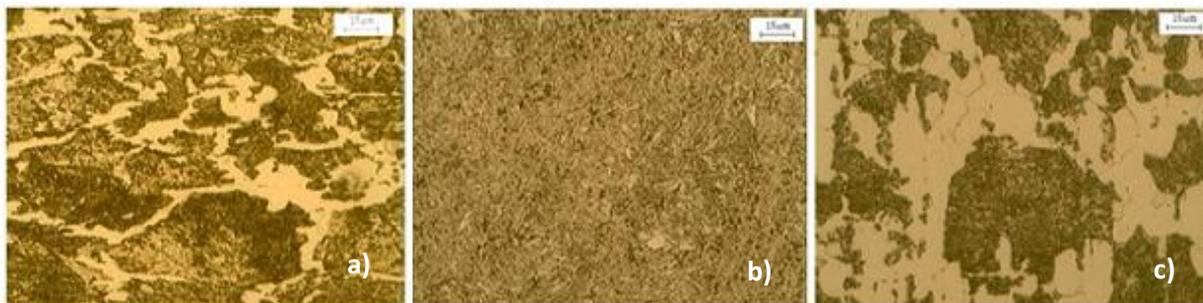


Figura 1. Imagens de microscopia óptica da microestrutura do aço SAE 1045. a) Encruado; b) temperado e revenido; c) recozido.

As taxas de corrosão obtidas pelo ensaio de perda de massa são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2. Taxas de corrosão para o aço SAE 1045 em diferentes estados.

SAE 1045	CO <sub>2</sub> supercrítico úmido	Água saturada com CO <sub>2</sub>
Encruado	0,063 mm/ano	1,016 mm/ano
Temperado e Revenido	0,068 mm/ano	0,930 mm/ano
Recozido	0,072 mm/ano	0,389 mm/ano

Comparando as taxas de corrosão nos dois diferentes meios, observa-se que a presença da água contribui muito para a corrosão (considerada severa para todos os aços segundo a norma NACE-RP-07-75)<sup>(5)</sup>, provavelmente devido possibilitar uma maior troca iônica quando comparada com o meio de CO<sub>2</sub> supercrítico úmido (considerada moderada para todos os aços segundo a norma NACE-RP-07-75). Quanto à influência da microestrutura na taxa de corrosão, não se observa variações significativas entre as mesmas para o meio de CO<sub>2</sub> supercrítico úmido, indicando que no meio menos agressivo não há grande influência da microestrutura na taxa de corrosão. Contudo, o mesmo não se observa para o meio de água saturada com CO<sub>2</sub>, neste meio, a taxa de corrosão do aço recozido exposto ao meio de água saturada com CO<sub>2</sub> difere muito em comparação com o encruado e temperado e revenido. As mais altas taxas de corrosão encontradas para este

meio para os aços encruados e temperados e revenidos podem estar associadas às elevadas tensões internas presentes nestes materiais que favorecem o processo de corrosão.

A Figura 2 mostra imagens de MEV da seção transversal dos filmes de produtos de corrosão. Observam-se diferenças significativas na espessura dos filmes formados de acordo com o meio corrosivo. Em  $\text{CO}_2$  supercrítico úmido (Fig. 2a-2c) os filmes de produtos de corrosão são muito finos, com espessura média de  $8,5 \mu\text{m}$  enquanto que para o meio de água saturada com  $\text{CO}_2$  (Fig. 2d-2f) os filmes são significativamente mais espessos, apresentando em média  $34,2 \mu\text{m}$  de espessura. Aparentemente, as microestruturas não tem efeito sobre a espessura dos filmes de produtos de corrosão. Esqueletos de  $\text{Fe}_3\text{C}$  estão presentes nos filmes de corrosão nos aços encruado e recozido devido a dissolução preferencial de ferrita.

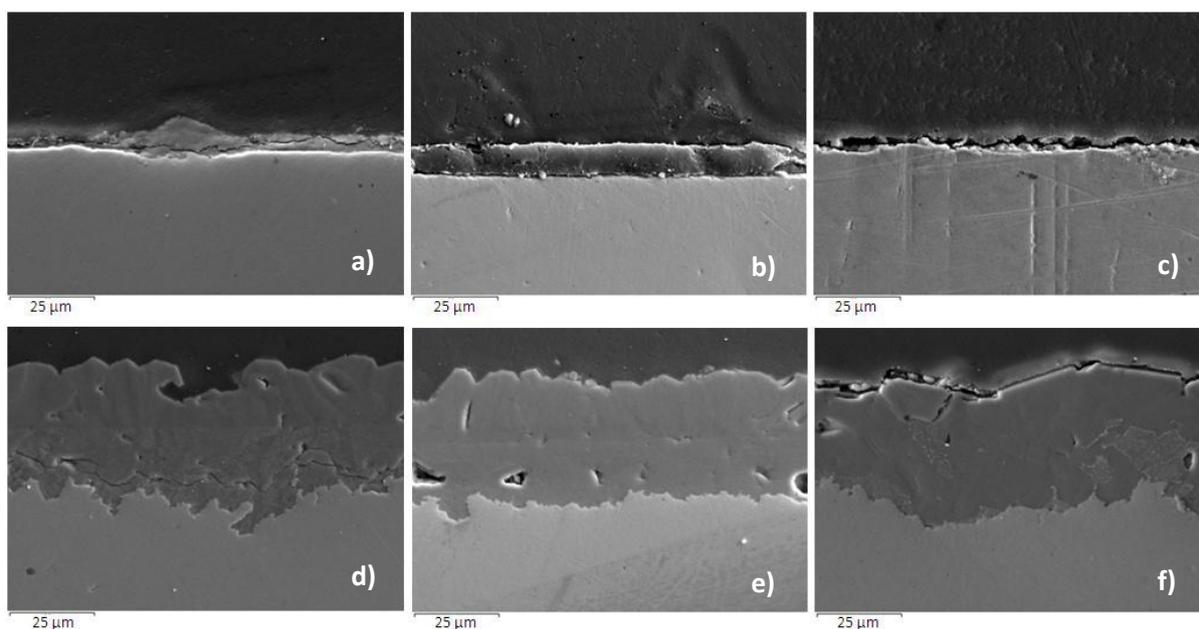


Figura 2. Imagens de MEV da espessura dos filmes de produtos de corrosão. a), b), c) em  $\text{CO}_2$  supercrítico úmido dos aços encruado, recozido e temperado e revenido, respectivamente; d), e), f) em água saturada com  $\text{CO}_2$  dos aços encruado, recozido e temperado e revenido, respectivamente.

A Figura 3 mostra a morfologia dos filmes de produtos de corrosão para ambos os meios, apresentando cristais prismáticos com morfologia típica de  $\text{FeCO}_3$  conforme relatado na literatura <sup>(6)</sup>. Observa-se que em  $\text{CO}_2$  supercrítico úmido, Figura 3a-3c, os cristais de carbonato são pequenos e não cobrem toda a superfície do aço. Além disso, a amostra com temperado e revenido (Fig. 3c) apresentou corrosão por pite. Já em água saturada com  $\text{CO}_2$ , Figura 3d-3f, formaram-se filmes de carbonato com cristais grandes, relativamente homogêneos e compactos.

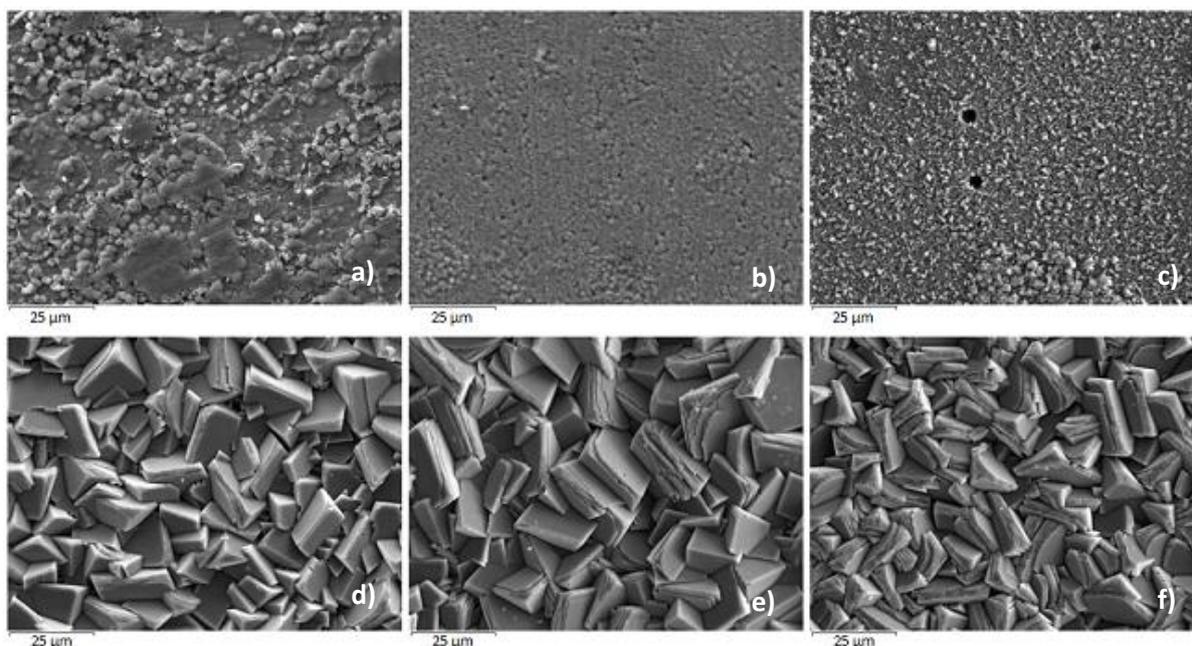


Figura 3. Imagens de MEV do topo dos filmes de produtos de corrosão. a), b), c) em CO<sub>2</sub> supercrítico úmido dos aços encruado, recozido e temperado e revenido, respectivamente; d), e), f) em água saturada com CO<sub>2</sub> dos aços encruado, recozido e temperado e revenido, respectivamente.

As curvas de polarização para os aços SAE 1045 com diferentes microestruturas pré-corroídas em CO<sub>2</sub> supercrítico úmido e água saturada com CO<sub>2</sub> são mostradas na Figura 4.

Para os aços encruado, temperado e revenido e recozido após exposição ao meio de CO<sub>2</sub> supercrítico úmido se observa que o comportamento das curvas de polarização é similar para todas as microestruturas, conforme Figura 4a, estando de acordo com os resultados obtidos nas taxas de corrosão que foram muito próximas para as diferentes microestruturas.

As curvas de polarização obtidas para as diferentes microestruturas para os aços que foram expostos ao meio de água saturada com CO<sub>2</sub>, mostram que o aço temperado e revenido e o aço recozido possuem a mesma ordem de grandeza de densidade de corrente. No entanto, o temperado e revenido, possui o potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) mais positivo, indicando que embora a taxa de corrosão seja elevada para este aço há a formação de um filme de produto de corrosão protetor. Pode ser observado para o aço encruado um deslocamento na densidade de corrente em relação ao aço recozido e o temperado e revenido de cerca de três ordens de grandeza menor, indicando também a formação de um filme de produto de corrosão com características protetoras. O fato de que o aço recozido apresentou o  $E_{corr}$  mais negativo pode estar relacionado com a sua taxa de corrosão mais baixa que permitiu a formação um filme de produto de corrosão de menos protetor ao aço. Neste meio observa-se a passivação da superfície do aço independente da

microestrutura.

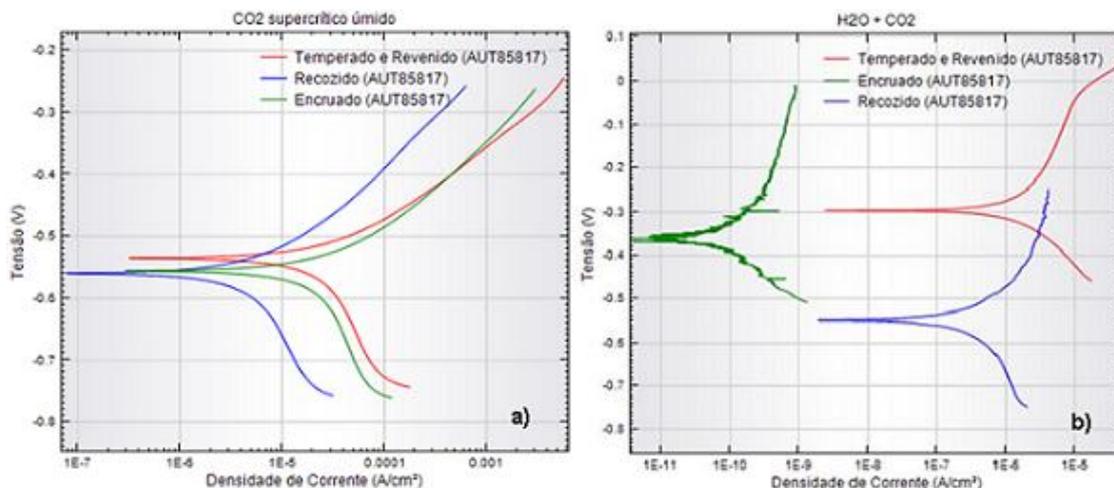


Figura 4. Curvas de polarização para o aço SAE 1045 com diferentes microestruturas para: a) CO<sub>2</sub> supercrítico úmido e b) água saturada com CO<sub>2</sub>.

## CONCLUSÕES

Em meios de CO<sub>2</sub> supercrítico úmido e água saturada com CO<sub>2</sub> a morfologia dos filmes de produtos de corrosão formados na superfície do aço consistiu de cristais prismáticos, que são típicos de FeCO<sub>3</sub>. No entanto, os cristais de FeCO<sub>3</sub> formados no meio de água saturada com CO<sub>2</sub> foram maiores.

Para o meio corrosivo com CO<sub>2</sub> supercrítico úmido, as taxas de corrosão não variam significativamente com a microestrutura, sendo consideradas moderadas pela NACE-RP-07-75 e os filmes dos produtos de corrosão foram relativamente finos. No ensaio de polarização não observou-se variação no potencial de corrosão em função da microestrutura e o aço recozido pré-corroído apresentou um valor de densidade de corrente cerca de dez vezes menor que os demais.

No meio corrosivo com água saturada com CO<sub>2</sub> taxas de corrosão foram mais elevadas (consideradas severas pela NACE-RP-07-75) e os filmes de produtos de corrosão foram, aproximadamente, quatro vezes mais espessos que no meio de CO<sub>2</sub> supercrítico úmido. Neste meio observaram-se variações nas taxas de corrosão para as diferentes microestruturas estudadas, sendo a menor taxa para o aço recozido (0,39 mm/a). Por meio dos dados eletroquímicos, observou-se que o aço recozido foi o que apresentou o potencial de corrosão mais negativo, indicando que este filme apresenta características menos protetoras que os filmes formados nos aços encruado e temperado e revenido. Esta observação está provavelmente associada com a baixa taxa de corrosão apresentada por este aço que ainda não formou filme com compacidade suficiente para

conferir mais alta proteção ao aço.

## REFERÊNCIAS

1. GOMES, A. **Análise da corrosão e da erosão-corrosão do aço carbono em meio com NaHCO<sub>3</sub> e CO<sub>2</sub>**. Dissertação. Pós-Graduação em Engenharia (PIPE), Universidade Federal do Paraná. 2005.
2. LÓPEZ, D. A.; PÉREZ, T.; SIMISON, S. N. The influence of microstructure and chemical composition of carbon and low alloy steels in CO<sub>2</sub> corrosion. A state-of-the-art appraisal. **Materials & Design**, v. 24, 2003.
3. MARCOLINO, J.; COSTA, E. M; VECCHIA, F. D. **Avaliação do potencial de utilização do tanino vegetal da acácia negra como inibidor do processo de corrosão de aço carbono em presença de CO<sub>2</sub> supercrítico**. INTERCORR 2012, Salvador. Maio, 2012.
4. AL-HASSAN, S.; MISHRA, B.; OLSON, D. L.; SALAMA, M. M. Effect of microstructure on corrosion of steels in aqueous solutions containing carbon dioxide. **Corrosion**. 54,6, 1998.
5. NACE RP 07 75. Preparation, Installation, Analysis, and Interpretation of Corrosion Coupons in Oilfield Operations. 2013. 24p.
6. ZHAO, J. M.; Lu, Y.; Liu, H. X. Corrosion and control of P110 oil tube steel in CO<sub>2</sub> – saturated solution. **Corrosion Engineering, Science and Technology**. V. 43, p. 313- 319, 2008.

## **INFLUENCE OF MICROSTRUCTURE OF SAE 1045 CARBON STEEL IN THE CORROSION BY CO<sub>2</sub> WITH HIGH PRESSURE AND HIGH TEMPERATURE IN THE STATES: COLD WORKED, QUENCHED AND TEMPERED AND ANNEALED**

### **ABSTRACT**

This work evaluates the influence of microstructure of SAE 1045 carbon steel in the corrosion rate under two different corrosive media: supercritical CO<sub>2</sub> and water saturated with CO<sub>2</sub>. Cold worked, quenched and tempered and annealed steel samples were used, and the corrosion was induced at 70 °C, 15 MPa for a period of seven days. Electrochemical tests, mass loss measurements and SEM analysis were performed. We observed the formation of corrosion product film on the surface of steel for the two media and all the microstructures. The higher rate of corrosion was observed for steel hardened for water saturated with CO<sub>2</sub> medium. Although cold worked steel has exhibit the highest corrosion rate in the middle of water saturated with CO<sub>2</sub>, electrochemical measurements suggest that a protective film was formed and that possibly it would reduces the corrosion rate over long periods of exposure of the steel to corrosive medium.

Key-words: corrosion, carbon steel, CO<sub>2</sub>, microstructure.