

## DESEMPENHO DO AÇO API L80 FRENTE À CORROSÃO POR CO<sub>2</sub> EM MEIO SIMILAR AO PRÉ-SAL

N. F. Lopes<sup>\*1,2</sup>; E. M., Costa<sup>1</sup>; J. C. S. Fernandes<sup>2</sup>

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

\*natalia.lopes@acad.pucrs.br

<sup>1</sup>Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

<sup>2</sup>Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa

### RESUMO

*Neste trabalho avaliou-se a corrosão do aço API L80 Tipo 1 em ambiente similar ao pré-sal a altas pressões (15 e 30 MPa) e alta temperatura (50°C), por 7 e 30 dias, usando solução salina sintética saturada com CO<sub>2</sub>. As taxas de corrosão foram determinadas por perda de massa e as propriedades dos produtos de corrosão foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura e medidas eletroquímicas de resistência de polarização potenciodinâmica e impedância eletroquímica. A menor taxa média de corrosão foi obtida para a condição de exposição ao meio corrosivo a 15 MPa, 50°C e 30 dias. Porém, o filme de produto de corrosão que proporcionou melhor passivação da superfície do aço, segundo as medidas eletroquímicas realizadas, foi o formado a 15 MPa, 50°C e 7 dias, apresentando resistência à polarização de  $6,6 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , indicando que este filme tende a atuar como barreira para corrosão do aço neste meio corrosivo.*

Palavras-chave: API L80, corrosão, CO<sub>2</sub>.

### 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<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S e O<sub>2</sub>), sendo que o CO<sub>2</sub> pode estar presente no meio devido à composição natural da reserva e/ou pela injeção do mesmo para a recuperação avançada de petróleo (EOR). No caso das explorações das reservas de petróleo na camada pré-sal é necessário desenvolvimento tecnológico, principalmente em relação à integridade dos materiais usados na construção dos poços de extração. Em relação aos demais campos de petróleo existentes no Brasil, o controle da corrosão no pré-sal é mais crítico, uma vez que o petróleo do pré-sal é produzido juntamente com água de alta salinidade e elevado teor de CO<sub>2</sub> (possivelmente superior a 60%) 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 [1-5]. Além disso, a corrosão por CO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> em condições de altas pressões e altas temperaturas [3, 6, 7]. A taxa de corrosão em meios com CO<sub>2</sub> depende do tipo de aço, do meio corrosivo e de muitas variáveis ambientais, tais como: temperatura, pressão parcial do CO<sub>2</sub>, pH, tempo de exposição, etc. Contudo, tem-se observado que as propriedades dos filmes de produto de corrosão formados na superfície de aços carbono, os quais são geralmente constituídos por carbonato de ferro (FeCO<sub>3</sub>) 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 [8, 9].

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi estudar o desempenho do aço L80 tipo 1 frente ao ambiente corrosivo por CO<sub>2</sub>, em solução salina com composição química similar ao pré-sal, em alta pressão e altas temperaturas.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Os corpos de provas do aço L80 tipo 1 utilizados nos ensaios de corrosão foram cortados nas dimensões de (7 x 7 x 2) mm. Na Tab. 1 apresenta-se a composição química do aço utilizado, obtida por espectrometria de emissão óptica (OES). Antes de serem realizados os ensaios de corrosão, os corpos de prova foram lixados, até a lixa de granulometria 1200 mesh, limpos com acetona em banho de ultrassom durante 5 minutos e pesados em balança com precisão de 0,0001 g.

Tab. 1. Composição química, em porcentagem de massa, do aço L80 tipo 1 utilizado.

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al	Co	Cu	Ti
0,315	0,21	1,76	0,021	0,014	0,04	0,11	0,01	0,015	0,006	0,004	0,001

Nos ensaios de indução à corrosão usou-se uma solução salina similar ao ambiente pré-sal, cuja composição química se apresenta na Tab.2.

Tab. 2. Composição química da solução salina utilizada nos ensaios de corrosão.

Sais	Concentração (mg/L)
NaCl	11400
KCl	442
CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	74
MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> 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, a solução foi previamente desoxigenada por meio de borbulhamento com N<sub>2</sub> por uma hora e com CO<sub>2</sub> por mais uma hora e posteriormente o sistema foi pressurizado com CO<sub>2</sub> de 99,9% de pureza (Air Products). Realizaram-se ensaios sob a temperatura de 50°C, pressões de 15 MPa e 30 MPa, pelo período de 7 e 30 dias.

Pela dificuldade do acompanhamento da corrosão *in situ*, as análises do processo corrosivo foram realizadas a partir da caracterização dos produtos de corrosão existentes nas superfícies dos aços no final dos ensaios.

A morfologia e a espessura dos produtos de corrosão foram averiguadas por meio de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV/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 (2010). Além disso, foram realizadas medidas eletroquímicas de resistência de polarização e de espectroscopia de impedância eletroquímica para verificar o comportamento dos 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 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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. A impedância eletroquímica foi realizada

também com uma das faces das amostras submersas em solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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 DISCUSSÕES

Na Tab. 3 apresentam-se as taxas de corrosão calculadas por perda de massa para as diferentes condições da corrosão. Nota-se que, quando o aço foi exposto ao meio corrosivo pelo período de sete dias em diferentes pressões a taxa de corrosão reduziu cerca de 21,5% com o aumento da pressão de 15MPa para 30MPa. Considerando a ausência de formação de filmes de corrosão protetores a taxa de corrosão aumentaria com o aumento da pressão [8], porém a diminuição na taxa de corrosão observada para a pressão mais alta pode estar relacionada com aumento na taxa de precipitação dos produtos de corrosão que conferiram maior proteção ao aço. Além disso, comparando os dois ensaios realizados a 15 MPa, mas com tempos de exposição distintos, observa-se que com o aumento do tempo de exposição há uma diminuição significativa na taxa de corrosão do aço utilizado (cerca de 10x menor), o qual é um indicativo de que os filmes de produtos de corrosão se formam nos tempos iniciais de imersão e são protetores.

Tab. 3. Taxas de corrosão obtidas por perda de massa.

Condições da Corrosão			Taxa de Corrosão (mm/ano)
Pressão	Temperatura	Tempo	
15 MPa	50°C	7 dias	3,534
		30 dias	0,375
30 MPa		7 dias	2,774

Na Fig. 1 apresenta-se a morfologia e a espessura dos produtos de corrosão formados sobre as amostras do aço API L80 para diferentes pressões e tempos de indução à corrosão. Os produtos de corrosão formados apresentam morfologia característica de carbonato de ferro (formação de cristais prismáticos), como tem sido relatado na literatura [10]. Porém, o produto de corrosão formado nas condições de 15 MPa e 30 dias apresenta-se mais compacto com a formação de

crístais menores. O filme mais espesso foi o formado para a condição de 15 MPa e 7 dias.

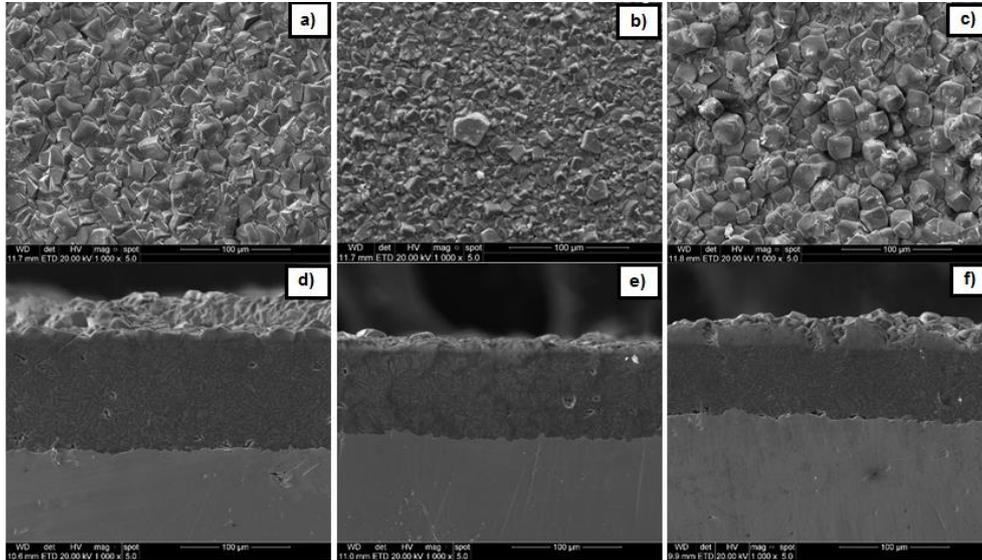


Fig. 1. Micrografias da vista de topo dos produtos de corrosão formados a: a) 15 MPa, 7 dias; b) 15 MPa, 30 dias; c) 30 MPa, 7 dias; e de corte transversal dos produtos de corrosão a: d) 15 MPa, 7 dias; e) 15 MPa, 30 dias; f) 30 MPa, 7 dias.

A Fig. 2 mostra os difratogramas da superfície das amostras pré-corroídas nas diferentes condições da corrosão. Observa-se que há semelhança dos difratogramas obtidos com o padrão da siderita ( $\text{FeCO}_3$ ), apenas há um deslocamento dos picos de difração para a esquerda, que pode estar relacionado com a presença de cálcio substitucional na rede de  $\text{FeCO}_3$ , que tende a alterar levemente o ângulo de difração interplanar devido a diferença nos raios atômicos [10].

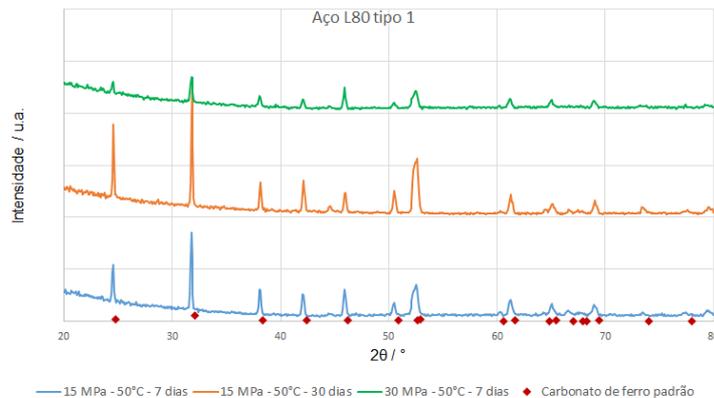


Fig. 2. Difratogramas da superfície das amostras pré-corroídas.

Os espectros Raman mostrados na Fig. 3 confirmam os resultados obtidos por DRX, nos quais os espectros obtidos para os produtos de corrosão formados assemelham-se com o espectro padrão disponível para a siderita ( $\text{FeCO}_3$ ).

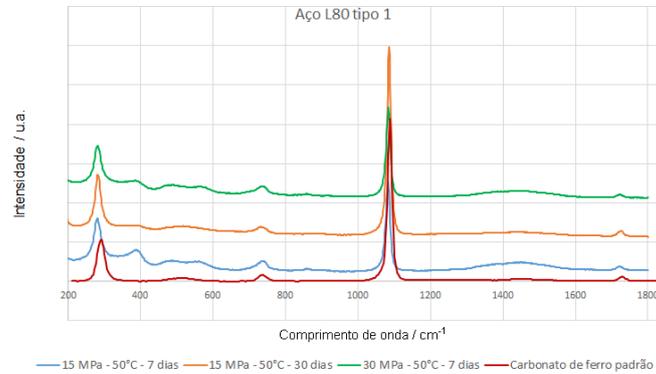


Figura 3. Espectros Raman da superfície das amostras pré-corroídas.

A Fig. 4 apresenta as curvas de polarização para as amostras de aço pré-corroídas em diferentes condições em comparação ao comportamento do aço não corroído (denominado “cru”). Nota-se que em relação ao aço antes de ser submetido a qualquer ensaio de indução à corrosão ( $R_p$ :  $163,75 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ), as amostras pré-corroídas apresentaram uma maior resistência à polarização ( $6,61 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$  para 15 MPa e 7 dias;  $1,05 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$  para 15 MPa e 30 dias;  $1,42 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$  para 30 MPa e 7 dias). Porém, a amostra pré-corroída a 30 MPa apresentou um potencial de corrosão mais negativo ( $E_{\text{corr}}$ :  $-0,785 \text{ mV}$ ) do que o aço “cru” ( $E_{\text{corr}}$ :  $-0,583 \text{ mV}$ ). Além disso, ao comparar os resultados de densidade de corrente de corrosão ( $j_{\text{corr}}$ ) para as amostras pré-corroídas na mesma pressão (15 MPa) mas com tempos de exposição diferentes, nota-se que embora possa ter sido formado um filme protetor, um maior tempo de exposição ao meio corrosivo levou a um aumento na densidade de corrente, o que pode ser um indicativo da ocorrência da degradação das propriedades protetoras do mesmo ( $j_{\text{corr}}$ :  $1,37 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$  para 7 dias e  $j_{\text{corr}}$ :  $2,03 \times 10^{-5}$  para 30 dias).

Pelos diagramas de impedância eletroquímica (Nyquist e de Bode), Fig. 5, pode-se observar comportamento distintos das amostras pré-corroídas. Em particular, e em concordância com os resultados das curvas de polarização, pode constatar que o filme formado sob pressão de 15 MPa e 30 dias sofreu uma degradação das características protetoras, porém as demais amostras pré-corroídas possuem uma impedância maior em comparação ao aço antes de ser

submetido a qualquer ensaio de indução à corrosão.

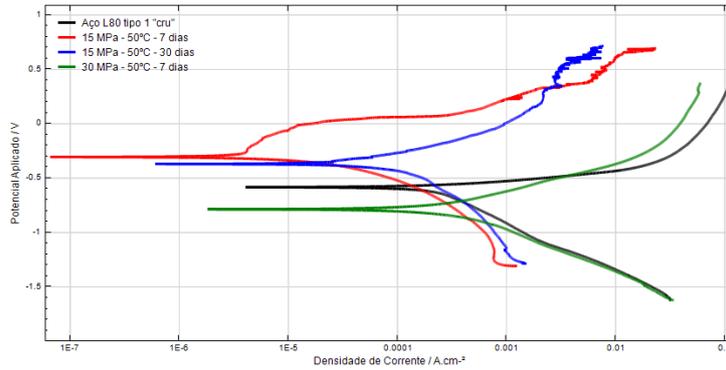


Figura 4. Curvas de polarização das amostras pré-corroídas e do aço “cru”.

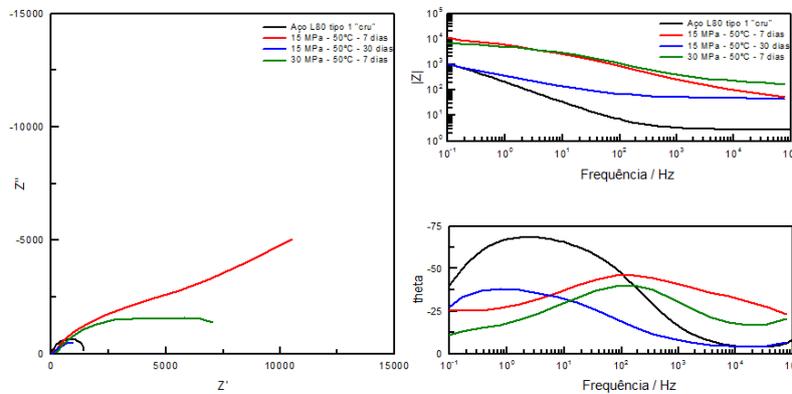


Figura 5. Diagramas de Nyquist e de Bode para o aço “cru” e as amostras pré-corroídas

## CONCLUSÕES

O aço API L80 tipo 1 quando submetido a um ambiente corrosivo similar ao pré-sal permitiu a formação de um filme protetor em sua superfície, o qual é constituído basicamente de  $\text{FeCO}_3$ . A menor taxa média de corrosão foi obtida para a condição de exposição ao meio corrosivo a 15 MPa, 50°C e 30 dias. Porém, o filme de produto de corrosão que proporcionou melhor passivação da superfície do aço, segundo as medidas eletroquímicas realizadas, foi o formado a 15 MPa, 50°C e 7 dias, apresentando resistência à polarização de  $6,6 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , indicando que este filme tende a atuar como barreira para corrosão do aço neste meio corrosivo. Um tempo maior de exposição (30 dias) ao meio corrosivo apresentou propriedades eletroquímicas que evidenciam que o filme de produtos sofreu uma degradação levando a redução das suas características protetoras.

## REFERÊNCIAS

- [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.; LINKE, B.; KRANZMANN, A. "Corrosion behavior of pipe steels exposed for 2 years to CO<sub>2</sub>-saturated saline aquifer environment similar to the CCS-site Ketzin, Germany". **Energy Procedia.** Vol. 4 (2011) pp. 5122-5129.
- [3] CHOI, Y. S.; YOUNG, D.; NESIC, S.; GRAY, L. G. S. "Wellbore integrity and corrosion of carbon steel in CO<sub>2</sub> geologic storage environments: A literature review". **Int J of Greenh Gas Con.** (2013) Vol. 16 pp. S70-S77.
- [4] PIMENTA, G. "Alto nível de corrosividade do pré-sal gera desafios para sua exploração". **Intercorr: Ondina.** (2012).
- [5] RUHL, A. S.; KRANZMANN, A. "Corrosion in supercritical CO<sub>2</sub> by diffusion of flue gas acid and water". **J Supercrit Fluids.** Vol. 68 (2012) pp. 81-86.
- [6] KRITZER, P. "Corrosion in high-temperature and supercritical water and aqueous solutions: a review". **J Supercrit Fluids.** Vol. 29 (2004) pp. 1-29.
- [7] XIANG, Y.; WANG, Z.; XU, M.; LI, Z.; NI, W. "A mechanistic model for pipeline steel corrosion in supercritical CO<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O environments". **J Supercrit Fluids.** Vol. 82 (2013) pp. 1-12.
- [8] 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.
- [9] 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 CO<sub>2</sub>". **Appl Surf Sci.** Vol. 252 (2006) pp. 2368-2374.
- [10] TAVARES, L. M.; COSTA, E. M.; ANDRADE, J. J. O.; HUBLER, R.; HUET, B. "Effect of calcium carbonate on low steel corrosion behavior in saline CO<sub>2</sub> high pressure environments". **Appl Surf. Sci.** Vol. 359 (2015) pp 143-152.

## PERFORMANCE OF THE API L80 STEEL FRONT THE CORROSION OF CO<sub>2</sub> IN ENVIRONMENT SIMILAR TO PRE - SALT

### ABSTRACT

In this work evaluated the corrosion of API L80 type 1 steel in similar environment to pre -salt in high pressures (15 and 30 MPa) and high temperature (50 °C), for 7 and 30 days, using brine saturated with CO<sub>2</sub>. The corrosion rates were determined by weight loss and the properties of the corrosion products were evaluated by scanning electron microscope and electrochemical measures of the polarization potentiodynamic and electrochemical impedance. The lower corrosion rate was obtained for corrosive condition of 15 MPa, 50 °C and 30 days. However, the corrosion product film that provided best passivation of the steel surface, according as electrochemical measurements performed, was the scale formed at 15 MPa, 50°C and 7 days, exhibiting polarization resistance of  $6.6 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , indicating that this film tends to act as barrier for steel corrosion in this corrosive environment.

Key words: API L80, corrosion, CO<sub>2</sub>.