



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Avaliação da Resistência à Corrosão dos Aços Inoxidáveis
13Cr e 13Cr-5Ni-2Mo em Meios Úmidos de CO₂ e H₂S
Presentes em Colunas de Produção de Petróleo**

**TESE SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM QUÍMICA**

Rogaciano Maia Moreira

Florianópolis, 10 de fevereiro de 2004

**Avaliação da Resistência à Corrosão dos Aços Inoxidáveis 13Cr
e 13Cr-5Ni-2Mo em Meios Úmidos de CO₂ e H₂S Presentes em
Colunas de Produção de Petróleo**

Rogaciano Maia Moreira

**Esta Tese Foi Julgada Para a Obtenção do Título de Doutor em
Química e Aprovada em Sua Forma Final Pelo Programa de
Pós-Graduação em Química**

Prof. Ph.D. César Vitério Franco (Orientador)

Prof. Dra. Isolda Costa (IPEN/CENEN-SP/Relatora)

Prof. Dr. Oscar Rosa Mattos (COPPE/UFRJ)

Prof. Dr. Bruno Szpoganicz (UFSC)

Prof. Dr. Ivan Gonçalves de Souza (UFSC)

Prof. Dr. Norberto Sanches Gonçalves (UFSC)

Nada neste mundo ultrapassa a dignidade da pessoa humana. A vida é uma realidade concreta de um ser que tem a capacidade de amar e de servir a humanidade.

João Paulo II

Agradecimentos

Primeiramente, a Deus, por tornar possível esta conquista.

À minha família, pelo total incentivo.

Ao Professor César Vitório Franco, pela orientação e amizade ao longo do trabalho.

Ao Engenheiro Carlos José Bandeira de Mello Joia, pela orientação na realização dos ensaios e análise dos resultados no Cenpes/Petrobras.

Ao Professor Oscar Rosa Mattos, pelas importantes dicas na realização dos ensaios.

Às amigas Magda Martins Vieira e Severine Giordana, pela amizade e apoio na realização dos ensaios.

Ao amigo Eduardo Mendes Cardoso, pela amizade e apoio na realização dos ensaios.

Aos amigos Leandro Batista de Holanda e Rubens Barbosa Filho, pela amizade.

Aos técnicos Moacyr Lessa Júnior e Juvenil José de Almeida, pela amizade e valioso apoio na montagem e operação do sistema de ensaio.

Aos amigos da turma do Laboratório de Eletroquímica e Corrosão: Merlin, Susana, Marlon, Ilana, Franci e Patrícia pelo companheirismo ao longo do curso.

Ao amigo e Professor Valdir Soldi pela confiança e ajuda nos primeiros meses em Florianópolis.

À CAPES pelas bolsas de mestrado e doutorado.

Aos amigos do TMEC/CENPES/PETROBRAS, pelos momentos agradáveis no ambiente de trabalho e eventual ajuda na realização dos ensaios: Alberto, Rodrigo, Camila, Nara, Ilson Palmieri, Rosane, Eva, Eliane, Eduardo Gullo, Renato, Gerson, Bruno, Michele, Fernanda, Sandra, João Luiz, Lorena, Fabrício, Ricardo, Gutemberg Pimenta, Álvaro, Walmar, Quintela, Cristina e Altoé.

Ao TMEC/CENPES/PETROBRAS pelo suporte financeiro na realização dos ensaios.

Aos amigos da FBTS: Maristela, Dirce, Plínio e Márcio pela amizade e ajuda prestadas.

Resumo

Indústrias de gás e óleo apresentam problemas sérios relacionados à corrosão por dióxido de carbono e ácido sulfídrico. Neste trabalho foram avaliados os comportamentos dos aços inoxidáveis 13Cr e 13Cr-5Ni-2Mo quando expostos aos meios úmidos de CO₂, H₂S e altas concentrações de Cl⁻ e acetato presentes em colunas de produção de petróleo. Estes meios foram simulados em autoclaves e em LOOP de corrosão. Através de ensaios de impedância eletroquímica, resistência à polarização linear, permeação de hidrogênio, ruído eletroquímico e perda de massa os referidos aços foram caracterizados. Observou-se a alta resistência à corrosão do aço 13Cr-5Ni-2Mo em relação ao aço 13Cr, estando todos os resultados coerentes entre si. Após os ensaios, suas superfícies foram analisadas para identificação de corrosão localizada e amostras foram levadas ao MEV para caracterização dos produtos de corrosão formados. O aço 13Cr apresentou camadas relativamente espessas que crescem com o aumento da temperatura enquanto que o 13Cr-5Ni-2Mo somente apresentou camadas perceptíveis ao MEV em 175°C. A composição destas camadas foi determinada por EDS, ESCA e DRX. O EDS foi utilizado somente para o 13Cr e indicou camadas ricas em Cr e Fe para todos os meios, sendo que no meio contendo H₂S, a presença do S foi também detectada, possivelmente relacionada à presença de FeS. Através do ESCA observou-se que a constituição dos filmes era basicamente de Fe₂O₃ e CrO₃ para o aço 13Cr, e Fe₂O₃, CrO₃, MoO₃ e Ni₂O₃ para o aço 13Cr-5Ni-2Mo, sendo sempre o CrO₃ o constituinte principal. Pelos resultados de DRX, nenhuma forma cristalina foi observada para os produtos de corrosão no aço 13Cr, estando coerente com as formas normalmente encontradas para os óxidos. Quanto ao 13Cr-5Ni-2Mo, somente formas cristalinas relacionadas à estrutura da base metálica foram identificadas.

Abstract

The CO₂ and H₂S corrosion of steels has been one of the important problems in oil and gas industries. This work evaluates the behavior of 13Cr and 13Cr-5Ni-2Mo steels exposed to wet CO₂ and H₂S environments, containing acetate and high chloride concentration, which is supposed to simulate oil producing water. The tests were carried out by using autoclaves and a corrosion LOOP. Electrochemical impedance, linear polarization resistance, hydrogen permeation, electrochemical noise and loss mass were the techniques applied for the characterization of the materials' behavior. The electrochemical results showed that 13Cr-5Ni-2Mo steel presents higher corrosion resistance in all tested conditions. After the tests, the occurrence of localized corrosion was investigated by using optical microscope and the corrosion product morphology was identified by SEM. The specimen surface analysis by SEM showed that 13Cr presented a thick scale layer, which increase with temperature rise. This scale formation was observed only at 175 °C on 13Cr-5Ni-2Mo steel surface. The composition of these corrosion products layers was determined by using EDS, ESCA and XRD techniques. EDS analysis was applied only for 13Cr steel and indicated that the scales were rich in Cr and Fe, besides S when H₂S was added to solution, which suggests the formation of FeS. ESCA indicated that the mainly corrosion products were Fe₂O₃ and CrO₃ on 13Cr and Fe₂O₃, CrO₃, MoO₃ and NiO₃ on 13Cr-5Ni-2Mo surface. CrO₃ seemed always to be the principal compound. No crystalline species was detected by XRD analysis on 13Cr steel surface. In the case of 13Cr-5Ni-2Mo steel, it was identified only the species that are related to the metal composition.

Abreviaturas

TSR = Tubing Seal Receptacle (receptáculo de vedação do tubo);

DHSV = Down Hole Safety Valve (Válvula de Segurança de Subsuperfície);

ASTM = American Society for Testing and Materials (Sociedade Americana para Testes e Materiais);

M⁺ = Cátions Metálicos;

Me = Metal;

Me⁺ = Cátion Metálico;

E_M = Sobre-potencial;

E^o_M = Potencial de Meia Célula Padrão;

n = número de elétrons; número de equivalentes;

a = atividade;

IHP = Inner Helmholtz Plane (Plano Interno de Helmutz);

OHP = Outer Helmholtz Plane (Plano Externo de Helmutz);

K = Frequência da passagem de íons pelos planos de Helmutz;

E_A = Energia de Ativação;

A = Fator de frequência;

ΔG^\pm = Energia livre de Gibbs;

R = Constante universal dos gases;

K = Constante de Boltzman;

h = Constante de Plank;

C_{A⁺} = Concentração dos íons receptores de elétrons na interface do eletrodo;

C_D = Concentração dos íons doadores de elétrons na interface do eletrodo;

f = Potencial;

h ou **E** = Diferença de potencial;

b = Percentual do potencial total necessário para vencer a barreira energética;

F = Constante de Faraday;

Q = Carga elétrica;

t = Tempo;

i = Corrente elétrica;

j = Densidade de corrente elétrica;

I_{corr} = Corrente de corrosão;

i_{corr} = Densidade de corrente de corrosão;

N = Número de moles;

T = Temperatura;

Rd = Espécie química reduzida;

Ox = Espécie química oxidada;

b_a = Constante de Tafel anódica;

b_c = Constante de Tafel catódica;

$$b = \left(\frac{2,303(b_a + b_c)}{b_a b_c} \right)$$

m = Quantidade de massa reagida;

w = Peso atômico;

r = Taxa de corrosão;

D = Densidade;

AISI = American Iron and Steel Institute

K_{ps} = Constante de solubilidade;

MEV = Microscopia Eletrônica de Varredura

EDS = Energy Dispersive Spectroscopy (Espectroscopia de Energia Dispersiva);

a_a = Coeficiente de transferência aparente;

C = Capacitância;

SSCC = Sulfide Stress Corrosion Cracking (Trinca por Corrosão Induzida Sulfeto);

CSTS = Corrosão Sob Tensão de Sulfeto;

NACE = National Association of Corrosion Engineers (Associação Nacional de Engenharia de Corrosão);

ECS = Eletrodo de Calomelano Saturado;

TCP = Temperatura Crítica de Pite;

t_w = Tensão de cisalhamento;

X = Fração molar;

S = Solubilidade;

P = Pressão;

f = Razão de preenchimento da autoclave com líquido ou fator de fricção;

GLR = Razão entre as fases gás e líquido;

V = Volume;

V_G = Volume da fase gasosa;

V_L = Volume da fase líquida;

A = Precisão calculada desejada ao final dos ciclos de pressurização;

A_o = Precisão calculada no primeiro ciclo de pressurização;

P_{VAP} = Pressão de vapor;

PEEK = Poly[ether-ether-ketone] (Poly[éter-éter-cetona]);

PSV = Pressure Safety Valve (Válvula de Segurança de Pressão);

L = Seguimento de um tubo;

d = Diâmetro;

U_o = Velocidade inicial do fluido;

R_p = Resistência de Polarização;

RPL = Resistência de Polarização Linear;

EIS = Electrochemical Impedance Spectroscopy (Espectroscopia de Impedância Eletroquímica);

ω = Velocidade angular;

Z = Impedância do eletrodo;

j = ângulo de fase;

ZRA = Zero Resistance Ammeter (Amperímetro de Resistência Zero);

Rn = Noise resistance (Resistência de ruído);

Zreal = Impedância no eixo real do diagrama de Nyquist;

Zimag. = Impedância no eixo imaginário do diagrama de Nyquist;

ESCA = Electronics Spectroscopy for Chemistry Analysis (Espectroscopia Eletrônica para Análise Química);

DRX = Difração de Raios X.

Índice

I

I. Introdução	1
I.1. Breve Histórico	1
I.2. Contextualização do Tema	3
I.2.1. Colunas de Produção	3
I.2.2. Cabeça de Poço	9
I.2.3. Petróleo	10
I.2.4. Corrosão	11
I.2.4.1. Mecanismo Geral da Corrosão	11
I.2.4.2. Corrosão do Aço Carbono em Meios Úmidos de CO ₂	24
I.2.4.3. Corrosão dos Aços Inoxidáveis em Meios Úmidos de CO ₂ e H ₂ S	38
I.2.5. Técnicas Eletroquímicas	51
I.2.5.1. Resistência à Polarização Linear (RPL)	51
I.2.5.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)	53
I.2.5.3. Permeação de Hidrogênio	58
I.2.5.4. Ruído Eletroquímico	62

II

II. Procedimento Experimental	63
II.1. Aços Inoxidáveis Utilizados	63
II.2. Ensaio Eletroquímico e de Perda de Massa	66
II.2.1. Condições Experimentais	66
II.2.2. Célula Eletroquímica	67
II.2.3. LOOP de Corrosão	70
II.2.4. Autoclave para Testes de Corrosão	79
II.2.5. Ensaio de Perda de Massa	87

II.2.6. Rotina dos Ensaios	88
II.2.6.1. Ensaios em Meios Estáticos	88
II.2.6.2. Ensaios em Meios Dinâmicos	90
II.2.7. Principais Equipamentos e Outras Técnicas Utilizados	92

III

III. Resultados e Discussões	95
III.1. Ensaios em Meios Estáticos	95
III.1.1. Sistema Pressurizado com CO ₂	95
III.1.1.1. Ensaios Eletroquímicos	95
III.1.1.2. Ensaios de Perda de Massa	99
III.1.1.3. Análise de Superfície	100
III.1.2. Sistema Pressurizado com Mistura de CO ₂ /H ₂ S (0,2% de H ₂ S)	106
III.1.2.1. Ensaios Eletroquímicos	106
III.1.2.2. Ensaios de Perda de Massa	111
III.1.2.3. Análise de Superfície	112
III.1.3. Discussão	118
III.2. Ensaios em Meios Dinâmicos	120
III.2.1. Sistema Pressurizado com CO ₂	120
III.2.1.1. Ensaios Eletroquímicos	120
III.2.1.2. Ensaios de Perda de Massa	132
III.2.1.3. Análise de Superfície	134
III.2.2. Sistema Pressurizado com Mistura de CO ₂ e H ₂ S (0,2% de H ₂ S)	145
III.2.2.1. Ensaios Eletroquímicos	145
III.2.2.2. Ensaios de Perda de Massa	154
III.2.2.3. Análise de Superfície	156
III.2.3. Discussão	168
III.2.4. Análises Complementares	170
III.3. Resumo dos Processos Corrosivos Atuantes nos Aços 13Cr e 13Cr-5Ni-2Mo nos Meios de CO ₂ e CO ₂ /H ₂ S	173

IV

IV. Conclusões _____ **176**

V

V. Bibliografia Utilizada _____ **179**

Índice de Figuras

I

Figura I.1: Esquema do revestimento de poços de petróleo _____	4
Figura I.2: Coluna convencional de produção equipada com “gás-lift” _____	6
Figura I.3: Cabeça de poço _____	9
Figura I.4: Célula eletroquímica mostrando reações de corrosão e movimentos de íons e elétrons _____	12
Figura I.5: Modelo proposto para a dupla camada elétrica _____	14
Figura I.6: Diferença de potencial e barreira de energia livre pela distância percorrida pelo íon através da dupla camada _____	16
Figura I.7: Curva de polarização teórica obtida para um metal sob processo de corrosão demonstrando as interações das semi-reações anódicas e catódicas _____	23
Figura I.8: Efeito da velocidade de rotação e da pressão parcial do CO ₂ na taxa de corrosão do aço carbono MN – 80, em meio de NaCl 0,15 M, 25°C e pH 4,0 _____	27
Figura I.9: Sistema sob condição de formação de camada de FeCO ₃ em meios de CO ₂ _____	29
Figura I.10: Diagrama pH-potencial-temperatura para o sistema Fe-CO ₂ -H ₂ O, segundo IKEDA, A., et al, 1984 _____	30
Figura I.11: Microscopia eletrônica de varredura de uma seção transversal de do aço G 10180 exposto em NaCl 3%, pH 5.5, 93°C, 1.5m/s e 448 kPa de CO ₂ _____	31
Figura I.12: Gráfico ilustrando a passividade dos aços -cromo expostos durante 10 anos a uma atmosfera industrial _____	39
Figura I.13: Gráfico ilustrando o efeito do cromo na resistência à oxidação dos aços, quando expostos à temperatura de 1000 °C _____	39
Figura I.14: Relação entre os teores de cromo e níquel equivalentes e o tipo da microestrutura _____	41

II

Figura II.1: Microscopia ótica apresentando a microestrutura martensítica referente ao aço 13Cr segundo aumento de 500x	63
Figura II.2: Microscopia ótica apresentando a microestrutura martensítica referente ao aço 13Cr-5Ni-2Mo Segundo Aumento de 500x	64
Figura II.3: Esquema da célula eletroquímica multiteste	69
Figura II.4: Foto da célula eletroquímica multiteste	69
Figura II.5: Foto da célula eletroquímica multiteste desmontada	70
Figura II.6: Esquema do LOOP de corrosão	71
Figura II.7: Foto do LOOP de corrosão	72
Figura II.8: Foto do suporte da célula eletroquímica e de parte da linha do LOOP evidenciando o sentido do fluxo	73
Figura II.9: Foto da célula eletroquímica montada no LOOP	74
Figura II.10: Foto apresentando o conjunto de válvulas de entrada e saída de gases do LOOP, bem como a serpentina adicionada na saída de gases	75
Figura II.11: Foto da autoclave I devidamente instalada em sua bancada, apresentando o conjunto de válvulas de entrada e saída de gases do LOOP, bem como os controladores eletrônicos da temperatura	76
Figura II.12: Balanço de forças entre pressão do fluido e tensão de cisalhamento em um seguimento de tubo assumindo somente perdas por fricção e nenhuma elevação da temperatura	77
Figura II.13: Esquema da autoclave para testes de corrosão em meio estático	80
Figura II.14: Foto da autoclave para testes de corrosão em meio estático	81
Figura II.15: Curva de Lissajous	56
Figura II.16: Diagrama de Nyquist	57
Figura II.17: Diagrama de Bode	58
Figura II.18: Célula de permeação proposta por Devanathan e Stachurski	59
Figura II.19: Curva de permeação de hidrogênio típica	60

III

Figura III.1: Diagramas Nyquist para o aço 13Cr nas temperaturas de 125 °C, 150 °C e 175 °C em meio estático pressurizado com CO ₂	97
Figura III.2: Diagramas Nyquist para o aço 13Cr-5Ni-2Mo nas temperaturas de 125 °C, 150 °C e 175 °C em meio estático pressurizado com CO ₂	98
Figura III.3: Taxas de corrosão obtidas por perda de massa, sendo (A) para o 13Cr e (B) para o 13Cr-5Ni-2Mo em sistema pressurizado com CO ₂ e meio estático.....	100
Figura III.4: Imagens da superfície dos eletrodos de trabalho. Referem-se ao aço 13Cr testado a 125°C, 150°C. e 175°C em meio estático.....	101
Figura III.5: Imagens da superfície dos eletrodos de trabalho. Referem-se ao aço 13Cr-5Ni-2Mo testado a 125°C, 150°C. e 175°C em meio estático.....	102
Figura III.6: Imagens de MEV do Aço 13Cr, segundo corte transversal, em meio estático sob pressão de CO ₂	104
Figura III.7: Imagens de MEV do Aço 13Cr-5Ni-2Mo, segundo corte transversal, em meio estático sob pressão de CO ₂	105
Figura III.8: Diagramas Nyquist para o aço 13Cr nas temperaturas de 125 °C, 150 °C e 175 °C em meio estático pressurizado com CO ₂ /H ₂ S	108
Figura III.9: Diagramas Nyquist para o aço 13Cr-5Ni-2Mo nas temperaturas de 125 °C, 150 °C e 175 °C em meio estático pressurizado com CO ₂ /H ₂ S	109
Figura III.10: Taxas de corrosão obtidas por perda de massa, sendo (A) para o 13Cr e (B) para o 13Cr-5Ni-2Mo em sistema pressurizado com CO ₂ /H ₂ S e meio estático	112
Figura III.11: Imagens da superfície dos eletrodos de trabalho. Referem-se ao aço 13Cr testado a 125°C, 150°C e 175°C em meio estático sob pressão de CO ₂ /H ₂ S	113
Figura III.12: Imagens da superfície dos eletrodos de trabalho. Referem-se ao aço 13Cr-5Ni-2Mo testado a 125°C, 150°C e 175°C em meio estático sob pressão de CO ₂ /H ₂ S	114
Figura III.13: Imagens de MEV do Aço 13Cr, segundo corte transversal, em meio estático sob pressão de CO ₂ /H ₂ S.....	116
Figura III.14: Imagens de MEV do Aço 13Cr-5Ni-2Mo, segundo corte transversal, em meio estático sob pressão de CO ₂ /H ₂ S	117

Figura III.15: Potencial de corrosão ao longo do tempo para os aços 13Cr e 13Cr-5Ni-2Mo, nas temperaturas de 80°C, 125 °C, 150 °C e 175 °C, no sistema pressurizado com CO ₂ e meio a 1m.s ⁻¹ _____	121
Figura III.16: Diagramas Nyquist para o aço 13Cr nas temperaturas de 80°C, 125 °C, 150 °C e 175 °C, pressurizado com CO ₂ e meio a 1m.s ⁻¹ _____	123
Figura III.17: Diagramas Nyquist para o aço 13Cr-5Ni-2Mo nas temperaturas de 80°C, 125 °C, 150 °C e 175 °C, pressurizado com CO ₂ e meio a 1m.s ⁻¹ _____	124
Figura III.18: Permeações de Hidrogênio para os aços 13Cr e 13Cr-5Ni-2Mo realizada na temperatura de 80°C, em sistema pressurizado com CO ₂ e meio a 1m.s ⁻¹ _____	128
Figura III.19: Sinais de Potencial e Corrente, obtidos a 2Hz, para o aço 13Cr nas temperaturas de 150 °C e 175 °C, em sistema pressurizado com CO ₂ e meio a 1m.s ⁻¹ _____	130
Figura III.20: Sinais de Potencial e Corrente, obtidos a 2Hz, para o aço 13Cr-5Ni-2Mo nas temperaturas de 150 °C e 175°C, em sistema pressurizado com CO ₂ e meio a 1m.s ⁻¹ _____	131
Figura III.21: Taxas de corrosão obtidas por perda de massa, sendo (A) para o 13Cr e (B) para o 13Cr-5Ni-2Mo em sistema pressurizado com CO ₂ e meio a 1m.s ⁻¹ _____	133
Figura III.22: Imagens da superfície interna dos eletrodos de trabalho utilizados no LOOP de corrosão. Referem-se ao aço 13Cr testado a 80°C, 125 °C, 150 °C e 175 °C, em sistema pressurizado com CO ₂ e meio a 1m.s ⁻¹ _____	135
Figura III.23: Imagens da superfície interna dos eletrodos de trabalho utilizados no LOOP de corrosão. Referem-se ao aço 13Cr-5Ni-2Mo testado a 80°C, 125 °C, 150 °C e 175 °C, em sistema pressurizado com CO ₂ e meio a 1m.s ⁻¹ _____	136
Figura III.24: Imagens da superfície interna dos eletrodos de trabalho utilizados no LOOP de Corrosão. Referem-se aos aços 13Cr e 13Cr-5Ni-2Mo testados a 175 °C, em sistema pressurizado com CO ₂ e meio a 1m.s ⁻¹ _____	137
Figura III.25: Imagens da superfície dos corpos de prova de perda de massa. Referem-se ao aço 13Cr testado a 80 °C, 125 °C, 150 °C. e 175 °C, em sistema pressurizado com CO ₂ e meio a 1m.s ⁻¹ _____	138
Figura III.26: Imagens da superfície dos corpos de prova de perda de massa. Referem-se ao aço 13Cr-5Ni-2Mo testado a 80 °C, 125 °C, 150 °C. e 175 °C, em sistema pressurizado com CO ₂ e meio a 1m.s ⁻¹ _____	139
Figura III.27: Imagens de MEV do aço 13Cr, segundo corte transversal, em sistema pressurizado com CO ₂ e meio a 1m.s ⁻¹ _____	142

Figura III.28: Imagens de MEV do aço 13Cr-5Ni-2Mo, segundo corte transversal, em sistema pressurizado com CO ₂ e meio a 1m.s ⁻¹ _____	143
Figura III.29: Imagens de MEV dos aços 13Cr e 13Cr-5Ni-2Mo, segundo vista superior, em sistema pressurizado com CO ₂ e meio a 1m.s ⁻¹ _____	144
Figura III.30: Potencial de corrosão ao longo do tempo para os aços 13Cr e 13Cr-5Ni-2Mo, nas temperaturas de 80°C, 125 °C, 150 °C e 175 °C, no sistema pressurizado com CO ₂ /H ₂ S e meio a 1m.s ⁻¹ _____	145
Figura III.31: Diagramas Nyquist para o aço 13Cr nas temperaturas de 80 °C, 125 °C, 150 °C e 175 °C, pressurizado com CO ₂ /H ₂ S e meio a 1m.s ⁻¹ _____	148
Figura III.32: Diagramas Nyquist para o aço 13Cr-5Ni-2Mo nas temperaturas de 80 °C, 125 °C, 150 °C e 175 °C, pressurizado com CO ₂ /H ₂ S e meio a 1m.s ⁻¹ _____	149
Figura III.33: Permeação de Hidrogênio para os aços 13Cr e 13Cr-5Ni-2Mo realizadas na temperatura de 80 °C, em sistema pressurizado com CO ₂ e meio a 1m.s ⁻¹ _____	151
Figura III.34: Sinais de Potencial e Corrente, obtidos a 2 Hz, para o aço 13Cr nas temperaturas de 150 °C e 175 °C, em sistema pressurizado com CO ₂ e meio a 1m.s ⁻¹ ____	152
Figura III.35: Sinais de Potencial e Corrente, obtidos a 2 Hz, para o aço 13Cr nas temperaturas de 150 °C e 175 °C, em sistema pressurizado com CO ₂ e meio a 1m.s ⁻¹ ____	153
Figura III.36: Taxas de corrosão obtidas por perda de massa, sendo (A) para o 13Cr e (B) para o 13Cr-5Ni-2Mo em sistema pressurizado com CO ₂ /H ₂ S e meio a 1m.s ⁻¹ _____	156
Figura III.37: Imagens da superfície interna dos eletrodos de trabalho utilizados no LOOP de Corrosão. Referem-se ao aço 13Cr testado a 80 °C, 125 °C, 150 °C e 175 °C, em sistema pressurizado com CO ₂ /H ₂ S e meio a 1m.s ⁻¹ _____	158
Figura III.38: Imagens da superfície interna dos eletrodos de trabalho utilizados no LOOP de Corrosão. Referem-se ao aço 13Cr testado a 80 °C, 125 °C, 150 °C e 175 °C, em sistema pressurizado com CO ₂ /H ₂ S e meio a 1m.s ⁻¹ _____	159
Figura III.39: Imagens da superfície interna dos eletrodos de trabalho utilizados no LOOP de Corrosão. Referem-se aos aços 13Cr e 13Cr-5Ni-2Mo testados a 150 °C e 175 °C, em sistema pressurizado com CO ₂ /H ₂ S e meio a 1m.s ⁻¹ _____	160
Figura III.40: Imagens da superfície dos corpos de prova de perda de massa. Referem-se ao aço 13Cr testado a 80 °C, 125 °C, 150 °C e 175 °C, em sistema pressurizado com CO ₂ /H ₂ S e meio a 1m.s ⁻¹ _____	161

Figura III.41: Imagens da superfície dos corpos de prova de perda de massa. Referem-se ao aço 13Cr-5Ni-2Mo testado a 80 °C, 125 °C, 150 °C e 175 °C, em sistema pressurizado com CO ₂ /H ₂ S e meio a 1m.s ⁻¹ _____	162
Figura III.42: Imagens de MEV do aço 13Cr, segundo corte transversal, em sistema pressurizado com CO ₂ /H ₂ S e meio a 1m.s ⁻¹ _____	165
Figura III.43: Imagens de MEV do aço 13Cr, segundo corte transversal, em sistema pressurizado com CO ₂ /H ₂ S e meio a 1m.s ⁻¹ _____	166
Figura III.44: Imagens de MEV do aço 13Cr-5Ni-2Mo, segundo corte transversal, em sistema pressurizado com CO ₂ /H ₂ S e meio a 1m.s ⁻¹ _____	167
Figura III.45: Análises de ESCA da Superfície Interna do Aço 13Cr, testado nas temperaturas de 80°C, 125°C, 150 °C e 175 °C, em sistema pressurizado com CO ₂ e meio a 1m.s ⁻¹ _	171
Figura III.46: Análises de ESCA da Superfície Interna do Aço 13Cr-5Ni-2Mo, testado nas temperaturas de 80 °C, 125 °C, 150 °C e 175 °C, em sistema pressurizado com CO ₂ e meio a 1m.s ⁻¹ _____	172
Figura III.47: Análises de DRX da Superfície dos Aços 13Cr e 13Cr-5Ni-2Mo, testados a 175 °C, em sistema pressurizado com CO ₂ e meio a 1m.s ⁻¹ _____	173

Índice de Tabelas

I

Tabela I.1: Falhas Relacionadas à Corrosão na Indústria de Petróleo	25
---	----

II

Tabela II.1: Composição Química do Aço Inoxidável 13Cr (% peso)	64
Tabela II.2: Composição Química do Aço Inoxidável 13Cr-5Ni-2Mo (% peso)	64
Tabela II.3: Geometria e dimensões dos corpos de prova	65
Tabela II.4: Condições dos Ensaios Eletroquímicos e de Perda de Massa	66
Tabela II.5: Condições de Fluxo Presentes nas Temperaturas Estudadas	79
Tabela II.6: Condições de Temperatura e Pressão para os Meios Estudados	89
Tabela II.7: Composição Química da Liga Hastelloy® C-276	93

III

Tabela III-1: Valores de RPL para os Aços 13Cr e 13Cr-5Ni-2Mo em Condições Estáticas	99
Tabela III-2: Valores de RPL para os Aços 13Cr e 13Cr-5Ni-2Mo em Condições Estáticas Sob Pressão de CO ₂ /H ₂ S	111
Tabela III-3: Valores de RPL para os Aços 13Cr e 13Cr-5Ni-2Mo em Condições de Meio Dinâmico	125
Tabela III-4: Valores de Rn para os Aços 13Cr e 13Cr-5Ni-2Mo em Condições de Meio Dinâmico	132
Tabela III-5: Valores de RPL para os Aços 13Cr e 13Cr-5Ni-2Mo em Condições de Meio Dinâmico Pressurizado com CO ₂ /H ₂ S	150
Tabela III-6: Valores de Rn para os Aços 13Cr e 13Cr-5Ni-2Mo em Condições de Meio Dinâmico Pressurizado com CO ₂ /H ₂ S	154
Tabela III-7: Resumo dos Tipos de Corrosão Observados nos Aços 13Cr e 13Cr-5Ni-2Mo Expostos aos Meios de CO ₂ e CO ₂ /H ₂ S	175

Capítulo I

I. Introdução

I.1. Breve Histórico (THOMAS, J. E., 2001)

O petróleo vem sendo utilizado pelo homem desde os tempos mais remotos e para os mais variados fins. Sabe-se que os antigos babilônios utilizavam o asfalto para assentar os tijolos de suas construções e que os egípcios utilizavam o betume para pavimentação de estradas, embalsamar os mortos e construir pirâmides. Outras civilizações, como os gregos e os romanos, também utilizaram o petróleo em suas épocas, porém para fins bélicos. No novo mundo, os incas, os maias, índios pré-colombianos e outras civilizações antigas também estavam familiarizados com o petróleo, dele se aproveitando para diversos fins. Todos estes povos encontravam o petróleo em exsudações naturais presentes em quase todos os continentes.

Nos tempos modernos, por volta de 1859, a exploração comercial teve seu início com a descoberta de um poço de apenas 21 metros de profundidade que produzia 2 m³/dia de óleo, nos Estados Unidos. Descobriu-se que a destilação do petróleo gerava produtos que substituíam, com grande margem de lucro, o querosene obtido a partir do carvão e o óleo de baleia, que eram largamente utilizados para iluminação. Teve-se assim o marco inicial da era do petróleo.

Outros derivados que até então não eram valorizados, como o diesel e a gasolina, tornaram-se extremamente rentáveis com a invenção dos motores impulsionados por estes combustíveis. Desta maneira os poços se multiplicaram e novos métodos de perfuração foram desenvolvidos. Em 1900, no Texas, o processo rotativo de perfuração começa a substituir progressivamente o de percussão, e juntamente com a melhoria da qualidade do aço e com novos projetos de brocas, a perfuração de poços com mais de 10.000 metros de profundidade são realizadas.

Até 1945 os Estados Unidos consolida-se como o maior produtor de petróleo do mundo, seguido da Venezuela, México, Rússia, Irã e Iraque. Com o fim da segunda guerra

mundial, um novo quadro geopolítico e econômico se delineia e começa-se a desenvolver um pólo produtor potencialmente mais pujante no Oriente Médio, mas ainda com o Estados Unidos como o maior produtor mundial.

Há então uma intensificação na atividade exploratória e começam-se as incursões no mar com o surgimento de novas técnicas de exploração. Assim surgem estruturas marítimas, incluindo navios, para portar os equipamentos de perfuração.

Já nos anos 70, importantes descobertas de petróleo no mar do norte e no México são realizadas; e o mesmo ocorre em alguns países comunistas e em países do terceiro mundo. Neste momento as jazidas dos Estados Unidos começam a se esgotar e há assim a necessidade de se procurar por jazidas de menor porte ou ainda de se recuperar aquelas já utilizadas. Então, mais uma vez, importantes avanços tecnológicos começam a ocorrer, tais como o aprimoramento de dispositivos de aquisição, processamento e interpretação de dados sísmicos e o desenvolvimento de técnicas de recuperação de poços já utilizados. Foi nesta década também que houve importantes avanços na geoquímica orgânica, com consequente desenvolvimento nas áreas de geração e transporte de petróleo.

Com todo este desenvolvimento, as décadas seguintes (80 e 90) foram caracterizadas por uma importante redução nos custos de exploração e produção. Para se ter idéia, em 1996, as reservas mundiais provadas eram 60% maiores que em 1980 e os custos médios de prospecção e produção caíram cerca de 60% no mesmo período.

Assim, esta fonte de energia foi se impondo ao longo do tempo e hoje, com o advento da petroquímica, além da grande utilização dos seus derivados, centenas de novos produtos são produzidos, muitos deles diariamente utilizados por nós, como plásticos, borrachas sintéticas, tintas, corantes, adesivos, solventes, detergentes, explosivos, produtos farmacêuticos, cosméticos, etc. Então, além de produzir o combustível, o petróleo, passou a ser claramente imprescindível às facilidades e comodidades da vida moderna.

No Brasil o primeiro poço de petróleo perfurado data de 1897, no município de Bofete, Estado de São Paulo. Relatos contam que este poço produziu apenas 0,5 m³ de óleo. Em 1919, outras tentativas foram realizadas, pelo então criado Serviço Geológico e Mineralógico do Brasil, em vários estados brasileiros, mas todas sem sucesso.

Somente em 1941, em Candeias (Bahia), sob direção do Departamento Nacional de Produção Mineral, é que foi descoberto o primeiro campo de petróleo comercial do Brasil. Em 1954, há a instituição do monopólio estatal do petróleo e assim a Petrobras é criada. A

partir deste momento, o governo brasileiro já descobriu petróleo em aproximadamente 13 estados brasileiros até os dias de hoje.

Uma importante descoberta e que futuramente se tornaria um dos principais meios de produção de petróleo do Brasil, foi na década de 60 com as primeiras evidências de petróleo encontrado no mar, no estado de Sergipe. Nos anos 70, no estado do Rio de Janeiro, foi a descoberta da bacia de Campos, através do campo de garoupa, que marcou a produção de petróleo no Brasil naquele momento. Já nos anos 80, além da descoberta de petróleo em Mossoró (Rio Grande do Norte), que logo viria a ser a segunda maior área produtora de petróleo do Brasil, descobriram-se dois campos gigantes em águas profundas na bacia de Campos, onde na década seguinte, mas dois outros campos gigantes logo seriam descobertos.

O desenvolvimento da produção de petróleo no Brasil foi de 750 m³/dia, na década de 50, para 182.000 m³/dia no final dos anos 90, graças aos contínuos avanços tecnológicos de perfuração e produção tanto em terra quanto no mar, que atualmente detém as principais reservas do país com várias plataformas instaladas na costa brasileira.

I.2. Contextualização do Tema

I.2.1. Colunas de Produção (THOMAS, J. E., 2001)

Antes de entrar em detalhes das colunas de produção é importante se levar em conta o equipamento total do qual a coluna de produção faz parte.

A figura I.1 é uma representação esquemática de um poço de petróleo. Podemos notar que a perfuração de um poço é realizada em fases, cujo número depende das características das zonas a serem perfuradas e da profundidade final prevista. Geralmente o número de fases de um poço é de três ou quatro, podendo chegar a oito, em certos casos. Cada uma das fases é concluída com a descida de uma coluna de revestimento (revestimento de produção), seguida de sua cimentação correspondente como mostra a figura I.1. Como pode ser observado, o cimento é colocado na parte anular entre a perfuração no solo e o tubo adicionado. No passado, este tubo era constituído por aço carbono comum, mas atualmente aços especiais são empregados, como os inoxidáveis.

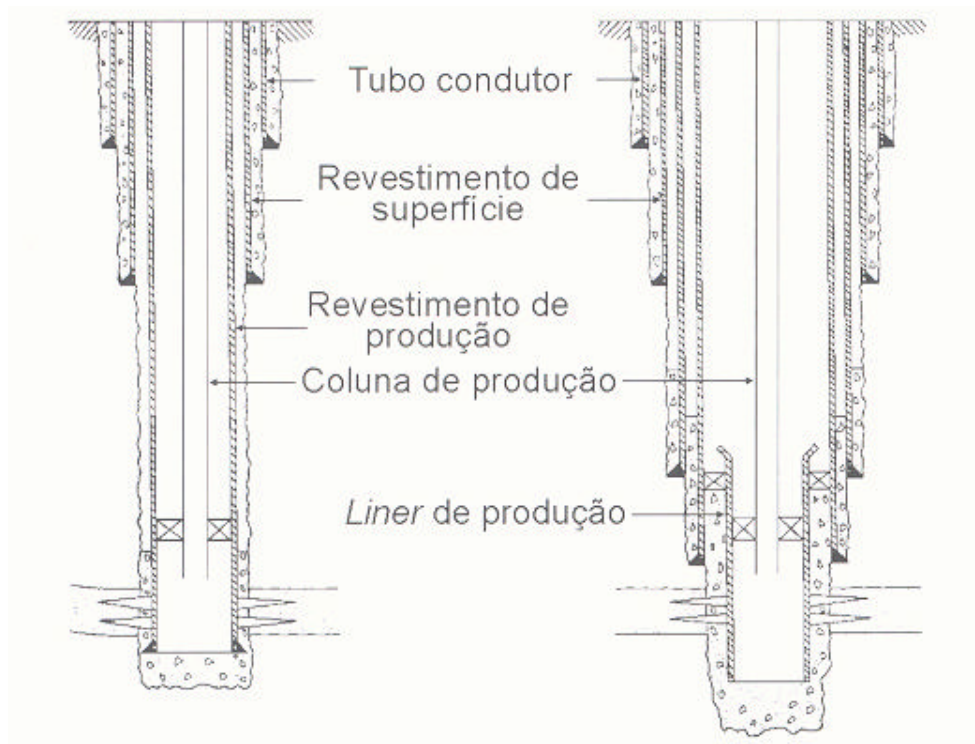


Figura I.1: Esquema do revestimento de poços de petróleo. (THOMAS, J. E., 2001)

A primeira fase corresponde a primeira coluna de revestimento (Tubo Condutor). É o primeiro revestimento de um poço e tem por finalidade sustentar sedimentos superficiais não consolidados presentes ao redor do poço. A profundidade fica entre 10 e 50 m e tem um diâmetro médio de até 76 cm.

A segunda fase corresponde ao Revestimento de Superfície, cuja profundidade pode variar entre 100 e 600 m e diâmetro de aproximadamente 50 cm. Tem a função de prevenir desmoronamento de formações não consolidadas, proteger os horizontes superficiais de água e serve como base de apoio para os equipamentos de segurança de cabeça de poço (tratado mais adiante). Este revestimento de superfície é, portanto, cimentado em toda sua extensão pois além do suporte fornecido à cabeça, é nele que todos os revestimentos seguintes se apóiam.

O Revestimento de Produção é descido com a finalidade de permitir a produção do poço. Além de suportar suas paredes, ele possibilita o isolamento entre os vários intervalos produtores do poço. Seu comprimento é a profundidade do poço e seu diâmetro pode chegar a

24 cm. Em alguns casos, um *Liner* de produção é adicionado entre a coluna de produção e o revestimento de produção. Este *Liner* é uma coluna curta que é descida e cimentada no poço visando cobrir apenas a parte inferior deste. Seu uso é crescente em função de suas características de economia, versatilidade e rapidez de operação, uma vez que pode substituir um revestimento intermediário ou ainda o revestimento de produção. Seu diâmetro pode chegar até 34 cm.

Pela figura I.1, podemos observar que a coluna de produção está disposta de maneira concêntrica aos revestimentos.

A figura I.2 apresenta uma coluna de produção em detalhes. Esta coluna é constituída basicamente por tubos metálicos, onde são conectados os demais componentes visando a otimização da produção do poço.

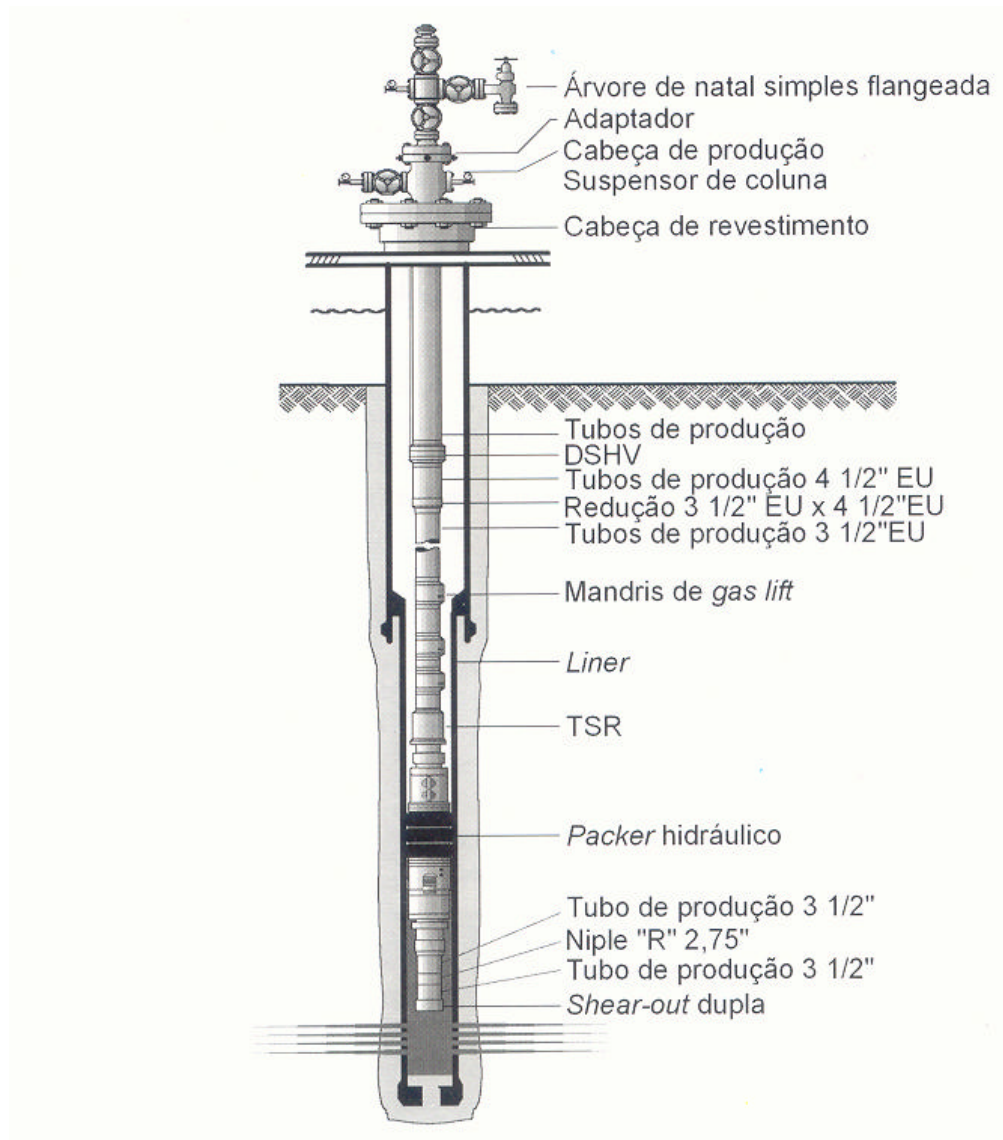


Figura I.2: Coluna convencional de produção equipada com “gás-lift”. (THOMAS, J. E., 2001)

Ela tem os seguintes objetivos:

- Conduzir os fluidos produzidos até a superfície, protegendo o revestimento de produção da agressividade dos meios presentes no petróleo;
- Permitir a instalação de equipamentos para a elevação artificial;

- Possibilitar a circulação de fluidos para o amortecimento do poço, em intervenções futuras.

Normalmente, a parte abaixo do TSR (*Tubing Seal Receptacle*) é permanente, o que permite em futuras intervenções retirar apenas a parte superior da coluna e manter isolados os intervalos canhoneados.

Os fatores que influenciam o projeto de uma coluna de produção são:

- Localização do poço, se em terra ou mar;
- Sistema de elevação, se o fluido é surgente ou necessita de elevação artificial;
- Características corrosivas ou abrasivas do fluido a ser produzido;
- Necessidade da contenção da produção de areia;
- Vazão de produção;
- Número de zonas produtoras (completação simples, dupla ou seletiva).

Os componentes da coluna de produção são os seguintes:

- **Tubo de produção:** são os componentes básicos da coluna e representa o maior custo dentre os equipamentos de subsuperfície. A seleção do tubo leva em conta o diâmetro interno do revestimento de produção, a vazão de produção esperada, o tipo de fluido a ser produzido e os esforços mecânicos a serem suportados. Em função dos esforços que a coluna será submetida durante sua vida útil (tensões de tração, de colapso e pressão interna), é definido o grau do aço, a espessura de parede requerida e, conseqüentemente, seu peso por metro. É importante também o nível de estanqueidade da coluna, por isso normalmente se usam conexões com roscas finas que promovem a vedação metal-metal.

- **Válvula de segurança de subsuperfície (DHSV):** esta válvula de segurança é normalmente utilizada para poços presentes no fundo do mar e fica posicionada a cerca de 30m abaixo do solo marinho. Tem a função de fechar o poço em casos de emergência. A DHSV contém uma mola que tende a fechá-la, sendo mantida na posição aberta através de uma linha de controle conectada à superfície, permanentemente pressurizada. Caso haja uma despressurização desta linha a válvula se fecha.

- **Mandris de gas-lift:** os mandris servem para alojar as válvulas que permitirão a circulação de gases do espaço anular para a coluna de produção.

- **Junta telescópica (TSR-tubing seal receptacle):** é usada para absorver a expansão ou contração da coluna, causada pelas variações de temperatura sofridas quando da produção

ou injeção de fluidos. Permite também, como já dito, a retirada da coluna sem haver a necessidade de retirar os equipamentos instalados abaixo.

- **Packer hidráulico:** promove a vedação do espaço anular entre o revestimento e a coluna de produção numa determinada profundidade. Ele tem os seguintes objetivos: (a) proteger a coluna de revestimento (acima dele) contra pressões da formação e fluidos corrosivos; (b) possibilitar a injeção controlada de gás, pelo anular, nos casos de elevação artificial por *gas-lift*; (c) permitir a produção seletiva de várias zonas por uma única coluna de produção (com mais de um packer).

- **Nipple:** servem para alojar tampões mecânicos, válvulas de retenção ou registradores de pressão. Normalmente são instalados nas partes inferiores das colunas, como indicado na figura I.2.

- **Shear-out:** também instalado na extremidade inferior da coluna de produção, permite o tamponamento temporário desta, caso necessário.

I.2.2. Cabeça de Poço (THOMAS, J. E., 2001)

A cabeça de poço é constituída de diversos equipamentos que permitem a ancoragem e a vedação das colunas de revestimento na superfície. A figura I.3 apresenta um esquema da cabeça de poço.

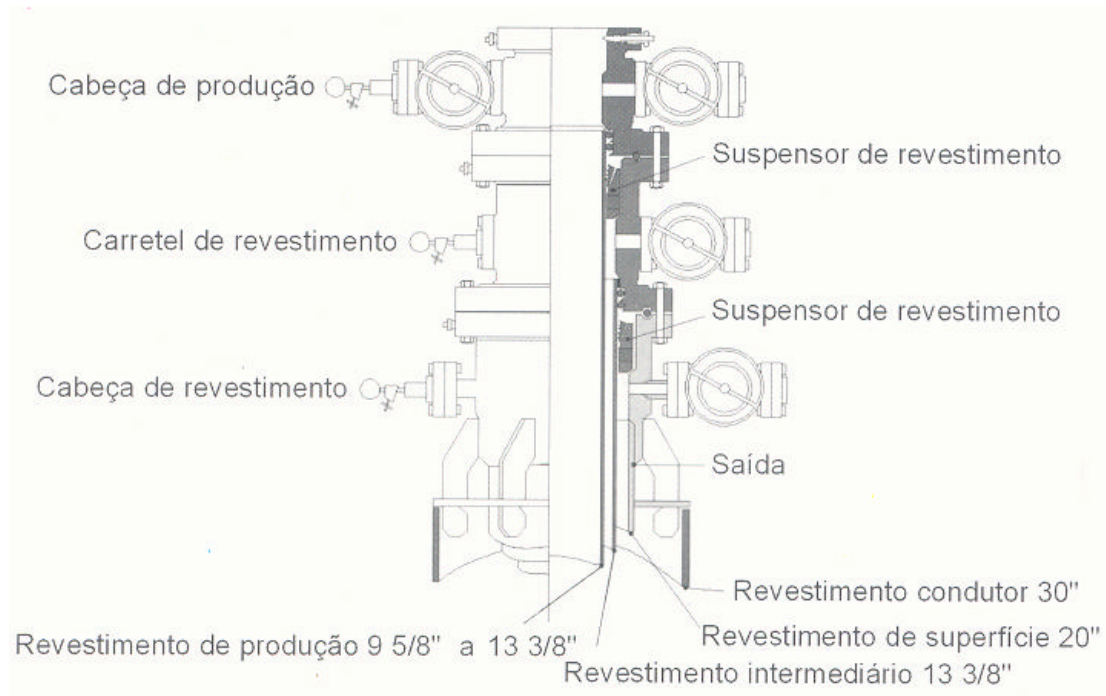


Figura I.3: Cabeça de poço. (THOMAS, J. E., 2001)

Como pode ser notado, ela é composta de cabeça de produção, de carretel de revestimento, de cabeça de revestimento e de suspensores de revestimento. Cada uma destas partes tem a seguinte função:

- **Cabeça de revestimento:** é o primeiro equipamento instalado no topo do revestimento de superfície. Tem por objetivos: (a) sustentar os revestimentos intermediários e de produção através de seus suspensores; (b) propiciar a vedação do anular do revestimento intermediário ou de produção com a própria cabeça permitindo o acesso a este anular; (b) servir de base para a instalação dos demais elementos da cabeça de poço.

- **Suspensor de revestimento:** é o elemento que permite a ancoragem do revestimento e a vedação do anular deste revestimento com o corpo da cabeça na qual foi ancorado. A

vedação é feita automaticamente quando o peso do revestimento for aplicado provocando a extrusão de um elemento de borracha.

- **Carretel de revestimento:** é um equipamento semelhante a cabeça de revestimento, mas que possui um flange na parte inferior. Possui também duas saídas laterais para acesso ao espaço anular e um alojamento para assentamento do suspensor do revestimento posterior. Contém elementos de borracha na parte inferior interna para vedação secundária no topo do revestimento anterior.

- **Cabeça de produção:** também é um carretel e possui em sua parte inferior interna uma sede para receber os elementos de vedação secundária que atuam no topo do revestimento de produção, de modo a impedir a passagem de altas pressões, geralmente superiores à resistência do flange inferior. Na parte superior interna possui sede para receber o *tubing hanger*, que sustenta a coluna de produção. Apresenta também duas saídas laterais para acesso ao espaço anular.

I.2.3. Petróleo

O petróleo como é extraído constitui-se de uma mistura de centenas de compostos diferentes. A *American Society for Testing and Materials* (ASTM) (FARAH,1989) apresenta a seguinte definição para o petróleo:

“Uma mistura de ocorrência natural consistindo, predominantemente, de hidrocarbonetos e derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados e/ou oxigenados, a qual é, ou pode ser, removida da terra no estado líquido. O petróleo bruto está comumente acompanhado por quantidades variáveis de substâncias estranhas tais como água, matéria inorgânica e gases. A remoção destas substâncias estranhas não modifica a condição de mistura do petróleo cru. No entanto, se houver qualquer processo que altere apreciavelmente a composição do óleo, o produto resultante não poderá mais ser considerado petróleo. O petróleo não é uma substância uniforme e suas características variam bastante de acordo com o campo produtor, variando até em um mesmo campo, podendo estar dissolvido em sua massa líquida gases, sólidos e suspensões coloidais.”

O petróleo ao ser extraído, entra diretamente em contato com a coluna de produção e em seguida com os dutos que irão transportá-lo até as refinarias para que seja devidamente processado. Do ponto de vista da corrosão, o que torna o petróleo agressivo aos aços utilizados na confecção das colunas de produção e dos dutos de transporte é a fase aquosa

presente neste. Esta fase aquosa, conhecida como *Água de Produção*, solubiliza gases, como o CO₂ e o H₂S, ácidos orgânicos, como o ácido fórmico e o acético (mais comuns) e sais (orgânicos e inorgânicos) que afetam diretamente a durabilidade destes aços ao longo do tempo. Fatores como temperatura, pressões parciais dos gases e fluxo dos fluidos, também afetam a corrosividade da fase aquosa. Estes tópicos serão discutidos mais profundamente nos próximos ítems.

I.2.4. Corrosão

I.2.4.1. Mecanismo Geral da Corrosão

Grande parte dos materiais metálicos está sujeita à deterioração devido a fatores físico-químicos que determinam que sistemas pouco estáveis energeticamente tendem a sofrer transformações que os levam a patamares de maior estabilidade. Neste caso, esta deterioração é conhecida como corrosão e pode ser definida como a conversão eletroquímica ou química das substâncias metálicas em suas formas originais de componentes dos minérios. Assim, toda energia gasta para a extração destas substâncias do meio ambiente passa a ser devolvida no decorrer de um processo corrosivo. Então seus componentes minerais correspondentes voltam a ser formados, satisfazendo portanto as leis cinéticas e termodinâmicas regentes de tais processos químicos. Há autores que classificam a corrosão como Metalurgia Extrativa Reversa, justamente pelo fato de se obter o minério a partir do metal que fora extraído de compostos minerais (JONES, D. A., 1992 e GENTIL, V. 1987).

Quando a corrosão de um metal ocorre, íons metálicos (M⁺) deixam a superfície do metal e vão para o meio reacional. Para cada M⁺ liberado, um elétron é deixado para trás na superfície metálica, formando assim sítios catódicos. Estes sítios são eliminados pela absorção deste elétron por espécies eletricamente ativas presentes no meio reacional. Desta maneira, de acordo com a composição do meio, diferente é o processo catódico que ocorrerá. Os sítios anódicos são a região metálica que perde o M⁺ para o meio. Em meios isentos de oxigênio, os elétrons se combinam com os íons hidrogênicos produzindo hidrogênio molecular. Já na presença de oxigênio, os elétrons se combinam com o oxigênio e o hidrogênio produzindo água.

Os sítios anódicos e catódicos podem co-existir numa mesma peça metálica ou ainda em duas ou mais peças, estando estas conectadas entre si por fio metálico e possuindo diferentes potenciais de oxidação/redução. Quando este último caso ocorre, o metal

considerado mais nobre passa-se pelo cátodo, sediando as reações catódicas, e o menos nobre passa-se pelo ânodo, suportando as reações anódicas. Desta maneira podemos observar que estes processos de corrosão são caracterizados por semi-reações anódicas e catódicas dependentes entre si.

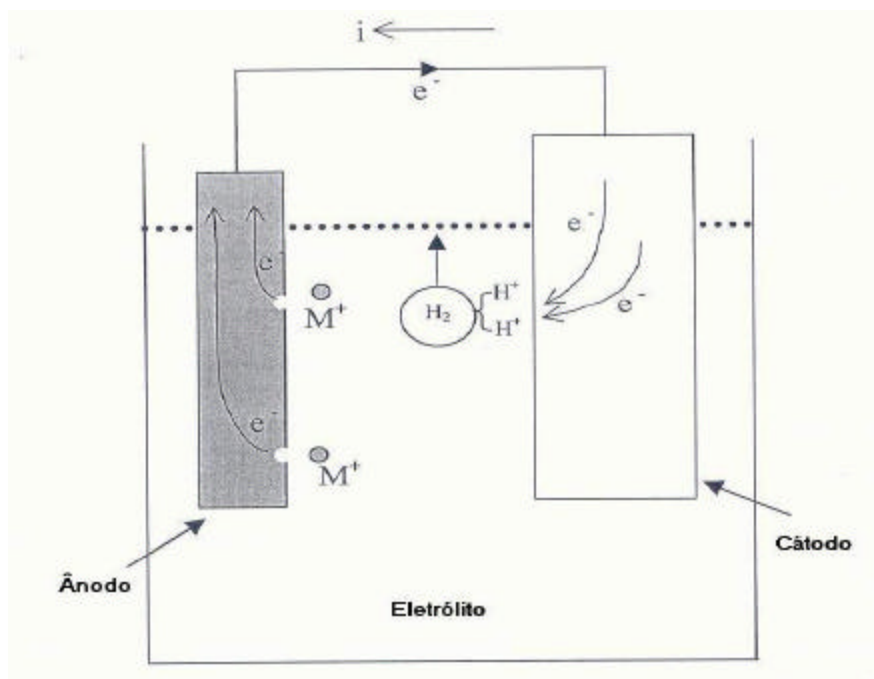
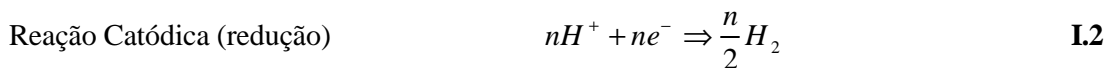


Figura I.4: Célula eletroquímica mostrando reações de corrosão e movimentos de íons e elétrons. (MORAES, F. D., 1999)

A figura I.4 mostra esquematicamente uma das mais simples reações de corrosão presentes em meios isentos de oxigênio. Podemos notar que há a formação de uma célula eletroquímica com a presença das semi-reações anódicas e catódicas seguintes:



Pela figura I.4, pode-se notar que as reações eletroquímicas que ocorrem na célula de corrosão produzem tanto um fluxo de elétrons quanto a migração de espécies químicas

através do eletrólito. Para que haja uma célula eletroquímica, quatro processos devem ocorrer simultaneamente:

- Oxidação na superfície do ânodo;
- Redução na superfície do cátodo;
- Fluxo de elétrons entre eles através de uma conexão metálica;
- Fluxo de íons através de um eletrólito.

Qualquer interferência em algum destes itens influenciará diretamente a razão de corrosão do metal. Também, se algum destes não se estabelecer, a corrosão não ocorre.

É importante salientar que o potencial de uma semi-reação, ou potencial de meia célula, é influenciado pela atividade da solução. Então, *Nernst* desenvolveu uma equação matemática que expressa o quanto altera o potencial segundo a variável citada:

$$E_M = E_M^o + \left(\frac{0,0591}{n} \right) \cdot \log \left(\frac{a_{oxidado}}{a_{reduzido}} \right) \quad \mathbf{I.3}$$

Em que E_M^o é o potencial de meia célula do Metal e $a_{oxidado}$ e $a_{reduzido}$ são as atividades das espécies oxidadas e reduzidas respectivamente.

Se a reação for espontânea, a força de ativação do processo é sustentada pelo gradiente do potencial químico das espécies. Assumindo que a reação está ocorrendo, existirá a movimentação de espécies (íons e elétrons) e por conseguinte uma corrente elétrica fluirá na interface metal-solução. Também, há alterações em ambos os lados desta interface e portanto sua neutralidade elétrica não mais existe.

Diferentemente do potencial, a corrente elétrica não se pode medir diretamente. A partir deste momento o conceito de dupla camada elétrica é importante ser apresentado. O termo dupla camada elétrica é devido à formação de dois planos característicos na interface metal solução. O plano interno (*IHP – Inner Helmholtz Plane*) geralmente é constituído por moléculas de solvente e por íons ou moléculas adsorvidas, e se localiza rente ao metal. Já o plano externo (*OHP – Outer Helmholtz Plane*) vem logo em seguida e normalmente é constituído dos cátions presentes em solução (BARD A. J., 1980 e BOKRIS J. O. M., 1979-80).

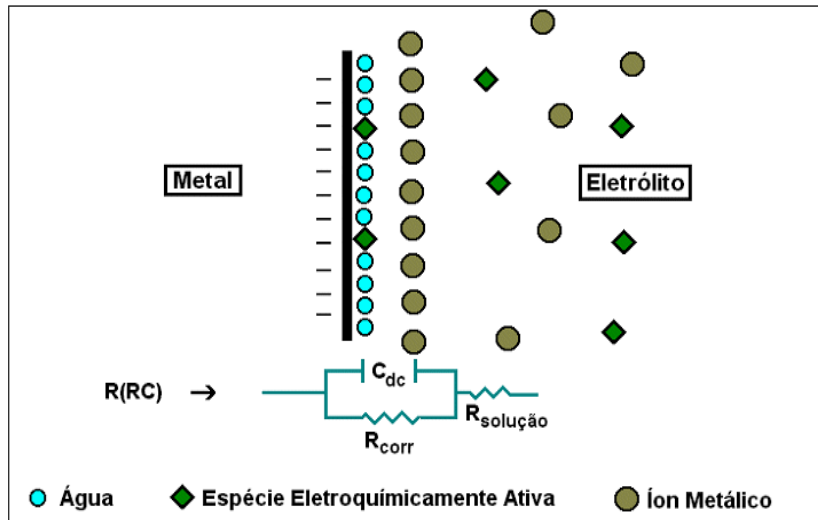


Figura I.5: Modelo proposto para a dupla camada elétrica. (TAIT, W. S., 1994)

O modelo que descreve a dupla camada é apresentado pela figura I.5. Pode-se notar que a IHP atua como um dielétrico separando o metal, carregado negativamente com seus elétrons de valência, da OHP com sua carga positiva devido à presença dos cátions em solução. Por isso podemos fazer uma analogia entre este sistema e um capacitor, como demonstrado na figura em questão.

O processo de um íon atravessar a dupla camada e receber o elétron tem o mesmo comportamento observado primeiramente por Arrhenius (BOKRIS J. O. M, 1979-80):

$$K = A e^{-E_A/RT} \tag{I.4}$$

em que K é a frequência com que este processo ocorre, E_A é a energia de ativação necessária para atravessar a barreira de potencial e A é o fator de frequência. No presente caso, com reação espontânea:

$$K = A' e^{-\Delta G^{\circ}/RT} \tag{I.5}$$

em que ΔG^\ddagger representa a energia livre de Gibbs, neste caso de energia de ativação. Apesar de corretas, as equações I.4 e I.5 são resultados de generalizações empíricas da realidade. Pela mecânica estatística, pode-se provar que:

$$A' = \frac{KT}{h} \tag{I.6}$$

em que K e h são as constantes de Boltzman e Plank. Substituindo a equação I.6 em I.5 e multiplicando-se pela concentração C_{A^+} dos íons que recebem o elétron na interface do eletrodo obtém-se a taxa da reação de espécies sob campo elétrico nulo, V_{cen}^{\rightarrow} :

$$V_{cen}^{\rightarrow} = \frac{KT}{h} \cdot C_{A^+} \cdot e^{-\Delta G^\ddagger / RT} \tag{I.7}$$

O deslocamento de cargas, por exemplo de um elétron do eletrodo até o íon na interface, faz com que o metal fique carregado negativamente e assim o sistema passa a ter influência de campos elétricos. Desta maneira, o trabalho realizado pelo íon para atravessar a barreira de potencial deve ser considerado.

Para simplificar esta análise, supõe-se que apenas íons positivos estão presentes e que o caminho percorrido por ele compreende o início da interface (dupla camada) até a superfície do metal.

Desconsiderando-se as interações entre cargas, a energia de ativação resume-se na barreira de potencial que o íon terá que atravessar na dupla camada elétrica. Supondo que a diferença de potencial que o íon deverá atingir seja $\Delta\phi$ pode-se observar, na figura I.6, que somente uma parte desta é convertida em trabalho realizado para romper a barreira de energia e atravessar a dupla camada.

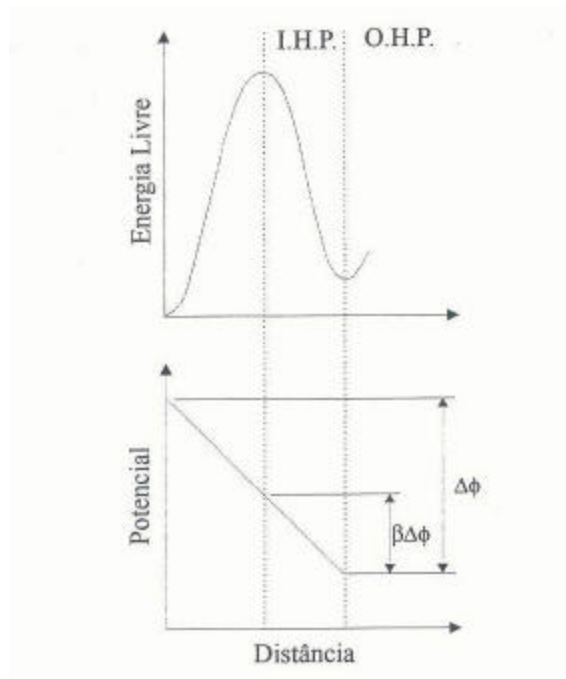


Figura I.6: Diferença de potencial e barreira de energia livre pela distância percorrida pelo íon através da dupla camada. (BOKRIS J. O. M, 1979-80)

Pode-se então definir um parâmetro β , entre zero e um, e fazer com que $\beta\Delta\phi$ seja o potencial relativo ao pico máximo da barreira de energia, sendo β igual a razão entre a distância através da dupla camada para vencer a barreira energética e a largura total da dupla camada. Assim, podemos deduzir que a contribuição elétrica para a energia de ativação é:

$$\text{Reação direta:} \quad \mathbf{b F \Delta f} \quad \mathbf{I.8}$$

$$\text{Reação inversa:} \quad (1 - \mathbf{b}) F \Delta f \quad \mathbf{I.9}$$

Na presença do campo, a energia total para a passagem do elétron do metal até o íon positivo é igual a energia química de ativação mais a parcela elétrica (reação direta):

$$\left(\Delta G \right)_d^{\rightarrow 0\pm} = \Delta G^{\rightarrow 0\pm} + \mathbf{b F \Delta f} \quad \mathbf{I.10}$$

e a taxa com que o processo de um elétron do metal encontra um íon da solução será:

$$\left(\vec{V}_e \right)_d = \frac{KT}{h} c_{A^+} e^{-\frac{\rightarrow{G}}{RT}} \quad \text{I.11}$$

rearranjando:

$$\left(\vec{V}_e \right)_d = \vec{K}_c C_{A^+} e^{-\frac{bF\Delta\Phi}{RT}} \quad \text{I.12}$$

Esta taxa é expressa em moles.cm⁻².s⁻¹, sendo \vec{K}_c a frequência das partículas que conseguem atravessar a barreira, que por sua vez é independente de C_{A^+} . Neste momento é importante lembrar que:

$$i = \frac{dQ}{dt} \quad \text{I.13}$$

$$\frac{Q}{nF} = N(\text{moles}) \quad \text{I.14}$$

$$V \left(\frac{\text{moles}}{s} \right) = \frac{dN}{dt} = \frac{i}{nF} \quad \text{I.15}$$

$$V \left(\frac{\text{moles}}{s.cm^2} \right) = \frac{i}{nFA} = \frac{j}{nF} \quad \text{I.16}$$

em que i é a corrente elétrica em ampere e j é a densidade de corrente em ampere/cm².

Substituindo **I.16** em **I.12** temos:

$$\left(\vec{j} \right)_d = F \vec{K}_c C_{A^+} e^{-\frac{bF\Delta\Phi}{RT}} \quad \text{I.17}$$

tratando-se da densidade de corrente, ou

$$\left(\vec{i}\right)_d = \left(\vec{i}\right)_{cat} = nFA \vec{K}_c C_{A^+} e^{-bF\Delta\Phi/RT} \quad \text{I.18}$$

para corrente elétrica simplesmente. Generalizando-se para o caso de reação inversa:

$$\left(\overleftarrow{i}\right)_i = \left(\overleftarrow{i}\right)_{an} = nFA \vec{K}_c C_{A^+} e^{-(1-b)F\Delta\Phi/RT} \quad \text{I.19}$$

em que $\left(\vec{i}\right)_d$ é a corrente de reação direta, que também é conhecida como corrente catódica $\left(\vec{i}\right)_{cat}$. Já a corrente reação inversa $\left(\overleftarrow{i}\right)_i$ pode também ser chamada de corrente anódica, representada por $\left(\overleftarrow{i}\right)_{an}$.

Supondo uma reação eletroquímica do tipo:



e que nenhuma fonte externa atue sobre a reação, esta deverá atingir um equilíbrio químico. Neste ponto, em uma dada diferença de potencial, as taxas de perda e ganho de elétrons pelo eletrodo são iguais. Pode-se então definir uma relação para a corrente de equilíbrio i_0 , as quais representam a cinética da reação na interface do eletrodo.

$$i_0 = \vec{i} = \overleftarrow{i} \quad \text{I.21}$$

$$i_0 = nFA \vec{K}_c C_{A^+} e^{-bF\Delta\Phi/RT} = nFA \vec{K}_c C_D e^{-(1-b)F\Delta\Phi/RT} \quad \text{I.22}$$

em que C_D é a concentração de espécies que perdem elétrons na interface do eletrodo.

As equações I.21 e I.22 representam, então, um processo eletroquímico em equilíbrio ocorrendo numa interface metal/solução. Elas são portanto de extrema importância para os

estudos de corrosão. É importante ressaltar que esta corrente de equilíbrio não pode ser medida de forma direta, justamente por se tratar de um fenômeno que ocorre somente na interface metal/solução.

Desta maneira, para existir corrente fluindo pelo eletrodo é preciso aplicar uma tensão externa e assim causar um desequilíbrio do sistema:

$$i = i_{\leftarrow} - i_{\rightarrow} \quad \text{I.23}$$

$$i = nFA \vec{K}_c C_D e^{-\frac{(1-b)F\Delta\Phi}{RT}} - nFA \vec{K}_c C_{A^+} e^{-\frac{bF\Delta\Phi}{RT}} \quad \text{I.24}$$

em que i é a corrente gerada devido a este desequilíbrio e Δf é o potencial aplicado provocador do desequilíbrio na interface. Considerando um potencial de equilíbrio Δf_e :

$$h = \Delta f - \Delta f_e \quad \text{I.25}$$

em que h é a diferença entre o potencial real (desequilíbrio) e o potencial de equilíbrio na interface do eletrodo, onde $i_{\rightarrow} = i_{\leftarrow}$. Desta maneira podemos reescrever a equação I.24.

$$i = \left\{ FA \vec{K}_c C_D e^{-\frac{(1-b)F\Delta f_e}{RT}} \right\} e^{-\frac{(1-b)Fh}{RT}} - \left\{ FA \vec{K}_c C_{A^+} e^{-\frac{bF\Delta f_e}{RT}} \right\} e^{-\frac{bFh}{RT}} \quad \text{I.26}$$

substituindo os termo dentro das chaves da equação I.26 pela corrente de equilíbrio temos:

$$i = i_0 \left[e^{-\frac{(1-b)Fh}{RT}} - e^{-\frac{bFh}{RT}} \right] \quad \text{I.27}$$

A equação I.27 é a equação de Butler-Volmer e demonstra a dependência da corrente da interface metal/solução com relação à diferença de potencial h . Ela propõe que pequenas variações em h produzem grandes variações na corrente i .

Taxa de Corrosão

Segundo WAGNER E TRAUD, 1938, corrosão de um metal pode ser descrita pela teoria dos potenciais mistos. Esta teoria diz que a reação global de um processo de corrosão é constituída de duas ou mais semi-reações que ocorrem em uma superfície metálica simultaneamente. As equações I.1 e I.2, apresentadas anteriormente, são exemplos destas semi-reações. Unindo estas duas equações químicas temos a equação I.28, que é a representação mais simples de um processo de corrosão metálica em um meio ácido.



O comportamento das reações eletroquímicas é completamente aleatório, podendo suas semi-reações ocorrer em qualquer ponto da superfície metálica. Assim, enquanto átomos do metal Me se oxidam em determinados locais da superfície, em outros os íons H^+ recebem elétrons gerando moléculas de H_2 , obedecendo assim a estequiometria da reação.

A interação entre as reações eletroquímicas anódicas e catódicas pode ser compreendida utilizando as relações entre corrente e potencial apresentadas até então. Para as reações:



as relações entre a corrente I e o potencial Φ podem ser descritas como:

$$I_1 = I_{1a} + I_{1c} = I_{o1} \left[\exp\left(\frac{\Phi - \Phi_{o1}}{b'_{1a}}\right) - \exp\left(\frac{\Phi - \Phi_{o1}}{b'_{1c}}\right) \right] \quad \text{I.31}$$

$$I_2 = I_{2a} + I_{2c} = I_{o2} \left[\exp\left(\frac{\Phi - \Phi_{o2}}{b'_{2a}}\right) - \exp\left(\frac{\Phi - \Phi_{o2}}{b'_{2c}}\right) \right] \quad \text{I.32}$$

As equações I.29 e I.30 possuem, cada uma, um potencial reversível Φ_o e uma corrente de equilíbrio I_o . Esta I_o representa a taxa da reação em unidades elétricas no Φ_o . Nas equações I.31 e I.32 os valores das constantes b' dependem dos mecanismos da reação global. As correntes I_{1a} e I_{1c} estão relacionadas com as reações direta e inversa da equação I.29 e I_{2a} e I_{2c} com as reações direta e inversa da equação 30.

O potencial que um metal adquire durante um processo corrosivo é seu potencial de corrosão Φ_{corr} . Este potencial é um potencial misto e seu valor deve estar entre os potenciais reversíveis das reações individuais (equações I.29 e I.30).

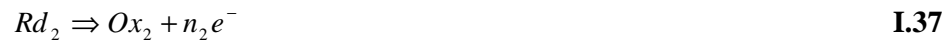
$$\Phi_{o1} < \Phi_{corr} < \Phi_{o2} \quad \text{I.33}$$

Pela teoria dos potenciais mistos, a corrente I em qualquer potencial é a soma de todas as correntes parciais das reações nas equações I.29 e I.30:

$$I = I_1 + I_2 = I_{1a} + I_{1c} + I_{2a} + I_{2c} \quad \text{I.34}$$

$$I = I_{o1} \left[\exp\left(\frac{\Phi - \Phi_{o1}}{b'_{1a}}\right) - \exp\left(\frac{\Phi - \Phi_{o1}}{b'_{1c}}\right) \right] + I_{o2} \left[\exp\left(\frac{\Phi - \Phi_{o2}}{b'_{2a}}\right) - \exp\left(\frac{\Phi - \Phi_{o2}}{b'_{2c}}\right) \right] \quad \text{I.35}$$

Como o potencial de corrosão Φ_{corr} deve estar entre os potenciais reversíveis catódico e anódico, pode-se então desprezar processos de redução nos íons metálicos e oxidação do hidrogênio molecular, como segue:



Assim as equações I.34 e I.35 podem ser apresentadas como:

$$I = I_1 + I_2 = I_{1a} + I_{2c} = I_{o1} \exp\left(\frac{\Phi - \Phi_{o1}}{b'_{1a}}\right) - I_{o2} \exp\left(\frac{\Phi - \Phi_{o2}}{b'_{2c}}\right) \quad \text{I.38}$$

No potencial de corrosão Φ_{corr} a corrente externa é zero e portanto:

$$I_{1a}(\Phi_{corr}) = |I_{2c}(\Phi_{corr})| = I_{corr} \quad \text{I.39}$$

em que I_{corr} é a corrente de corrosão. Ao se analisar as equações I.38 e I.39, podemos notar que a corrente de corrosão pode ser expressa como:

$$I_{corr} = I_{o1} \exp\left(\frac{\Phi_{corr} - \Phi_{o1}}{b'_{1a}}\right) = I_{o2} \exp\left(\frac{\Phi_{corr} - \Phi_{o2}}{b'_{2c}}\right) \quad \text{I.40}$$

combinando I.40 e I.38:

$$I = I_{corr} \left[\exp\left(\frac{\Phi - \Phi_{corr}}{b'_{1a}}\right) - \exp\left(\frac{\Phi - \Phi_{corr}}{b'_{2c}}\right) \right] \quad \text{I.41}$$

A relação entre potencial e corrente descrita pela equação I.41, pode ser apresentada por um diagrama em escala semi-logarítmica como o apresentado pela figura I.7. A curva em azul refere-se à reação global que ocorre sobre a superfície metálica representada pela equação I.28 ou ainda pelas equações I.29 e I.30. Como esperado, esta curva não traz informações sobre os processos de redução do metal ou de oxidação do hidrogênio (equações I.36 e I.37) pelos motivos já descritos anteriormente. Pela inclinação das regiões lineares desta curva pode-se obter as constantes de tafel b_{1a} e b_{2c} e através da intersecção do prolongamento destas regiões podem ser obtidos Φ_{corr} e I_{corr} .

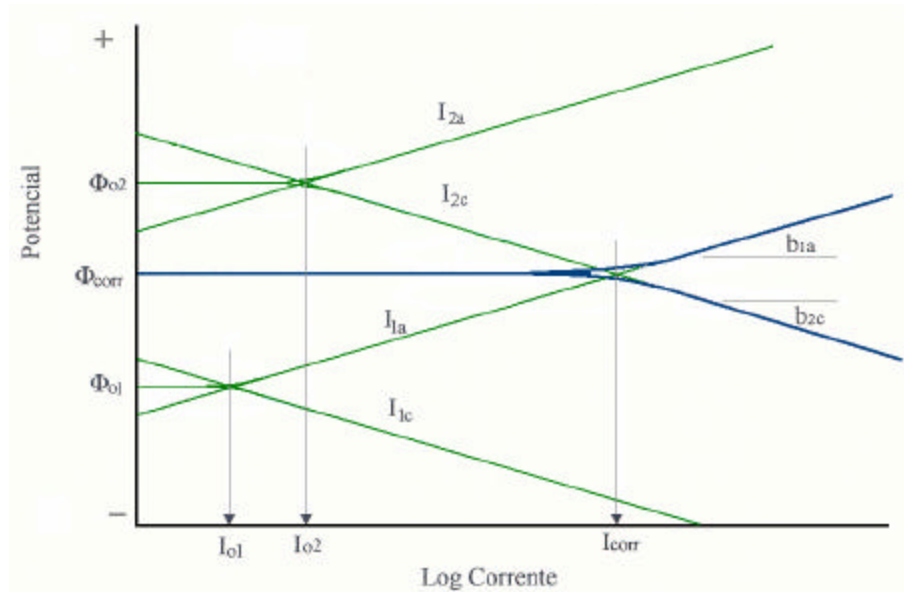


Figura I.7: Curva de polarização teórica obtida para um metal sob processo de corrosão demonstrando as interações das semi-reações anódicas e catódicas.

Através das leis de Faraday, pode-se calcular a taxa de corrosão de um dado metal utilizando-se o valor de I_{corr} obtido pelo diagrama apresentado (JONES, D. A., 1992):

$$m = \frac{Itw}{nF} \quad \text{I.42}$$

em que m é a quantidade de massa reagida, I é a corrente elétrica, t é o tempo, w é o peso atômico, n é o número de equivalentes e F é a constante de Faraday. Utilizando-se no lugar de I a corrente de corrosão I_{corr} e estabelecendo-se uma relação entre os termos de I.42, a área do eletrodo (A) e o tempo (t), teremos a taxa de corrosão (r):

$$r = \frac{I_{corr}tw}{nFA} = \frac{i_{corr}w}{nF} \quad \text{I.43}$$

em que i_{corr} é a densidade de corrente de corrosão $\left(\frac{I_{corr}}{A}\right)$.

A equação I.43 permite calcular taxas de corrosão em perda de massa por unidade de tempo ou ainda em densidade de corrente. Uma forma mais usual de apresentar a taxa de corrosão é em unidades penetração por unidade de tempo, e para isso a equação I.43 deve ser dividida pela densidade do material D :

$$r = \frac{0,129i_{corr}W}{nD} \quad \text{I.44}$$

A taxa de corrosão, neste caso, é dada em milipolegadas de penetração por ano.

I.2.4.2. Corrosão do Aço Carbono em Meios Úmidos de CO₂

A corrosão por dióxido de carbono é um problema sério na indústria do petróleo. Este tipo de corrosão influencia diretamente a performance dos materiais constituintes dos equipamentos usados (CROLET, J.L. et al, 1998). Já que nestas indústrias a maioria destes equipamentos é constituída por aço carbono devido ao seu baixo custo, estudos são realizados com o intuito de se melhorar e conhecer suas características para que seja minimizado o risco de falhas por corrosão, que podem gerar perdas tanto materiais quanto humanas ou ainda ambientais.

A indústria de petróleo mundial produz em média 70 milhões de barris por dia (PERFORMANCE INDICES, 1999). Toda esta produção é contínua e qualquer interrupção levaria a enormes perdas financeiras. Desta maneira é extremamente importante manter bom funcionamento dos equipamentos relacionados a esta indústria e portanto problemas com a corrosão são permanentemente combatidos. De acordo com o *Wall Street Journal* (setembro, 1981), no ano de 1981 as indústrias de petróleo dos Estados Unidos gastaram cerca de dois bilhões de dólares com problemas relacionados à corrosão. Estima-se que nos dias atuais esta quantia esteja muito maior pois houve, naturalmente, um aumento no número de poços explorados e ainda poços com condições mais agressivas foram descobertos.

A corrosão pelo CO₂ é a que oferece maior custo à indústria do petróleo. Seu principal tipo de ataque é o generalizado e em alguns casos altas taxas de corrosão são observadas (MORAES, F.D., 1999). Assim, a necessidade de uma atuação contra o processo corrosivo é

bem mais freqüente e as ações mais comumente tomadas são: (a) troca contínua do equipamento ou partes; (b) utilização de inibidores de corrosão; (c) uso de ligas mais nobres, como os aços inoxidáveis. Estas ações estão listadas em ordem decrescente de custos. Evidentemente a troca contínua de um equipamento é muito mais cara do que se tratar processo corrosivo com inibidor, que por sua vez pode sair mais caro que substituir a liga do equipamento por uma mais nobre e resolver o problema de vez. O que torna cara a utilização do inibidor, além do próprio custo que é alto, são as paradas necessárias para a adição do mesmo; isso evidentemente também vale para a ação (a) tornado-a a mais cara de todas. Na indústria do petróleo qualquer opção que implique em parada na produção quase sempre é a última a ser adotada. Em alguns casos a adição de inibidor pode ser feita por pequenos tubos instalados diretamente na coluna de produção. Entretanto este procedimento tem apresentado problemas no tocante a operação do poço e por isso comumente evita-se tal procedimento, preferindo-se a utilização de ligas mais enobrecidas para a confecção das colunas de produção.

A tabela 01 apresenta os tipos mais freqüentes de corrosão que ocorrem na indústria do petróleo. Pode-se notar que a corrosão pelo CO₂ é de fato a mais presente.

Tabela I.1: Falhas Relacionadas à Corrosão na Indústria de Petróleo. (MORAES, F.D., 1999)

Tipo de Falha	Total de Falhas (%)
Relacionadas à corrosão pelo CO ₂	28
Relacionadas à corrosão pelo H ₂ S	18
Pite	18
Corrosão - erosão	9
Corrosão galvânica	6
Corrosão em frestas	3
Impingimento	3
Corrosão sob Tensão	3

As colunas de produção, em sua grande parte, são constituídas de aço carbono. Como este aço é bastante vulnerável à corrosão pelo CO₂, faz-se oportuna uma discussão do mecanismo de corrosão deste material no meio em questão. Posteriormente, serão discutidos

os comportamentos dos aços inoxidáveis 13Cr e 13Cr-5Ni-2Mo nos meios de CO₂, aços estes que vêm como opção ao uso de aço carbono, barato, mas pouco resistente, e ao uso de ligas como o aço inox AISI 316L, os duplex (22Cr), ou ainda os super duplex (25Cr), muito resistentes mas também muito caras (DRUGLI, J. D., et al. 1999).

O CO₂ provém do próprio poço juntamente com o petróleo produzido. Também, ele pode ser adicionado para que haja a recuperação da pressão de surgência do petróleo ainda contido no interior do poço depois de longo tempo de exploração. Na presença de água, este gás reage formando o ácido carbônico (H₂CO₃) que por sua vez, nas suas etapas de dissociação, acaba por liberar espécies químicas que diminuirão o pH do meio tornando-o mais corrosivo.

Um processo de corrosão simples em meio ácido, como o representado pela equação I.28, consiste na oxidação de um metal, no caso o Fe proveniente do aço, e conseqüente redução do próton H⁺. Como já dito, o CO₂ provoca a hidrólise da água formando o H₂CO₃ que por sua vez se dissocia diminuindo o pH do meio. Neste processo de dissociação, prótons H⁺ são liberados e portanto passam a participar das reações de corrosão do Fe, favorecendo-as de maneira considerável.

A figura I.8 apresenta o comportamento do aço carbono Mn – 80 exposto a meios contendo ou não CO₂. Sob as mesmas condições e variando apenas a pressão parcial de CO₂, podemos notar o quanto é expressivo o aumento na taxa de corrosão do referido aço com o aumento da pressão parcial. Nota-se também que na ausência de CO₂, as taxas de corrosão são as menores obtidas.

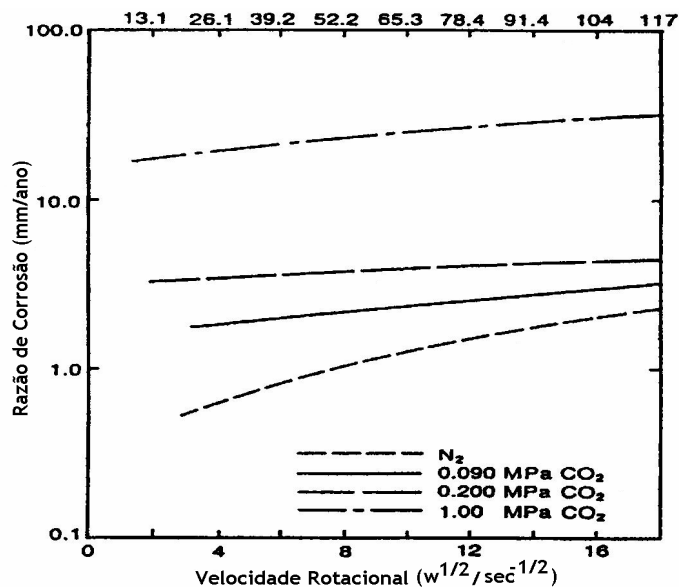


Figura I.8: Efeito da velocidade de rotação e da pressão parcial do CO₂ na taxa de corrosão do aço carbono Mn – 80, em meio de NaCl 0,15 M, 25°C e pH 4,0. (GRAY, L.G.S., et al, 1989)

A corrosão pelo CO₂ pode ser representada pelas reações a seguir:

reação do CO₂ com a água e dissociação do H₂CO₃:



redução do H⁺, H₂CO₃ e HCO₃⁻:



oxidação do Fe:



As concentrações das espécies químicas presentes neste meio podem ser obtidas através das constantes de equilíbrio químico apresentadas por I.52 e I.53, referentes às equações I.46 e I.47:

$$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{H_2CO_3} \quad \text{I.52}$$

$$K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{HCO_3^-} \quad \text{I.53}$$

sendo $K_1 = 6,38 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ e $K_2 = 3,76 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$, em 1 atm de CO_2 e $27^\circ C$.

Segundo MORAES, F.D., et al., 1999, Neste tipo de corrosão é importante também se levar em conta fatores como:

- transporte de massa dos íons presentes na solução, do meio reacional até a superfície do aço; fator este que é bastante influenciado pela velocidade do meio, temperatura e existência de qualquer barreira física presente na superfície do metal;
- transporte de massa de produtos de reação tipo Fe^{2+} e CO_3^{2-} da superfície metálica até o meio reacional.

Nos meios de CO_2 , os tipos de corrosão que afetam os aços carbonos são determinados pela temperatura a qual este está exposto. Para temperaturas de até $60^\circ C$, o principal tipo é a corrosão generalizada. Para temperaturas em torno de $90^\circ C$, além da generalizada, um tipo de corrosão localizada também ocorre: a “ringworm corrosion”; este tipo de corrosão é caracterizado por pites (buracos) bastantes profundos. Por fim, acima de $150^\circ C$, o ataque generalizado volta a ser o principal tipo, e desta vez, sob certas condições, uma camada de produto de corrosão de $FeCO_3$ forma-se sobre o aço. Esta camada pode conferir ao aço uma proteção contra a corrosão nos meios de CO_2 . A figura I.9 ilustra a formação de $FeCO_3$ na superfície do aço e regiões onde reações podem vir a acontecer na base metálica quando o filme de carbonato não é totalmente protetor.

As regiões expostas ao meio pelas fissuras na camada de carbonato são bastante propícias à corrosão localizada. Ocorre que o carbonato presente é mais nobre que a base

metálica e isto favorece a formação de um fluxo de elétrons em direção à camada. Assim, o metal torna-se mais positivo e portanto mais propenso aos processos de oxidação impostos pelo meio agressivo.

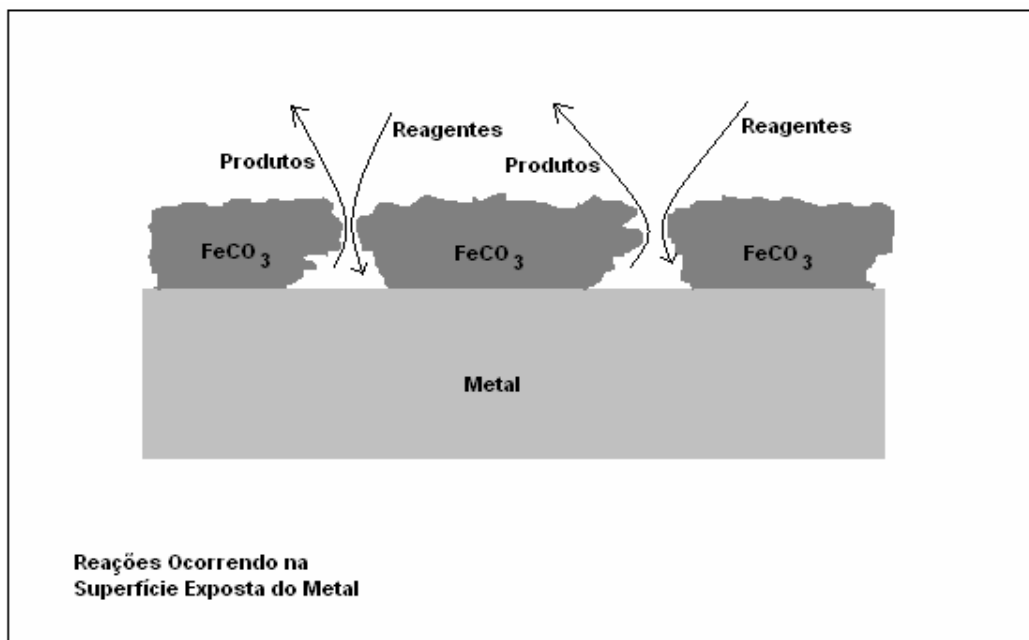


Figura I.9: Sistema sob condição de formação de camada de FeCO_3 em meios de CO_2 . (MORAES, F.D., 1999)

A deposição do FeCO_3 sobre o metal é controlada pela solubilidade dos íons envolvidos na composição do mesmo, no caso Fe^{2+} e CO_3^{2-} . Quando o produto das concentrações destes, na interface metal solução, chega a valores superiores ao produto de solubilidade K_{PS} do FeCO_3 , este composto se precipita, gerando assim uma camada sobre o metal. O produto de solubilidade do FeCO_3 é dado por:

$$K_{PS} = [\text{Fe}^{2+}]_s [\text{CO}_3^{2-}]_s \quad \text{I.54}$$

em que $[\text{Fe}^{2+}]$ e $[\text{CO}_3^{2-}]$ são as respectivas concentrações de íons ferro e carbonato na interface metal/solução. É importante lembrar que o K_{PS} é função da temperatura e esta relação é dada por:

$$K_{PS} = 1,861 \cdot 10^{-16} \left[\exp\left(\frac{3625,21}{T}\right) \right]$$

I.55

A figura I.10 apresenta um diagrama pH-Potencial-Temperatura para o Fe em água, sob pressão de CO₂ de 3 MPa, obtido por IKEDA, A., et al, 1984, em que puderam caracterizar bastante bem a região em que há a deposição de carbonato de ferro na superfície metálica. Observaram também que esta região varia proporcionalmente à pressão de CO₂ aplicada.

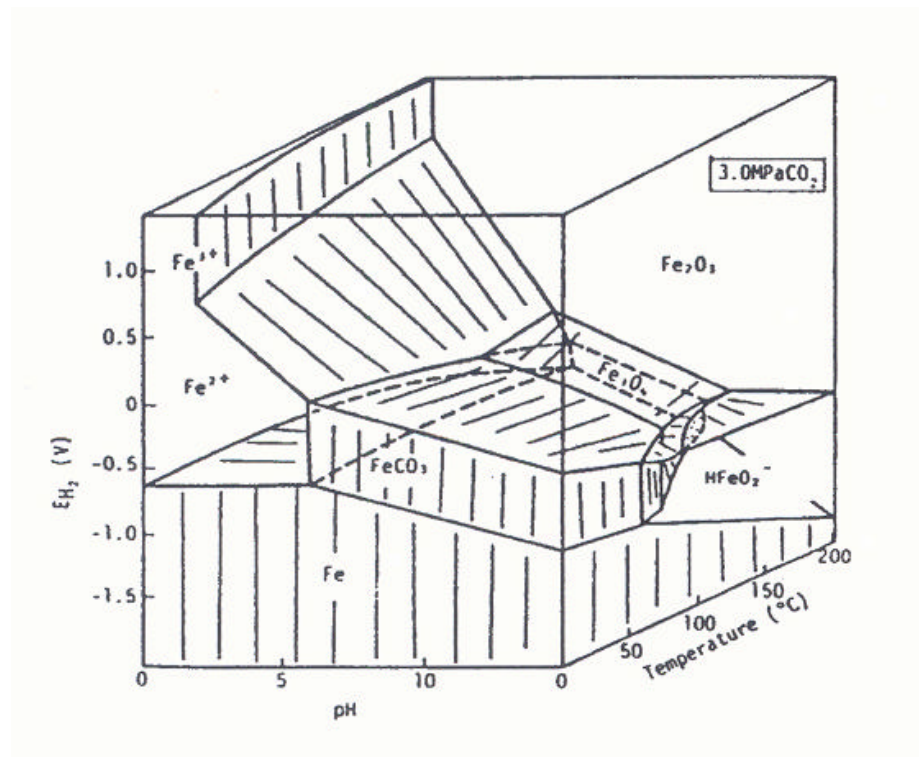


Figura I.10: Diagrama pH-potencial-temperatura para o sistema Fe-CO₂-H₂O, segundo IKEDA, A., et al, 1984.

As camadas de FeCO₃ nem sempre oferecem boa proteção contra corrosão do aço. Ao se avaliar o poder protetor de uma camada deve-se levar em conta a morfologia desta e assim observar a espessura, a porosidade, a área coberta e a aderência desta no metal.

MORAES, F. D. e colaboradores, 2000, mostram a grande importância que a morfologia da camada tem no tocante à proteção contra a corrosão do aço carbono. Em um loop de teste, corpos de prova de aço carbono G10180, com microestrutura ferrita/perlita, foram expostos a um meio aquoso desaerado contendo NaCl 3% (m/m). Foram realizados testes de impedância eletroquímica e de perda de massa em 4 diferentes pH's (4,5; 5,0; 5,5 e 6,0), 3 temperaturas (49, 71 e 93 °C), 2 velocidades (1,5 e 3,0m/s) e 2 pressões parciais de CO₂ (241 e 448 kPa). Cada teste teve duração de 4 a 7 dias, e ao final, os corpos de prova foram avaliados por microscopia eletrônica de varredura, para observação da morfologia das camadas, e por difração de raios X, para determinação da composição dos produtos de corrosão. Observaram, nos pH's maiores que 5,0, a presença de produto de corrosão à base de carbonato de ferro e estes demonstraram ser protetores somente em 93 °C e em pH's superiores a 5,5. Nesta temperatura e em pH's inferiores, a presença de corrosão localizada foi observada, provavelmente devido à porosidade passante do filme de carbonato de ferro, o que levou a alta taxa de corrosão.

Nas condições em que se observou um filme de produto de corrosão considerado protetor, pH's $\geq 5,5$ e temperatura 93 °C, a resistência à corrosão aumentou com a espessura deste e com a diminuição da incidência de poros passantes. Um exemplo de filme protetor obtido pelos autores pode ser observado na figura I.11. Nota-se uma camada bastante homogênea e bem aderida à superfície do aço. Para estas camadas, os autores obtiveram impedâncias típicas de sistemas passivos, com arcos capacitivos totalmente abertos.

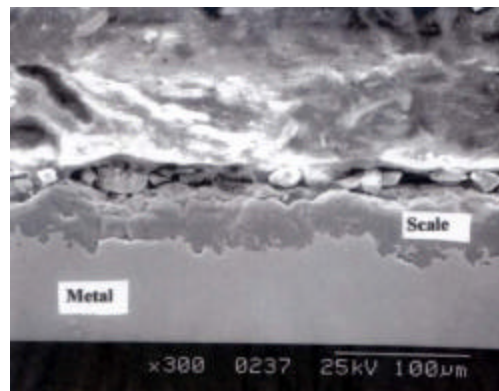


Figura I11: Microscopia eletrônica de varredura de uma seção transversal de do aço G 10180 exposto em NaCl 3%, pH 5,5, 93°C, 1,5m/s e 448 kPa de CO₂. (MORAES, F.D. et al, 2000)

Dentre os mecanismos mais aceitos para a corrosão do aço carbono em meios de CO₂ destaca-se o proposto por CROLET, J. L., et al, 1996, o qual descreve a dissociação anódica do Fe em meio eletrolítico contendo NaClO₄ (0,2 M) e HClO₄ ou NaHCO₃ para ajuste do pH, numa faixa de pH de 2,0 a 7,0, 22 °C e pressão de CO₂ de 0 a 1 bar. Foram realizados ensaios de polarização potenciodinâmica anódica e galvanostáticos utilizando-se uma célula eletroquímica constituída de eletrodo de disco rotatório. Através destes ensaios, os autores concluíram a existência de basicamente dois mecanismos, sendo um em pH's inferiores a 4,0 e outro em pH's superiores a 5,0. Em pH's intermediários, caracterizaram um estado de transição entres os dois outros mecanismos.

Considerando-se a expressão global de corrente anódica i_a ,

$$i_a = k[OH^-]^{a_1}(P_{CO_2})^{a_2} \exp\left(\frac{a_a F}{RT} E\right) \quad \text{I.56}$$

em que $[OH^-]$ é a concentração do íon OH⁻ (moles.L⁻¹), P_{CO_2} é a pressão parcial de CO₂ (bar), a_1 e a_2 são as respectivas ordens de reação, a_a é o coeficiente de transferência aparente, F é a constante faradaica (96500 C/equiv.), R é a constante universal dos gases (8,3143 J/mol.K), T é a temperatura absoluta (K) e E é o sobre-potencial (V); CROLET, J. L., et al, 1996 deduziram duas novas equações que descrevem o comportamento do potencial em função do pH e da pressão de CO₂.

Potencial em função do pH (fixando densidade de corrente e PCO_2):

$$E = -a_1.b_a.pH + c \quad \text{I.57}$$

sendo $b_a = \frac{2,303RT}{a_a F}$ a constante de Tafel em V/década.

Potencial em função da PCO_2 (fixando densidade de corrente e pH):

$$E = -a_2.b_a.\log(PCO_2) + c \quad \text{I.58}$$

Através das equações **I.57** e **I.58** pode-se notar que os coeficientes angulares das curvas ‘E x pH’ e ‘E x log(PCO_2)’ são as constantes de Tafel multiplicadas pelas respectivas ordens de reação. Então, através dos resultados experimentais, CROLET, J. L. et al (1996), deduziram a equação de dissolução do Fe, a qual é apresentada em **I.59**.

$$i_a = k[OH^-]^{a_1} (P_{CO_2})^{a_2} 10^{\frac{E}{b_a}} \quad \mathbf{I.59}$$

Assim, se:

pH < 4,0	⇒	$a_1 = 2;$	$b_a = 0,03$ V/década
4,0 < pH < 5,0	⇒	$a_1 = 2 \rightarrow 0;$	$b_a = 0,03 \rightarrow 0,12$ V/década
pH > 5,0	⇒	$a_1 = 0;$	$b_a = 0,12$ V/década

$$P_{CO_2} < 10^{-2} \text{ bar} \Rightarrow a_2 = 0$$

$$10^{-2} < P_{CO_2} < 1 \text{ bar} \Rightarrow a_2 = 1$$

$$P_{CO_2} > 1 \text{ bar} \Rightarrow a_2 = 0$$

então, de acordo com as equações I.56, I.57, I.58 e I.59, os autores, CROLET, J. L. et al (1996), apresentaram os seguintes mecanismos de corrosão do aço carbono em meios de CO_2 :

Mecanismo para pH < 4,0

Nesta faixa de pH a equação que representa a reação anódica é:

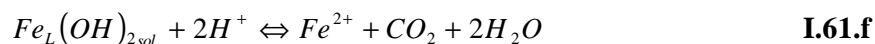
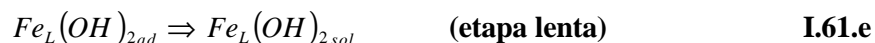
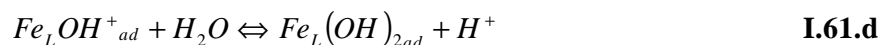
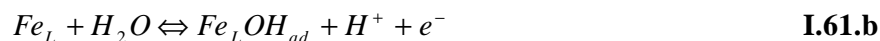
$$i_a = k[OH^-]^2 (P_{CO_2}) \exp\left(\frac{2FE}{RT}\right) \quad \mathbf{I.60}$$

Com o objetivo de explicar a diferente cinética de corrosão do aço carbono (Fe) nos meios de CO_2 , se comparada com a observada em meios de ácidos fortes, CROLET, J. L. et al (1996) propuseram considerar as espécies carbônicas como ligantes químicos que catalisam a dissolução do Ferro. Dentre as espécies em solução, as únicas que não têm suas concentrações

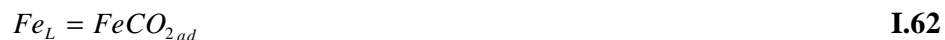
influenciadas pelo pH são o CO_2 e o H_2CO_3 . Como a concentração do CO_2 é muito alta, segue:



em que o Fe_L é o Fe com o ligante adsorvido, um intermediário do mecanismo a seguir:



É importante ressaltar que:



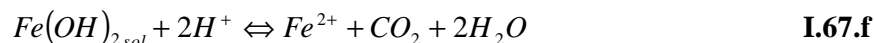
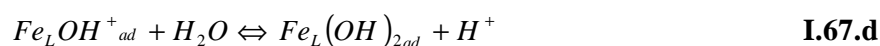
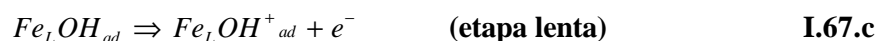
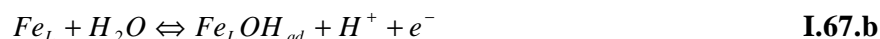
Segundo os autores, neste mecanismo a adsorção do CO_2 e das suas espécies químicas derivadas ocorrem de maneira similar a do OH^- , o qual teve o mecanismo proposto por BOCKRIS, J. O. M., et al, em 1961. Então assumindo uma baixa cobertura dos sítios anódicos pelo OH^- , o que é razoável neste pH, a taxa de dissolução foi calculada através da isoterma de adsorção de Langmuir e observou-se uma boa correlação com a equação experimental.

Mecanismo para $4,0 < \text{pH} < 5,0$

Nesta faixa de pH a equação que representa o sistema é:

$$i_a = k[\text{OH}^-](P_{\text{CO}_2})\exp\left(\frac{3FE}{2RT}\right) \quad \text{I.66}$$

Com o aumento do pH há naturalmente o aumento da concentração de OH^- no meio reacional. Com isso, em pH's próximos de 5,0, a etapa de desorção (reação I.61.e) pode se tornar mais rápida que a etapa de transferência de carga (reação I.61.c) e assim esta última tornar-se a etapa lenta da reação, e portanto determinante da velocidade do processo corrosivo. CROLET, J. L. et al (1996), acreditam que esta mudança ocorra em pH's próximos a 4,0, mesmo considerando baixa cobertura dos sítios ativos do eletrodo com OH^- . Assim, propuseram o seguinte mecanismo:



Com o aumento do pH, aumentam os sítios do metal ligados em OH^- e desta maneira a isoterma de Langmuir deixa de ser suficientemente válida para descrever a superfície do eletrodo. Assim a isoterma do tipo Frumkin passa a ser mais válida para descrever esta superfície e prevê um decréscimo na ordem de reação em relação ao OH^- e um coeficiente de Tafel mais íngreme, o que está de acordo com os dados experimentais obtidos pelos autores.

Mecanismo para pH>5,0

Para pH's superiores a 5,0, CROLET, J. L., et al (1996) observaram que nestas condições o meio está com concentração de OH suficiente para manter todos os sítios ativos do metal saturados. Isto indica que alterações na concentração deste íon no meio reacional não implicarão em mudanças significativas na cobertura dos sítios ativos da superfície metálica. Tal afirmação se baseia na observação experimental realizada pelos autores neste mesmo trabalho em que não houve mudança significativa nas taxas de corrosão do aço para pH's superiores a 5,0. Também, esta consideração leva a um coeficiente de Tafel de 120 mV/década, valor este que foi observado nos resultados experimentais apresentados pelos autores.

CROLET, J. L., et al, 1996, assumiram então que para esta faixa de pH é válido utilizar o mesmo mecanismo apresentado para a faixa de pH's intermediários (reações I.67), mas com o adendo de que no passo **b** deve-se assumir uma concentração constante e alta de sítios ativos cobertos por OH para uma pressão de CO₂ desejada. Então tem-se:

$$[Fe_L OH_{ad}] \approx const.P_{CO_2} \quad \mathbf{I.68}$$

Portanto, torna-se fácil de obter a taxa de dissolução anódica pela etapa lenta segundo a equação I.67.c:

$$i_a = k[Fe_L OH_{ad}] \exp \frac{1FE}{2RT} \quad \mathbf{I.69}$$

ou

$$i_a = kP_{CO_2} \exp \frac{1FE}{2RT} \quad \mathbf{I.70}$$

o que confere com os resultados experimentais.

Levando-se em conta a proposição de DE WAARD, C., et al (1975), equação **I.71**, que correlaciona corrente de corrosão, pH e P_{CO_2} , o valor da constante **A** foi determinada experimentalmente e seu valor atribuído em aproximadamente 1,3.

$$\log i_c = -A \cdot pH + B = \frac{1}{2} A \cdot P_{CO_2} + B' \quad \text{I.71}$$

Assumindo que a principal reação catódica é a redução do ácido carbônico, DE WAARD, C., et al, (1975), derivaram essa constante como:

$$A = \frac{2b_k - b_a}{b_k + b_a} \quad \text{I.72}$$

CROLET, J. L., et al (1996), utilizaram os valores dos coeficientes anódicos, obtidos através de seus métodos, juntamente com o valor do coeficiente catódico obtido por DE WAARD, C., et al, (1975) de 120 mV/década e calcularam novamente **A**, chegando aos seguintes valores para os respectivos pH's estudados:

$$A \Rightarrow \begin{array}{l} 1,6 - 1,4 \text{ para } pH < 4 \\ 1,4 - 1,0 \text{ para } 4 < pH < 5 \\ 1,0 - 0,5 \text{ para } pH > 5 \end{array}$$

Concluíram que só há um bom ajuste entre seus resultados e a teoria de DE WAARD, C., et al, (1975) na faixa intermediária de pH entre 4,0 e 5,0. Isto indica que o mecanismo catódico proposto por estes pesquisadores em 1975 somente pode ser válido entre estes valores de pH. Nas outras faixas de pH deve haver um outro mecanismo ou ao menos uma diferente etapa lenta da reação que não foram levados em conta por DE WAARD, C., et al, (1975) e por isso não há um bom ajuste entre sua teoria e os dados obtidos por CROLET, J. L., et al (1996).

Há vários fatores que influenciam no mecanismo de corrosão do aço carbono, dentre eles, a temperatura, o pH, a pressão parcial de CO₂ e H₂S, a velocidade do fluido, as espécies químicas orgânicas e inorgânicas presentes, a microestrutura do aço e etc. A influência destas variáveis serão melhor discutidas no item 1.2.4.3.

I.2.4.3. Corrosão dos Aços Inoxidáveis em Meios Úmidos de CO₂ e H₂S

Ao longo das últimas décadas pesquisadores tem estudado o comportamento dos aços na tentativa de se conseguir um aumento na resistência à corrosão do aço carbono em meios contendo CO₂. Com este objetivo, ligas enriquecidas em Cr e em outros elementos enobrecedores, como o Ni e o Mo, foram desenvolvidas. Dentre estas, têm se destacado os aços contendo 13%Cr e 13%Cr-5%Ni-2%Mo. Estes elementos conferem ao aço uma resistência à corrosão maior e, portanto, torna-o apto para a sua utilização em meios suficientemente agressivos que impeçam o uso do aço carbono comum e que não justificam o uso dos aços inoxidáveis dispendiosos, mais comumente encontrados no comércio. (DRUGLI, J. D., et al., 1999)

A característica principal dos aços inoxidáveis é a presença de Cr na sua estrutura. Isso faz com que este material ao ser exposto ao meio ambiente forme uma camada extremamente fina de óxido de cromo que deveria proteger toda a estrutura da corrosão, evitando a deterioração do equipamento. Esta camada é bastante resistente à maioria dos meios agressivos e tem a facilidade de se regenerar rapidamente quando por qualquer motivo é danificada. Em média possui uma espessura de 5 nm e, mesmo assim, é bastante protetora.

Dentre os metais adicionados ao aço visando a formação de película protetora e economicamente viáveis, pode-se citar o cromo e o níquel, como já dito, e, em menor grau, o cobre, o silício, o molibdênio e o alumínio. De todos, o cromo é o mais importante e em teores acima de 10% torna o aço extremamente resistente à corrosão nos mais variados meios agressivos. No entanto, em certos meios, como aqueles contendo ácido clorídrico e cloretos em geral, estes aços não apresentam boa resistência. De qualquer maneira, o cromo é o elemento essencial podendo-se dizer que a ciência dos aços inoxidáveis é a ciência do cromo como elemento de liga nos aços (CHIAVERINI, V., 1977). A figura I.12 apresenta o comportamento da taxa de corrosão do aço carbono exposto em um meio industrial por um período de 10 anos. Pode-se notar que com o aumento de Cr o aço passa de uma susceptibilidade à corrosão bastante alta a uma praticamente nula quando os teores deste elemento chegam a aproximadamente 10%.

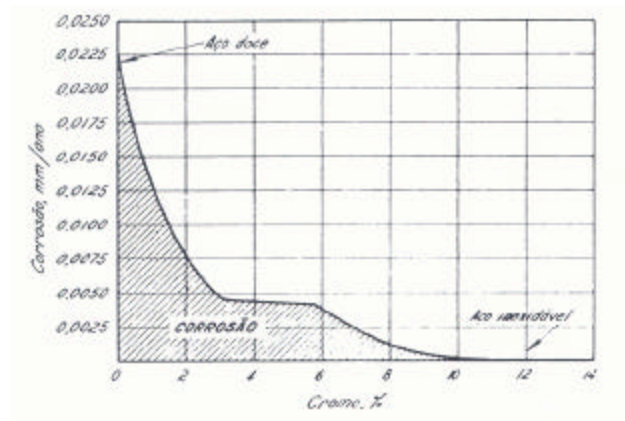


Figura I.12: Gráfico ilustrando a passividade dos aços-cromo expostos durante 10 Anos a uma atmosfera industrial. (CHIAVERINI, V., 1977)

Segundo CHIAVERINI, V., 1977, o mesmo comportamento protetor citado é observado em temperaturas elevadas. O gráfico apresentado na figura I.13 representa a penetração da corrosão em cubos de ½ polegada aquecidos durante 48 horas a 1000 °C e expostos ao ar. Pode-se notar que a partir de um teor de aproximadamente 20% de Cr, o aço, além de resistente à corrosão passa a ser também resistente ao calor.

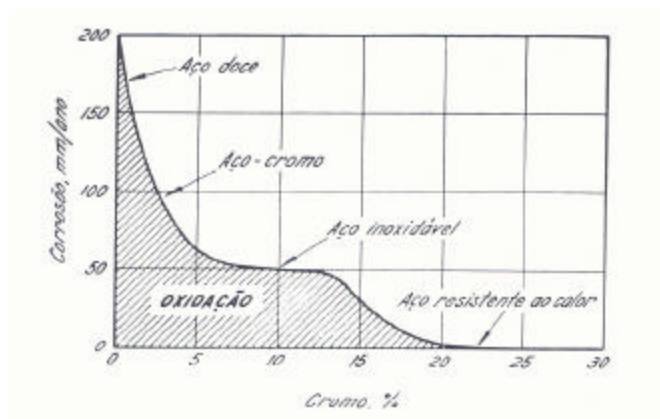


Figura I.13: Gráfico ilustrando o efeito do cromo na resistência à oxidação dos aços, quando expostos à temperatura de 1000 °C. (CHIAVERINI, V., 1977)

Atualmente, grande parte das colunas de produção de petróleo utilizadas no Brasil é constituída de aço carbono. Com este material, a cada 5 anos há a necessidade de troca da coluna o que eleva e muito o custo da produção. Além do mais, o petróleo brasileiro tem

apresentado, cada vez mais, um maior teor de CO₂ em sua composição. Uma alternativa que vem sendo estudada é o emprego de ligas inoxidáveis na confecção das próximas colunas a serem utilizadas. Materiais como os aços 13Cr e 13Cr-5Ni-2Mo são considerados uma boa opção, pois como dito, são mais baratos que aqueles inoxidáveis tradicionalmente encontrados no mercado e apresentam uma boa resistência à corrosão por CO₂ e H₂S. O aço 13Cr é cerca de 3 vezes mais caro que o aço carbono e o 13Cr-5Ni-2Mo cerca de 3,6 vezes mais caro. No entanto o que justifica seu uso é sua durabilidade, pois estima-se que a duração destas ligas seja igual ao tempo total de produção do poço de petróleo, aproximadamente 25 anos.

A passividade dos aços considerados inoxidáveis é dependente de alguns fatores, tais como: composição química da liga, composição do meio, susceptibilidade à corrosão localizada (pite, fresta, etc.) e outros fatores.

Composição Química da Liga:

Conforme mencionado anteriormente, o cromo pode ser considerado o principal elemento a atuar contra corrosão do aço e quando o teor deste elemento chega a aproximadamente 10%, esta liga já é considerada resistente e, portanto, inoxidável.

O elemento níquel também pode ser adicionado e tem como objetivo aumentar a resistência à corrosão do aço-cromo em soluções neutras de cloreto e em ácidos de baixo poder de oxidação. Também, este elemento atua no melhoramento das propriedades mecânicas do aço, principalmente quando seus teores ultrapassam a 6%. Este tipo de aço é conhecido como austenítico e é considerado o melhor tipo de aço resistente à corrosão.

Outro elemento naturalmente presente em todos os aços é o carbono (PANOSIAN, Z., 1993). Ele possui diferentes funções de acordo com o tipo de aço. Nos aços martensíticos tem a função de aumentar a resistência mecânica. Nos austeníticos favorece a formação da austenita, mas pode ser prejudicial devido à tendência de se precipitar como carboneto de cromo nos contornos de grão e levar à corrosão intergranular. Já nos ferríticos também podem formar o carboneto de cromo, que neste caso não está muito ligado à corrosão intergranular. O nióbio e o tântalo são utilizados para evitar este tipo de corrosão, pois reagem preferencialmente com o carbono deixando assim o Cr livre para desempenhar sua função de proteção.

O molibdênio atua aumentando a passivação do aço em meios mais agressivos, tais como ácido sulfúrico e sulfuroso a altas temperaturas e pressão e em meios neutros de cloretos, principalmente a água do mar. O principal objetivo do Mo é proteger contra corrosão localizada.

O cobre e o silício são adicionados ao aço para diminuir a corrosão em meios específicos, mais particularmente em ácido sulfúrico. Também, o Si é bastante utilizados para amenizar processos corrosivos em altas temperaturas.

Em aços-cromo com baixos teores de carbono (0,3% – 0,4%), o nitrogênio atua diminuindo a necessidade de quantidades maiores de Ni, aumentando a trabalhabilidade e a dureza e, em aços com teores de Cr entre 16 e 19%, melhorando a soldabilidade.

E por fim o manganês, que melhora o desempenho do Ni na formação da fase austenita e na resistência à corrosão. (PANOSSIAN, Z., 1993)

A composição química do aço determina as fases que se formam quando estas ligas são resfriadas, a partir da solidificação ou por meio de tratamentos térmicos. Essas fases são austenita, ferrita, e martensita. Em função da fase predominante o aço é classificado como austenítico, ferrítico, martensítico ou duplex, (METALS HANDBOOK, 1987). A figura I.14 apresenta a relação entre os teores de cromo e níquel equivalentes, bem como o tipo da microestrutura presente.

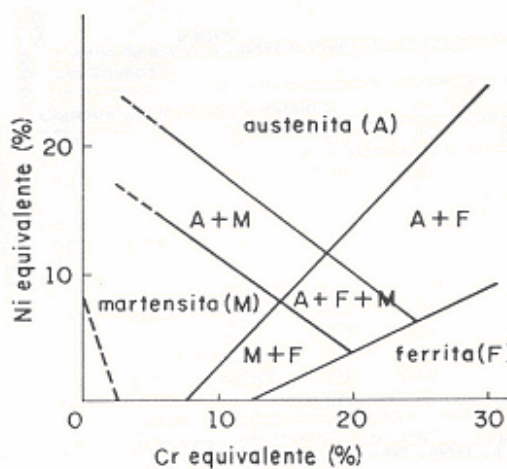


Figura I.14: Relação entre os teores de cromo e níquel equivalentes e o tipo da microestrutura. (METALS HANDBOOK, 1987).

A composição química dos aços inoxidáveis influencia diretamente a constituição dos filmes protetores formados. BABIC, R. e METIKOS-HUKOVIC, M., 1993, estudaram os filmes passivos obtidos nas ligas inoxidáveis AISI 304 (sem molibdênio) e 316 (com molibdênio), em meio de NaCl 0,5M, por técnicas potenciodinâmicas e fotoeletroquímicas. Por ciclovoltagem, caracterizaram a presença de um filme duplo, sendo a região mais interna, próxima ao metal, rica em Cr_2O_3 e a mais externa rica em FeOOH hidratado. Através das análises fotoeletroquímicas observaram que os filmes apresentaram características de semi-condutores do tipo n e uma estrutura totalmente amorfa. No aço AISI 316, uma menor concentração de doadores positivos foi evidenciada; isso graças à presença do Mo^{4+} e Mo^{6+} que são típicas espécies químicas que neutralizam estes doadores.

Segundo MONTEMOR, M. F., et al., 1999, a composição destes filmes ainda é um pouco controversa. Estes autores avaliaram as propriedades do Mo e do Ni como elementos de liga e suas influências na composição e semi-condutividade dos filmes óxidos protetores formados ao ar. Foram testados os aços AISI 304 e 316 e ligas de alta pureza de Fe-17Cr, Fe-17Cr-5Mo, Fe-17Cr-25Ni e Fe-17Cr-25Ni-10Mo expostos a temperaturas de 250 °C, 350 °C e 450 °C na presença do ar e à pressão atmosférica.

Após duas horas de exposição nas condições citadas, as amostras foram resfriadas ao ar e mantidas em ambiente seco. Através da espectroscopia Auger, uma análise de composição química ao longo da espessura do produto de corrosão foi realizada e observou-se uma camada com estrutura dupla, sendo a mais externa rica em Fe e a mais interna rica em Cr, como BABIC, R. e METIKOS-HUKOVIC, M., observaram em 1993, e também que a espessura das camadas era da ordem de 25 nm e que independia da composição das ligas. Naqueles aços contendo Mo observaram que a camada interna possuía um maior teor de Cr que a camada presente nos outros aços, e isto poderia justificar a maior resistência à corrosão apresentada. Através de análises de espectroscopia de fotoelétrons por raio X (XPS), observaram a presença de Mo^{+4} , Mo^{+6} e Mo^0 na camada óxida mais interna. Uma vez que o Mo^0 foi detectado nesta camada, concluíram que muito provavelmente na interface metal/camada óxida este elemento metálico deveria estar se acumulando e, como o Mo não é considerado elemento formador de fase óxida, este poderia diminuir a atividade do Fe ou ainda atuar como barreira à difusão do Fe e do Cr em direção à camada óxida. Este comportamento justificaria o enriquecimento de Cr nesta camada em relação ao Fe. A presença de Ni^0 foi também observada pelas análises de XPS. Segundo os autores, a

dissolução dos óxidos de níquel nos óxidos de ferro pode levar à redução do óxido de níquel a níquel metálico (Ni⁰). Espécies químicas hidratadas como FeOOH e NiOOH também foram evidenciadas.

Para as ligas expostas em 350 °C, MONTEMOR, M. F., et al., 1999, mediram a capacitância (C) dos filmes formados expondo-as em meio de tampão borato pH 9.2, desaerado com N₂, aplicando uma faixa de potencial (U) de 1.0 a -1.5V, segundo uma razão de incremento de 50 mV, e em frequência de 3160 Hz, na direção catódica. Através das curvas obtidas tipo $\frac{1}{C^2}$ vs. U, provenientes da equação de Mott-Schottky, caracterizaram os filmes duplos como semi-condutores tipo *n* para potenciais acima de - 0,5V e do tipo *p* para potenciais menores. É sabido que o óxido de cromo puro (Cr₂O₃) apresenta-se como semi-condutor do tipo *p* mas que torna-se do tipo *n* quando dopado com Fe²⁺. Os resultados de capacitância mostraram que a capacitância da camada óxida é influenciada pela presença do molibdênio, pois este metal na forma de MoO₄²⁻, presente na região mais externa do filme, neutraliza os sítios doadores positivos e portanto diminui a condutividade do filme.

MANCIA, F., 1987, testou o aço inoxidável AISI 420 martensítico em meios contendo diferentes quantidades de CO₂, H₂S, Cl⁻, acidez, em temperaturas variando de 22 °C a 140 °C. A resistência ao desenvolvimento de corrosão sob tensão fraturante causada por sulfeto (SSCC) foi avaliada pelos métodos de tração de carga constante, força constante (“U-bend”) e razão de força lenta. À temperatura ambiente, o aço 13Cr mostrou-se susceptível à corrosão sob tensão fraturante na presença de H₂S. Evidenciaram ainda que a quantidade de cloreto influencia no desenvolvimento de SSCC. Em meio aquoso contendo 0,5% de ácido acético, 140 °C, e pressões de CO₂ de até 60 atm, quando a concentração de NaCl era fixada em 1 g.L⁻¹ somente ocorria SSCC para pressões de H₂S superiores a 1,3 atm. No entanto no mesmo meio, porém com 50 g.L⁻¹ de NaCl, este tipo de corrosão já ocorria mesmo em pressões de H₂S da ordem de 0,07 atm.

TURNBULL, A., et al, 1990, demonstrou o comportamento do aço inoxidável martensítico 13Cr em meios de NaCl ácido contendo H₂S (solução padrão NACE TM 01-77) e temperaturas de 23 °C a 80 °C, quanto à corrosão sob tensão causada por sulfeto pela técnica de tração de Razão de Força Lenta. Com o aumento da temperatura do meio observou-se um tempo-de-falha maior para o referido aço, já que a solubilidade do H₂S decresce quando a temperatura é aumentada. Uma ampla correlação entre Tempo-de-Falha relativo e

ocupação de “armadilhas” reversíveis por hidrogênio foi estabelecida pela variação da temperatura, do conteúdo de H₂S e pH ($\leq 3,6$) sugerindo que o fator determinante da falha é a ocupação destas “armadilhas” por estes átomos.

MIYATA, Y., et al, 1995, estudaram o então novo aço 13Cr-4Ni-1Mo exposto em meios de CO₂, H₂S, Cl⁻, ácido acético/acetato de sódio e altas temperaturas. Se comparado ao aço 13Cr, esta liga contendo Ni e Mo foi bastante superior apresentando taxas de corrosão por perda de massa muito baixas. Também, este novo aço foi considerado apto ao uso em meios pressurizados com CO₂ com até 5 MPa, o que não era possível com o aço 13Cr pois seu limite para uso nestes meios era de apenas 0,5 MPa.

UEDA, M., et al, 1996, analisaram o efeito da microestrutura, do conteúdo de Cr, da temperatura e da contaminação por H₂S em aços contendo 0, 1Cr, 2Cr e 13Cr expostos a meios de CO₂. O meio foi mantido sob agitação de modo que sua velocidade na superfície dos corpos-de-prova se aproximasse de 1 e 2,5 m.s⁻¹. Observaram que a taxa de corrosão máxima ocorria em 80 °C, 100 °C, 120 °C e 225 °C com o respectivo aumento do conteúdo de Cr na liga. A contaminação por H₂S diminuiu a intensidade da corrosão pelo CO₂ nestas temperaturas, pois sulfetos de ferro foram encontrados nas superfícies destes aços. O aço J55, microestrutura ferrítica-perlítica, apresentou melhor resistência à corrosão localizada que os aços N80 e L80 com microestrutura martensítica.

KIMURA, M., et al, 1997, estudaram o comportamento do aço 13Cr-5Ni-2Mo em meio de NaCl 20% (m/v), a pressão de 3 MPa de CO₂ e aquecido a 180°C por 7 dias. Por perda de massa determinaram taxas de corrosão menores que 0,3 mm.ano⁻¹, valores estes considerados baixos e classificaram este aço como resistente a meios extremos quanto à corrosão por CO₂ a alta temperatura na presença de cloreto. Também avaliaram a resistência desta liga quanto à corrosão sob tensão em meio NACE TM0177-90 (A). Observaram que a resistência à corrosão sob tensão aumenta com o aumento do teor de Mo na liga e que a pressão parcial de H₂S crítica no pH de 3,5 é maior que 0,005 Mpa.

TAKABE, H. e UEDA, M., 2001, avaliaram os aços Fe-Cr contendo 1Cr, 3Cr, 5Cr e 13Cr (martensíticos) em meio de NaCl 5% desaerado, contendo 3MPa de CO₂ e a 60 °C. Através de um agitador provocaram uma velocidade do meio sobre a superfície dos corpos de prova de 2,5 m.s⁻¹. Sob estas condições, os aços foram expostos por 24, 48, 96 e 720 horas. Observaram, como na figura I.12, uma diminuição da taxa de corrosão quando o teor de Cr na matriz metálica era aumentado, decrescendo de 1,6m m.ano⁻¹ para o aço 1Cr a praticamente

zero para o aço 13Cr. Também, notaram que há uma dependência entre o tempo de imersão das amostras e o teor de Cr presente no filme protetor. Ao final das 720 horas somente os aços 3Cr, 5Cr e 13Cr permaneceram com teores de Cr na camada óxida superiores a 2,4 vezes o teor da matriz metálica, sendo assim consideradas camadas protetoras por estes autores.

Composição do Meio

O processo que favorece a formação da camada óxida protetora e que leva à passivação dos aços inoxidáveis é um processo de oxidação dos elementos presentes na liga, principalmente o cromo. Assim um meio com características oxidantes favorece a passivação destes aços e um meio redutor desfavorece. Então, meios aerados são bastante apropriados pois o oxigênio presente se encarregará de garantir a passivação dos mesmos. Entretanto, caso haja sais dissolvidos como cloretos, fluoretos e brometos o processo de passivação ficará seriamente comprometido pois estes sais atacam a camada óxida e levam a corrosão localizada (PANOSSIAN, Z., 1993).

Em meios fracamente ácidos, neutros ou alcalinos os aços inoxidáveis são considerados passivos, desde que o meio esteja aerado e ausente dos íons citados no parágrafo anterior. Tratando-se de meios fortemente ácidos, a passivação dependerá da natureza do ácido. Assim, em ácidos redutores, como o ácido clorídrico e sulfúrico, os inoxidáveis apresentarão forte corrosão generalizada. Entretanto, em ácidos oxidantes, como o ácido nítrico, e dependendo da concentração, os aços inoxidáveis apresentarão um excelente desempenho (PANOSSIAN, Z., 1993).

Os aços inoxidáveis normalmente são resistentes aos meios de CO₂ mesmo em pressões parciais relativamente altas. No entanto, em presença de pequenas concentrações de O₂ (~50 ppb) a probabilidade de ocorrência de corrosão localizada aumenta significativamente. Este mesmo comportamento é observado quando há aumento de temperatura e da concentração de íons cloretos no meio.

Tratando-se da indústria da produção e do transporte do petróleo, a *água de produção* é o meio corrosivo no qual equipamentos fabricados em aços são expostos. Como estes meios são ricos em halogenetos, CO₂ e H₂S, bem como ácidos e sais orgânicos, os aços inoxidáveis, a princípio, não apresentariam um bom comportamento sob estas condições. Entretanto, ligas contendo Ni e Mo podem ser resistentes a estas espécies corrosivas dependendo das concentrações envolvidas. Em 1999, AMAYA, H. e UEDA, M., avaliaram a resistência à

corrosão do aço inoxidável 13Cr-6Ni-2Mo exposto a meios contendo 5% NaCl, pH 3,5, saturado com mistura de CO₂/H₂S e diferentes concentração de H₃CCOOH/H₃CCOONa. Para o meio denominado de solução 1 o teor de ácido acético/acetato de sódio era de 0,23%/0,04% (m/m) e para solução 2, teores de 2,3%/0,4% (m/m) foram usados. O tampão acetato foi escolhido visando simular a composição de ácidos e sais orgânicos normalmente encontrados na água de produção. Observaram um processo de corrosão ativa no meio de maior concentração de acetato/ácido acético e de passivação no de menor concentração. Sugeriu-se que o filme passivador desta liga poderia estar sendo quebrado pela presença do tampão acetato de sódio/ácido acético mais concentrado, uma vez que os elementos Cr e Fe se complexam com o acetato (CH₃COO⁻) formando íons complexos solúveis do tipo ([M₃(CH₃COO)₆(OH)₂]⁺).

UEDA, M. et al., 1999, avaliaram o comportamento dos aços contendo 0, 1Cr, 2Cr, 9Cr e 13Cr expostos a um meio agressivo de NaCl 5%, 3 MPa CO₂, 2,5 m/s, por 96 horas com e sem H₃CCOOH 0,5%. Para os aços 0, 1Cr e 2Cr observaram que um valor máximo de taxa de corrosão era atingido em 60 °C (T_{max}) e depois esta taxa caía até um patamar baixo e assim permanecia. Isto ocorria devido à formação de um filme protetor, nesta temperatura, que passivava o metal. Para os meios de ácido acético observou-se também uma taxa de corrosão (nas suas T_{max}) decrescente com o aumento do teor de cromo para os respectivos aços. Tratando-se dos aços 9Cr e 13Cr a taxa de corrosão máxima na T_{max} somente foi observada para os meios isentos de ácido acético. Nos meios contendo ácido acético a taxa de corrosão aumentou progressivamente com o aumento da temperatura, não apresentando um valor de taxa de corrosão máxima em T_{max}. Através de análises de raios X, observaram que nos aços contendo 0, 1Cr e 2Cr a camada de produto de corrosão era composta basicamente de FeCO₃ enquanto que naqueles contendo 9Cr e 13Cr uma camada heterogênea de FeCO₃ e Fe₃O₄ era observada.

DRUGLI, J. D., et al., 1999, observaram que em soluções tamponadas com acetato de sódio/ácido acético em pH 3,5 e saturadas com H₂S/CO₂, há uma maior tendência à corrosão uniforme nos aços inoxidáveis 13Cr que em soluções não tamponadas, pois os meios tamponados mantêm o pH superficial constante, o que garante a eficiência do processo corrosivo. Este comportamento foi avaliado pelos autores pelo acompanhamento do potencial de corrosão deste aço, que no meio tamponado foi bastante inferior ao do meio não

tamponado. Em soluções não tamponadas, acidificações locais podem ocorrer e assim a corrosão localizada seria favorecida.

Suscetibilidade à Corrosão Localizada

O tipo de corrosão mais prejudicial aos aços inoxidáveis é a corrosão localizada. Este tipo de corrosão se caracteriza pelo rompimento da camada óxida protetora em determinados pontos da superfície metálica tornando-a vulnerável ao ataque do meio agressivo. Caso o meio seja corrosivo o suficiente, de modo que o aço não consiga restaurar a camada na região da falha, o processo de dissolução progride em profundidade chegando a ocasionar orifícios às vezes tão profundos que podem atravessar toda a espessura do metal (CHIAVERINI, V., 1977 e FONTANA, M. G. et al, 1986). Este é um dentre outros tipos de corrosão localizada e é conhecido como corrosão por “pite”. O maior agravante é que no local atacado criam-se pontos de concentração de tensões que levarão o metal à ruptura por fadiga, principalmente em sistemas que trabalhem sob pressão.

A ocorrência da corrosão por pite é determinada por um potencial (E_{pite}) que delimita os estágios preliminares, nucleação de pite e crescimento de pite metaestável, e o crescimento de pites estáveis. A nucleação de pite é um processo de transferência de carga e por isso depende do potencial do eletrodo. Passada esta etapa, vem a fase de crescimento de pites metaestáveis, fase em que o desenvolvimento dos pites não depende mais do potencial e é controlado pela difusão de eletrólitos através de um filme salino disposto na superfície do pite (HONG, T. et al, 1996). A fase seguinte é o crescimento do pite de maneira estável que, dependendo da quantidade e distribuição deste ao longo da superfície, determina o E_{pite} e um aumento da densidade de corrente do sistema.

HONG, T. et al, 1996, avaliaram a região de início de potencial de passivação (-250 a -100 mV x SCE) do aço inoxidável 304 por impedância eletroquímica em solução de NaCl 0,5 M, pH 5,7 e 25°C. Esta região foi caracterizada por um aumento da densidade de corrente entre -250 mV e -200 mV e diminuição da densidade de corrente e alguns picos entre -200 mV e -100 mV. Observaram que apenas reações de transferência de carga ocorrem na região de -250 mV a -200 mV e que a resistência de transferência de carga diminui com o aumento do potencial. Também, concluíram que pode haver a nucleação de pites, mas que estes não evoluem a pites estáveis. Já na faixa de -200 mV a -100 mV, ambos os processos de transferência de carga e de difusão ocorreram na superfície do eletrodo e estes se comportam

de maneira inversamente e diretamente proporcional ao potencial, respectivamente. Os pesquisadores sugeriram que nesta faixa de potencial pites nucleados entram na fase metaestável, chegam a estabilidade e se desenvolvem.

BASTIDAS, J. M., 2000, estudaram o comportamento do aço inox AISI 316 polarizado eletroquimicamente no E_{pite} (0,5 V x ECS) em solução de NaCl 5% a temperatura ambiente. Impedância eletroquímica foi utilizada para caracterizar a interface metal/solução obtida neste sistema. Pelo diagrama de Nyquist observaram um comportamento capacitivo, sendo um loop em altas frequências associado a um processo de transferência de carga, um loop em frequências intermediárias atribuído aos processos de adsorção/dessorção e um terceiro elemento capacitivo em baixas frequências associado a processos de difusão através dos produtos de corrosão dentro dos pites, caracterizando assim a interface.

Outra variável importante na corrosão localizada é a temperatura. É sabido que existe um valor limite acima do qual o crescimento de pites estáveis é favorecido. Esta temperatura é conhecida como *Temperatura Crítica de Pite (TCP)*. MOAYED, M. H., et al, 2002, estudaram o comportamento do aço inoxidável 904L em NaCl 1M quanto ao seu acabamento superficial e a influência desta variável sobre a temperatura crítica de pite. As amostras foram lixadas de modo a finalizar acabamentos de graus 60, 320, 1200 e polimento com pasta de diamante 3 μ m. Através de curvas potencioestáticas, determinaram em que temperatura ocorreria um aumento significativo de corrente e correlacionaram este evento ao desenvolvimento de pites estáveis. Isto foi feito para cada grau de polimento. Pelos experimentos potenciodinâmicos os autores avaliaram o potencial de pite (E_{pite}) para os acabamentos de grau 320 e 3 μ m em diferentes temperaturas e notaram que, conforme aumentavam a temperatura, menos nobres estes potenciais se tornavam até atingirem valores praticamente constantes e assim a TCP era determinada. Como resultado observaram que a TCP aumentou com o melhoramento da qualidade da superfície, sendo que para o aço lixado em grau 60 obteve-se uma TCP de 46 °C e para o polido com pasta de diamante 3 μ m, obteve-se uma TCP de 56 °C.

Velocidade do Meio

A corrosão é um fenômeno de superfície que ocorre na interface do meio agressivo com a superfície metálica. Quando um fluido se move por uma superfície sólida, este pode

apresentar um fluxo de regime laminar ou turbulento. Um fluxo turbulento, normalmente favorecedor da corrosão, é caracterizado por uma região central turbulenta, com uma velocidade essencialmente constante, e uma redondeza que atua diretamente na superfície em contato. Nesta redondeza ocorre a maioria dos fenômenos hidrodinâmicos que influenciam a corrosão desta superfície.

Um componente bastante importante presente nos fluidos em movimento é a transferência de momento, que é representada basicamente pela tensão de cisalhamento. Esta tensão é um parâmetro dinâmico usado para medir a interação do fluido em movimento (forças de fricção e inercial) com uma superfície sólida em contato. (KANE, R. D., et al, 1999)

Outro componente importante é a transferência de massa. Devido às reações eletroquímicas que ocorrem na superfície do metal durante um processo corrosivo, um gradiente de concentração se forma desde o meio eletrolítico até a parede metálica. Este gradiente é bastante comprometido quando o meio é posto em movimento, pois deste modo há a facilitação do transporte de espécies químicas em direção à superfície. Assim os processos corrosivos são fortemente favorecidos. (KANE, R. D., et al, 1999)

Em aços em que há a formação de camadas de produto de corrosão ou então em que estas são pré-existentes, a tensão de cisalhamento causada pelo fluxo pode provocar o rompimento destas e assim expor o substrato metálico. Há casos em que estes produtos de corrosão promovem a passivação do aço, pois atuam diminuindo a intensidade do transporte de massa, e então com a implementação do fluxo esta passivação cai drasticamente e o aço se corrói. (LANGSHOLT, M., et al, 1997)

EFIRD, K. D., et al, 1993, correlacionaram três diferentes sistemas, sendo um em fluxo horizontal, um jato por impingimento e um cilindro rotatório, para avaliar os efeitos das tensões de cisalhamento, geradas por cada sistema, nos processos corrosivos ocorridos no aço carbono AISI 1018 em meio aquoso turbulento contendo CO_2 , HCO_3^- e Cl^- , a 50 °C. Através de resistência de polarização linear e impedância eletroquímica determinaram as taxas de corrosão quando o meio era posto em movimento de modo a causar diferentes tensões de cisalhamento na superfície do aço. Como resultado, apresentaram uma equação que correlaciona tensão de cisalhamento (t_w) e taxa de corrosão para o aço carbono: $R_{cor} = a.t_w^b$, em que R_{cor} é a taxa de corrosão do aço (mm.ano^{-1}), t_w é a tensão de cisalhamento (N.m^{-2}) e

a e *b* são constantes envolvendo composição do meio e provável formação de produto de corrosão, respectivamente.

HALVORSEN, A. M. K., et al, 1999, desenvolveram um modelo para determinação da razão de corrosão do aço carbono em meios de CO₂, em diferentes pH's (3,5 – 6,5) e tensões de cisalhamento. Através de um sistema em LOOP, com fluxo horizontal, sob temperaturas variando de 20 °C a 160 °C concluíram que a razão de corrosão do aço pode aumentar em 20-30% de acordo com a tensão de cisalhamento e a fugacidade do CO₂.

Como pode ser visto até então, a maioria da literatura apresentada envolvendo os aços inoxidáveis se refere aos aços mais comumente encontrados no mercado. Os poucos estudos relacionados aos aços 13Cr e 13Cr-5Ni-2Mo em meios aquosos presentes em poços de petróleo, contendo CO₂, H₂S, ácidos e sais orgânicos e altos teores de cloretos, se restringem a ensaios de tração e poucos citam dados eletroquímicos. Nenhum ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica foi evidenciado.

Portanto, a caracterização das ligas 13Cr e 13Cr-5Ni-2Mo nos referidos meios, a compreensão do processo corrosivo envolvido, bem como o estudo dos produtos de corrosão, é de fundamental importância para que se possa compreender o comportamento destes materiais nos meios a que se destinam. Pode-se assim evitar gastos com materiais relativamente mais caros pela especificação de um aço que possua a resistência à corrosão adequada.

I.2.5. Técnicas Eletroquímicas

I.2.5.1. Resistência à Polarização Linear (RPL)

Uma possibilidade de se obter I_{corr} é através da obtenção da Resistência de Polarização R_p . Diferenciando a equação I.41 em relação ao potencial, tem-se:

$$\frac{\partial I}{\partial \Phi} = \frac{I_{o1}}{b'_{1a}} \exp\left(\frac{\Phi - \Phi_{o1}}{b'_{1a}}\right) + \frac{I_{o2}}{b'_{2c}} \exp\left(\frac{\Phi_{o2} - \Phi}{b'_{2c}}\right) \quad \text{I.73}$$

No potencial de corrosão $\Phi = \Phi_{corr}$, então:

$$\left(\frac{\partial I}{\partial \Phi}\right)_{corr} = \frac{I_{o1}}{b'_{1a}} \exp\left(\frac{\Phi_{corr} - \Phi_{o1}}{b'_{1a}}\right) + \frac{I_{o2}}{b'_{2c}} \exp\left(\frac{\Phi_{o2} - \Phi_{corr}}{b'_{2c}}\right) \quad \text{I.74}$$

rearranjando a equação I.40:

$$I_{o1} = I_{corr} \exp\left(\frac{\Phi_{o1} - \Phi_{corr}}{b'_{1a}}\right) \quad \text{I.75}$$

$$I_{o2} = I_{corr} \exp\left(\frac{\Phi_{corr} - \Phi_{o2}}{b'_{2c}}\right) \quad \text{I.76}$$

substituindo em I.74:

$$\left(\frac{\partial I}{\partial \Phi}\right)_{corr} = I_{corr} \left(\frac{1}{b'_{1a}} + \frac{1}{b'_{2c}}\right) \quad \text{I.77}$$

Esta equação demonstra a possibilidade de se obter I_{corr} numa curva de corrente x potencial na região do potencial de corrosão, com as constantes b'_{1a} e b'_{2c} . Estas constantes estão relacionadas com as inclinações de Tafel b_a e b_c da seguinte maneira:

$$b_a = 2,303b'_{1a} = \frac{\partial\Phi}{\partial \log I_{1a}} \quad \text{I.78}$$

$$b_c = 2,303b'_{2c} = \frac{\partial\Phi}{\partial \log I_{2c}} \quad \text{I.79}$$

Assim a equação I.77 pode ser reescrita como:

$$\left(\frac{\partial I}{\partial \Phi} \right)_{corr} = I_{corr} \left(\frac{2,303(b_a + b_c)}{b_a b_c} \right) \quad \text{I.80}$$

combinando as constantes:

$$\left(\frac{2,303(b_a + b_c)}{b_a b_c} \right) = \mathbf{b} \quad \text{I.81}$$

conseqüentemente:

$$\left(\frac{\partial I}{\partial \Phi} \right)_{corr} = I_{corr} \mathbf{b} \quad \text{I.82}$$

- Todas as variáveis utilizadas na equação II.30 podem ser determinadas experimentalmente e assim obter a relação $\left(\frac{\partial I}{\partial \Phi} \right)_{corr}$. Esta relação é normalmente encontrada na forma $\frac{\partial\Phi}{\partial I}$ e chamada de Resistência de Polarização R_p . Assim, a corrente de corrosão pode ser obtida:

$$I_{corr} = \frac{\mathbf{b}}{R_p} \quad \text{I.83}$$

Através das equações I.83 e I.44 pode-se determinar a taxa de corrosão do metal em estudo.

I.2.5.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

Em geral, os processos que ocorrem em uma interface metal/solução podem ser separados em diversas etapas.

No caso onde ocorre a formação de uma camada de filme passivo na superfície do metal, devem ser considerados:

- 1) O transporte de massa entre a interface metal/seio da solução.
- 2) A adsorção de espécies químicas ativas na superfície do metal.
- 3) A transferência de carga na interface metal/solução.
- 4) A formação do filme passivo.
- 5) A queda ôhmica na solução e/ou no filme.

Métodos não-estacionários são muito utilizados para a caracterização desses processos de interface. Neste caso, estuda-se a resposta da interface metal/solução a uma perturbação, seja em potencial ou corrente. Dessa forma, torna-se possível a análise do sistema em estudo, separando-se as etapas de 1 a 5, descritas anteriormente.

Dentre as diversas técnicas não-estacionárias, destacaremos a seguir a Impedância Eletroquímica. Para uma melhor compreensão da técnica de impedância eletroquímica será introduzida, a seguir, uma breve descrição do chamado “degrau de potencial ou corrente” (MATTOS,1982).

O degrau de potencial ou corrente consiste em sobrepor à regulação potencioestática uma perturbação ΔE (E_2-E_1) em potencial ou no caso da galvanostática uma perturbação em corrente ΔI (I_1-I_2) observando-se a respectiva resposta em corrente ou potencial.

Se a perturbação aplicada no ΔE for de baixa amplitude (da ordem de $\sim 10\text{mV}$) (CARDOSO, 2000), o sistema em torno de E_1 poderá ser considerado linear, facilitando o tratamento matemático. Nos métodos não lineares o sistema pode mudar consideravelmente suas características, sofrendo diversos processos eletroquímicos, enquanto que nos métodos lineares, estuda-se apenas o processo que ocorre em torno de um ponto em questão. Variando-se o ponto de estudo, é possível explorar todo o aspecto de uma determinada curva de polarização.

Sendo a perturbação linear, pode-se calcular a impedância de um eletrodo, efetuando-se a divisão da Transformada de Laplace da perturbação ΔE pela transformada de sua resposta ΔI , conforme a equação II.84:

$$Z(\omega) = \frac{\int_0^{\infty} \exp(-j \omega t) \Delta E(t) dt}{\int_0^{\infty} \exp(-j \omega t) \Delta I dt} \quad \text{I.84}$$

em que $j = \sqrt{-1}$

De outra forma, pode-se chegar à expressão da impedância eletroquímica, fazendo-se uma analogia à Lei de Ohm.

O potencial, expresso como função do tempo, tem a forma:

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t) \quad \text{I.85}$$

em que $\omega = 2\pi f$ (rad.s⁻¹), f é a frequência (Hz) e E_0 é a amplitude do potencial.

A resposta em corrente, em um sistema linear, é defasada em relação ao potencial, e possui uma amplitude distinta sendo expressa por:

$$I(t) = I_0 \cos(\omega t - \phi) \quad \text{I.86}$$

em que I_0 é a amplitude do sinal da corrente e ϕ é o ângulo de defasagem.

Conhecendo-se a Lei de Ohm,

$$R = \frac{V}{I} \quad \text{I.87}$$

é possível calcular a impedância de um sistema linear conforme a equação I.88.

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0 \cos(\omega t)}{I_0 \cos(\omega t - \mathbf{j})} = Z_0 \frac{\cos(\omega t)}{\cos(\omega t - \mathbf{j})} \quad \text{I.88}$$

Utilizando-se a relação de Euler apresentada na equação I.89,

$$\exp(jx) = \cos x + j \operatorname{sen} x \quad \text{I.89}$$

é possível representar a impedância como uma função complexa:

$$E(t) = E_0 \exp(j \omega t) \quad \text{I.90}$$

$$I(t) = I_0 \exp(j\omega t - \mathbf{j}) \quad \text{I.91}$$

\therefore

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = Z_0 \exp(j\mathbf{j}) = Z_0 (\cos \mathbf{j} + j \operatorname{sen} \mathbf{j}) \quad \text{I.92}$$

em que Z é a impedância do eletrodo em função da frequência. Os valores de Z podem ser correlacionados à resistência de polarização do eletrodo quando a frequência tende a zero e o sistema é totalmente resistivo (EPELBOIN, I., et al, 1972).

Um método utilizado para avaliação da linearidade do sistema é a da análise da Curva de Lissajous. Ao fazer a representação gráfica utilizando no eixo das abscissas a senóide referente ao potencial e , no eixo das ordenadas, a resposta senoidal referente a corrente, obtém-se uma elipse conhecida como Lissajous, representada de forma esquemática na figura II.15.

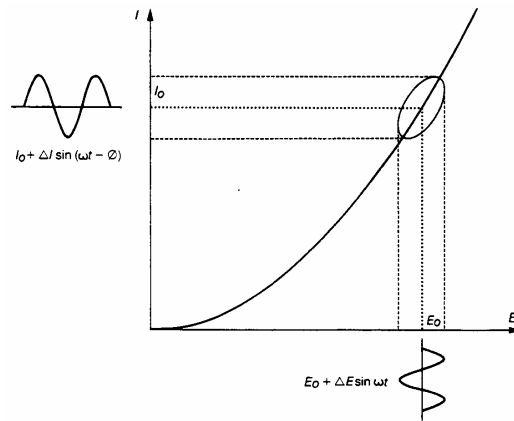


Figura I.15: Curva de Lissajous.

O diagrama de Nyquist (figura I.16) é obtido pela representação gráfica da parte real da impedância no eixo das abscissas, e do inverso da parte imaginária nas ordenadas. Cada ponto do diagrama representa um vetor impedância em uma dada frequência, de módulo $|Z|$ e ângulo de fase φ entre o vetor e o eixo x . Entretanto, nessa representação a frequência de medida deve ser associada a cada ponto no gráfico.

A frequência diminui da esquerda para a direita. O ponto correspondente à mais alta frequência pode ser correlacionado à resistência do eletrólito e o referente à mais baixa ao somatório entre resistência do eletrólito e resistência à polarização do eletrodo. Nestes dois pontos o sistema se apresenta como resistivo e por isso esta analogia é permitida. Na região de frequências intermediárias, onde a influência da parte imaginária é máxima, o valor da capacitância do eletrodo pode ser determinado segundo a equação I.93.

$$w_{\max, Z_{imag}} = \frac{1}{C R_p}$$

I.93

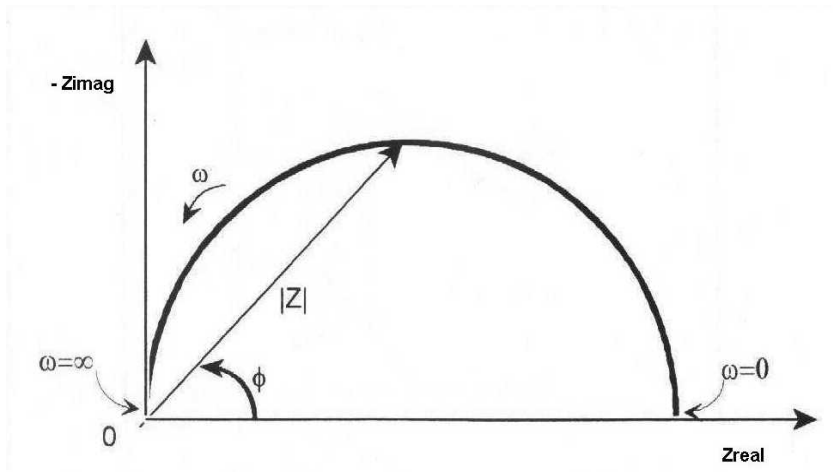


Figura I.16: Diagrama de Nyquist.

Outra forma de representar os dados de impedância são os diagramas de Bode, apresentados na figura I.17. Estes diagramas são compostos por gráficos do tipo $\log(\omega) \times \log|Z|$ e $\log(\omega) \times \varphi$, que permitem identificar a frequência em cada ponto obtido. Quando o ângulo de fase φ está em zero grau e a frequência está próxima o zero, o sistema apresenta um comportamento resistivo e valores análogos à resistência de polarização podem ser obtidos. Conforme o ângulo de fase diminui e a frequência assume valores intermediários o sistema torna-se mais capacitivo e como característica o gráfico $\log(\omega) \times \log|Z|$ assume uma inclinação negativa. Em frequências muito altas, o ângulo de fase volta novamente a zero e $\log|Z|$ identifica a resistência do eletrólito.

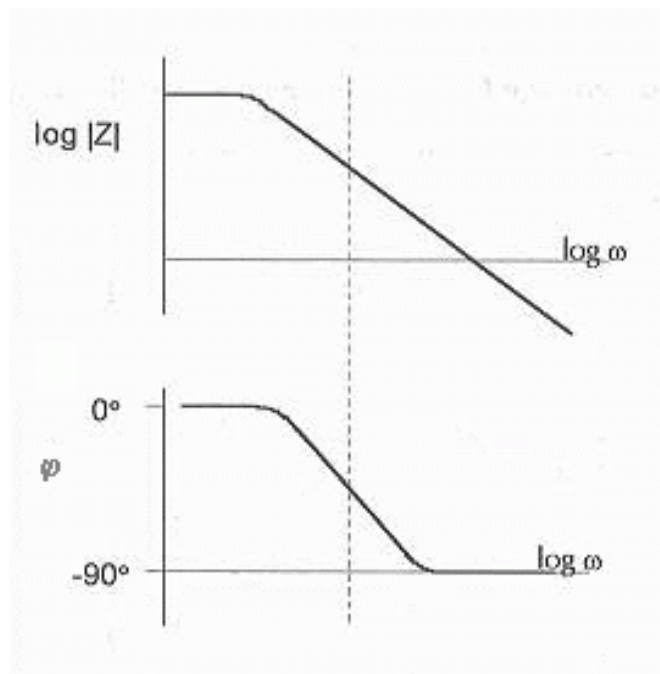


Figura I.17: Diagrama de Bode.

I.2.5.3. Permeação de Hidrogênio

Uma reação que inevitavelmente ocorre na superfície do eletrodo concomitante a um processo de corrosão, são os íons de hidrogênio, ou moléculas de água, se reduzindo e tendo como produto desta redução o hidrogênio atômico. Estes átomos podem se recombinar e

evoluir como hidrogênio molecular ou se difundir para o interior do metal. Quando absorvido pela rede cristalina do metal, o hidrogênio atômico pode ocasionar alteração de suas propriedades mecânicas, como redução na ductilidade do material, implicando até mesmo em fratura.

Em 1962, DEVANATHAN & STACHURSKI propuseram um método simples de avaliar a quantidade de hidrogênio permeado em uma superfície metálica, método este que foi desenvolvido nas últimas décadas e é utilizado até hoje no âmbito laboratorial e industrial.

O método envolve um aparato composto por uma célula constituída de dois compartimentos, um catódico e outro anódico, entre os quais se situa uma membrana composta pelo material objeto de estudo da permeação (figura II.18). Um dos lados da membrana é sujeito ao meio corrosivo que gera hidrogênio atômico, ou ainda a uma corrente catódica geradora deste elemento. No outro lado, através da aplicação de um potencial anódico, o hidrogênio é detectado através de um aumento da corrente quando o mesmo é oxidado ao chegar na superfície.

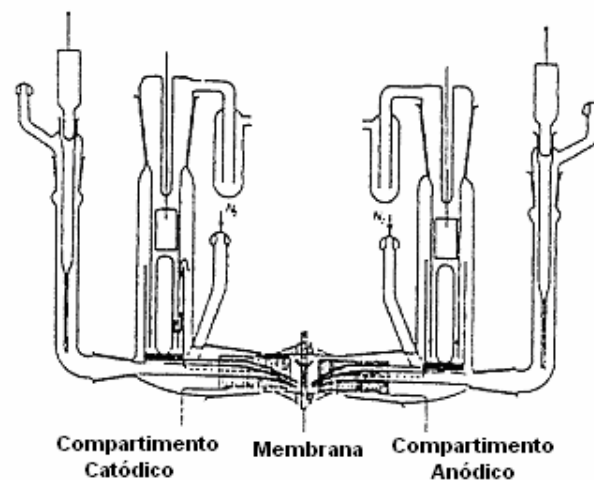


Figura I.18: Célula de permeação proposta por Devanathan e Stachurski. (DEVANATHAN, M. A. V. et al, 1963)

Segundo Devanathan (DEVANATHAN, M. A. V. et al, 1963), um pré-requisito necessário para a aplicação da teoria envolvida na técnica é que a taxa de permeação de hidrogênio seja controlada pelo processo de difusão no material que compõe a membrana. Se

o processo de permeação é controlado pela difusão no seio desse material, as Leis de Fick fornecem a relação entre o fluxo difusivo de hidrogênio e a concentração correspondente. Estando esta condição satisfeita, pode ser mostrado que o coeficiente de difusão é independente da espessura da membrana, e que a taxa de permeação é inversamente proporcional à espessura, sendo ainda proporcional à concentração de átomos de hidrogênio cobrindo a superfície do metal.

A aplicação de uma corrente catódica permite que uma concentração constante de átomos de hidrogênio seja obtida no lado catódico da interface, enquanto a polarização anódica assegura a concentração de hidrogênio nula no lado oposto. Assim fica estabelecido um gradiente de concentração através da espessura da membrana, que se constituirá na força motriz para a difusão do hidrogênio. Como todo elétron liberado na oxidação do hidrogênio participa da corrente de permeação medida, a Lei de Faraday permite avaliar instantaneamente o fluxo de hidrogênio permeado.

A corrente resultante da ionização do hidrogênio no compartimento anódico da célula de permeação é, portanto, uma medida direta da taxa de permeação de hidrogênio através da membrana. Os registros desta corrente são normalmente feitos através da curva de permeação $i_{perm} \times t$ apresentada na figura I.19.

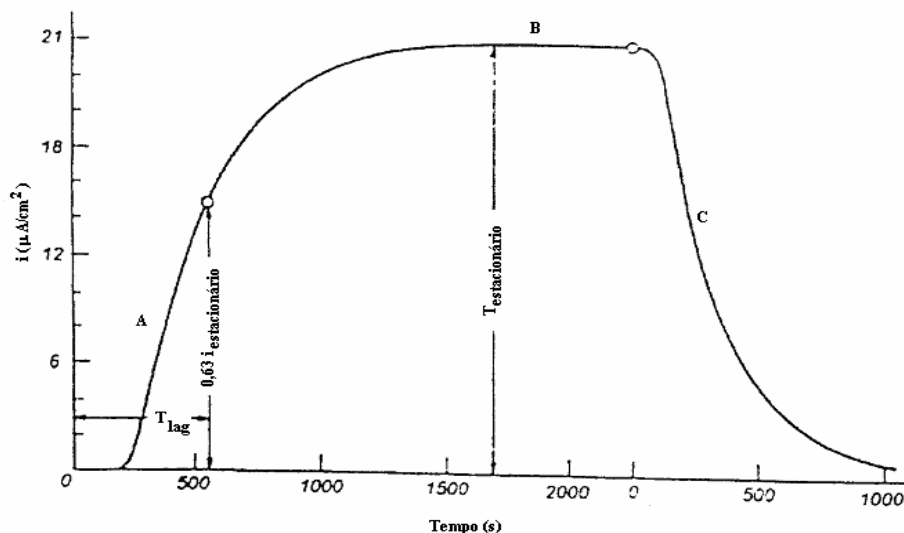


Figura I.19: Curva de permeação de hidrogênio típica (A: transiente ascendente; B: estado estacionário; C: transiente descendente).

BOCKRIS, 1973, apresentou um resumo das dificuldades inerentes à técnica de permeação de hidrogênio. São elas:

1. Se o metal for muito espesso, o tempo de ensaio pode tornar-se demasiado longo. Se o metal for muito fino, a etapa limitante do processo pode não ser mais a difusão, mas uma reação superficial, por exemplo.
2. Filmes superficiais (óxidos, resultantes de um meio corrosivo muito agressivo), formados no lado catódico, irão consumir boa parte do hidrogênio para sua redução, implicando em um atraso no início da difusão.
3. A dissolução anódica do metal no compartimento anódico pode comprometer a medida. Há sistemas em que o potencial de oxidação do hidrogênio é mais anódico que o necessário para a oxidação do metal. Isso é bastante frequente com o ferro e, uma solução adotada é o revestimento do metal por um filme fino de paládio, havendo entretanto outras alternativas, como a platina, níquel, tântalo, titânio, manganês e zircônio.
4. Impurezas na célula anódica podem mascarar o resultado da corrente de permeação, visto que as correntes obtidas em alguns ensaios chegam a ordem de $0,1 - 1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Nestes casos, uma pré-purificação eletrolítica faz-se necessária.
5. A reprodutibilidade só é alcançada se alguns cuidados forem tomados, em especial se não houver evidência de dano estrutural interno devido ao hidrogênio. Grande parte da irreprodutibilidade e da discrepância dos resultados é devida aos autores trabalharem em condições de sobrepotencial muito altas, e conseqüentemente ocorrer deterioração interna durante o ensaio.
6. Sítios de aprisionamento de hidrogênio no material alteram os parâmetros de difusão na membrana, exigindo a aplicação de modelos matemáticos complexos.

Algumas vantagens da técnica de permeação de hidrogênio são:

1. Simplicidade e baixo custo dos equipamentos.
2. Não requer calibração.
3. Uma faixa de 10^{-4} a 10^{-13} moles. $\text{cm}^{-2}.\text{seg}^{-1}$ pode ser medida com o mesmo aparato.

I.2.5.4. Ruído Eletroquímico

Esta técnica consiste na análise de flutuações naturais de corrente e de potencial de corrosão ao longo do tempo, o que dispensa o uso de fontes para a aplicação de sinais externos. Isto se constitui na sua principal vantagem já que desta maneira se caracteriza por uma técnica não perturbadora. Uma outra vantagem é que esta técnica pode ser usada em meios poucos condutores. Além disso, o tempo reduzido para a realização de um ensaio (quando comparado com EIS e RPL) e a sua possibilidade de utilização mesmo em sistemas não estacionários, também se constituem em vantagens desta técnica. Sua principal utilização é na avaliação de corrosão localizada, de falhas em revestimentos e na evolução de bolhas.

Sabe-se que a resistência ao ruído tem dimensões de uma resistência e portanto pode-se fazer certa analogia as resistências geradas pelas impedâncias. No entanto, enquanto a impedância eletroquímica tem um caráter determinístico, o ruído não possibilita relacionar as grandezas de estado com as flutuações aleatórias através de leis deterministas.

O ruído de corrente mede a variação de corrente entre dois eletrodos idênticos acoplados a um ZRA (amperímetro de resistência zero), enquanto o ruído de potencial consiste em medir a variação de potencial entre um eletrodo de trabalho e um eletrodo de referência, ou entre dois eletrodos idênticos. É importante se levar em conta a presença de correntes espúrias de ruído de maneira a evitá-las, pois esta técnica requer a monitoração de flutuação de sinais muito pequenos. Também, a frequência de aquisição deve ser no mínimo o dobro da frequência do fenômeno estudado de modo a se evitar o “aliasing” (teorema de Nyquist) (GARCIA, L. A. C. J., 2000).

Cotidianamente, emprega-se com bastante frequência a resistência de ruído (R_n) como indicador de resistência à corrosão. Esta grandeza é obtida no domínio do tempo e é definida como a razão entre os desvios-padrão das flutuações de potencial e de corrente.

Os dados de ruído eletroquímico podem ser tratados também no domínio da frequência. Para isso tratamentos matemáticos como transformada rápida de Fourier (FFT) e transformada de Wavelet são aplicados de modo a se obter um espectro de frequências. Nestes tratamentos, curvas logarítmicas da frequência versus densidade espectral de potência (PSD) são geradas tanto para corrente quanto para potencial e desta maneira uma relação pode ser obtida levando a valores de PSD para a resistência à corrosão. Estes valores podem ser correlacionados, sob certas condições, ao módulo de Z obtido da impedância eletroquímica (BERTOCCI, U., et al, 1997).

Capítulo II

II. Procedimento Experimental

II.1. Aços Inoxidáveis Utilizados

Nesta pesquisa foram estudados os aços inoxidáveis 13Cr e 13Cr-5Ni-2Mo. Estes aços possuem microestrutura martensítica. As figuras II.1 e II.2 apresentam imagens de microscopia ótica caracterizando a microestrutura martensítica para os aços 13Cr e 13Cr-5Ni-2Mo.

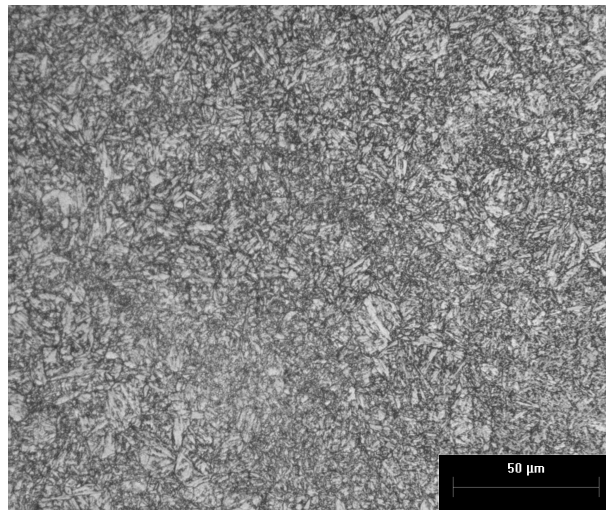


Figura II.1: Microscopia ótica apresentando a microestrutura martensítica referente ao aço 13Cr segundo aumento de 500x.

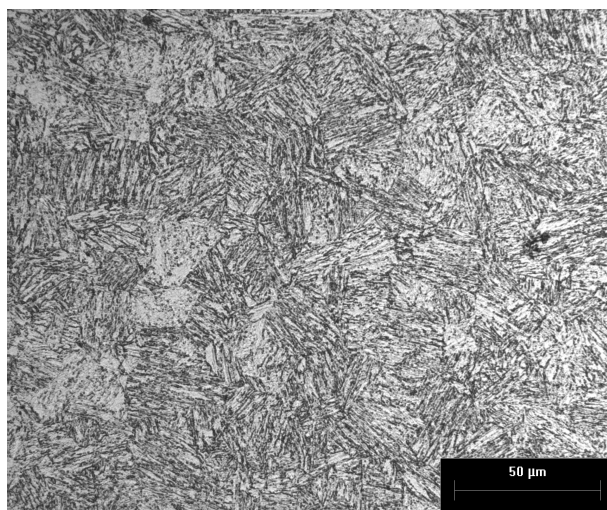


Figura II.2: Microscopia ótica apresentando a microestrutura martensítica referente ao aço 13Cr-5Ni-2Mo segundo aumento de 500x .

As composições químicas destas ligas estão discriminadas nas tabelas II.1 e II.2 em percentagem de massa e a composição total é alcançada pelo balanço de Fe, que é o componente principal.

Tabela II.1: Composição Química do Aço Inoxidável 13Cr (% peso).

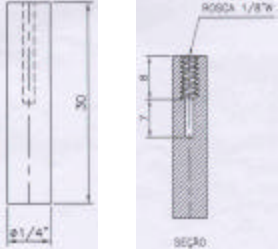
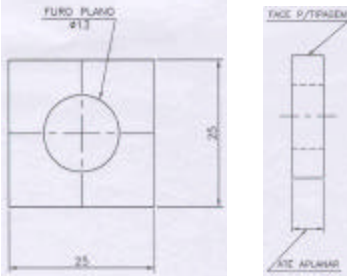

C	Mn	P	S	Si	Cu	Ni	Cr	Mo
0,13	0,71	0,017	0,001	0,32	0,005	0,12	14,03	0,001

Tabela II.2: Composição Química do Aço Inoxidável 13Cr-5Ni-2Mo (% peso).

C	Mn	P	S	Si	Cu	Ni	Cr	Mo
0,03	0,47	0,021	0,002	0,24	0,035	4,59	13,10	1,91

Estes materiais foram retirados de tubulações equivalentes às utilizadas em campo e foram usinados de modo a adquirir o formato necessário para cada tipo de ensaio. A tabela II.3 apresenta os três tipos de corpos-de-prova (cp) utilizados neste trabalho e respectivos ensaios em que foram adotados.

Tabela II.3: Geometria e dimensões dos corpos -de-prova.

Tipo de ensaio	Geometria e Dimensões
<p style="text-align: center;">A</p> <p style="text-align: center;">Ensaio Eletroquímico em Meio Estático e Perda de Massa</p>	
<p style="text-align: center;">B</p> <p style="text-align: center;">Ensaio de Corrosão por Frestas e de Perda de Massa</p>	
<p style="text-align: center;">C</p> <p style="text-align: center;">Ensaio Eletroquímico em Condições de Fluxo, Utilizando Sistema em LOOP</p>	

Valores não indicando unidade estão em milímetro e apresentando “ ” estão em polegadas (1”=25,4mm)

Os corpos-de-prova foram usinados de modo a se obter um acabamento de retífica, estando prontos para os ensaios eletroquímicos e demais testes. Antes de cada ensaio, os cp's foram devidamente limpos com água destilada em abundância e, posteriormente, com acetona, de modo a remover eventual gordura impregnada. Em seguida, foram levados ao banho de ultra-som, imersos em acetona, para a garantir a remoção de quaisquer vestígios de

impurezas aderidas na superfície dos aços. Então, foram secos com ar quente e guardados em dessecadores sob vácuo e agente dessecante sílica gel.

II.2. Ensaio Eletroquímico e de Perda de Massa

II.2.1. Condições Experimentais

Todos os ensaios foram realizados com reagentes de grau analítico na condição “puro para análise”. Os meios reacionais foram preparados de modo a simular as águas de produção, através do software CORMED da ELF (J. L. CROLET, et al, 1990).

Os aços foram estudados em duas condições de pressão, quatro de temperatura e na presença ou não de fluxo. A tabela II.4 apresenta os valores das variáveis adotadas para estes ensaios. Para a pressão parcial de 38,2 bar de CO₂ os testes foram realizados nas temperaturas de 80 °C, 125 °C, 150 °C e 175 °C, na ausência e presença de fluxo. O mesmo se fez para o meio contendo H₂S.

Tabela II.4: Condições dos Ensaio Eletroquímico e de Perda de Massa.

Variável	Condições
Pressão Parcial de CO ₂ (bar)	38,2
Pressão Parcial de CO ₂ /H ₂ S (0,2% H ₂ S) (bar)	38,2
Temperatura (°C)	80, 125, 150 e 175
Cl ⁻ (ppm)	115.000
H ₃ CCOONa.3H ₂ O (ppm)	20.894
HCl	Suficiente p/ pH 4,0
Velocidade do Meio (m.s ⁻¹)	0 e 1

Os testes eletroquímicos foram realizados com os seguintes parâmetros:

Resistência à polarização linear:

Potencial inicial: - 0,01 V em relação ao potencial de corrosão.

Potencial final: + 0,01 V em relação ao potencial de corrosão.

Velocidade de varredura: 0,1 mV/s.
Frequência de amostragem: 0,005 Hz.

Impedância eletroquímica:

Frequência inicial: 5 kHz.
Frequência final: 2 mHz.
Pontos/Década: 5.
Amplitude do potencial AC: 10 mV.
Potencial aplicado: 0 mV (no potencial de corrosão).

Permeação de hidrogênio:

Potencial anódico: 0,2 V acima do potencial de corrosão no lado de detecção.
Tempo de amostragem: Suficiente para corrente se estabilizar em determinado patamar.

Ruído eletroquímico:

Frequência de aquisição: 2 Hz.

II.2.2. Célula Eletroquímica

A célula eletroquímica utilizada nestes experimentos é apresentada pelo esquema da figura II.3 e recebe o nome de célula multiteste. Como pode-se observar, ela apresenta duas partes distintas. A primeira parte é constituída pela célula de permeação de hidrogênio e a segunda pela célula para medidas eletroquímicas em geral (L.A.C.J. GARCIA, et al, 2000 e 2001).

Na célula de permeação de hidrogênio, um eletrodo tubular confeccionado do material de teste e revestido por níquel eletroquímico na superfície externa representa o eletrodo de trabalho (ET). Este eletrodo é disposto de maneira concêntrica a um outro de diâmetro maior, o qual representa o eletrodo auxiliar (EA) e que é confeccionado em aço inox AISI 316 L. Um cilindro de liga Hastelloy C276 é atravessado, devidamente isolado por conexão plástica, na espessura do eletrodo auxiliar em direção ao meio reacional de forma que um eletrodo de referência (ER) (pseudo-referência) é incorporado ao sistema (L.A.C.J. GARCIA, et al, 2000). No compartimento formado entre os dois tubos, uma solução de hidróxido de sódio 1

mol.L⁻¹ é adicionada de modo a atuar como eletrólito (DEVANATHAN, M. A. V., et al, 1963). Nesta célula eletroquímica, átomos de hidrogênio gerados devido à corrosão interna do tubo referente ao eletrodo de trabalho, ao permearem a parede do mesmo, são oxidados na superfície niquelada e assim produzem uma corrente elétrica a qual é relacionada ao fluxo de hidrogênio permeado.

Na célula para as medidas de impedância, RPL e ruído, os eletrodos são dispostos em série e seguem a ordem ATR (eletrodo auxiliar, eletrodo de trabalho e eletrodo de referência) como sugerido por (WEBSTER, S., et al, 1996). O fluxo do meio reacional segue a direção do eletrodo A para os eletrodos T e R. O eletrodo auxiliar e o eletrodo de trabalho são constituídos pelo material teste e o eletrodo de referência (pseudo-referência) é constituído pela liga Hastelloy C 276, considerada estável em meios extremos (L.A.C.J. GARCIA, et al, 2000 e BAPTISTA, W., et al, 1997). Não se utilizou um eletrodo de referência absoluto, pois as condições de temperatura e pressão são bastante agressivas e o eletrodo não suportaria.

Em cada eletrodo é soldado um fio Ni/Cr de modo a se estabelecer contato elétrico entre os eletrodos da célula e o potenciostato.

As figuras II.4 e II.5 apresentam fotos da célula multitemperatura montada e desmontada respectivamente. Em todos os testes foram utilizadas duas células multitemperaturas para cada ensaio, sendo uma para cada material, de modo a garantir que os dois aços estariam sendo caracterizados sob as mesmas condições. Estando montadas, as células são conectadas ao LOOP, e em série, como demonstrado na figura II.6.

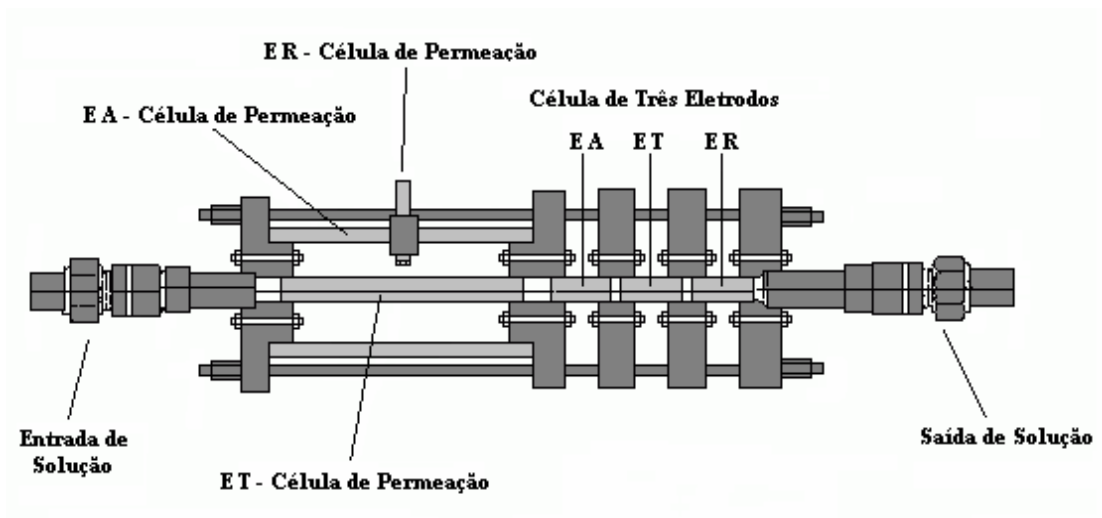


Figura II.3: Esquema da célula eletroquímica multitest.

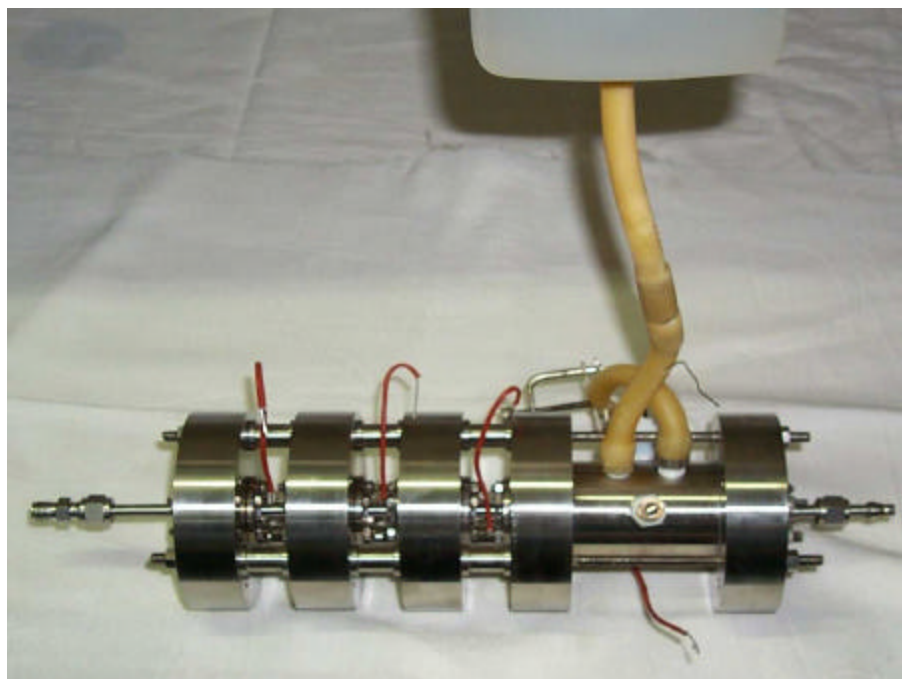


Figura II.4: Foto da célula eletroquímica multitest.

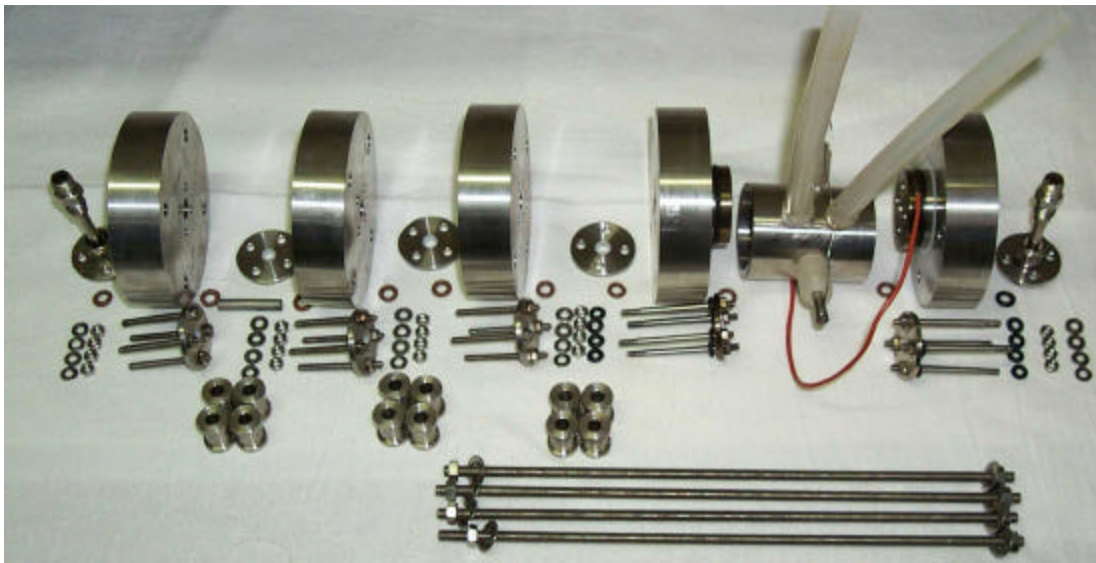


Figura II.5: Foto da célula eletroquímica multiteste desmontada.

II.2.3. LOOP de Corrosão

Os ensaios sob fluxo foram realizados em um LOOP de corrosão conforme o apresentado pela figura II.6. Todas as partes do LOOP que entram em contato com o meio reacional e que estão sujeitas às condições agressivas do meio, isto é a tubulação, as duas autoclaves, a bomba controladora de fluxo, a bomba de transferência, os poços de termopar, os pescadores e borbulhadores da solução, são confeccionadas em Hasteloy C276. Esta liga é constituída basicamente de Ni e Cr, e portanto muito resistente à corrosão, tornando o LOOP apto para trabalhar sob altas temperaturas e pressões. Através da bomba controladora de fluxo o meio reacional pode chegar a uma velocidade de até 10 m.s^{-1} , simulando assim altas tensões de cisalhamento na tubulação e conseqüentemente nos corpos de prova. Em cada autoclave há um conjunto de resistências elétricas, dispostas externamente, comandadas por controladores eletrônicos conectados a termopares que permitem manter o sistema todo aquecido com precisão de $\pm 1^\circ \text{C}$. Através de um borbulhador presente na autoclave I, gases como CO_2 , H_2S , N_2 e misturas gasosas previamente preparadas, podem ser utilizados para pressurizar o sistema quando necessário.

Um sistema de adição de solução contendo três bombonas plásticas e uma bomba dosadora é conectado à linha do LOOP como demonstrado na figura II.6. Este sistema possui entradas e saídas de gases que permitem a desaeração da solução teste antes que ela entre em

contato com o LOOP, que à princípio também já estará desaerado, evitando assim qualquer interferência do O_2 nos processos corrosivos. Também há, na saída da autoclave I, uma outra bombona que atua como neutralizador de gases. No seu interior é adicionada uma solução básica com o objetivo de neutralizar gases ácidos utilizados nos ensaios, principalmente o H_2S , diminuindo a quantidade que seria jogada diretamente no meio ambiente. Já para o descarte de soluções contaminadas por gases ou outras substâncias tóxicas tem-se uma bombona ligada diretamente à linha que serve a estes propósitos.

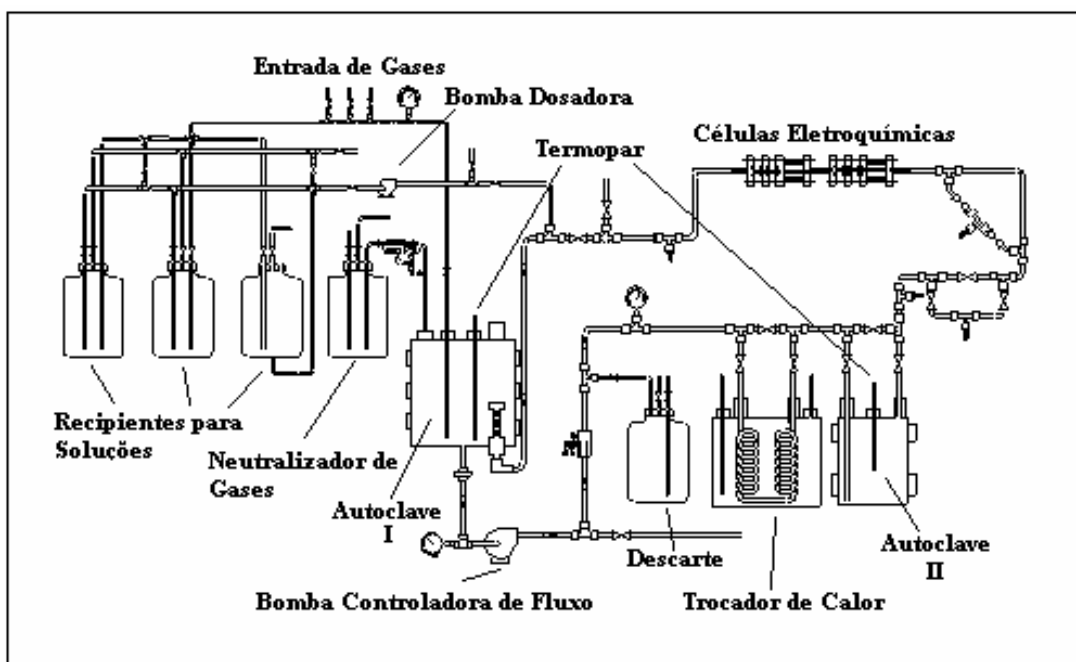


Figura II.6: Esquema do LOOP de corrosão.

A figura II.7 apresenta o LOOP de corrosão utilizado nestes ensaios. Sua estrutura básica foi fabricada pela CLI – InterCorr International Inc. No entanto modificações foram realizadas neste equipamento de modo a atender às necessidades dos ensaios. Por exemplo: a tubulação principal foi modificada de maneira a permitir a utilização de duas células multitestes em série; foi adicionada uma serpentina na saída da autoclave I tendo com objetivo evitar perda de solução nos ensaios em temperaturas superiores a $100^{\circ}C$; foram instalados mais dois controladores de temperatura e outros dois pontos de medida na tubulação visando melhor controle desta variável e ainda maior segurança operacional; foram

adaptados suportes para os recipientes de alimentação de hidróxido de sódio da célula de permeação de hidrogênio (figura II.8); foi trocado o material das buchas de apoio aos eixos da bomba de fluxo, inicialmente de grafite, para material plástico (PEEK), uma vez que estas se degradavam devido à rotação dos eixos a altas temperaturas; foi trocado o material de uma das duas engrenagens da bomba de fluxo, inicialmente de aço inoxidável AISI 316 L, para material plástico PEEK, visando diminuir o desgaste entre as mesmas; e por fim, também por motivo de segurança, foi adicionada válvula de segurança PSV na autoclave I.



Figura II.7: Foto do LOOP de corrosão.

A figura II.8 apresenta uma foto mostrando a parte da tubulação do LOOP onde as células multitestes são conectadas e o sentido do fluxo segundo as setas.

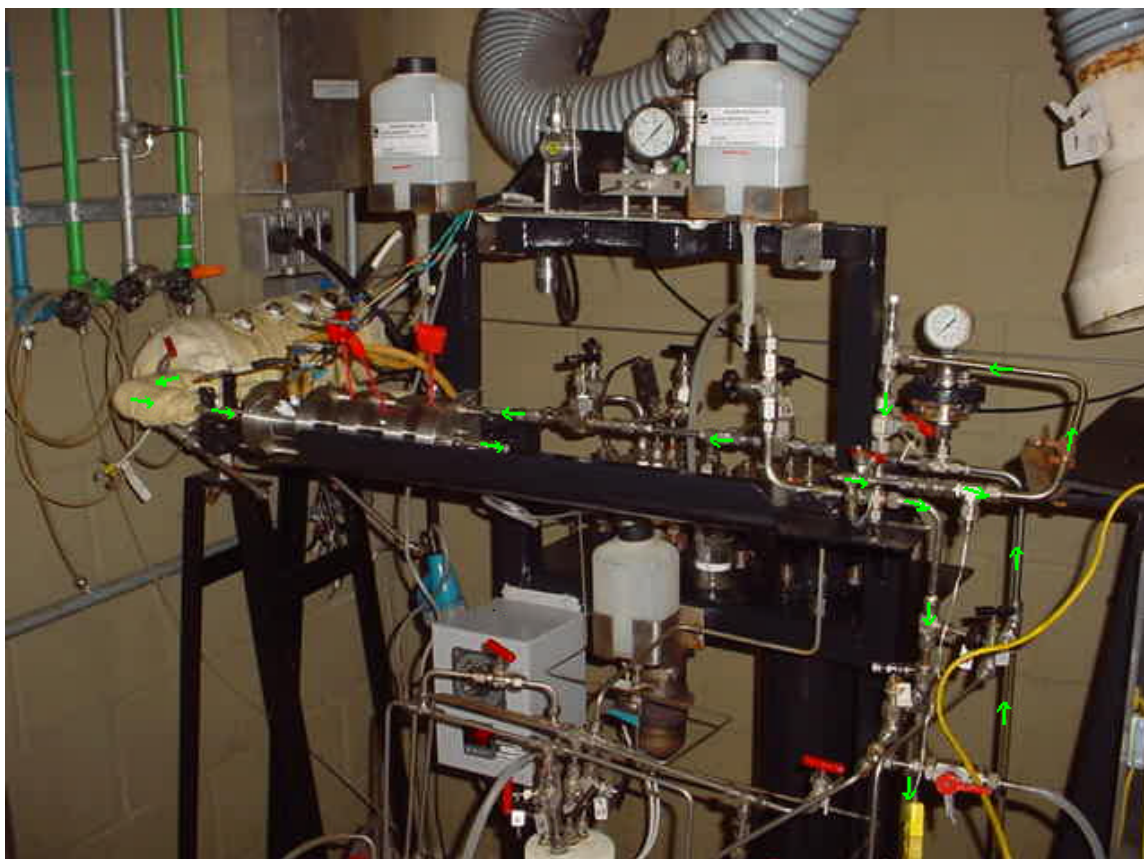


Figura II.8: Foto do suporte da célula eletroquímica e de parte da linha do LOOP evidenciando o sentido do fluxo.

A foto referente à figura II.9 mostra, em detalhes, uma célula multiteste instalada no sistema sobre seu suporte e com os cabos de aquisição conectados. Em série, uma outra deve ser instalada de modo a fechar o ciclo do LOOP.

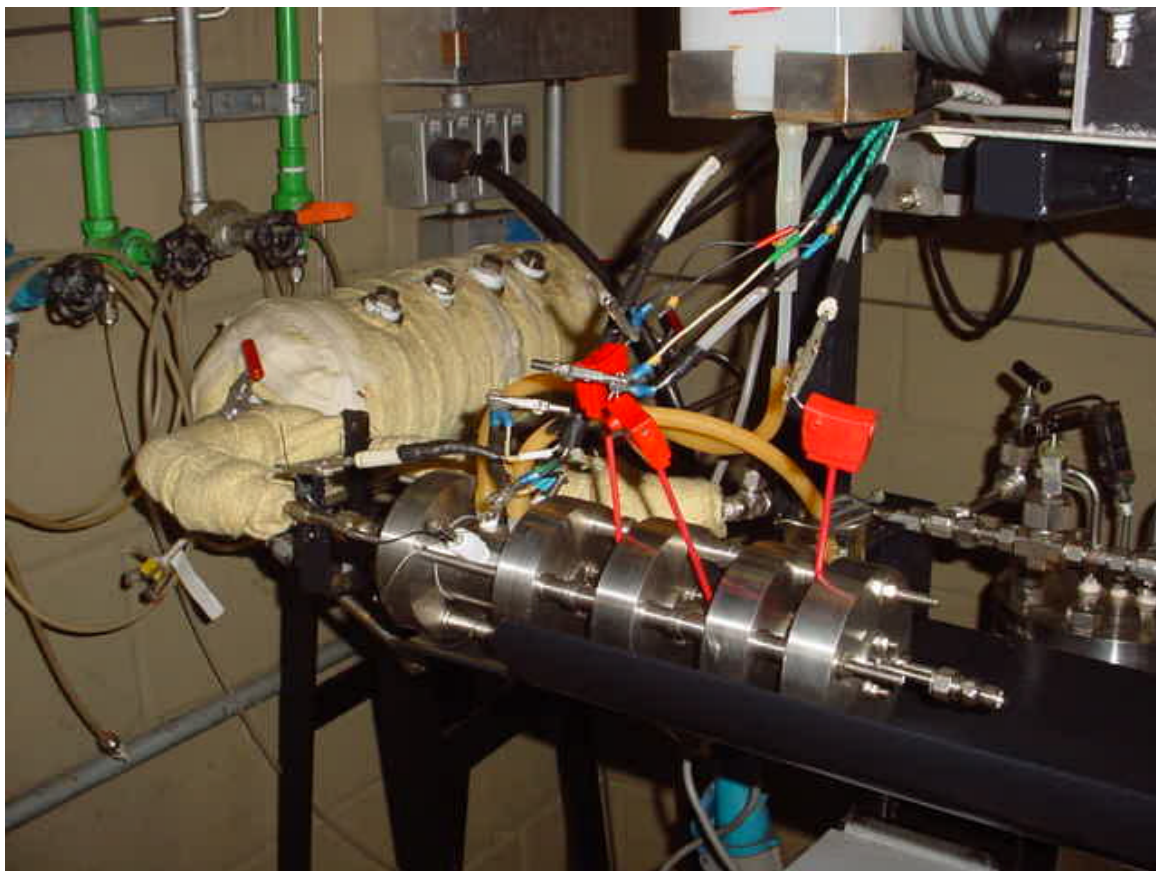


Figura II.9: Foto da célula eletroquímica montada no LOOP.

A figura II.10 apresenta a foto do conjunto de válvulas de entrada e saída de gases do sistema e a serpentina adicionada na saída com o objetivo de evitar perdas de solução. Também, o sistema de exaustão pode ser evidenciado ao fundo.

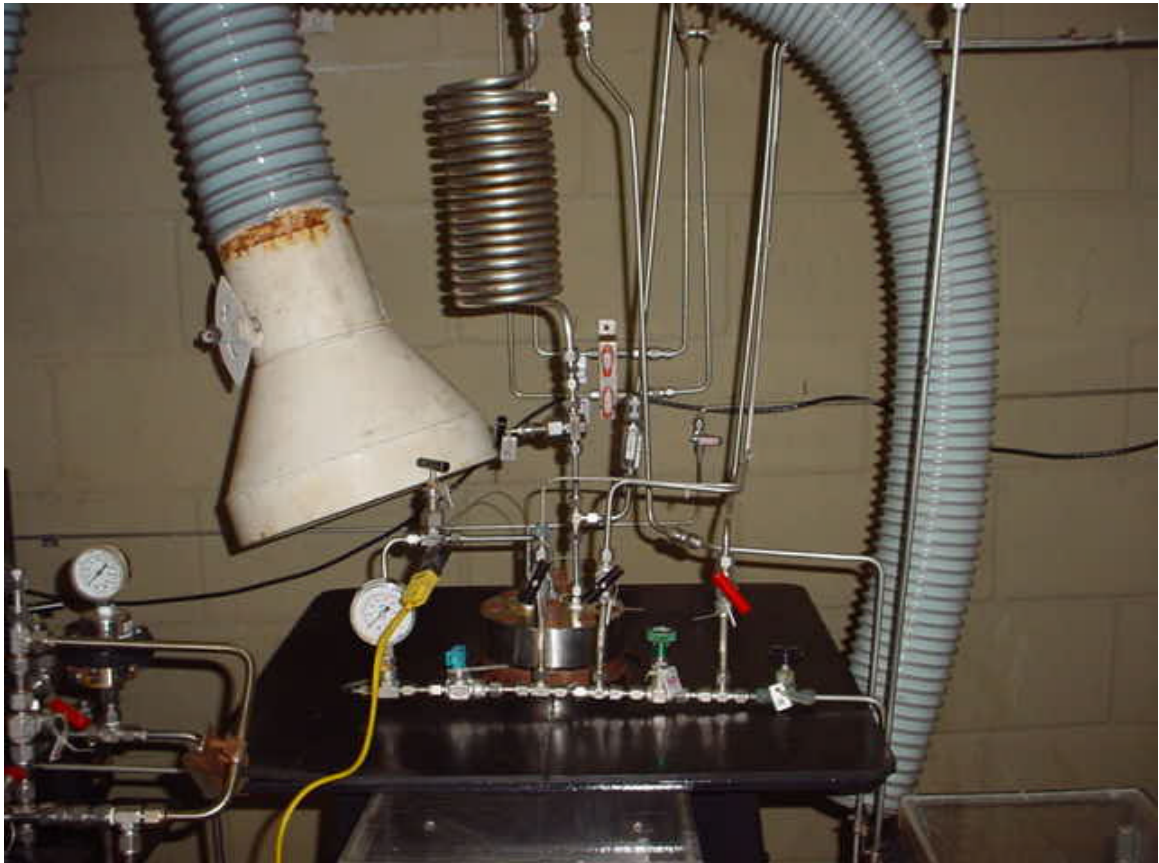


Figura II.10: Foto apresentando o conjunto de válvulas de entrada e saída de gases do LOOP, bem como a serpentina adicionada na saída de gases.

Em uma vista mais ampliada, a foto apresentada pela figura II.11 mostra a autoclave I instalada na bancada. Como podem ser observadas, a entrada (borbulhador) e a saída (espaço-vapor) de gases do LOOP são conectadas ao flange superior e a entrada e saída de solução, que é enviada pela bomba à tubulação em direção as multitestes, são conectadas no flange inferior. Na figura II.13, a autoclave é mostrada com mais detalhes. Esta foto (figura II.11) mostra também dois dos três controladores eletrônicos de temperatura e seus respectivos termopares (em amarelo). Um (mostrado) é instalado no interior da autoclave através de um

poço apropriado e o outro (não mostrado) é colocado em outro poço instalado na tubulação próximo às células. O terceiro controlador pode ser visto na foto da figura II.7, instalado à esquerda do LOOP, e seu termopar é inserido na autoclave II.



Figura II.11: Foto da autoclave I devidamente instalada em sua bancada, apresentando o conjunto de válvulas de entrada e saída de gases do LOOP, bem como os controladores eletrônicos da temperatura.

Condições de Fluxo Adotadas

Como já descrito anteriormente, um meio sob fluxo promove tensões de cisalhamento sobre a superfície de tubulações. Ao se estabelecer um balanço de forças entre força de

pressão do fluxo e tensão de cisalhamento, como mostrado na figura II.12, podemos avaliar o efeito desta tensão na perda de pressão do meio.

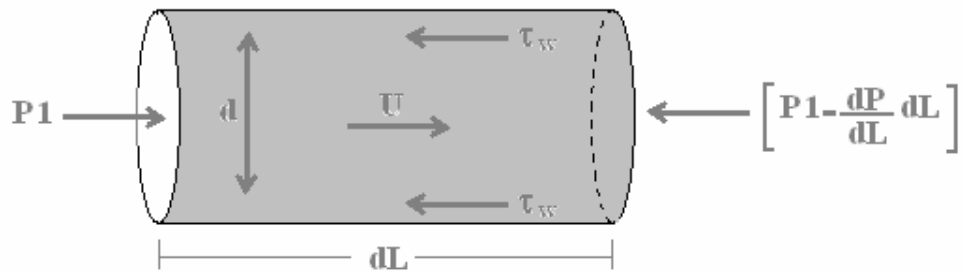


Figura II.12: Balanço de forças entre pressão do fluido e tensão de cisalhamento em um seguimento de tubo assumindo somente perdas por fricção e nenhuma elevação da temperatura (EFFIRD, K. D., et al, 1993).

A equação II.1 representa este processo. Ela é válida desde que se eliminem todas as fontes de perda de pressão que não as forças de fricção e que o sistema esteja totalmente na horizontal e sem mudanças na temperatura.

$$\left(P_1 - \left(P_1 - \frac{dP}{dL} dL \right) \right) \frac{\rho d^2}{4} = t_w \rho (dL) \quad \text{II.1}$$

em que P_1 é a pressão devido a presença de um dado fluxo, dP é a variação na pressão, dL é um seguimento do tubo, d é o diâmetro e t_w é a tensão de cisalhamento.

Para uma queda de pressão em um segmento dL , tem-se:

$$dP = \frac{4t_w}{d} (dL) \quad \text{II.2}$$

Rearranjando a equação II.2 de modo a isolar a tensão de cisalhamento:

$$\mathbf{t}_w = \left(\frac{dP}{dL} \right) \left(\frac{d}{4} \right) \quad \mathbf{II.3}$$

A equação II.3 define uma medida direta da interação de um meio em fluxo com a tensão de cisalhamento na parede de um tubo em termos que podem ser medidos experimentalmente.

A razão entre tensão de cisalhamento e perda de pressão de energia cinética por unidade de volume de fluido define um fator de fricção (f) que é uma medida de perda devido a turbulência na parede de acordo com a viscosidade laminar do fluido e a rugosidade da parede. Esta relação é expressa segundo a equação II.4.

$$f \equiv \frac{\mathbf{t}_w}{\frac{DU_o^2}{2}} \equiv \frac{2\mathbf{t}_w}{DU_o^2} \quad \mathbf{II.4}$$

em que D é a densidade e U_o é a velocidade inicial do meio.

Combinando as equações II.3 e II.4 e resolvendo para uma dada queda de pressão (ΔP), a equação geral que leva em conta a fricção do meio em um tubo horizontal de comprimento (ΔL) é expressa pela equação II.5.

$$\Delta P = 4f \left(\frac{\Delta L}{d} \right) \left(\frac{DU_o^2}{2} \right) \quad \mathbf{II.5}$$

Resolvendo a equação II.4 para a tensão de cisalhamento tem-se:

$$\mathbf{t}_w = \frac{fU_o^2 D}{2} \quad \mathbf{II.6}$$

Pela equação II.6 pode-se obter a tensão de cisalhamento provocada por um meio em fluxo em um tubo horizontal e em temperatura constante de maneira empírica.

Os ensaios foram realizados com velocidade do meio mantida em 1m.s^{-1} . A tensão de cisalhamento provocada sobre a superfície interna da tubulação do LOOP, inclusive nos corpos de prova, é apresentada na tabela II.5. Esta tensão está correlacionada com a viscosidade do fluido que por sua vez é influenciada pela temperatura do meio. Assim tensões de cisalhamento específicas existirão para cada temperatura estudada (FOX, R. W., et al, 1981 e TELLES, P. C. S., et al, 1985). A tabela II.5 apresenta ainda as condições de fluxo presentes para cada condição de teste. Os valores de tensão de cisalhamento estão relativamente próximos entre si e suficientes para favorecer os processos corrosivos. Estes dados também indicaram um fluxo com características intemediárias entre um regime laminar e turbilhonar (TELLES, P. C. S., et al, 1985).

Tabela II.5: Condições de Fluxo Presentes nas Temperaturas Estudadas.

T (°C)	V (m.s^{-1})	Número de Reynolds	Tensão de Cisalhamento (Pa)
80	1.0	$1.37 \text{ e } 4$	14.5
125	1.0	$2.13 \text{ e } 4$	13.0
150	1.0	$2.67 \text{ e } 4$	12.5
175	1.0	$3.20 \text{ e } 4$	12.0

II.2.4. Autoclave para Testes de Corrosão

Os ensaios em condições de meio estático foram realizados em uma autoclave separada do LOOP de corrosão. Esta autoclave também é constituída da liga Hastelloy C276 e está apresentada no esquema da figura II.13. Como a do LOOP, também possui resistências elétricas de aquecimento, controla dores eletrônicos de temperatura e respectivos termopares. Possui ainda entrada e saída de gases com suas válvulas controladoras e dois flanges devidamente posicionados nas extremidades da mesma. Uma foto é apresentada pela figura II.14.

Para os ensaios com meio estático foram adaptadas duas hastes no flange superior da autoclave, nas quais os eletrodos eram presos de maneira que quando a autoclave era fechada estes eletrodos ficavam imersos no meio agressivo. Estas hastes eram revestidas por material isolante.

Para desaeração e posterior transferência de solução uma célula de vidro devidamente vedada foi utilizada.

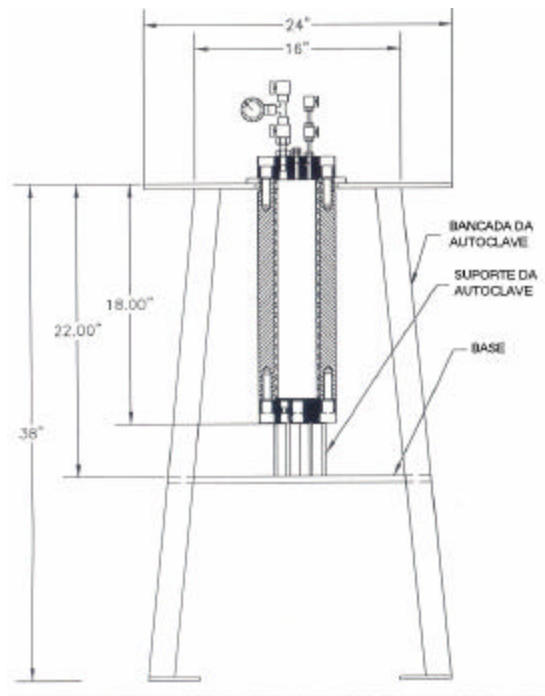


Figura II.13: Esquema da autoclave para testes de corrosão em meio estático



Figura II.14: Foto da autoclave para testes de corrosão em meio estático

Desaeração e Saturação Com os Gases de Trabalho

Efeito da Pressão Parcial de CO_2 e H_2S (CROLET, J. L. e BONIS, M. R., 1998)

A pressão parcial destes gases é variável merecedora de especial atenção quando se pretende simular um meio agressivo como aquele encontrado em poços de produção e plantas de refino de petróleo. Vários métodos são utilizados para a pressurização de autoclaves visando a simulação de meios úmidos contendo CO_2/H_2S . No entanto, a maioria destes métodos não reproduz de forma real as condições a que os equipamentos estão expostos e assim podem levar a resultados errôneos. Em um primeiro momento deve -se levar em conta a pressão parcial dos gases envolvidos, pois é por esta variável que a quantidade de gás solubilizado no meio agressivo é avaliada. De um modo geral, a concentração individual de cada gás no meio é dada pelas equações a seguir.

$$X_{CO_2} = S_{CO_2} \cdot P_{CO_2} \quad \text{II.7}$$

$$X_{H_2S} = S_{H_2S} \cdot P_{H_2S} \quad \text{II.8}$$

em que X é a fração molar, S é a solubilidade e P é a pressão do referido gás em água. Neste contexto, a pressão parcial de cada gás é dada segundo as expressões II.9 e II.10.

$$P_{H_2S} = X_{H_2S} \cdot P_{mistura} \quad \text{II.9}$$

$$P_{CO_2} = (1 - X_{H_2S}) \cdot P_{mistura} \quad \text{II.10}$$

$$P = X_{mistura} \cdot P_{vap.água} \quad \text{II.11}$$

Dependendo das condições geológicas do local é possível encontrar CO_2 com traços de H_2S ou com ausência deste. Porém, H_2S nunca é encontrado sem uma proporção significativa de CO_2 .

De acordo com CROLET e BONIS, 1998, o volume da autoclave é expresso pelo somatório dos volumes ocupados pelas fases gás e líquido. Desta maneira, com relação a partição, a razão f de preenchimento com líquido da autoclave e a razão GLR , entre as fases gás e líquido, tornam-se variáveis importantes e as expressões matemáticas que as identificam podem ser descritas como:

$$f = 100 \frac{V_L}{V} = \frac{100}{1 + GLR} \quad \text{II.12}$$

$$GLR = \frac{V_G}{V_L} = \frac{100 - f}{f} \quad \text{II.13}$$

Ao se levar em conta os dados de pressão parcial e solubilidade dos gases, bem como, os de volume ocupado pelas fases gás e líquido pode-se então quantificar o efeito da partição num sistema em que se leva em conta a interação entre uma fase gasosa, composta por dois gases, e uma fase líquida.

Segundo CROLET e BONIS, 1998 , a quantidade de gás particionada entre as fases gás e líquido para um dado gás numa determinada razão entre volumes de cada fase (GLR) é expressa pelas equações II.14 e II.15.

$$I_{H_2S} = 1 + \frac{S_{H_2S}}{S_G GLR} \quad \text{II.14}$$

$$I_{CO_2} = 1 + \frac{S_{CO_2}}{S_G GLR} \quad \text{II.15}$$

em que S_G é o coeficiente de proporcionalidade entre a concentração molar de um gás e sua pressão parcial.

Estabelecendo-se uma relação R entre os valores I_{H_2S} e I_{CO_2} podemos avaliar, portanto, os resultados de partição relativa dos gases e sua influência no comportamento do sistema. Então temos:

$$R = \frac{I_{CO_2}}{I_{H_2S}} = \frac{1 + \frac{S_{CO_2}}{S_G GLR}}{1 + \frac{S_{H_2S}}{S_G GLR}} \quad \text{II.16}$$

$$\lim_{GLR \rightarrow \infty} R = 1 \quad \lim_{GLR \rightarrow 0} R = \frac{S_{CO_2}}{S_{H_2S}} \quad \text{II.17}$$

Das equações II.16 e II.17 podemos concluir que: se há um pequeno volume de fase líquida em relação ao de fase gás, os efeitos de partição de cada gás no líquido se tornariam equivalentes enquanto que se o volume da fase líquida é grande em relação ao da fase gás os efeitos de partição de cada gás no líquido seriam determinados pela razão de suas solubilidades individuais.

Através dos cálculos permitidos pelas equações já citadas, a solubilidade de uma mistura de gases na fase gás S_G pode ser determinada. Como exemplo, H_2S e CO_2

apresentam seus valores de solubilidade S_{H_2S} e S_{CO_2} em água, a temperatura ambiente, da ordem de 100% e 30%, enquanto que S_G na fase gás é 41%, ou seja, de uma mistura destes gases apenas 41% fica na fase gás. Então, à temperatura ambiente, o H_2S se solubiliza em maior quantidade na fase líquida enquanto que o CO_2 se solubiliza em maior proporção na fase gás. Ao aumentar a temperatura para 100°C a solubilidade de ambos os gases na fase líquida diminui bruscamente e o S_G cai para 21%.

Pressurização com Gases Puros a Temperatura Ambiente

O sistema pode ser desaerado com o próprio CO_2 . Este gás deve estar isento de oxigênio. Caso a desaeração seja feita com N_2 este gás deverá ser removido em seguida pela passagem do gás de trabalho através do sistema.

Feita a desaeração com CO_2 , o gás de menor proporção (H_2S) é purgado na solução até a pressão desejada segundo a equação $P_{mistura} = P_{H_2S} + P_{CO_2}$. Ao estabilizar a pressão total um equilíbrio entre gás e solução passa a ocorrer. A partir deste momento o gás de maior proporção é adicionado até finalizar a pressão total da mistura. A pressão de vapor da água é desprezível uma vez que se trabalha na temperatura ambiente.

Nesta forma de pressurização, o fator de primordial importância é somente adicionar o segundo gás quando se tiver a certeza da estabilidade da pressão parcial do primeiro, indicando o equilíbrio entre as fases líquida e gasosa.

Pressurização com Mistura de Gases a Temperatura Ambiente

O sistema não deve ser pressurizado simplesmente levando-o à pressão desejada pelo uso de uma mistura CO_2/H_2S previamente preparada. Isto porque o efeito de partição entre as fases líquida e gasosa se torna bastante expressivo na composição final do sistema. Quer-se dizer que devido à solubilidade diferenciada dos gases no mesmo meio líquido, não necessariamente se terá a mesma proporção inicial dos gases na fase líquida e gasosa. Somente o gás em maior proporção reproduzirá sua composição inicial nas fases após a adição da mistura gasosa no meio reacional.

Uma forma de se minimizar o erro provocado pela utilização de pré-misturas gasosas em pressurização de autoclaves é a utilização de autoclaves que possuam volumes da fase gasosa extremamente maiores (da ordem de 30 vezes) que aqueles ocupados pelas fases

líquidas, o que se tornaria inviável. Assim o mais correto seria a utilização de um procedimento de borbulhamento da autoclave realizando-se ciclos de pressurizações, num determinado ΔP , que paulatinamente levaria a composição do gás em menor proporção a um valor comum tanto na pré-mistura quanto no meio reacional. Mas para qualquer mistura gasosa, a determinação precisa de um número mínimo necessário de ciclos de pressurização requer modelos matemáticos relativamente complicados. No entanto, caso a pré-mistura gasosa seja composta por traços do gás em menor proporção os cálculos matemáticos se tornam relativamente simples e resumem-se à equação II.18.

$$N = \frac{\log(A/A_o)}{\log(1 - R \frac{\Delta P}{P})} \quad \text{II.18}$$

sendo que A_o representa a precisão calculada no primeiro ciclo de pressurização e A a precisão calculada desejada ao final dos ciclos de pressurização. Os valores de A_o e A são descritos pelas equações II.19 e II.20.

$$A_o = \frac{m - x}{m} = \frac{(1 - m)(1 - R)}{1 - m(1 - R)} \quad \text{II.19}$$

sendo x o conteúdo de um dado gás obtido e m o conteúdo deste desejado.

$$A_n = A_o \left(1 - R \frac{\Delta P}{P}\right)^n \quad \text{II.20}$$

Para se aproximar mais rapidamente da precisão desejada é melhor começar os ciclos de pressurização com uma amplitude maior de ΔP e posteriormente reduzir esta amplitude a medida que diminuem as flutuações na composição ao longo de cada ciclo.

Um procedimento alternativo para se utilizar mistura de gases $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ e ainda de se chegar às pressões parciais desejadas é a de se manter um borbulhamento contínuo da mistura, porém bastante lento. Desta maneira, com o passar do tempo, a concentração

desejada do gás em menor proporção na fase líquida é alcançada após as primeiras horas de ensaio.

Pressurização com Mistura de Gases a Temperaturas Elevadas

Tratando-se da pressurização de autoclaves a temperaturas elevadas, mais uma vez, o efeito da partição dos gases deve ser levado em conta. Isto porque suas solubilidades na fase líquida variam diferentemente com alterações impostas na temperatura. O H₂S, por exemplo, tem sua solubilidade diminuída, muito mais que o CO₂, durante o aquecimento de uma solução aquosa adicionada destes gases, levando a um enriquecimento deste na fase gasosa. Também, a saturação prévia e depois aquecimento levam a uma pressão adicional devido à variação da temperatura, o que acarretaria em mais um erro. Estes argumentos inviabilizam a saturação do sistema com misturas gasosas (CO₂/H₂S) e posterior aquecimento à temperatura de teste.

Devido ao aquecimento, a pressão de vapor P_{VAP} da fase líquida deve ser levada em conta, pois esta influencia diretamente na pressão final do sistema. Não obstante, a pressão de vapor da solução tem seu valor variado de acordo com a salinidade do meio (ebulhoscopia).

A temperatura influencia a pressão de vapor segundo a equação II.21.

$$P_{VAP} = \left(\frac{t}{100}\right)^4 \quad \text{II.21}$$

Derivando esta equação com relação a temperatura podemos determinar que precisão o medidor de temperatura deverá ter para mantê-la numa dada faixa que possibilite a pressão variar o mínimo possível.

$$\frac{\Delta P_{VAP}}{\Delta t} = \frac{4}{100} \left(\frac{t}{100}\right)^3 \quad \text{II.22}$$

Por exemplo, para manter uma P_{VAP} com uma variação de ± 5 mbar seria necessário estabilizar a temperatura em $\pm 0,12^\circ\text{C}$, para um sistema com 100°C , em $\pm 0,04^\circ\text{C}$, para um sistema com 150°C , e em $\pm 0,016^\circ\text{C}$, para um sistema com 200°C .

Com relação a salinidade, esta provoca a diminuição da pressão de vapor da água levando a mudanças na pressão total do sistema. No entanto, sua influência permanece constante em ampla faixa de temperatura e seu efeito na pressão é relativamente pequeno.

Por fim, é entendido que procedimentos de pressurização de autoclaves com gases puros e posterior aquecimento são mais precisos que procedimentos de pressurização com pré-misturas de gases e posterior aquecimento. O único inconveniente é a impossibilidade de se reproduzir precisamente pressões muito baixas de H_2S (menor que 30 mbar) em altas temperaturas (maiores que $150^{\circ}C$).

Um método de pressurização alternativo é o borbulhamento contínuo, a $60^{\circ}C$, com a mistura gasosa à pressão desejada. Nesta temperatura a pressão de vapor da água é relativamente baixa e portanto não interfere expressivamente no método de pressurização. Embora a temperatura de $60^{\circ}C$ seja relativamente baixa, já é suficiente para acomodar quase todo o gradiente de solubilização do CO_2 e H_2S que ocorre com o aumento da temperatura. Em seguida a temperatura é elevada a temperatura do teste. Deste momento em diante, poucos ciclos de pressurização serão suficientes para eliminar o excesso de gás, em menor proporção (H_2S), que teria sido solubilizado devido à pressurização em uma temperatura inferior ($60^{\circ}C$) a temperatura do teste.

II.2.5. Ensaio de Perda de Massa

A aplicação desta técnica gravimétrica não é muito apropriada para o tipo de processo corrosivo em questão, pois a formação de filmes óxidos na superfície dos aços inoxidáveis leva a uma perda de massa reduzida do metal, tornando o método ligeiramente impreciso.

A utilização de corpos-de-prova de corrosão é um método básico de avaliação da corrosão para a maioria dos sistemas corrosivos, pois se constitui na mais confiável evidência física destes processos, fornecendo informações da taxa média de corrosão generalizada, assim como da extensão e distribuição da corrosão localizada. Pode ainda oferecer informações da natureza da corrosão pela análise dos produtos de corrosão depositados na superfície do corpo-de-prova e pela análise de imagens da superfície dos cp's. As maiores limitações da técnica são o excessivo tempo requerido pelo ensaio e o fato de não ser possível efetuar medidas da taxa de corrosão instantânea.

Os ensaios de perda de massa permitem a determinação da taxa de corrosão de um dado material através da variação da massa deste durante um período de imersão em um

determinado meio. A expressão para o cálculo da taxa de corrosão generalizada, conforme indicada na Norma Técnica ASTM G1, é dada pela expressão II.23.

$$Tx = \frac{\Delta M * K}{r * A * T} \quad \text{II.23}$$

em que,

Tx é a taxa de corrosão,

ΔM é a perda de massa do material (g),

r é a densidade do material (gcm^{-3}),

A é a área do corpo de prova (cm^2),

T é o tempo de imersão (h),

K é uma constante para o ajuste das unidades.

Estes ensaios foram realizados segundo a norma ASTM G1 - 90.

II.2.6. Rotina dos Ensaios

II.2.6.1. Ensaios em Meios Estáticos

Após preparo inicial dos corpos-de-prova descritos no item II.1, quatro cp's do tipo A da tabela II.3 e de mesma composição foram devidamente pesados, medidos e então montados na autoclave. A pesagem foi realizada em balança analítica tendo o cuidado de somente tocar nos corpos-de-prova com luvas. Já as medidas foram realizadas com paquímetro digital. Destes, dois foram colocados em hastes apropriadas e serviram para a realização dos testes eletroquímicos e os outros dois foram colocados no fundo da autoclave, em base de teflon, de modo a gerar os dados de perda de massa.

Em seguida a autoclave foi fechada aplicando-se um torque de 140 N.m em cada parafuso, de maneira gradual. Através de serpentina de linha rígida, a entrada e a saída de gás, bem como a válvula de segurança (PSV), foram conectadas aos painéis específicos. Então, a célula de vidro contendo a solução previamente preparada foi devidamente fechada e ligada à entrada de solução contida na tampa da autoclave por intermédio de tubulação de teflon. Utilizando-se o próprio gás de trabalho (CO_2), realizou-se a desaeração da solução, da autoclave, e de todos os trechos de linha que interligavam o sistema. De modo a garantir total

desaeração do sistema, uma célula contendo um medidor de O₂ e mergulhado em salmoura a 4,5%, foi instalada na saída do sistema e assim a desaeração só foi interrompida quando um teor menor que 20 ppb de O₂ foi alcançado. Em média este valor foi atingido após o borbulhamento constante durante 1 hora/L_{solução}. Ao atingir os níveis desejados de O₂ no meio, a válvula de saída da autoclave foi fechada e a célula de O₂ substituída pela serpentina referente a purga do sistema.

Em seguida abriu-se a válvula de saída e continuou-se a passar o CO₂ por mais meia hora. Então, através de um jogo de válvulas, realizou-se a transferência de 1,7L de solução pela aplicação de uma pequena pressão de CO₂ na célula de vidro. A área total dos corpos de prova, referente a quatro cilindros, foi de aproximadamente 25 cm² gerando uma relação $V_{\text{solução}}/A_{\text{material}}$ de 68 mL.cm⁻². Então, fecharam-se as válvulas que permitiam acesso à célula e a retirou do sistema. Após aproximadamente 15 minutos de passagem de CO₂ pela autoclave, fechou-se todas as válvulas de modo que o sistema ficasse completamente vedado. Então, promoveu-se o aquecimento da autoclave até a temperatura-teste. Em seguida, pressurizou-se a autoclave com a pressão parcial do gás ou com a mistura gasosa (CROLET, J.L., et al, 1998), como apresentado na tabela II.6. Estes valores foram praticamente idênticos aos obtidos no LOOP de corrosão para os ensaios dinâmicos.

Tabela II.6: Condições de Temperatura e Pressão para os Meios Estudados.

T (°C)	Pressão de Vapor da Água Obtida (PSIg)	Pressão Parcial do Gás de trabalho (PSIg)	Pressão Total do Sistema (PSIg)
80	7	55	62
125	30	55	85
150	45	55	100
175	100	55	155

O próximo passo foi manter a pressão de entrada do sistema constante no valor da pressão total e abrir muito pouco a saída de modo a criar um fluxo extremamente baixo de gás. Este procedimento foi muito importante ao se trabalhar com a mistura CO₂/H₂S (0,2% H₂S), pois garantia a concentração no meio reacional do gás em menor proporção.

Em seguida deu-se início a aquisição dos dados eletroquímicos.

Os ensaios em meio estático foram realizados posteriormente aos ensaios em meio dinâmico no LOOP. Decidiu-se, em função dos resultados do LOOP, trabalhar apenas nas temperaturas de 125 °C, 150 °C e 175 °C. Também, devido à disponibilidade de apenas duas entradas no flange da autoclave para a colocação das hastes, optou-se pela realização dos ensaios eletroquímicos utilizando-se dois eletrodos idênticos. Desta maneira, somente foi possível realizar Impedância Eletroquímica e Resistência à Polarização Linear.

O tempo de cada ensaio foi determinado pelas impedâncias. A partir do momento em que estas não variavam mais os valores de Z_{real} , o ensaio era finalizado. O sistema era então resfriado e aberto; caso o ensaio fosse com H_2S , o meio era ainda purgado por 1 hora com N_2 de modo a eliminá-lo ao máximo. Os corpos-de-prova eram então retirados, lavados com água em abundância, secos com jato de ar e guardados em dessecadores sob vácuo contendo sílica gel. Determinava-se a perda de massa nos cp's apropriados e avaliava-se a superfície quanto a corrosão localizada.

Os eletrodos de trabalho eram cortados transversalmente, com auxílio de uma cortadeira isomet, e levados ao Microscópio Eletrônico de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva para caracterização.

II.2.6.2. Ensaios em Meios Dinâmicos

Estes ensaios foram realizados no LOOP de corrosão como já descrito anteriormente. Foram montadas duas células multitestes, sendo uma para cada material. Para isso utilizaram-se corpos de prova do tipo C, segundo tabela II.3, devidamente limpos e medidos como descrito no item anterior. Em seguida as células foram instaladas na linha do LOOP e a parte da permeação de hidrogênio foi também montada. Na autoclave II foram colocados dois cp's do tipo A de cada aço sobre bases isolantes, sendo estes utilizados para perda de massa. Em alguns ensaios, foram utilizados os cp's do tipo B para a determinação da perda de massa.

Em seguida as autoclaves foram fechadas aplicando-se um torque de 140 N.m em cada parafuso, de maneira gradual. Todas as conexões das linhas de entrada e saída de gases, assim como da válvula de segurança (PSV), foram então ligadas ao LOOP através da autoclave I. Utilizando-se CO_2 , tanto as autoclaves quanto a tubulação do LOOP e as multitestes foram desaeradas segundo procedimento previamente preparado. Para garantir desaeração eficiente

(< 20 ppb O₂), uma célula de vidro contendo um medidor de O₂ mergulhado em salmoura a 4,5%, foi instalada na saída de gás do LOOP.

Em paralelo a solução-teste foi adicionada em um dos recipientes de solução e foi desaerada durante aproximadamente 1 hora/L_{solução} com CO₂. Após purga completa da solução do LOOP e de todas as linhas interligantes do sistema, fechou-se apenas a saída de gases do LOOP e, mantendo o sistema levemente pressurizado com CO₂, desconectou-se a célula de O₂ da saída e em seu lugar conectou-se a serpentina que leva o gás liberado do ensaio para a bombona de neutralização. Abriu-se vagarosamente a válvula, de modo a despressurizar o LOOP, e manteve-se um fluxo de gás por mais meia hora.

Iniciou-se a transferência da solução-teste com a ajuda de uma bomba dosadora instalada entre o sistema de solução e a tubulação do LOOP. Durante a transferência, eventualmente se ligava a bomba de fluxo por alguns segundos visando esvaziar a autoclave I e encher a II. Desta maneira 4 L de solução foram injetados no LOOP.

A área total de quatro cilindros para ensaio de perda de massa e de seis tubos utilizados nas multitestes foi de aproximadamente 71 cm² e desta maneira uma relação de $V_{\text{solução}}/A_{\text{material}}$ de 56 mL.cm⁻² foi obtida.

Após a transferência da solução, através de uma válvula, isolou-se o LOOP do sistema de solução e a bomba de fluxo foi acionada em definitivo. Manteve-se então o fluxo de CO₂ por aproximadamente 15 minutos e em seguida, com o LOOP já lacrado, o aquecimento foi acionado. Ao atingir a temperatura de teste e verificar uma constância nesta variável e na pressão de vapor do sistema, injetou-se a pressão parcial do gás de trabalho (CROLET, J.L., et al, 1998), ou mistura, até a pressão total desejada (tabela II.06).

Como nos ensaios estáticos, a pressão do sistema foi mantida pela válvula de entrada aberta enquanto que um fluxo extremamente baixo de gás era liberado na saída, pelos mesmos motivos já citados.

Iniciaram-se assim os ensaios eletroquímicos. A seqüência adotada foi um ensaio de impedância, um de RPL e um de ruído eletroquímico. Esta seqüência era repetida ao longo do dia e durante a noite apenas ensaios de impedância eram realizados, e a cada uma hora. É importante ressaltar que estas medidas só começavam após a permeação de hidrogênio assumir um patamar estável e sua freqüência de aquisição ser diminuída a um ponto a cada 10 minutos, tendo como objetivo evitar qualquer interferência entre os ensaios.

Quanto ao ensaio de permeação de hidrogênio, o potencial positivo foi aplicado no eletrodo desde momentos antes da adição de solução, já que uma linha de base, em baixíssimas correntes, é necessária de ser obtida para se avaliar os efeitos de adição de solução, aquecimento e pressurização com o gás de trabalho. Também, este ensaio foi realizado apenas em 80 °C, pois nas outras temperaturas a solução de hidróxido de sódio do compartimento de detecção entraria em ebulição impossibilitando a leitura, já que este compartimento não era vedado.

Como nos ensaios estáticos, o tempo de cada ensaio foi determinado pelas impedâncias. A partir do momento em que estas não variavam mais seus valores de Z_{real} , o ensaio era finalizado. O sistema era então resfriado e aberto; caso o ensaio fosse com H_2S , o meio era ainda purgado por 1 h com N_2 de modo a eliminá-lo ao máximo. Os corpos de prova eram então retirados, lavados com água em abundância, secos com jato de ar e guardados em dessecadores sob vácuo contendo sílica gel. Determinava-se a perda de massa nos cp's apropriados e avaliava-se a superfície quanto a corrosão localizada.

Os eletrodos de trabalho utilizados para as medidas de impedâncias eram cortados transversalmente de modo a gerar duas metades. Uma destas metades era ainda cortada longitudinalmente de modo a gerar duas bandas. A outra metade do tubo foi polida na face do corte até pasta de diamante 3 μm , utilizando-se uma politriz, e em seguida levada ao Microscópio Eletrônico de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva para caracterização dos produtos de corrosão formados. Com relação às bandas, uma pequena parte foi ainda cortada de uma delas e levada ao XPS, visando avaliar a composição química dos produtos de corrosão. As outras partes tiveram seus produtos de corrosão removidos, com o auxílio de um decapante a base de ácido nítrico sugerido pela norma ASTM G1 – 90, e a superfície interna foi avaliada quanto a pite e corrosão generalizada.

II.2.7. Principais Equipamentos e Outras Técnicas Utilizados

LOOP e Autoclave para Ensaio de Corrosão

O LOOP e a autoclave apresentam estruturas básicas fabricadas pela InterCorr International Inc. em liga de alta resistência Hastelloy C 276, cuja composição segue na tabela II.7. Esta liga tem excelente resistência à corrosão localizada e a corrosão intergranular e

ainda a meios fortemente oxidantes como aqueles contendo cloreto férrico, cloreto cúprico, ácido acético, anidrido acético, água do mar, ácido sulfídrico, etc.. (www.matweb.com)

Tabela II.7: Composição Química da Liga Hastelloy® C-276.

C	Mn	P	S	Co	Fe	Ni	Cr	Mo	Si	V	W
0,01	1,0	0,025	0,01	2,5	4,0-7,0	57,0	14,5-16,5	15,0-17,0	0,08	0,35	3,0-4,5

Sistema de Aquisição de Dados Eletroquímicos

Toda a aquisição de dados das diversas técnicas eletroquímicas utilizadas foi efetuada através do sistema GAMRY INSTRUMENTS, cujo componente principal é um potenciostato modelo PC4/750, com interface para um microcomputador PC, acoplado a um multiplexador EMC8, que permite até 8 ensaios realizados seqüencialmente.

Os programas utilizados foram:

Impedância Eletroquímica: CMS 300, pbrasmain;

Resistência de Polarização Linear: CMS 105, muxrpraw;

Ruído Eletroquímico: CMS 120, muxecn8q3;

Permeação de Hidrogênio: CMS pbrasmain.

Para transmissão dos sinais entre a autoclave e o potenciostato foram utilizados cabos coaxiais com blindagem dupla, ou seja, cada fio do cabo possui uma blindagem individual e o conjunto de fios tem uma blindagem geral.

Microscópio Ótico e Lupa

As imagens obtidas por microscopia ótica, aumentos de 25 a 100x, foram geradas através de microscópio Olympus com interface para PC e programa de aquisição de imagem ImagePro – PLUS 4.1.0.

As imagens obtidas com aumentos menores, de até 60x, foram geradas com auxílio de Lupa ZEISS (West Germany) 475057 e câmera Pixera com interface para PC e programa de aquisição de imagem ImagePro – PLUS 4.1.0.

Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV e Espectroscopia de Energia Dispersiva – EDS.

Os filmes de produtos de corrosão gerados nos aços em estudo foram analisados em microscópio eletrônico de varredura JEOL JXA 840-A, em imagens de elétrons secundários e elétrons primários retroespalhados (BSE), operando a 20 KV e com distância de trabalho de 39 mm. As imagens digitais e as microanálises de raios X (EDS-EDAX) foram obtidas através do sistema VANTAGE/THERMO-NORAN.

Demais Equipamentos

- Medidor de Oxigênio Dissolvido: modelo YSI – 58 com probe YSI 5905;
- Balança Analítica: Micronal AB204-S com precisão de 0,0001g;
- Paquímetro: Mitutoyo digital com precisão de 0,01 mm;
- Politriz: Struers Abramim – Automática;
- Cortadeira Isomet: Struers Minitom, com disco de cobre diamantado;

Capítulo III

III. Resultados e Discussões

III.1. Ensaio em Meios Estáticos

III.1.1. Sistema Pressurizado com CO₂

III.1.1.1. Ensaio Eletroquímico

Estes ensaios foram realizados utilizando dois eletrodos do mesmo material, como aqueles apresentados pela Tabela II.3, tipo A. Assim, os potenciais de corrosão dos eletrodos apresentaram sempre valores próximos a zero. O principal critério levado em conta para a finalização dos ensaios foi o momento em que as impedâncias eletroquímicas praticamente não variavam mais suas magnitudes.

Impedância Eletroquímica

Os diagramas de impedância obtidos para os aços 13Cr e 13Cr-5Ni-2Mo nas temperaturas de 125 °C, 150 °C e 175°C estão apresentados, segundo Nyquist, nas Figuras III.1 e III.2, respectivamente. Estes dados foram obtidos com tempos de até 255 horas de exposição dos materiais às condições de teste. Pela figura III.1 pode-se notar que em 125 °C, os espectros apresentam um único arco capacitivo seguido de uma outra componente que pode estar associada à formação de um novo arco a baixas frequências ou a uma componente difusiva. Estes espectros têm seus diâmetros aumentados ao longo do tempo, indicando um aumento nos valores de impedância no decorrer dos ensaios e conseqüente aumento na resistência à corrosão do aço em estudo. Com o passar do tempo as componentes se sobrepõem, formando pelo menos um arco capacitivo, relacionado aos processos de transferência de carga entre camada de óxido e o meio reacional.

Em 150 °C dois arcos capacitivos podem ser evidenciados, sendo um menor em altas frequências e outro maior em frequências mais baixas. Estes arcos evoluem com o passar do tempo praticamente dobrando seus valores de impedância ao final do ensaio, e tornando o arco em altas frequências melhor definido. Já em 175 °C, o sistema também apresenta dois arcos capacitivos em moderadas e baixas frequências sendo que o arco em baixas frequências possui tendências à formação de um arco indutivo, que poderia indicar a dissolução do aço 13Cr sob estas condições.

Para o aço 13Cr-5Ni-2Mo, nota-se que em 125 °C, figura III.2, as impedâncias foram idênticas ao longo de todo o experimento, assumindo um comportamento de arco totalmente aberto, geralmente associado à alta resistência do material. Em 150 °C, as impedâncias têm uma tendência a formar um arco capacitivo nas primeiras horas, mas que evolui a um arco totalmente aberto e assim se mantém até o final do experimento. O mesmo ocorre com o experimento a 175 °C. Desta maneira, entende-se que os mesmos processos corrosivos podem estar ocorrendo nas três temperaturas, porém com uma cinética muito lenta.

Na temperatura de 175°C, considerada a mais crítica, achou-se interessante apresentar uma das visualizações de Bode, ângulo de fase versus frequência, para melhor visualizar os processos. Para o aço 13Cr, nota-se claramente, no detalhe, dois deslocamentos de ângulo de fase, nas frequências de aproximadamente 5 Hz e 0,06 Hz, representando os processos relacionados aos dois arcos do diagrama Nyquist. Nota-se também, que o processo a 5Hz apresenta características capacitivas muito mais intensas que o de 0,06 Hz. Já para o aço 13Cr-5Ni-2Mo, pode-se observar dois picos em 1 Hz e 0,01Hz. É importante ressaltar que o sistema se comporta de maneira capacitiva em toda a faixa de frequência estudada, como observado pelo diagrama de Nyquist.

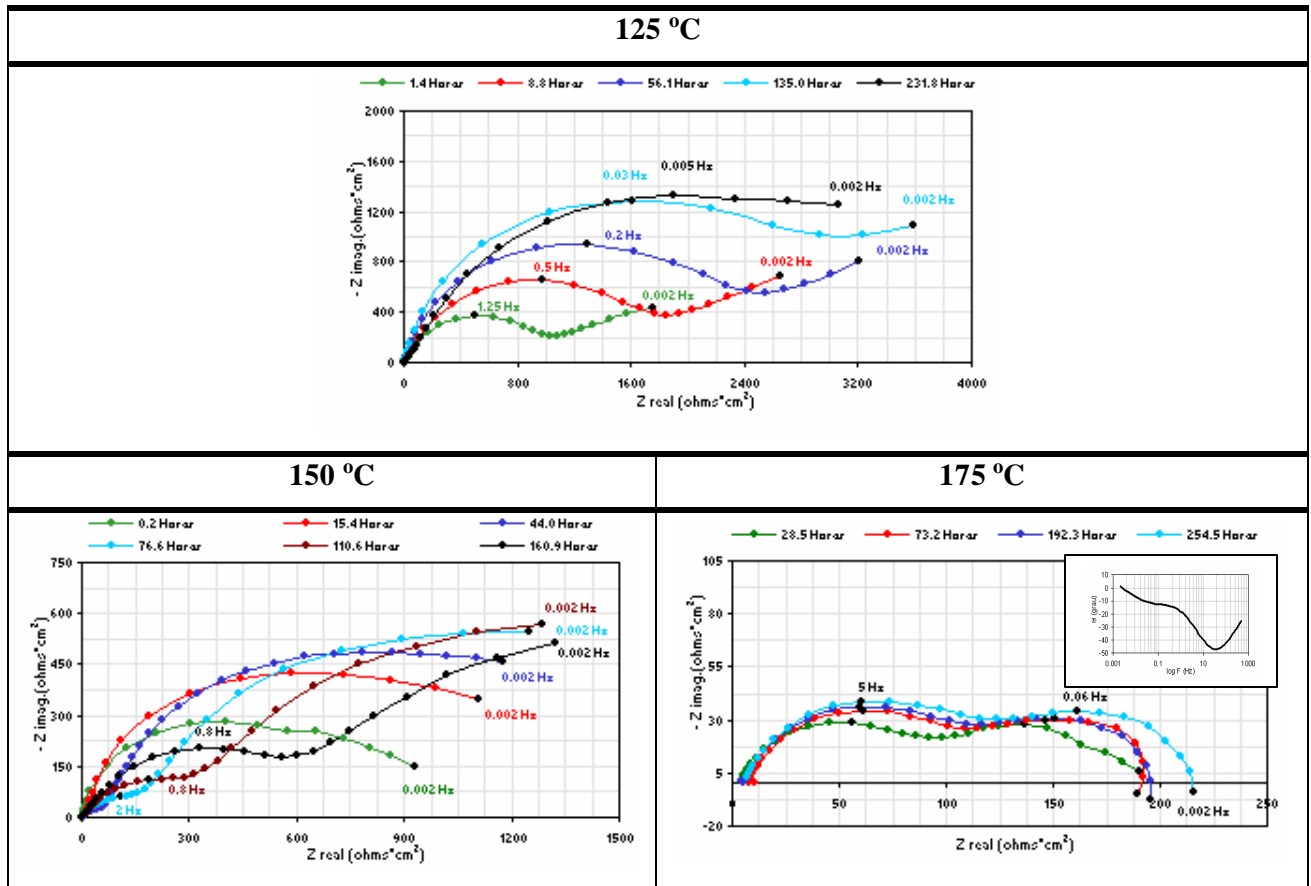


Figura III.1: Diagramas Nyquist para o aço 13Cr nas temperaturas de 125 °C, 150 °C e 175°C em meio estático pressurizado com CO₂.

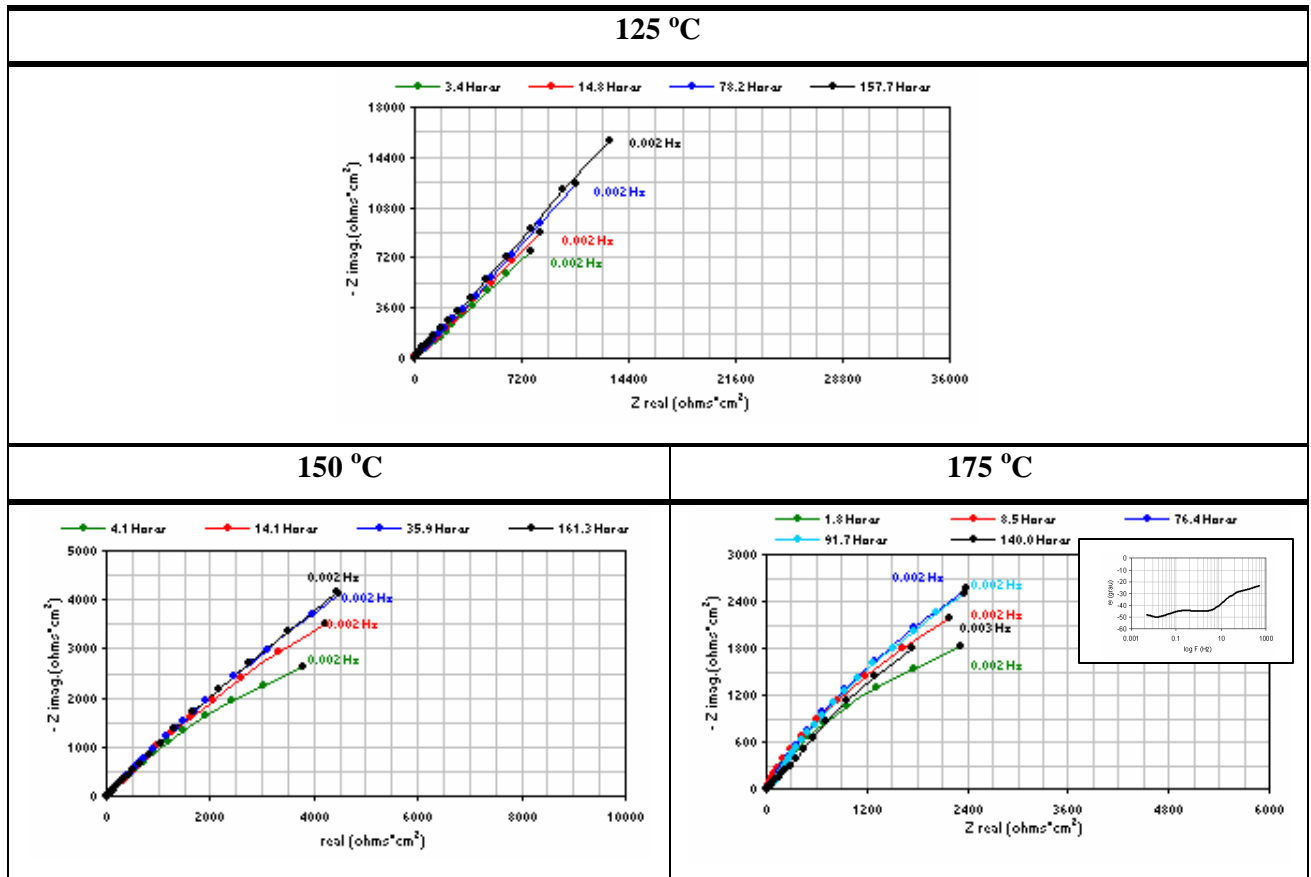


Figura III.2: Diagramas Nyquist para o aço 13Cr-5Ni-2Mo nas temperaturas de 125 °C, 150°C e 175 °C em meio estático pressurizado com CO₂.

Resistência à Polarização Linear (RPL)

Os resultados de resistência à polarização linear estão apresentados na tabela III.1 e foram obtidos após a última impedância realizada no sistema. Eles coincidem com os pontos de Zreal obtidos nas menores frequências e mostram uma cinética de corrosão mais lenta para o aço 13Cr-5Ni-2Mo em todas as condições.

Tabela III-1: Valores de RPL para os Aços 13Cr e 13Cr-5Ni-2Mo em Condições Estáticas.

T (°C)	13Cr RPL (Ohms.cm ²)	13Cr-5Ni-2Mo RPL (Ohms.cm ²)
125	3140	10 070
150	1260	4030
175	210	3560

É importante ressaltar que a técnica de resistência à polarização linear possui certas restrições quando se trata de sistemas que apresentam corrosão localizada.

III.1.1.2. Ensaio de Perda de Massa

Os resultados de perda de massa estão apresentados na Figura III.3 e pode-se notar que as taxas de corrosão dos aços 13Cr e 13Cr-5Ni-2Mo aumentam gradativamente com a temperatura, chegando respectivamente a valores de 1.13 mm/ano e 26 µm/ano em 175 °C. De um modo geral os valores de perda de massa do aço 13Cr-5Ni-2Mo são bem menores que aqueles observados para o aço 13Cr, indicando um comportamento bem superior deste aço. A razão entre a taxa de corrosão do aço 13Cr e a taxa de corrosão do aço 13Cr-5Ni-2Mo é de 8 vezes em 125 °C, 12 vezes em 150 °C, e 44 vezes em 175 °C. É bastante claro que este valor cresce com a temperatura e que portanto o aço 13Cr-5Ni-2Mo tem uma melhora significativa de comportamento se comparado com o 13Cr, tornando-se praticamente 50 vezes melhor em 175 °C.

Uma analogia, de forma qualitativa, pode ser feita entre os dados de Impedância e RPL e os resultados de perda de massa: ambos os ensaios mostram taxas de corrosão crescente com a temperatura.

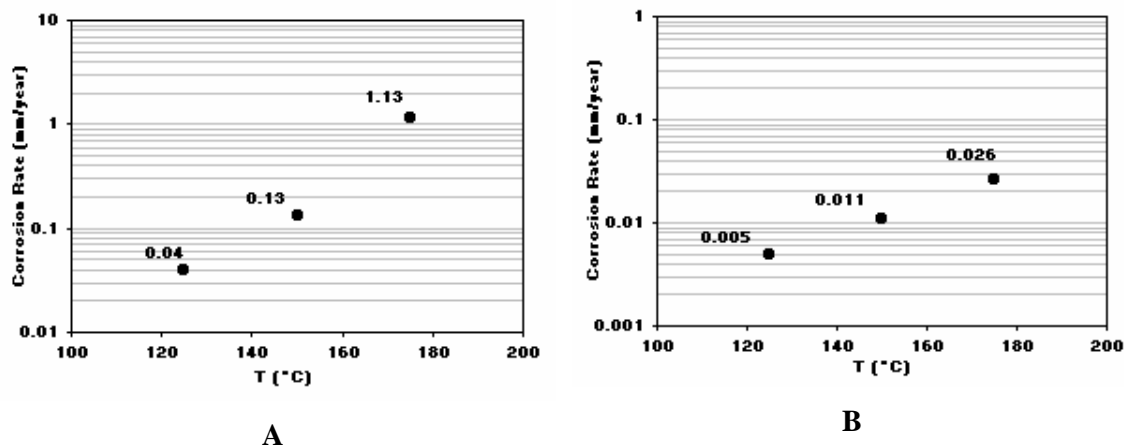


Figura III.3: Taxas de corrosão obtidas por perda de massa, sendo (A) para o 13Cr e (B) para o 13Cr-5Ni-2Mo em sistema pressurizado com CO₂ e meio estático.

Estes resultados de perda de massa devem ser avaliados com certas reservas uma vez que o aço 13Cr apresentou corrosão localizada nas três condições testadas.

III.1.1.3. Análise de Superfície

Imagens

Após a realização dos ensaios de perda de massa, os corpos de prova foram avaliados quanto ao tipo de corrosão incidente. A corrosão uniforme ocorreu para ambos os aços. No entanto, como ficou claro pela discussão dos dados de taxa de corrosão, o aço 13Cr foi o que apresentou um grau de severidade maior deste tipo de corrosão e sua intensidade aumentou com a temperatura.

As imagens apresentadas pelas figuras III.4 e III.5 mostram ampliações referentes aos eletrodos de trabalho dos aços 13Cr e 13Cr-5Ni-2Mo, respectivamente, e foram obtidas momentos depois do término dos ensaios. Para o aço 13Cr, pode-se notar que houve corrosão localizada nas três temperaturas trabalhadas e sua incidência aumenta com esta variável. Pites

da ordem de 40 μm de profundidade são detectados em 175 °C. Já o aço 13Cr-5Ni-2Mo não apresenta qualquer indício deste tipo de corrosão.

As baixas taxas de corrosão e a ausência de corrosão localizada mostram a importância dos elementos Mo e Ni na proteção das estruturas confeccionadas com o aço contendo estes elementos de liga.

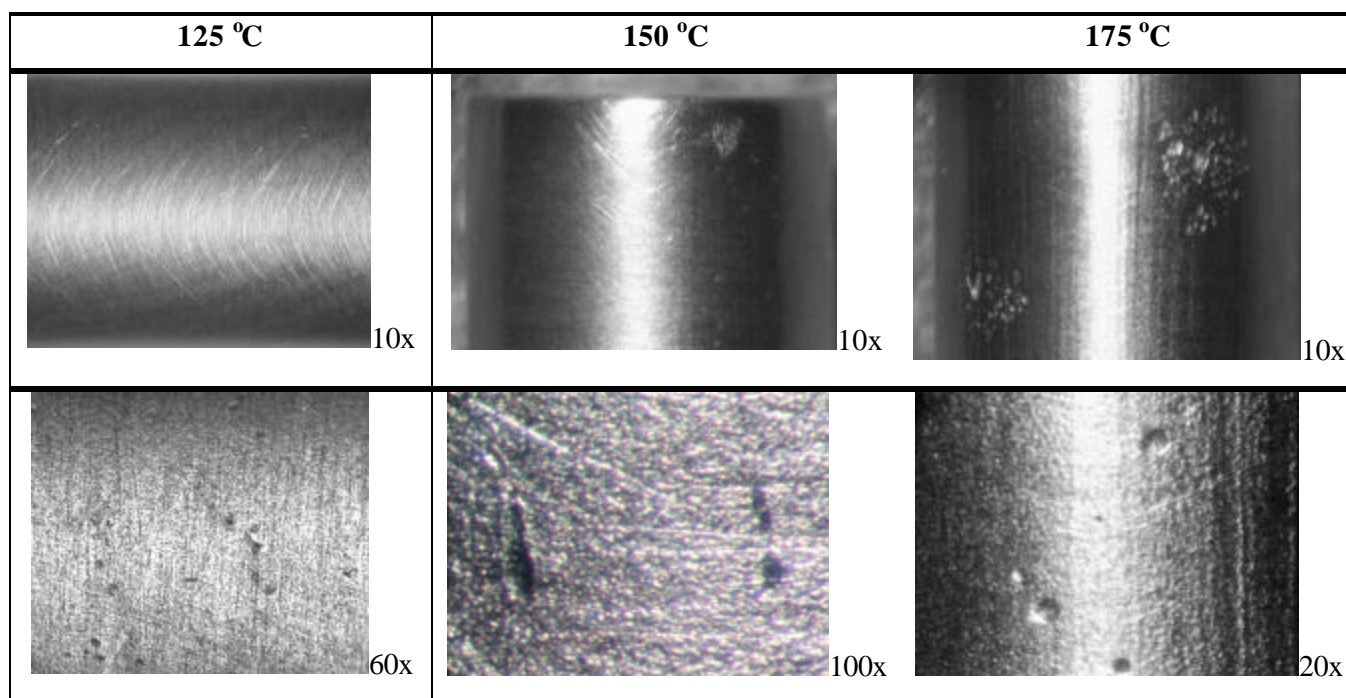


Figura III.4: Imagens da superfície dos eletrodos de trabalho. Referem-se ao aço 13Cr testado a 125 °C, 150 °C. e 175 °C em meio estático.

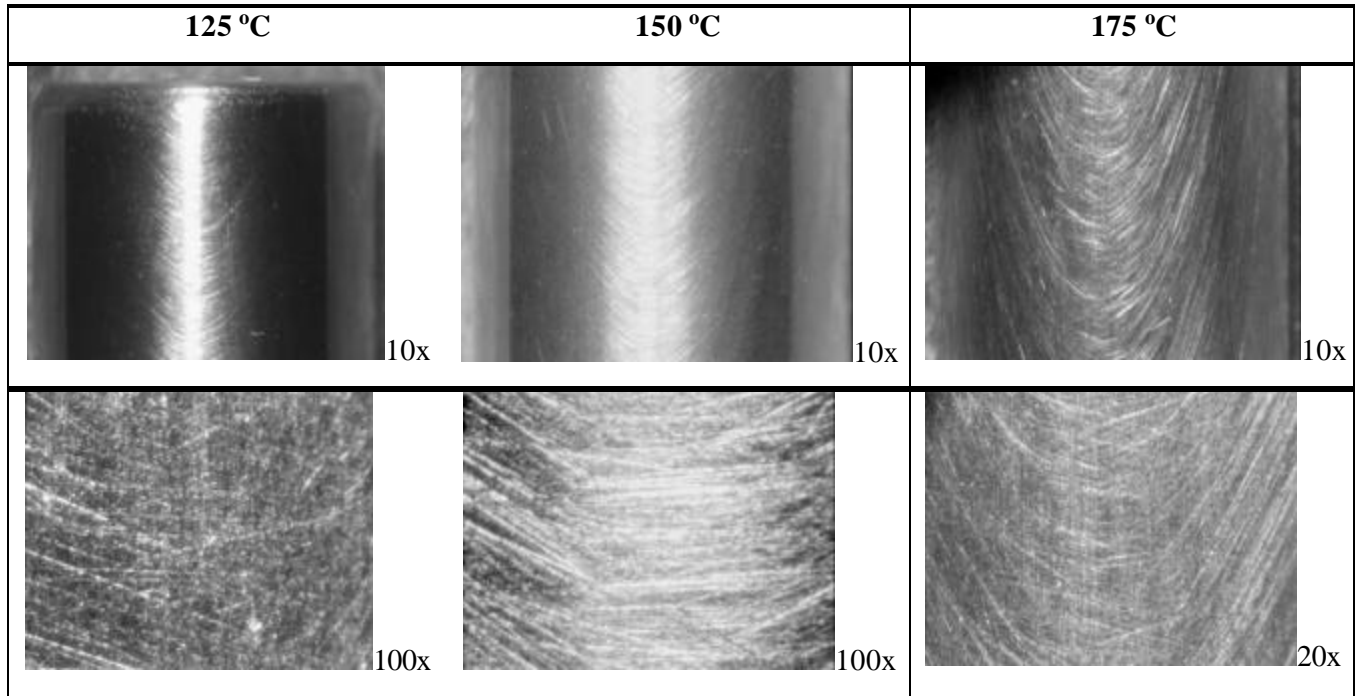


Figura III.5: Imagens da superfície dos eletrodos de trabalho. Referem-se ao aço 13Cr-5Ni-2Mo testado a 125 °C, 150 °C. e 175 °C em meio estático.

Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS).

Os corpos-de-prova de ambos os aços foram examinados pelo MEV/EDS após a realização de um corte transversal e posteriores embutimento e polimento até pasta de diamante 3 μm . O aço 13Cr apresentou produto de corrosão perceptível a olho nu para as temperaturas estudadas. Este produto de corrosão apresentou uma coloração cinza escuro e a intensidade da cor aumenta até a coloração preta na temperatura de 175 °C. Já no aço 13Cr-5Ni-2Mo somente a partir de 150 °C é que se começa a perceber um filme de produto de corrosão sobre sua superfície. Este filme apresenta uma coloração pouco intensa, ligeiramente amarelada.

Na figura III.6 são apresentadas as imagens de MEV dos eletrodos de trabalho do aço 13Cr em 125 °C, 150 °C e 175 °C, respectivamente, e em meio estático. Em 125 °C, uma camada homogênea de produto de corrosão com uma espessura menor que 1 μm pode ser observada. A espessura da camada aumenta com a temperatura, chegando a cerca de 3,5 μm em 150 °C e 64 μm em 175 °C. Como indicado nas imagens, uma análise elementar de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foi realizada em dois pontos da espessura das camadas de produtos de corrosão. Com exceção da amostra de 125 °C, a resolução lateral da fonte é bem menor que a espessura da camada e assim os resultados de EDS não levariam em conta a composição da matriz metálica. Em média, a relação atômica Cr/Fe da camada obtida em 150 °C variou entre 1,2 e 1,8, enquanto em 175 °C entre 7,6 e 8,9. Comparado à matriz metálica, com uma relação de aproximadamente 0,16, a camada de produtos de corrosão é bastante enriquecida em Cr, o que geralmente ocorre com os aços inoxidáveis. Neste caso pode-se lançar mão da hipótese da dissolução seletiva que diz que na interface filme/solução o processo de dissolução de Cr a CrIII é negligenciável se comparado ao de dissolução do Fe a FeIII (BETOVA, I., et al, 2002).

Na figura III.7 são apresentadas as imagens de MEV dos eletrodos de trabalho do aço 13Cr-5Ni-2Mo em 125 °C, 150 °C e 175 °C. Ao contrário do 13Cr, o aço 13Cr-5Ni-2Mo não mostrou camadas de produtos de corrosão perceptíveis ao MEV.

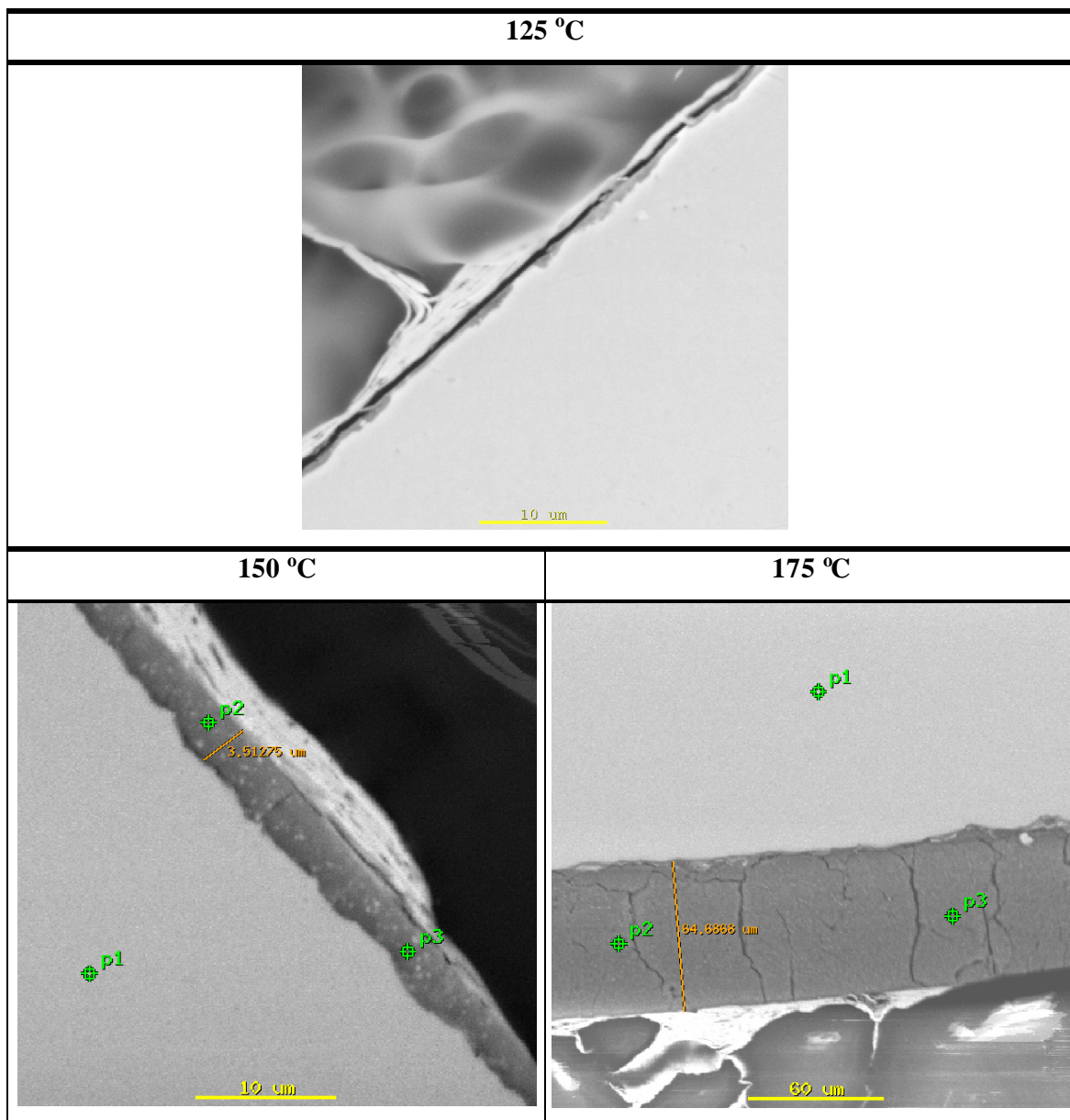


Figura III.6: Imagens de MEV do Aço 13Cr, segundo corte transversal, em meio estático sob pressão de CO₂.

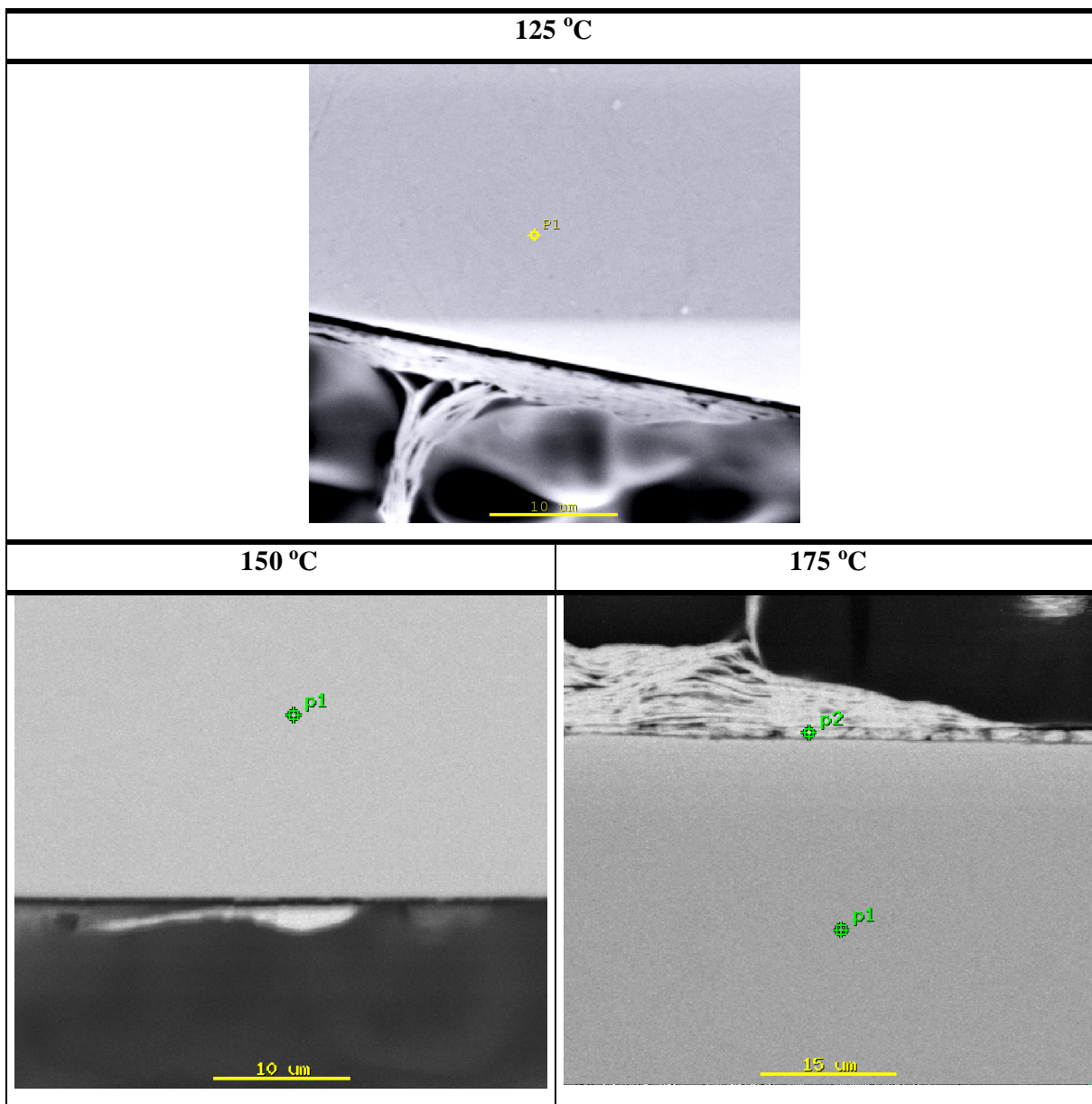


Figura III.7: Imagens de MEV do Aço 13Cr-5Ni-2Mo, segundo corte transversal, em meio estático sob pressão de CO₂.

III.1.2. Sistema Pressurizado com Mistura de CO₂/H₂S (0,2% de H₂S)

III.1.2.1. Ensaio Eletroquímico

Impedância Eletroquímica

Os ensaios realizados em meios de CO₂/H₂S seguiram os mesmos critérios que aqueles utilizados nos meios de CO₂, sendo que a pressão do sistema foi alcançada pela utilização de uma mistura gasosa de 0,2% de H₂S.

Os diagramas de impedância obtidos para os aços 13Cr e 13Cr-5Ni-2Mo nas temperaturas de 125 °C, 150 °C e 175 °C estão apresentados, segundo Nyquist, nas Figuras III.8 e III.9, respectivamente. Estes dados foram obtidos com tempos de até 163 horas de exposição dos materiais às condições de teste. Pela figura III.8 pode-se notar que em 125 °C, os espectros apresentam pelo menos um arco capacitivo em moderadas e baixas frequências. Este arco aumenta com o tempo e demonstra desta maneira o aumento da resistência à corrosão do aço 13Cr sob esta condição.

Em 150 °C dois arcos capacitivos podem ser evidenciados, sendo um em moderadas frequências e outro menos intenso em frequências baixas. Estes arcos evoluem com o passar do tempo sobrepondo-se um ao outro e finalizando em pelo menos um arco capacitivo com valores de Z_{real} praticamente dobrados. Já em 175 °C, o sistema também apresenta dois arcos capacitivos em moderadas e baixas frequências, sendo que o arco em moderadas frequências possui pouca intensidade. Mesmo assim, este arco evolui no decorrer do ensaio atingindo valores relativamente altos se comparados com o início do teste. Já o processo representado pelo arco em baixas frequências mantém-se como o principal deles ocorrendo na interface metal/solução e também tem sua intensidade aumentada no decorrer do ensaio.

Para o aço 13Cr-5Ni-2Mo as impedâncias apresentaram arcos totalmente abertos em todas as temperaturas, estando estes associados à alta resistência à corrosão do material. Desta maneira, entende-se que os mesmos processos corrosivos podem estar ocorrendo nas três temperaturas, porém com uma cinética muito lenta.

Como no caso do meio de CO₂ na temperatura de 175°C, achou-se interessante apresentar uma das visualizações de Bode, ângulo de fase versus frequência, para melhor visualizar os processos. Para o aço 13Cr, observa-se um deslocamento de ângulo de fase em 0,005 Hz que representa o principal processo capacitivo ocorrido na interface metal/solução.

Este processo é também observado no diagrama Nyquist com um arco bem definido na mesma frequência. Já para o aço 13Cr-5Ni-2Mo, pode-se observar dois picos entre 0,1 Hz e 10 Hz praticamente sobrepostos, indicando que os processos estão ocorrendo em frequências muito próximas.

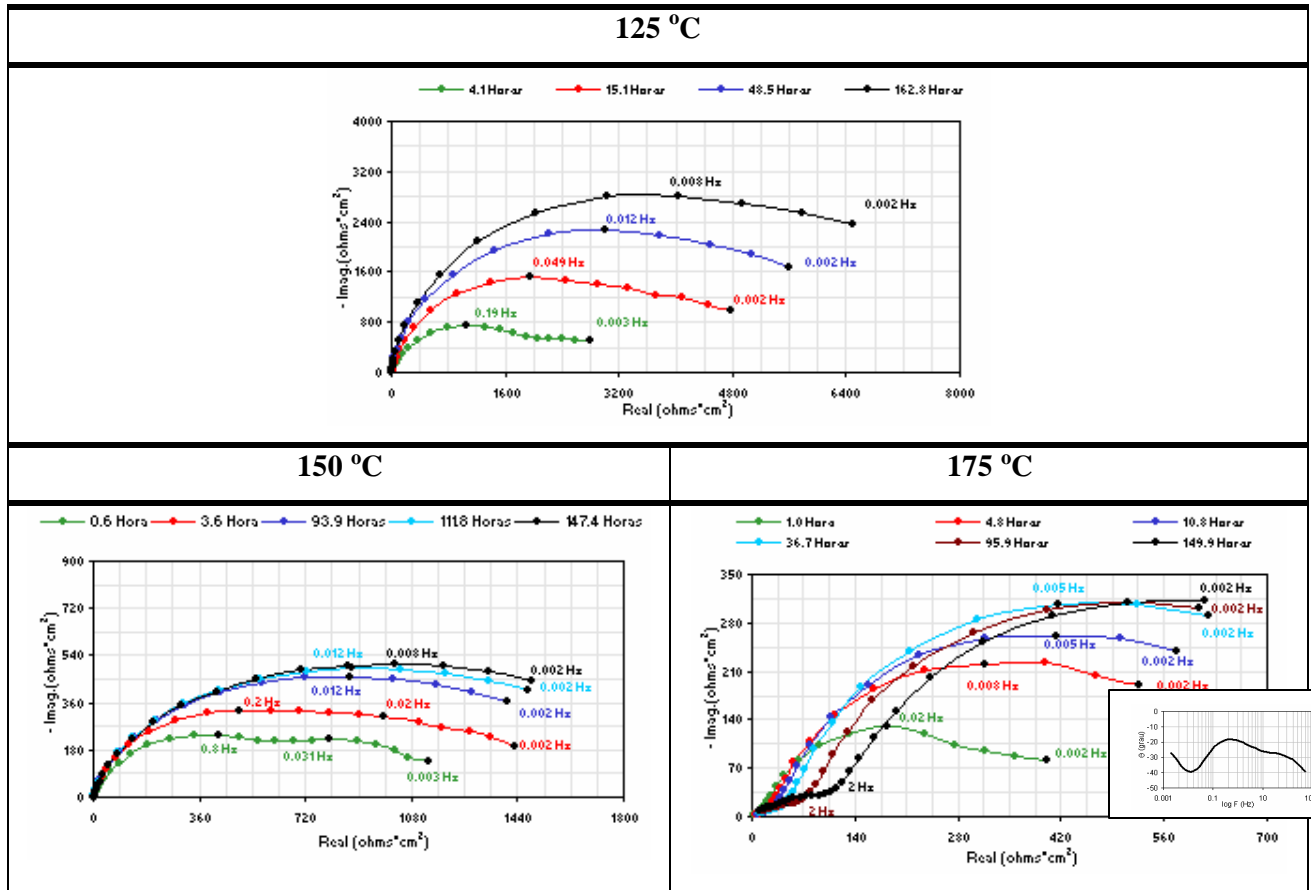


Figura III.8: Diagramas Nyquist para o aço 13Cr nas temperaturas de 125 °C, 150 °C e 175°C em meio estático pressurizado com CO₂/H₂S.

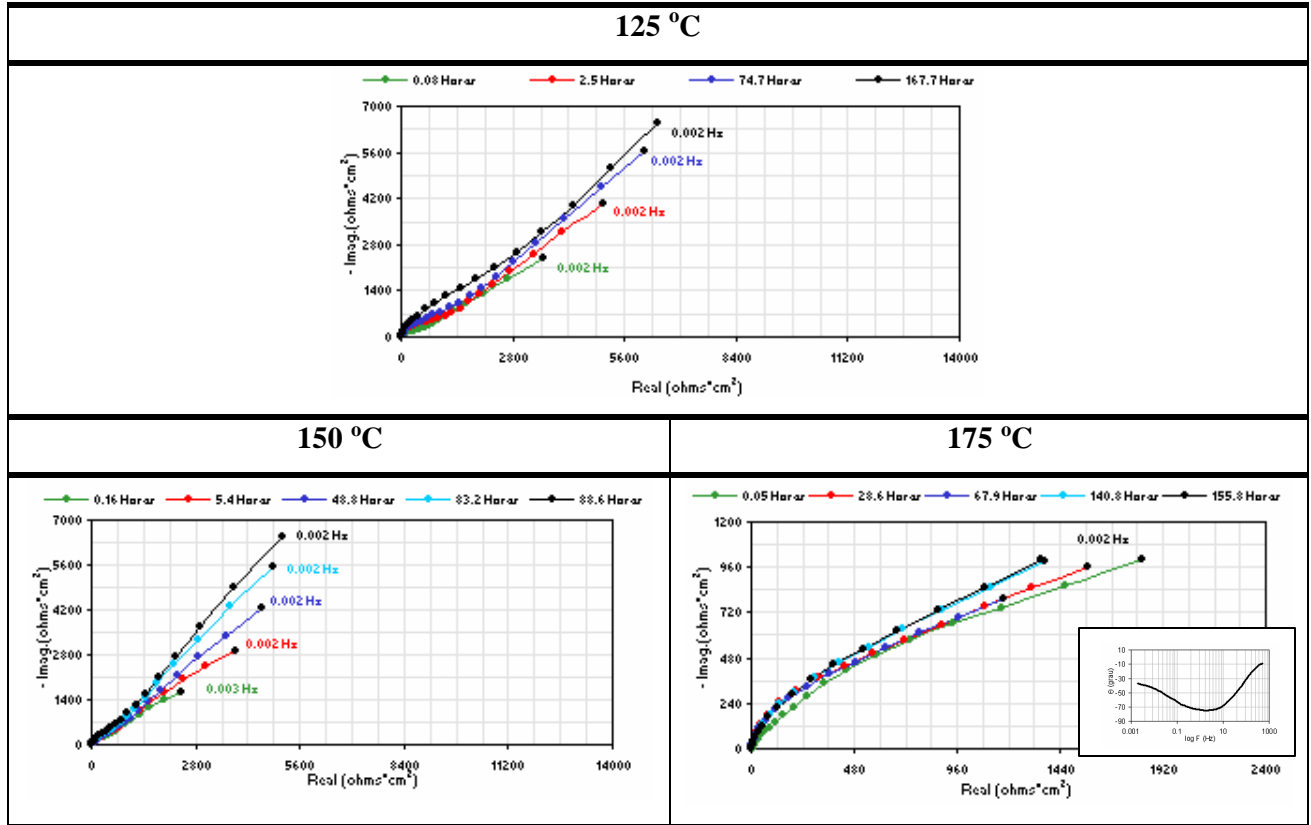


Figura III.9: Diagramas Nyquist para o aço 13Cr-5Ni-2Mo nas temperaturas de 125 °C, 150°C e 175 °C em meio estático pressurizado com CO₂/H₂S.

Resistência à Polarização Linear (RPL)

Os valores de RPL estão apresentados na tabela III.2 e foram obtidos após a última impedância realizada no sistema. Estes dados conferem com os pontos de Z_{real} obtidos nas menores frequências das impedâncias, fornecendo resistências de polarização muito próximas às obtidas por esta técnica não-estacionária. A única incoerência surge em 125 °C, pois a RPL atribui um valor de resistência menor ao 13Cr-5Ni-2Mo considerando-o inferior ao 13Cr. No entanto, pelo formato das curvas de impedância, podemos notar que o 13Cr-5Ni-2Mo se apresenta muito mais passivo que o 13Cr, pois diagramas abertos característicos de sistemas passivos são obtidos para o aço contendo Mo e Ni. De qualquer maneira as impedâncias dos dois aços os consideram passivos sob estas condições.

O comportamento apresentado pelas ligas inoxidáveis na temperatura de 125 °C ressalta o quanto a técnica de impedância eletroquímica descreve melhor a interface metal/solução que a resistência de polarização linear. Se analisarmos todas as impedâncias cujos arcos estão abertos, inclusive nas outras temperaturas, é bem claro que os aços devem possuir resistências à polarização bem superiores às apresentadas pela técnica de RPL, sendo observadas somente limite de frequência zero. Ocorre que a aquisição dos dados na RPL se dá em uma única frequência, enquanto que a impedância trabalha com uma ampla faixa de frequências. As RPL's apresentadas neste trabalho foram realizadas em 0,005 Hz. Nas impedâncias referentes ao aço 13Cr-5Ni-2Mo, observamos que o ponto obtido em 0,002 Hz, frequência próxima a da RPL, caracteriza um sistema bastante capacitivo e pela RPL esta informação é perdida, o que acaba por levar a resultados errôneos na análise final dos resultados. Desta maneira a RPL não é uma técnica apropriada para caracterizar sistemas passivos como os apresentados.

Tabela III-2: Valores de RPL para os Aços 13Cr e 13Cr-5Ni-2Mo em Condições Estáticas Sob Pressão de CO₂/H₂S.

T (°C)	13Cr	13Cr-5Ni-2Mo
	RPL (Ohms.cm ²)	RPL (Ohms.cm ²)
125	7012	5751
150	1494	4750
175	619	1262

III.1.2.2. Ensaios de Perda de Massa

Os resultados de perda de massa estão apresentados na Figura III.10 (A) e (B), sob a forma de taxa de corrosão, para os aços 13Cr e 13Cr-5Ni-2Mo respectivamente. Como esperado, observam-se valores crescentes de taxa de corrosão com o aumento da temperatura. Mais uma vez, os valores referentes ao aço 13Cr-5Ni-2Mo são bem menores que aqueles observados para o aço 13Cr, indicando uma resistência à corrosão bem superior deste aço; e isso pode ser observado nos ensaios eletroquímicos. A razão entre a taxa de corrosão do aço 13Cr e a taxa de corrosão do aço 13Cr-5Ni-2Mo é de 5,5 vezes em 125 °C, 2,7 vezes em 150 °C, e 3,1 vezes em 175 °C. Diferentemente dos ensaios isentos de H₂S, estes valores são praticamente constantes com a temperatura, demonstrando que apesar de maiores taxas de corrosão, o aço 13Cr não tem sua resistência à corrosão piorada em relação ao 13Cr-5Ni-2Mo pelo aumento da temperatura. Este efeito pode ser atribuído à presença do H₂S, que tende a formar uma camada protetora de FeS na superfície do aço 13Cr diminuindo a cinética dos processos corrosivos.

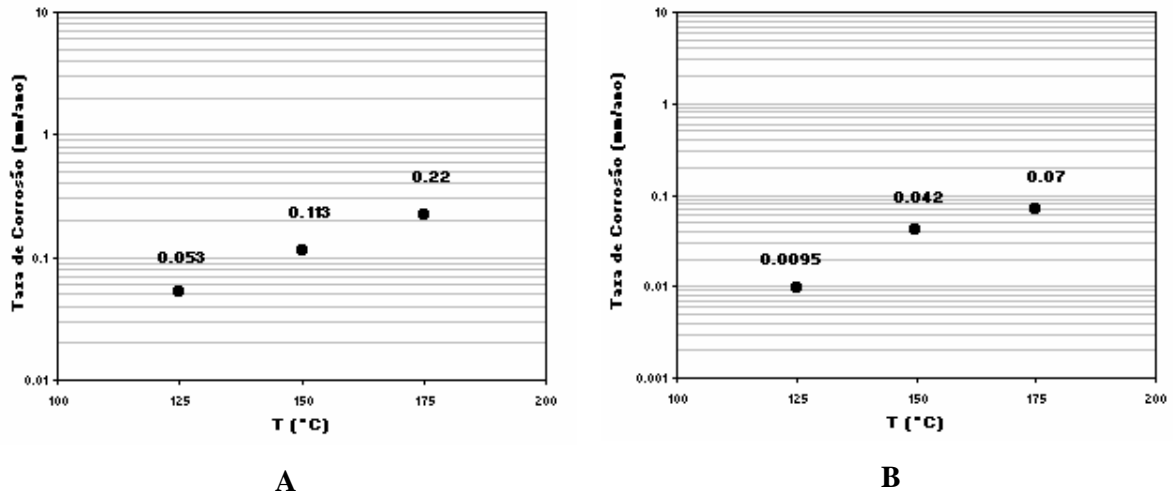


Figura III.10: Taxas de corrosão obtidas por perda de massa, sendo (A) para o 13Cr e (B) para o 13Cr-5Ni-2Mo em sistema pressurizado com CO₂/H₂S e meio estático.

III.1.2.3. Análise de Superfície

Imagens

Também nos ensaios com H₂S, ao se avaliar a superfície dos aços após os ensaios, observou-se que a corrosão uniforme ocorreu em ambos os aços. Mais uma vez o aço 13Cr foi o que apresentou um grau de severidade maior deste tipo de corrosão, apresentando um gradual escurecimento da superfície indicando produtos de corrosão. No aço 13Cr-5Ni-2Mo o mesmo foi observado em 150 °C e 175 °C, porém com menor intensidade.

As imagens apresentadas pelas figuras III.11 e III.12 mostram ampliações referentes aos eletrodos de trabalho dos aços 13Cr e 13Cr-5Ni-2Mo, respectivamente, e foram obtidas momentos depois do término dos ensaios. Para o aço 13Cr, pode-se notar que houve corrosão localizada somente em 175 °C e pites da ordem de 20 μm de profundidade puderam ser detectados. Já o aço 13Cr-5Ni-2Mo apresenta corrosão localizada em 150 °C e aparentemente é um tipo de corrosão alveolar.

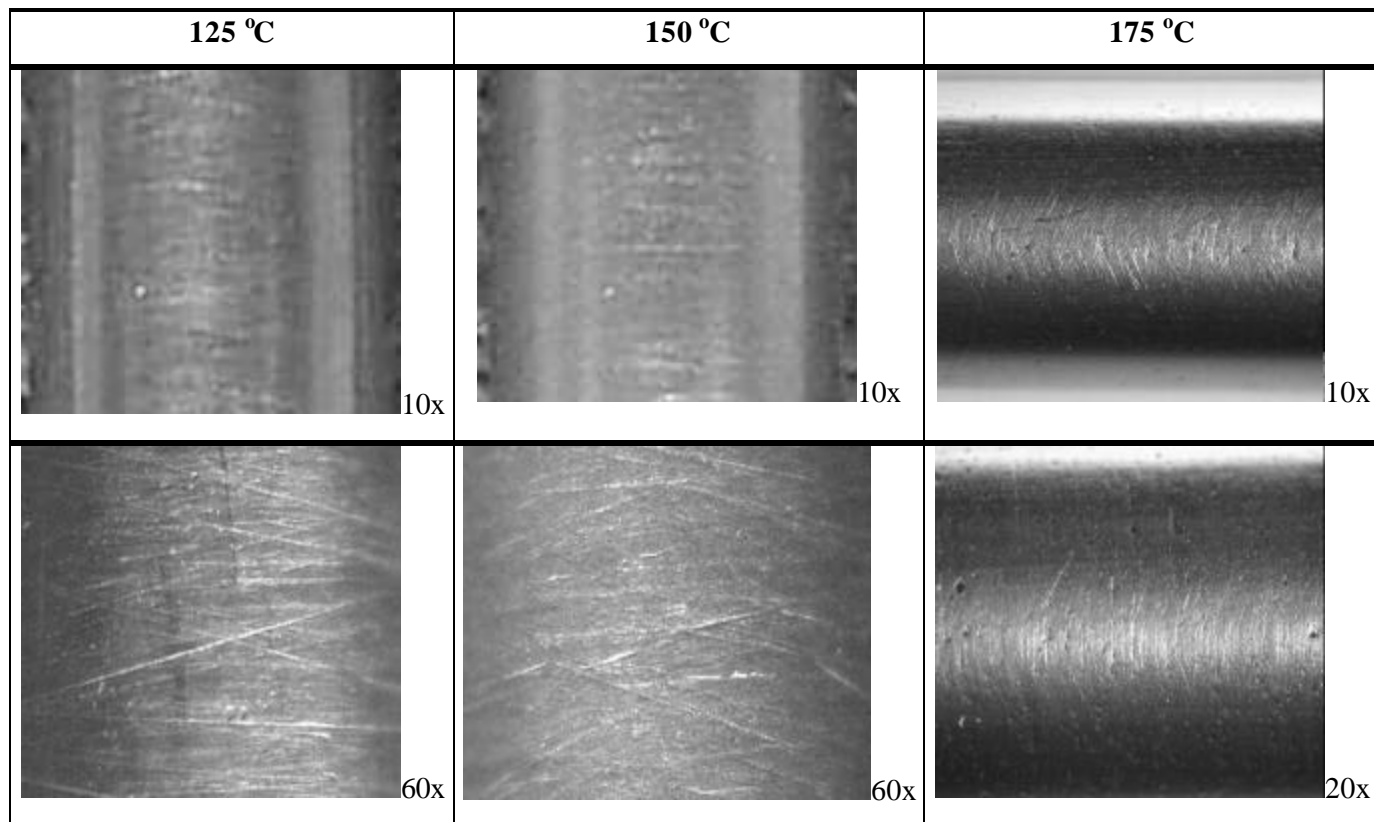


Figura III.11: Imagens da superfície dos eletrodos de trabalho. Referem-se ao aço 13Cr testado a 125 °C, 150 °C e 175 °C em meio estático sob pressão de CO₂/H₂S.

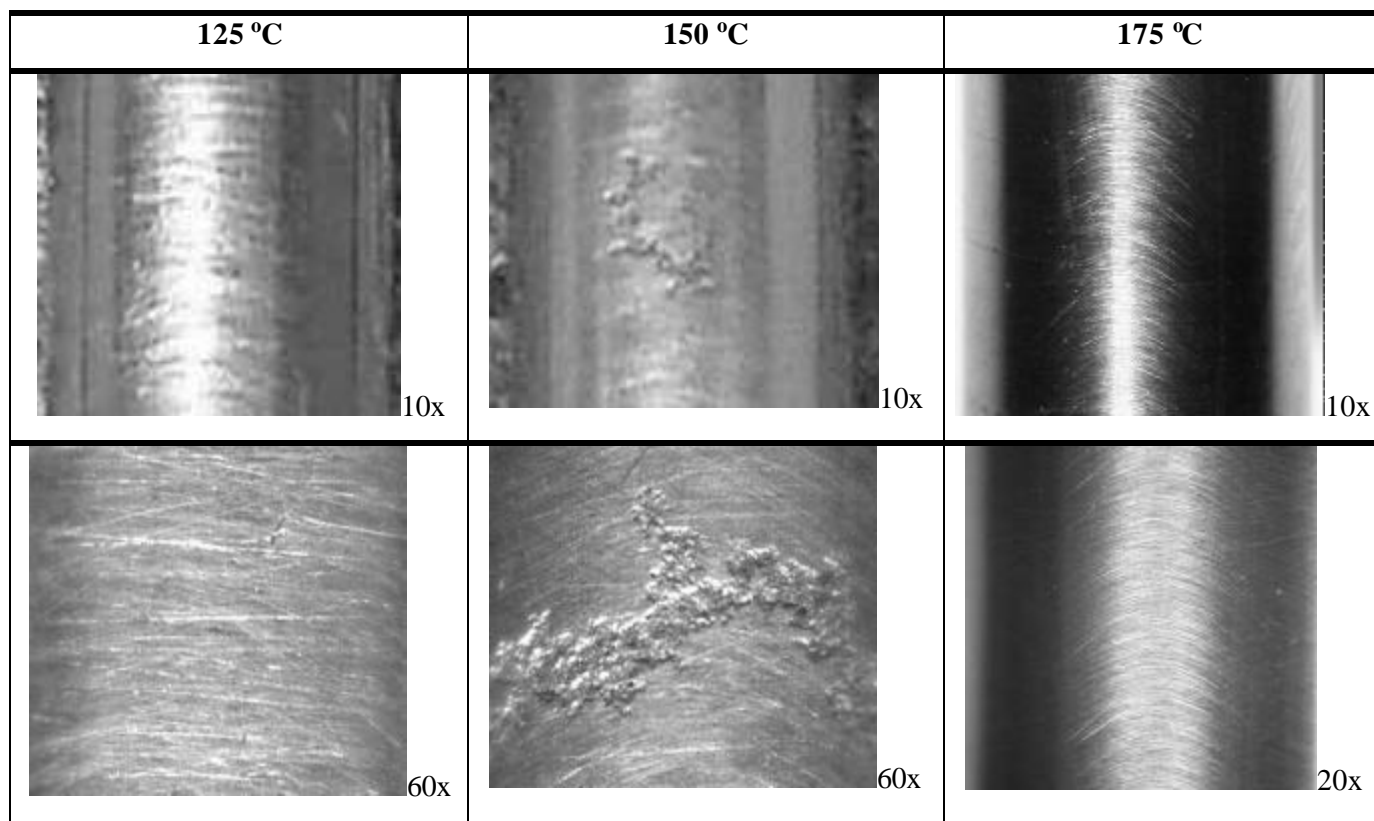


Figura III.12: Imagens da superfície dos eletrodos de trabalho. Referem-se ao aço 13Cr-5Ni-2Mo testado a 125 °C, 150 °C e 175 °C em meio estático sob pressão de CO₂/H₂S.

Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS).

Nos meios de CO₂/H₂S o aço 13Cr apresentou produtos de corrosão perceptíveis a olho nu para as temperaturas estudadas. Assim como nos meios de CO₂, estes produtos apresentaram coloração cinza escuro e a intensidade da cor aumentou até a coloração preta na temperatura de 175 °C. Já para o aço 13Cr-5Ni-2Mo, um filme ligeiramente azulado passou a ser evidente a partir de 150 °C.

Na figura III.13 são apresentadas as imagens de MEV dos eletrodos de trabalho do aço 13Cr em 125 °C, 150 °C e 175 °C, respectivamente. Em 125 °C, uma camada homogênea de produto de corrosão com uma espessura menor que 1 µm pode ser observada. A espessura da camada aumenta com a temperatura, chegando a cerca de 2,8 µm em 150 °C e 6,9 µm em 175

°C. Como indicado nas imagens, uma análise elementar de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foi realizada em alguns pontos da espessura das camadas de produtos de corrosão visando avaliar a presença de Cr, Fe e S. A relação mássica Cr/Fe da camada obtida em 150 °C variou entre 1,6 e 3,0 e a relação Cr/S estabeleceu-se na faixa entre 7,7 e 5,1. Para 175 °C, a análise foi realizada em três pontos distintos pois é bastante clara a presença de uma camada dupla de produto de corrosão. Nos pontos 2 e 3, análises realizadas na camada interna, a relação Cr/Fe foi de 1,6 e 1,8 e Cr/S de 3,7. Já no ponto 4, referente à camada externa, a relação Cr/Fe ficou em 0,4 e a de Cr/S se em 1,0.

Comparadas à matriz metálica, com a relação Cr/Fe 0,16, as camadas de produtos de corrosão são enriquecidas em Cr, o que geralmente ocorre com os aços inoxidáveis. O que é interessante notar é que certo teor de S foi detectado, que indica a presença provável de FeS. Em 175 °C a camada interna é mais rica em Cr que em Fe enquanto que o contrário ocorre com a camada mais externa. Também o aumento de S em relação Cr pode ser observado.

Pelas micrografias podemos notar que menores espessuras de camadas foram obtidas em meios com H₂S se comparadas àquelas obtidas em meios somente com CO₂. Então, pode-se dizer que o substrato foi menos atacado e portanto, como observado nos ensaios eletroquímicos e de perda de massa, nestes meios de H₂S, o aço ficou mais protegido. Em 175 °C este efeito foi bastante expressivo pois no meio isento de H₂S camadas de até 64 µm de espessura foram obtidas enquanto que no meio com este gás as camadas alcançaram espessura de apenas 6,9 µm. Estando menos espessas e ainda apresentando uma composição diferente, estas camadas mostram-se menos trincadas, o que contribuiu para a diminuição da exposição do substrato metálico ao meio e conseqüentemente provocou uma menor taxa de corrosão.

Este comportamento está condizente com os ensaios eletroquímicos, que demonstraram maiores resistências à corrosão para este aço nestes meios de CO₂/H₂S.

Na figura III.14 são apresentadas as imagens de MEV dos eletrodos de trabalho do aço 13Cr-5Ni-2Mo em 125 °C, 150 °C e 175 °C. Ao contrário do 13Cr, o aço 13Cr-5Ni-2Mo não mostrou camadas de produtos de corrosão perceptíveis ao MEV. Este comportamento estaria coerente com os dados de perda de massa e eletroquímicos que indicam baixa taxa de corrosão para este aço nas condições avaliadas.

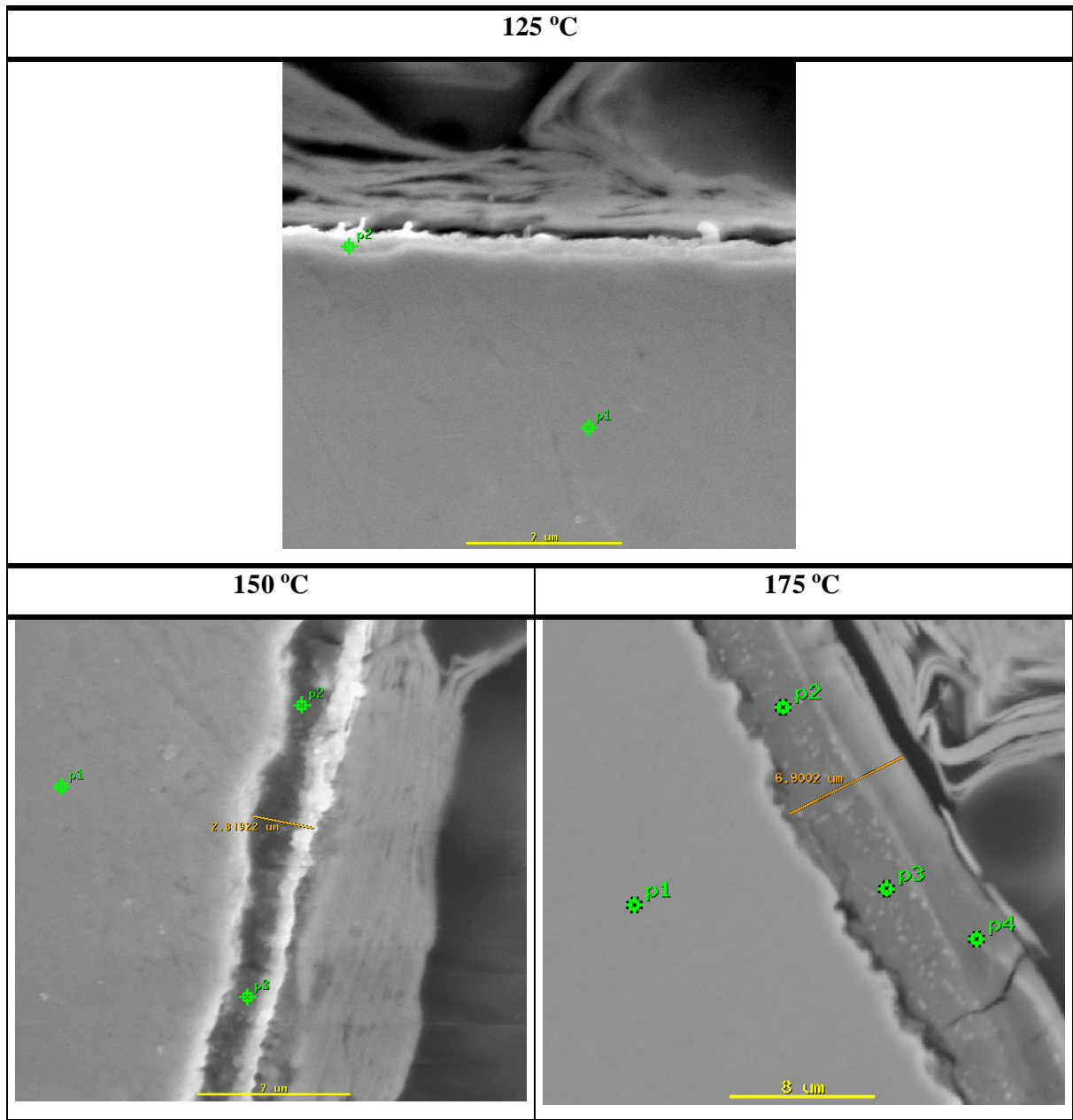


Figura III.13: Imagens de MEV do Aço 13Cr, segundo corte transversal, em meio estático sob pressão de CO₂/H₂S.

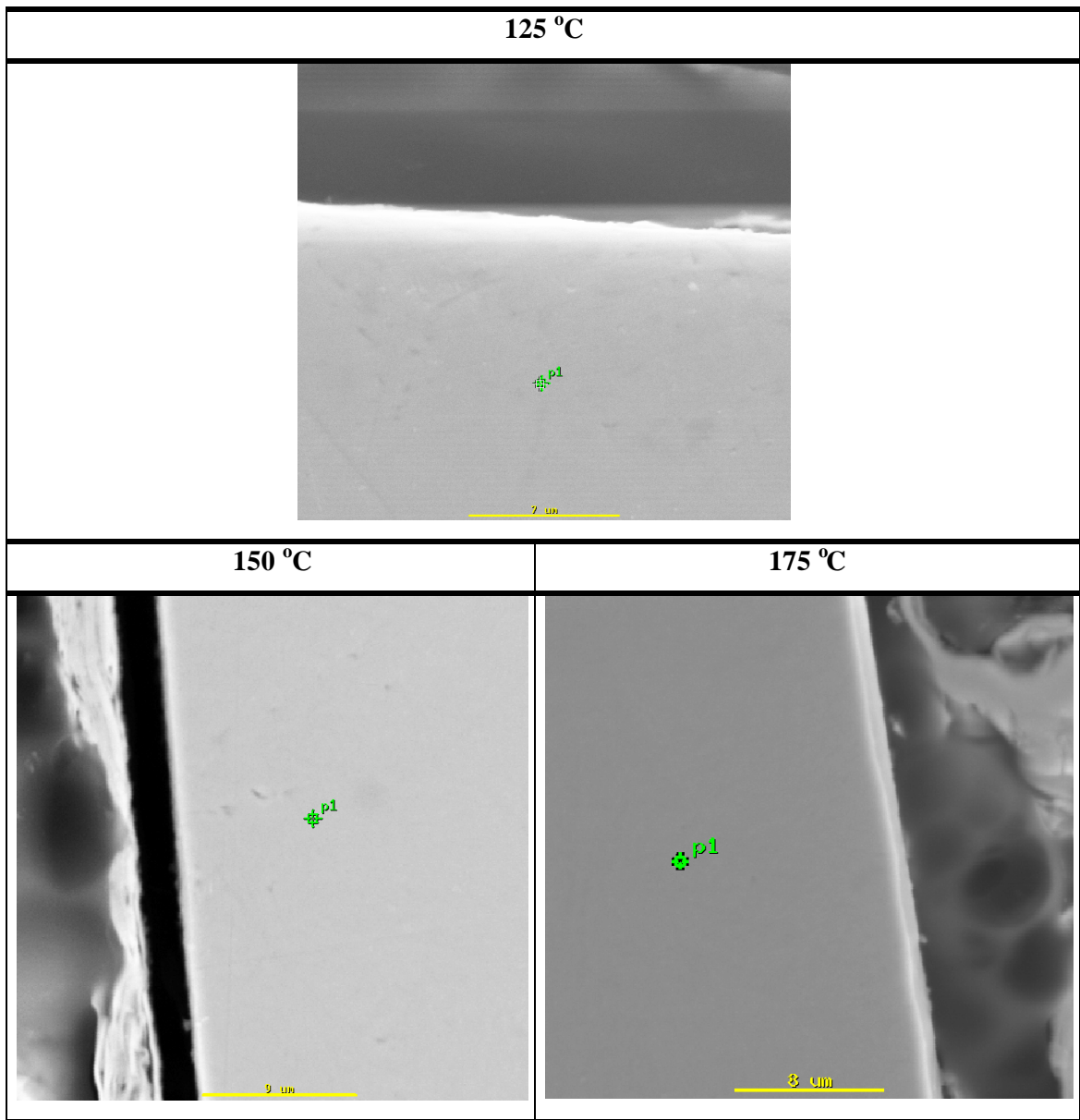


Figura III.14: Imagens de MEV do Aço 13Cr-5Ni-2Mo, segundo corte transversal, em meio estático sob pressão de $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$.

III.1.3. Discussão

Pelos dados apresentados até então, podemos observar que a temperatura tem forte influência na resistência à corrosão do aço 13Cr quando exposto aos meios de CO₂. Ao se analisar as impedâncias, notamos, pela intersecção do diagrama com o eixo das abscissas na região de baixas frequências ($f \rightarrow 0$), que os valores de Zreal decaem mais de dez vezes entre 125 °C e 175 °C. Um comportamento análogo foi obtido pelos dados de RPL e perda de massa.

Pelas imagens obtidas no MEV observamos uma camada disposta sobre a superfície do aço cuja espessura aumenta com a temperatura. Em contra-partida a resistência à corrosão diminui. Pode-se concluir que as camadas de produtos de corrosão têm seu poder protetor comprometido na medida em que a temperatura aumenta, não fornecendo qualquer proteção ao aço 13Cr na temperatura mais alta. Pelas imagens da figura III.6 pode-se observar que as camadas são totalmente trincadas e que a incidência destas trincas aumentam com a temperatura. Desta maneira o substrato permanece exposto ao meio agressivo durante todo o ensaio e assim o processo corrosivo não é contido. É sabido que pequenos defeitos estruturais podem ocorrer nos filmes gerados em altas temperaturas devido a alta mobilidade iônica presente em tais condições (BETOVA, I. et al., 2002). Estes defeitos se propagam e podem desencadear trincas.

Até então é razoável propor que em 125 °C o aço é inicialmente atacado pelo meio agressivo e com o tempo os produtos de corrosão gerados passam a protegê-lo evitando a corrosão, daí a pequena espessura da camada e o relativamente alto valor de Zreal. Em 150 °C, o aço é atacado com maior intensidade e o produto de corrosão formado não fornece uma proteção adequada. Isto provavelmente ocorre devido às trincas presentes na camada, como já descrito anteriormente. Assim, uma camada mais espessa que em 125 °C é gerada nesta condição. Em 175 °C os mesmos processos devem ocorrer, porém com uma cinética muito mais elevada, levando à formação de uma camada com uma espessura muito maior, com muitas trincas e com muito menor poder protetor.

Com relação ao aço 13Cr-5Ni-2Mo as impedâncias demonstraram um comportamento bastante passivo do aço em todas as temperaturas trabalhadas, com seus arcos capacitivos totalmente abertos. Entretanto pode-se notar que com o aumento da temperatura há uma

diminuição dos valores limites de Z_{real} ($f \rightarrow 0$), demonstrando mais uma vez a influência da temperatura. Os dados de perda de massa e de RPL condizem com os resultados de impedância, demonstrando o comportamento passivo deste aço. Também, as imagens de MEV da figura III.7 demonstram ausência de camadas de produtos de corrosão, confirmando os resultados de impedância eletroquímica.

Quanto a corrosão localizada, somente o aço 13Cr foi susceptível ao ataque por pites.

Para os meios de H_2S , o aço 13Cr apresentou as mesmas tendências observadas nas condições isentas deste gás, tendo a diminuição da resistência à corrosão com o aumento da temperatura. É interessante notar que se compararmos os dados eletroquímicos do aço 13Cr na presença e na ausência de H_2S , notamos uma maior resistência à corrosão nos meios de H_2S . Isto se deve, segundo UEDA, M., et al, 1996, ao sulfeto de ferro formado na superfície deste aço devido ao H_2S presente. Isto indica que a camada de óxido pré-existente não suporta a agressividade dos meios de CO_2/H_2S e se rompe expondo a base metálica ao meio. Devido ao H_2S uma nova camada contendo também sulfetos, mais provavelmente sulfeto de ferro (FeS), se forma e protege o aço e assim taxas de corrosão menores são observadas. Este comportamento é observado também nos dados de perda de massa, sendo mais claro em 175 °C.

Pelas imagens de MEV camadas menos espessas foram obtidas para estas condições, comportamento este condizente com as menores taxas de corrosão obtidas pelos ensaios eletroquímicos e por perda de massa. Em 175 °C estes efeitos foram mais expressivos e a presença de uma camada dupla foi observada, sendo esta composta por uma camada externa mais rica em compostos de enxofre. Isto diminuiu a cinética dos processos corrosivos e portanto taxas de corrosão menores foram obtidas.

Já o aço 13Cr-5Ni-2Mo se comporta de maneira contrária. Mesmo sempre tendo taxas de corrosão muito menores que o 13Cr, ao comparar os resultados eletroquímicos em meios isentos ou não de H_2S , nota-se que este gás promove uma pequena queda na resistência deste aço, principalmente em 125 °C e 175 °C. Apesar disso, o aço continua demonstrando alta resistência à corrosão generalizada nos meios em questão. Isto demonstra que a camada de óxido pré-existente sofre um ataque do meio de maneira mais intensa, mas que mesmo assim resiste bem a este processo. Os dados de perda de massa demonstram também esta perda de

resistência do aço 13Cr-5Ni-2Mo pela adição de H₂S. Este comportamento indica que para o H₂S proteger o aço, ele deve atingir a base metálica, o que aço 13Cr-5Ni-2Mo não permite.

Sob estas condições pites são observados em 175 °C no aço 13Cr. Já no aço 13Cr-5Ni-2Mo um tipo de corrosão aparentemente alveolar pode ser identificada em 150 °C.

III.2. Ensaios em Meios Dinâmicos

III.2.1. Sistema Pressurizado com CO₂

III.2.1.1. Ensaios Eletroquímicos

Estes ensaios foram realizados em um LOOP de corrosão mantendo a velocidade do meio reacional em 1m.s⁻¹, como descrito no item II.2.1. Esta velocidade foi adotada por refletir uma realidade encontrada em campo.

Potencial de Corrosão

O potencial de corrosão foi monitorado ao longo de todo o ensaio, tendo seus valores adquiridos momentos antes de cada ensaio eletroquímico. A figura III.15 apresenta o comportamento desta variável versus tempo. Podemos notar que os potenciais referentes ao aço 13Cr-5Ni-2Mo encontram-se todos muito próximos entre si, e praticamente em zero, demonstrando independência da temperatura. Já o aço 13Cr apresenta valores compreendidos entre -50mV e -100mV e demonstram uma queda com o aumento da temperatura. Somente em 175 °C o potencial foge à tendência inicialmente observada, tendo seu valor novamente em aproximadamente -50 mV. Estes valores de potencial obtido para cada aço é que foram utilizados como base dos ensaios eletroquímicos descritos a seguir.

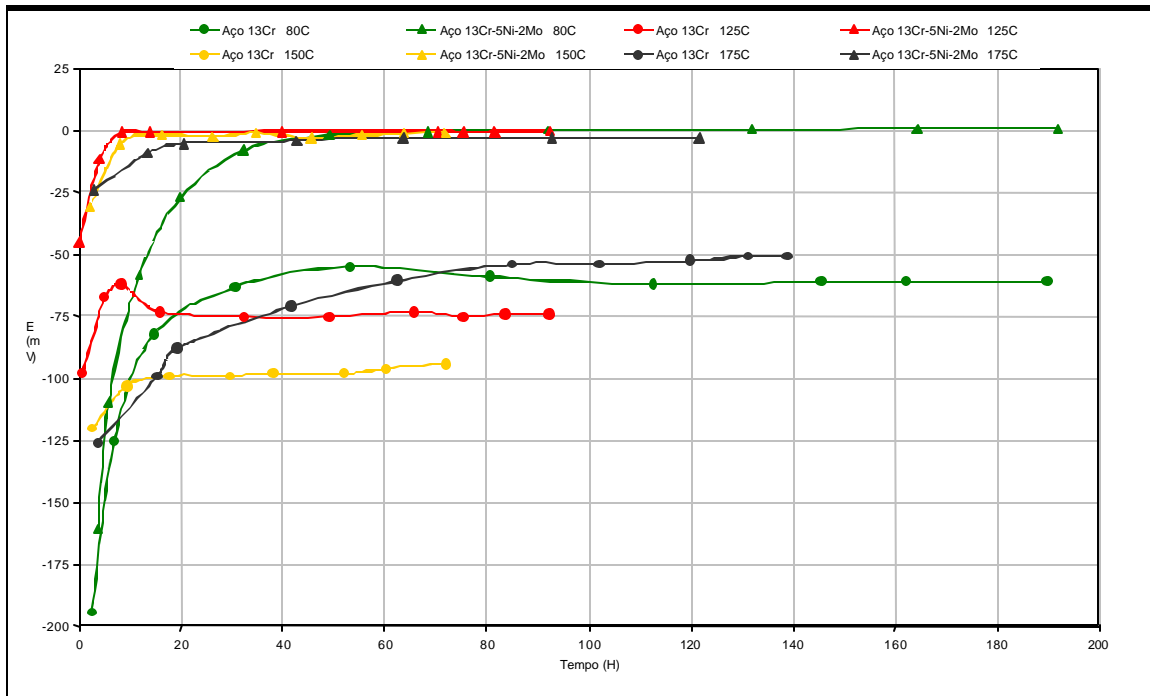


Figura III.15: Potencial de corrosão ao longo do tempo para os aços 13Cr e 13Cr-5Ni-2Mo, nas temperaturas de 80 °C, 125 °C, 150 °C e 175 °C, no sistema pressurizado com CO₂ e meio a 1m.s⁻¹.

Impedância Eletroquímica

Os diagramas de impedância referentes ao aço 13Cr exposto a 80 °C, 125 °C, 150 °C e 175 °C estão apresentados na figura III.16. Em 80 °C, nota-se a presença de um único arco capacitivo com valores de Zreal relativamente altos. Essas impedâncias evoluem com o passar do tempo elevando os valores de resistência em quase 5 vezes ao longo de 8 dias. Em 125 °C as impedâncias caracterizam-se por apresentar pelo menos dois arcos capacitivos, sendo um localizado em altas frequências e outro em frequências mais baixas. O processo representado pelo arco em altas frequências tem sua resistência bastante aumentada no decorrer do ensaio. Já o representado pelo arco em baixas frequências diminui com passar do tempo. O valor de Zreal total se mantém em aproximadamente 900 ohms.cm², indicando que apesar das alterações ocorridas no sistema o aço se mantém com a mesma resistência à corrosão ao final das 92,3 horas de ensaio.

Já em 150 °C nota-se também a presença de dois arcos capacitivos em moderadas e baixas frequências. O arco presente em altas frequências pouco evolui, enquanto que o

relacionado às baixas demonstra maior evolução com o tempo. Em 175 °C pode-se destacar pelo menos dois arcos capacitivos, nas primeiras 17 horas, em altas e moderadas frequências e ainda um arco indutivo em baixas frequências, caracterizando o transporte de íons através de um filme, como descrito por MAGALHÃES, A. A. O., 2002. Com o passar do tempo, esse arco indutivo desaparece e como resultado uma série de arcos parecem se sobrepor em baixas frequências, tornando o diagrama bastante complexo. Ao final das 140 horas de ensaio a resistência total do sistema aumentou em praticamente três vezes.

A figura III.17 mostra os espectros de impedância referentes ao aço 13Cr-5Ni-2Mo exposto às temperaturas de 80 °C, 125 °C, 150 °C e 175 °C. Destaca-se a presença de dois arcos capacitivos para todas as temperaturas, sendo que apenas em 80 °C o primeiro arco (0,8 Hz) também é significativo. Nas outras temperaturas, desprezíveis arcos aparecem em altas frequências cujo valor de impedância pouco influencia na impedância total do sistema. Em 80 °C, o arco em 0,8 Hz permanece inalterado ao longo de todo o ensaio, enquanto que aquele presente em baixas frequências evolui com o tempo tornando-se mais aberto e assim indicando alta resistência à corrosão nesta temperatura. Uma observação importante é que nas primeiras horas os arcos apresentam-se como abertos. Com o passar do tempo eles se fecham e voltam a abrir depois como observado. Isto poderia indicar a quebra do filme pré-existente e posterior formação de um filme protetor. Para cada uma das outras temperaturas observa-se uma evolução das impedâncias com o tempo praticamente triplicando seus valores ao final dos ensaios.

Pela visualização de Bode em 175°C, ângulo de fase versus frequência (detalhe), observa-se deslocamentos de ângulo de fase sobrepostos entre 0,001 e 10Hz, que indicam vários processos ocorrendo na interface metal/solução como observado pela representação de Nyquist. Já para o aço 13Cr-5Ni-2Mo, pode-se observar dois picos em aproximadamente 0,1Hz, praticamente sobrepostos, corroborando com o arco no diagrama de Nyquist levemente achatado.

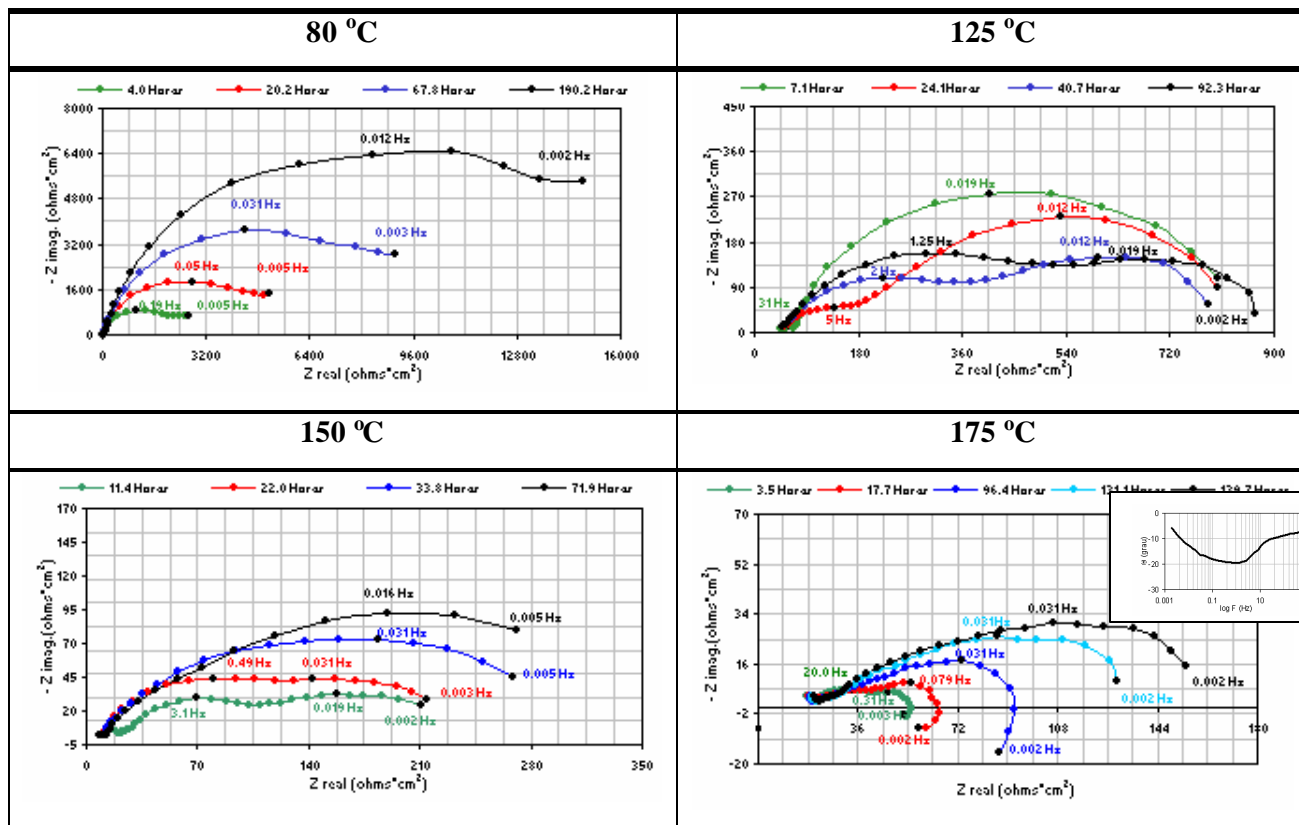


Figura III.16: Diagramas Nyquist para o aço 13Cr nas temperaturas de 80 °C, 125 °C, 150 °C e 175 °C, pressurizado com CO₂ e meio a 1m.s⁻¹.

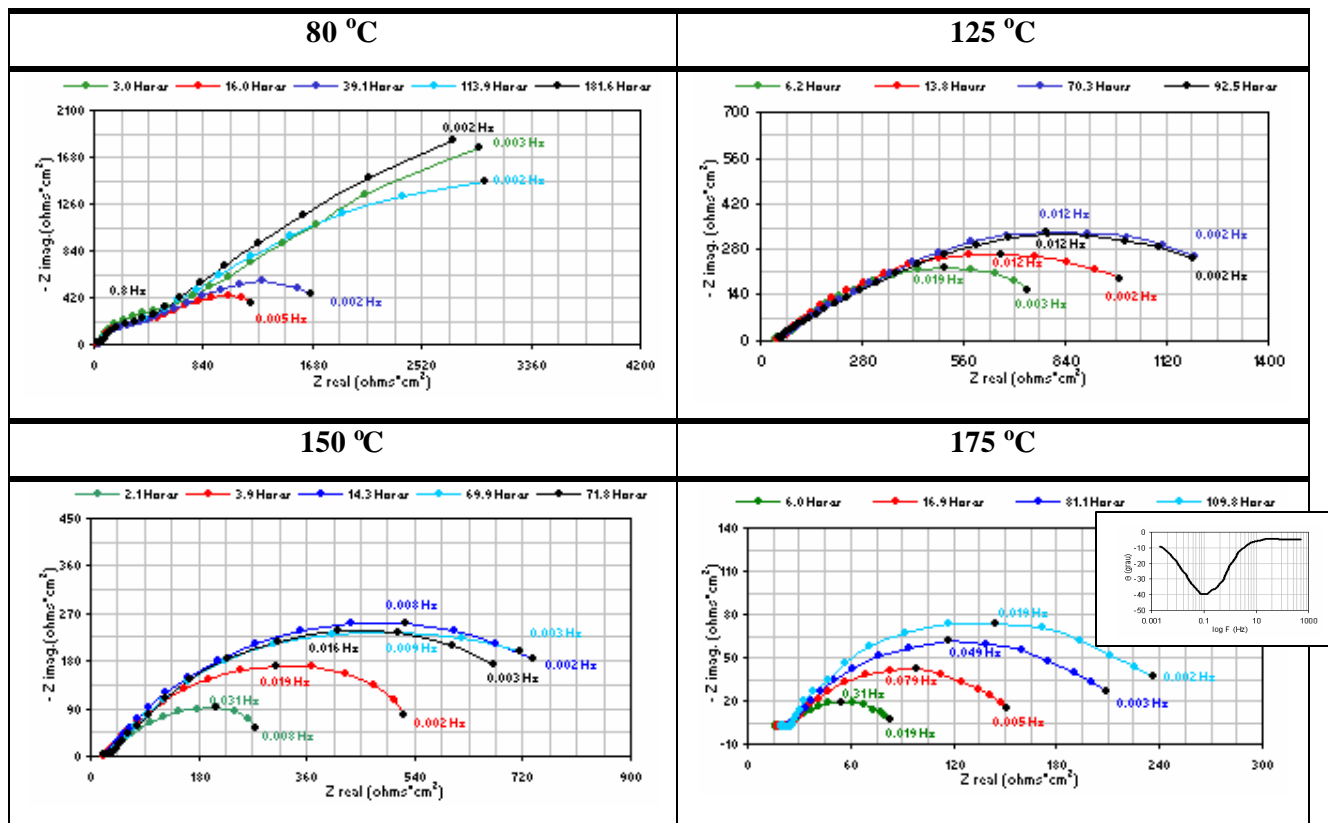


Figura III.17: Diagramas Nyquist para o aço 13Cr-5Ni-2Mo nas temperaturas de 80 °C, 125 °C, 150 °C e 175 °C, pressurizado com CO₂ e meio a 1m.s⁻¹.

Resistência à Polarização Linear

Os resultados de Resistência de Polarização Linear para as condições dinâmicas estão apresentados na Tabela III.3. Os valores de RPL estão condizentes com os dados de impedância. Eles coincidem com os valores de Z_{real} das impedâncias na menor frequência, e mostram a superioridade do aço 13Cr-5Ni-2Mo para a maioria das condições. A única exceção em 80 °C. Nesta condição a RPL concorda com a impedância em termos de valores, pois seu R_p é bastante próximo ao valor apresentado pelo ponto de menor frequência. No entanto, a RPL é um ensaio que se restringe a apenas o fornecimento da R_p , e não dá maiores informações cinéticas do sistema. Ao observar a impedância nesta temperatura nota-se um arco capacitivo aberto, com características bastantes passivas, e que apesar do valor de Z_{real} referente à menor frequência ser relativamente baixo, esta impedância indica que o sistema deve possuir valores de Z_{real} bem maiores quando $f \rightarrow 0$.

Tabela III-3: Valores de RPL para os Aços 13Cr e 13Cr-5Ni-2Mo em Condições de Meio Dinâmico.

T (°C)	13Cr	13Cr-5Ni-2Mo
	RPL (Ohms.cm²)	RPL (Ohms.cm²)
80	13465	3730
125	857,6	1207
150	296,7	696,4
175	90,9	201,6

Permeação de Hidrogênio

Os resultados de permeação de hidrogênio para os aços 13Cr e 13Cr-5Ni-2Mo estão apresentados na figura III.18. A codificação **A** indica o início do ensaio e **B** o ensaio completo.

Inicialmente a corrente é bem próxima ao zero uma vez que não há meio agressivo em contato com os corpos de prova (eletrodos de trabalho de cada material). Pela figura A, tratando-se do aço 13Cr, podemos notar que a solução ao entrar em contato com o aço provoca um súbito aumento na corrente chegando a valores de $2,03 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-1}$ (25°C). Isto pode ser atribuído a uma desestabilização momentânea do filme óxido pré-existente na superfície deste aço. Esta desestabilização em poucos minutos é contornada e a corrente volta a cair, como se o filme protetor tivesse se re-estruturando. Com o aumento da temperatura de 25°C para 80°C , a corrente volta a subir e atinge um máximo de $2,34 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-1}$, indicando mais uma vez uma desestabilização do filme protetor. Com o passar do tempo a corrente volta a cair, novamente demonstrando a re-estruturação do filme. Ao pressurizar o sistema com CO_2 um pico pouco intenso na corrente é observado, mas mesmo assim esta continua caindo e se estabiliza em torno $0,9 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-1}$. Por volta de 80 horas, há uma nova queda e parece manter uma tendência decrescente a partir de então.

A permeação de hidrogênio referente ao aço 13Cr-5Ni-2Mo demonstra comportamento parecido ao do aço 13Cr. Com a adição da solução teste a corrente de permeação alcança um valor de $2,06 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-1}$ (25°C). Isto se deve aos mesmos motivos citados para o aço 13Cr, envolvendo a camada de óxido pré-existente. Com o aumento da temperatura de 25°C para 80°C , a corrente começa a subir e chega a um máximo de $1,6 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-1}$. Com o passar do tempo esta volta a cair, indicando uma re-estruturação do filme protetor. Também, um pequeno pico é observado no momento da pressurização com CO_2 . A corrente de permeação continua caindo e se estabiliza em torno $0,5 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-1}$ e assim se mantém até o final do ensaio. Alguns picos de corrente, que chegam aos patamares alcançados pelo 13Cr ($0,9 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-1}$) ocorrem durante o ensaio, o que indica que em alguns momentos algum processo ocorre que facilita a permeabilidade do hidrogênio no aço 13Cr-5Ni-2Mo. Este processo pode estar relacionado com eventuais quebras na camada protetora pré-existente.

Se compararmos os dois aços, podemos destacar alguns pontos: tratando-se do efeito da adição de solução (25 °C), ambos os aços se comportam da mesma maneira com seus valores de corrente de permeação máxima finalizando nos mesmos patamares. No entanto quando se trata do efeito do aquecimento o aço 13Cr tem seu valor de corrente de permeação $0.7 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-1}$ maior que o aço 13Cr-5Ni-2Mo, mostrando sua inferioridade em relação a este último. Do momento em que há a estabilização da corrente de permeação, o aço 13Cr mostra corrente de permeação quase duas vezes maior que o aço 13Cr-5Ni-2Mo. Comparando estes valores de corrente pode-se concluir que o aço 13Cr é um pouco mais suscetível a fragilização por hidrogênio que o 13Cr-5Ni-2Mo. De um modo geral, ambos os aços se comportaram relativamente bem, com seus valores de corrente de permeação bem abaixo daqueles encontrados em literatura considerados como limites para ocorrência de trincas por hidrogênio (GARCIA, L. A., et al, 2000 e 2001).

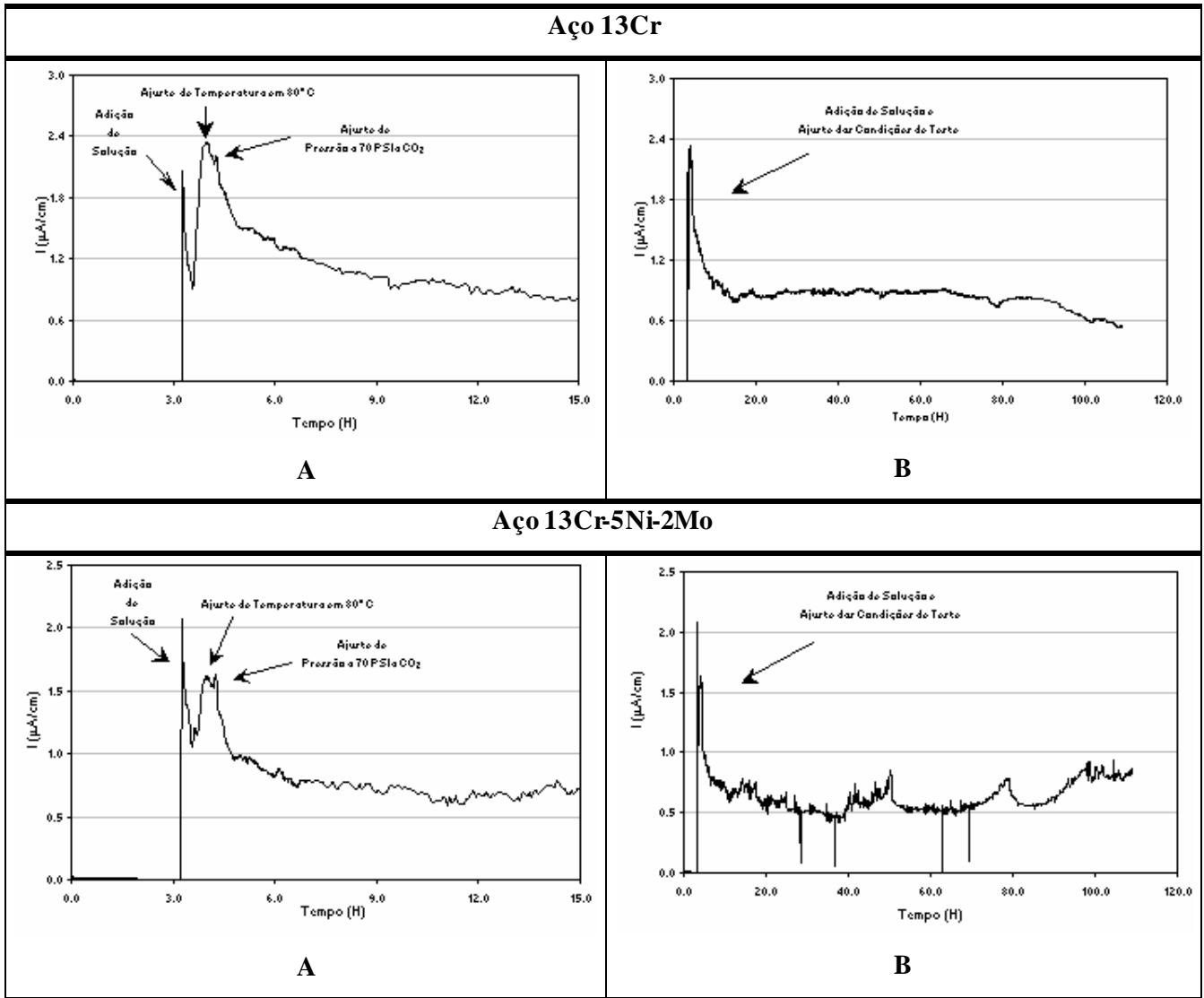


Figura III.18: Permeações de Hidrogênio para os aços 13Cr e 13Cr-5Ni-2Mo realizada na temperatura de 80°C, em sistema pressurizado com CO₂ e meio a 1m.s⁻¹.

Ruído Eletroquímico

Os sinais de corrente e potencial obtidos pelo ruído eletroquímico estão apresentados nas figuras III.19 e III.20 para os aços 13Cr e 13Cr-5Ni-2Mo respectivamente. Estão apresentados apenas os sinais referentes às temperaturas de 150 °C e 175 °C, condições estas, que segundo esta técnica, os aços apresentaram maiores atividades. Através dos gráficos pode-se notar que há saltos repentinos de corrente ou de potencial ou de ambos. Esse fenômeno pode ser relacionado à ocorrência de corrosão localizada na superfície do aço devido ao ataque do meio agressivo. Estes dados foram obtidos horas antes do término do ensaio e portanto refletem o comportamento dos aços no momento em que apresentam ou não produtos de corrosão gerados pelo meio em questão.

Pelos gráficos apresentados há indicação de ocorrência de pites na superfície dos aços nestas temperaturas e que a incidência aumenta com a temperatura. Também, a intensidade da corrente e do potencial alcançada durante os “saltos” aumentam de 150 °C para 175 °C, indicando uma cinética maior durante o ataque corrosivo na temperatura mais alta.

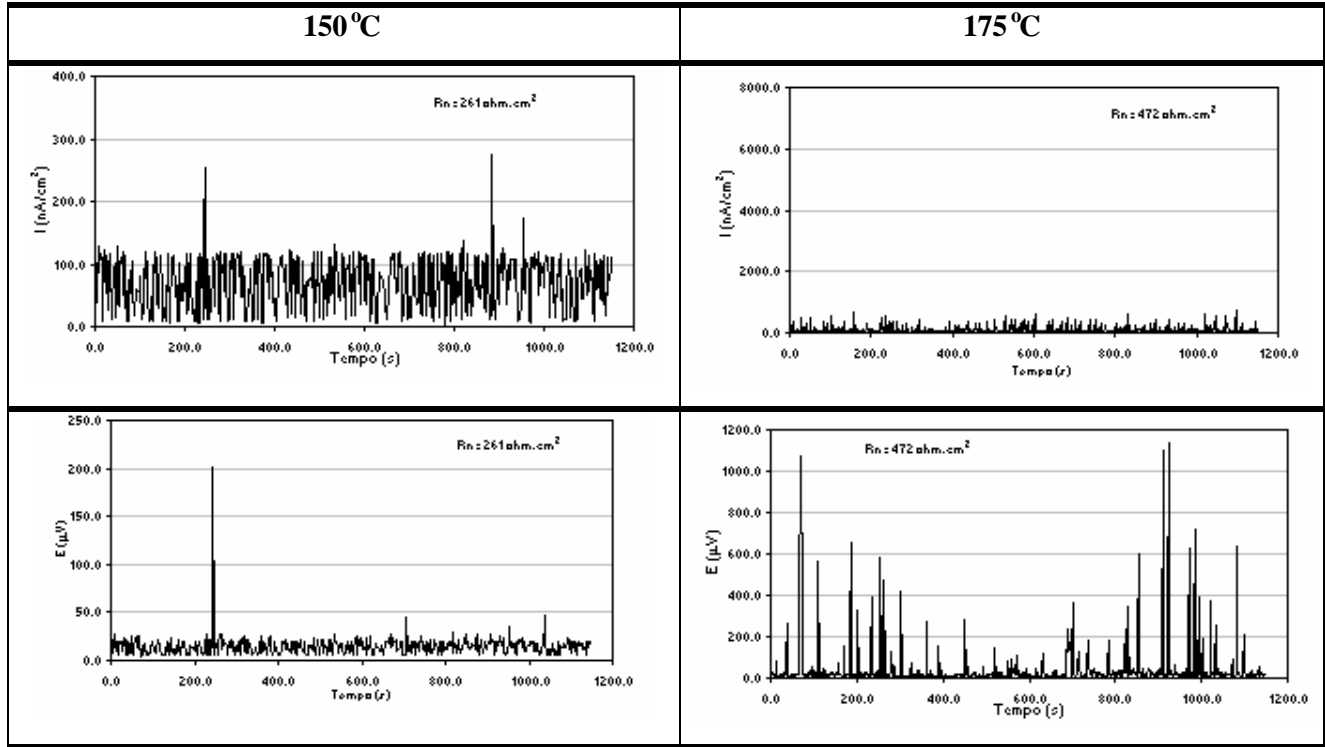


Figura III.19: Sinais de Potencial e Corrente, obtidos a 2Hz, para o aço 13Cr nas temperaturas de 150 °C e 175 °C, em sistema pressurizado com CO₂ e meio a 1m.s⁻¹.

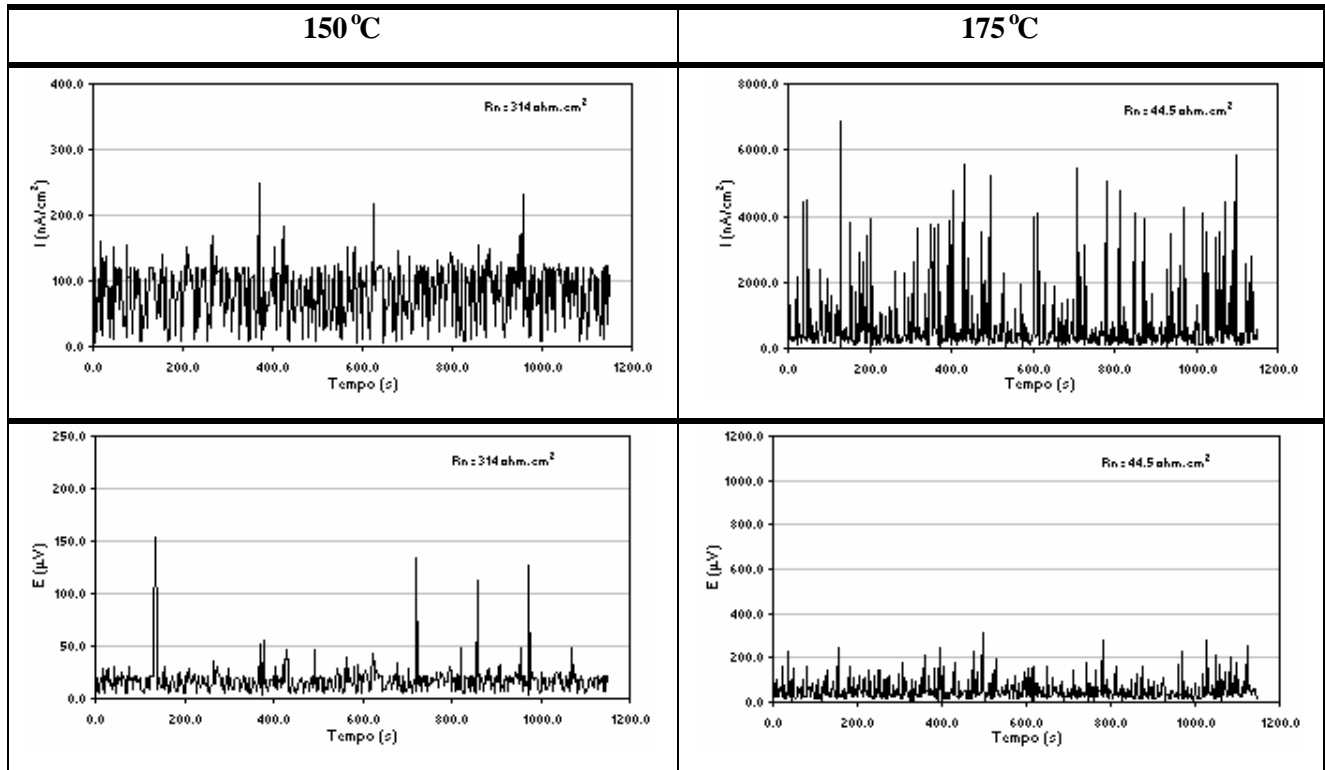


Figura III.20: Sinais de Potencial e Corrente, obtidos a 2Hz, para o aço 13Cr-5Ni-2Mo nas temperaturas de 150°C e 175°C , em sistema pressurizado com CO_2 e meio a 1m.s^{-1} .

Os valores de Rn estão dispostos na tabela III.4. Como pode ser observado, apenas nas condições mais agressivas, superiores a 125 °C, é que os valores de Rn estão coerentes com os outros métodos eletroquímicos utilizados. Valores próximos ao Zreal das impedâncias respectivas são obtidos em 125 °C, 150 °C e 175 °C. Entretanto, em 175 °C, a incidência de saltos na corrente e no potencial, para as duas ligas, é muito alta e por isso há um desvio do valor real. Tomando como referência os valores da linha base da corrente e do potencial nesta temperatura e calculando o valor de Rn, obtém-se valores aproximados de 200 e 100 ohms.cm² para os aços 13Cr e 13Cr-5Ni-2Mo respectivamente. Estes valores estão bem próximos aos Zreal obtidos pelas impedâncias nesta temperatura.

Tabela III-4: Valores de Rn para os Aços 13Cr e 13Cr-5Ni-2Mo em Condições de Meio Dinâmico.

T (°C)	13Cr Rn (Ohms.cm ²)	13Cr-5Ni-2Mo Rn (Ohms.cm ²)
80	921	465
125	647	1200
150	261	314
175	472	44,5

III.2.1.2. Ensaio de Perda de Massa

Dados de perda de massa foram obtidos a partir dos corpos-de-prova colocados dentro de uma das autoclaves do LOOP de corrosão, mesmo com as condições de fluxo diferentes das linhas do LOOP (1m.s⁻¹). Os dados de taxa de corrosão estão apresentados na Figura III.21, sendo A para o 13Cr e B para o 13Cr-5Ni-2Mo. Nos corpos de prova eletroquímicos

do LOOP não foi realizada perda de massa, devido às dificuldades de remoção dos produtos de corrosão.

Pela Figura III.21 A e B notam-se taxas de corrosão crescentes tanto para o aço 13Cr quanto para o aço 13Cr-5Ni-2Mo com o aumento da temperatura, chegando a valores de 1,5 e 0,08 mm.ano⁻¹ em 175 °C. A razão entre as taxas de corrosão dos aços foi calculada e valores de 5, 2,5, 11 e 19 foram obtidos para as temperaturas de 80 °C, 125 °C, 150 °C e 175°C. Por estes valores podemos observar que o aço 13Cr-5Ni-2Mo apresenta uma melhora significativa nas suas taxas de corrosão estando 5 vezes menor em 80 °C e chegando a praticamente 20 vezes menor em 175°C. A única temperatura em que isso não ocorre é 125°C, na qual esta diferença é a menor de todas as temperaturas.

Mesmo o fluxo no interior das autoclaves sendo muito inferior ao da linha do LOOP, as taxas de corrosão sob estas condições sofrem alguma influência devido à presença desta velocidade do meio, pois apresentam-se maiores do que aquelas obtidas em condições estáticas. Isto também está coerente com as precedentes conclusões comparando dados eletroquímicos e taxa de corrosão de maneira qualitativa.

É interessante notar que as taxas obtidas para o aço 13Cr-5Ni-2Mo tendem para um patamar ao atingirem as temperaturas mais altas.

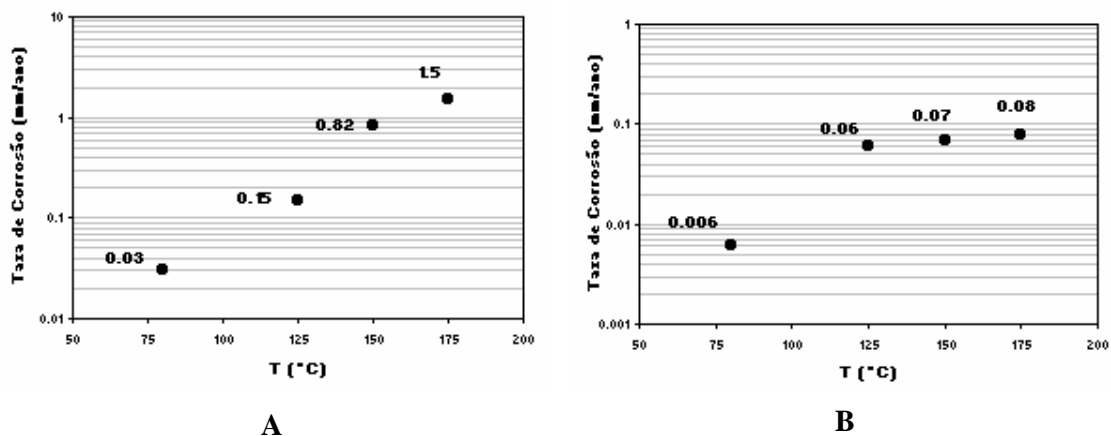


Figura III.21: Taxas de corrosão obtidas por perda de massa, sendo (A) para o 13Cr e (B) para o 13Cr-5Ni-2Mo em sistema pressurizado com CO₂ e meio a 1m.s⁻¹.

III.2.1.3. Análise de Superfície

Imagens

Após a realização dos ensaios no LOOP, tanto os corpos de prova presentes no interior das autoclaves quanto os eletrodos de trabalho foram avaliados quanto ao tipo de corrosão incidente. A corrosão uniforme ocorreu para ambos os aços. No entanto, como ficou claro pelas taxas de corrosão, o aço 13Cr foi o que apresentou um grau de severidade maior deste tipo de corrosão e sua intensidade aumentou com a temperatura.

As imagens apresentadas pelas figuras III.22 e III.23 mostram ampliações referentes aos eletrodos de trabalho dos aços 13Cr e 13Cr-5Ni-2Mo, respectivamente, tendo seus produtos de corrosão removidos. Estas imagens foram obtidas momentos depois do término dos ensaios no LOOP.

A presença de produtos de corrosão na superfície interna dos tubos foi observada a partir de 125 °C, para o 13Cr, e 150 °C para o 13Cr-5Ni-2Mo. Visivelmente, a quantidade presente no 13Cr era consideravelmente maior que no 13Cr-5Ni-2Mo. O aço 13Cr apresentou produto de corrosão perceptível a olho nu para as temperaturas superiores a 125 °C. Isto vale tanto para os cp's eletroquímicos quanto para aqueles de perda de massa. Este produto de corrosão apresentou uma coloração cinza escuro e a intensidade da cor aumenta até a coloração preta na temperatura de 175 °C. Já para o aço 13Cr-5Ni-2Mo somente a partir de 150 °C e para os corpos-de-prova de perda de massa é que se começa a perceber um filme de produto de corrosão sobre sua superfície. Este filme apresenta uma coloração pouco intensa ligeiramente amarelada com regiões azuladas. Nos corpos-de-prova eletroquímicos, nenhum filme foi observado para esta temperatura. Somente em 175 °C um filme preto se formou na superfície dos corpos de prova.

Devido à presença de produtos de corrosão nota-se que a corrosão generalizada ocorreu no aço 13Cr em temperaturas superiores a 125 °C e no aço 13Cr-5Ni-2Mo em 175 °C. Pela figura III.22 pode-se notar que, além da corrosão generalizada, houve corrosão localizada em todas as condições e a incidência de pites aumenta à medida que se aproxima de 175 °C, de modo que ambos os tipos de corrosão, generalizada e localizada, passam a ocorrer simultaneamente. Como pode ser observado em 80 °C e 125 °C, pites profundos estão presentes no aço 13Cr e a profundidade destes foi determinada em 40 e 70 µm respectivamente.

Já o aço 13Cr-5Ni-2Mo, figura III.23, somente apresenta corrosão localizada em 175°C e com pites muito pequenos. Um fato muito interessante é apresentado pela figura III.24. Em 175°C houve uma incidência expressiva de pites nas extremidades dos tubos de ambos os materiais. Isto provavelmente se deve ao fato de que nesta região é comum a formação de turbulência no fluxo ao entrar pelo tubo. Este fenômeno foi mais evidente no aço 13Cr-5Ni-2Mo, pois nesta temperatura este aço estava mais resistente à corrosão generalizada que o aço 13Cr, que sobre intenso processo generalizado mascarou os pites.

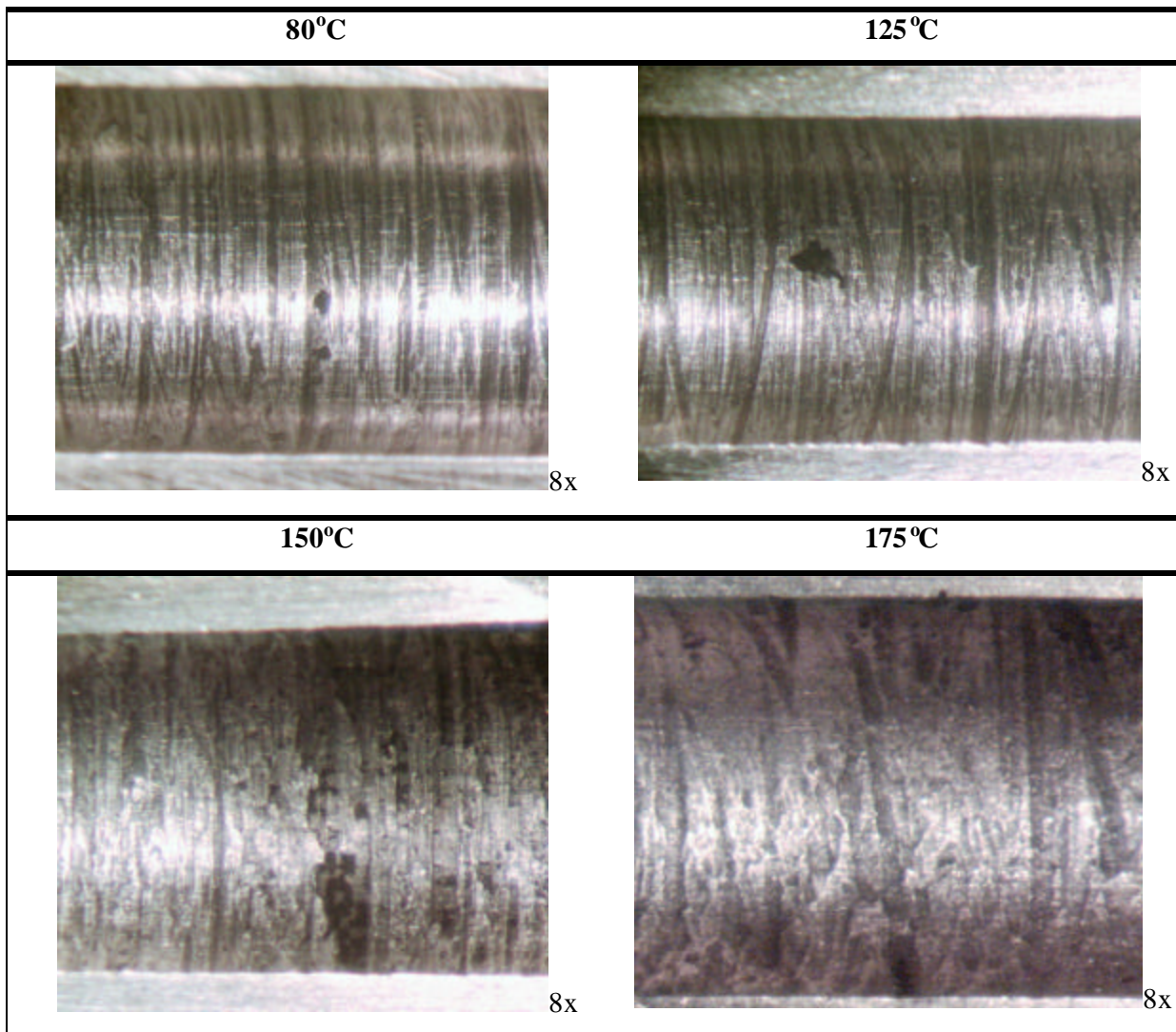


Figura III.22: Imagens da superfície interna dos eletrodos de trabalho utilizados no LOOP de corrosão. Referem-se ao aço 13Cr testado a 80 °C, 125 °C, 150 °C e 175 °C, em sistema pressurizado com CO₂ e meio a 1m.s⁻¹.

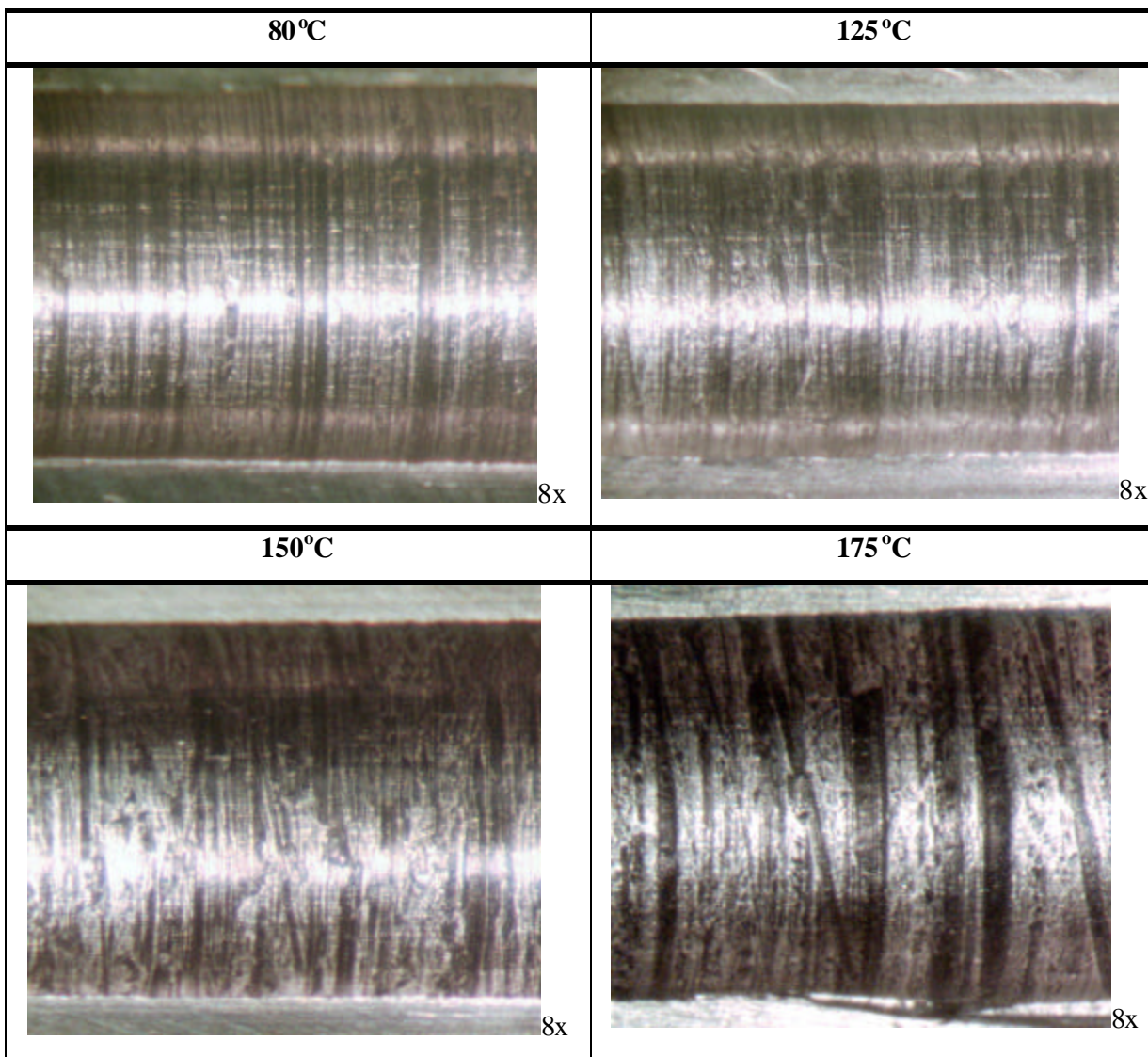


Figura III.23: Imagens da superfície interna dos eletrodos de trabalho utilizados no LOOP de corrosão. Referem-se ao aço 13Cr-5Ni-2Mo testado a 80 °C, 125 °C, 150 °C. e 175 °C, em sistema pressurizado com CO₂ e meio a 1m.s⁻¹.

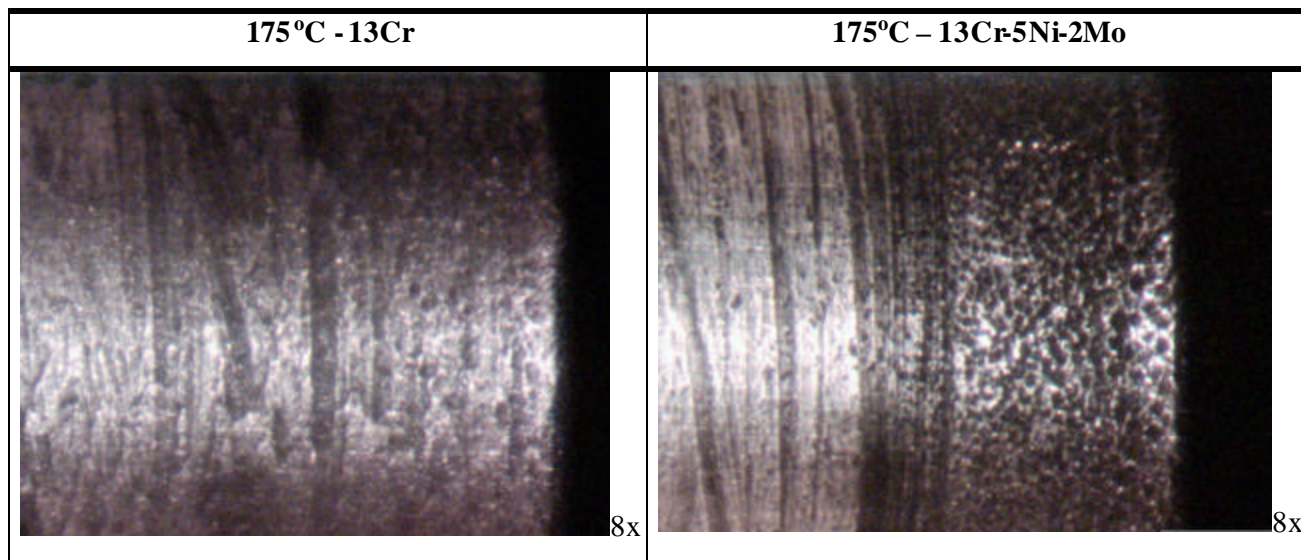


Figura III.24: Imagens da superfície interna dos eletrodos de trabalho utilizados no LOOP de corrosão. Referem-se aos aços 13Cr e 13Cr-5Ni-2Mo testados a 175 °C, em sistema pressurizado com CO₂ e meio a 1m.s⁻¹.

Tratando-se dos corpos-de-prova de perda de massa, figura III.25, mais uma vez a corrosão localizada esteve presente em todas as condições para o aço 13Cr. Poucos pites, porém profundos, foram detectados em 80 °C e 125 °C, chegando a aproximadamente 30µm de profundidade. Alguns pites rasos foram detectados em 150°C e outros mais profundos em 175 °C, com profundidades próximas àquelas de 125 °C. Quanto ao aço 13Cr-5Ni-2Mo, figura III.26, somente em 175 °C algum pite foi detectado e todos bem pequenos, sendo necessário aumento de 25x para observá-los. Pelas taxas de corrosão, a corrosão generalizada ocorreu em paralelo com a localizada em todas as temperaturas, sendo bem mais expressiva no aço 13Cr.

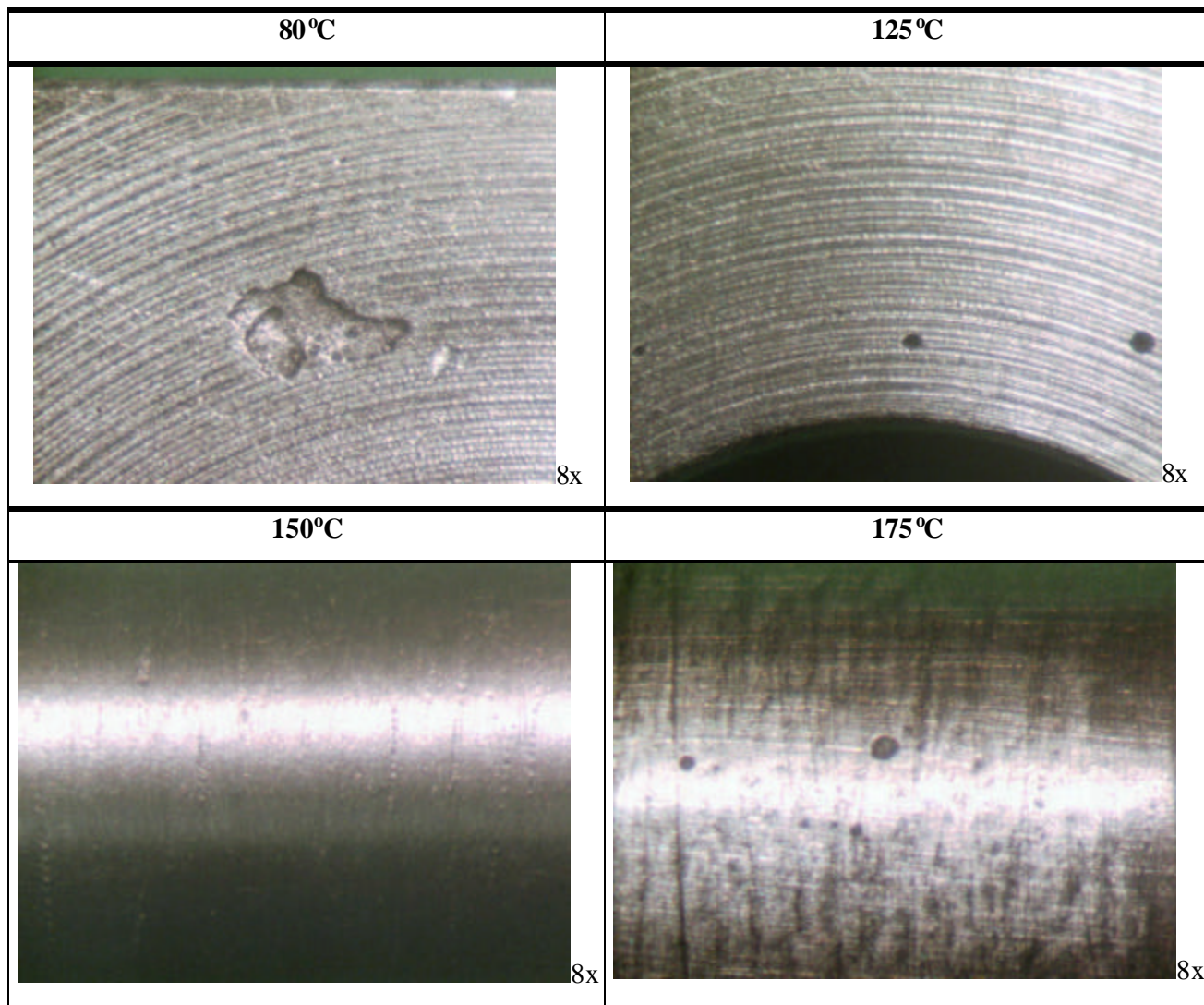


Figura III.25: Imagens da superfície dos corpos de prova de perda de massa. Referem-se ao aço 13Cr testado a 80 °C, 125 °C, 150 °C. e 175 °C, em sistema pressurizado com CO₂ e meio a 1m.s⁻¹.

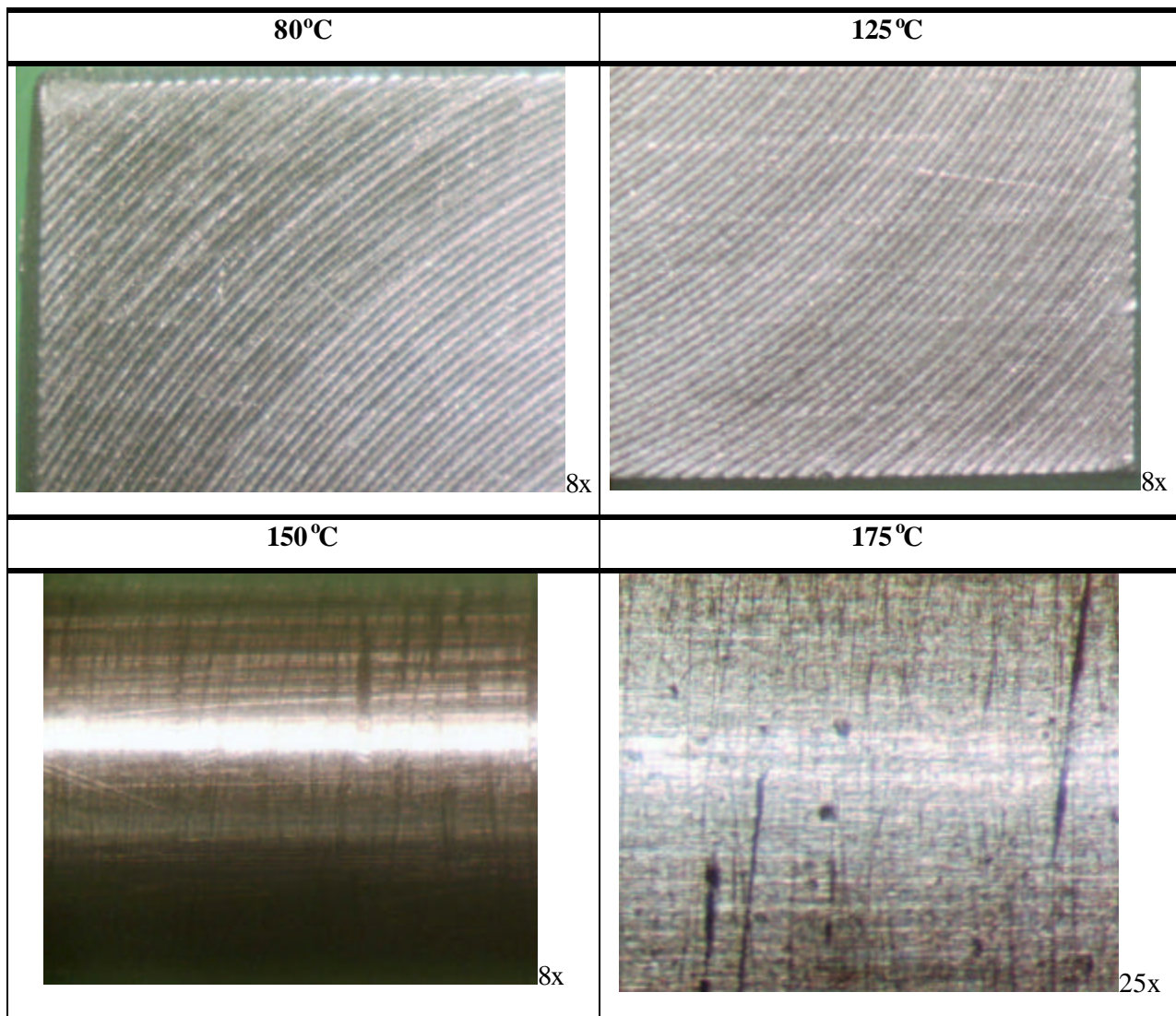


Figura III.26: Imagens da superfície dos corpos de prova de perda de massa. Referem-se ao aço 13Cr-5Ni-2Mo testado a 80 °C, 125 °C, 150 °C. e 175 °C, em sistema pressurizado com CO₂ e meio a 1m.s⁻¹.

Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS).

Os corpos-de-prova dos eletrodos de trabalho de ambos os aços foram examinados pelo MEV/EDS após a realização de um corte transversal e posterior embutimento e polimento até pasta de diamante 3 μm .

Na figura III.27 são apresentadas as imagens de MEV dos eletrodos de trabalho do aço 13Cr em 80 °C, 125 °C, 150 °C e 175 °C, respectivamente. Em 125 °C, uma camada homogênea de produto de corrosão com uma espessura de 1,9 μm pode ser observada. A espessura da camada aumenta com a temperatura, chegando a cerca de 4,5 μm em 150 °C e 47,2 μm em 175°C. Como indicado nas imagens, uma análise elementar de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foi realizada em pontos da espessura das camadas de produtos de corrosão. Em média, as relações mássicas Cr/Fe (2,6 em 125 °C, 2,2 em 150 °C e 6,7 em 175°C) foram próximas as observadas nas condições estáticas, indicando que sob condições dinâmicas a composição dos produtos de corrosão não deve ser muito diferente.

Como o que ocorre com o aço 13 Cr em condições estáticas, podemos notar um aumento da espessura dos produtos de corrosão a medida que se aumenta a temperatura. Também, as espessuras para estes ensaios são ligeiramente próximas àquelas observadas para as condições estáticas, divergindo apenas em 175 °C, tornando-se um pouco menor com a implementação da velocidade.

Mais uma vez, podemos lançar mão da hipótese da dissolução seletiva que diz que na interface filme/solução o processo de dissolução de Cr a CrIII é negligenciável se comparado ao de dissolução do Fe a FeIII (BETOVA, I., et al, 2002), justificando assim uma camada rica em Cr.

Entretanto, estes produtos de corrosão não promovem qualquer proteção contra a corrosão do aço 13Cr nestes meios. Assim como em condições estáticas as camadas dispostas nas superfícies deste aço são totalmente trincadas e a incidência destas trincas aumentam com a temperatura (BETOVA, I. et al., 2002). Assim o substrato permanece exposto ao meio agressivo durante todo o ensaio.

Este comportamento está condizente com os ensaios eletroquímicos que predizem um aumento da taxa de corrosão com o aumento da temperatura. É importante lembrar que em

125 °C e em meio estático uma camada de produto de corrosão menor que 1 μm foi obtida na superfície do aço 13Cr, e com impedâncias apresentando uma resistência à corrosão da ordem de 4000 ohm.cm^2 . Já em 125 °C e com presença de fluxo, a resistência à corrosão ficou em torno de 900 ohm.cm^2 , indicando que a implementação do fluxo provoca a degradação de um produto de corrosão possivelmente protetor nesta condição. Como pode ser observado em III.27 a espessura da camada chega a quase 2 μm , comportamento condizente com o observado até então: diminuição da resistência à corrosão aliada ao aumento da espessura da camada.

Na figura III.28 são apresentadas imagens de MEV dos eletrodos de trabalho do aço 13Cr-5Ni-2Mo em 80 °C, 125°C, 150 °C e 175 °C. Diferentemente das condições estáticas o aço 13Cr-5Ni-2Mo sob fluxo apresenta uma camada de produtos de corrosão menor que 1 μm em 175 °C. Pela análise do EDS, pouco precisa neste caso, devido à espessura muito pequena da camada, a relação Cr/Fe foi de 0,7, realmente mostrando um produto de corrosão depositado sobre a superfície.

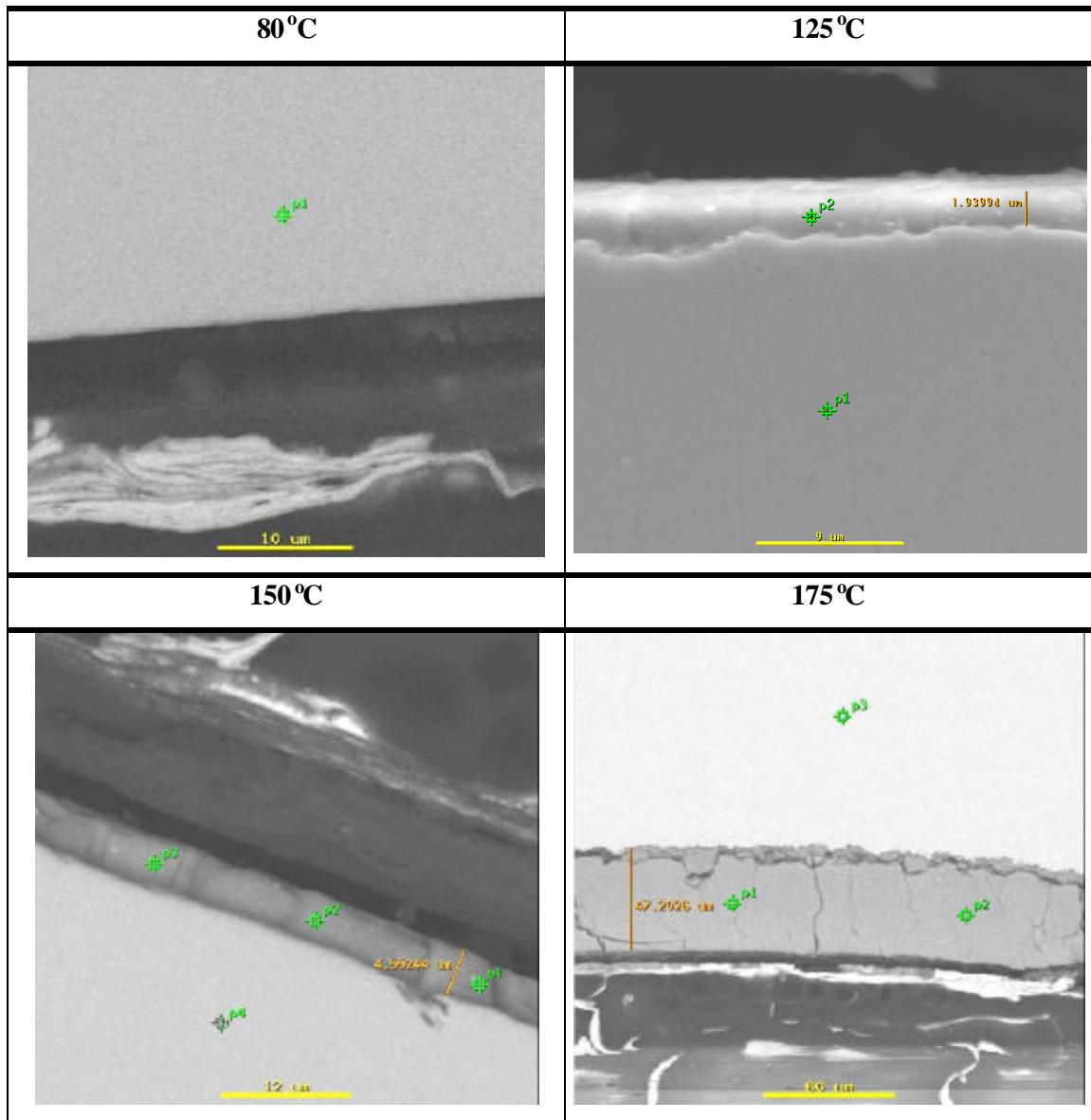


Figura III.27: Imagens de MEV do aço 13Cr, segundo corte transversal, em sistema pressurizado com CO₂ e meio a 1m.s⁻¹.

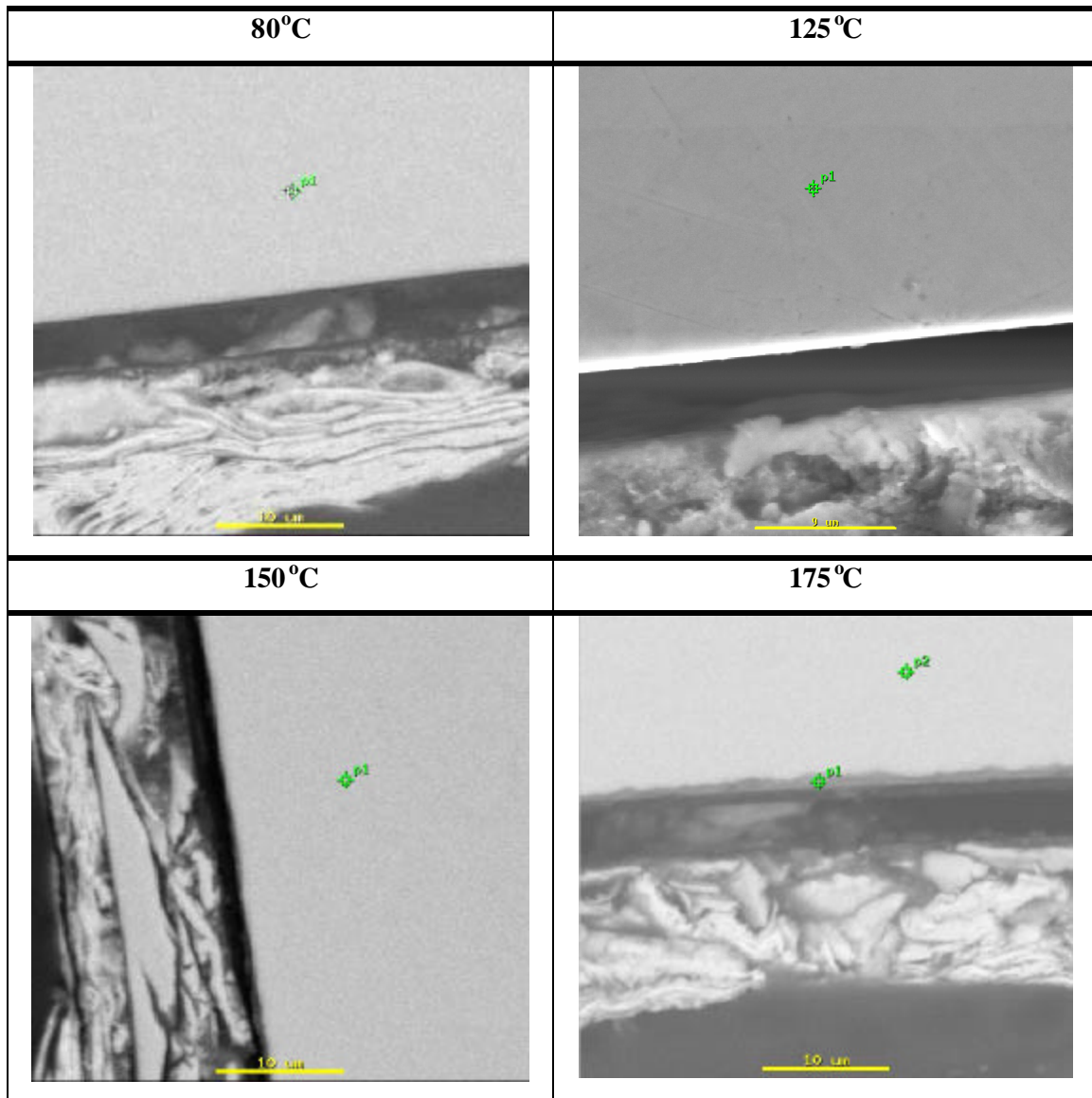


Figura III.28: Imagens de MEV do aço 13Cr-5Ni-2Mo, segundo corte transversal, em sistema pressurizado com CO₂ e meio a 1m.s⁻¹.

Foram realizadas imagens de MEV da superfície dos corpos de prova do aço 13Cr em 150 °C e do aço 13Cr-5Ni-2Mo em 175 °C. Estas imagens estão apresentadas na figura III.29. Pode-se observar que de fato a camada presente no aço 13Cr é toda trincada e sujeito à falhas. A composição mássica foi determinada nos pontos indicados, sendo P1 na região de falha e P2 no produto de corrosão. As relações Cr/Fe são de 0,2 e 5,7 respectivamente, demonstrando que na falha, de fato, o substrato fica exposto ao meio.

Já o aço 13Cr-5Ni-2Mo, como dito anteriormente, somente apresentou produto de corrosão perceptível ao MEV em 175 °C. Pela figura III.29 nota -se a presença de depósitos aleatórios na superfície do aço indicando falta de uniformidade na disposição destes produtos. A relação Cr/Fe no depósito, P1, é de 1 e na região sem depósito, P2, é de 0,5. Como a relação Cr/Fe no substrato é de aproximadamente 0,16, observa-se que realmente há a presença de produtos de corrosão na superfície deste aço.

Se compararmos as regiões de ausência de produto de corrosão dos aços 13Cr (P1) e 13Cr-5Ni-2Mo (P2), podemos notar o quanto o aço 13Cr realmente é atacado pelo meio agressivo se observarmos a alta rugosidade da superfície deste aço, o que não ocorre com a liga possuidora de Ni e Mo, mesmo com 6000x de aumento.

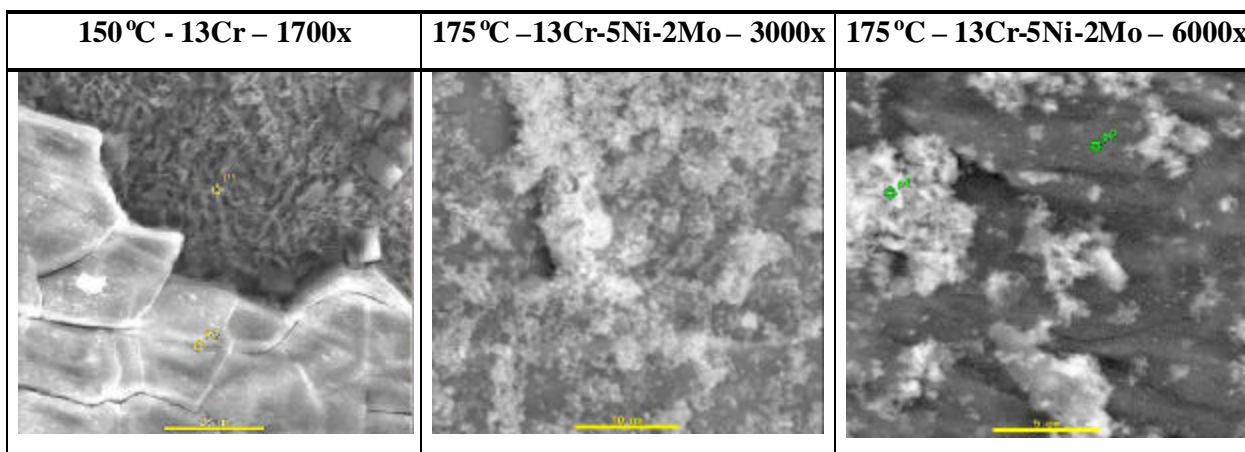


Figura III.29: Imagens de MEV dos aços 13Cr e 13Cr-5Ni-2Mo, segundo vista superior, em sistema pressurizado com CO₂ e meio a 1m.s⁻¹.

III.2.2. Sistema Pressurizado com Mistura de CO₂ e H₂S (0,2% de H₂S)

III.2.2.1. Ensaio Eletroquímicos

Potencial de Corrosão

A figura III.30 apresenta o comportamento do potencial de corrosão em função do tempo para os aços 13Cr e 13Cr-5Ni-2Mo, nos meios de mistura de CO₂/H₂S, em todas as temperaturas trabalhadas. Podemos observar que, assim como nos ensaios em meios isentos de H₂S, os potenciais do aço 13Cr-5Ni-2Mo foram bastante próximos entre si e sempre em torno de zero. O aço 13Cr apresentou valores inferiores e numa faixa compreendida entre -50 e -150 mV. Também, patamares menores com a temperatura a partir de 125 °C para este aço. A exceção vem para 80 °C, que foi o menor valor obtido dentre todos os outros. Estes valores de potencial serviram como parâmetros para os ensaios eletroquímicos descritos a seguir.

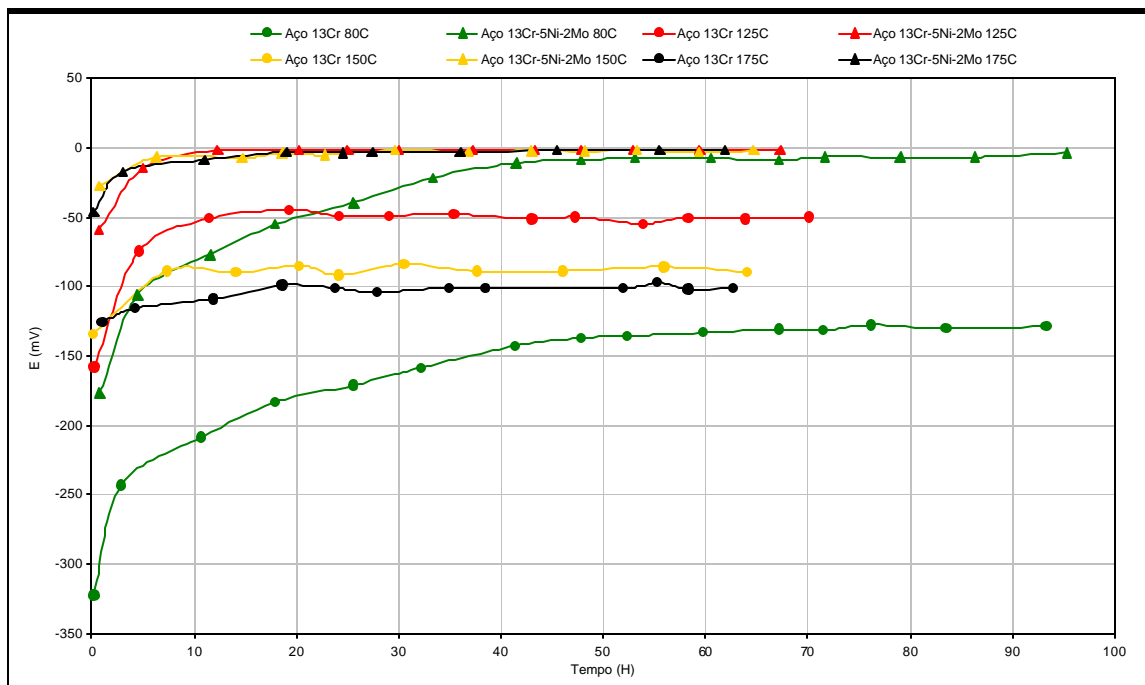


Figura III.30: Potencial de corrosão ao longo do tempo para os aços 13Cr e 13Cr-5Ni-2Mo, nas temperaturas de 80°C, 125 °C, 150 °C e 175 °C, no sistema pressurizado com CO₂/H₂S e meio a 1m.s⁻¹.

Impedância Eletroquímica

Os diagramas de impedância referentes ao aço 13Cr exposto a 80 °C, 125 °C, 150 °C e 175 °C em meios de CO₂/H₂S estão apresentados na figura III.31. Em 80°C, nota-se a presença de um único arco capacitivo, com valores de Zreal relativamente altos, que se abre com o passar do tempo assumindo características típicas de sistema passivo. Em 125 °C as impedâncias demonstram inicialmente pelo menos três processos ocorrendo simultaneamente. Com o passar do tempo o sistema evolui tornando o arco capacitivo presente em moderadas frequências mais evidente. O Zreal total tende a valores da ordem de 3000 ohm.cm², quando $f \rightarrow 0$, demonstrando boa resistência à corrosão do aço sob estas condições.

Em 150 °C nota-se pelo menos dois arcos capacitivos em moderadas e baixas frequências, sendo que o primeiro aumenta sua intensidade, enquanto que o outro decresce, no decorrer do ensaio. De qualquer maneira a impedância total permanece a mesma até o fim do ensaio. Em 175 °C pode-se destacar pelo menos dois arcos capacitivos nas primeiras 2,5 horas em moderadas e baixas frequências. Com o passar do tempo, esse arco (0,08Hz), evolui evidenciando um processo indutivo em baixas frequências, provavelmente relacionado ao transporte de espécies químicas através de filmes de produtos de corrosão (MAGALHÃES, A. A. O., 2002). É importante ressaltar que em 80 °C e 125 °C há um aumento na impedância total do sistema enquanto que em 150 °C os valores de Zreal permanecem constantes e em 175 °C até decrescem.

A figura III.32 mostra os espectros de impedância referentes ao aço 13Cr-5Ni-2Mo exposto às temperaturas de 80 °C, 125 °C, 150 °C e 175 °C. Destaca-se a presença de dois arcos capacitivos para todas as temperaturas, sendo que apenas em 80 °C o primeiro arco também é significativo. Assim como nos meios isentos de H₂S, nas outras temperaturas, desprezíveis arcos aparecem em altas frequências cujo valor de impedância pouco influencia na impedância total do sistema. Em 80 °C, o arco em 0,8 Hz permanece inalterado ao longo de todo o ensaio, enquanto que aquele presente em baixas frequências evolui com o tempo tornando-se mais aberto e assim indicando alta resistência à corrosão nesta temperatura. Assim como nos ensaios pressurizados somente com CO₂, pode-se dizer que a evolução das impedâncias nesta temperatura indica a quebra do filme pré-existente e posterior crescimento de um novo filme passivador. Nas três primeiras temperaturas há a evolução de Zreal com o tempo, com exceção de 175 °C que o contrário ocorre. Também, há uma queda de Zreal à

medida que a temperatura aumenta, tendo como exceção apenas 150°C em que as impedâncias indica uma maior resistência nesta temperatura que em 125 °C.

Comparando as impedâncias obtidas para o aço 13Cr nos meios de CO₂/H₂S com aquelas obtidas para este aço em meios de CO₂, e sob fluxo, podemos notar que as resistências à corrosão foram maiores na presença de H₂S em 80 °C e 125°C, como aconteceu nos ensaios estáticos. Já em 150 e 175°C as impedâncias apresentaram iguais e menores valores de Zreal em CO₂/H₂S que em CO₂ somente, evidenciando a influência do fluxo. Com relação ao 13Cr-5Ni-2Mo, a presença do H₂S não provoca qualquer alteração em 80 °C, diminui um pouco a resistência do aço em 125 °C, aumenta em 150 °C e mantém valores próximos em 175 °C. Para este aço a presença de H₂S provocou um comportamento aleatório nas impedâncias, mas as tendências observadas são bem parecidas àquelas obtidas em meio isento deste gás.

Com relação ao fluxo, em todas as condições há uma queda bastante significativa nas resistências à corrosão dos aços. A maior influência ocorre no aço 13Cr-5Ni-2Mo, em que as impedâncias vão de uma condição passiva, arcos abertos, para uma condição de maior atividade, chegando a valores de até 300 ohm.cm² nas condições mais agressivas.

Em 175°C, a visualização de bode, ângulo de fase versus frequência (detalhe), demonstra dois picos de deslocamentos de ângulo de fase em aproximadamente 0,1 e 30Hz, que indicam dois processos capacitivos ocorrendo na interface metal/solução como observado pela representação de Nyquist. Também elementos indutivos pouco intensos podem ser caracterizados pelo deslocamento positivo do ângulo de fase na mais baixa frequência. Já para o aço 13Cr-5Ni-2Mo, um pico em aproximadamente 0,03 Hz, é observado, corroborando com o arco único no diagrama de Nyquist.

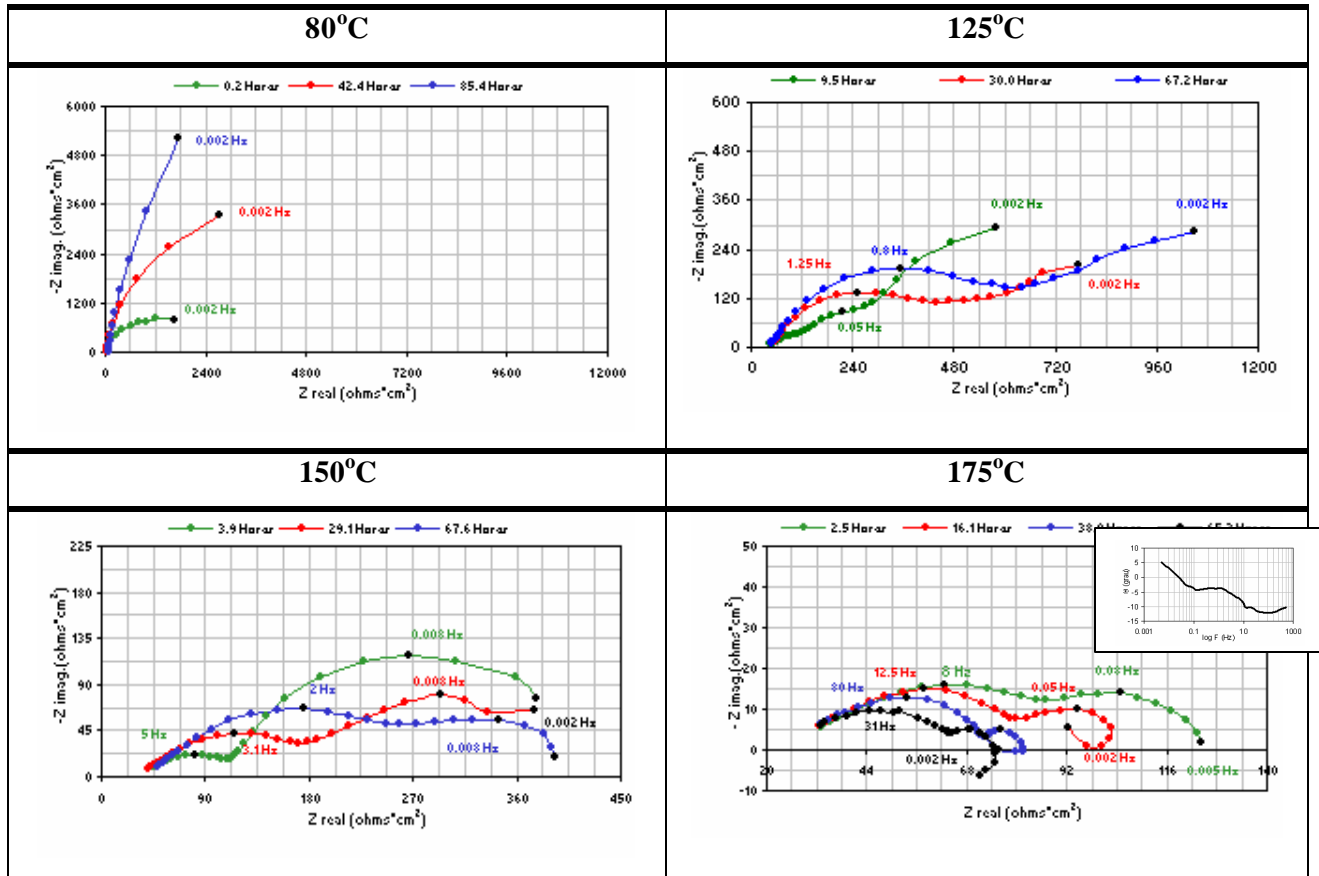


Figura III.31: Diagramas Nyquist para o aço 13Cr nas temperaturas de 80 °C, 125 °C, 150 °C e 175 °C, pressurizado com CO₂/H₂S e meio a 1m.s⁻¹.

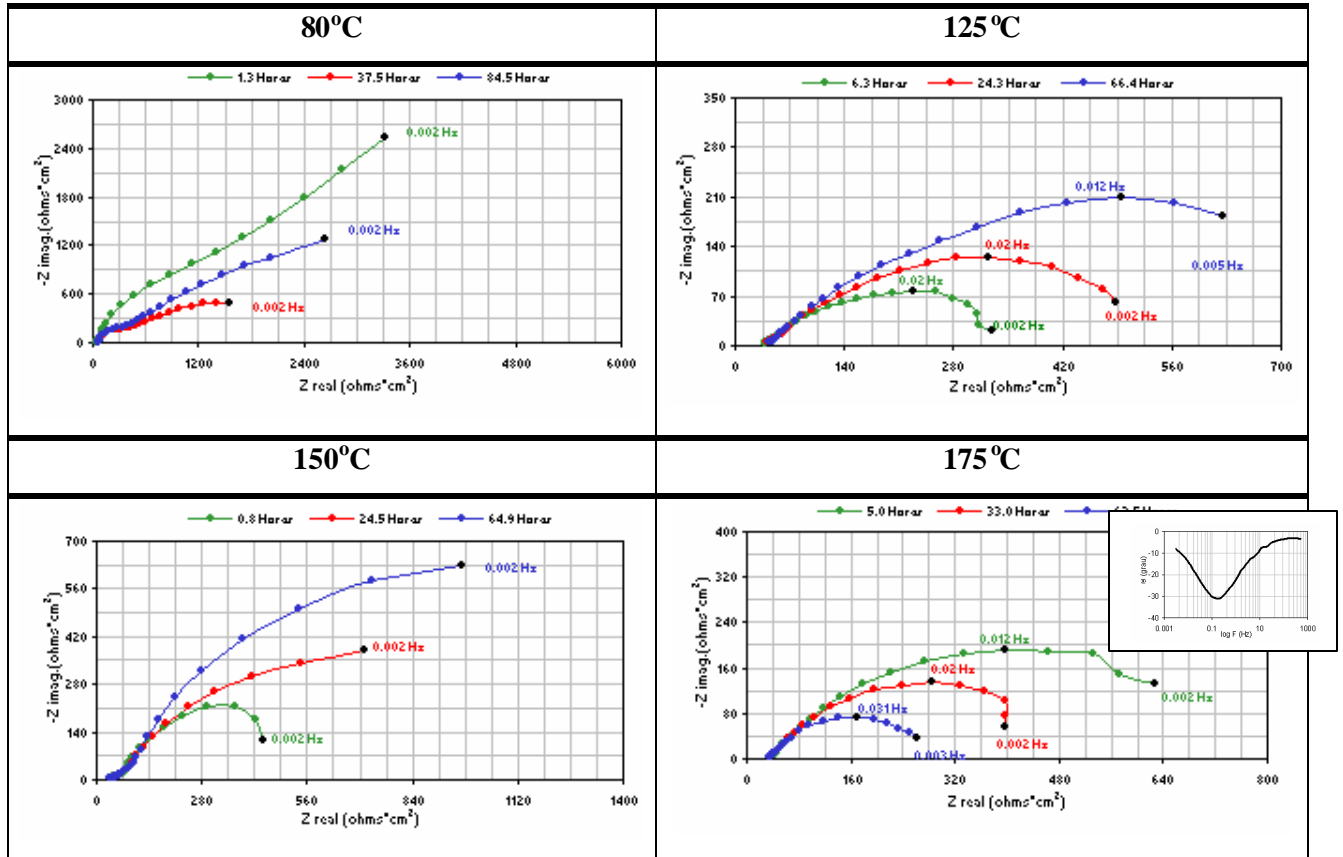


Figura III.32: Diagramas Nyquist para o aço 13Cr-5Ni-2Mo nas temperaturas de 80 °C, 125°C, 150 °C e 175 °C, pressurizado com CO₂/H₂S e meio a 1m.s⁻¹.

Resistência à Polarização Linear

Os resultados de Resistência de Polarização Linear para as condições dinâmicas contendo H₂S estão apresentados na Tabela III.5. Os valores de RPL estão condizentes com os dados de impedância.

Tabela III-5: Valores de RPL para os Aços 13Cr e 13Cr-5Ni-2Mo em Condições de Meio Dinâmico Pressurizado com CO₂/H₂S.

T (°C)	13Cr	13Cr-5Ni-2Mo
	RPL (Ohms.cm²)	RPL (Ohms.cm²)
80	3045	2533,5
125	872,3	856,8
150	351,8	871,5
175	65,4	437

Permeação de Hidrogênio

Os resultados da permeação de hidrogênio para os aços 13Cr e 13Cr-5Ni-2Mo estão apresentados na figura III.33. A codificação **A** indica o início do ensaio e **B** o ensaio completo.

Pelas figuras A, podemos observar que o aço 13Cr tem sua corrente de permeação ligeiramente aumentada quando a solução é transferida para o interior do LOOP enquanto que o aço 13Cr-5Ni-2Mo não. Ao aquecer o sistema, ambos os aços assumem praticamente as mesmas correntes de permeação de hidrogênio, que é diminuída à medida que os aços vão novamente se passivando. Um fato interessante é que somente o aço 13Cr-5Ni-2Mo detecta a pressurização do sistema com a mistura de CO₂ e H₂S. Com o passar do tempo os aços se passivam e assumem um patamar da ordem de 33 nA.cm⁻¹ para o aço 13Cr e 29 nA.cm⁻¹ para o aço 13Cr-5Ni-2Mo.

Estas correntes são muito baixas e condizem com sistemas em que não ocorre a permeação de hidrogênio. Se compararmos estes dados àqueles obtidos em meios pressurizados com CO₂, notamos que o H₂S presente fornece alguma proteção a mais aos aços passivando-os em 80 °C. Estes dados estão condizentes com as impedâncias obtidas sob estas condições.

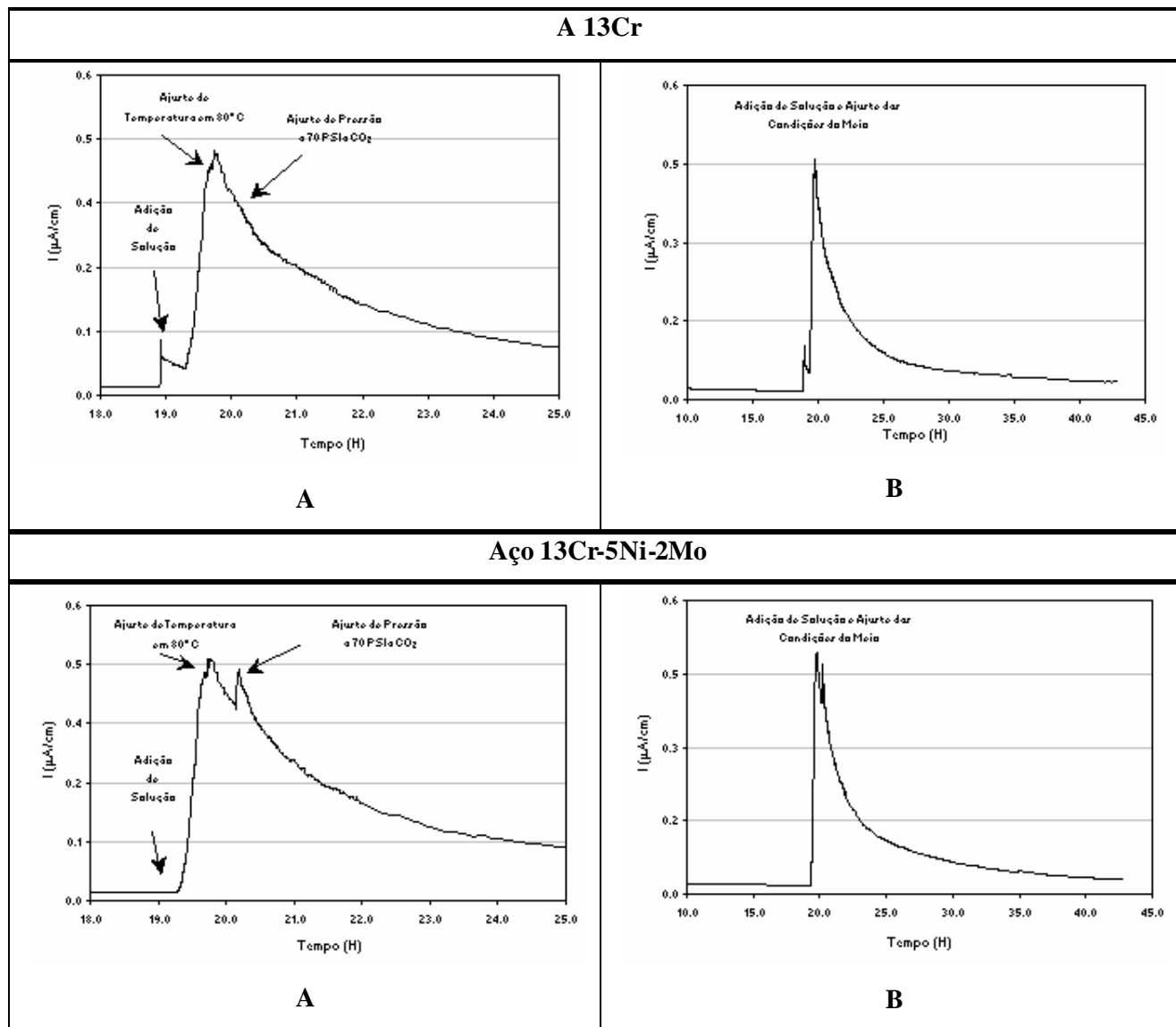


Figura III.33: Permeação de Hidrogênio para os aços 13Cr e 13Cr-5Ni-2Mo realizadas na temperatura de 80 °C, em sistema pressurizado com CO₂/H₂S e meio a 1m.s⁻¹.

Ruído Eletroquímico

Os sinais de corrente e potencial obtidos pelo ruído eletroquímico estão apresentados nas figuras III.34 e III.35 para os aços 13Cr e 13Cr-5Ni-2Mo respectivamente. Estão apresentados apenas os sinais referentes às temperaturas de 150 °C e 175 °C, condições estas em que os aços apresentaram maiores atividades. Alguns indícios da presença de corrosão localizada podem ser evidenciados devido a saltos repentinos de corrente e potencial ocorrerem nestas temperaturas. Somente para o aço 13Cr-5Ni-2Mo em 175 °C é que este fenômeno não é observado. Também a presença de H₂S promoveu uma redução na intensidade deste fenômeno, como pode ser observado ao comparar as duas condições.

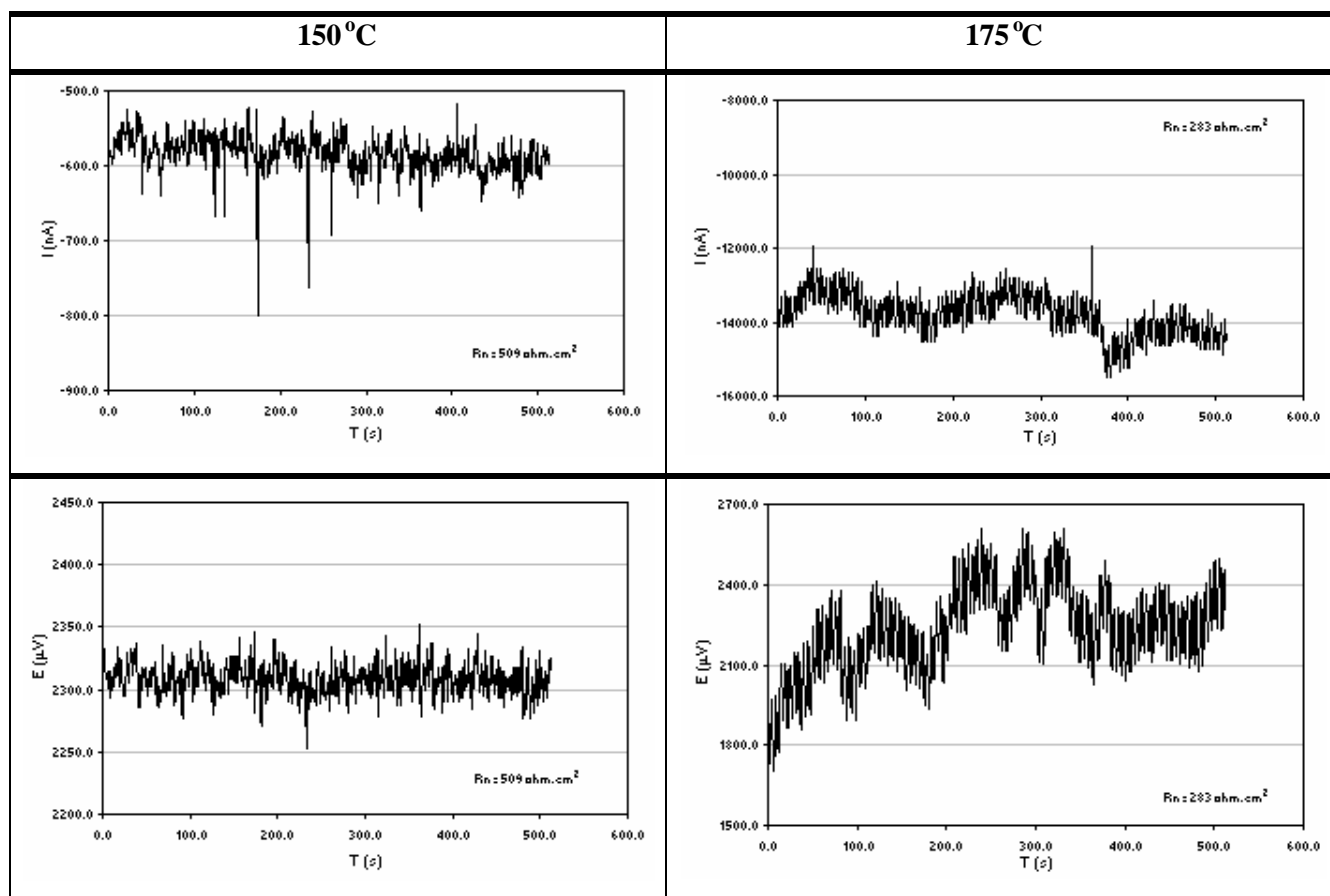


Figura III.34: Sinais de Potencial e Corrente, obtidos a 2 Hz, para o aço 13Cr nas temperaturas de 150 °C e 175 °C, em sistema pressurizado com CO₂/H₂S e meio a 1m.s⁻¹.

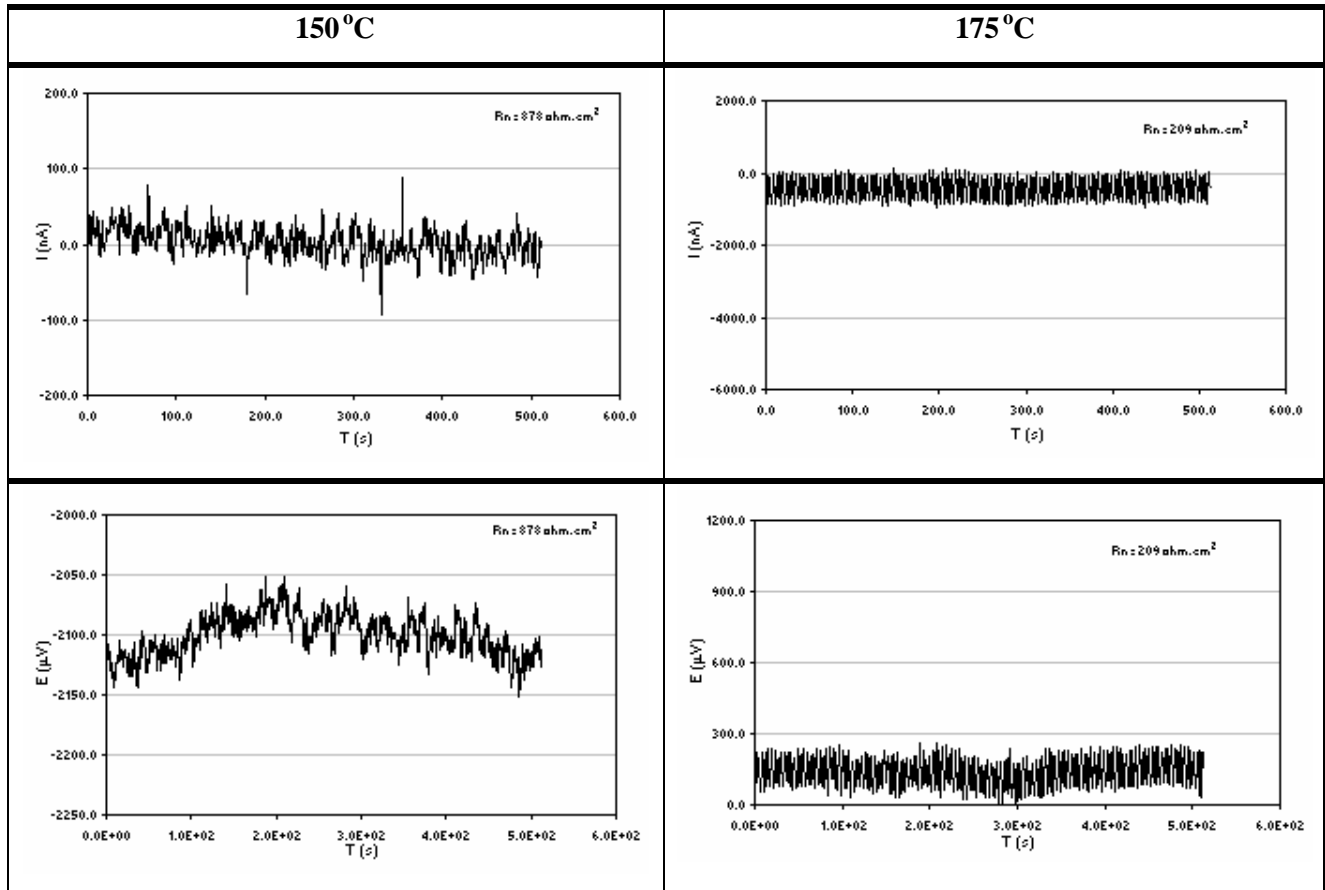


Figura III.35: Sinais de Potencial e Corrente, obtidos a 2 Hz, para o aço 13Cr-5Ni-2Mo nas temperaturas de 150 °C e 175 °C, em sistema pressurizado com CO₂/H₂S e meio a 1m.s⁻¹.

Os valores de Rn obtidos para cada temperatura testada estão dispostos na tabela III.6. Para estes meios, somente em 150 °C e 175 °C é que os valores de Rn estão coerentes com os outros métodos eletroquímicos utilizados. Valores próximos ao Zreal das respectivas impedâncias são obtidos em 150 °C e 175 °C. Entretanto, em 175 °C, a incidência de saltos na corrente e no potencial, para 13Cr, pode ter provocado um desvio do valor real.

Tabela III-6: Valores de Rn para os Aços 13Cr e 13Cr-5Ni-2Mo em Condições de Meio Dinâmico Pressurizado com CO₂/H₂S.

T (°C)	13Cr	13Cr-5Ni-2Mo
	Rn (Ohms.cm ²)	Rn (Ohms.cm ²)
80	136	1950
125	60	233
150	509	878
175	283	209

III.2.2.2. Ensaio de Perda de Massa

Dados de perda de massa foram obtidos a partir dos corpos-de-prova colocados dentro de uma das autoclaves do LOOP de corrosão, mesmo com as condições de fluxo diferentes das linhas do LOOP (1m.s⁻¹). Os dados de taxa de corrosão estão apresentados na Figura III.36, sendo A para o 13Cr e B para o 13Cr-5Ni-2Mo. Também, nos corpos de prova eletroquímicos do LOOP não foi realizada perda de massa, devido às dificuldades de remoção dos produtos de corrosão.

Pela Figura III.36 A e B nota-se taxas de corrosão crescentes tanto para o aço 13Cr quanto para o aço 13Cr-5Ni-2Mo com o aumento da temperatura, chegando a valores de 2,371 e 0,066 mm.ano⁻¹ em 175 °C. A razão entre as taxas de corrosão dos aços foi calculada e valores de 6,4, 5,8, 20,3 e 35,5 foram obtidos para as temperaturas de 80°C, 125°C, 150 °C e 175 °C. Assim como no meio de CO₂, podemos observar que o aço 13Cr-5Ni-2Mo

apresenta uma melhora significativa nas suas taxas de corrosão quando a temperatura é aumentada.

Mesmo o fluxo no interior das autoclaves sendo muito inferior ao da linha do LOOP, as taxas de corrosão sob estas condições sofrem alguma influência devido à presença da velocidade do meio, pois apresentam-se maiores do que aquelas obtidas em condições estática. Isto vale para o aço 13Cr em todas as condições e para o 13Cr-5Ni-2Mo em 125 °C. Já em 150 °C e 175 °C as taxas de corrosão deste aço praticamente não mudam. De maneira qualitativa os resultados podem ser comparados às impedâncias eletroquímicas, que mostram uma queda na resistência à corrosão dos aços nestes meios com H₂S pela implementação da velocidade. Isto vale para o 13Cr em todas as temperaturas e para o 13Cr-5Ni-2Mo em 125 °C. Para este aço contendo Ni e Mo, em 150°C, as impedâncias permanecem com caráter passivo ao implementar o fluxo, estando assim condizentes com as taxas de corrosão bastante próximas, e baixas, obtidas para este aço nesta temperatura. Em 175 °C, as taxas de corrosão são próximas e baixas enquanto que as impedâncias demonstram um aumento na taxa de corrosão pela implementação da velocidade do meio, demonstrando uma incoerência nesta condição.

Quanto à presença de H₂S, em meio dinâmico, nota-se que tanto em CO₂ quanto em CO₂/H₂S o aço 13Cr apresenta taxas de corrosão muito próximas nas três primeiras temperaturas e um aumento de 1,5 para 2,3 em 175 °C. Um comportamento semelhante ao observado pelas impedâncias, de maneira qualitativa. Para o aço 13Cr-5Ni-2Mo o H₂S praticamente não interfere na taxa de corrosão em 80 °C e 175 °C, aumenta em 125 °C e diminui em 150 °C. Qualitativamente, em 80 °C, 150 °C e 175 °C o comportamento das impedâncias conferem com os das taxas de corrosão. Somente em 125 °C que isto não ocorre, pois a impedância indica aumento na taxa de corrosão enquanto que a perda de massa demonstra o contrário.

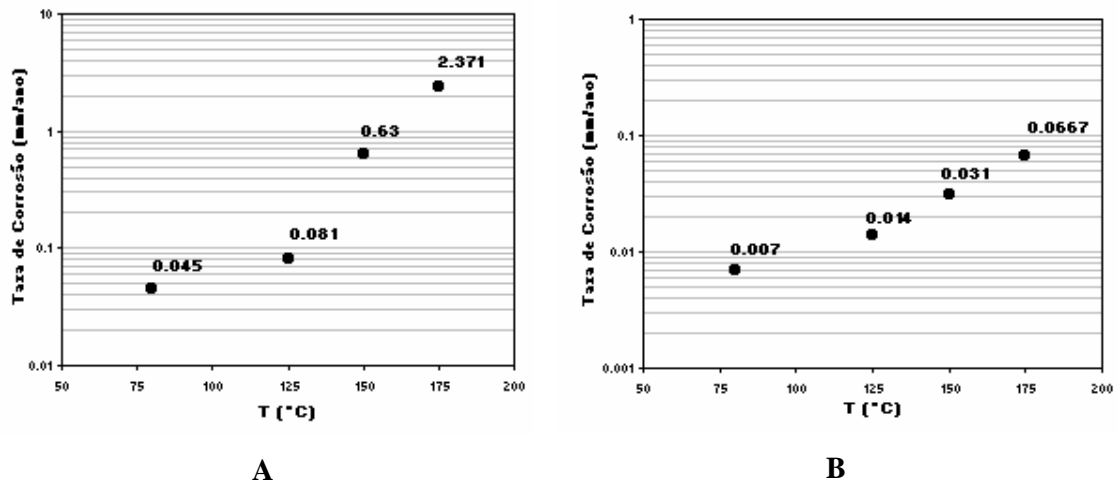


Figura III.36: Taxas de corrosão obtidas por perda de massa, sendo (A) para o 13Cr e (B) para o 13Cr-5Ni-2Mo em sistema pressurizado com $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ e meio a $1\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

III.2.2.3. Análise de Superfície

Imagens

A corrosão uniforme ocorreu para ambos os aços e para o aço 13Cr observou-se maior severidade deste tipo de corrosão quando a temperatura do sistema era aumentada.

As imagens apresentadas pelas figuras III.37 e III.38 mostram ampliações referentes aos eletrodos de trabalho dos aços 13Cr e 13Cr-5Ni-2Mo, respectivamente, tendo seus produtos de corrosão removidos.

A presença de produtos de corrosão na superfície interna dos tubos foi observada a partir de 150 °C para o 13Cr e para o 13Cr-5Ni-2Mo, sendo a quantidade presente no 13Cr maior que no 13Cr-5Ni-2Mo. Isto vale tanto para os cp's eletroquímicos quanto para aqueles de perda de massa. Para o aço 13Cr, este produto de corrosão apresentou uma coloração cinza-escura, como nos meios de CO_2 , e a intensidade da cor aumentou até a coloração preta na temperatura de 175 °C. Já o aço 13Cr-5Ni-2Mo uma coloração pouco intensa e acinzentada é observada na superfície dos corpos de prova a 150 °C. Em 175 °C, ocorre um ligeiro escurecimento chegando a uma coloração cinza mais intensa. Este comportamento ocorreu tanto para os corpos de prova eletroquímicos quanto para os de perda de massa.

Pelas figuras III.37 pode-se notar que, além da corrosão generalizada, houve corrosão localizada em 125 °C, 150 °C e 175 °C, com a presença de pites relativamente grandes, alcançando a profundidade de aproximadamente 150 μm em 125 °C e de 70 μm em 175 °C.

Já o aço 13Cr-5Ni-2Mo, figuras III.38 e III.39, apresenta a corrosão localizada em 150 e 175 °C, e sua presença se concentra mais nas extremidades do tubo. Isto pode ser observado também para o aço 13Cr em 175 °C (III.39). Diante dos fatos nota-se a relevância da turbulência do meio reacional diante dos processos corrosivos. Devido à turbulência nas extremidades, uma tensão de cisalhamento muito forte é provocada na superfície dos corpos de prova, o que leva ao rompimento do filme protetor. Estando exposto o substrato metálico, forte ataque passa a ocorrer, e mesmo com H₂S a superfície não se passiva. O H₂S inicialmente favorece os processos corrosivos mas depois promove a passivação dos aços pela formação do sulfeto de ferro. Entretanto, caso esta camada de sulfeto seja rompida, um violento processo localizado passa a ocorrer. Provavelmente é o que está ocorrendo com estes aços quando atacados na região das extremidades do tubo.

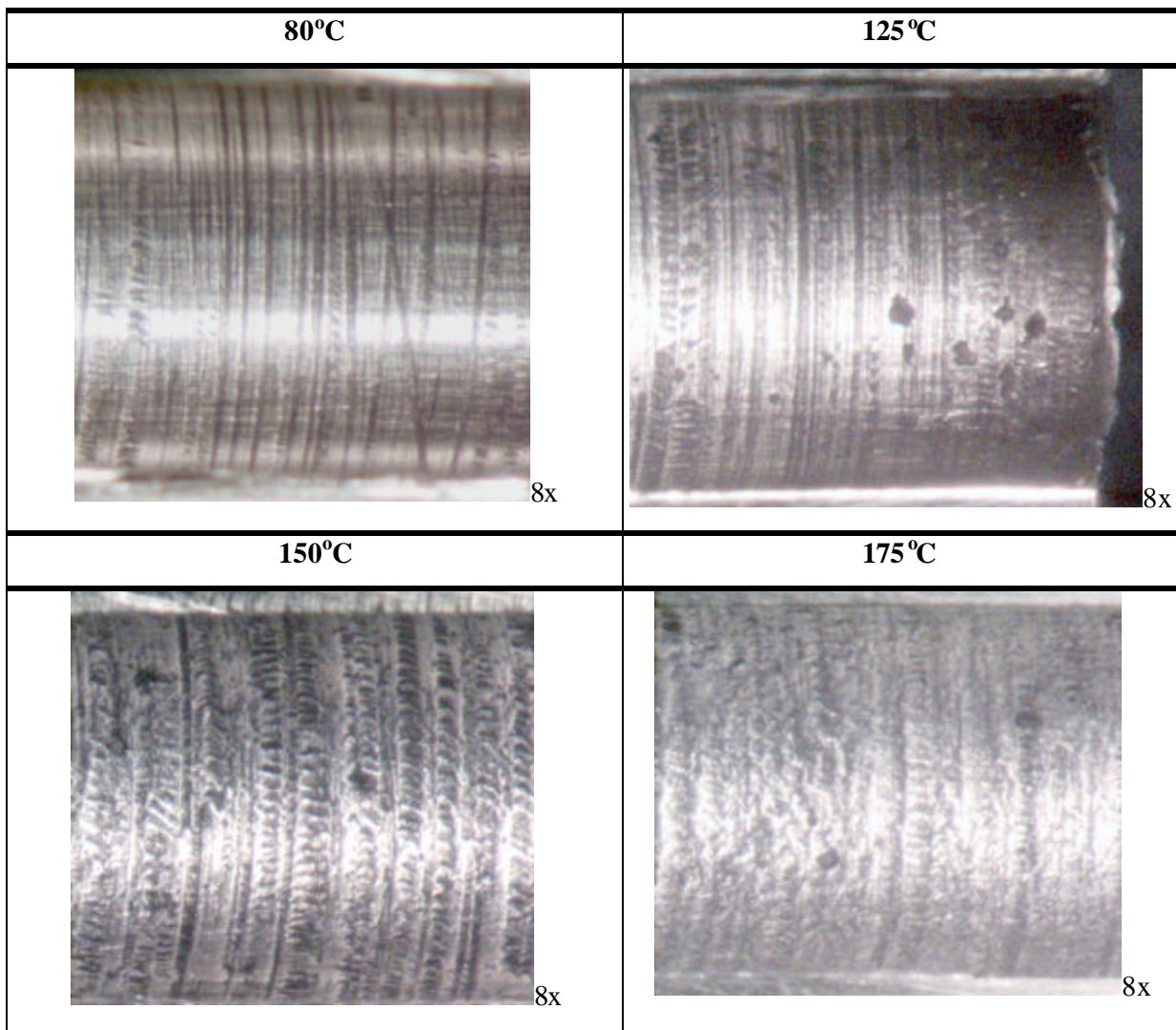


Figura III.37: Imagens da superfície interna dos eletrodos de trabalho utilizados no LOOP de Corrosão. Referem-se ao aço 13Cr testado a 80° °C, 125 °C, 150 °C e 175 °C, em sistema pressurizado com CO₂/H₂S e meio a 1m.s⁻¹.

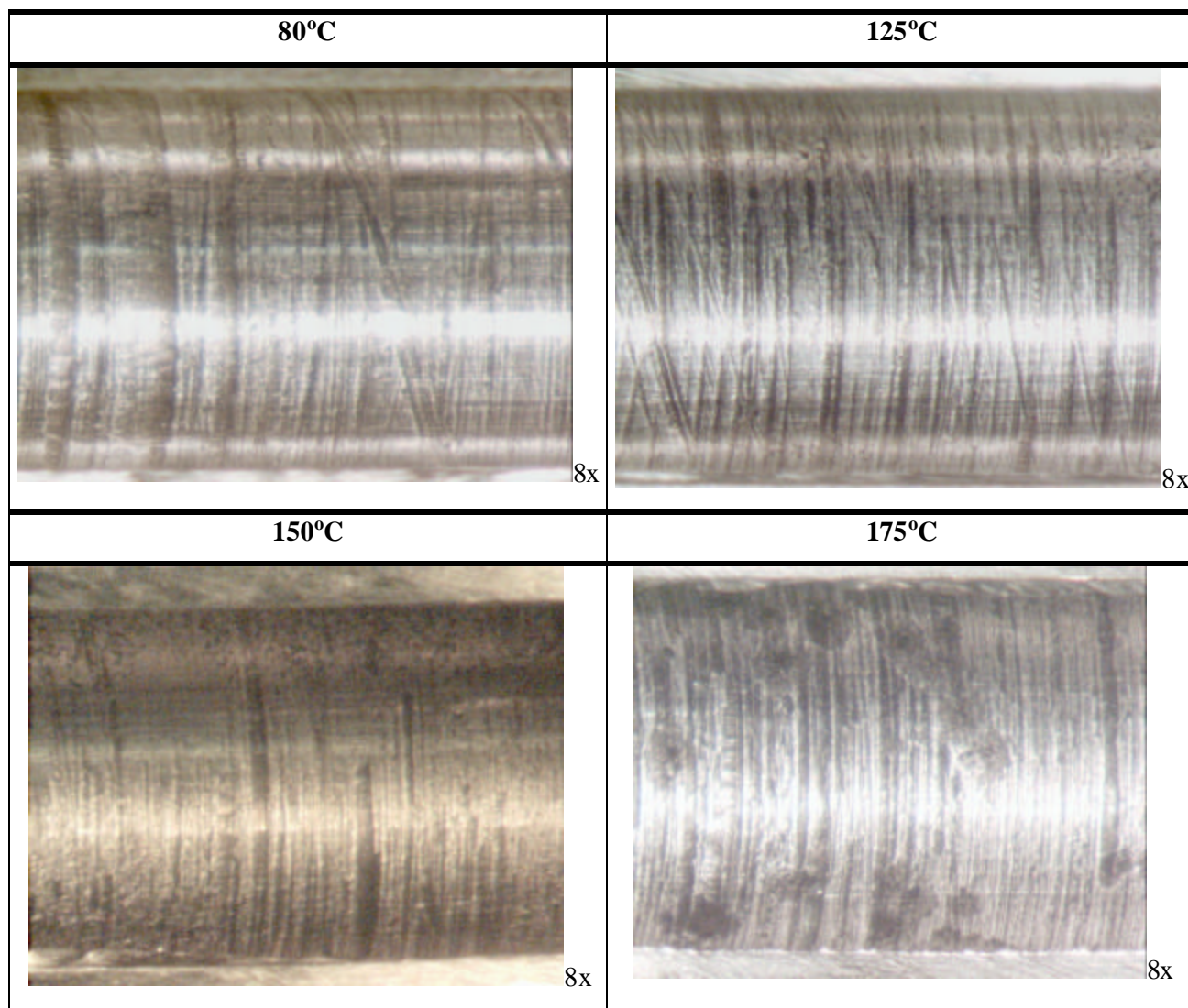


Figura III.38: Imagens da superfície interna dos eletrodos de trabalho utilizados no LOOP de Corrosão. Referem-se ao aço 13Cr-5Ni-2Mo testado a 80 °C, 125 °C, 150 °C e 175 °C, em sistema pressurizado com CO₂/H₂S e meio a 1m.s⁻¹.

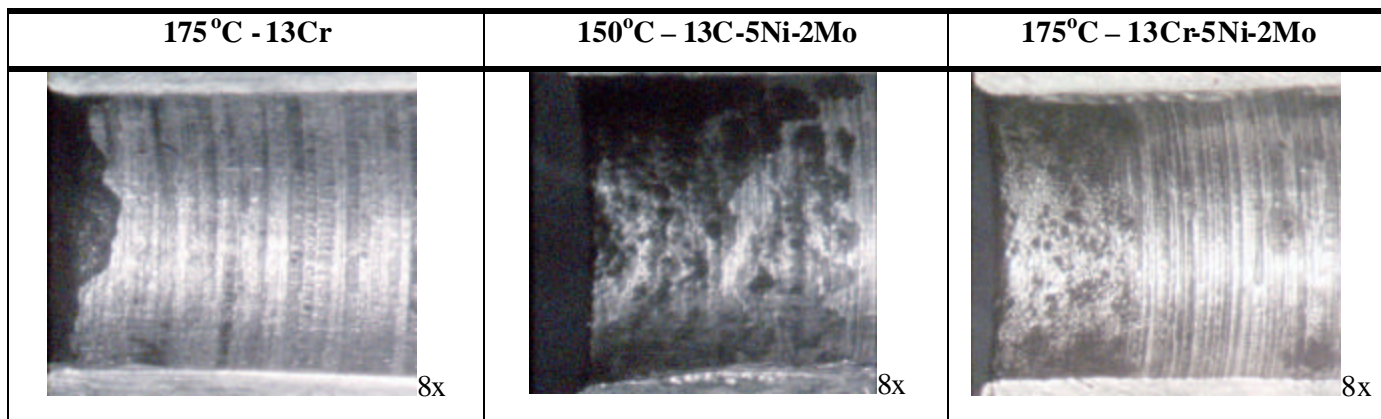


Figura III.39: Imagens da superfície interna dos eletrodos de trabalho utilizados no LOOP de Corrosão. Referem-se aos aços 13Cr e 13Cr-5Ni-2Mo testados a 150 °C e 175 °C, em sistema pressurizado com CO₂/H₂S e meio a 1m.s⁻¹.

Tratando-se dos corpos de prova de perda de massa, a corrosão localizada está presente no aço 13Cr em 150 °C e 175 °C (figura III.40), chegando a aproximadamente 20µm de profundidade em 175°C. A densidade de pite foi relativamente alta em toda a superfície. Quanto ao aço 13Cr-5Ni-2Mo (figura III.41), não foram detectados pites na superfície deste aço.

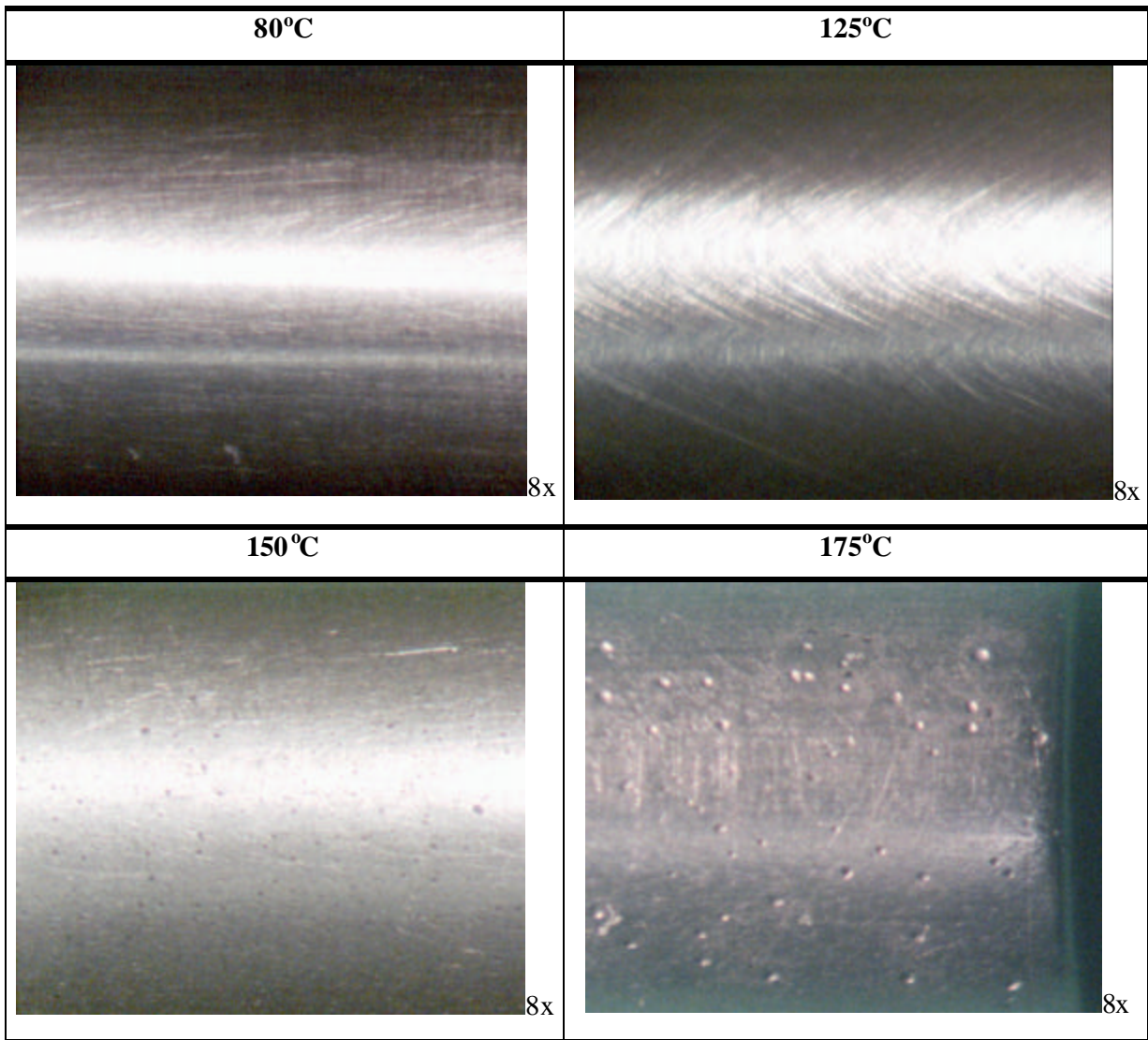


Figura III.40: Imagens da superfície dos corpos de prova de perda de massa. Referem-se ao aço 13Cr testado a 80 °C, 125 °C, 150 °C e 175 °C, em sistema pressurizado com CO₂/H₂S e meio a 1m.s⁻¹.

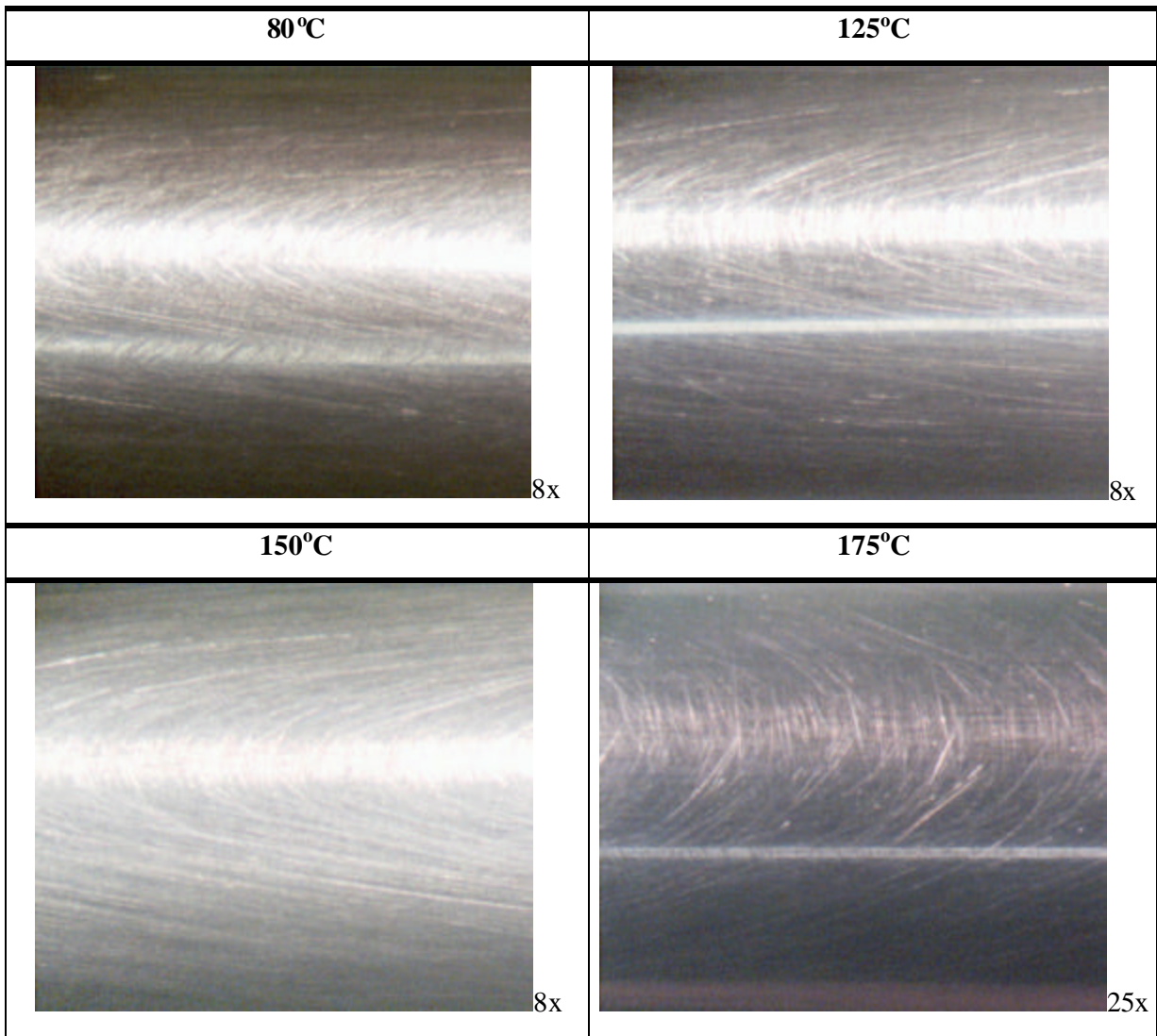


Figura III.41: Imagens da superfície dos corpos de prova de perda de massa. Referem-se ao aço 13Cr-5Ni-2Mo testado a 80 °C, 125 °C, 150 °C e 175 °C, em sistema pressurizado com CO₂/H₂S e meio a 1m.s⁻¹.

Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS)

Os corpos de prova dos eletrodos de trabalho de ambos os aços foram examinados pelo MEV/EDS após a realização de um corte transversal e posteriores embutimento e polimento até pasta de diamante 3 μm .

Na figura III.42 são apresentadas as imagens de MEV dos eletrodos de trabalho do aço 13Cr em 80 °C, 125 °C, 150 °C e 175 °C, respectivamente. Diferentemente daquelas apresentadas em meios isentos de H₂S, somente em 150 °C e 175 °C são observadas camadas de produto de corrosão. A espessura da camada é de cerca de 6,2 μm em 150 °C e 25,0 μm em 175 °C. A análise elementar por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foi realizada em alguns pontos da espessura das camadas, como pode ser visto nas imagens. A relação mássica média Cr/Fe da camada obtida em 150 °C foi de 6,7 e a relação Cr/S estabeleceu-se em 7,8. Para 175 °C, a análise foi realizada em três pontos distintos e a média da relação Cr/Fe foi de 3,5 e Cr/S de 12,8.

Comparadas à matriz metálica, as camadas de produtos de corrosão são enriquecidas em Cr e a presença de S pode indicar evidências de FeS, como ocorrido em meios estáticos. Entretanto não foi observada a presença de uma camada dupla, provavelmente devido ao fluxo.

Mais uma vez, a presença de H₂S foi importante na proteção contra a corrosão generalizada do aço 13Cr. Como dito, em 125 °C não houve produto de corrosão neste aço indicando estar mais protegido neste meio que naquele isento deste gás, nesta temperatura. Já em 150 °C as camadas estão presentes e possuem espessuras muito próximas, demonstrando ataques com intensidades parecidas. Em 175 °C também foi observada a presença de produtos de corrosão. Apesar destes formarem uma camada menos espessa que aquela obtida no meio de CO₂, este aço não foi protegido nesta condição, pois as impedâncias indicaram a menor resistência à corrosão atingida pelo aço 13Cr dentre todas as condições testadas. Resumindo, as imagens de MEV podem ser correlacionadas com as impedâncias: em 80 °C e 125 °C indicam aço no estado passivo e em 150 °C e 175 °C o aço no estado ativo.

Como nas outras condições, podemos notar um aumento da espessura dos produtos de corrosão à medida que se aumenta a temperatura. Assim como nas outras condições, as

camadas dispostas na superfície deste aço apresentam trincas e, portanto, não oferecem proteção adequada contra a corrosão. Também a incidência destas trincas aumenta com a temperatura, como discutido por BETOVA, I. et al., em 2002. Assim o substrato permanece exposto ao meio agressivo durante todo o ensaio, mantendo os processos corrosivos.

Quanto a corrosão localizada, a figura III.43 apresenta imagens de MEV caracterizando vários pontos de ataque na superfície do aço 13Cr em 80 °C, 125 °C e 175 °C. Isto demonstra que mesmo em condições de passivação do aço (80 °C e 125 °C) o filme protetor pode se romper em alguns pontos e levar à corrosão localizada. Estas imagens evidenciaram ainda produtos de corrosão cobrindo a superfície interna do pite. Em 175 °C o filme se dispõe em toda a superfície e em uma região danificada há o desenvolvimento da corrosão localizada. A relação Cr/Fe em P₂ (80 °C) é de 1,6, em P₁ (125 °C) são de 3,7 (b) e 4,6 (d) e em P₁ (175 °C) de 3,8, demonstrando a presença mais significativa de Cr que de Fe nos produtos de corrosão gerados.

Na figura III.44 são apresentadas imagens de MEV dos eletrodos de trabalho do aço 13Cr-5Ni-2Mo em 80 °C, 125 °C, 150 °C e 175 °C. Este aço não mostrou camadas de produtos de corrosão perceptíveis ao MEV.

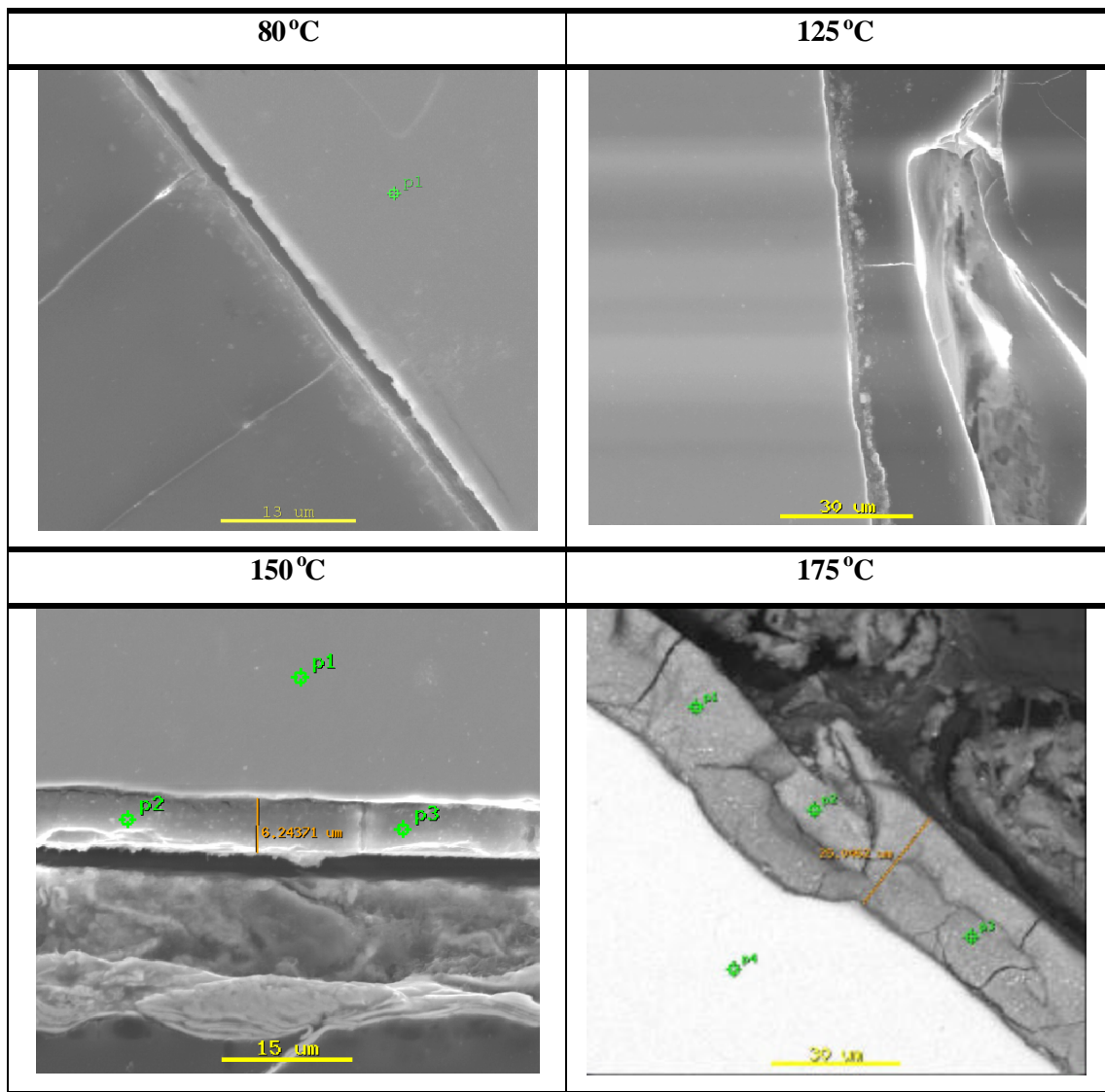


Figura III.42: Imagens de MEV do aço 13Cr, segundo corte transversal, em sistema pressurizado com CO₂/H₂S e meio a 1m.s⁻¹.

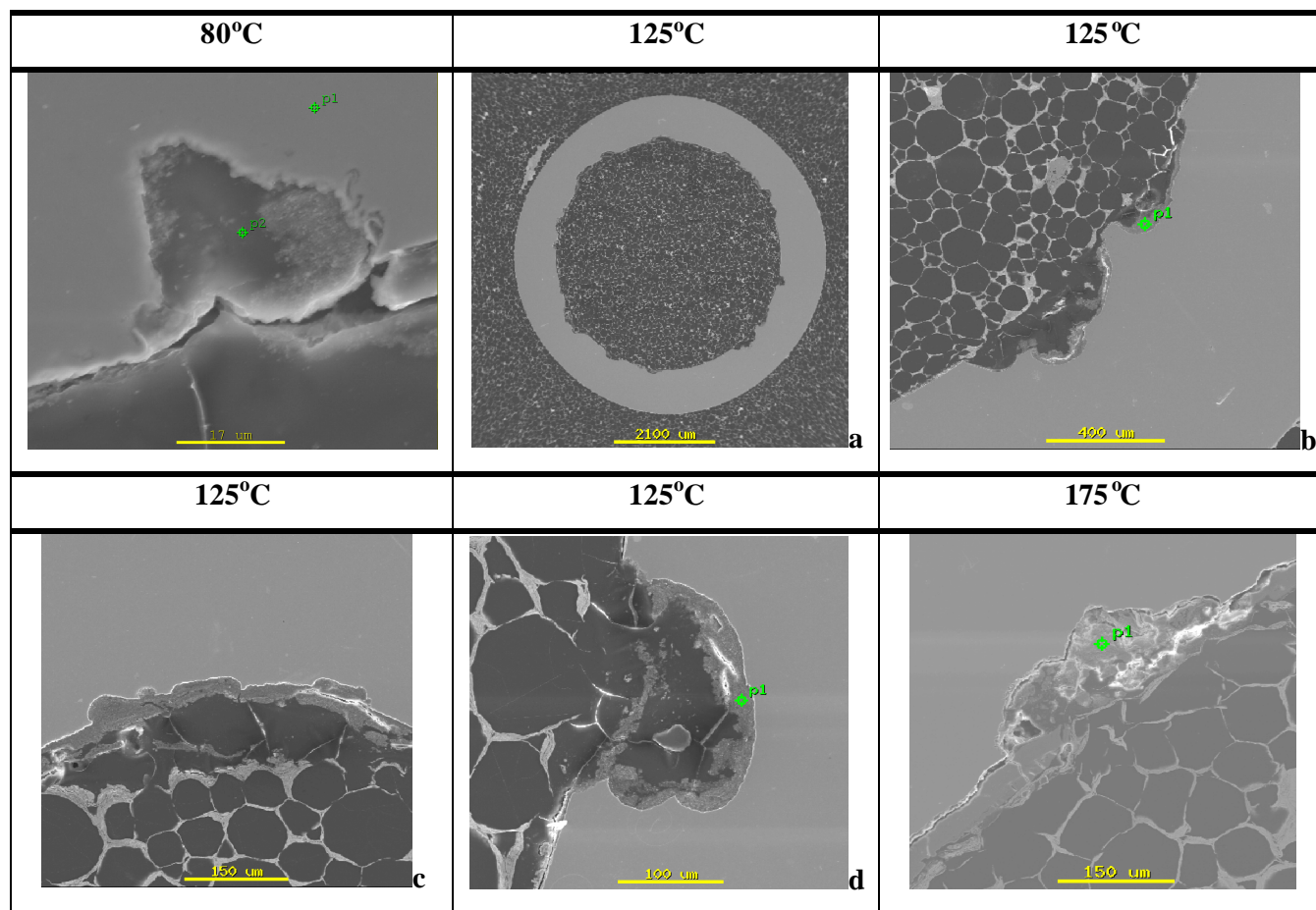


Figura III.43: Imagens de MEV do aço 13Cr, segundo corte transversal, em sistema pressurizado com CO₂/H₂S e meio a 1m.s⁻¹.

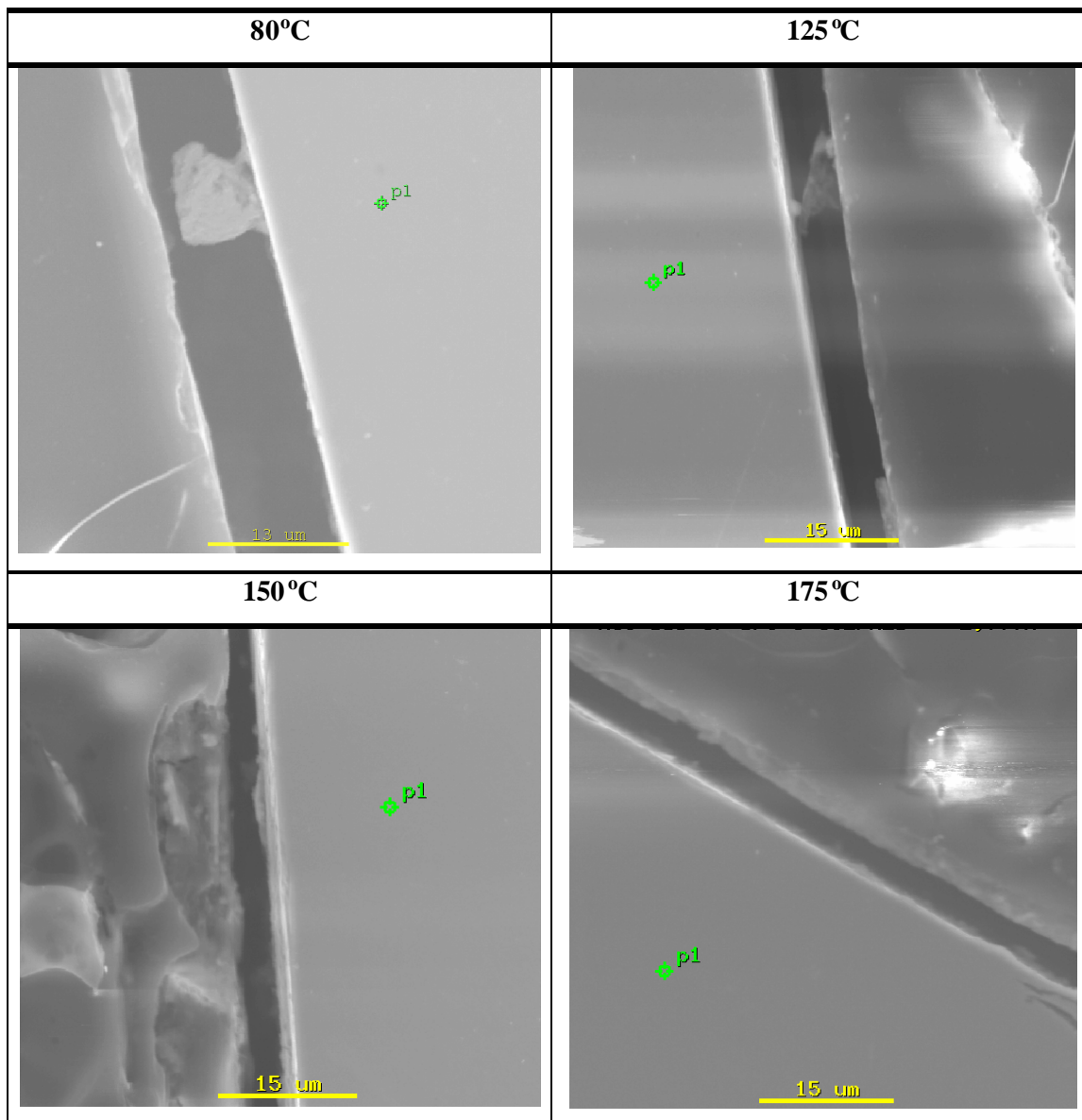


Figura III.44: Imagens de MEV do aço 13Cr-5Ni-2Mo, segundo corte transversal, em sistema pressurizado com CO₂/H₂S e meio a 1m.s⁻¹.

III.2.3. Discussão

De um modo geral, assim como nos ensaios em meio estático, pode-se observar uma queda na resistência à corrosão dos aços com o aumento da temperatura e que o aço 13Cr é menos resistente que o 13Cr-5Ni-2Mo. Ao compararmos os diagramas obtidos em condições estáticas com estes em condições dinâmicas, notamos uma considerável influência da velocidade do fluido nos valores de impedância total para cada aço. Em todos os casos tem-se uma diminuição drástica nos valores de impedância e, por conseguinte, um aumento na cinética dos processos corrosivos. Para o aço 13Cr-5Ni-2Mo este efeito é bastante pronunciado, pois todos os seus diagramas passam de um caráter passivo (abertos) para um caráter de maior atividade (fechados), ainda que com valores relativamente altos de Z_{real} se comparados ao 13Cr. Já para este último, que sempre apresenta um comportamento mais corrosivo, mesmo em condições estagnadas, nota-se, que em 125 °C a componente em baixas frequências torna-se um segundo arco quando o fluxo é implementado. Também, em 175 °C, a componente indutiva fica bastante evidente quando o meio é levado a 1m.s^{-1} . Ao se analisar as RPL's obtidas para os aços em cada temperatura pode-se observar que seus valores estão coincidentes com estes obtidos pelas impedâncias, na menor frequência medida, demonstrando uma queda na resistência dos aços com o aumento da temperatura.

Para os meios de H_2S , os ensaios de impedância eletroquímica e RPL também demonstram uma queda na resistência dos aços com o aumento da temperatura. Pelos valores de resistência obtidos para o aço 13Cr em 80 °C e 125 °C, o H_2S proporcionou uma resistência à corrosão superior àquelas obtidas em meios de CO_2 , como o que ocorreu em meios estáticos. Isto pode ser observado também pelos ensaios de permeação de hidrogênio, em que se obteve correntes de permeação bem inferiores àquelas obtidas em meios de CO_2 , e também pelas imagens de MEV, devido à ausência de produtos de corrosão perceptíveis a esta técnica. Entretanto, em 150 °C e 175 °C, diferentemente do esperado, as resistências deste aço foram próxima e menor, respectivamente, às obtidas em CO_2 . Certamente o fluxo do meio agressivo foi um fator determinante nesta discrepância entres os ensaios estáticos e dinâmicos em meios com H_2S .

Diante do exposto, pode-se propor que, tratando-se do aço 13Cr, como nos ensaios estáticos, o meio agressivo rompe a camada protetora pré-existente e expõe a matriz metálica ao meio. Este efeito é claramente observado pelos ensaios de permeação de hidrogênio, realizados a 80 °C, nos quais os aços passam a apresentar maiores correntes de permeação

durante o processo de adição de solução e aquecimento do sistema. Sem proteção, o Fe e o Cr, principalmente, são oxidados e produtos de corrosão são gerados. De acordo com a temperatura, estes produtos conferem ou não proteção ao aço.

Nos casos em que não há produtos de corrosão perceptíveis ao MEV, é porque o produto formado protege o aço do meio agressivo e assim ele próprio não se desenvolve. Pela permeação de hidrogênio podemos notar que a corrente de permeação só é alta nos primeiros momentos (após o condicionamento do sistema) e com o passar do tempo ela começa a cair e se estabiliza num patamar relativamente baixo, significando que algum processo eletroquímico ocorreu na superfície do aço, como a formação de uma camada de produtos de corrosão, que passou a protegê-lo. Entretanto, corrosão localizada é observada em algumas condições e pode ser justificada por raras imperfeições presentes nesta camada; imperfeições estas que podem ser causadas pelo excesso de cloreto no meio e/ou pelo fluxo presente nos ensaios do LOOP.

Quando produtos de corrosão, relativamente espessos, são observados na superfície do aço 13Cr, normalmente acima de 125 °C, é porque as camadas obtidas não estão mais fornecendo proteção ao aço. Isto ocorre devido ao considerável número de imperfeições que estão sendo geradas na estruturas da camada de modo que ela não consegue isolar o substrato do meio agressivo. Desta maneira, o meio sempre em contato com o substrato, garante a eficiência dos processos corrosivos e as camadas se desenvolvem. Obviamente, quanto maior a temperatura, maior será a cinética de corrosão dos processos e isto também favorece e muito o desenvolvimento dos produtos de corrosão.

Como a solubilidade e a mobilidade dos compostos de Fe são maiores que os de Cr, estes tendem a migrar para solução e por isso camadas ricas em Cr são geradas na superfície do aço 13Cr.

Quanto aos meios pressurizados com CO₂/H₂S, produtos de corrosão contendo, basicamente, Cr, Fe e S, são gerados. No meio estático os compostos de enxofre deram maior resistência à corrosão ao aço 13Cr. Já no meio dinâmico, isto ocorreu somente em 80 °C e 125 °C. Em 150 °C e 175 °C isto não ocorreu. Certamente devido ao fluxo, que rompe o produto de corrosão e desprotege o aço.

Em 175 °C o efeito do H₂S diante do fluxo pode ser melhor compreendido. Em um primeiro momento o H₂S tende a aumentar a corrosividade do meio e, portanto, o aço é atacado com maior intensidade. Em seguida, rapidamente os compostos de S (principalmente

o FeS) se formam e protegem o aço. Na presença de fluxo, como há uma tensão de cisalhamento provocada sobre a superfície dos produtos de corrosão, estes se fragilizam e desta maneira seu poder protetor fica comprometido. Isto expõe o aço a um meio agressivo cuja corrosividade está intensificada pelo H₂S e assim a corrosão é muito mais severa. Os ensaios de impedância eletroquímica demonstram o descrito. Nesta temperatura, quando o meio é pressurizado somente com CO₂, apesar de baixas resistências, os diagramas se desenvolvem com o tempo praticamente triplicando seus valores. No caso do sistema pressurizado com CO₂ e H₂S, as impedâncias tem seus valores de Z_{real} diminuídos com o tempo.

Já o aço 13Cr-5Ni-2Mo também tem sua camada pré-existente atacada pelo meio agressivo, como pode ser demonstrado pelos ensaios de permeação de hidrogênio a 80 °C. No entanto o novo produto formado é bastante resistente e somente apresenta sinais de fragilidade em 175 °C, com a presença de corrosão localizada e uma fina camada de produtos de corrosão. A presença de H₂S foi pouco significativa para este aço se comparado ao 13Cr.

III.2.4. Análises Complementares

Espectroscopia Eletrônica para Análise Química – (ESCA/XPS)

As análises de ESCA foram realizadas somente nos corpos de prova testados em meios dinâmicos de CO₂. O objetivo foi determinar o estado de oxidação dos principais elementos constituintes dos produtos de corrosão obtidos. Uma inconveniência foi que estes cp's foram analisados em condições ambientes, portanto em situações diferentes das testadas. Este é um complicador, uma vez que as amostras sendo expostas ao ar, mudanças na composição dos produtos de corrosão podem ocorrer, principalmente naqueles contendo sulfetos. Desta maneira decidiu-se não analisar os produtos de corrosão obtidos em meios de sulfeto. Outro fator complicador é que para se avaliar os produtos de corrosão do interior do tubo, estes tiveram de ser cortados longitudinal e transversalmente e assim foram expostos aos meios lubrificantes/refrigerantes presentes no equipamento de corte. Tentou-se eliminar o máximo possível dos contaminantes passando excesso de solventes orgânicos como acetona e clorofórmio. Mesmo assim, devido a precisão desta técnica, variados elementos contaminantes, como excesso de carbono, cobre, enxofre e outros, foram encontrados.

Os espectros dos elementos Fe e Cr referentes ao aço 13Cr estão apresentados na figura III.45. Pode-se notar que o cátion Fe^{3+} está presente em todas as temperaturas, uma vez que um pico em aproximadamente 711,0 eV é observado, sendo mais expressivos em 175 °C. Já o cromo encontra-se na forma catiônica Cr^{6+} , como pode ser observado pelo pico em 577,1 eV. É interessante notar o pico referente a 573,4 eV presente em 80 °C e 125 °C. Este pico está relacionado ao Cr^0 , cuja presença pode estar ligada às falhas que estão presentes na camada que expõe a superfície metálica.

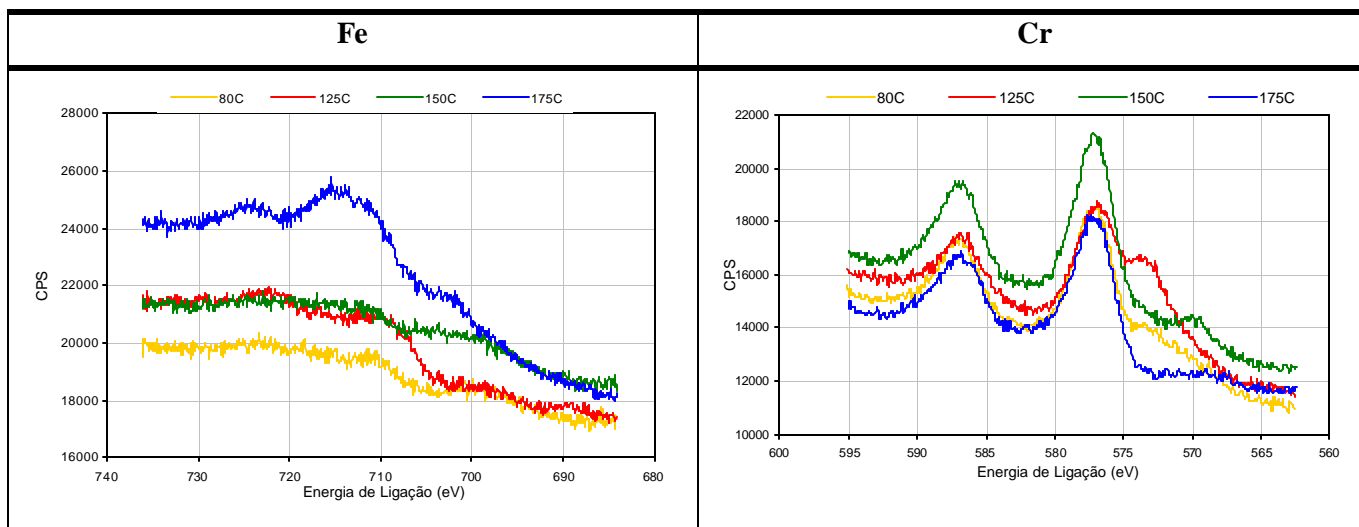


Figura III.45: Análises de ESCA da Superfície Interna do Aço 13Cr, testado nas temperaturas de 80 °C, 125 °C, 150 °C e 175°C, em sistema pressurizado com CO_2 e meio a $1\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Para o aço 13Cr-5Ni-2Mo os espectros obtidos para os elementos Fe, Cr, Mo e Ni estão apresentados na figura III.46. Assim como no caso do aço 13Cr, Fe^{3+} e Cr^{6+} estão presentes na superfície desta liga, como pode ser observado pelos respectivos picos em aproximadamente 711 e 577 eV. Já os elementos Mo e Ni apresentam-se sob a forma de Mo^{6+} e Ni^{3+} , com os picos em 232,5 e 856,1 presentes nos referidos espectros. Estas espécies catiônicas ocorrem nas superfícies dos aços em todas as temperaturas e são bem mais evidentes em 175 °C.

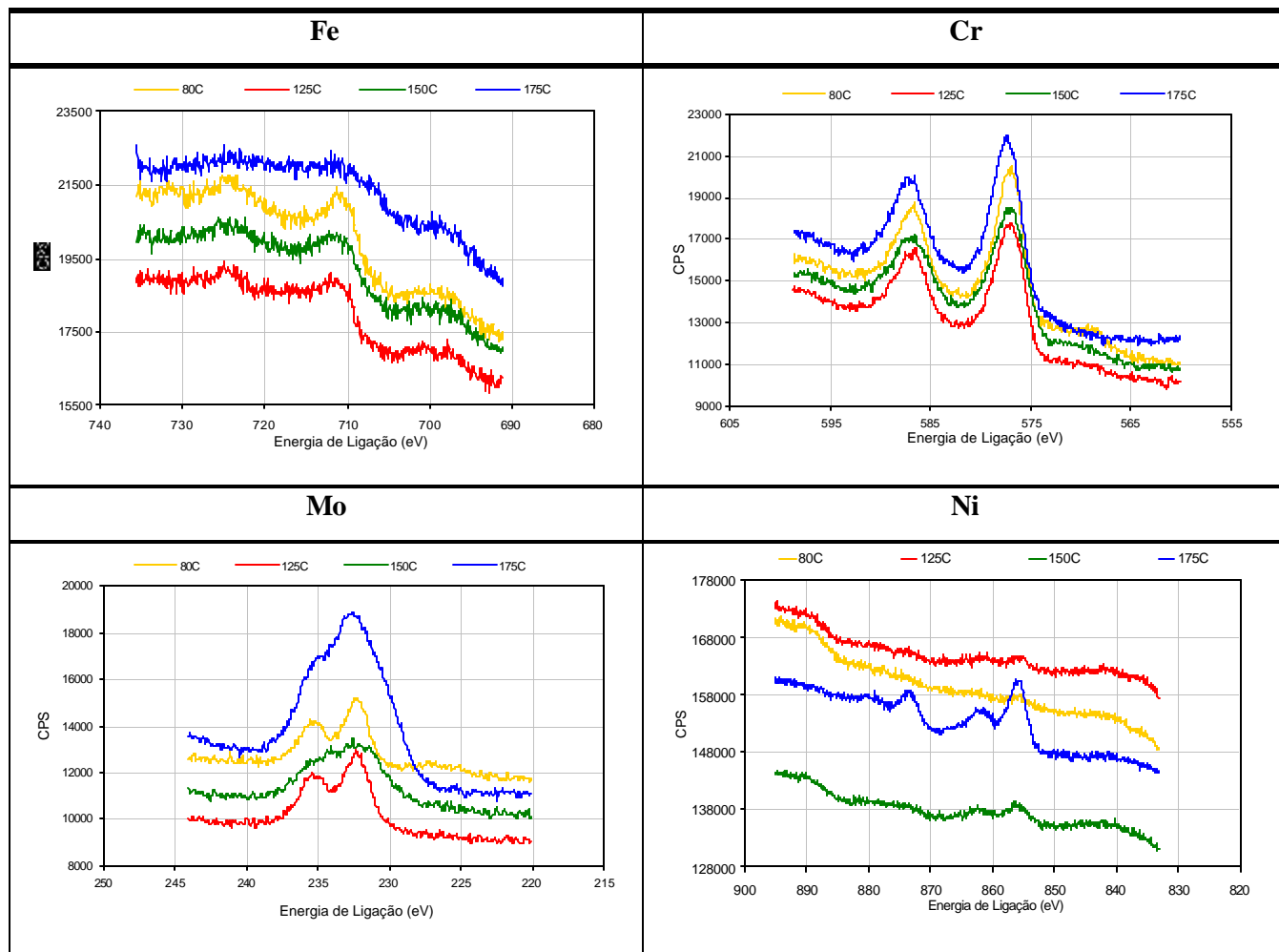


Figura III.46: Análises de ESCA da Superfície Interna do Aço 13Cr-5Ni-2Mo, testado nas temperaturas de 80 °C, 125 °C, 150 °C e 175 °C, em sistema pressurizado com CO₂ e meio a 1m.s⁻¹.

Segundo MANCIA, F., 1987, aços com alto teor de Cr promovem preferencialmente a formação de óxidos de cromo quando estão expostos a meios de CO₂ sob altas temperaturas, diferentemente do que ocorre com os aços carbono que geram produtos de corrosão a base de carbonatos de ferro. Todos os cátions observados pelo ESCA nestes meios de CO₂ estão nas suas formas óxidas, sendo Fe₂O₃, CrO₃, MoO₃ e Ni₂O₃, ou outras formas óxidas que mantenham as valências apresentadas para cada cátion. É claro que deve ser levado em conta

que estas espécies se encontravam em meio úmido durante os ensaios e muito provavelmente estavam nas suas formas hidratadas.

Difração de Raio X com Ângulos Rasantes (DRX)

Estas análises foram realizadas com os aços 13Cr e 13Cr-5Ni-2Mo testados em meios de CO₂ dinâmicos, naqueles corpos de prova colocados na autoclave do LOOP para perda de massa. Como pode ser observado na figura III.47, nenhuma estrutura cristalina foi observada no produto de corrosão do aço 13Cr, característica esta típica dos óxidos de cromo presentes nas ligas inoxidáveis. Já no caso do aço 13Cr-5Ni-2Mo, alguns picos foram detectados, mas todos relacionados às estruturas presentes na liga e nenhuma que pudesse representar possíveis componentes na camada de produto de corrosão.

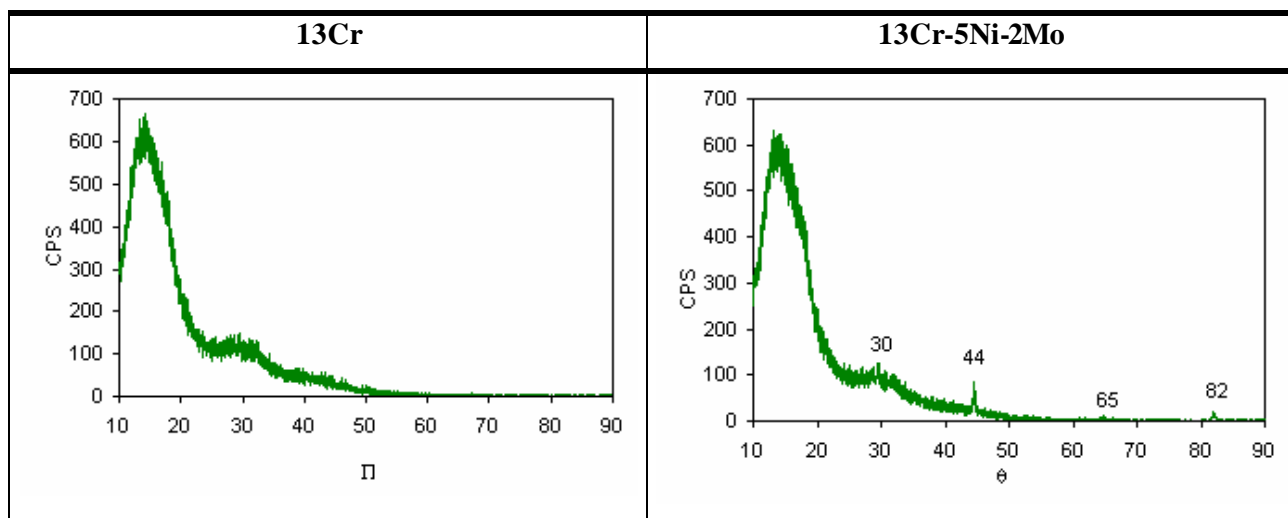


Figura III.47: Análises de DRX da Superfície dos Aços 13Cr e 13Cr-5Ni-2Mo, testados a 175 °C, em sistema pressurizado com CO₂ e meio a 1m.s⁻¹.

III.3. Resumo dos Processos Corrosivos Atuantes nos Aços 13Cr e 13Cr-5Ni-2Mo nos Meios de CO₂ e CO₂/H₂S

A tabela III.7 apresenta um resumo de todos os tipos de corrosão ocorridos nos aços 13Cr e 13Cr-5Ni-2Mo nas condições estudadas. As células da tabela com coloração verde significam que o material está apto para ser utilizado nas respectivas condições. Apresentando coloração amarelada o aço poderá ser utilizado, porém com certa cautela. Já as células

vermelhas indicam que tais condições não são apropriadas para o uso do aço no referido meio. Também, dentro de cada célula há o tipo de corrosão observada para cada aço, as indicações da intensidade do processo corrosivo na forma de asterisco e ainda a profundidade de pite medida para os pites mais significativos. É importante lembrar que as taxas de corrosão foram obtidas por perda de massa e que por isso não há indicação de corrosão uniforme nos aços utilizados como eletrodos para os ensaios eletroquímicos.

Segundo a tabela III.7 o aço 13Cr-5Ni-2Mo encontra-se apto para uso em campo em praticamente todas as condições estáticas, com exceção daquela referente a 150 °C em que a corrosão alveolar está presente. Quando o meio é levado a 1m.s⁻¹ a corrosão por pite é observada nas temperaturas de 150 °C e 175 °C, inviabilizando este aço para tais condições. Já o aço 13Cr, seu uso seria somente indicado até 125 °C em meio estático e até 80 °C em meio dinâmico, ambos pressurizados com H₂S. Nas outras condições o uso deste aço não seria adequado.

Tabela III-7: Resumo dos Tipos de Corrosão Observados nos Aços 13Cr e 13Cr-5Ni-2Mo Expostos aos Meios de CO₂ e CO₂/H₂S.

Aço [®] Meio	13Cr Eletroquímica	13Cr P. Massa	13Cr-5Ni-2Mo Eletroquímica	13Cr-5Ni-2Mo P. Massa
Estático CO ₂ – 125°C	Pite: *	Pite: * Uniforme: *		Uniforme: *
Estático CO ₂ – 150°C	Pite: *	Pite: * Uniforme: **		Uniforme: *
Estático CO ₂ – 175°C	Pite: *** (40mm)	Pite: *** Uniforme: ***		Uniforme: *
Estático CO ₂ /H ₂ S – 125°C		Uniforme: *		Uniforme: *
Estático CO ₂ /H ₂ S – 150 °C		Uniforme: **	alveolar	alveolar Uniforme: *
Estático CO ₂ /H ₂ S – 175°C	Pite: *** (40mm)	Uniforme: **		Uniforme: *
Dinâmico CO ₂ – 80°C	Pite: * (40mm)	Pite: * (30mm) Uniforme: *		Uniforme: *
Dinâmico CO ₂ – 125°C	Pite: * (70mm)	Pite: * (30mm) Uniforme: **		Uniforme: *
Dinâmico CO ₂ – 150°C		Pite: * Uniforme: **		Uniforme: *
Dinâmico CO ₂ – 175°C		Pite: ** (30mm) Uniforme: ***	Pite: **	Pite: * Uniforme: *
Dinâmico CO ₂ /H ₂ S – 80°C		Uniforme: *		Uniforme: *
Dinâmico CO ₂ /H ₂ S – 125°C	Pite: ** (150 mm)	Uniforme: *		Uniforme: *
Dinâmico CO ₂ /H ₂ S – 150°C	Pite: *	Pite: ** Uniforme: **	Pite: **	Uniforme: *
Dinâmico CO ₂ /H ₂ S – 175°C	Pite: * (70 mm)	Pite: *** (20mm) Uniforme: ***	Pite: **	Uniforme: *

Densidade de corrosão por pite: * Baixa ** Média *** Alta

Corrosão Uniforme: * Menor que 0,1 mm/ano ** Entre 0,1 e 1,0 mm/ano *** Superior a 1,0 mm/ano

IV. Conclusões

O principal objetivo deste trabalho foi alcançado, pois uma metodologia de testes gravimétricos e eletroquímicos em altas temperaturas e pressão foi desenvolvida, visando a avaliação da resistência à corrosão dos aços inoxidáveis 13Cr e 13Cr-5Ni-2Mo em meios estáticos e dinâmicos, em presença dos gases ácidos CO₂ e H₂S e ainda altos teores de cloreto e acetato.

Esta metodologia se baseou:

- a) No programa CORMED desenvolvido pela ELF e que simula as águas de produção a serem usadas em laboratório compatíveis com condições de corrosividade encontradas em alguns campos de produção de petróleo brasileiros;
- b) Em uma sistemática de limpeza, desaeração, saturação e aplicação de temperatura em autoclaves e LOOP's de testes de corrosão usados durante os ensaios;
- c) Em uma sistemática para a realização de ensaios eletroquímicos e de perda de massa de forma a se analisar as taxas de corrosão dos materiais;
- d) Numa sistemática para inspeção dos corpos-de-prova ensaiados, envolvendo a medição de perda de massa e observação em microscopia ótica e eletrônica.

Pelos ensaios eletroquímicos e gravimétricos observou-se que em todas as condições de teste o aço 13Cr sempre foi mais susceptível aos processos corrosivos que o aço 13Cr-5Ni-2Mo. Para ambos os aços, as resistências à corrosão obtidas por estes métodos foram sempre decrescentes com o aumento da temperatura, sendo sempre uma queda mais expressiva ao se tratar do aço 13Cr.

Tanto nas condições estáticas quanto nas condições dinâmicas o ácido sulfídrico promoveu um ligeiro aumento na resistência à corrosão do aço 13Cr. Este efeito é mais evidente em 175 °C nas condições estáticas e em 80 °C e 125 °C para as condições dinâmicas. Uma exceção ocorre em 175 °C em meio dinâmico, temperatura em que o H₂S promoveu o favorecimento dos processos corrosivos. Todos estes comportamentos foram observados tanto pelas impedâncias eletroquímicas quanto pelos ensaios de perda de massa. Para o aço 13Cr-5Ni-2Mo a presença do H₂S não promoveu fortes influências em sua resistência à corrosão.

Para os ensaios em meios estáticos, a microscopia eletrônica de varredura de um corte transversal do aço 13Cr permitiu a observação dos produtos de corrosão nas três temperaturas testadas e em ambos os meios, com e sem H₂S. A espessura destas camadas aumenta com a

temperatura e maior quantidade de trincas aparecem também com o aumento desta variável. Levando-se em conta os dados eletroquímicos e de perda de massa, o aumento da espessura dos produtos de corrosão está relacionado à diminuição da resistência à corrosão do aço. É interessante notar que em 175 °C, para os meios estáticos, a espessura da camada gerada em meios de H₂S é inferior àquela gerada em meios de CO₂, corroborando com os resultados eletroquímicos, demonstrando que sob estas condições estes produtos de corrosão desempenharam um papel mais protetor. Diferentemente, em 175 °C com meio dinâmico, apesar da camada gerada em H₂S ter espessura inferior, os resultados de perda de massa informam que o aço 13Cr teve maior taxa de corrosão nesta condição. Portanto o fluxo deve ser o responsável pela remoção dos produtos de corrosão, devido a tensão de cisalhamento gerada por este.

Para o aço 13Cr-5Ni-2Mo, não se observa quantidade significativa de produto de corrosão por MEV nas condições testadas, demonstrando o importante papel dos elementos Ni e Mo na proteção contra a corrosão deste aço diante da agressividade dos meios. Ao contrário do aço 13Cr, ao se avaliar as impedâncias eletroquímicas, este aço tem sua resistência ligeiramente diminuída pela presença de H₂S. Entretanto seus valores de resistência continuam relativamente altos, demonstrando ainda sua superioridade. Isto é observado também pelos dados de perda de massa.

A implementação da velocidade foi um fator preponderante na queda da resistência à corrosão dos aços, principalmente do aço contendo Ni e Mo que passou de uma condição bastante passiva, com arcos abertos, para uma condição ativa, com seus arcos tendendo a fechar nas temperaturas a partir de 125 °C. Estes resultados parecem incoerentes com a ausência de produtos de corrosão e baixas taxas de corrosão obtidas por perda de massa. Entretanto, imagina-se que o meio ataca a camada protetora destes aços mas não o substrato em si. Isto poderia levaria à diminuição dos Rp's e também a baixa perda de massa do aço.

Para os ensaios estáticos, o aço 13Cr apresenta ataque de corrosão localizada em todas as temperaturas nos meios pressurizados com CO₂, com exceção de 175 °C em que o tipo de corrosão predominante foi a generalizada. Nas temperaturas mais baixas, os ataques localizados foram mais profundos. Já nos meios pressurizados com CO₂/H₂S, a corrosão localizada não ocorreu em 125 °C e 150 °C para os ensaios em meio estático e em 80 °C e 125°C para os ensaios no LOOP, tratando-se dos cp's colocados no interior da autoclave. Nos

outros casos todos apresentaram corrosão localizada, principalmente em 125°C nos tubos do LOOP.

Já no aço 13Cr-5Ni-2Mo a corrosão localizada esteve presente, de maneira moderada, nos corpos-de-prova da linha do LOOP em 175 °C tanto nos meios de CO₂ quanto nos meios de CO₂/H₂S. Também, corrosão do tipo alveolar ocorreu na temperatura de 150 °C em meio estático pressurizado com CO₂/H₂S.

Ocorreu ataque por pite intenso nas extremidades dos corpos de prova eletroquímicos do LOOP no aço 13Cr em 175 °C (CO₂/H₂S) e no aço 13Cr-5Ni-2Mo em 175 °C (CO₂) e 150°C e 175 °C (CO₂/H₂S), relacionado à turbulência do meio nesta região dos cp's.

A composição dos produtos de corrosão, segundo o ESCA, é de óxidos metálicos. No caso do aço 13Cr em meios de CO₂, Fe₂O₃ e CrO₃ foram detectados. Já para o aço 13Cr-5Ni-2Mo Fe₂O₃, CrO₃, MoO₃ e Ni₂O₃ compõe o produto de corrosão obtido. Pelas análises de EDS o óxido de cromo é o constituinte majoritário das camadas presentes no aço 13Cr. Tratando-se dos meios de H₂S, compostos de enxofre foram detectados nos produtos de corrosão, sendo o FeS o mais provável.

Pelos ensaios de DRX, nenhuma forma cristalina foi observada no aço 13Cr, estando coerente com as formas normalmente encontradas para os óxidos. Quanto ao 13Cr-5Ni-2Mo, somente formas cristalinas relacionadas à estrutura da base metálica foram identificadas.

Por estes resultados, somente o aço 13Cr-5Ni-2Mo é indicado na confecção das colunas de produção de petróleo e para poços em condições de temperatura de até 125 °C contendo ou não H₂S.

V. Bibliografia Utilizada

1. THOMAS, J. E., TRIGGIA, A. A., CORREIA, C. A., FILHO, C. V., XAVIER, J. A. D., MACHADO, J. C. V., DE ROSSI, N. C. M., PITOMBO, N. E. S., GOUVEA, P. C. V. M., CARVALHO, R. S., BARRAGAN, R., V.; “Fundamentos de Engenharia de Petróleo”; 271 p.; Editora Interciência; Rio de Janeiro, RJ; 2001.
2. CROLET, J.L.; BONIS, M.R.; “How to Pressurize Autoclaves for Corrosion Testing under CO₂ and H₂S Pressure”; *Corrosion 98 – 102*; NACE International 1998.
3. DAYALAN, E.; MORAES, F.D.; SHADLEY, J.R.; SHIRAZI, S. A.; RYBICKI, E. F.; “CO₂ Corrosion Prediction in Pipe Flow under FeCO₃ Scale-Forming Conditions”, *Corrosion 98 – 51*; NACE International 1998.
4. DEBERRY, D. W.; CLARK, S. W.; YOST, A.; “Corrosion Due to Use of Carbon Dioxide for Enhanced Oil Recovery”, *Fossil Energy*; U. S. Department of Energy; 1979, USA.
5. GULBRANDESEN, E.; MORARD, J. H.; “Study of The Possible Mechanisms of Steel Passivation in CO₂ Corrosion”, *Corrosion 99 – 624*; NACE International 1999.
6. DRUGLI, J. D.; ROGNE, T.; SVENNING, M.; AXELSEN, S.; “The Effect of Buffered Solutions in Corrosion Testing of Alloyed 13% Cr Martensitic Steels for Mildly Sour Applications”, *Corrosion 99 – 586*; NACE International 1999.
7. METALS HANDBOOK, 9. ed. Metals Park: ASM; 1987; 17 v.v. 13: Corrosion; pg. 113-114.
8. AMAYA, H.; UEDA, M.; “Effect of Test Solution Compositions on Corrosion Resistance of 13Cr Materials in a Little Amount of H₂S Environment”, *Corrosion 99 – 585*; NACE International 1999.
9. UEDA, M.; TAKABE, H.; “Effect of Organic Acid on CO₂ Corrosion Carbon and CR Bearing Steels”, *Corrosion 99 – 35*; NACE International 1999.
10. CROLET, J. L.; BONIS, M. R.; “pH Measurements in Aqueous CO₂ Solutions Under High Pressure and Temperature”, *Corrosion 83 – 39 (2)*; NACE Internacional 1983.
11. WEBSTER, S.; MCMAHON, A. J.; PAISLEY, D. M. E.; HARROP, D.; “Corrosion Inhibitor Test Methods”, *Sunbury Report – ESR 95. ER. 054/11-96*.

12. TAIT, W. S.; “An Introduction to Electrochemical Corrosion Testing for Practising Engineers and Scientists”; PairODocs Publications; Racine; Wisconsin; USA; 138p.; 1994.
13. “Performance Indices”; *Journal of Petroleum Technology*; Vol.: 51; n. 9; SPE; Dallas; TX; 1999.
14. MORAES, F. D.; “Characterization of Iron Carbonate Scales Developed Under CO₂ Corrosion Conditions; *Thesis of Doctor Philosophy in the Discipline of Petroleum Engineering*; The University of Tulsa; 1999, USA.
15. JONES, D. A.; “Principles and Prevention of Corrosion”; Macmillan Publishing Company; NJ; USA; 1^a Edition; 568p. 1992.
16. GENTIL, V.; “Corrosão”; Editora Guanabara; Rio de Janeiro; 2^a Edição; 453p.; 1987.
17. CHAVEZ JUNIOR, L. A. G.; “Técnicas eletroquímicas e respectivos parâmetros que viabilizem a monitoração da integridade de equipamentos utilizados no refino de petróleo”; *Tese de M. Sc.*; COPPE/UFRJ; Rio de Janeiro, Brasil, 2000.
18. GUEDES, F. M. F.; JOIA, C. J. B. M.; PONCIANO, J. A. C.; “Experimental simulation of FeS film breakdown in alkaline sour environments”, *Materials and Corrosion 2001*; v. 54, NACE International 2001.
19. FONTANA, M. G. and NORVERT D. GREENE; “Corrosion Engineering”; MacGraw-Hill; 555 p.; 3rd edition, 1986, USA.
20. BARD, A. J.; FAULKNER, L. R.; “Electrochemical Methods”; 718 p.; 1st edition; Wiley, New York, 1980.
21. BOCKRIS, J. O. M.; F “Modern Electrochemistry”; 1432 p.; 1st edition; Barcelona Reverte, 1970.
22. WAGNER, C. W.;TRAUD, W. Z.; “Elektrochem. 44”; p. 391, 1938.
23. GRAY, L. G. S., ANDERSON, B. G., DANYSH, M. J., TREMAINE, P. R.; “Mechanism of Carbon Steel Corrosion in Brines Containing Dissolved Carbon Dioxide at pH 4”; *Corrosion 89*; paper 464; NACE International 1989.
24. BRUSAMARELLO, V. J.; “Monitoramento e Análise da Corrosão através de Ruído Eletroquímico”; *Tese de Doutorado pela Universidade Federal de Santa Catarina – Engenharia de Materiais*; fevereiro 2000.
25. J. O. M. BOCKRIS, D. DRAZIC, A. R. DESPIC; “The Electrode Kinetics of Deposition and Dissolution of Iron”; *Electrochimica Acta*; Vol. 4, p. 325, 1961.

26. DE WAARD, C., MILLIAMS, D. E.; “Carbonic Acid Corrosion of Steel”; *Corrosion*; v. 31, n. 5, May 1975.
27. MONTEMOR, M. F., SIMÕES, A. M. P., FERREIRA, M. C. B.; “The Role of Mo in the Chemical Composition and Semiconductive Behaviour of Oxide Films Formed on Stainless Steels”; *Corrosion Science*; n. 41; pg. 17-34; 1999.
28. CHIAVERINI, V.; “Aços e Ferros Fundidos – Característicos Gerais, Tratamentos Térmicos e Principais Tipos”; *Associação Brasileira de Metais*; 4ª Edição; 1977.
29. PANOSSIAN, Z.; “Corrosão e Proteção Contra Corrosão em Equipamentos e Estruturas Metálicas”; *Instituto de Pesquisas Tecnológicas*; 1ª Edição, 1933.
30. DAVIS, J. R., HENRY, S. D., REIDENBACH, F., DAVIDSON, G. M., McCULLAM, R. C., O’LOUGHLIN, A. M.; *Stainless Steel – ASM Specialty Handbook*; ASM International; 1994.
31. HONG, T., WALTER, G. W., NAGUMO, M.; “The Observation of The Early Stages of Pitting on Passivated Type 304 Stainless Steel in a 0.5 M NaCl Solution at Low Potentials in The Passive Region by Using The AC Impedance Method”; *Corrosion Science*; n. 9; pg. 1525-1533; 1996.
32. BASTIDAS, J. M., POLO, J. L. TORRES, C. L.; CANO, E.; “A Study on the Stability of AISI 316L Stainless Steel Pitting Corrosion Through its Transfer Function”; *Corrosion Science*; n. 43; pg. 469-281; 2001.
33. KANE, R. D., SRINIVASAN, S.; “Experimental Simulation of Multiphase CO₂/H₂S Systems”; *Corrosion 99 – 14*; NACE International 1999.
34. EFFIRD, K. D., WRIGHT, R. J., BOROS, J. A., HAILEY, T. G.; “Experimental Correlation of Steel Corrosion in Pipe Flow With Jet Impingement and Rotating Cylinder Laboratory Tests”; *Corrosion 93 – 81*; NACE International 1993.
35. KIMURA, M., MIYATA, Y., YAMANE, Y., TOYOOKA, R., NAKANO, Y.; “Corrosion Resistance of High Strength Modified 13Cr Steel”; *Corrosion 97 – 22*; NACE International 1997.
36. HALVORSEN, A. M. K., SONTVEDT, R.; “CO₂ Corrosion Model For Carbon Steel Including a Wall Shear Stress Model For Multiphase Flow And Limits For Production Rate To Avoid Mesa Attack”; *Corrosion 99 – 42*; NACE International 1999.

37. MIYATA, Y., YAMANE, Y., FURUKIMI, O., NIWA, H., TAMAKI, K.; "Corrosion of New 13Cr Martensitic Stainless steel OCTG In Severe CO₂ Environment"; *Corrosion* 95 – 83; NACE International 1995.
38. MANCIA, F.; "The Effect of Environmental Modification on The Sulfide Stress Corrosion Cracking Resistance of 13Cr Martensitic Stainless Steel in H₂S-CO₂-Cl Systems"; *Corrosion Science*; n. 10/11; vol. 27; pg. 1225-1237; 1987.
39. CROLET, J. L.; BONIS, M. R.; "An Optimized Procedure for Corrosion Testing Under CO₂ and H₂S Gas Pressure"; *General Interest*, pg. 81 – 86; MP July 1990.
40. GARCIA, L. A. C. J.; JOIA, C. J. B. M.; CARDOSO, E. M.; MATTOS, O. R.; "Electrochemical Methods in Corrosion on Petroleum Industry: Laboratory and Field Results"; *Electrochimica Acta* – 46; pg. 3879-3886; 2001.
41. DEVANATHAN, M. A. V.; STACHURSKI, Z.; "A Technique for Evaluation of Hydrogen Embrittlement Characteristics of Electroplating Baths"; *Journal of The Electrochemical Society*; pg 886-890; August 1963.
42. GARCIA, L. A. C. J.; "Técnicas Eletroquímicas e Respetivos Parâmetros que Viabilizam a Monitoração da Integridade de Equipamentos Utilizados no Refino de Petróleo"; *Tese de Mestrado em Ciências da Engenharia Metalúrgica e de Materiais*; COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil; 12/2000.
43. BAPTISTA, W.; CORREIA, L. A.; "Monitoração On-Line da Corrosão em Unidade de Craqueamento Catalítico Fluído da REPAR"; *Relatório Final CENPES*; Projeto 02.05.99 – Parte II; 12/1997.
44. WEBSTER, S.; McMAHON, A. J.; PAISLEY, D. M. E.; HARROP, D.; "Corrosion Inhibitor Test Methods – Detailed Test Protocols to Select Corrosion Inhibitors For Oil and Gas Production and Transportation Facilities"; *Sunbury Report – ESR 95.ER.054*; BP; 11/1996.
45. FOX, R. W.; McDONALD, A. T.; *Introdução à Mecânica de Fluidos*; 2ª Edição; Editora Guanabara Dois; pg 299-300; 1981; Rio de Janeiro.
46. TELLES, P. C. S.; BARROS, D. G. P.; *Tabelas e Gráficos para Projetos de Tubulações*; 3ª Edição; Revista Ampliada; pg 59 – 60; 1985; Rio de Janeiro.
47. BERTOCCI, U., GBRIELLI, C., HUET, F., KEDDAM, M.; "Noise Resistance Applied to Corrosion Measurements"; *J. Electrochemical Society*; Vol. 144; n. 1; 01/1997.

48. MATTOS, O. R.; “Caracterização dos Processos de Eletrodo com Auxílio de Impedância Eletroquímica”; *In: Anais do 9º Seminário Nacional de Corrosão*; v. 1; pg. 1-18; Rio de Janeiro; 1982.
49. CARDOSO, E. M.; “Estudo do Processo de Permeação de Hidrogênio Via Método Clássico e Impedância Eletroquímica”; *Tese M. Sc.*; COPPE/UFRJ; Rio de Janeiro, Brasil; 2000.
50. EPELBOIN, I., KEDDAM, M., TAKENOUTI, J.; “Use of Impedance Measurements for the determination of Instant Rate of Metal Corrosion”; *J. of Applied Electrochemistry*; 2; 71-79; 1972.
51. BOCKRIS, J. O’M.; “On hydrogen Damage and Electrical Properties of Interfaces”, *NACE-5; SCC and HE of Iron-Base Alloys*; pp. 286; 1973.
52. <http://www.matweb.com/serch/SpecifcMaterial.asp?bassnum=NH276A>
53. BETOVA, I., BOJINOV, M., LAITINEN, T., MÄKELÄ, K., POHJANNE, P., SAARIO, T.; “The transpassive Dissolution Mechanism of Highly Alloyed Stainless Steels I. Experimental Results and Modelling Procedure”; *Corrosion Science*; 44; 2675 – 2697; 2002.
54. UEDA, M., IKEDA, A.; “Effect of Microstructure and Cr Content in Steel on CO₂ Corrosion”; *Corrosion 96 – 13*; NACE International 1996.
55. MAGALHÃES, A. A. O.; MARGARIT, I. C. P.; MATTOS, O. R.; “Electrochemical Characterization of Chromate Coatings on Galvanized Steel”; *Electrochimica Acta – 44*; p. 4281-4287; 1999.
56. MAGALHÃES, A. A. O.; “Estudo do Revestimento de Conversão Química Sobre Superfícies Zincadas – Mecanismo de Formação dos Filmes de Cromatização e Avaliação de Alternativas à Base de Molibdato”; *Tese M. Sc.*; COPPE/UFRJ; Rio de Janeiro, Brasil; 2002.