

CORROSÃO DE AÇO CARBONO POR CO₂: INFLUÊNCIA DA PRESSÃO NA TAXA DE CORROSÃO

T.R.S.A. Rodrigues, E.M. da Costa, J.B. Marcolino, M.K. de Moraes

Faculdade de Engenharia e Centro de Excelência em Pesquisa e Inovação em Petróleo, Recursos Minerais e Armazenamento de Carbono - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Av. Ipiranga, 6681, Prédio 96J, CEP 90619-900, Porto Alegre, RS. E-mail: trsarodrigues@hotmail.com

RESUMO

Neste estudo avalia-se a influência da pressão no processo corrosivo do aço API 5L X65 utilizado na indústria de petróleo e gás. Foram realizados experimentos em ambientes de CO₂ úmido e água saturada com CO₂ à 50°C, durante 15 dias, em pressões supercríticas de 10, 15 e 20 MPa e em pressão subcrítica de 5 MPa. As amostras foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura, ensaios de perda de massa e medidas eletroquímicas de polarização potenciodinâmica. Quando usadas pressões supercríticas a taxa de corrosão aumentou com o aumento da pressão e foi maior para o meio de água saturada com CO₂. Porém, as taxas de corrosão foram relativamente altas para a pressão subcrítica. Os filmes de produtos de corrosão formados para todas as condições apresentaram características protetoras.

Palavras – Chave: aço API 5L X65; corrosão por CO₂; alta pressão.

1. INTRODUÇÃO

A malha de dutos de transporte de gás natural no Brasil se estende por mais de 9.000 quilômetros [1]. Este setor industrial prefere a utilização do aço carbono e de baixa liga, os quais estão mais facilmente disponíveis e satisfazem os requerimentos mecânicos, estruturais, de propriedades e custos de fabricação. Mas, por outro lado, são pouco resistentes à corrosão generalizada e por CO₂ [2-4].

A preocupação com a corrosão deve-se ao fato de que na exploração e produção de óleo e gás natural há produção também de água que cresce inversamente à produção de óleo, pois aumenta com a vida produtiva do reservatório por processos naturais ou por processos de recuperação secundária. Por poder apresentar salinidade muitas vezes elevada, aumenta a condutividade do

meio, provocando um processo corrosivo nas estruturas em aço carbono. Os gases dissolvidos em água como dióxido de carbono, sulfeto de hidrogênio e oxigênio (CO_2 , H_2S e O_2) promovem mudanças nas suas características, como a diminuição do pH, provocando a aceleração do processo corrosivo. Entre os gases dissolvidos mais comuns está o CO_2 que forma o ácido carbônico (H_2CO_3) [5]. Desta forma, a alta concentração de CO_2 úmido ou dissolvido em água causa a corrosão e conseqüentemente compromete a integridade do aço usado no transporte de CO_2 ou em oleodutos [3]. Este é um grande problema a ser estudado com o objetivo de reduzir custos de reparos e de substituição de equipamentos [5]. O CO_2 presente no ambiente pode provocar corrosão severa dependendo de fatores como a temperatura, pressão parcial de CO_2 , composição química da solução, pH, fluxo, características dos materiais. Em condições adequadas, o produto de corrosão forma uma camada de carbonato de ferro (FeCO_3) na superfície do aço e dependendo de suas propriedades, as taxas de corrosão variam dramaticamente [6]. Há muitos modelos matemáticos na literatura para prever as taxas de corrosão em função da pressão, mas a maioria aplica-se para baixas pressões, até 2 MPa [4]. Este estudo teve como objetivo avaliar a influência da pressão no processo corrosivo do aço API 5L X65 utilizado na indústria de petróleo e gás.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O material utilizado nos experimentos foi o aço API 5L X65 com dureza de 190 HBW/2,5/187,5. As amostras de forma prismática foram cortadas com as dimensões de (8x15x8) mm e antes de serem realizados os ensaios de corrosão as amostras foram lixadas até a lixa 1200, limpas e com acetona em banho de ultrassom durante 5 minutos e pesadas em balança com precisão de 0,001 g.

A indução da corrosão foi realizada num reator de aço inoxidável com volume de 1 L, em dois meios distintos: CO_2 úmido e em água saturada com CO_2 . Os meios foram previamente desoxigenados borbulhando-se nitrogênio durante 2 h e, após foi borbulhado CO_2 por 1 h. Os ensaios de corrosão foram realizados, em condições estáticas e em diferentes pressões, sob aquecimento constante de 50 °C, durante 15 dias (360 h). Foi utilizada uma pressão abaixo da pressão crítica do CO_2 (5 MPa) e três diferentes pressões acima da pressão crítica do CO_2 (10, 15 e 20 MPa). O ponto crítico do CO_2 é 7,38 MPa e 31,1 °C [4].

Foram realizadas análises da morfologia e da espessura dos filmes de produto de corrosão através de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Também foram realizados ensaios de perda de massa, segundo a norma ASTM G1-03 (2010) e calculadas as taxas de corrosão através da Eq. A [7].

$$TC = \frac{8,76 \cdot 10^4 \times \Delta m}{A \cdot \rho \cdot t} \quad (A)$$

onde, TC é a taxa de corrosão em mm/ano; Δm é a perda de massa em g; A é área da amostra em cm^2 ; ρ a densidade do aço em g/cm^3 ; t é o tempo de exposição em h.

Com a finalidade de verificar o comportamento dos filmes de produtos de corrosão em termos de proteção ao aço foram realizadas medidas eletroquímicas de polarização potenciodinâmica, a pressão atmosférica e temperatura ambiente, em uma célula eletroquímica convencional, com o aço API 5L X65 como eletrodo de trabalho, o de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência e a platina como contra eletrodo e uma solução eletrolítica de sulfato de sódio (Na_2SO_4) de 0,5 M. Para tal utilizou-se um potenciostato/galvanostato modelo PGSTAT302N, da marca Autolab, 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.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A morfologia e a espessura dos filmes de corrosão formados na superfície do aço exposto aos meios de CO_2 úmido e água saturada com CO_2 à 50 °C por 360 h, sob diferentes pressões, são mostradas nas Fig. 1 e Fig. 2, respectivamente.

Tanto para as amostras que foram expostas ao meio de CO_2 úmido quanto em água saturada com CO_2 , observou-se que os filmes de produtos de corrosão são formados por cristais prismáticos, cuja morfologia é típica de carbonato de ferro (FeCO_3), como observado por [8]. Notam-se diferenças nos tamanhos dos cristais formados em função do meio e da pressão. Em geral, independentemente da pressão, no meio de CO_2 úmido os cristais são menores que em meio de água saturada com CO_2 . Já considerando um mesmo meio, constata-se que a mudança da pressão promove uma variação na taxa de precipitação. Os cristais apresentam-se maiores para a pressão de 10 MPa, tanto para o meio de CO_2 úmido quanto para a água saturada com CO_2 .

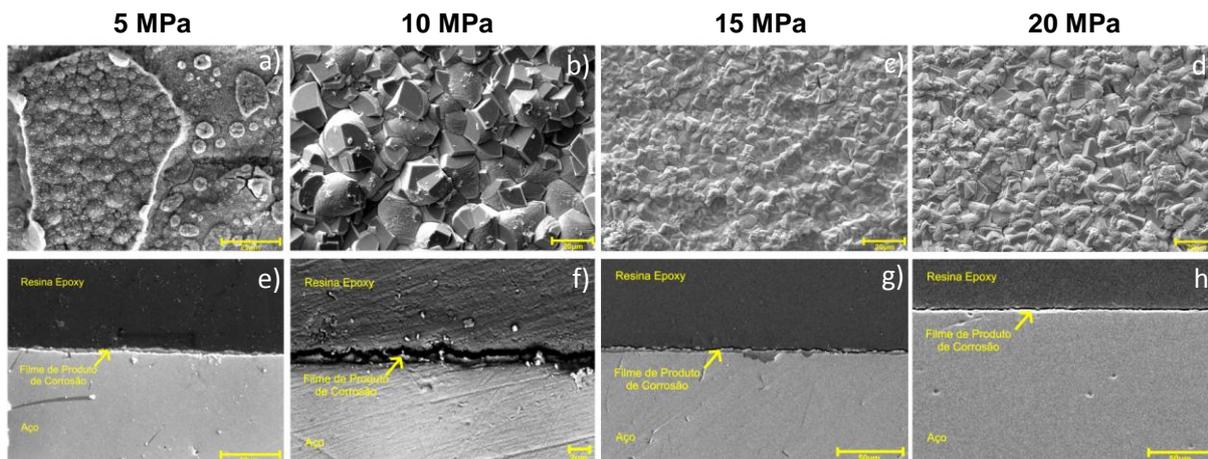


Fig.1. (a), (b), (c), (d) Imagens de MEV (vista de topo) - (e), (f), (g) e (h) imagens de MEV (seção transversal) para diferentes pressões (5, 10, 15 e 20 MPa) em meio CO₂ úmido.

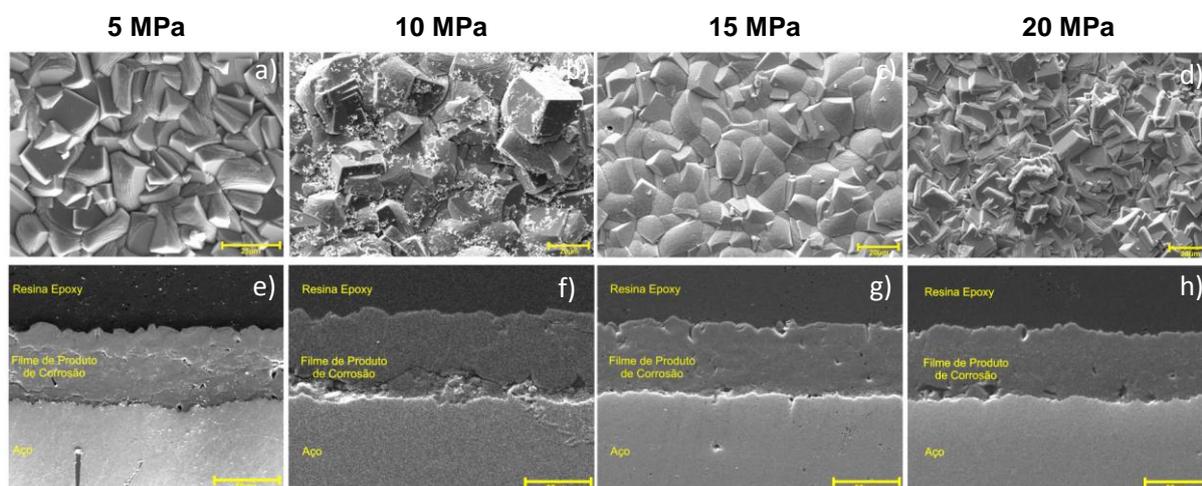


Fig.2. (a), (b), (c), (d) Imagens de MEV (vista de topo) -, (e), (f), (g) e (h) imagens de MEV (seção transversal) para diferentes pressões (5, 10, 15 e 20 MPa). em meio água saturada com CO₂.

Pelas análises das imagens de MEV na seção transversal dos filmes de produtos de corrosão, pode-se observar que os filmes de produtos de corrosão formados no meio de CO₂ úmido são muito finos (espessura menor que 1,0 µm), quando comparados com os filmes de produtos de corrosão formados no meio de água saturada com CO₂, que apresentaram em média, espessura de 57,2 µm. No entanto, não se observa diferenças significativas na espessura dos filmes de produtos de corrosão em função da pressão. É importante salientar que um filme espesso não necessariamente fornece maior proteção ao aço que um filme fino, pois a aderência do filme e a compacidade do mesmo é mais importante para a proteção [4]. Pode-se observar que o filme de produto de corrosão formado em 5 MPa no meio de água saturada com CO₂ (Fig. 2e), quando comparado com os demais filmes formados a pressões maiores, é mais poroso.

As taxas de corrosão obtidas por perda de massa são apresentadas na Fig. 3 e Fig. 4 para os meios de CO₂ úmido e água saturada com CO₂, respectivamente. Pode-se observar que as taxas de corrosão para o meio de CO₂ úmido, independentemente da pressão, são muito mais baixas que para o meio de água saturada com CO₂. Tal observação está possivelmente associada com o fato de que o meio de água saturada com CO₂ propicia uma maior troca iônica.

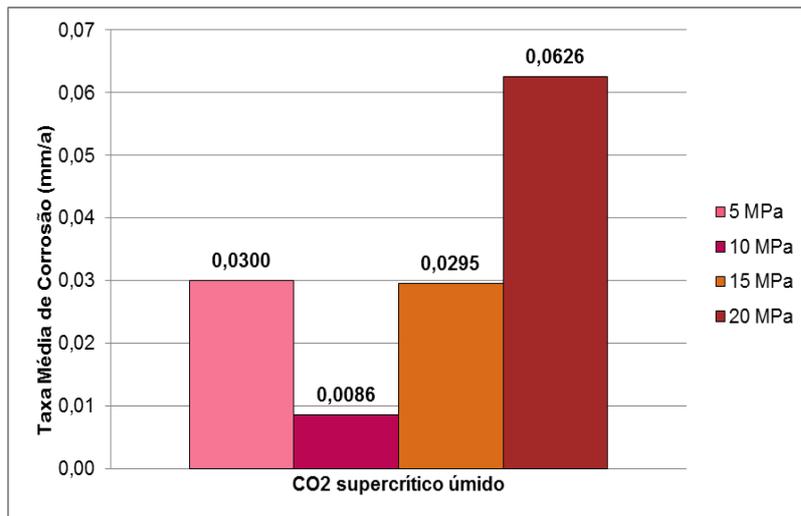


Fig.3. Taxas de Corrosão do aço API 5L X65 a diferentes pressões no meio de CO₂ úmido.

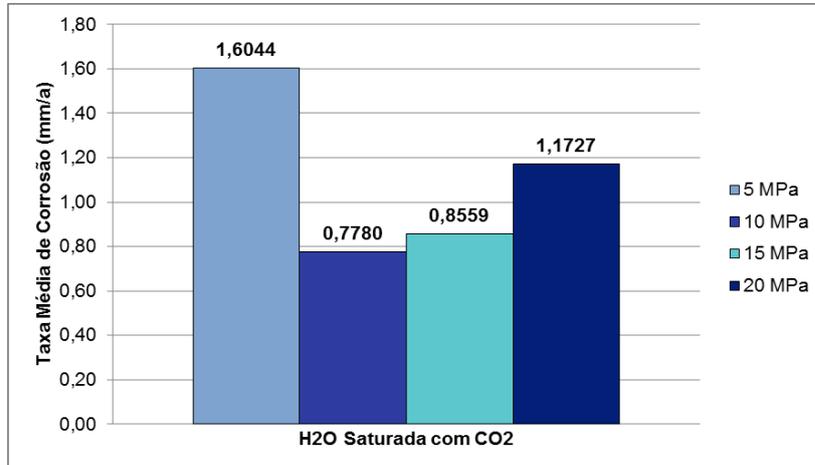


Fig.4. Taxas de Corrosão do aço API 5L X65 a diferentes pressões no meio de água saturada com CO₂.

Para pressões acima da pressão crítica do CO₂ (10, 15 e 20 MPa), a taxa de corrosão aumenta com a pressão, sendo que a diferença entre as taxas de corrosão para os dois meios vão diminuindo à medida que a pressão aumenta, sendo mais evidente para o meio de CO₂ supercrítico úmido. O aumento da taxa de corrosão com o acréscimo da pressão está relacionado com o aumento na concentração de H₂CO₃ que acelera as reações catódicas [4]. No entanto, observa-se um comportamento distinto para a pressão de 5 MPa, que é abaixo da pressão crítica do

CO₂, que proporcionou relativamente elevadas taxas de corrosão, especialmente para o caso do meio de água saturada com CO₂.

A Fig. 5 mostra as curvas de polarização para os aços pré-corroídos nos meios de CO₂ supercrítico úmido e água saturada com CO₂ para as diferentes pressões. Novamente observa-se um comportamento distinto nos filmes de produtos de corrosão que se formaram em pressão inferior à pressão crítica do CO₂ para ambos os meios, CO₂ úmido e água saturada com CO₂, os quais exibem o potencial de corrosão (E_{corr}) mais negativo (-0,7 V e -0,6 V, respectivamente). Em geral, um aumento da pressão levou a formação de filmes mais protetores, uma vez que se observa para a maioria dos casos um deslocamento das curvas para potenciais menos negativos e uma diminuição da densidade de corrente de corrosão com o aumento da pressão. Nota-se que no caso do meio de água saturada com CO₂, que as curvas estão mais deslocadas para potenciais menos negativos e possuem as mais baixas densidades de corrente de corrosão, quando comparados com o meio de CO₂ supercrítico úmido, indicando que os filmes de produtos de corrosão formados na superfície do aço tem caráter mais protetor para o meio de água saturada com CO₂.

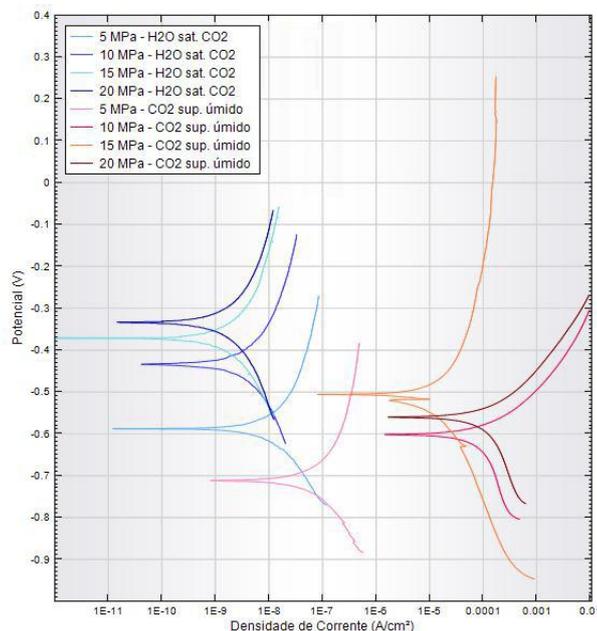


Fig.5. Curvas de polarização para o aço API 5L X65 pré-corroído em diferentes pressões para os meios de CO₂ supercrítico úmido e água saturada com CO₂.

4. CONCLUSÕES

- Os filmes de produtos de corrosão em meios contendo CO₂ são formados por cristais prismáticos, com morfologia típica de carbonato de ferro (FeCO₃). Em geral,

no meio de CO₂ úmido os cristais são menores que em meio de água saturada com CO₂. Já considerando um mesmo meio, consta-se que a alteração da pressão promove uma mudança no tamanho médio dos cristais, indicando que a pressão tem influência importante na taxa de precipitação.

- Os filmes de produtos de corrosão formados no meio de CO₂ úmido são muito finos quando comparados com os filmes de produtos de corrosão formados no meio de água saturada com CO₂.

- As taxas de corrosão obtidas para o meio de CO₂ úmido são muito mais baixas que para o meio de água saturada com CO₂.

- Para pressões acima da pressão crítica do CO₂, a taxa de corrosão aumenta com a pressão, sendo que a diferença entre as taxas de corrosão para os dois meios vão diminuindo à medida que a pressão aumenta, sendo mais evidente para o meio de CO₂ úmido.

- Pelo comportamento eletroquímico das amostras pré-corroídas, observou-se que um aumento na pressão levou a formação de filmes mais protetores, uma vez que para a maioria dos casos houve um deslocamento das curvas de polarização para potenciais mais positivos e uma diminuição da densidade de corrente de corrosão com o aumento da pressão. No caso do meio de água saturada com CO₂, meio que produziu as maiores taxas de corrosão, as curvas estão deslocadas para potenciais mais positivos e exibem as mais baixas densidades de corrente de corrosão quando comparados com o meio de CO₂ supercrítico úmido.

- Observou-se um comportamento distinto para 5 MPa, pressão que é abaixo da pressão crítica do CO₂, que propiciou relativamente elevadas taxas de corrosão, especialmente para o caso do meio de água saturada com CO₂ em que a taxa de corrosão foi a mais alta de todas (1,6 mm/a). Os filmes formados nessa condição de pressão exibiram potencial de corrosão mais negativo.

5. REFERÊNCIAS

1. Petróleo Brasileiro S.A. Disponível em: www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/principais-operacoes/gasodutos/. Acesso em: 22 de junho de 2014..

2. DOMINGUES H. C. N. **Estudo do Comportamento Eletroquímico do Aço Carbono, em Meio de Bicarbonato de Sódio e Gás Carbônico, utilizando a Técnica do Ruído Eletroquímico.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação Engenharia Mecânica. UFPR, 2010.
3. NESIC, S. Key issues related to modelling of internal corrosion of oil and gas pipelines a review. **Corrosion Science**, n.49, p. 4308-4338, 2007.
4. ZHANG, Y.; PANG,, X., SHAOPENG, Q., LI, X.; GAO, K. Discussion of- the CO₂ corrosion mechanism between low partial pressure and supercritical condition. **Corrosion Science**, v.59, p.186-197, 2012.
5. TÁVORA, M.P. **Avaliação do Efeito de Particulados Sólidos na Eficiência de um Inibidor de Corrosão Recomendado para Meios Salinos com CO₂.** Dissertação de Mestrado – Programa em Ciência e Engenharia de Materiais. UFRN, 2007.
6. LI, T., YANG, Y., GAO, K. LU, M. Mechanism of protective film formation during CO₂ corrosion. **Journal of University of Science and Technology Beijing**, v.15, p.702, 2008.
7. ASTM INTERNATIONAL. Standard for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens .ASTM G1 – 03. Pennsylvania (EUA), 2010. 9p.
8. 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 CO₂ supercrítico.** INTERCORR 2012, Salvador. Maio, 2012.

CORROSION OF CARBON STEEL BY CO₂: INFLUENCE OF PRESSURE ON CORROSION RATE

ABSTRACT

This study investigates the influence of pressure on the corrosion process of API 5L X65 steel used in the oil and gas industry. Experiments were performed in humid CO₂ and water saturated with CO₂ at 50° C for 15 days at pressures above the critical point of CO₂ (10, 15 and 20 MPa) and below (5 MPa). The samples were characterized by scanning electron microscopy, mass loss tests and electrochemical measurements by potentiodynamic polarization. When supercritical pressures were used the corrosion rate increased with increasing pressure and it was higher for the medium of water saturated with CO₂. However, corrosion rates were relatively high for the subcritical pressure. The films of corrosion products formed for all conditions showed protective features.

Key Words: API 5L X65, steel corrosion, CO₂, high pressure