

INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO POR CO₂ DO AÇO 904L¹

Diego Henrique Fonteles Dias²
Jorge Luiz Cardoso³
Pedro de Lima-Neto⁴
Marcelo José Gomes da Silva⁵

Resumo

A resistência à corrosão por CO₂ do aço superaustenítico 904L foi investigada utilizando a técnica de polarização linear. Foram feitos tratamentos térmicos em amostras do aço 904L para simular o efeito da temperatura na resistência à corrosão por CO₂. A temperatura selecionada para os tratamentos térmicos foi de 760°C. Amostras na condição como recebida também foram avaliadas. As amostras foram imersas em água artificial de poço de petróleo saturada com CO₂. Os resultados mostraram passivação das amostras na condição como recebida. Já as amostras tratadas termicamente apresentaram um aumento na densidade de corrente anódica. Esse comportamento pode ser atribuído à fases deletérias que se formaram durante os tratamentos térmicos diminuindo a resistência à corrosão. Isso é um problema ao se trabalhar com aços inoxidáveis austeníticos a altas temperaturas.

Palavras-chave: Corrosão por CO₂; Fases deletérias; Pré-sal; Aço superaustenítico.

INFLUENCE OF TEMPERATURE ON THE RESISTANCE TO CORROSION BY CO₂ OF 904L STEEL

Abstract

The resistance to corrosion by CO₂ of 904L superaustenitic steel was investigated using the technique of linear polarization. Heat treatments were performed on samples of 904L steel to simulate the effect of temperature on the resistance to corrosion by CO₂. The temperature selected to heat treatments was 760°C. Samples in the as received condition were also evaluated. The samples were immersed in artificial water of oil well saturated with CO₂. The results showed passivity to the samples in the as received condition. The heat treated samples had an increase in anodic current density. This behavior is due to precipitation of deleterious phases that formed during the heat treatments decreasing the corrosion resistance. This is a problem when working with austenitic stainless steels at high temperatures.

Key words: Corrosion by CO₂; Deleterious phases; Pre-salt; Superaustenitic steel.

¹ Contribuição técnica ao 68^o Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil.

² Graduando, Engenharia Metalúrgica, UFC, Fortaleza, CE, Brasil.

³ Doutorando, Engenharia de Materiais, UFC, Fortaleza, CE, Brasil.

⁴ Doutor, Química, Professor, UFC, Fortaleza, CE, Brasil.

⁵ Doutor, Engenharia de Materiais, Professor, UFC, Fortaleza, CE, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

A descoberta do petróleo da camada pré-sal, que fará do Brasil um grande produtor de petróleo, traz diversos desafios tecnológicos quanto à exploração do mesmo. Em 1974, a busca da autossuficiência em petróleo tornou-se uma política de Estado. Devido à dependência de óleo importado e a escala de preço do ano anterior, o Brasil assumiu o desafio da corrida para o mar, o que levou a Petrobras a explorar a quase desconhecida Bacia de Campos.⁽¹⁾ A era do petróleo pode ser considerada como sendo a segunda revolução industrial, uma vez que cerca de 90% do petróleo é utilizado com fins energéticos, seja nas centrais termoeletricas, seja como combustível para os meios de transporte ou fornos industriais. Dos 10% restantes são extraídos os produtos que abastecerão as indústrias. Em virtude do aumento de consumo do petróleo, novas jazidas passaram a ser exploradas. Estas novas jazidas estão localizadas em profundidades que superam os sete mil metros e possuem capacidade total dos reservatórios capaz de atingir 12 bilhões de barris de petróleo e gás natural.⁽¹⁾ O óleo desses novos reservatórios possui uma boa qualidade, porém, na região do pré-sal, o ambiente de operações em tubulações é muito hostil. Esse fator se deve a elevadas temperaturas, pressões, presença de gases corrosivos como o dióxido de carbono (CO₂) e ácido sulfídrico (H₂S) que em contato com a água encontrada nos reservatórios aceleram a corrosão dos materiais metálicos utilizados na exploração do petróleo da região do pré-sal.⁽¹⁾ O CO₂ não interfere na corrosão das tubulações, porém, em contato com água, forma o ácido carbônico (H₂CO₃) que é muito agressivo para as tubulações utilizadas na produção de transporte de petróleo e gás natural.⁽²⁾ O ácido gerado, por sua vez, reage com os metais do aço (Fe, Cr, Mo). Dependendo das condições em que esses precipitados se formam (temperatura, pressão parcial de CO₂, pH, fluxo, ácidos orgânicos, tipo de petróleo e outros), pode formar uma camada protetora ou não. Esse tipo de deterioração é conhecida de corrosão por CO₂ ou corrosão doce (*sweet corrosion*). Sistemas contendo CO₂ são os mais comuns em ambientes de extração de petróleo e pode-se reconhecer a ocorrência desse tipo de corrosão pela presença de pites no aço submetido a esse sistema. Este cenário hostil da camada pré-sal exige materiais cada vez mais resistentes à corrosão. Os aços inoxidáveis superausteníticos são altamente resistentes ao calor, possuem boa tenacidade em baixas temperaturas e resistem à fluência, são paramagnéticos, alcançam valores elevados de resistência à tração, além de apresentarem elevada resistência à corrosão conferida pela adição dos elementos Cr, Mo e N.⁽³⁾ O aço inoxidável AISI 904L (UNS N08904) apresenta estrutura austenítica estável, além de altas concentrações de Cr, Ni e Mo, classificando-o como superaustenítico. Devido a sua boa resistência à corrosão, o emprego deste aço vem sendo aplicado em ambientes cada vez mais severos. Trabalhar com aços inoxidáveis austeníticos e superausteníticos em altas temperaturas pode gerar problemas de precipitação de fases deletérias devido aos elevados teores de Cr e Mo. Esse trabalho tem como objetivo avaliar a resistência à corrosão por CO₂ do aço inoxidável 904L em meio aquoso de água artificial de poço de petróleo avaliando também o efeito de tratamentos térmicos na resistência à corrosão por CO₂, pois para esse material, ainda falta literatura especializada para essa forma de corrosão.

2 MATERIAL E MÉTODOS

O material utilizado nessa pesquisa foi o aço inoxidável superaustenítico 904L. A Tabela 1 mostra a composição em porcentagem de massa desse aço. Trata-se de uma análise química feita em um espectrômetro de emissão ótica (PDA-7000 Shimadzu).

Tabela 1. Composição em (%) de massa do aço inoxidável 904L

Ligas	C	Si	Cr	Ni	Mo
904L	0,027	0,67	19,5	24,3	4,4

Após a análise química para determinar a composição real do aço 904L, foi realizada uma simulação termodinâmica utilizando o software *Thermo-Calc*® para determinar a temperatura ideal de tratamento térmico com a finalidade de precipitar alguma fase deletéria. A temperatura escolhida foi de 760°C. Essa temperatura para aços inoxidáveis austeníticos é considerada como sendo alta temperatura.⁽⁴⁾ As amostras do aço 904L passaram por um tratamento térmico de solubilização a 1.150°C por 30 min. Esse tratamento térmico objetivou a obtenção somente da fase matriz (austenita). Após a solubilização, algumas amostras passaram por um tratamento térmico de 760°C durante 72 h objetivando a precipitação de fases deletérias principalmente de fase sigma. Após os tratamentos térmicos, as amostras foram embutidas em resina e lixadas com papel de carbetto de silício. As dimensões das amostras eram, em média, de 5,0 mm x 5,0 mm x 3,5 mm com área média de exposição de 39 mm².

Para os ensaios de corrosão, foi utilizada uma célula adaptada com entrada de gases (uma para o gás CO₂ e outra para o gás N₂) conforme ilustra a Figura 1.

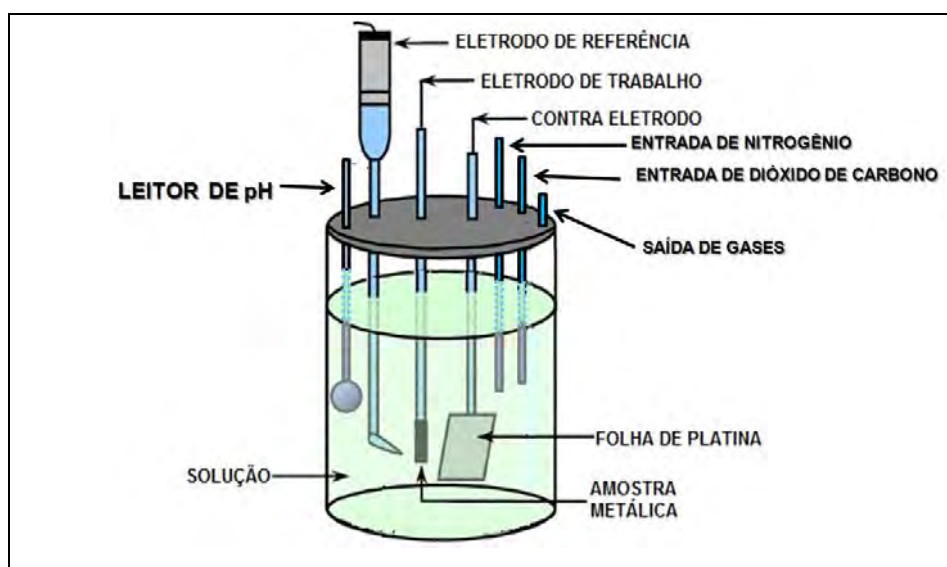


Figura 1. Célula para ensaio de corrosão por CO₂.

A célula também continha uma entrada para um leitor de pH, além das entradas clássicas para os 3 principais eletrodos (de referência, de trabalho e auxiliar) além de uma saída de gás. Os eletrodos utilizados foram as amostras (eletrodo de trabalho), contra eletrodo o de platina (de área 93 mm²) e o eletrodo de referência utilizado foi o de prata cloreto de prata (Ag/AgCl/Cl⁻sat) saturado com KCl. O

eletrólito utilizado neste ensaio de corrosão foi água artificial de poço de petróleo cuja composição foi retirada de valores médios do relatório técnico nº 93 008-205 da Petrobras/CENSPE.⁽⁵⁾

Tabela 2. Composição química do eletrólito utilizado. Valores calculados para 1 L de água

Reagentes	CaSO ₄	MgCl ₂	NaHCO ₃	NaCl	Na ₂ S
C (g/L)	0,516	4,566	0,425	29	0,072

Primeiramente a solução foi desaerada com gás N₂ para simular o ambiente do pré-sal (ausência de O₂ livre) que poderia interferir nos resultados. O gás N₂ foi borbulhado na solução até o leitor de pH registrar um pH de 8,2 ± 0,1.⁽⁶⁾ Após esse procedimento, a solução foi borbulhada com CO₂ até saturar (pH de 5,1 ± 0,1). Neste procedimento, a solução tornava-se ácida. O gás CO₂ em contato com solução aquosa forma ácidos que reagem com os elementos metálicos da liga.⁽⁷⁾

Para os ensaios de corrosão, foi utilizada a técnica de polarização linear para análise de resultados. Foi utilizado um potenciostato modelo Autolab conectado a um microcomputador. O *software* utilizado foi o Nova 1.9 para a obtenção dos dados para a formação das curvas de polarização linear. A varredura das curvas de polarização foi de -0,5 V a 1,2 V a partir do potencial de circuito aberto com uma taxa de varredura de 1 mV/s. Após os ensaios de polarização linear, as amostras foram lavadas com água e borrifadas a álcool para limpeza da superfície. Foram obtidas por meio de MEV micrografias das superfícies das amostras após os ensaios de corrosão para posterior comparação. Os ensaios de corrosão foram reproduzidos em duplicata.

3 RESULTADOS

A tabela 3 mostra as possíveis fases que podem se formar para as temperaturas de 760°C e 1.150°C. A temperatura de 1.150°C corresponde à solubilização do aço supraustenítico 904L.

Tabela 3. Fases que podem ser encontradas no aço 904L segundo simulação do Thermo-Calc®

Temperatura (°C)	Fases Previstas
760	sigma + M ₂₃ C ₆ +Laves+CFC
1150	CFC

A Figura 2 mostra uma simulação termodinâmica feita no software Thermo-Calc® para o aço 904L. Nesta simulação, a temperatura (em °C) está em função do teor de Cr (em % de massa). É possível prever as fases deletérias que podem se formar a 760°C, uma vez que um dos objetivos é avaliar o efeito dessas fases na resistência à corrosão por CO₂ desse material. A Figura 3a mostra o monitoramento do pH da solução em função do borbulhamento com N₂ na tentativa de desaerar a solução, pois no ambiente do pré-sal, não há oxigênio na forma pura. A Figura 3b mostra o monitoramento do pH da solução em função do borbulhamento com CO₂ até o ponto de saturação (meio ácido) para simular outra condição do ambiente do pré-sal (solução saturada de gás carbônico).

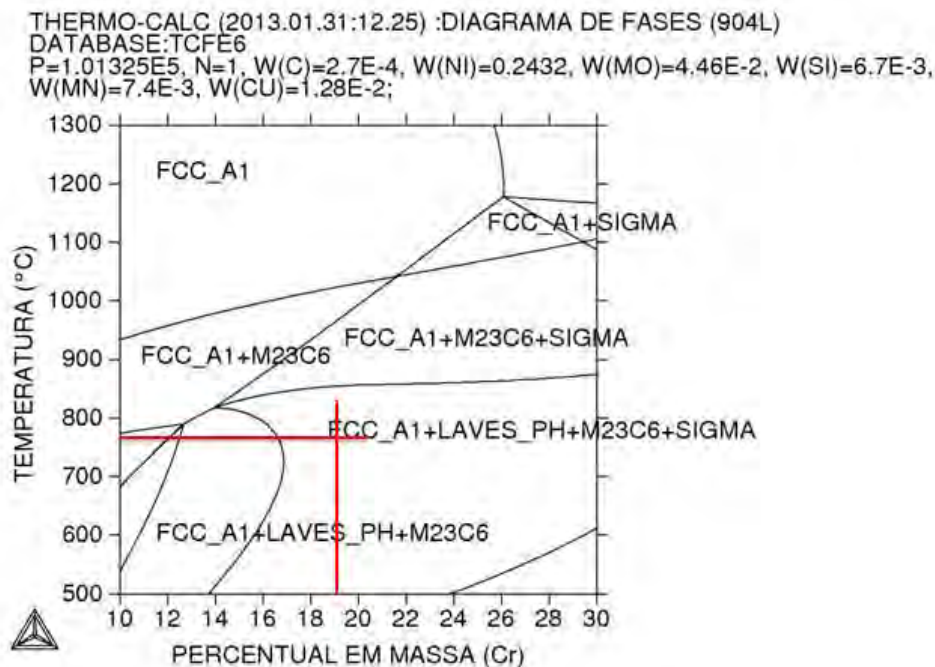


Figura 2. Simulação termodinâmica em função do teor de Cr para o aço 904L.

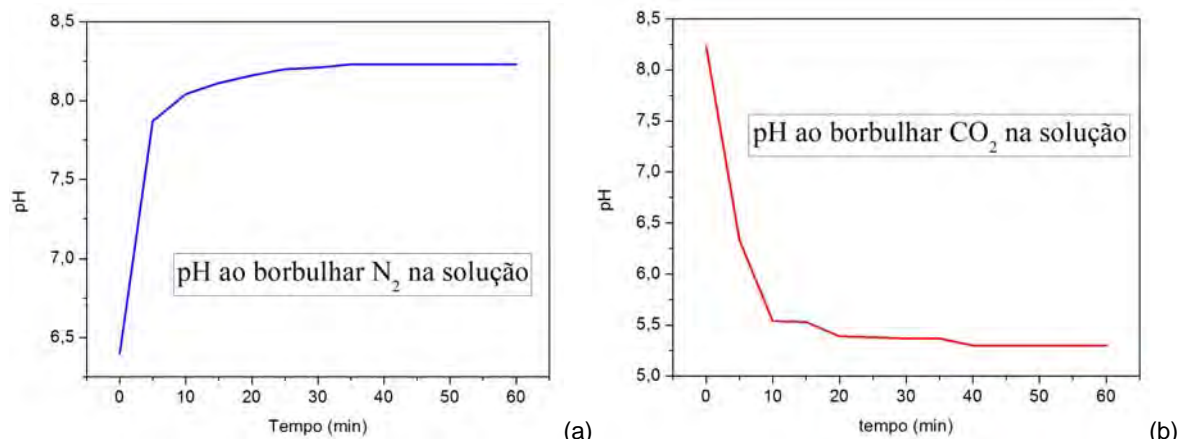


Figura 3. pH da solução em função do borbulhamento de a) N₂ e b) CO₂

A Figura 4 mostra as curvas de polarização linear para o aço 904L na condição como recebida assim como para a amostra tratada termicamente. As Figuras 5 e 6 mostram as superfícies do aço 904L na condição como recebida e tratada termicamente, respectivamente, após os ensaios de corrosão.

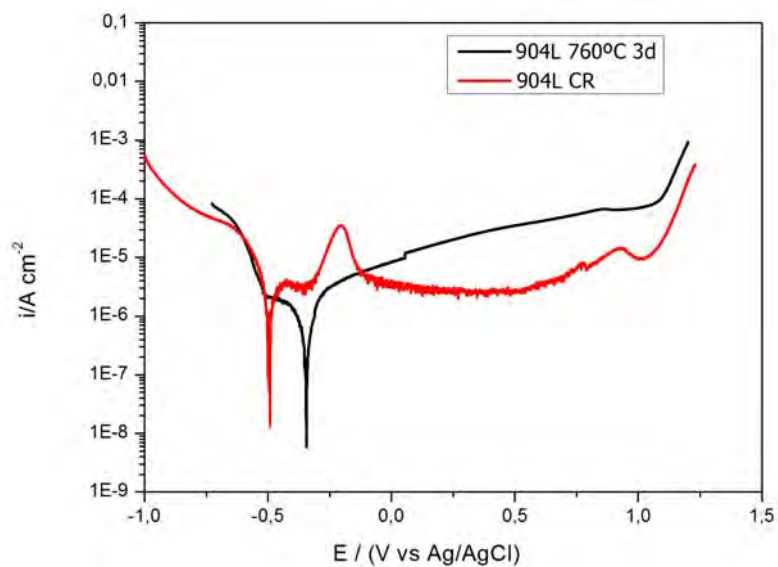


Figura 4. Curva de polarização linear para o aço 904L na condição como recebida e tratado termicamente a 760°C.

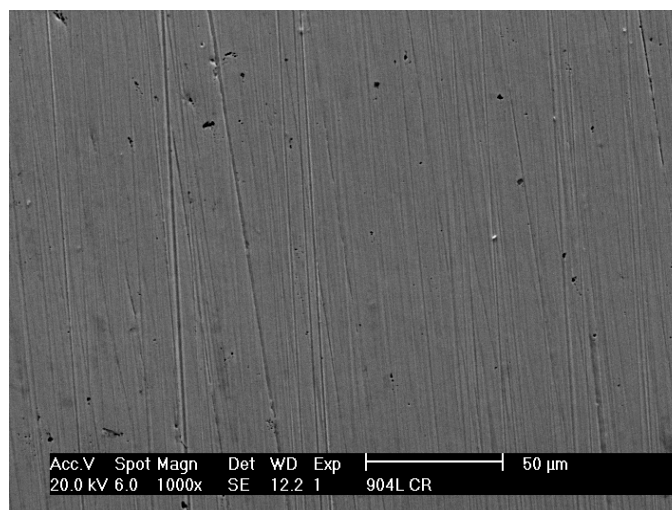


Figura 5. Superfície do aço 904L na condição como recebida após ensaio de corrosão por CO_2 . MEV com aumento de 1000X.

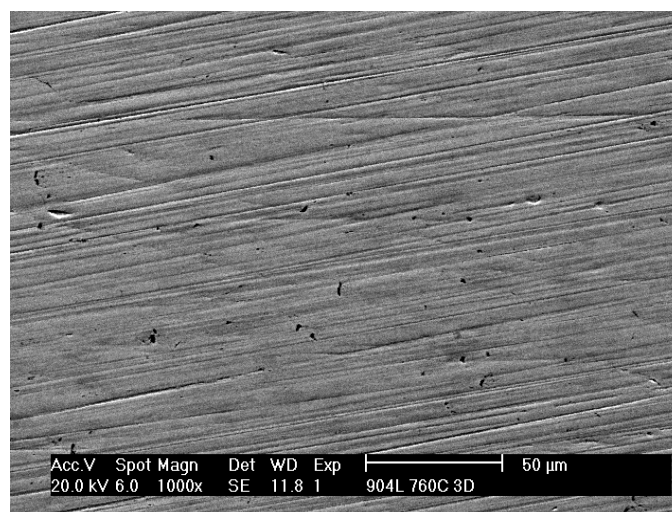


Figura 6. Superfície do aço 904L tratado termicamente a 760°C por 72 h após ensaio de corrosão por CO_2 . MEV com aumento de 1000X.

4 DISCUSSÃO

4.1 Precipitação de Fases

Um dos grandes desafios de se trabalhar com aços inoxidáveis austeníticos e superausteníticos é que, em altas temperaturas, há a precipitação de fases deletérias como fase sigma (σ), fase chi (χ) e a fase laves (η), além de outras fases intermetálicas e carbonetos que podem surgir.⁽⁸⁾ A precipitação dessas fases na austenita está geralmente associada ao empobrecimento da matriz em relação aos elementos de liga como o molibdênio, cromo, nióbio assim como perda de propriedades mecânicas (ductibilidade) e perda de resistência à corrosão.⁽⁸⁾ Uma das formas de prever tais fases deletérias é fazendo um estudo termodinâmico prévio. Foi feito uma simulação termodinâmica no *software* Thermo-Calc® objetivando a previsão de precipitação de fases deletérias, principalmente de fase sigma. Barbosa et al.⁽⁹⁾ conseguiram precipitar fase sigma em um aço 904L a uma temperatura de 760°C. A essa temperatura, os autores observaram uma diminuição da resistência à corrosão desse aço. A simulação termodinâmica mostrada na figura 2 leva em consideração a temperatura de tratamento térmico em função do teor de Cr para o aço 904L (19,5%). A região correspondente ao par ordenado (19,5% de Cr; 760°C) está representada pelo encontro das duas retas normais (em vermelho). O ponto de encontro entre elas corresponde a uma região que mostra as possíveis fases que podem se precipitar a 760°C (CFC + sigma + laves + $M_{23}C_6$). A tabela 3 resume os tratamentos térmicos feitos no aço 904L. Primeiramente as amostras do aço 904L passaram por tratamentos de solubilização a 1.150°C por 30 min e resfriamento rápido para a obtenção somente da fase austenita. Após a solubilização das amostras, as mesmas passaram por um tratamento térmico a 760°C durante 3 dias (72 h), uma vez que a cinética de precipitação de fase sigma na austenita é lenta.⁽¹⁰⁾ Já a precipitação de carboneto $M_{23}C_6$ é menos provável, uma vez que a liga 904L é de baixo carbono (0,027% de C). A fase sigma é um problema em aços inoxidáveis austeníticos, pois a mesma é responsável pela perda de resistência à corrosão por roubar elementos importantes de liga como o Cr e o Mo deixando a matriz austenítica empobrecida dos mesmos.⁽⁸⁾ A hipótese de precipitação de fase sigma ainda será confirmada por análise de EBSD (*Electron Backscatter diffraction*).

4.2 Ensaios de Polarização Linear

A técnica eletroquímica utilizada nessa pesquisa foi a técnica de polarização linear. Esta técnica mostra através de uma curva de polarização (densidade de corrente em função do potencial aplicado) o que aconteceu na superfície das amostras em termos de corrosão. O aumento de densidade de corrente corresponde a um estado ativo de corrosão, assim como uma diminuição da densidade de corrente corresponde a um estado de passivação. A Figura 4 mostra os resultados de polarização linear para uma amostra do aço 904L na condição como recebida, assim como para uma amostra do aço 904L tratada termicamente a 760°C por 3 dias. Antes do ensaio eletroquímico, o eletrólito (água artificial de poço de petróleo) é desaerado para simular o ambiente livre de oxigênio puro abaixo da camada pré-sal. A Figura 3a mostra o monitoramento do pH em função do borbulhamento de N_2 . Ao atingir um pH de aproximadamente $8,2 \pm 0,1$ a solução encontra-se desaerada. Logo em seguida a vazão de N_2 é diminuída e a solução passa a ser borbulhada com

CO₂. A indicação do pH mostra o momento em que a solução fica saturada com CO₂ (Figura 3b). A solução saturada é ácida (pH de aproximadamente 5,1 ± 0,1), pois o CO₂ em meio aquoso forma ácidos que reagem com o Fe, Cr e Mo do metal degradando os materiais. O ambiente do pré-sal é muito hostil devido à presença desses ácidos, isso requer materiais cada vez mais resistentes a ambientes agressivos. A curva de polarização linear da Figura 4 mostra que o aço 904L na condição como recebido apresentou uma melhor resistência ao processo corrosivo por CO₂ do que a amostra tratada termicamente. O potencial de corrosão para essa amostra é de -0,49 V. Há um pico de passivação no potencial de -0,20 V. Após esse potencial, há uma queda brusca na corrente anódica indicando que o material passa para um estado passivo. Entre os potenciais de -0,10 V e 0,53 V a amostra do aço 904L na condição como recebida experimenta passivação, pois a densidade de corrente está na ordem de 10⁻⁶ A/cm², o que caracteriza um estado de passivação para aços inoxidáveis.⁽¹¹⁾ Também é observado ruído eletroquímico na região passiva. Esse fenômeno está relacionado à instabilidade do filme passivo (quebra e reposição instantânea). Após o potencial de 0,53 V, o filme passivo passa a ser rompido, porém de forma bem discreta até atingir um potencial de 0,92 V. A partir desse potencial (0,92 V), há uma nova tentativa de passivação. Há um valor mínimo de corrente para o potencial de 1,02 V, após o qual a corrente anódica começa a aumentar bruscamente. A região onde esse fenômeno ocorre é chamada de região transpassiva e ocorre para potenciais altos (acima de 1,0 V). Já a amostra do aço 904L tratado termicamente apresenta um potencial de corrosão mais nobre (-0,34 V), porém o que dita a resistência à corrosão é a densidade de corrente anódica. A amostra do aço 904L tratada termicamente a 790°C por 3 dias não sofre passivação. Isso é mostrado na densidade de corrente que, após passar para o ramo anódico, aumenta discretamente sem parar até atingir a região transpassiva (acima de 1,0 V) onde há um aumento brusco da densidade de corrente. Apesar de sofrer corrosão, o ataque não é intenso. As Figuras 5 e 6 mostram as micrografias das amostras do aço 904L na condição como recebida e tratada termicamente, respectivamente. São MEVs com aumento de 1000x. Não é observado ataque corrosivo em nenhuma delas, uma vez que ainda é possível visualizar as marcas deixadas pela lixa de 1.200 mesh. As micrografias estão de acordo com as curvas de polarização, pois mesmo para a amostra tratada termicamente a 760°C por 3 dias, a superfície não apresenta ataque aparente, uma vez que a densidade de corrente, mesmo subindo no ramo anódico, permaneceu em uma ordem de grandeza de 10⁻⁵ A/cm², portanto, o ataque não pode ser intenso para uma corrente tão baixa. A resistência à corrosão por CO₂ pode ser atribuída aos elementos de liga como o Cr, Mo e Ni que reforçam o filme passivo de aços inoxidáveis. O Ni, por exemplo, favorece a formação de um filme de óxido especialmente em ambientes redutores melhorando a resistência à corrosão em meios ácidos.⁽¹²⁾

5 CONCLUSÃO

O aço 904L apresentou uma boa resistência à corrosão por CO₂ tanto na condição como recebida, como tratado termicamente. Essa boa resistência se deve à composição do material devido aos elementos Cr, Mo e Ni. A amostra na condição como recebida experimentou passivação, ao passo que a amostra tratada termicamente a 760°C por 3 dias, apesar de não sofrer ataque intenso, não passivou no meio aquoso saturado com CO₂. Essa diferença de comportamento pode estar

associada a precipitação de fases deletérias no material conforme a simulação do Thermo-Calc®, fazendo com que a resistência à corrosão diminua.

Agradecimentos

À Universidade Federal do Ceará, aos laboratórios de Caracterização de Materiais e de Pesquisa em Corrosão, à Capes e à Petrobras.

REFERÊNCIAS

- 1 COPPE - INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA. Corrida para o mar: os desafios tecnológicos e ambientais do pré-sal. Disponível em: < <http://www.coppe.ufrj.br/coppe/publicacoes.html>>. Acesso em: 20 de nov. de 2012.
- 2 KERMANI AND A. MORSHED. Carbon Dioxide Corrosion in Oil and Gas Production – A compendium. United Kingdom, corrosion, v.59, nº 8, 2003.
- 3 WHITEMAN, M.B.; TROIANO, A.R., Hydrogen Embrittlement of Austenitic Stainless Steel, Corrosion, v.21, pp.53-56, 1965
- 4 A. C. TOMASELLI, Corrosão a altas temperaturas: Sandvik.
- 5 PETROBRAS/ CENPES. Caracterização de águas coletadas nos tanques do Terminal de São Sebastião (relatório 93 008-205): 4º coleta. Instituto de Pesquisas Tecnológicas. São Paulo, 2007.
- 6 N. ANSELMO, J.E MAY, N.A MARIANO, P.A.P NASCENTE, S.E KURI. Corrosion behavior of supermartensitic stainless steel in aerated seawater and CO₂ – saturated synthetic seawater. Material Science and Engineering A 428, p. 73-79, abr/2006.
- 7 CHILINGAR, G. V., MOURHATCH, R., AL-QAHTANI, G. D. The Fundamentals of Corrosion and Scaling for Petroleum and Environmental Engineers. Houston: Editora Gulf Publishing Company, 2008.
- 8 A. F. PADILHA and P. R. RIOS. Decomposition of austenitic stainless steels. ISIJ International. 325-337, April 2002.
- 9 BRUNO A. R. S. BARBOSA; SÉRGIO S. M. TAVARES; JUAN. M . PARDAL; VERÔNICA. A. SILVA. Influência da solubilização na resistência à corrosão de revestimento tipo “clad” de aço inoxidável AISI 904L. Intercorr 2012, Salvador. Maio/2012.
- 10 R.L. PAUT et al. A short review on wrought austenitic stainless steel at high temperatures: processing, microstructure, properties and performance. Materials Research, vol. 10, pp. 453-460, Oct. 2007.
- 11 A.J. SEDRIKS, Corrosion of Stainless Steel, 2º ed. New York: The corrosion monograph series, 1996.
- 12 American Society of Materials. Properties and selection: Iron, Steels and High Performance Alloys, vol. 1. Specialty Steels and Heat-Resistant Alloys, Wrought Stainless Steel, 2002.