



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
Instituto Superior Técnico · Universidade de Lisboa

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS
PROGRAMA DOUTORAL EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

**CORROSÃO DE AÇOS UTILIZADOS NA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO
POR CO₂ SOB PRESSÃO, TEMPERATURA E MEIO CORROSIVO
SIMILAR AO ENCONTRADO EM RESERVATÓRIOS DO PRÉ-SAL**

NATÁLIA FEIJÓ LOPES

QUÍMICA INDUSTRIAL E LICENCIADA EM QUÍMICA
MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**TESE PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS E DOUTOR EM ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**Porto Alegre
MARÇO, 2017**



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
Instituto Superior Técnico · Universidade de Lisboa

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS
PROGRAMA DOUTORAL EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

**CORROSÃO DE AÇOS UTILIZADOS NA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO
POR CO₂ SOB PRESSÃO, TEMPERATURA E MEIO CORROSIVO
SIMILAR AO ENCONTRADO EM RESERVATÓRIOS DO PRÉ-SAL**

NATÁLIA FEIJÓ LOPES

QUÍMICA INDUSTRIAL E LICENCIADA EM QUÍMICA
MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

ORIENTADORA NA PUCRS: PROF. DR. ELEANI MARIA DA COSTA
ORIENTADOR NO IST: PROF. DR. JOÃO CARLOS SALVADOR FERNANDES

Tese realizada em regime de co-tutela internacional na PUCRS e no IST, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia e Tecnologia de Materiais e de Doutor em Engenharia de Materiais

O presente trabalho foi realizado com apoio do CNPq, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, e da Fapergs/Capes, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul/Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil

**Porto Alegre
Março, 2017**



ATA Nº 56

Aos vinte de quatro dias do mês de março do ano de dois mil e dezessete, no Prédio 96J, do Campus Universitário da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, realizou-se a 56ª sessão de defesa pública de tese do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul e o Instituto Superior Técnico da Universidade de Lisboa, em regime de cotutela internacional. A candidata ao título de doutora, Natália Feijó Lopes, apresentou a tese: "CORROSÃO DE AÇOS UTILIZADOS NA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO POR CO₂ SOB PRESSÃO, TEMPERATURA E MEIO CORROSIVO SIMILAR AO ENCONTRADO EM RESERVATÓRIO DO PRÉ-SAL, sob orientação da Profa. Dra. Eleani Maria da Costa (Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul) e pelo Prof. Dr. João Carlos Salvador Fernandes (Instituto Superior Técnico da Universidade de Lisboa), para obtenção de grau de Doutora em Engenharia e Tecnologia de Materiais, pela Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul e Doutor em Engenharia de Materiais pelo Instituto Superior Técnico da Universidade de Lisboa. A Comissão de Avaliação esteve constituída pelos professores Dra. Maria de Fátima Grilo da Costa Montemor, do Instituto Superior Técnico da Universidade de Lisboa, Dr. Luís Frederico Pinheiro Dick, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Dra. Cláudia Trindade Oliveira, da Universidade FEEVALE e o Dr. João Marcelo Medina Ketzer, da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, sob a presidência da Dra. Eleani Maria da Costa. A comissão aprovou a candidata neste requisito parcial e último para obtenção do grau de Doutora em Engenharia e Tecnologia de Materiais e Doutor em Engenharia de Materiais, desde que as correções sugeridas pela banca examinadora sejam efetuadas no prazo de sessenta dias. Nada mais havendo a constar, eu, Eleani Maria da Costa, na qualidade de presidente da comissão examinadora, lavro a presente ata, que vai assinada por mim e pelos demais membros da Comissão de Avaliação.

DRA. ELEANI MARIA DA COSTA – ORIENTADORA
Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
(PRESIDENTE DA BANCA EXAMINADORA)

DR. JOÃO CARLOS SALVADOR FERNANDES – ORIENTADOR - IST/ULisboa
Instituto Superior Técnico – Universidade de Lisboa

BANCA EXAMINADORA

DR. MARIA DE FÁTIMA GRILÓ DA COSTA MONTE MOR
Instituto Superior Técnico – Universidade de Lisboa

DR. LUÍS FREDERICO PINHEIRO DICK
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

DR. CLÁUDIA TRINDADE OLIVEIRA
Universidade FEEVALE

DR. JOÃO MARCELO MEDINA KETZER
Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

*“Se enxerguei mais longe, foi
porque me apoiei sobre os ombros
de gigantes”
(Isaac Newton)*

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho ao meu maior incentivador, meu companheiro, que sempre esteve presente com muita paciência e sabedoria...

Que largou tudo e, juntamente com o Saguí, embarcou comigo para viver e compartilhar do meu sonho... Ao meu amor, Tomás Pellizzaro.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Fapergs/Capes e ao CNPq pelas bolsas de pesquisa;

À PUCRS por ser minha segunda casa nos últimos 10 anos;

Ao IST-ULisboa pela oportunidade e acolhida;

Agradeço à minha orientadora na PUCRS, Prof. Eleani Maria da Costa, pelo voto de confiança, pela troca de experiências, pelas palavras de carinho e, até, pelos puxões de orelha;

Agradeço ao meu orientador no IST, Prof. João Carlos Salvador Fernandes, pela receptividade, por todos os ensinamentos, dedicação e auxílio na elaboração deste trabalho e para meu enriquecimento como profissional;

Agradeço ao IPR e LaMat, na PUCRS, e ao GECEA, no IST, pela confiança e total liberdade que me foi dada, para a elaboração e desenvolvimento deste trabalho com total autonomia;

Agradeço a todas pessoas que passaram pela minha vida e de alguma forma contribuíram para a escrita dessa história... Cito, em especial:

Meus colegas/amigos de PUCRS:

Tiago Abreu, Cristiane Romio, Victor Cescani e Fernanda Rohe (pelos cafés, bons papos, desabafos, e, principalmente, por toda ajuda do Tiago com os reatores);

Martimiano Moares, Juliane Bernardes, Felipe Dalla Vechia, Maiquel e Katryane (por compartilhar do grupo de pesquisa comigo e sempre nos apoiarmos experimentalmente quando necessário);

Cláudia e Anderson (pelos almoços, cafés, desabafos e pelos ótimos profissionais que são);

Serginho (pelos ensinamentos, incansável ajuda e toda paciência).

Meus colegas/amigos do IST:

Professores Fátima Montemor, Alda Simões, António Castella, Teresa Moura e Silva, Maria João Carmezim, Raquel Duarte e Catarina Santos (por sempre estarem disponíveis para ajudar);

Alberto Adán, Amir Zomorodian, Darya Snihirova, Katarzyna Siwek, Kush Kumar Upadhyay, Marta Alves, Nguyen Tuyen, Yegor Morozov, Shahrzad Borgheian, Sónia Eugénio, Rafael Amoedo e Gonçalo Mealha (por toda a receptividade e coleguismo);

Maryna Taryba (pelos cafés, bons papos e ajuda com a SVET);

Miguel Ferreira e Rodrigo Noce (pela amizade e por estarem sempre disponíveis para ajudar);

Andreia Marques, Laura Cordoba, Joana Madeira e Sofia Panão (pelos cafés, nachos, copos na Cervetoria, por terem sido minhas companheiras de laboratório e amigas que ganhei e levarei para a vida).

Aos meus amigos que tiveram paciência e carinho comigo neste período, em especial ao Léo e a Titi que me presentearam com meu afilhadinho, Gabriel (e com o Felipe, que é afilhado de coração também).

Por fim, aos meus familiares, que entenderam a minha distância. Em especial aos meus pais (Renato e Iara), a minha irmã (Renata), a minha sobrinha (Rayana) e aos meus sogros (Onivaldo e Liège) que sempre estiveram presentes e disponíveis para ajudar. Um obrigada especial ao meu amor, Tomás.

ÍNDICE

DEDICATÓRIA	5
AGRADECIMENTOS.....	6
ÍNDICE	8
LISTA DE FIGURAS	10
LISTA DE TABELAS.....	15
LISTA DE SÍMBOLOS.....	17
RESUMO.....	19
ABSTRACT.....	21
1. INTRODUÇÃO	23
2. OBJETIVOS	26
2.1. Objetivos Específicos	26
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	27
3.1. Exploração no pré-sal.....	27
3.2. Corrosão por CO ₂	31
3.2.1. Reações eletroquímicas básicas envolvidas na corrosão por CO ₂ na ausência de oxigênio.....	32
3.2.2. Parâmetros que influenciam as características do filme de FeCO ₃	35
3.2.2.1. pH e Pressão Parcial de CO ₂	35
3.2.2.2. Temperatura	38
3.2.2.3. Tipos de aço utilizados na indústria petrolífera	40
3.2.2.3.1 <i>Aços utilizados para transporte de óleo e gás</i>	<i>40</i>
3.2.2.3.2 <i>Aços utilizados para revestimento de poços de extração de petróleo</i>	<i>42</i>
3.2.3. Estudos de corrosão em sistemas típicos de produção de petróleo	43
4. MATERIAIS E MÉTODOS	47
4.1. Aços Estudados	47
4.2. Ensaio de corrosão a altas pressões	50
4.3. Caracterização das amostras pré-corroídas em altas pressões.....	52
4.3.1. Caracterização dos Produtos de Corrosão	52
4.3.1.1. Microscopia eletrônica de varredura	52

4.3.1.2. Difração de Raios X	53
4.3.1.3. Espectroscopia Raman	53
4.3.2. Perda de massa	53
4.3.3. Ensaio eletroquímico	55
4.3.3.1. Polarização Potenciodinâmica Linear	55
4.3.3.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	55
4.3.3.3. Técnica de Varredura do Eletrodo Vibratório (SVET)	56
4.4. Acompanhamento da corrosão in situ a pressão atmosférica	57
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	60
5.1. Caracterização de Superfície	60
5.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo	60
5.1.2. Difração de Raios X	73
5.1.3. Espectroscopia Raman	74
5.2. Taxas de Corrosão Obtidas por Perda de Massa	75
5.3. Propriedades Eletroquímicas	78
5.3.1. Polarização Potenciodinâmica Linear	78
5.3.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	81
5.3.3. SVET	99
5.4. Acompanhamento da Corrosão in situ	101
6. CONCLUSÕES	106
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	109
ANEXOS	118

LISTA DE FIGURAS

- Figura 3.1. Desenho esquemático da localização de reservatório de petróleo no pré-sal (Adaptado de Petrobras, 2016)..... 27
- Figura 3.2. Área de ocorrência de reservatórios de petróleo pré-sal nas bacias de Campos e Santos, no Brasil (Ketzer, 2015). 28
- Figura 3.3. Representação simplificada dos componentes de um poço de extração de petróleo. 30
- Figura 3.4. Possíveis formas de vazamento de CO₂ em poço de extração de petróleo (Adaptado de Gasda et al, 2004 apud Dalla Vecchia, 2012). 31
- Figura 3.5. Esquema do processo de formação do filme de produto de corrosão de FeCO₃ (Adaptado de Bian et al., 2015). 33
- Figura 3.6. Mudanças nas taxas de corrosão (TC) em função da pressão parcial de CO₂ (Adaptado de Elgaddafi et al., 2016). 36
- Figura 3.7. Efeito da pressão nas taxas médias de corrosão dos aços expostos ao meio corrosivo (Adaptado de Xu et al., 2016). 37
- Figura 3.8. Morfologia dos produtos de corrosão formados em diferentes temperaturas: a) 50°C; b) 70°C; c) 100°C; d) 130°C; e) 150°C; f) 180°C (Adaptado de Yin et al., 2009)..... 39
- Figura 3.9. Espessura dos produtos de corrosão formados em diferentes temperaturas: a) 50°C; b) 70°C; c) 100°C; d) 130°C; e) 150°C; f) 180°C (Adaptado de Yin et al., 2009)..... 39
- Figura 3.10. Imagens de MEV da seção transversal dos produtos de corrosão formados após ensaios realizados sob 0,1 MPa e 60°C para aços P1110 com a) 0,5% de Cr; b) 1% de Cr; c) 2% de Cr; d) 3% de Cr (Adaptado de Wu et al., 2014). 45
- Figura 3.11. Diagrama de Nyquist dos ensaios realizados sob 0,1 MPa e 60°C para aços P110 com 0,5%, 1%, 2%, e 3% de cromo (Adaptado de Wu et al., 2014). 46
- Figura 4.1. Micrografias das microestruturas presentes nos aços. a) e b) aço ARBL 0,04Cr; c) e d) aço ARBL 0,31Cr; e) e f) aço superduplex. 49
- Figura 4.2. Desenho esquemático do reator com as amostras de aço, em corte longitudinal. 51

- Figura 4.3. Gráfico de perda de massa de amostra corroída após repetitivos ciclos de decapagem (Modificado de ASTM G1-03). 54
- Figura 4.4. a) Amostra sendo preparada, com fio condutor colado, e b) amostra embutida e pronta para o ensaio. 57
- Figura 4.5. Fluxograma representativo do procedimento experimental utilizado neste trabalho. 59
- Figura 5.1. Micrografias de topo dos produtos de corrosão formados na superfície do aço microligado com 0,04Cr sob: a) 15 MPa, 50°C e 7 dias; b) 15 MPa, 50°C e 30 dias; c) 15 MPa, 90°C e 7 dias; d) 15 MPa, 90°C e 30 dias; e) 30 MPa, 50°C e 7 dias. 61
- Figura 5.2. EDS no topo dos produtos de corrosão formados na superfície do aço microligado com 0,04Cr sob: a) 15 MPa, 50°C e 7 dias; b) 15 MPa, 50°C e 30 dias; c) 15 MPa, 90°C e 7 dias; d) 15 MPa, 90°C e 30 dias; e) 30 MPa, 50°C e 7 dias. 62
- Figura 5.3. Micrografias de topo dos produtos de corrosão formados na superfície do aço microligado com 0,31Cr sob: a) 15 MPa, 50°C e 7 dias; b) 15 MPa, 50°C e 30 dias; c) 15 MPa, 90°C e 7 dias; d) 15 MPa, 90°C e 30 dias; e) 30 MPa, 50°C e 7 dias em dois aumentos. 64
- Figura 5.4. EDS no topo dos produtos de corrosão formados na superfície do aço microligado com 0,31Cr sob: a) 15 MPa, 50°C e 7 dias; b) 15 MPa, 50°C e 30 dias; c) 15 MPa, 90°C e 7 dias; d) 15 MPa, 90°C e 30 dias; e) 30 MPa, 50°C e 7 dias. 65
- Figura 5.5. Micrografias de corte transversal dos produtos de corrosão formados na superfície do aço microligado com 0,04Cr sob: a) 15 MPa, 50°C e 7 dias; b) 15 MPa, 50°C e 30 dias; c) 15 MPa, 90°C e 7 dias; d) 15 MPa, 90°C e 30 dias; e) 30 MPa, 50°C e 7 dias. 67
- Figura 5.6. Micrografias de corte transversal dos produtos de corrosão formados na superfície do aço microligado com 0,31Cr sob: a) 15 MPa, 50°C e 7 dias; b) 15 MPa, 50°C e 30 dias; c) 15 MPa, 90°C e 7 dias; d) 15 MPa, 90°C e 30 dias; e) 30 MPa, 50°C e 7 dias. 69
- Figura 5.7. Análise por EDS na seção transversal do produto de corrosão formado sobre o aço microligado com 0,04Cr após ensaio de indução à corrosão sob 30 MPa, 50°C e 7 dias. Em detalhe, a microestrutura do aço matriz. 70
- Figura 5.8. Análise por EDS na seção transversal do produto de corrosão formado sobre o aço microligado com 0,31Cr após ensaio de indução à corrosão sob 15 MPa, 50°C e 30 dias. Em detalhe, a microestrutura do aço matriz. 71

- Figura 5.9. Mecanismo sugerido de formação dos filmes de produto de corrosão sobre os aços ARBL..... 72
- Figura 5.10. Espectros de DRX dos produtos de corrosão formados sobre a) aço microligado com 0,04Cr e b) aço microligado com 0,31Cr. 73
- Figura 5.11. Espectro de DRX do produto de corrosão formados sobre o aço com 0,31Cr sob 30 MPa, 50°C e 7 dias. 74
- Figura 5.12. Espectros Raman dos produtos de corrosão formados sobre a) aço microligado com 0,04Cr e b) aço microligado com 0,31Cr. 75
- Figura 5.13. Taxas de corrosão obtidas, em todos os ensaios, para o aço microligado com 0,04Cr..... 76
- Figura 5.14. Taxas de corrosão obtidas, em todos os ensaios, para o aço microligado com 0,31Cr..... 77
- Figura 5.15. Curvas de polarização para os produtos de corrosão formados sobre o aço microligado com 0,04Cr e para o mesmo aço antes de ser submetido a indução à corrosão. 79
- Figura 5.16. Curvas de polarização para os produtos de corrosão formados sobre o aço microligado com 0,31Cr e para o mesmo aço antes de ser submetido a indução à corrosão. 79
- Figura 5.17. Curvas de polarização para as amostras se aço superduplex submetidas aos ensaios de indução à corrosão e para o mesmo aço antes de ser submetido a indução à corrosão. 80
- Figura 5.18. Comparação das curvas de polarização para os produtos de corrosão formados sobre os aços microligados com 0,04Cr e 0,31Cr sob 15 MPa, 90°C e 30 dias..... 81
- Figura 5.19. Diagramas de Nyquist e Bode obtidos 24 h após imersão em Na₂SO₄ 0,1M para as amostras pré-corroídas do aço microligado com 0,04Cr. . 82
- Figura 5.20. Diagrama de Nyquist obtido 24 h após imersão em Na₂SO₄ 0,1M para as amostras pré-corroídas do aço microligado com 0,04Cr com um zoom na região das impedâncias baixas. 82
- Figura 5.21. Circuito equivalente proposto por Tribollet e Orazem para um sistema com filmes porosos sobrepostos (Adaptado de Orazem e Tribollet, 2008). 83
- Figura 5.22. Diagramas de Nyquist e Bode obtidos após 24 h de imersão em Na₂SO₄ 0,1M para as amostras pré-corroídas do aço microligado com 0,31Cr. . 87

- Figura 5.23. Diagramas de Nyquist e Bode obtidos 24 h após imersão em Na_2SO_4 0,1M para as amostras pré-corroídas do aço superduplex. 88
- Figura 5.24. Circuito equivalente para o aço superduplex pré-corroído a 15 MPa. 90
- Figura 5.25. Diagramas de Bode para as amostras pré-corroídas do aço microligado com 0,04Cr ao longo do tempo. 92
- Figura 5.26. Diagramas de Bode para as amostras pré-corroídas do aço microligado com 0,31Cr ao longo do tempo. 93
- Figura 5.27. Diagramas de Bode para as amostras pré-corroídas do aço superduplex ao longo do tempo. 94
- Figura 5.28. Evolução dos valores de $|Z|$ às baixas frequências com o tempo para as amostras pré-corroídas do aço microligado com 0,04Cr. 96
- Figura 5.29. Evolução dos valores de $|Z|$ às baixas frequências com o tempo para as amostras pré-corroídas do aço microligado com 0,31Cr. 96
- Figura 5.30. Evolução dos valores de $|Z|$ às baixas frequências com o tempo para as amostras pré-corroídas do aço superduplex. 97
- Figura 5.31. Coeficiente de degradação dos produtos de corrosão sobre o aço microligado com 0,04Cr após 24 horas e 168 de imersão em solução eletrolítica. 97
- Figura 5.32. Coeficiente de degradação dos produtos de corrosão sobre o aço microligado com 0,31Cr após 24 horas e 168 de imersão em solução eletrolítica. 98
- Figura 5.33. Coeficiente de degradação dos produtos de corrosão sobre o aço superduplex após 24 horas e 168 de imersão em solução eletrolítica. ... 98
- Figura 5.34. Imagens e gráfico de atividade na superfície da amostra de aço 0,04Cr pré-corroída a 15 MPa, 90°C e 30 dias a,c) após 15 minutos de imersão e b,d) após 24 horas de imersão na solução de NaCl 0,05M. 99
- Figura 5.35. Imagens e gráfico de atividade na superfície da amostra de aço 0,31Cr pré-corroída a 15 MPa, 90°C e 30 dias a,c) após 15 minutos de imersão e b,d) após 24 horas de imersão na solução de NaCl 0,05M. 100
- Figura 5.36. Imagens e gráfico de atividade na superfície da amostra de aço superduplex pré-corroída a 15 MPa, 90°C e 30 dias a) após 15 minutos de imersão e b) após 24 horas de imersão na solução de NaCl 0,05M. 101

- Figura 5.37. Diagramas de Nyquist e Bode para as medidas de EIS realizadas no aço microligado com 0,04%Cr durante ensaio sob 90°C, 7 dias e borbulhando CO₂ em solução salina sintética. 102
- Figura 5.38. a) Sistema simples metal-eletrólito e b) o circuito elétrico equivalente. Sendo M o metal, E o eletrólito, C_{dc} a capacidade da dupla camada, R_t a resistência à transferência de carga e R₀ a resistência ao eletrólito. ... 102
- Figura 5.39. Diagramas de Nyquist e Bode para as medidas de EIS realizadas no aço microligado com 0,31%Cr durante ensaio sob 90°C, 7 dias e borbulhando CO₂ em solução salina sintética. 103
- Figura 5.40. Diagramas de Nyquist e Bode para as medidas de EIS realizadas no aço superduplex durante ensaio sob 90°C, 7 dias e borbulhando CO₂ em solução salina sintética. 104

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Principais reações químicas envolvidas no processo de corrosão de aços em presença de água e CO ₂	33
Tabela 3.2. Resistência mecânica requerida para aços API 5L (API 5L, 2000).	40
Tabela 3.3. Composição química (%) dos aços API 5L (API 5L, 2000).	41
Tabela 3.4. Taxas de corrosão obtidas por perda de massa para diferentes aços e distintas condições experimentais em meios aquosos contendo CO ₂ (Adaptado de Hua et al. 2015).	44
Tabela 4.1 Composição química dos aços estudados obtida por espectrometria de emissão óptica.	47
Tabela 4.2 Composição química da solução salina sintética utilizada nos ensaios de corrosão.	50
Tabela 4.3. Ensaio de corrosão realizados.....	51
Tabela 5.1. Porcentagem (%) mássica dos elementos quantificados por EDS e composição estimada dos produtos de corrosão formados sobre o aço microligado com 0,04Cr.	63
Tabela 5.2. Porcentagem (%) mássica dos elementos quantificados por EDS e composição estimada dos produtos de corrosão formados sobre o aço microligado com 0,31Cr.	66
Tabela 5.3. Espessuras médias dos filmes de produtos de corrosão formados sobre o aço com 0,04Cr.	68
Tabela 5.4. Espessuras médias dos filmes de produtos de corrosão formados sobre o aço com 0,31Cr.	68
Tabela 5.5. Parâmetros do circuito equivalente para o sistema aço/filme/solução para o aço com 0,04Cr pré-corroído nas diferentes condições experimentais, após 24 h de imersão em solução de Na ₂ SO ₄ 0,1M.	85
Tabela 5.6. Parâmetros do circuito equivalente para o sistema aço/filme/solução para o aço com 0,31Cr pré-corroído nas diferentes condições experimentais, após 24 h de imersão em solução de Na ₂ SO ₄ 0,1M.	87

- Tabela 5.7. Parâmetros do circuito equivalente para o sistema aço/filmes/solução para o aço superduplex pré-corroído nas diferentes condições experimentais, após 24 h de imersão em solução de Na_2SO_4 0,1M. 90
- Tabela 5.8. Parâmetros do circuito equivalente para o sistema aço/solução para o aço microligado com 0,04Cr ao longo do tempo, com CO_2 borbulhado, 90°C e solução salina sintética. 103
- Tabela 5.9. Parâmetros do circuito equivalente para o sistema aço/solução para o aço microligado com 0,31Cr ao longo do tempo, com CO_2 borbulhado, 90°C e solução salina sintética. 104
- Tabela 5.10. Parâmetros do circuito equivalente para o sistema aço/solução para o aço superduplex ao longo do tempo, com CO_2 borbulhado, 90°C e solução salina sintética..... 105

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área	cm ²
API	<i>American Petroleum Institute</i>	
ARBL	Alta Resistência Baixa Liga	
C	Capacitância	F cm ⁻² s ⁿ⁻¹
CCS	<i>Carbon Capture and Storage</i> (Captura e Armazenamento de Carbono)	
CPE	<i>Constant Phase Element</i> (Elemento de fase constante)	
D	Densidade	g/cm ²
D _t	Coeficiente de degradação adimensional	
DRX	Difração de Raios X	
EDS	<i>Energy dispersive spectroscopy</i> (Espectroscopia de energia dispersiva por raios X)	
EIS	<i>Electrochemical Impedance Spectroscopy</i> (Espectroscopia de Impedância Eletroquímica)	
EOR	<i>Enhanced oil recovery</i> (Recuperação avançada de petróleo)	
E _{corr}	Potencial de corrosão	V
f	Frequência	Hz
FEG	<i>Field emission gun scanning electron microscope</i> (Microscopia eletrônica por emissão de campo)	
j _{corr}	Densidade de corrente de corrosão	A/cm ²
K	Constante adimensional	
M	Perda de massa	g
MEV	Microscopia eletrônica de varredura	
OCP	<i>Open circuit potential</i> (Potencial de circuito aberto)	V
OES	<i>Optical emission spectrometry</i> (Espectrometria de emissão óptica)	
R	Resistência	Ω cm ²
SVET	<i>Scanning Vibrating Electrode Technique</i> (Técnica de varredura do eletrodo vibratório)	
TC	Taxa de corrosão	mm/ano
T	Temperatura	°C
t	Tempo	h
W	Difusão de Warburg	Ω

Z Impedância

Ω

RESUMO

LOPES, NATÁLIA FEIJÓ. **Corrosão de aços utilizados na indústria de petróleo por CO₂ sob pressão, temperatura e meio corrosivo similar ao encontrado em reservatórios do pré-sal.** Porto Alegre. 2017. Tese. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL / Doutorado em Engenharia de Materiais, Instituto Superior Técnico, UNIVERSIDADE DE LISBOA.

Para a indústria petrolífera, a corrosão em aços é um grave problema, principalmente quando em presença de meio aquoso e em contato com gases dissolvidos (CO₂, H₂S e O₂). Em casos como no pré-sal, o controle da corrosão é ainda mais crítico, pois o petróleo é extraído com água de alta salinidade e elevado teor de CO₂, a altas pressões e temperaturas. Desta forma, o objetivo deste trabalho foi estudar o desempenho de aços utilizados em revestimento de poços de petróleo (aços ARBL com 0,04% de Cr e com 0,31% de Cr e um aço superduplex) frente ao ambiente corrosivo por CO₂, com composição química similar ao pré-sal, a altas pressões (15 e 30 MPa) e altas temperaturas (50°C e 90°C). Para isto, realizaram-se ensaios de corrosão em batelada, por 7 e 30 dias, e as análises do processo corrosivo foram realizadas a partir da caracterização dos filmes de produto de corrosão formados na superfície do aço após os ensaios. As taxas de corrosão foram determinadas por perda de massa, a caracterização dos produtos de corrosão foi realizada por FEG/MEV, EDS, DRX e Raman, e as propriedades eletroquímicas dos produtos de corrosão foram avaliadas por resistência de polarização potenciodinâmica e impedância eletroquímica (EIS). Além disso, avaliou-se também o processo corrosivo *in situ*, por meio de espectroscopia de impedância eletroquímica, em pressão atmosférica com a finalidade de comparar com os resultados obtidos a altas pressões. O produto de corrosão formado na superfície do aço a alta pressão, para todas as condições experimentais, é predominantemente composto por carbonato de ferro enriquecido por cálcio substitucional e os resultados indicam que os filmes que apresentaram propriedades mais protetoras aos aços foram os formados em temperatura mais alta (90°C). Houve uma melhora significativa no caráter de proteção destes filmes com o aumento do teor de cromo, com especial destaque ao elevado desempenho do aço superduplex. Comparando as análises de EIS realizadas nos aços pré-corroídos com as de *in situ*, observou-se que os resultados obtidos através das medidas realizadas nas amostras pré-corroídas foram mais coerentes com os

resultados obtidos pelos outros métodos avaliativos. Porém, a medida de EIS *in situ* pode ser importante para fornecer informações complementares para a compreensão da corrosão envolvendo sistemas complexos como estes estudados.

Palavras-Chaves: aços, corrosão, CO₂, alta pressão, Pré-sal.

ABSTRACT

LOPES, NATÁLIA FEIJÓ. **Corrosion of steels used in the oil industry by CO₂ under high pressure, temperature and corrosive environment similar to that found in pre-salt reservoirs.** Porto Alegre. 2017. PhD Thesis. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL / PhD in Materials Engineering, Instituto Superior Técnico, UNIVERSITY OF LISBOA.

For the oil industry, corrosion in steel is a serious problem, especially when in presence of aqueous environment and in contact with dissolved gases (CO₂, H₂S and O₂). In cases exploration in pre-salt fields, corrosion control is even more critical, because the crude oil is extracted with high salinity and elevated CO₂ content at high pressures and temperatures. Therefore, the objective of this work was to study the performance of steels used in wellbore casing (HSLA steels with 0.04% Cr and with 0.31% Cr and a superduplex steel) in a CO₂ corrosive environment with a similar chemical composition to the pre-salt reservoirs, at high pressures (15 and 30 MPa) and high temperatures (50°C and 90°C). For this, batch corrosion tests, for 7 and 30 days, were performed and the assessment of the corrosion process was made through the characterization of the scales formed on the steel surface. Corrosion rates were determined by mass loss tests, the characterization of the corrosion products was made by FEG/SEM, EDS, XRD and Raman, and the properties of the corrosion products were evaluated by electrochemical measurements of potentiodynamic polarization resistance and electrochemical impedance. In addition, the in-situ corrosion process was carried out at atmospheric pressure and evaluated by means of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in order to compare with the results obtained at high pressures. The scales formed on the steel surface at high pressure are predominantly composed of iron carbonate enriched with calcium as substitutional element in the lattice and the results indicate that the scales that exhibited more protective properties were the ones formed at higher temperature (90°C). There was a significant improvement on the protection character of these scales with the increase of the chromium content, with special emphasis on the high performance of superduplex steel. Comparing EIS analyzes performed on pre-corroded steels with in-situ measurements, the results obtained by the measurements performed using pre-corroded samples were more coherent with the results obtained by the other evaluation

methods. However, the in situ EIS measurement can be important to provide complementary information for the understanding of corrosion involving complex systems such as these studied.

Key-words: steel; corrosion; CO₂; high pressure; pre-salt.

1. INTRODUÇÃO

As explorações das reservas de petróleo na camada de pré-sal, no Brasil, ganham cada dia mais atenção, pois essas descobertas elevaram a economia brasileira a um novo patamar de reservas e produção de petróleo, conferindo uma posição de destaque da Petrobras no *ranking* mundial das grandes empresas de energia (Pottmaier *et al.*, 2013). Porém, a produção deste petróleo requer um maior desenvolvimento tecnológico, principalmente em relação à corrosão dos aços para a construção dos poços de extração de petróleo (Beltrão *et al.*, 2009; Pottmaier *et al.*, 2013).

Para a indústria de óleo e gás, a corrosão em aços é um problema sério quando em presença de meio aquoso e em contato com gases dissolvidos (CO_2 , H_2S e O_2), sendo que o CO_2 dissolvido pode estar presente no meio devido a composição natural do fluido de reservatório e/ou pela injeção do mesmo para a recuperação avançada de petróleo (EOR, do inglês *enhanced oil recovery*) (Pfennig e Kranzmann, 2009; Pfennig *et al.*, 2011; Zhang *et al.*, 2012; Choi *et al.*, 2013; Ketzer, 2015).

A ocorrência do CO_2 , em presença de água, produz ácido carbônico (H_2CO_3), o qual reduz o pH do meio e pode causar corrosão uniforme e localizada em aços ao carbono, os quais são os mais utilizados atualmente em poços de petróleo (Beltrão *et al.*, 2009). No caso do pré-sal, o controle da corrosão é mais crítico ainda, pois o petróleo do pré-sal é produzido com água de alta salinidade e elevado teor de CO_2 em pressões e temperaturas elevadas, condições estas bastante propícias para produzir altos níveis de corrosividade (Beltrão *et al.*, 2009; Pottmaier *et al.*, 2013).

Portanto, é preciso superar os desafios tecnológicos para a exploração do pré-sal, como o desenvolvimento de tecnologias para teste de desempenho e materiais que suportem seu alto nível de corrosão. Atualmente, se trabalha com medidas

preventivas como o uso de revestimento, tintas de proteção anticorrosiva e o uso de inibidores de corrosão, além da proteção catódica e o uso de materiais de alta resistência à corrosão, mas que são em geral de alto custo (Altoé *et al.*, 1996; Carvalho *et al.*, 2005). Porém, devido à agressividade do meio do pré-sal para muitos materiais, medidas devem ser estudadas para serem adaptadas e tomadas as decisões mais cabíveis para a prevenção da corrosão (Ruhl e Kranzmann, 2012).

Além disso, a corrosão por CO₂ é um processo complexo que ainda precisa ter seus mecanismos melhor compreendidos devido às inúmeras variáveis envolvidas neste processo que são interdependentes, sendo que na literatura ainda há poucos trabalhos publicados sobre a corrosão de aços por CO₂ em condições de altas pressões e altas temperaturas como as encontradas em ambientes do pré-sal (Kritzer, 2004; Xiang *et al.*, 2013; Choi *et al.*, 2013; Hua *et al.*, 2015; Barros *et al.*, 2016; Rodrigues, 2016).

A taxa de corrosão em meios com CO₂ depende do tipo de aço, do meio corrosivo e de muitas variáveis ambientais, tais como temperatura, pressão parcial do CO₂, pH, tempo de exposição, etc. Contudo, tem se observado que as propriedades dos filmes de produto de corrosão formados na superfície do aço, os quais são geralmente constituídos por carbonato de ferro ou de carbonatos mistos, são determinantes na taxa de corrosão uma vez que podem limitar ou não o transporte de espécies químicas envolvidas nas reações eletroquímicas (Nesic, 2007; Cui, *et al.*, 2006; Hatami *et al.*, 2016). As pesquisas tem se concentrado principalmente no estudo da estabilidade, microestrutura e composição de tais produtos de corrosão. As propriedades eletroquímicas destes produtos de corrosão também influenciam muito na capacidade de proteção do aço. Contudo, ainda são poucos os estudos nessa área.

Muitas das pesquisas fazem uso de técnicas eletroquímicas para estudos sobre a formação do filme de carbonato de ferro e não para avaliação das propriedades destes filmes na proteção do aço. Um dos poucos estudos encontrados que fazem uso de técnicas eletroquímicas para investigar as propriedades do filme de corrosão formado na superfície de aço é o de Wu *et al.* (2004). Estes autores utilizaram a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS, do inglês *electrochemical impedance spectroscopy*) para obter informações sobre as propriedades do filme de

corrosão formado na superfície de aço carbono no meio de solução salina saturada com dióxido de carbono supercrítico (SC-CO₂) em diferentes temperaturas e com vários tempos de exposição (0-6h). As medidas de EIS dos filmes formados no processo corrosivo foram realizadas a 90 °C e a uma pressão de CO₂ de 1 atm. Circuitos equivalentes elétricos foram propostos para descrever o comportamento eletroquímico. Em geral, observaram que o caráter protetor do filme foi melhorado com o aumento do tempo de exposição no meio corrosivo. O filme formado a uma temperatura mais elevada foi mais protetor do que aquele formado a uma temperatura mais baixa. Os autores observaram também que em temperaturas elevadas o filme formado é mais compacto e contínuo, o que pode ter contribuído para uma melhor proteção ao aço.

A compreensão do processo corrosivo é fundamental para a seleção de aços e desenvolvimento de novos materiais para aplicação na indústria de petróleo, especialmente considerando que condições de operação e exploração são cada vez mais críticas. Neste contexto, há grande interesse de obtenção de dados de corrosão em condições que simulem alta severidade de corrosão.

2. OBJETIVOS

O objetivo desta Tese de Doutorado foi investigar o processo corrosivo por CO₂ de três diferentes aços (dois aços microligados de alta resistência e baixa liga e um aço superduplex) em fluido com composição química similar a água de formação do pré-sal, em diferentes pressões e diferentes temperaturas.

2.1. Objetivos Específicos

- Induzir a corrosão em dois aços API microligados de composição química distintas e em um aço superduplex em meio salino similar a água de formação do pré-sal saturado com CO₂ em diferentes pressões (15 e 30 MPa), temperaturas (50° e 90°C) e tempos de exposição (7 e 30 dias);
- Determinar a taxa de corrosão dos aços por medidas de perda de massa;
- Caracterizar os produtos de corrosão formados nas diferentes condições em termos de espessura, morfologia, estrutura e composição química;
- Avaliar por meio de técnicas eletroquímicas de polarização potenciodinâmica linear, espectroscopia de impedância eletroquímica e varredura do eletrodo vibratório o comportamento eletroquímico dos filmes de produto de corrosão formados;
- Acompanhar o processo corrosivo *in situ*, por meio de espectroscopia de impedância eletroquímica, em pressão atmosférica e comparar com os resultados obtidos a altas pressões.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Exploração no pré-sal

A demanda crescente de energia tem resultado na necessidade da exploração de novos campos de petróleo, principalmente, localizados em ambientes extremamente profundos, como no caso do pré-sal (Ketzer, 2015; Iglesias *et al.*, 2015, Lin *et al.*, 2015). Os reservatórios situados no pré-sal, Figura 3.1, são compostos principalmente de rochas carbonáticas com arenitos subordinados depositados neste intervalo chamado pré-sal, com uma espessura média de 2 km. Estes reservatórios encontram-se abaixo de uma espessa camada de sal (cerca de 2 km de rochas evaporíticas) e além da camada de sal, os reservatórios no pré-sal são cobertos por 3 km de reservatórios clásticos, denominados de pós-sal, e 2 km de coluna de água. Assim, estes reservatórios estão localizados em profundidades superiores a 7 km (Ketzer, 2015; Iglesias *et al.*, 2015; Petrobras, 2016).

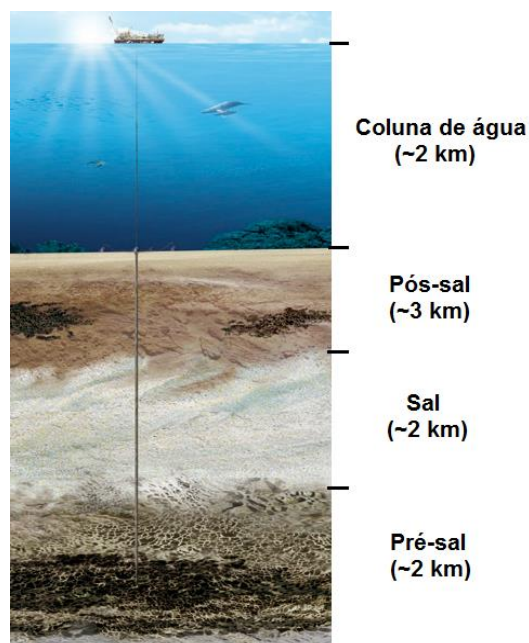


Figura 3.1. Desenho esquemático da localização de reservatório de petróleo no pré-sal (Adaptado de Petrobras, 2016).

No Brasil, o pré-sal tem cerca de 149.000 km² de área ao longo da margem continental oriental do Brasil (aproximadamente 300 km da costa), entre os estados de Santa Catarina e Espírito Santo, Figura 3.2, (Ketzer, 2015).

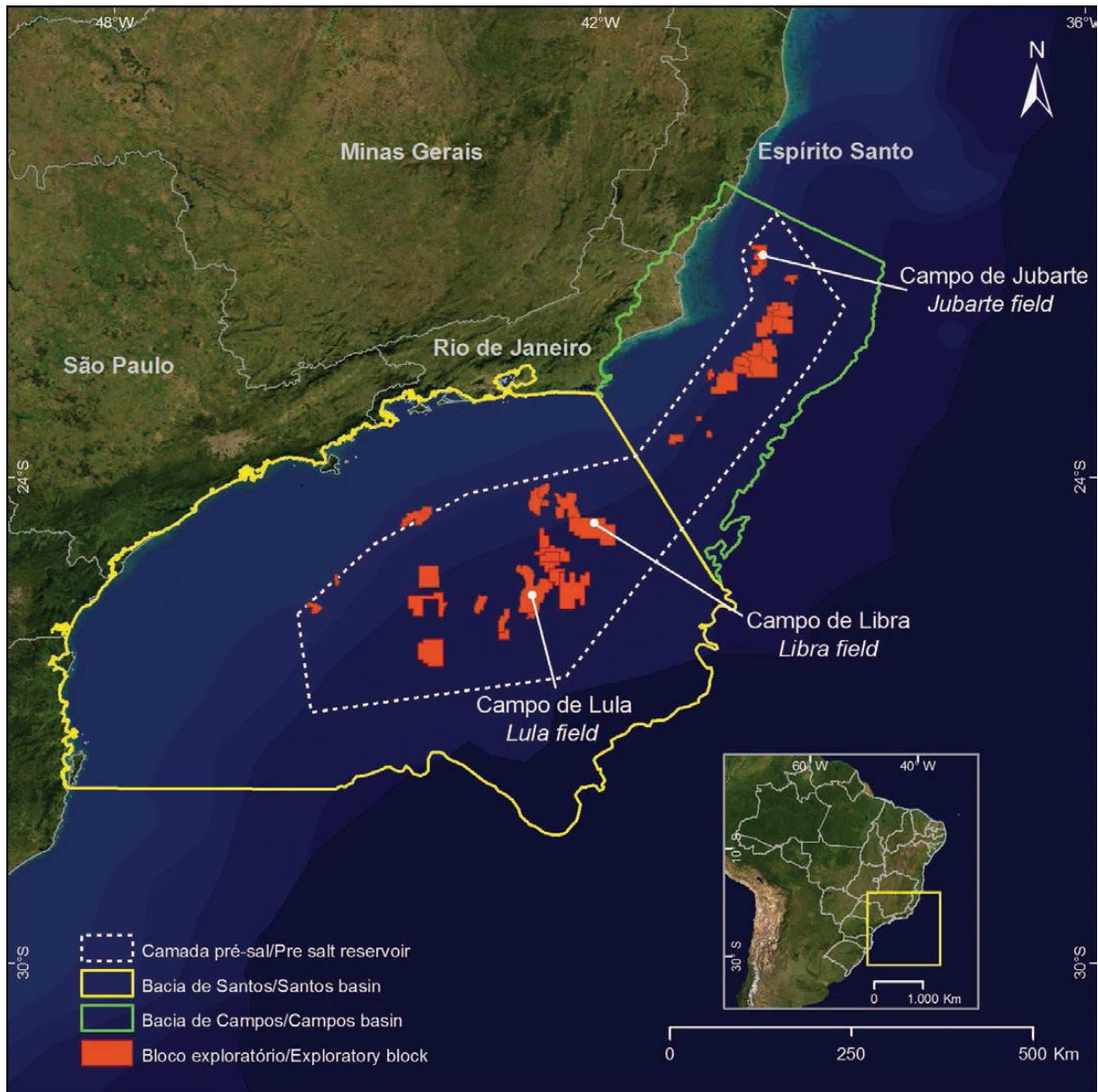


Figura 3.2. Área de ocorrência de reservatórios de petróleo pré-sal nas bacias de Campos e Santos, no Brasil (Ketzer, 2015).

De acordo com estimativas preliminares, as emissões de dióxido de carbono (CO₂) serão quadruplicadas com o início da exploração destes campos, já que os reservatórios no pré-sal tem 3-4 vezes mais CO₂ do que os dos campos situados em regiões como o pós-sal. Isso significa que as emissões de CO₂ aumentarão de 51 milhões de toneladas para aproximadamente 200 milhões de toneladas/ano.

Entretanto, existem ações para reduzir as emissões para até 4,5 milhões de toneladas, como a reinjeção de CO₂ no próprio reservatório (Ketzer, 2015).

A reinjeção de CO₂ em campos de petróleo depletados já é amplamente utilizada para recuperação avançada de petróleo (EOR, do inglês *enhanced oil recovery*), onde o CO₂ é injetado para diminuir a viscosidade do óleo e aumentar a pressão do campo, aumentando assim a eficiência de recuperação do petróleo (Choi *et al.*, 2013). Normalmente, em processos de injeção de CO₂ para EOR, o CO₂ é injetado no estado supercrítico, ou seja, uma pressão e temperatura superior a 7,38 MPa e 31°C, respectivamente (Bai *et al.*, 2015).

Além disso, a captura e armazenamento de carbono (CCS, do inglês *carbon capture and storage*) é uma tecnologia que consiste no processo integrado de captura e separação de CO₂, transporte para um local de armazenamento adequado e injeção no espaço poroso de formações rochosas. Sendo o CCS uma das tecnologias mais importantes disponíveis para reduzir as emissões de CO₂, que destaca-se por seu enorme potencial em termos de volumes de CO₂ que podem ser armazenados em meios geológicos por milhões de anos (Ketzer, 2015). Exemplos da aplicação desta tecnologia são os projetos Sleipner, na Noruega (Statoil, 2017), e Ketzin na Alemanha (Wipki *et al.*, 2016).

O projeto em Sleipner teve início em 1996 e foi o primeiro do mundo a iniciar a separação em grande escala de CO₂ em alto mar e injetar em uma formação geológica. O local de armazenamento está localizado a 1.000 metros abaixo do fundo do mar e a capacidade média de CO₂ capturado é de 0,85 milhões de toneladas por ano. Até junho de 2016 cerca de 16,2 milhões de toneladas de CO₂ foram injetados e capturados (Bai *et al.*, 2015; Global CCS Institute, 2017; Statoil, 2017). No projeto piloto em Ketzin, o CO₂ foi injetado e armazenado em arenitos de aproximadamente 600 m de profundidade de junho de 2008 a agosto de 2013, no total foram armazenados mais de 67.000 toneladas de CO₂ em segurança. Atualmente o projeto está em fase final, apenas com monitoramento (Martens *et al.*, 2013; Wipki *et al.*, 2016; Pilotstandort Ketzin, 2017).

Então, a exemplo de Sleipner e Ketzin, a fim de minimizar os impactos ambientais, o CO₂ produzido durante a exploração dos reservatórios situados no pré-sal está sendo separado e reinjetado nos próprios reservatórios (Petrobras, 2017). Contudo, o CO₂ juntamente com os cloretos presentes nas águas de formação, principalmente no pré-sal, tem um efeito pronunciado na corrosão dos materiais utilizados na construção dos poços de produção (Bai *et al.*, 2015; Ko *et al.*, 2015). A Figura 3.3 apresenta uma representação simplificada dos componentes de um poço de extração de petróleo (tubo de aço revestido por uma pasta de cimento), em processos que envolvem a injeção de CO₂ para EOR tem sido relatado um número significativo de falhas tanto no tubo de aço, quanto na região cimentada, durante e após o intervalo de injeção, o que pode criar caminhos preferenciais para o CO₂ migrar para a superfície (Choi *et al.*, 2003; Beltrão *et al.*, 2009).

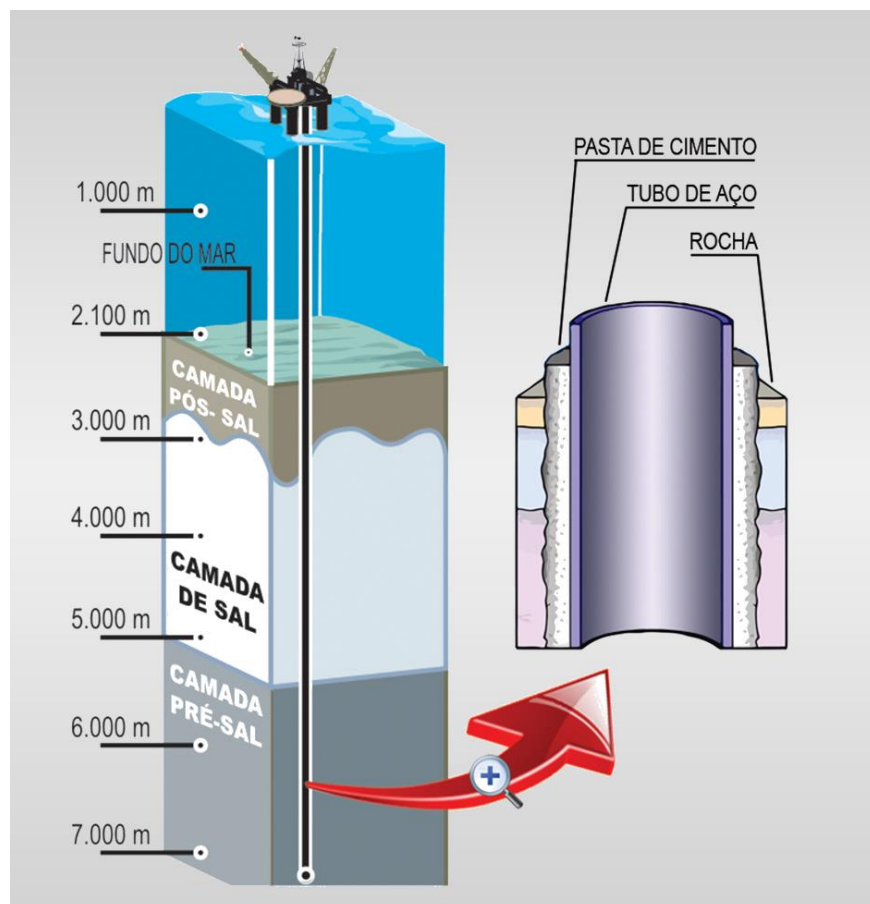


Figura 3.3. Representação simplificada dos componentes de um poço de extração de petróleo.

O vazamento de CO₂ pode ocorrer de muitas formas no poço de extração de petróleo, sendo que as principais formas estão exemplificadas na Figura 3.4. As possíveis formas de vazamentos na região do poço são: (a) entre o tubo de

revestimento e a pasta de cimento; (b) entre a pasta de cimento e o revestimento; (c) através dos poros da pasta de cimento como um resultado da degradação da pasta; (d) através do revestimento como resultado da corrosão; (e) através de fraturas na pasta de cimento e; (f) entre a pasta de cimento e a rocha (Gasda *et al.*, 2004).

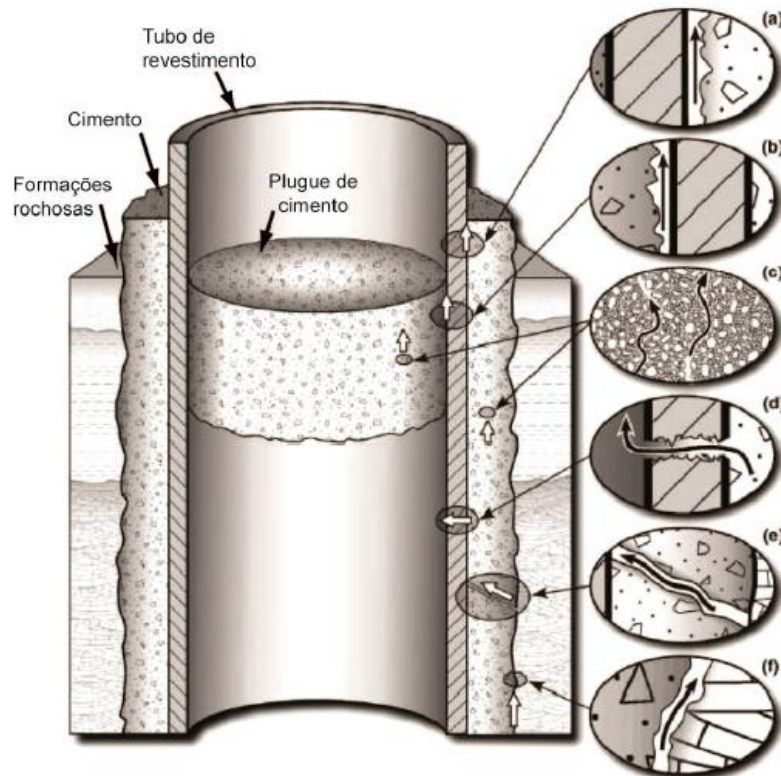


Figura 3.4. Possíveis formas de vazamento de CO₂ em poço de extração de petróleo (Adaptado de Gasda *et al.*, 2004 *apud* Dalla Vecchia, 2012).

A corrosão é uma das causas mais predominantes de falhas de oleodutos na indústria do petróleo e representa entre um quarto a dois terços do tempo de inatividade total na indústria. Estudos mostram que mais de 60% dos campos de petróleo estão sendo desenvolvidos em ambientes altamente corrosivos: elevado teor de salinidade, elevadas pressões e temperaturas (Ossai *et al.*, 2015, López, 2003; Bruschi *et al.*, 2015).

3.2. Corrosão por CO₂

Há vários estudos na literatura sobre o impacto do CO₂ na corrosão de aços carbono em condições de transporte (sob pressão abaixo de 1 MPa de CO₂), contudo existem poucas pesquisas publicadas sobre a influência de pressões elevadas de CO₂ na corrosão de aços, principalmente estudos com o CO₂ sob estado supercrítico,

como encontrado em poços de petróleo em grandes profundidades e como é utilizado no caso de EOR e pré-sal (Choi *et al.*, 2013).

Além disso, pelo fato da corrosão se tratar de um fenômeno eletroquímico, alguns pesquisadores desenvolveram modelos matemáticos para descrever os processos eletroquímicos que ocorrem na superfície do metal (Nesic, 2007; Senger *et al.*, 2008; Peña *et al.*, 2008; Yamaguchi *et al.*, 2013), porém estes modelos só abrangem faixas de pressões de CO₂ baixas e moderadas, indicando que o mecanismo de corrosão a altas pressões difere da teoria clássica empregada até agora (Han *et al.*, 2011).

3.2.1. Reações eletroquímicas básicas envolvidas na corrosão por CO₂ na ausência de oxigênio

A corrosão de aços carbono em um meio aquoso contendo CO₂ envolve, principalmente, duas reações eletroquímicas: a dissolução anódica do ferro e o desprendimento catódico do hidrogênio (Nesic, 2007). Estas reações eletroquímicas são frequentemente acompanhadas pela formação de produtos de corrosão, como carbonato de ferro (FeCO₃) ou carbonatos mistos e/ou óxido de ferro (Fe₃O₄), que pode se formar em presença de oxigênio preferencialmente em altas temperaturas, por proporcionar o aumento do potencial de oxi-redução e favorecer a formação de Fe³⁺ (Choi *et al.*, 2014; Nazari *et al.*, 2010; Yin *et al.*, 2009).

Os produtos de corrosão formados na superfície dos aços podem ter características protetoras, ou não, dependendo das condições sob os quais são formados. Com isso, estudos propõem algumas reações eletroquímicas básicas envolvidas no processo de corrosão de aços por CO₂ em soluções desaeradas, como pode ser observado na Tabela 3.1 (Nordsvenn *et al.*, 2001; Moiseeva e Rashevskaya, 2002; López *et al.*, 2003; Zhang *et al.*, 2006; Zhao *et al.*, 2008; Nazari *et al.*, 2010; Zhang e Cheng, 2011; Bian *et al.*, 2015; Tavares *et al.*, 2015; Hatami *et al.*, 2016).

A formação de carbonato de ferro na superfície dos aços ocorre quando as concentrações dos íons de Fe²⁺ e CO₃²⁻ excedem o limite de solubilidade e então se combinam para formar o filme por meio da nucleação do FeCO₃, que dependendo das

condições do meio, pode ter características protetoras, como está resumido na Figura 3.5 (Nordsveen *et al.*, 2001; López *et al.*, 2003; Paolinelli *et al.*, 2008; Farelas *et al.*, 2009; Bian *et al.*, 2015; Hatami *et al.*, 2016).

Tabela 3.1. Principais reações químicas envolvidas no processo de corrosão de aços em presença de água e CO₂.

Dissociação do CO₂		
Dissociação do gás	$\text{CO}_{2(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}$	(3.1)
Primeira dissociação ácida	$\text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	(3.2)
Segunda dissociação ácida	$\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	(3.3)
Reações eletroquímicas		
Dissolução anódica do ferro	$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$	(3.4)
Reações Catódicas	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	(3.5)
	$2\text{H}_2\text{CO}_3 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{HCO}_3^-$	(3.6)
	$2\text{HCO}_3^- + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{CO}_3^{2-}$	(3.7)
Precipitação do produto de corrosão (carbonato de ferro)	$\text{Fe}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{FeCO}_3$	(3.8)

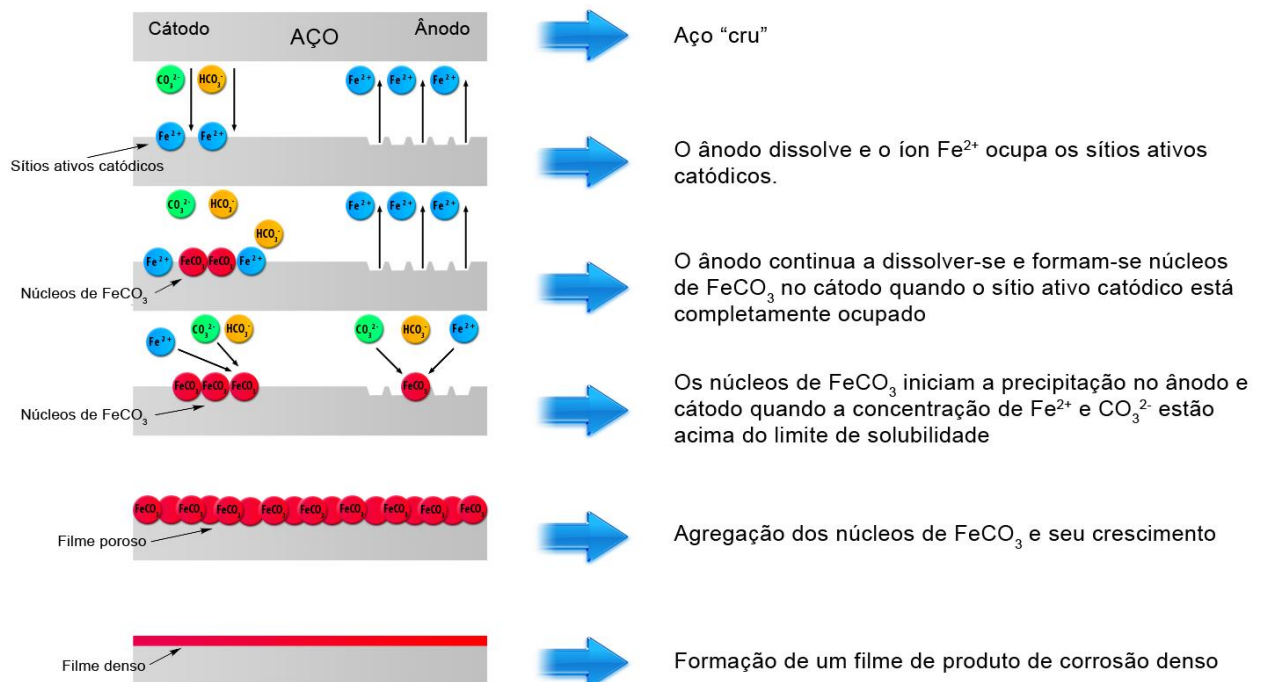


Figura 3.5. Esquema do processo de formação do filme de produto de corrosão de FeCO₃ (Adaptado de Bian *et al.*, 2015).

A tendência para a formação deste produto de FeCO_3 é quantificada por um parâmetro adimensional denominado nível de saturação (NS), conforme reação 2.7. Sendo que a formação deste filme depende da taxa de precipitação do FeCO_3 ($\text{TP}_{\text{FeCO}_3}$) e da taxa de corrosão (TC).

$$\text{NS} = \text{TP}_{\text{FeCO}_3} / \text{TC} \quad (2.8)$$

Quando há a formação de um produto de corrosão com o valor de nível de saturação muito menor que 1 ($\text{NS} \ll 1$), esta camada possui características porosas e não protetoras, não evitando o processo de corrosão uniforme, conduzindo a um processo de corrosão localizada. Porém, se o filme formado possui um NS com valor maior ou igual a 1 ($\text{NS} \geq 1$) ocorre a formação de uma camada compacta e protetora de carbonato de ferro, a qual pode reduzir a taxa de corrosão (Nesic e Lee, 2003; Nazari *et al.*, 2010). Contudo, a determinação da taxa de precipitação do FeCO_3 não é simples, usualmente é realizada por modelos matemáticos, que nem sempre levam em consideração condições mais extremas (como altas temperaturas e altas pressões de CO_2) (Nesic e Lee, 2003).

Quanto maior a disponibilidade de cátions de ferro no meio, maior a tendência de formação de filmes de produtos de corrosão. Esta precipitação na superfície do aço pode reduzir o processo de corrosão, por apresentar uma barreira para as espécies envolvidas no processo de corrosão e pelo recobrimento da superfície ativa do aço que está envolvida no processo de corrosão, funcionando como um inibidor (Farelas *et al.*, 2009; Hatami *et al.* 2016).

Como a superfície do aço pode permanecer corroendo abaixo do filme de produtos de corrosão, a corrosão pode continuamente destruir este filme. Conforme os espaços vazios são criados, estes podem ser preenchidos pela precipitação que está ocorrendo. Quando a taxa de precipitação na superfície do aço excede a taxa de corrosão, filmes densos e protetores são formados, muitas vezes estes filmes podem ser muito finos ($\sim 1\mu\text{m}$) e mesmo assim protetores. Por outro lado, quando o processo de corrosão deteriora o filme de produtos de corrosão mais rápido que a precipitação ocorre, um filme poroso e não protetor forma-se. Nestas condições, mesmo sendo um

filme de produtos de corrosão muito espesso (~ 100 μm), o mesmo pode não ser protetor (Nesic, 2007).

O crescimento de filmes de FeCO_3 com características protetoras depende, principalmente, da taxa de precipitação, da composição dos aços e das condições do meio (como temperatura, pressão parcial de CO_2 , pH, etc.), os quais serão apresentados no item a seguir (López *et al.*, 2003; Nesic, 2007; Zhao *et al.*, 2008; Farelas *et al.*, 2009; Elgaddafi *et al.*, 2016).

3.2.2. Parâmetros que influenciam as características do filme de FeCO_3

3.2.2.1. pH e Pressão Parcial de CO_2

Normalmente, nos processos de corrosão por CO_2 o pH do meio é determinado, principalmente, pela concentração de CO_2 , a qual, por sua vez, depende da pressão parcial de CO_2 no sistema (Moiseeva e Rashevskaya, 2002). O pH tem influência significativa sobre a taxa de corrosão, sendo que a mesma reduz conforme o pH da solução aumenta em soluções saturadas com CO_2 (Nesic, 2007; Ezuber, 2009). Este fenômeno está relacionado com a formação dos sais carbonato e bicarbonato e também com a redução na solubilidade do FeCO_3 , o qual por sua vez permite mais facilmente a formação de um filme protetor (López *et al.*, 2003).

Nesic, em 2003 e 2007, realizou experimentos e simulações computacionais sob temperatura de 20°C e pressão de 0,1 MPa e Zhao *et al.*, em 2008, realizaram experimentos sob temperatura 80°C e pressão de 0,8 MPa para avaliar a influência do pH. Ambos estudos demonstraram que um sistema com pH elevado resulta em uma redução da solubilidade do FeCO_3 e conduz a um aumento na taxa de precipitação e uma maior tendência de formação de filmes mais espessos. Para pH com valor igual a 6, a taxa de corrosão não muda muito com o tempo, mesmo que alguma precipitação de carbonato de ferro ocorra, refletindo o fato de que um filme relativamente poroso, pouco aderente e não protetor é formado. Valores de pH maiores que 6,6 resultam em precipitação mais rápida e formação de filmes mais protetores, proporcionando um rápido decréscimo da taxa de corrosão ao longo do tempo.

Em um processo de corrosão sem a existência de filmes de produtos de corrosão protetores, um aumento da pressão parcial de CO_2 tipicamente conduz a um aumento na taxa de corrosão. Usualmente, explica-se que conforme a pressão de CO_2 é aumentada, a concentração de H_2CO_3 também aumenta, acelerando a reação catódica (López *et al.*, 2003; Netic, 2007; Yin *et al.*, 2009).

Existem dois mecanismos de reação catódica possíveis: reação direta e efeito tampão. A reação direta ocorre quando as moléculas de H_2CO_3 são consumidas na superfície de aço devido: a redução do íon de hidrogênio produzido no primeiro e no segundo processo de dissociação do ácido carbônico (Equações 3.2 e 3.3); e na reação direta do ácido carbônico com a superfície de aço. A redução do hidrogênio é a reação catódica predominante. Esse mecanismo de redução é considerado como efeito tampão, em que a hidratação do CO_2 aquoso cria o ácido carbônico, que subsequentemente, dissocia e fornece íons de hidrogênio adicionais para a dissociação da água. Então, os íons H^+ se movem em direção à superfície do aço devido ao processo de difusão, isso significa que o ácido carbônico funciona como fonte de íons de hidrogênio. Na Figura 3.6 observa-se como os mecanismos de reação catódica podem afetar a tendência da taxa de corrosão (TC) com a pressão parcial de CO_2 (P_{CO_2}) (Elgaddafi *et al.*, 2016). Nota-se que com a ocorrência do efeito tampão há uma estabilização da TC com o aumento da P_{CO_2} .

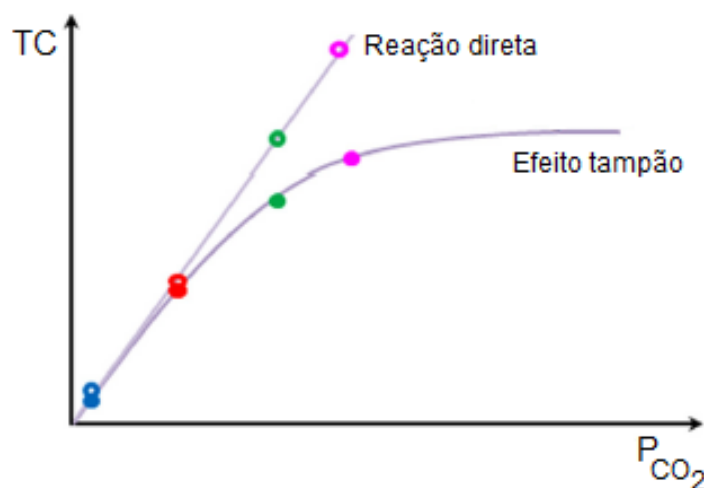


Figura 3.6. Mudanças nas taxas de corrosão (TC) em função da pressão parcial de CO_2 (Adaptado de Elgaddafi *et al.*, 2016).

Rodrigues, em 2016, realizou ensaios de indução a corrosão sob temperatura de 50°C e pressões de 10, 15 e 20 MPa no aço X65 (utilizado para o transporte na indústria petrolífera) e observou que as taxas de corrosão aumentaram com o aumento da pressão, porém os resultados eletroquímicos de polarização potenciodinâmica linear e espectrometria de impedância eletroquímica demonstraram que o aumento na pressão levou a formação de filmes mais protetores, uma vez que houve um deslocamento das curvas de polarização para potenciais menos ativos e uma diminuição da densidade de corrente de corrosão.

Xu *et al.*, em 2016, estudaram o efeito da pressão de CO₂ na corrosão dos aços utilizados para o transporte na indústria de óleo e gás X60, X65, X70 e X80. Para isto, os ensaios foram realizados em batelada, com as amostras submersas em água deionizada, temperatura de 50°C e pressão do sistema em 8, 10 e 12 MPa. As taxas de corrosão obtidas após os ensaios estão apresentadas na Figura 3.7.

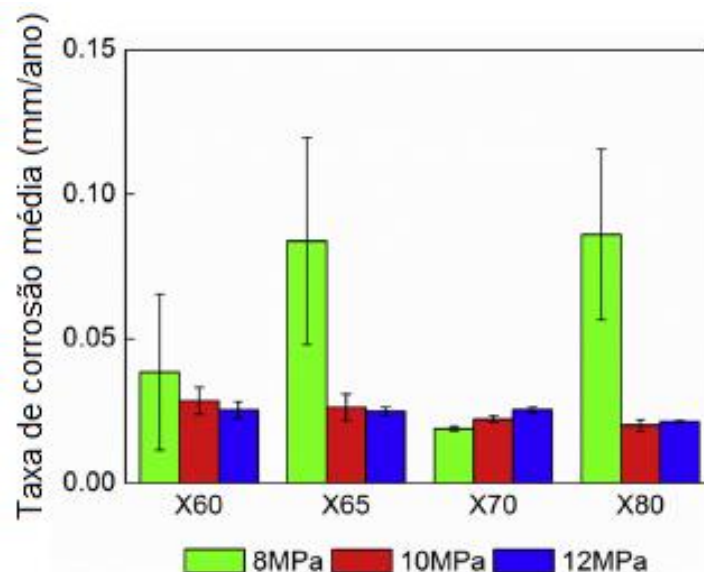


Figura 3.7. Efeito da pressão nas taxas médias de corrosão dos aços expostos ao meio corrosivo (Adaptado de Xu *et al.*, 2016).

Observa-se que para os aços X60, X65 e X80 as taxas médias de corrosão diminuem com o aumento da pressão, porém não há uma significativa diferença com o aumento da pressão de 10 para 12 MPa, confirmando a possível formação do efeito tampão.

3.2.2.2. Temperatura

Os processos eletroquímicos envolvidos na corrosão são acelerados com o aumento da temperatura. Sendo assim, a tendência é que a temperatura tenha uma influência negativa nas taxas de corrosão, principalmente para sistemas com um valor de pH baixo, quando a precipitação de FeCO_3 ou de outros tipos de filmes de produtos de corrosão protetores não são favorecidas (Moiseeva e Rashevskaya, 2002; López *et al.*, 2003; Netic, 2007). Porém, isto não se confirma quando a solubilidade do FeCO_3 se excede, tipicamente em sistemas com um valor elevado de pH, neste caso, o aumento da temperatura acelera rapidamente a cinética da precipitação e formação de camadas protetoras (Yin *et al.*, 2009).

Nazari *et al.*, em 2010, estudaram o desempenho do aço X70 frente à corrosão por CO_2 em ambiente salino (NaCl 3%) em um intervalo de temperatura de 55°C a 85°C. Para este estudo foi utilizado o CO_2 em pressão atmosférica, ou seja, foi borbulhado CO_2 no sistema. Com isso, foi observado que se formou o filme de FeCO_3 na superfície do aço apenas nos ensaios realizados acima de 65°C, porém a 65°C foi formado um filme poroso e conforme foi aumentando a temperatura do ensaio, observou-se a formação de filmes mais densos e espessos.

Estudos mostram que a proteção do FeCO_3 melhora com o aumento da temperatura, e subsequentemente diminui a taxa de corrosão (Nazari *et al.*, 2010; Xiang *et al.*, 2013). No entanto, alguns estudos (Yin *et al.*, 2009) relataram uma redução na espessura e compactação do filme de FeCO_3 com o aumento da temperatura, conforme pode ser observado nas Figuras 3.8 e 3.9, o que significa que filmes de FeCO_3 finos e protetores podem ser formados dependendo da temperatura.

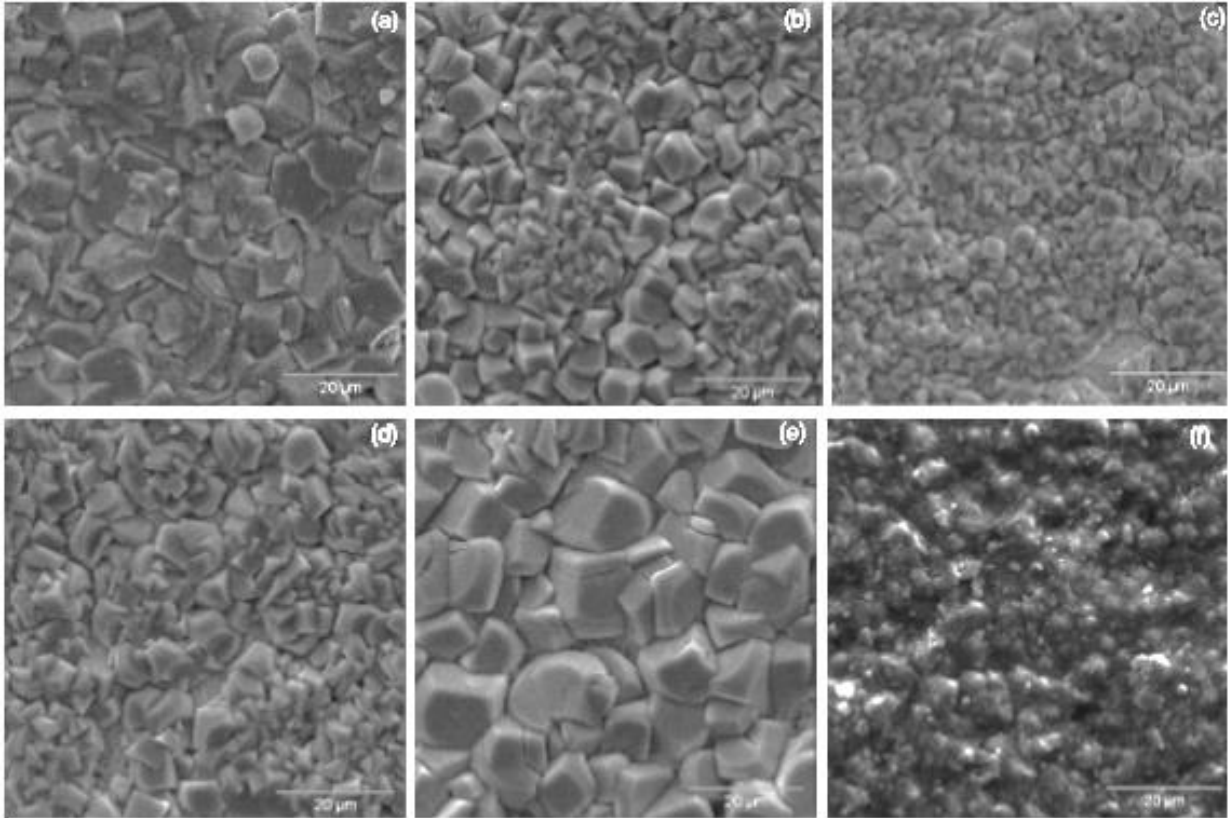


Figura 3.8. Morfologia dos produtos de corrosão formados em diferentes temperaturas: a) 50°C; b) 70°C; c) 100°C; d) 130°C; e) 150°C; f) 180°C (Adaptado de Yin *et al.*, 2009).

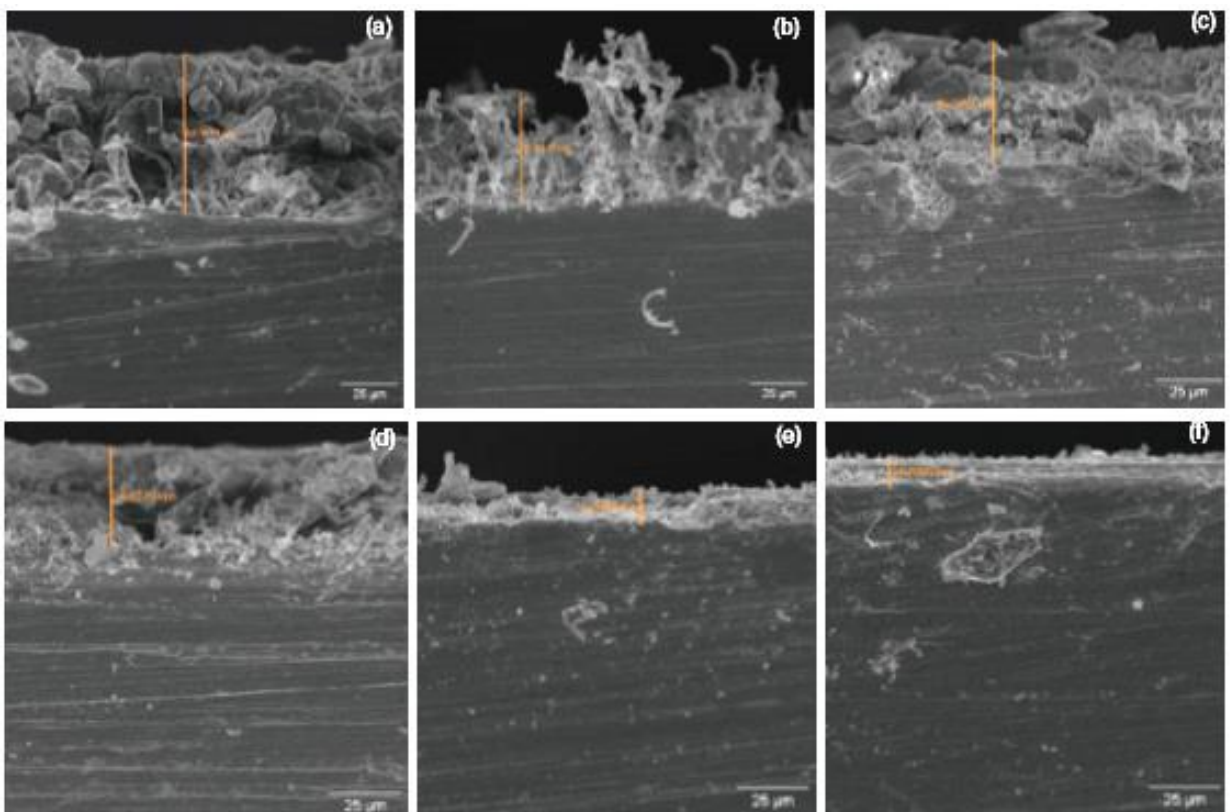


Figura 3.9. Espessura dos produtos de corrosão formados em diferentes temperaturas: a) 50°C; b) 70°C; c) 100°C; d) 130°C; e) 150°C; f) 180°C (Adaptado de Yin *et al.*, 2009).

Além disso, em diferentes temperaturas podem ser formados produtos de corrosão com distintas composições. Por exemplo, em baixas temperaturas (entre 25° e 40°C), o produto de corrosão é composto principalmente por carboneto de ferro (Fe_3C) (Cabrini *et al.*, 2014). Em temperaturas intermediárias (entre 40° e 60°C), tende a formar um produto de corrosão compacto e protetor contendo Fe_3C e FeCO_3 na superfície de aço. Em altas temperaturas (entre 80° e 120°C), o produto de corrosão formado é majoritariamente composto de FeCO_3 e em temperaturas extremas (acima de 150°C), tende a formar produto de corrosão contendo FeCO_3 e Fe_3O_4 , quando na presença de oxigênio (Yin *et al.*, 2009; Nazari *et al.*, 2010; Choi *et al.*, 2014).

3.2.2.3. Tipos de aço utilizados na indústria petrolífera

Na indústria petrolífera os aços são classificados pela sua aplicação: para transporte de óleo e gás e/ou para revestimento de poços de extração.

3.2.2.3.1 Aços utilizados para transporte de óleo e gás

Os aços utilizados em tubulações de transporte de óleo e gás são especificados de acordo com a Norma API 5L. Tratam-se de aços alta resistência baixa liga (ARBL), que possuem composição química similar ao aço carbono com a adição de elementos de liga em pequenas quantidades, como Nióbio (Nb), Titânio (Ti) e Vanádio (V). Salienta-se que a soma das quantidades de Nb, Ti e V deve ser no máximo de 0,015%, além do cromo (Cr), níquel (Ni), molibdênio (Mo), cobre (Cu), nitrogênio (N), boro (B) e zircônio (Zr) (ISO 3183:2012).

A microestrutura característica de aços ARBL processados com baixas taxas de resfriamento é constituída de ferrita/perlita. Apresentam limite de escoamento acima de 276 MPa na condição laminado e para identificá-los, utiliza-se a tensão mínima de escoamento (deformação irreversível do tubo) em kSI, precedido das letras A, B ou X. Os dois dígitos que determinam o valor mínimo de escoamento estão representados após as letras. Por exemplo, o aço API X65 possui limite de escoamento mínimo de 65 ksi (448 MPa), como pode-se observar na Tabela 3.2, (API 5L, 2000).

Tabela 3.2. Resistência mecânica requerida para aços API 5L (API 5L, 2000).

Grau	Resistência ao escoamento mínimo		Resistência ao escoamento máximo		Resistência à tração mínima		Resistência à tração máxima	
	kSI	MPa	kSI	MPa	kSI	MPa	kSI	MPa
B	35	241	65	448	60	414	110	758
X42	42	290	72	496	60	414	110	758
X46	46	317	76	524	63	434	110	758
X52	52	359	77	531	66	455	110	758
X56	56	386	79	544	71	490	110	758
X60	60	414	82	561	75	517	110	758
X65	65	448	87	600	77	531	110	758
X70	70	483	90	621	82	565	110	758
X80	80	552	100	690	90	621	120	827

A composição química desses aços pode variar de acordo com o grau em que os mesmos estão classificados, conforme Tabela 3.3.

Tabela 3.3. Composição química (%) dos aços API 5L (API 5L, 2000).

Grau	Carbono máximo ^a	Manganês máximo ^a	Fósforo máximo	Enxofre máximo	Titânio máximo	Outros
Sem costura						
B	0,24	1,20	0,025	0,015	0,04	b, c
X42	0,24	1,30	0,025	0,015	0,04	c, d
X46, X52, X56	0,24	1,40	0,025	0,015	0,04	c, d
X60, X64, X70, X80	0,24	1,40	0,025	0,015	0,04	c, d
Soldado						
B	0,22	1,20	0,025	0,015	0,04	b,c
X42	0,22	1,30	0,025	0,015	0,04	c
X46, X52, X56, X60	0,22	1,40	0,025	0,015	0,04	c
X65	0,22	1,45	0,025	0,015	0,06	c
X70	0,22	1,65	0,025	0,015	0,06	c
X80	0,22	1,85	0,025	0,015	0,06	c

Notas: ^a Para cada redução de 0,01% abaixo do máximo especificado para o carbono, um aumento de 0,05% acima do máximo especificado para o manganês.

^b Nióbio, Vanádio ou Titânio podem ser usados se acordado com o comprador e fornecedor.

^c A soma de Nióbio, Vanádio e Titânio não deve exceder a 0,015%.

3.2.2.3.2 Aços utilizados para revestimento de poços de extração de petróleo

Os aços utilizados para o revestimento de poços de extração de petróleo são especificados de acordo com a Norma API 5CT. Tratam-se de aços ao carbono, aços microligados, aços baixa liga e aços alta liga. Nota-se que os aços ARBL podem ser usados tanto em tubos para transporte quanto para revestimento de poços de extração de petróleo.

Para identificá-los, utiliza-se a designação do grau API 5CT por uma letra (C, H, J, K, L, N, P e Q) seguida do limite de escoamento mínimo do aço em kSI. Por exemplo, pode-se citar o aço API 5CT N80, que apresenta tensão de escoamento mínima de 80.000 psi (~552 MPa). Além disso, os tubos feitos destes aços são divididos em três grupos: O grupo 1 é para todos os tubos das classes H40, J55, K55 e N80; já o grupo 2 é para as classes de escoamento restrito L80, C90 e T95; e o grupo 3 é para tubos sem costura e de alta resistência (P110) (API 5CT, 2005).

A composição química de cada aço fica a critério dos fabricantes, os quais fazem ajustes para atender a maior quantidade de requisitos mecânicos e químicos possíveis, desde que respeitem os requisitos de tensão de escoamento e resistência à tração mínima dos aços (dados apresentados em anexo) (API 5CT, 2005).

Além disso, a partir da década de 1970 foram desenvolvidos aços inoxidáveis com alto teor de cromo (Cr) e mais recentemente foram desenvolvidas ligas superduplex com teores de cromo maior ou igual a 13%, baixos teores de carbono e adições de níquel e molibdênio, ambos com microestrutura martensíticas, a fim de terem melhores resistência à corrosão (Vallourec, 2016). As especificações destes aços de microestrutura martensítica seguem as normas internacionais: API 5CT/ISO 11960³ e ISO 13680⁴.

Os aços e ligas com altos teores de cromo apresentam um maior investimento inicial para a indústria petrolífera do que o aço carbono. No entanto, esta desvantagem se equilibra quando há despesas operacionais ao usar aço carbono em ambientes ricos com CO₂ e há a necessidade do uso de inibição química ou a substituição de

tubos por falha/corrosão. Em muitos casos, a economia apresentada nessas aplicações operacionais leva claramente a vantagens financeiras dos aços e ligas com altos teores de cromo sobre uso de aço carbono e inibidores (Li *et al.*, 2015; Vallourec, 2016).

3.2.3. Estudos de corrosão em sistemas típicos de produção de petróleo

A corrosão por CO₂ tem sido relatada na produção de campos de petróleo desde a década de 1940. Com isso, o impacto da corrosão do CO₂ em aços de baixa liga foi amplamente estudado em pressões relevantes para o transporte do petróleo (até 2 MPa). No entanto, tem sido dada menor atenção ao trabalho realizado em sistemas de corrosão em altas pressões de CO₂ quando a água é a fase predominante, especialmente em condições acima do ponto crítico de 31,1°C e 7,38 MPa, nas quais o CO₂ encontra-se em estado de fluido supercrítico (Hua *et al.*, 2015).

Alguns pesquisadores realizaram experimentos de corrosão de aços em água saturada com CO₂ supercrítico, um resumo destes trabalhos foi organizado por Hua *et al.*, em 2015, e é apresentado na Tabela 3.4. Nota-se que em todos estes estudos, para a determinação das taxas de corrosão, utilizou-se a técnica de perda de massa, segundo a norma ASTM G1-03 (Choi *et al.*, 2010; Cui *et al.*, 2006; Lin *et al.*, 2006; Wu *et al.*, 2004).

Além disso, alguns autores publicaram estudos sobre a corrosão por CO₂ em aços com diferentes teores de cromo, como Pffening e Bäßler, em 2009, que realizaram ensaios borbulhando CO₂, sob temperatura de 60°C, para estudar o efeito do CO₂ sobre a estabilidade de aços com 1% e 13% de Cr em meio salino. Eles observaram que ambos os aços obtiveram uma taxa de corrosão média de 0,1 mm/ano, porém o aço com 13% de Cr apresentou corrosão por pites após 2000 h de ensaio.

Tabela 3.4. Taxas de corrosão obtidas por perda de massa para diferentes aços e distintas condições experimentais em meios aquosos contendo CO₂ (Adaptado de Hua *et al.* 2015).

Material	P _{CO2} (MPa)	T (°C)	Tempo (h)	Solução aquosa	TC (mm/ano)
Aço ao carbono	8	50	24 120	Água	19,2 10,6
Aço ao carbono	8,27	90	24 48 96 144	15 g/L CaCl ₂ + 1,1 g/L NaHCO ₃	8,6 4,9 1,6 1,6
P110 N80 J55	8,27	90	96	15 g/L CaCl ₂ + 1,1 g/L NaHCO ₃	1,7 1,4 1,2
P110 N80 J55	6,89 e 10,34	90	96	19 g/L Cl ⁻ + 1,14 g/L SO ₄ ²⁻ + 0,6 g/L HCO ₃ ⁻ +1,05 g/L Mg ²⁺ + 0,39 g/L Ca ²⁺ + 11,99 g/L Na ⁺ + 0,12 g/L CO ₃ ²⁻	1,7-2,4 1,9-0,9 ~1,1

Wu *et al.*, em 2014, também estudaram a influência da adição de Cr no aço P110 frente a corrosão por CO₂. Para isto, realizaram ensaios de indução à corrosão sob pressão de 0,1 MPa e temperatura de 60°C em aços P110 com quatro teores diferentes de Cr (0,5%, 1%, 2% e 3%). As taxas de corrosão obtidas foram de 2,025, 1,616, 0,793 e 0,367 mm/ano, respectivamente, o que demonstra que quanto maior o teor de Cr, menor é a taxa de corrosão obtida para os aços. A morfologia e espessura dos produtos de corrosão formados nas superfícies dos aços são apresentadas na Figura 3.10.

Segundo os autores, como mostrado na Fig. 3.10, a espessura dos produtos de corrosão formados para todos os aços foi muito semelhante, houve a formação de duas camadas (representadas por “A” e “B”) mas em nenhuma das micrografias o limite entre essas duas camadas ficou nítido, além disso todos os filmes mostraram-se bem compactos e as fraturas presentes nas imagens devem-se, provavelmente, pela pressão causada pela resina fenólica no embutimento (Wu *et al.*, 2014).

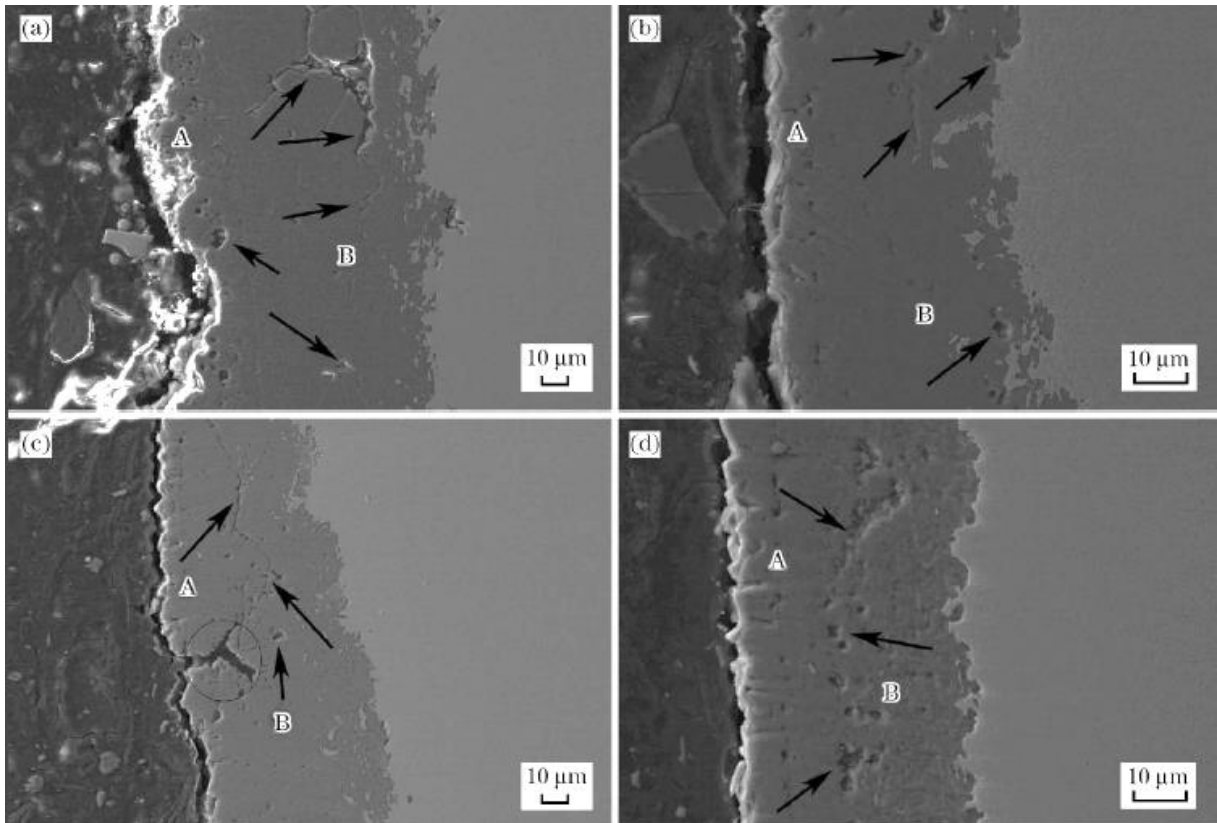


Figura 3.10. Imagens de MEV da seção transversal dos produtos de corrosão formados após ensaios realizados sob 0,1 MPa e 60°C para aços P1110 com a) 0,5% de Cr; b) 1% de Cr; c) 2% de Cr; d) 3% de Cr (Adaptado de Wu *et al.*, 2014).

Além disso, realizaram medidas de impedância eletroquímica durante todos os ensaios realizados. Pode-se observar pelo diagrama de Nyquist, Figura 3.11, que para todos os ensaios há a formação de um arco capacitivo com o formato muito similar, porém quanto maior o teor de cromo, maior é o diâmetro deste semicírculo formado, indicando uma maior impedância, em conformidade com os resultados de taxa de corrosão apresentados anteriormente (Wu *et al.*, 2014).

Contudo, sabe-se que os campos de petróleo encontrados recentemente encontram-se em grandes profundidades e a pressão e a temperatura aumentam com a profundidade do reservatório. Supondo um gradiente geotérmico médio de 30°C/km e um gradiente hidrostático de 10 MPa/km, a temperatura e a pressão em um reservatório podem atingir 175°C e 70 MPa, respectivamente. No entanto, a temperatura máxima registrada em poços foi cerca de 280°C, a uma profundidade de 7800 m, e a pressão máxima foi cerca de 140 MPa (Van Der Meer, 2005).

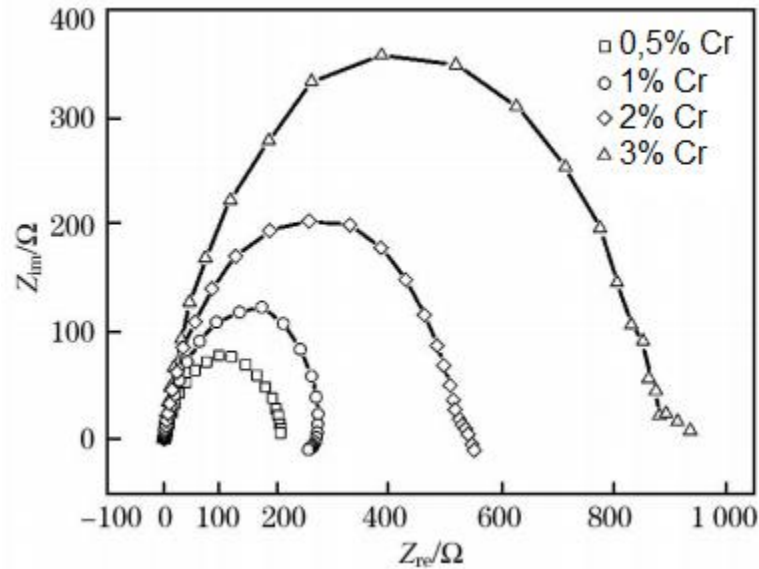


Figura 3.11. Diagrama de Nyquist dos ensaios realizados sob 0,1 MPa e 60°C para aços P110 com 0,5%, 1%, 2%, e 3% de cromo (Adaptado de Wu *et al.*, 2014).

Além disso, existe também um aumento geral da salinidade da água dos poros da rocha com a profundidade do reservatório. Os gradientes de salinidade variam entre 0,07 e 0,25 g/L.m, embora em muitos casos a salinidade não esteja linearmente relacionada à profundidade. As salinidades da água do poro vão da água fresca às salmouras com concentrações próximas a 300 g/L. Uma vez que a água salgada é mais pesada que a água doce, o gradiente hidrostático é normalmente superior a 10 MPa/km (Van Der Meer, 2005). Então, em ambientes profundos e altamente salinos, como o pré-sal, a pressão pode ser ainda maior.

Considerando estes fatores, identificou-se a necessidade em avaliar a corrosão usando pressões de CO_2 e temperaturas mais elevadas e soluções aquosas com alto teor de salinidade.

Concentração Média (%)	0,315	0,21	1,76	0,021	0,014	0,04	0,11	0,01	0,015	0,006	0,004	0,001
------------------------	-------	------	------	-------	-------	------	------	------	-------	-------	-------	-------

Aço microligado com 0,31Cr

Elementos	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al	Co	Cu	Ti
Concentração Média (%)	0,257	0,18	1,07	0,006	0,002	0,31	0,05	0,01	0,048	0,005	0,005	0,046

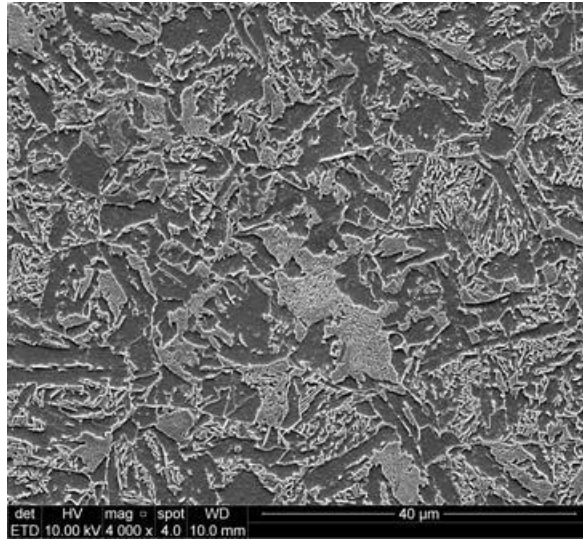
Aço superduplex

Elementos	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al	Co	Cu	W
Concentração Média (%)	0,134	0,375	0,603	0,009	<0,001	26,18	3,14	6,54	0,26	0,118	0,47	2,24

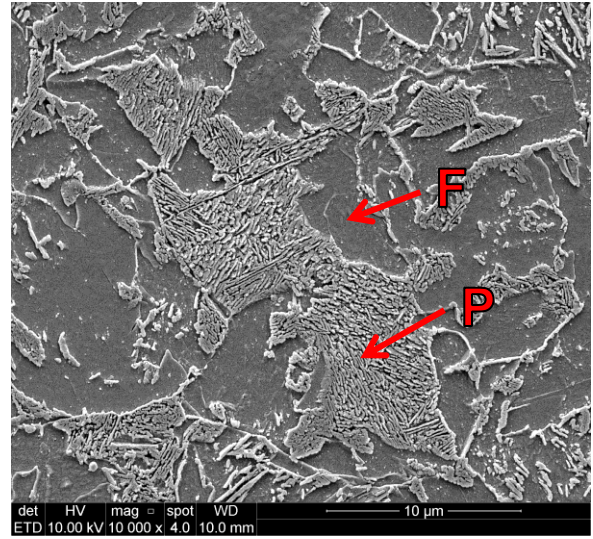
As microestruturas dos aços utilizados neste trabalho são apresentadas na Figura 4.1. Usou-se reativo Nital (solução de ácido nítrico 1% em álcool etílico) para fazer o ataque aos aços microligados e o reativo Vilella (solução com 10 mL de ácido nítrico + 20 mL de ácido clorídrico + 20 mL de glicerina + 10 mL de água oxigenada) para o aço superduplex.

Pode-se observar que a microestrutura do aço microligado com 0,04Cr é constituída de ferrita (F) e perlita (P). Já a microestrutura do aço microligado com 0,31Cr é constituída de ferrita acicular, que promove o aumento da resistência mecânica uma vez que os grãos de ferrita de formato muito irregular contém alta densidade de discordâncias, e de uma grande quantidade de carbonetos precipitados.

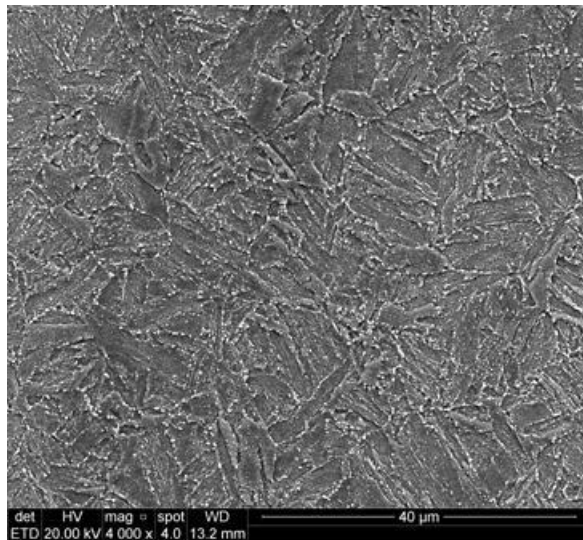
O aço superduplex apresenta uma microestrutura bifásica composta por uma matriz ferrítica (rica em Cr e Mo, presentes em alto teor neste aço) e pela fase austenítica (A) precipitada com morfologia ovalada.



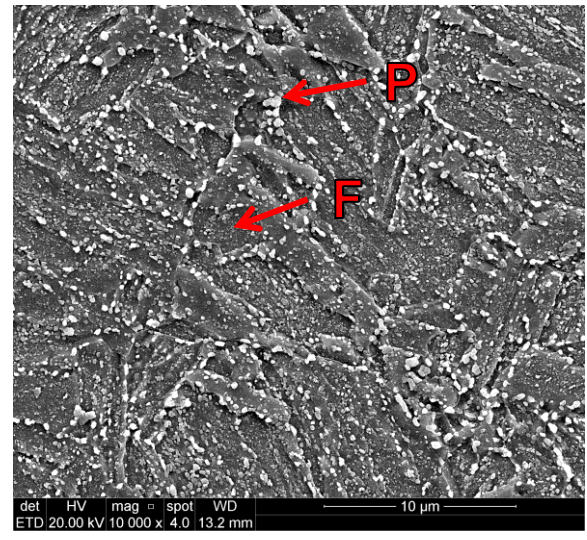
a)



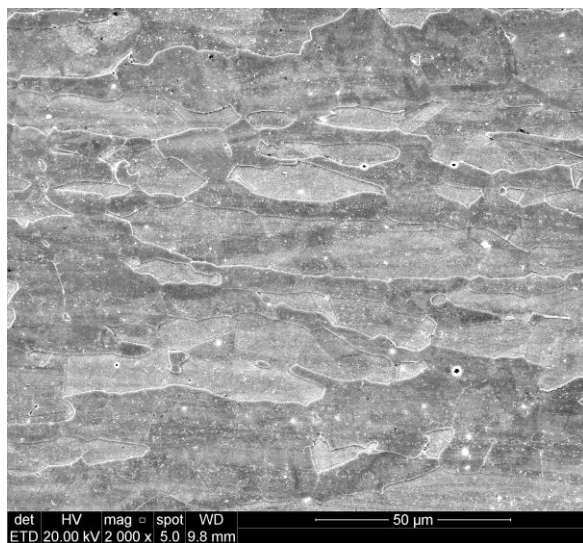
b)



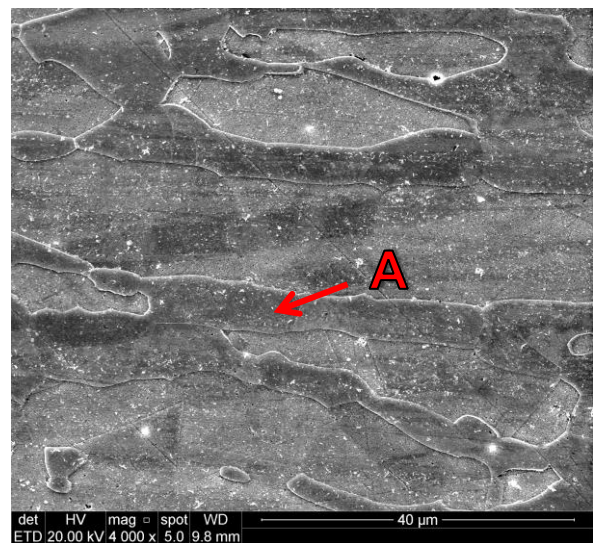
c)



d)



e)



f)

Figura 4.1. Micrografias das microestruturas presentes nos aços. a) e b) aço ARBL 0,04Cr; c) e d) aço ARBL 0,31Cr; e) e f) aço superduplex.

4.2. Ensaio de corrosão a altas pressões

Para os ensaios de corrosão, as amostras de aço foram cortadas e lixadas em água corrente, iniciando por uma lixa de carvão de silício de granulometria 220 e passando subsequentemente pelas lixas de granulometrias 320, 400, 600 e 1200 mesh. Após foram limpas com água Mili-Q e mergulhadas em acetona em banho de ultrassom por 5 minutos, secas com ar quente e pesadas em balança com precisão de 0,0001 g. As dimensões obtidas das amostras para cada aço foram de, aproximadamente, (7 x 7 x 2) mm para o aço microligado com 0,04Cr, (9 x 9 x 4) mm para o aço microligado com 0,31Cr e (9 x 6 x 5) mm para o aço superduplex.

Os ensaios de corrosão foram realizados a fim de simular as condições similares a de um reservatório de petróleo com alta salinidade. Para isto, utilizou-se uma solução salina sintética com composição química similar aos aquíferos com alta salinidade (Tabela 4.2). Em todos os ensaios manteve-se uma relação de volume solução/amostra de, aproximadamente, 200 vezes.

Tabela 4.2 Composição química da solução salina sintética utilizada nos ensaios de corrosão.

Para 200 mL de água Mili-Q			
Sal	Massa (g)	Íon	Concentração (mg/L)
NaCl	5,782	Na ⁺	11400
KCl	0,168	K ⁺	442
CaCl ₂ .2H ₂ O	0,0543	Ca ²⁺	74
MgCl ₂ .6H ₂ O	0,1200	Mg ²⁺	72
		Cl ⁻	18.280

Para simular as condições de reservatórios de petróleo em diferentes profundidades, fizeram-se ensaios com diferentes temperaturas (50°C e 90°C) e diferentes pressões de CO₂ (15 MPa e 30 MPa). A escolha das temperaturas e pressões para os ensaios de corrosão foi baseada em dados de literatura (Yin *et al.*, 2009; Nazari *et al.*, 2010; Choi *et al.*, 2014) e também em função das características dos reatores disponíveis (material e pressão máxima de trabalho). Contudo, estas pressões e temperaturas podem ser encontradas em campos do pré-sal. A temperatura onde se localiza a camada pré-sal é elevada, podendo atingir 80°C a

100°C, assim como a pressão que pode ser superior a 50MPa (Van Der Meer, 2005). Além disto, para averiguar a cinética das reações envolvidas, trabalhou-se com dois tempos de exposição (7 e 30 dias). A Tabela 4.3 sumariza os parâmetros dos ensaios de corrosão realizados.

Tabela 4.3. Ensaios de corrosão realizados.

Aço	Pressão	Temperatura	Tempo
Microligado com 0,04Cr	15 MPa	50°C	7 dias
			30 dias
		90°C	7 dias
			30 dias
	30 MPa	50°C	7 dias
		Microligado com 0,31Cr	15 MPa
30 dias			
90°C	7 dias		
	30 dias		
30 MPa	50°C		7 dias
	Superduplex		15 MPa
90°C		30 dias	
30 MPa		50°C	7 dias

Os ensaios foram conduzidos em batelada, sendo que nos ensaios a 15 MPa se utilizou um reator de liga de titânio (Ti-6Al-4V), com vaso de 1 L de volume, e nos ensaios a 30 MPa se utilizou um reator de liga *Hastelloy* C276 (níquel-cromo-molibdênio com adição de tungstênio), com vaso de 75 mL de volume. Para cada ensaio, utilizaram-se três corpos de prova, conforme mostra a Figura 4.2, mantendo sempre uma mesma razão entre o volume de solução adicionada e o volume das amostras no reator em cada ensaio.



Figura 4.2. Desenho esquemático do reator com as amostras de aço, em corte longitudinal.

Nos ensaios realizados a 15 MPa, a solução foi previamente desoxigenada por meio de borbulhamento com N₂ por 1 hora e com CO₂ por mais 1 hora, nos ensaios realizados à 30 MPa, a desoxigenação foi realizada por lavagens com CO₂, pois o reator possui apenas uma entrada para gás. Após, o sistema foi pressurizado com CO₂ de 99,9% de pureza (Air Products).

Após decorrido o período pré-estabelecido de confinamento das amostras em cada ensaio, os reatores foram resfriados, despressurizados e abertos para a retirada das amostras, que posteriormente foram lavadas com água Mili-Q, acetona e secas com ar quente. Até serem caracterizadas, as amostras foram estocadas em dessecador.

4.3. Caracterização das amostras pré-corroídas em altas pressões

Pela dificuldade do acompanhamento da corrosão das amostras em tempo real, as análises do processo corrosivo foram realizadas a partir da caracterização dos filmes de produto de corrosão formados nas superfícies dos aços. Destaca-se que a face das amostras que ficou em contato com o reator não foi utilizada para realizar nenhuma análise e caracterização.

4.3.1. Caracterização dos Produtos de Corrosão

4.3.1.1. Microscopia eletrônica de varredura

Realizaram-se análises nos filmes de produto de corrosão por meio de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV/FEG). A morfologia e a homogeneidade dos filmes foram averiguadas através das imagens microscópicas obtidas das superfícies das amostras. A espessura e a aderência dos filmes foram observadas pelas imagens microscópicas realizadas de um corte transversal nas amostras, sendo que para esta análise as amostras foram lixadas, em água corrente, com lixas de carbetto de silício na seguinte sequência: 320, 400, 600 e 1200 mesh e polidas com solução aquosa de alumina (Al₂O₃) de granulometrias 1 µm e 0,25 µm.

Além disso, utilizou-se a técnica de espectroscopia de energia dispersiva por raios X (EDS, do inglês *Energy Dispersive Spectroscopy*) para obter informações sobre a composição química elementar na superfície dos filmes formados e fazer uma varredura, através do *linescan*, no sentido transversal dos filmes para verificar possíveis variações composicionais do filme.

4.3.1.2. Difração de Raios X

Para conhecer a composição e estrutura dos filmes de produto de corrosão utilizou-se a Difração de Raios X (DRX) usando um equipamento Bruker D8Advance com um detector Linxeye XE (radiação de Cu). Não houve nenhum tratamento prévio nos produtos de corrosão, as amostras foram colocadas em um porta-amostra de modo que a superfície com o produto de corrosão ficasse exposta para análise. As medidas foram realizadas em uma gama de varredura de 2θ , de 10 a 80°, com passo de 0,02° a cada 2 segundos.

4.3.1.3. Espectroscopia Raman

Para confirmar a estrutura cristalina determinada a partir do DRX, realizou-se também a análise por Espectroscopia Raman em todas as amostras, usando o equipamento Horiba LabRAM HR800 Evolution. Os espectros foram obtidos com uma lente de 10x de amplitude, com um filtro de 50%, e uma faixa de comprimentos de onda de 100 a 1800 cm^{-1} .

4.3.2. Perda de massa

A fim de calcular as taxas de corrosão (Equação 4.1), em mm/ano, foi seguida a norma ASTM G1-03 (*Standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens*) para realizar o ensaio de perda de massa por meio da decapagem dos produtos de corrosão. Utilizou-se como decapante uma solução de ácido clorídrico (HCl), água destilada (1:1 em volume) e 3,5 g/L de hexametenotetramina, sendo que as amostras foram mergulhadas na solução decapante por 30 segundos, lavadas com água destilada, secas com acetona e pesadas, respectivamente em 20 ciclos, totalizando 10 minutos de imersão das

amostras na solução decapante. Com os dados obtidos, construiu-se, para cada amostra, o gráfico de perda de massa versus número de ciclos, Figura 4.3, para determinar o ponto “B”, considerado o ponto correspondente à perda de massa devido a corrosão, os pontos posteriores (entre “B” e “C”) correspondem à corrosão do metal depois da remoção do produto de corrosão (ASTM G1-03, 2003).

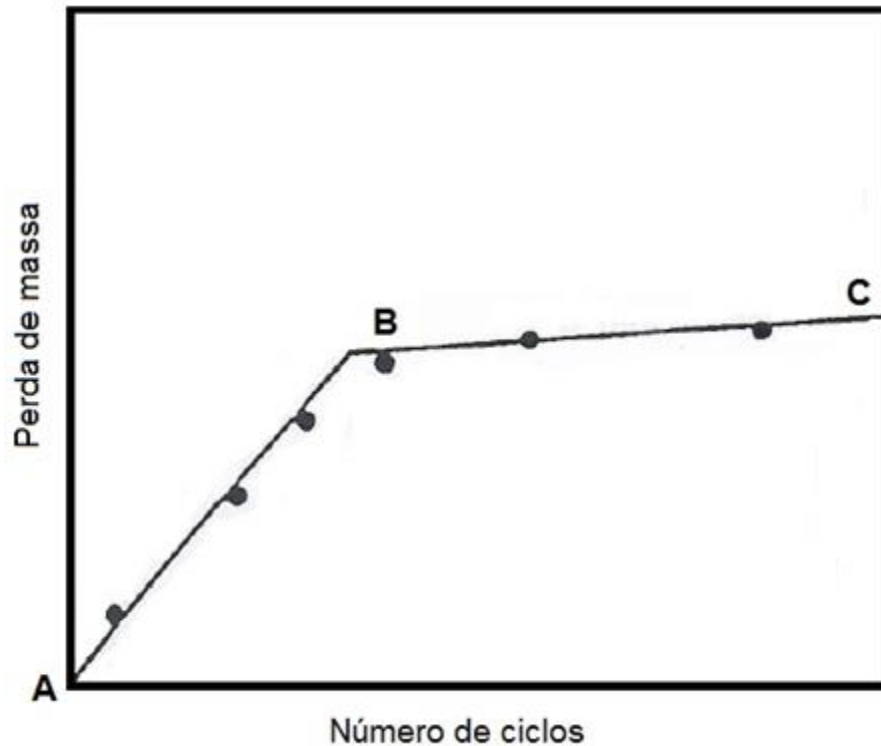


Figura 4.3. Gráfico de perda de massa de amostra corroída após repetitivos ciclos de decapagem (Modificado de ASTM G1-03).

$$TC = \frac{K \times M}{A \times t \times D} \quad (4.1)$$

Sendo:

TC - Taxa de Corrosão (mm/ano);

K - Constante dimensional ($8,76 \times 10^4$), para taxa de corrosão em mm/ano;

M - Perda de massa obtida pelo ponto “B” (g);

A - Área da amostra exposta ao meio (cm²);

t - Tempo de exposição (h);

D - Densidade da amostra (g/cm³).

4.3.3. Ensaios eletroquímicos

As medidas eletroquímicas foram realizadas nas amostras, após os ensaios de indução à corrosão, na presença de oxigênio, a pressão atmosférica e temperatura ambiente. Todos os valores de potencial são referidos em relação ao potencial do eletrodo de calomelano saturado.

4.3.3.1. Polarização Potenciodinâmica Linear

Utilizou-se uma célula de três eletrodos, com eletrodo de referência de calomelano saturado e eletrodo auxiliar de platina, e como eletrólito sulfato de sódio (Na_2SO_4) 0,1 M. O potencial de circuito aberto (OCP, do inglês *Open Circuit Potential*) foi monitorado durante a primeira hora de imersão de uma das superfícies de cada amostra para observar a característica de estabilidade dos filmes de produtos de corrosão formados. Finalizada a medida de OCP, obteve-se a curva de polarização, com uma velocidade de varredura de 0,1 mV/s, de -1 V a +1 V em relação ao OCP, utilizando um potenciostato/galvanostato modelo PGSTAT302N, da marca Autolab. Os parâmetros eletroquímicos foram obtidos pelo método de extrapolação da reta de Tafel utilizando o *software* Nova 1.10.

4.3.3.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Para a análise de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS, do inglês *electrochemical impedance spectroscopy*) se utilizou a célula de três eletrodos acoplada ao potenciostato Gamry Femtostat, da marca Gamry Instruments, sendo que a medida foi realizada em uma das faces das amostras submersas em solução de Na_2SO_4 0,1 M, em uma gama de frequência de 100 kHz a 10 mHz, com 10 mV de amplitude de perturbação. As medidas de EIS foram realizadas logo após a imersão de cada amostra na solução, após 24 horas e 168 horas de imersão, porém antes de iniciar cada medida de EIS o OCP foi monitorado por uma hora.

Calculou-se o coeficiente de degradação dos filmes de produto de corrosão, segundo a Equação 4.2, para avaliar a estabilidade dos mesmos (Mansfeld e Kendig, 1988).

$$D_t = -\log\left(\frac{|Z|_t}{|Z|_0}\right)_f \quad 4.2$$

Sendo:

D_t – Coeficiente de degradação;

$|Z|_t$ - Impedância no tempo t ;

$|Z|_0$ – Impedância no tempo zero;

f – frequência (Hz);

Normalmente se utiliza para este cálculo uma baixa frequência, igual ou próxima da frequência mínima, para ter um valor de $|Z|$ que traduza as contribuições dos vários processos que ocorrem na amostra.

Os gráficos de Nyquist e Bode, bem como os *fittings* com os circuitos elétricos equivalentes, foram realizados utilizando o software ZView.

4.3.3.3. Técnica de Varredura do Eletrodo Vibratório (SVET)

A técnica de varredura do eletrodo vibratório (SVET, do inglês *Scanning Vibrating Electrode Technique*) foi utilizada com objetivo de realizar análise local dos processos eletroquímicos envolvidos na superfície da amostra previamente corroída (com filme de produto de corrosão na superfície). Esta técnica se baseia na medida da diferença de potencial em solução através da vibração de um microeletrodo a uma determinada distância da amostra (Mansfeld. e Marcus, 2006; Bastos *et al.* , 2013).

Para as medidas SVET, utilizou-se equipamento da Applicable Electronics Inc. controlado pelo *software* ASET (Science Wares, MA, USA) e microeletrodo de platina com aproximadamente 10 μm de diâmetro vibrando com 20 μm de amplitude. As amostras foram embutidas em resina epóxi deixando apenas uma pequena superfície exposta (área $<1\text{ mm}^2$), sendo que essa superfície teve as bordas isoladas com uma mistura de cera de abelha. Além disso, realizou-se um defeito no produto de corrosão com uma agulha, até atravessar o filme e atingir o aço, para observar o comportamento eletroquímico e averiguar possível formação de par galvânico. As

medidas foram realizadas nas amostras submersas em solução de NaCl 0,05 M, de hora em hora, no período de 24 horas.

Para a otimização de tempo experimental, usou-se a SVET apenas nas amostras que os produtos de corrosão formados apresentaram melhores resultados nas técnicas eletroquímicas realizadas anteriormente.

4.4. Acompanhamento da corrosão *in situ* a pressão atmosférica

Pela dificuldade de instrumentar os reatores com eletrodos que suportem elevadas pressões com a finalidade de acompanhar as reações eletroquímicas envolvidas nos ensaios a altas pressões, realizaram-se ensaios de indução à corrosão a pressões atmosféricas a fim de avaliar as propriedades eletroquímicas dos filmes formados *in situ* e comparar com os resultados obtidos pela caracterização dos filmes após os ensaios de indução à corrosão a altas pressões.

Para tal, as amostras de cada aço foram cortadas, coladas em fio condutor e embutidas em resina epóxi, a fim de deixar apenas uma superfície de cada amostra exposta (conforme Figura 4.4). Depois foram lixadas e limpas da mesma forma que as amostras preparadas para os ensaios a altas pressões.

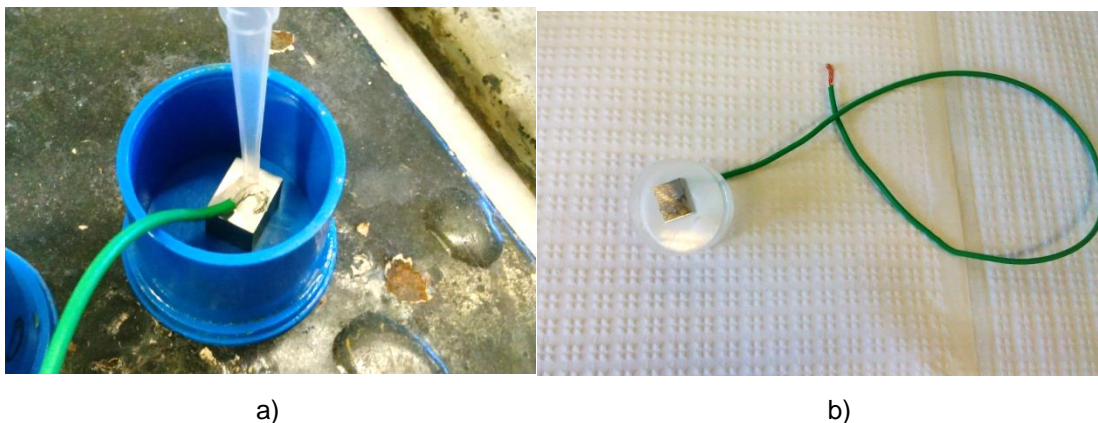


Figura 4.4. a) Amostra sendo preparada, com fio condutor colado, e b) amostra embutida e pronta para o ensaio.

Os ensaios foram realizados em uma célula eletroquímica de três eletrodos conectada a um potenciostato Parstat 2273, utilizando o *software* Power Suíte. Para

cada aço foi realizado um ensaio sob temperatura de 90°C, borbulhando CO₂ 99,9% de pureza (Air Liquide) na solução salina sintética, sendo realizada uma análise de EIS a cada 24 horas, por sete dias. Escolheu-se trabalhar nesta temperatura a fim de comparação, pois nos ensaios a alta pressão os produtos de corrosão formados a 90°C conferiram maior proteção ao aço do que os formados a 50°C.

As medidas de EIS foram realizadas após 600 segundos de OCP, em uma faixa de frequência de 100 kHz a 10 mHz, com 10 mV de amplitude de perturbação.

Um resumo da metodologia utilizada neste trabalho está descrito na Figura 4.5.

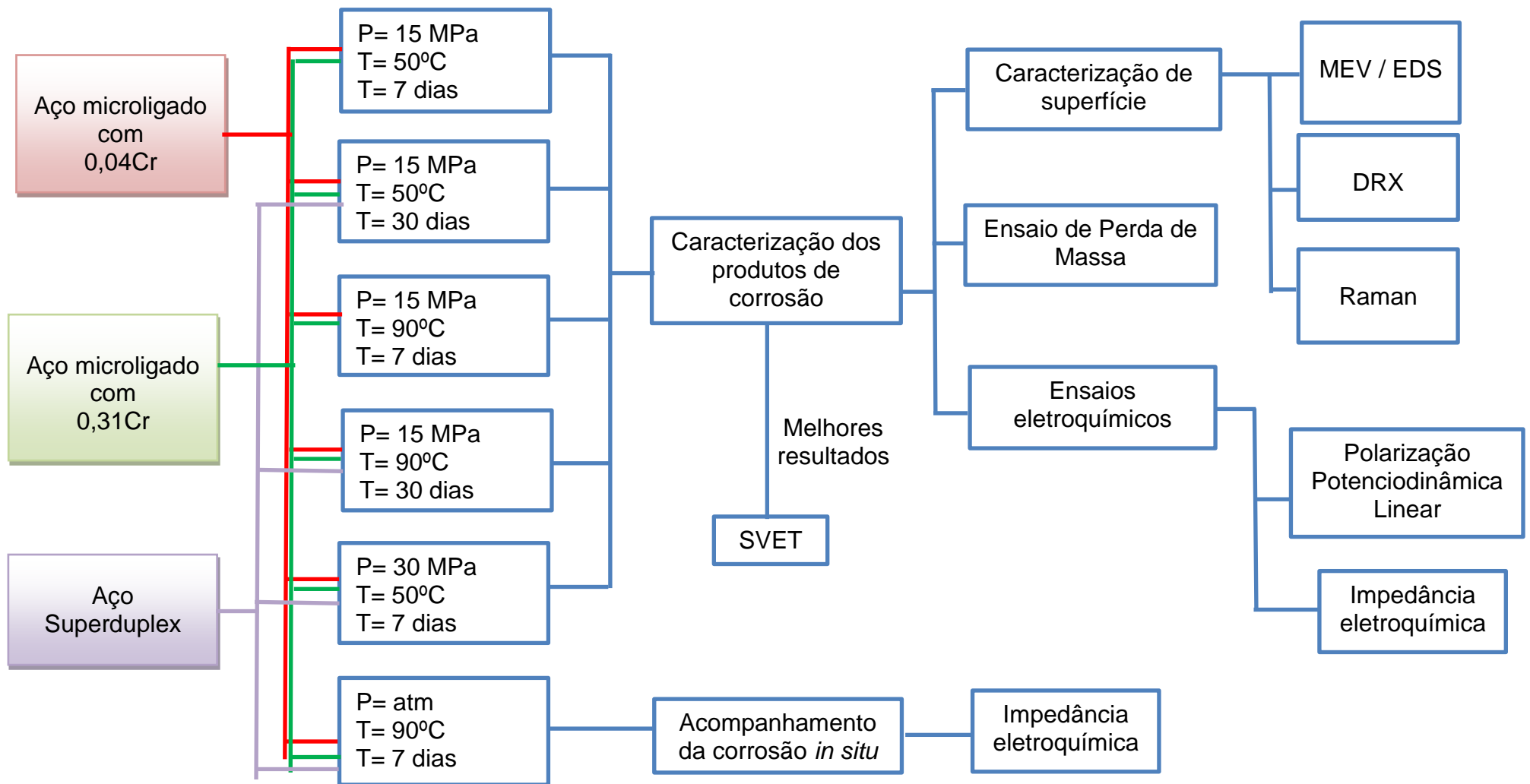


Figura 4.5. Fluxograma representativo do procedimento experimental utilizado neste trabalho.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Caracterização de Superfície

As análises de caracterização de superfície foram realizadas apenas nas amostras pré-corroídas que apresentaram a formação de produtos de corrosão na superfície do aço. Sendo assim, não foram realizadas nas amostras de aço superduplex, pois não apresentaram produtos de corrosão aparente.

5.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo

Todas as imagens obtidas por MEV foram realizadas por elétrons secundários e sem a metalização das amostras.

Na Figura 5.1 observa-se que os produtos de corrosão formados sobre o aço microligado com 0,04Cr apresentam morfologia característica de carbonato de ferro (Wu *et al.*, 2014; Tavares *et al.*, 2015; Ren *et al.*, 2016). Observa-se que a corrosão induzida a 90°C (Figura 5.1c e 5.1d) promoveu a formação de cristais maiores e mais compactos que em 50°C. Muitos fatores tem influência na cinética de precipitação do carbonato de ferro, entre eles a temperatura, a pressão, o pH e concentração de íons Fe^{+2} presentes na solução. Em geral, quanto maior a temperatura menor a quantidade de CO_2 dissolvido na água aumentando o pH e diminuindo a taxa de corrosão. Além disso, o aumento do pH promove a diminuição da solubilidade do carbonato de ferro, favorecendo a precipitação do mesmo, permitindo mais facilmente a formação de um filme protetor (López *et al.*, 2003).

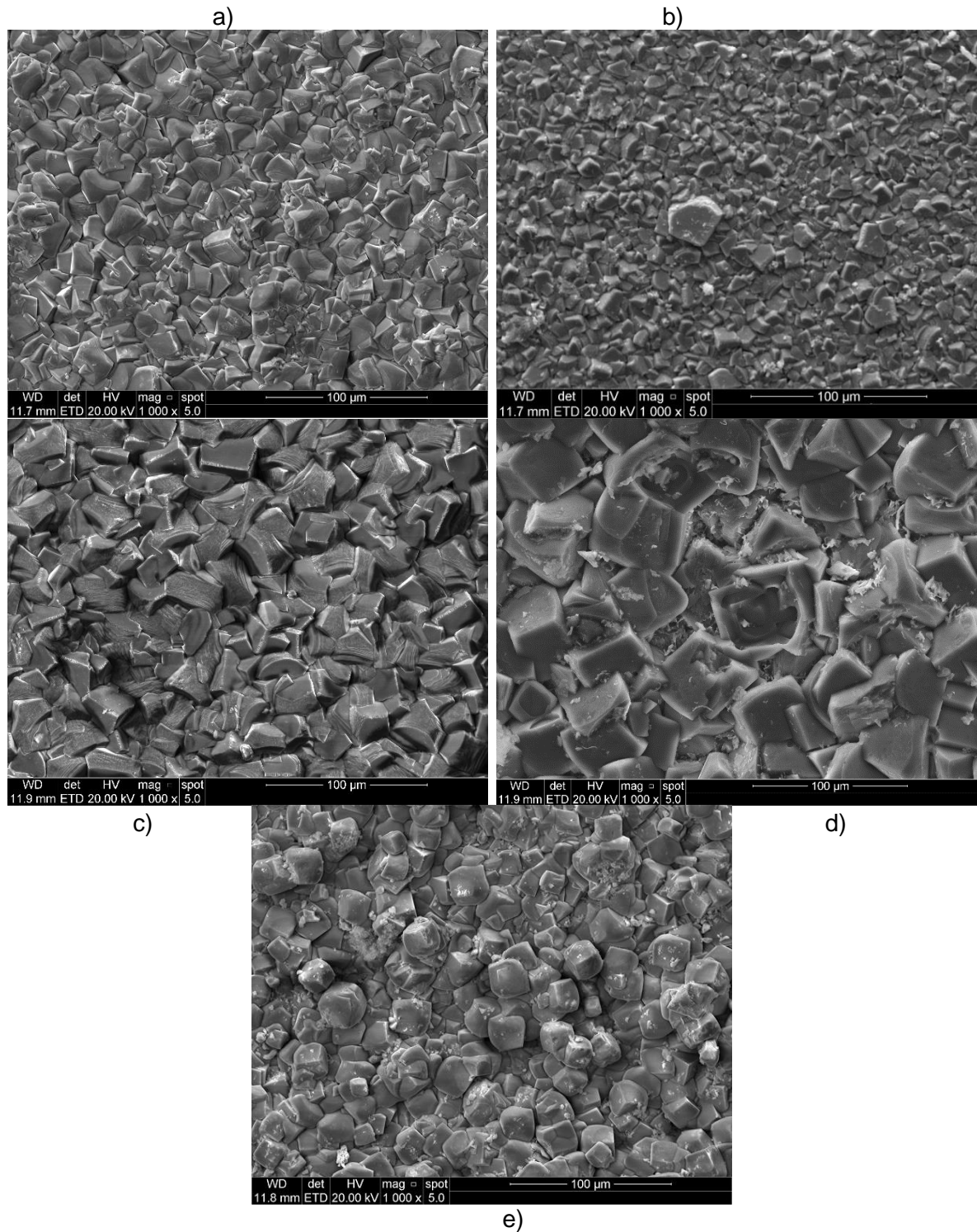


Figura 5.1. Micrografias de topo dos produtos de corrosão formados na superfície do aço microligado com 0,04Cr sob: a) 15 MPa, 50°C e 7 dias; b) 15 MPa, 50°C e 30 dias; c) 15 MPa, 90°C e 7 dias; d) 15 MPa, 90°C e 30 dias; e) 30 MPa, 50°C e 7 dias.

Realizaram-se análises de EDS em todas as amostras para verificar a composição elementar dos produtos de corrosão, Figura 5.2. Nota-se a presença de ferro (Fe), carbono (C) e oxigênio (O) em todos os produtos de corrosão formados

sobre o aço microligado com 0,04Cr, o que também é um indicativo de que estes filmes são compostos por FeCO_3 . Porém, há também a presença de cálcio (Ca), que pode ser uma indicação da incorporação do Ca presente na solução salina sintética na rede do FeCO_3 , formando carbonatos mistos ($\text{Fe}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$), como também observado por Shatskiy *et al.* (2014) e Tavares *et al.* (2015).

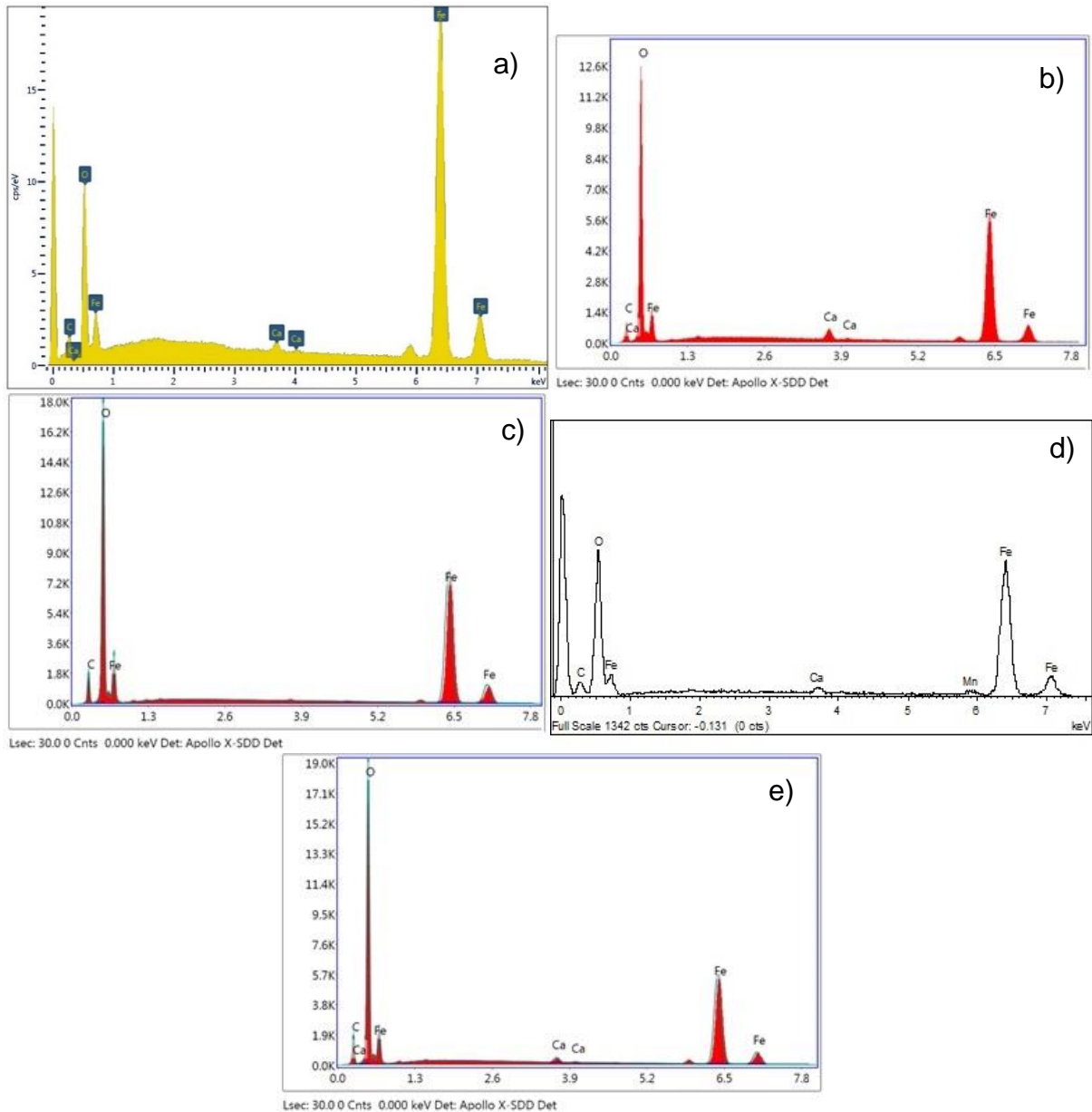


Figura 5.2. EDS no topo dos produtos de corrosão formados na superfície do aço microligado com 0,04Cr sob: a) 15 MPa, 50°C e 7 dias; b) 15 MPa, 50°C e 30 dias; c) 15 MPa, 90°C e 7 dias; d) 15 MPa, 90°C e 30 dias; e) 30 MPa, 50°C e 7 dias.

Na Tabela 5.1 estão apresentadas as porcentagens mássicas dos elementos quantificados por EDS dos produtos de corrosão formados sobre o aço microligado

com 0,04Cr em diferentes condições. A partir destes valores, calcularam-se as frações molares de Fe e Ca para estimar a composição do carbonato de ferro enriquecido com Ca ($\text{Fe}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$), também apresentadas na Tabela 5.1.

Tabela 5.1. Porcentagem (%) mássica dos elementos quantificados por EDS e composição estimada dos produtos de corrosão formados sobre o aço microligado com 0,04Cr.

Ensaio	C (%m)	O (%m)	Ca (%m)	Fe (%m)	($\text{Fe}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$)
15 MPa – 50°C – 7 dias	9,56	38,15	1,36	50,92	$\text{Fe}_{0,96}\text{Ca}_{0,04}\text{CO}_3$
15 MPa – 50°C – 30 dias	13,77	44,79	0,79	40,64	$\text{Fe}_{0,97}\text{Ca}_{0,03}\text{CO}_3$
15 MPa – 90°C – 7 dias	12,48	37,86	-	49,66	-
15 MPa – 90°C – 30 dias	9,31	50,50	0,60	39,59	$\text{Fe}_{0,98}\text{Ca}_{0,02}\text{CO}_3$
30 MPa – 50°C – 7 dias	2,69	45,56	0,73	41,02	$\text{Fe}_{0,97}\text{Ca}_{0,03}\text{CO}_3$

Apenas o produto de corrosão formado sob 15 MPa, 90°C e 7 dias não apresentou Ca na quantificação por EDS, para todos os outros produtos de corrosão formados não há uma variação significativa no teor de Ca incorporado a rede cristalina de FeCO_3 .

Na Figura 5.3 se pode observar que com o aumento do teor de cromo na composição do aço (de 0,04% para 0,31%) há uma pequena alteração nas morfologias dos produtos de corrosão formados, mas que contém ainda cristais com características de carbonato de ferro, com exceção do filme formado sob 30 MPa (Figura 5.3e). O filme formado a 30 MPa no aço com 0,31% de Cr apresenta um produto de corrosão com características distintas e sem a presença de cristais, contendo várias rachaduras. Hua *et al.* (2015) realizaram um ensaio de indução à corrosão do aço X65, sob temperatura de 50°C e pressão de 8 MPa, e acompanharam o crescimento do filme de produto de corrosão com o tempo por imagens de microscopia eletrônica de varredura. Após 48 horas de ensaio observaram a formação de um filme fino, com rachaduras, similar ao apresentado na Figura 5.3e, que se depositou na superfície do aço antes da formação dos cristais maiores de FeCO_3 (após 96 horas de ensaio). Desta forma, provavelmente, o período de 7 dias não foi suficiente para a formação do filme de FeCO_3 cristalino sobre a superfície do aço microligado com 0,31Cr sob 30 MPa e 50°C. O filme formado foi amorfo, que segundo a Hua *et al.* (2015) é precursor do filme de FeCO_3 .

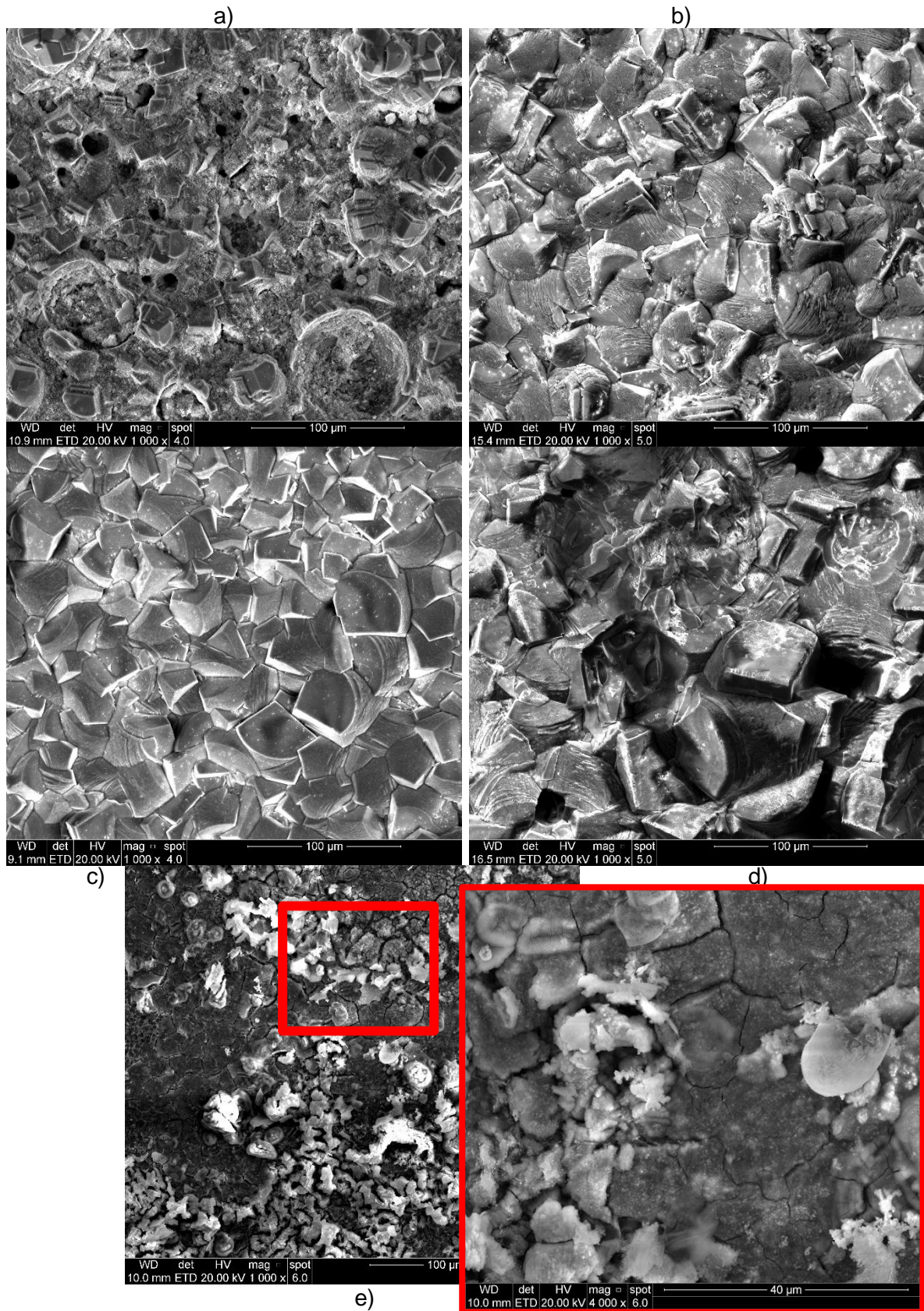


Figura 5.3. Micrografias de topo dos produtos de corrosão formados na superfície do aço microligado com 0,31Cr sob: a) 15 MPa, 50°C e 7 dias; b) 15 MPa, 50°C e 30 dias; c) 15 MPa, 90°C e 7 dias; d) 15 MPa, 90°C e 30 dias; e) 30 MPa, 50°C e 7 dias em dois aumentos.

Na Figura 5.4 se apresenta os EDS dos produtos de corrosão formados sobre o aço microligado com 0,31Cr.

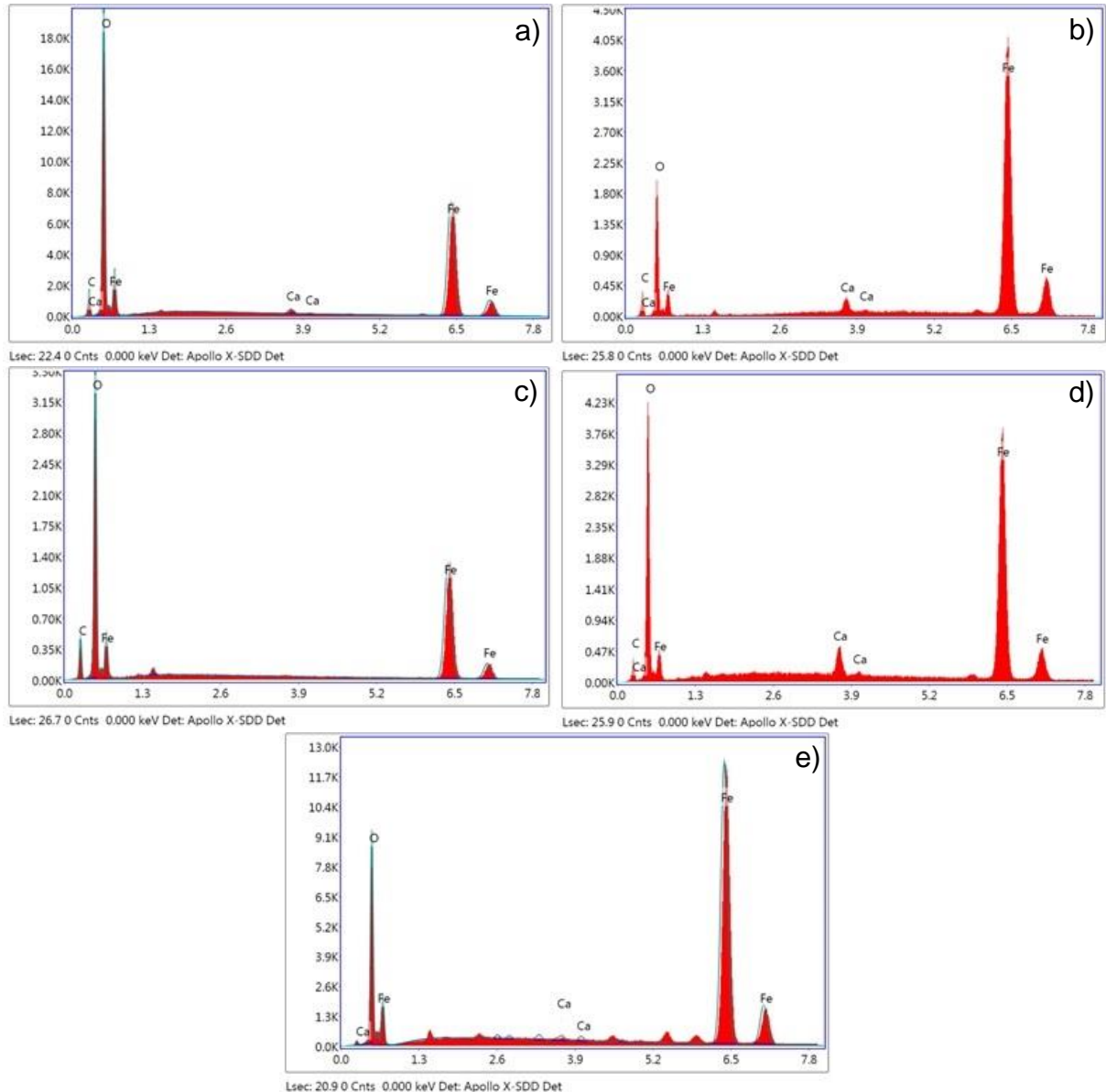


Figura 5.4. EDS no topo dos produtos de corrosão formados na superfície do aço microligado com 0,31Cr sob: a) 15 MPa, 50°C e 7 dias; b) 15 MPa, 50°C e 30 dias; c) 15 MPa, 90°C e 7 dias; d) 15 MPa, 90°C e 30 dias; e) 30 MPa, 50°C e 7 dias.

Os EDS realizados nos produtos de corrosão formados sobre o aço microligado com 0,31Cr apresentaram resultados similares aos dos produtos de corrosão formados sobre o aço microligado com 0,04Cr. Há a presença de Fe, C e O, confirmando a possibilidade dos produtos de corrosão serem formados por carbonato de ferro, além de também apresentarem a presença de Ca.

Na Tabela 5.2 estão apresentadas as porcentagens mássicas dos elementos quantificados por EDS nos produtos de corrosão formados sobre o aço microligado com 0,31Cr em diferentes condições e a composição estimada do carbonato de ferro enriquecido com Ca ($\text{Fe}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$) formado.

Tabela 5.2. Porcentagem (%) mássica dos elementos quantificados por EDS e composição estimada dos produtos de corrosão formados sobre o aço microligado com 0,31Cr.

Ensaio	C (%m)	O (%m)	Ca (%m)	Fe (%m)	($\text{Fe}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$)
15 MPa – 50°C – 7 dias	10,54	41,06	0,62	47,78	$\text{Fe}_{0,98}\text{Ca}_{0,02}\text{CO}_3$
15 MPa – 50°C – 30 dias	9,68	13,97	1,04	75,32	$\text{Fe}_{0,98}\text{Ca}_{0,02}\text{CO}_3$
15 MPa – 90°C – 7 dias	14,96	40,56	-	44,48	-
15 MPa – 90°C – 30 dias	7,04	26,95	2,66	63,35	$\text{Fe}_{0,94}\text{Ca}_{0,06}\text{CO}_3$
30 MPa – 50°C – 7 dias	1,26	17,52	0,43	80,79	$\text{Fe}_{0,99}\text{Ca}_{0,01}\text{CO}_3$

Assim como observado para o aço com 0,04Cr, apenas o produto de corrosão formado sobre o aço com 0,31Cr sob 15 MPa, 90°C e 7 dias não apresentou Ca na quantificação por EDS. Porém, ao comparar a composição dos produtos de corrosão formados em ambos os aços e todas as condições, nota-se que apenas o produto de corrosão formado sobre o aço com 0,31Cr sob 15 MPa, 90°C e 30 dias teve um maior teor de Ca incorporado a rede cristalina de FeCO_3 .

Em relação as imagens obtidas através do corte transversal das amostras, Figura 5.5, nota-se que com o aumento da temperatura há um aumento na compacidade do filme. Além disso, em todas as micrografias se visualiza a formação de um filme com duas camadas distintas, porém com o aumento da pressão (de 15 MPa para 30 MPa) a formação destas duas camadas ficou mais evidenciada.

Em relação à espessura dos produtos de corrosão, Tabela 5.3, pode-se observar que para o aço microligado com 0,04Cr a temperatura de 50°C e o tempo de 7 dias promoveu a formação do filme de produto de corrosão mais espesso que a 90°C e tempo de exposição de 30 dias, o que pode ser um indicativo de que os filmes se compactam ao longo do tempo.

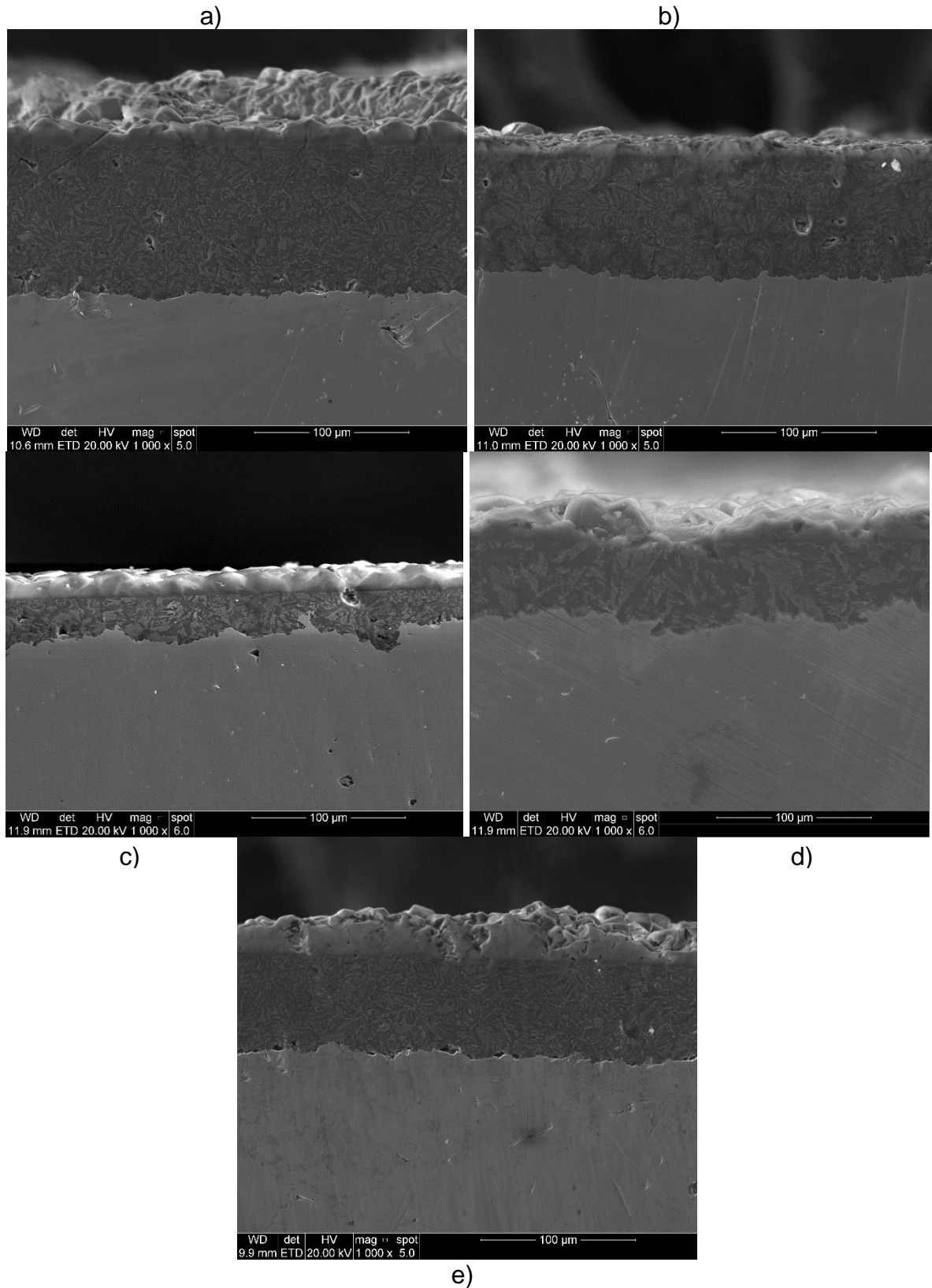


Figura 5.5. Micrografias de corte transversal dos produtos de corrosão formados na superfície do aço microligado com 0,04Cr sob: a) 15 MPa, 50°C e 7 dias; b) 15 MPa, 50°C e 30 dias; c) 15 MPa, 90°C e 7 dias; d) 15 MPa, 90°C e 30 dias; e) 30 MPa, 50°C e 7 dias.

Tabela 5.3. Espessuras médias dos filmes de produtos de corrosão formados sobre o aço com 0,04Cr.

Ensaio	Espessura média (μm)
15 MPa – 50°C – 7 dias	114 \pm 3
15 MPa – 50°C – 30 dias	86 \pm 3
15 MPa – 90°C – 7 dias	93 \pm 1
15 MPa – 90°C – 30 dias	40 \pm 2
30 MPa – 50°C – 7 dias	25 \pm 4

Para o aço microligado com 0,31Cr, Figura 5.6, observa-se nos filmes formados sob 15 MPa que com o aumento da temperatura e com o aumento do tempo de ensaio, há um aumento da compactidade, além disso também nota-se a presença da formação de mais de uma camada de filme. Porém, sob a pressão de 30 MPa formou-se um filme pouco espesso e aderente à superfície (Figura 5.6e), sendo que não foi possível identificar com clareza a interface filme/aço pelas micrografias.

Na Tabela 5.4 apresentam-se as espessuras médias dos produtos de corrosão formados sobre o aço microligado com 0,31Cr. Nota-se que, bem como para o aço microligado com 0,04Cr, o filme de produto de corrosão mais espesso foi produzido sob 15 MPa, 50°C e 7 dias de ensaio. Porém, nos ensaios realizados sob 15 MPa e 90°C não houve uma diminuição da espessura do filme ao longo do tempo, mesmo sendo visível pela imagem de MEV a diminuição da porosidade do filme.

Tabela 5.4. Espessuras médias dos filmes de produtos de corrosão formados sobre o aço com 0,31Cr.

Ensaio	Espessura média (μm)
15 MPa – 50°C – 7 dias	151 \pm 14
15 MPa – 50°C – 30 dias	75 \pm 7
15 MPa – 90°C – 7 dias	63 \pm 8
15 MPa – 90°C – 30 dias	74 \pm 8
30 Pa – 50°C – 7 dias	-

a)

b)

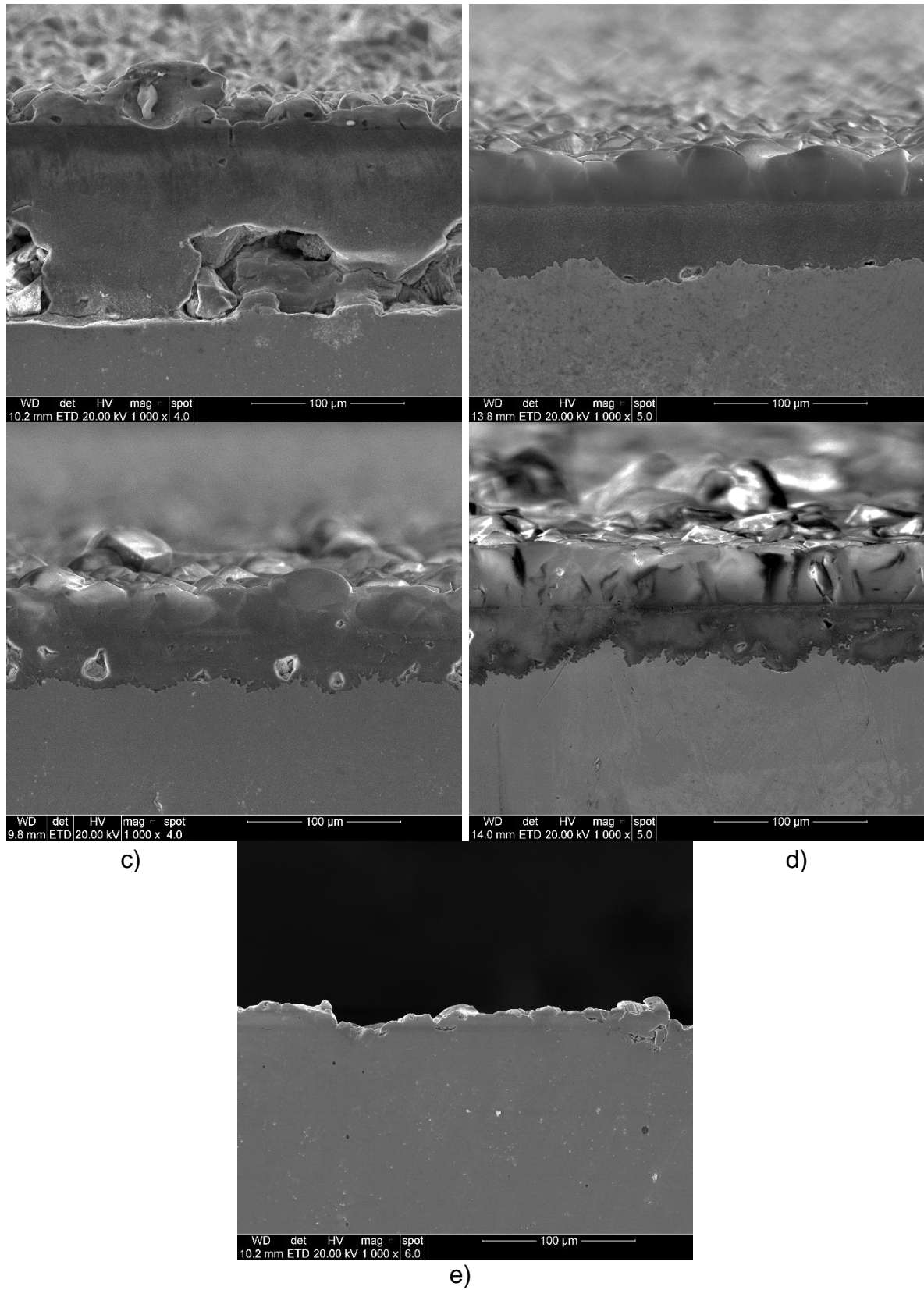


Figura 5.6. Micrografias de corte transversal dos produtos de corrosão formados na superfície do aço microligado com 0,31Cr sob: a) 15 MPa, 50°C e 7 dias; b) 15 MPa, 50°C e 30 dias; c) 15 MPa, 90°C e 7 dias; d) 15 MPa, 90°C e 30 dias; e) 30 MPa, 50°C e 7 dias.

Realizaram-se análises por EDS na seção transversal no modo *linescan*, para averiguar a composição química nas diferentes camadas formadas nos produtos de corrosão. Para o aço microligado com 0,04Cr as duas camadas formadas ficaram mais evidentes no produto de corrosão formado sob 30 MPa, 50°C e 7 dias, na Figura 5.7, apresenta-se o resultado do obtido para o mesmo.

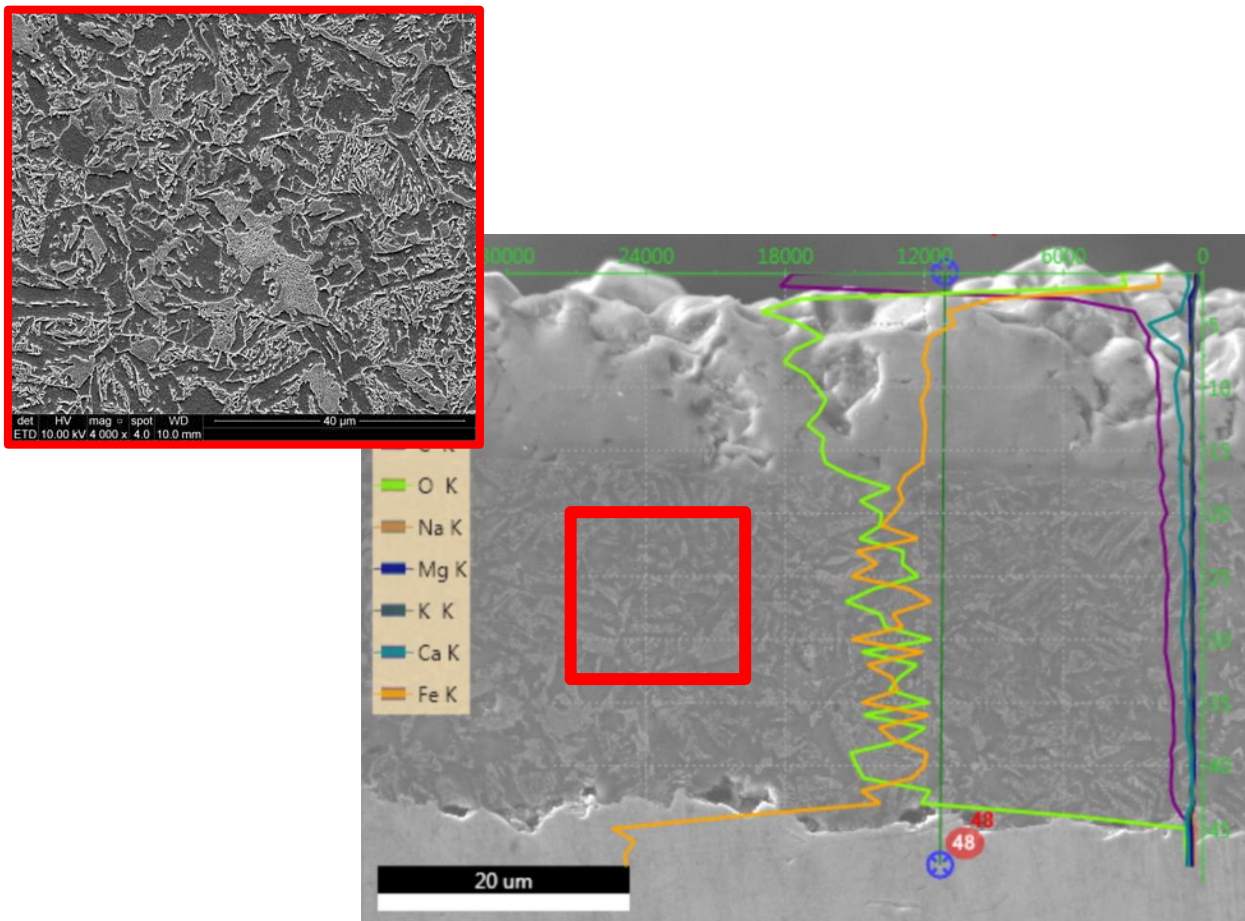


Figura 5.7. Análise por EDS na seção transversal do produto de corrosão formado sobre o aço microligado com 0,04Cr após ensaio de indução à corrosão sob 30 MPa, 50°C e 7 dias. Em detalhe, a microestrutura do aço matriz.

Observa-se que em geral não há variações significativas na composição do produto de corrosão no sentido transversal, com exceção da última camada (topo) em que há um aumento na concentração de cálcio e de oxigênio. A camada mais interna é resultante do ataque ao metal, pois pode-se observar que o produto de corrosão se formou no entorno dos esqueletos de cementita, presentes na microestrutura do aço. A outra camada mais externa provavelmente é decorrente da precipitação de

carbonatos em uma condição em que a taxa de precipitação é superior a taxa de corrosão (Nesic e Lee, 2003; Nazari *et al.*, 2010).

Para o aço microligado com 0,31Cr as duas camadas formadas ficaram mais evidentes no produto de corrosão formado sob 15 MPa, 50°C e 30 dias, na Figura 5.8, apresenta-se o resultado do obtido para o mesmo. Nota-se que a linha correspondente ao ferro foi retirada do espectro a fim de diminuir a escala e facilitar a visualização dos outros elementos.

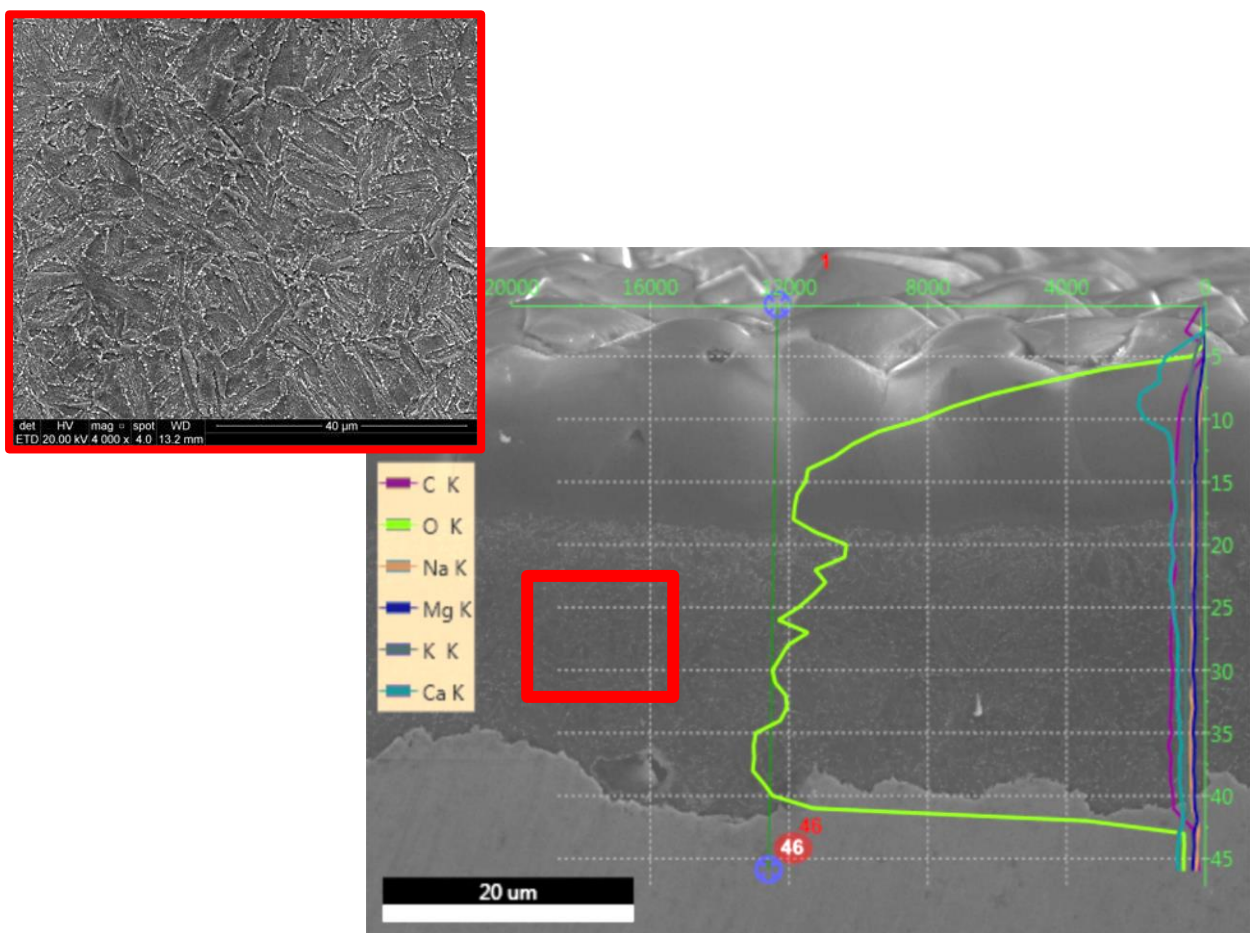


Figura 5.8. Análise por EDS na seção transversal do produto de corrosão formado sobre o aço microligado com 0,31Cr após ensaio de indução à corrosão sob 15 MPa, 50°C e 30 dias. Em detalhe, a microestrutura do aço matriz.

A composição do filme formado sobre o aço 0,31Cr é similar ao formado sobre o aço 0,04Cr. Entretanto, na camada mais externa do filme há um aumento de oxigênio, ao contrário do observado para o aço 0,04Cr. Os resultados indicam maior

corrosão do aço e a camada mais externa resulta da redeposição do precipitado formado, FeCO_3 , com o cálcio substitucional na rede cristalina.

Com isso, pode-se sugerir um mecanismo que complementa o esquema do processo de formação do filme de produto de corrosão de FeCO_3 apresentado na Figura 3.5., conforme a Figura 5.9. Primeiramente há a formação de uma camada de produto de corrosão interna, pela dissolução preferencial da ferrita e a formação de um filme no entorno dos esqueletos da cementita. Após, há a formação de uma camada externa, mais compacta, provavelmente decorrente da precipitação do carbonato de ferro devida à elevada concentração de íon ferro no meio corrosivo. Sendo que, conforme pode-se observar pelas imagens de MEV, quanto maior a pressão e a temperatura do meio mais compacto é o filme formado sobre a superfície dos aços.

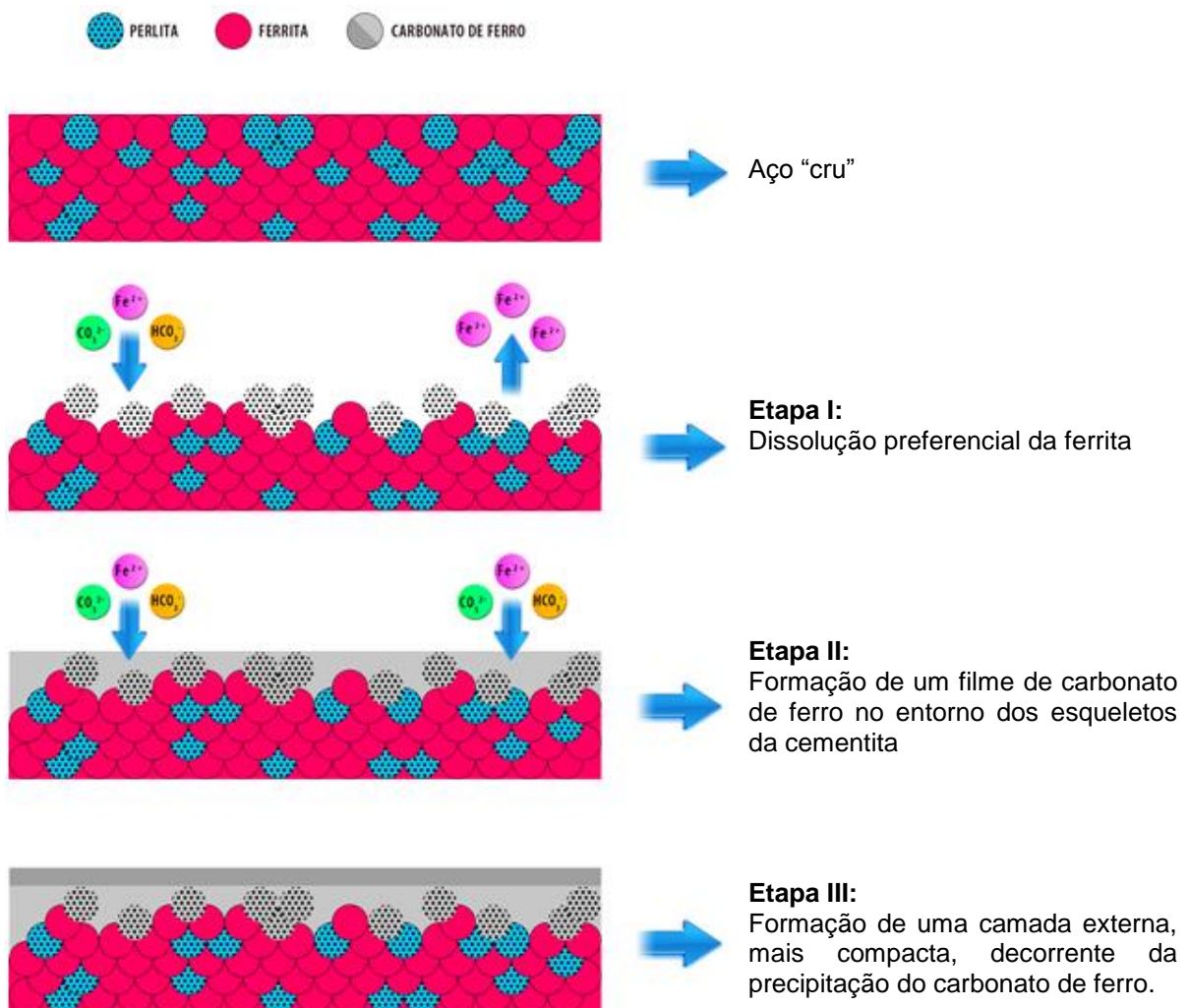


Figura 5.9. Mecanismo sugerido de formação dos filmes de produto de corrosão sobre os aços ARBL.

5.1.2. Difração de Raios X

Na Figura 5.10, pode-se verificar os difratogramas obtidos das análises feitas por DRX nos produtos de corrosão formados sobre os aços após os ensaios de indução à corrosão a altas pressões. Observa-se que há semelhança dos espectros obtidos com o espectro padrão da siderita (FeCO_3), apenas havendo um pequeno deslocamento dos picos de difração para a esquerda e um aumento na distância interplanar, que pode estar associado com a presença de cálcio substitucional na rede de FeCO_3 , que tende a alterar levemente o ângulo de difração interplanar devido a diferença nos raios atômicos. O deslocamento médio no ângulo de difração e na distância interplanar em relação ao padrão da siderita foi de $(0,24 \pm 0,07)$ graus e de $(0,39 \pm 0,06)$ nm.

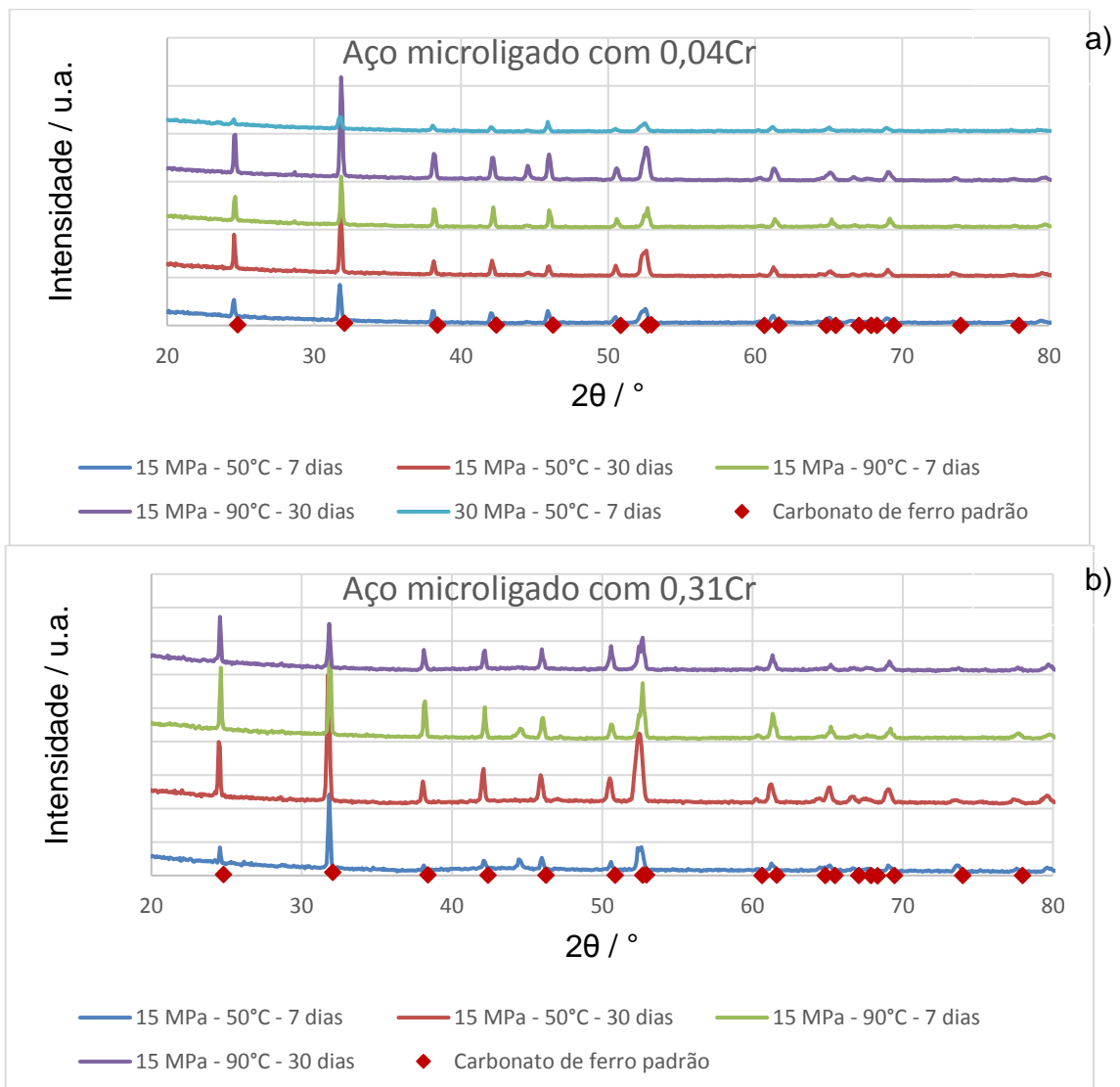


Figura 5.10. Espectros de DRX dos produtos de corrosão formados sobre a) aço microaligado com 0,04Cr e b) aço microaligado com 0,31Cr.

Conforme observado nas imagens obtidas por MEV, o produto de corrosão formado sobre o aço com 0,31Cr após o ensaio à indução a corrosão a 30 MPa, 50°C e 7 dias apresentou características amorfas, o que está em concordância com o espectro obtido por DRX, Figura 5.11. Nota-se que estão presentes os picos do ferro α (ferrita) e os dois picos alargados em aproximadamente 21° e 37°.

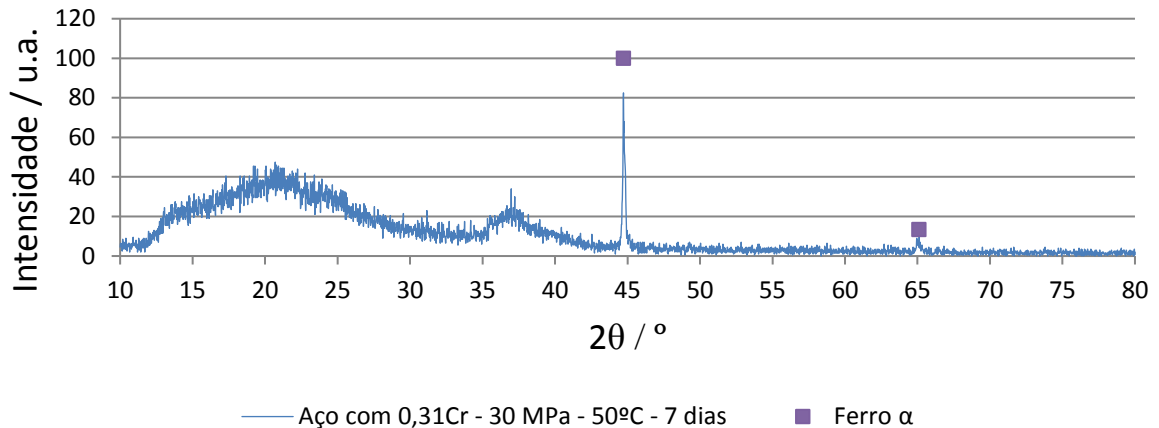


Figura 5.11. Espectro de DRX do produto de corrosão formados sobre o aço com 0,31Cr sob 30 MPa, 50°C e 7 dias.

Para confirmar os resultados obtidos para o aço com 0,31Cr pré-corroído sob 30 MPa, 50°C e 7 dias, repetiu-se este ensaio e foram obtidos os mesmos comportamentos.

5.1.3. Espectroscopia Raman

Os espectros Raman confirmam os resultados obtidos por DRX, no qual os espectros obtidos para os produtos de corrosão formados assemelham-se com o espectro padrão disponível para a siderita (FeCO_3), Figura 5.12. Da mesma forma, não foi possível realizar a medida por Raman no produto de corrosão formado sobre o aço microligado com 0,31Cr após o ensaio à indução a corrosão a 30 MPa, 50°C e 7 dias por este ser muito fino.

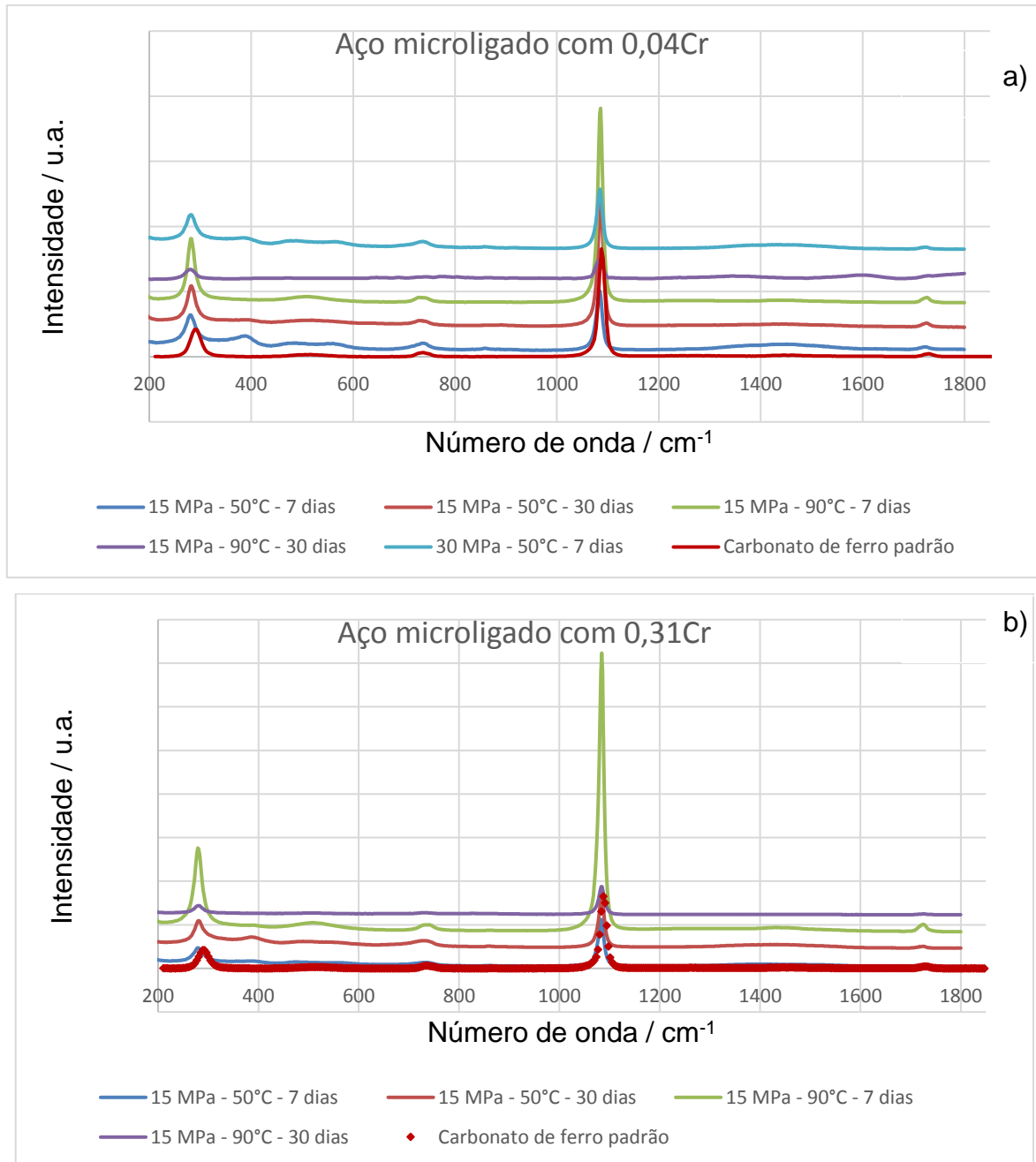


Figura 5.12. Espectros Raman dos produtos de corrosão formados sobre a) aço microligado com 0,04Cr e b) aço microligado com 0,31Cr.

5.2. Taxas de Corrosão Obtidas por Perda de Massa

Os ensaios de perda de massa foram realizados nas amostras pré-corroídas que apresentaram a formação de produtos de corrosão na superfície do aço. Sendo assim, este ensaio não foi realizado nas amostras do aço superduplex, pois não apresentaram produtos de corrosão aparente.

Na Figura 5.13, apresentam-se as taxas de corrosão calculadas para o aço microligado com 0,04Cr.



Figura 5.13. Taxas de corrosão obtidas, em todos os ensaios, para o aço microligado com 0,04Cr.

Nota-se que, quando o aço foi exposto ao meio corrosivo pelo período de sete dias em diferentes pressões, mas mesma temperatura (50°C) a taxa de corrosão reduziu cerca de 21,5% com o aumento da pressão de 15 MPa para 30 MPa. Considerando a ausência de formação de filmes de corrosão protetores a taxa de corrosão aumentaria com o aumento da pressão (Nesic, 2007), porém a diminuição na taxa de corrosão observada para a pressão mais alta pode estar relacionada com aumento na taxa de precipitação dos produtos de corrosão que conferiram maior proteção ao aço.

Além disso, comparando os dois ensaios realizados a 15 MPa, observa-se que os aços microligados 0,04Cr que foram submetidos aos ensaios por 30 dias, apresentaram taxas de corrosão mais baixas que em 7 dias. Em princípio, isso se deve ao fato de que a corrosão ocorre principalmente nos primeiros instantes de imersão da amostra, e que a formação do filme de produtos de corrosão acontece com o tempo, passando a limitar o processo corrosivo. Obviamente, a perda de massa

total das amostras após 30 dias de exposição ao meio corrosivo tem que ser superior à de 7 dias, mas como para calcular a taxa de corrosão, divide-se a massa perdida pelo tempo total de exposição (portanto conduzindo a uma média ao longo do tempo) faz-se com que a taxa de corrosão seja maior para as amostras expostas por 7 dias ao ambiente corrosivo. As menores taxas de corrosão, para o aço microligado com 0,04 Cr, foram obtidas para as condições de 15 MPa e 90°C, com valor de 0,089 mm/ano (para 30 dias) e 0,288 mm/ano (para 7 dias) e conforme observado por MEV, nessas condições (sob temperatura mais elevada) é que foram produzidos filmes com maior compacidade, promovendo uma maior proteção à superfície do aço.

Na Figura 5.14, apresentam-se as taxas de corrosão calculadas para o aço microligado com 0,31Cr.

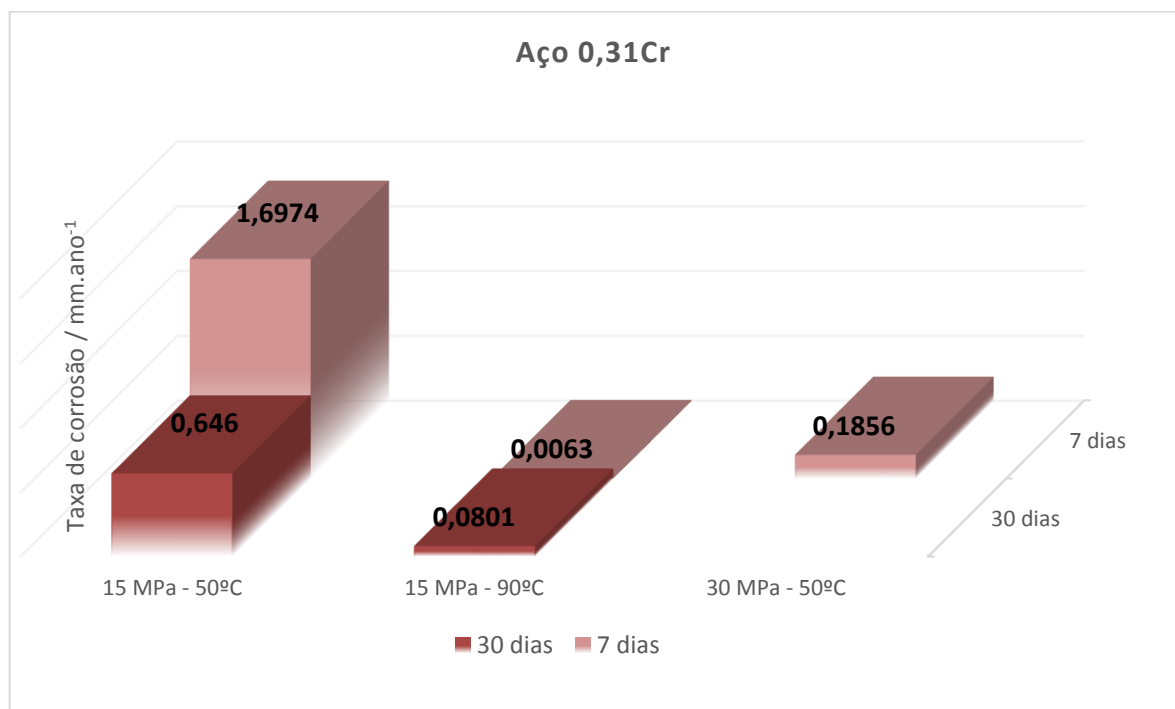


Figura 5.14. Taxas de corrosão obtidas, em todos os ensaios, para o aço microligado com 0,31Cr.

Para o aço microligado com 0,31 Cr, nota-se que na pressão de 15 MPa as taxas de corrosão foram menores na temperatura de 90°C. Porém, nesta temperatura o ensaio de corrosão realizado por 7 dias apresentou uma taxa de corrosão inferior ao realizado por 30 dias. Isso sugere que o filme de corrosão formado no ensaio de 30 dias sofreu uma degradação com o tempo de exposição, ocasionando uma grande

perda de massa que mesmo utilizando uma média ao longo do tempo para calcular a taxa de corrosão, conduziu a uma taxa de corrosão mais elevada.

Observa-se que, para ambos os aços, há uma diminuição da taxa de corrosão com o aumento da pressão e da temperatura, em conformidade com o que foi observado na literatura (Nazari *et al.*, 2010; Xiang *et al.*, 2013; Xu *et al.*, 2016). Além disso, nota-se que o aumento do teor de cromo nos aços (de 0,04% para 0,31%) proporcionou uma diminuição nas taxas de corrosão para os ensaios realizados por 7 dias, porém esse comportamento não se manteve ao aumentar o tempo de exposição dos aços ao meio corrosivo.

5.3. Propriedades Eletroquímicas

5.3.1. Polarização Potenciodinâmica Linear

Na Figura 5.15 se apresentam as curvas de polarização para os produtos de corrosão formados sobre o aço microligado com 0,04Cr. Nota-se que em relação ao aço “cru”, antes de ser submetido a qualquer ensaio de indução à corrosão, todos os produtos de corrosão formados promoveram uma proteção à corrosão na superfície do aço, com exceção do produto de corrosão formado sob 30 MPa, 50°C e 7 dias. Para este aço, o produto de corrosão que conferiu maior proteção foi o formado a 15 MPa, 90°C e após 30 dias de ensaio, obtendo um potencial de corrosão (E_{corr}) de -0,104 V e uma densidade de corrente de corrosão (j_{corr}) de $6,1 \times 10^{-7}$ A/cm².

As curvas de polarização para os produtos de corrosão formados sobre o aço microligado com 0,31Cr são apresentadas na Figura 5.16. Nota-se que os produtos de corrosão formados sob 30 MPa, 50°C, 7 dias e 15 MPa, 50°C, 7 dias não apresentam melhoria em relação a proteção à corrosão em relação ao aço “cru”. Assim como no aço microligado com 0,04Cr, para este aço o produto de corrosão que apresentou melhor passivação à superfície foi o formado a 15 MPa, 90°C e 30 dias, com E_{corr} de -0,445 V e um j_{corr} de $1,06 \times 10^{-9}$ A/cm².

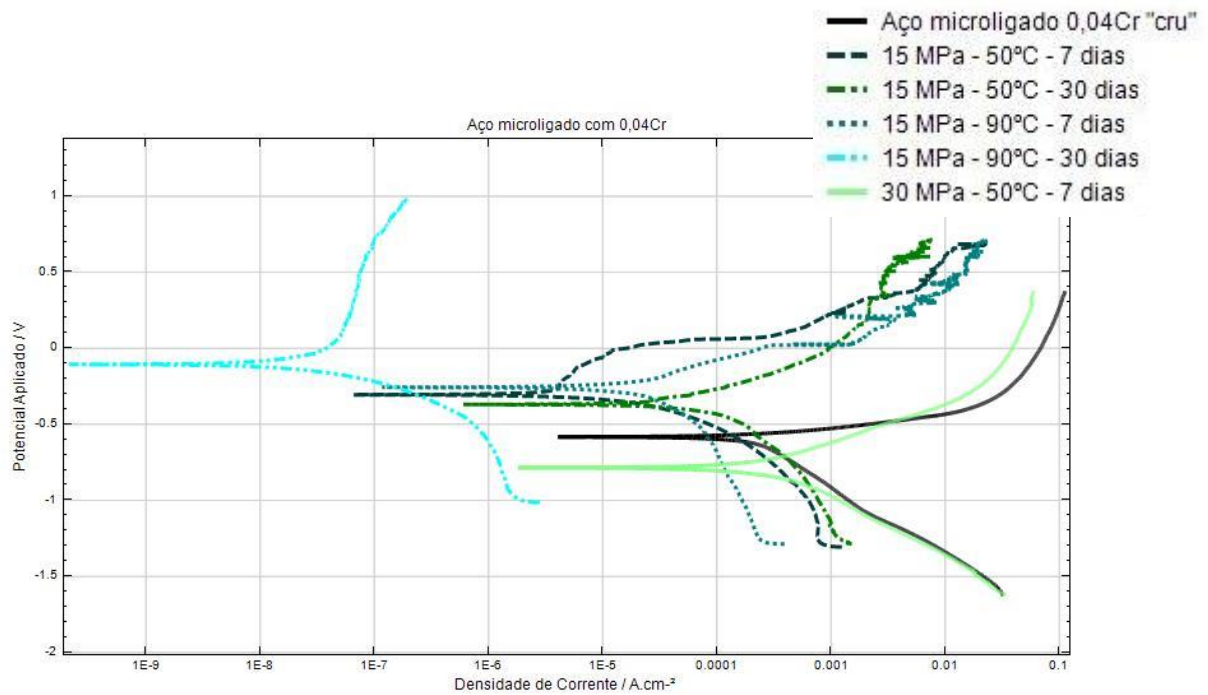


Figura 5.15. Curvas de polarização para os produtos de corrosão formados sobre o aço microligado com 0,04Cr e para o mesmo aço antes de ser submetido a indução à corrosão.

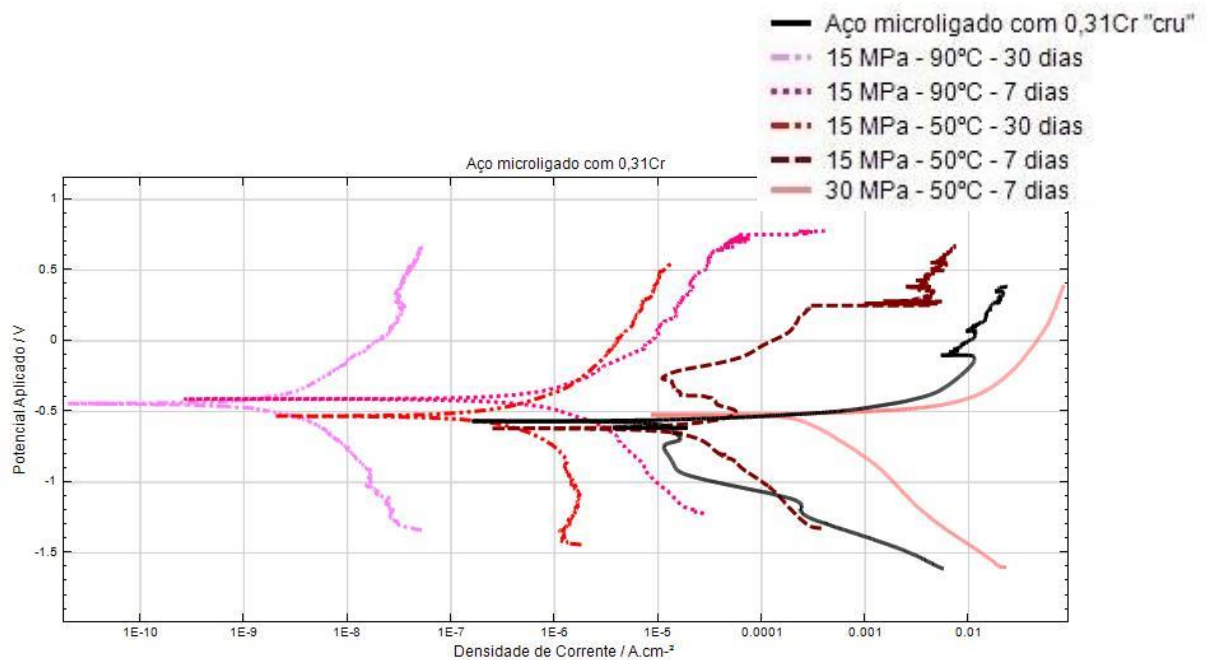


Figura 5.16. Curvas de polarização para os produtos de corrosão formados sobre o aço microligado com 0,31Cr e para o mesmo aço antes de ser submetido a indução à corrosão.

Ao contrário do comportamento dos aços microligados, o aço superduplex apresentou um melhor desempenho em relação a corrosão nas amostras submetidas a 50°C, em ambas pressões de 15 e 30 MPa (Figura 5.17), com E_{corr} de -0,484 V e -

0,430 V e j_{corr} de $3,54 \times 10^{-10}$ A/cm² e $1,18 \times 10^{-9}$ A/cm², respectivamente. Apesar das amostras de superduplex não apresentarem a formação de produtos de corrosão aparentes na superfície do aço, as curvas de polarização indicam a formação de um produto de corrosão protetor à corrosão.

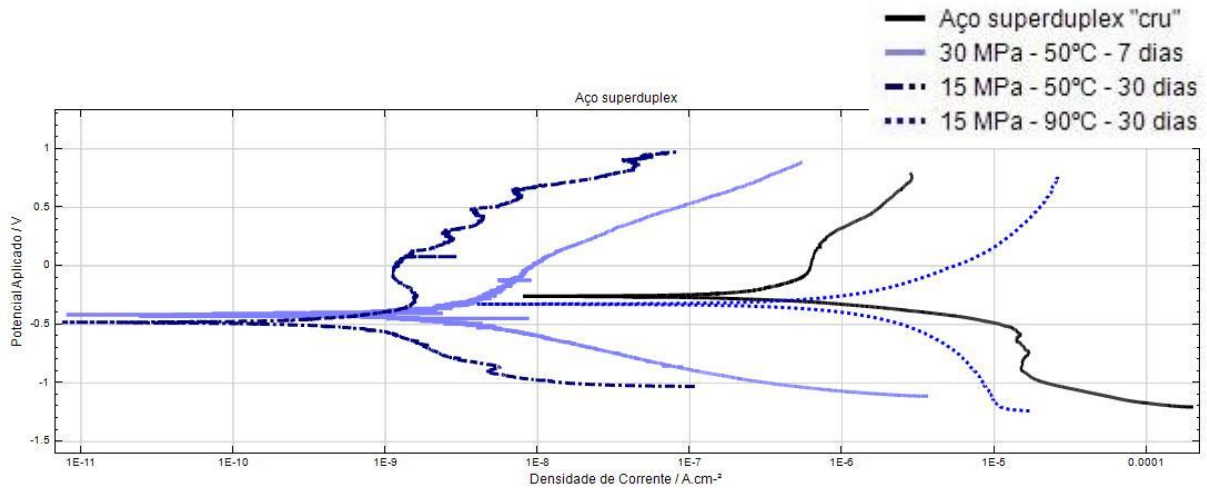


Figura 5.17. Curvas de polarização para as amostras de aço superduplex submetidas aos ensaios de indução à corrosão e para o mesmo aço antes de ser submetido a indução à corrosão.

De acordo com as análises realizadas a partir das imagens obtidas por MEV, com o aumento da temperatura houve a formação de cristais maiores e mais compactos, para ambos os aços ARBL, pois a temperatura acelera a precipitação, e diminui a quantidade de CO₂ dissolvido na água e aumentando o pH do sistema, promovendo assim a diminuição da solubilidade do carbonato de ferro que permite a formação de um filme protetor mais facilmente. Esse comportamento confirma-se ao analisar os resultados obtidos por polarização potenciodinâmica linear, onde ambos aços ARBL apresentaram melhor desempenho quanto a proteção do aço à corrosão nos ensaios realizados sob 15 MPa, 90°C e 30 dias. Na Figura 5.18, comparam-se os resultados obtidos para os dois aços, onde pode-se constatar que o aço microligado com 0,31Cr, apesar de ter um E_{corr} mais negativo do que o aço microligado com 0,04Cr, apresenta uma menor densidade de corrente promovendo um melhor desempenho frente à corrosão.

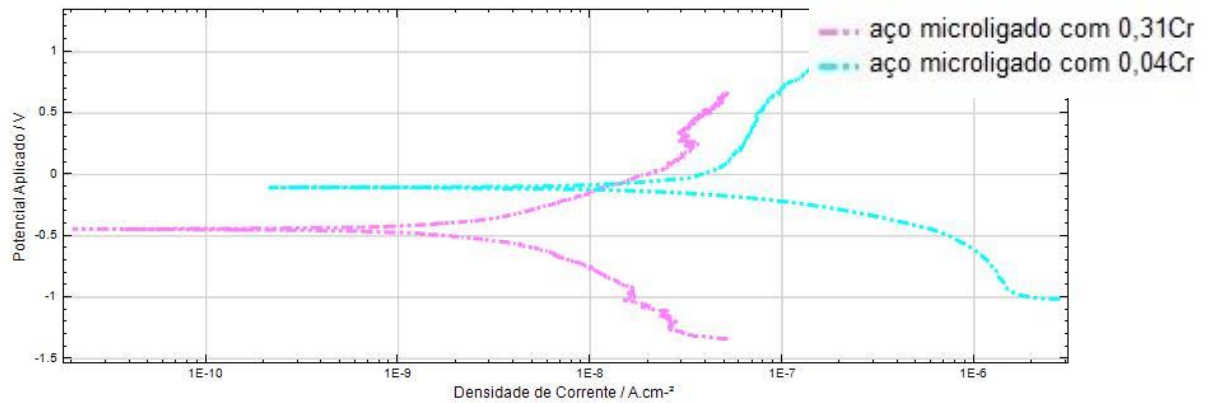


Figura 5.18. Comparação das curvas de polarização para os produtos de corrosão formados sobre os aços microligados com 0,04Cr e 0,31Cr sob 15 MPa, 90°C e 30 dias.

Em anexo estão apresentados os parâmetros eletroquímicos obtidos por extrapolação da reta de Tafel para cada amostra.

5.3.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

As amostras pré corroídas foram estudadas ao longo de 168 horas de imersão em solução eletrolítica de Na_2SO_4 0,1M.

Na Figura 5.19 apresentam-se os diagramas Nyquist e Bode das medidas de EIS realizadas nas superfícies do aço 0,04Cr pré-corroído 24 horas após a imersão das amostras na solução eletrolítica. Nota-se que, analisando os módulos de impedância medidos à baixas frequências, a resistência de polarização (R_p) do aço pré-corroído a 15 MPa, 90°C e 30 dias é maior do que as demais, confirmando o que foi observado por MEV, perda de massa e pela polarização potenciodinâmica linear, como sendo a condição em que produz o filme mais protetor à superfície do aço. Para melhor visualizar as curvas das demais amostras, na Figura 5.20 apresenta-se o diagrama de Nyquist com um *zoom* na região das impedâncias menores.

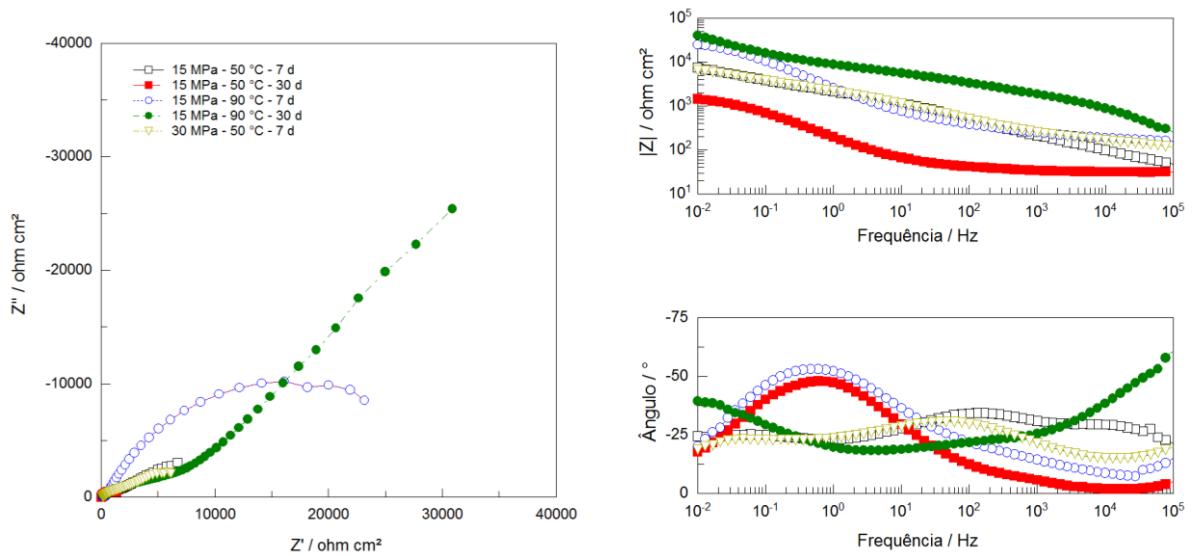


Figura 5.19. Diagramas de Nyquist e Bode obtidos 24 h após imersão em Na_2SO_4 0,1M para as amostras pré-corroídas do aço microligado com 0,04Cr.

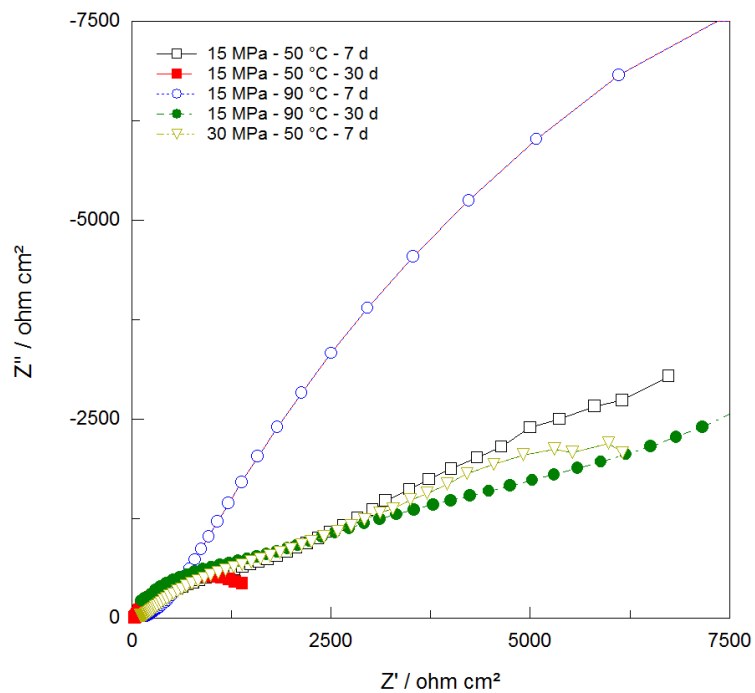


Figura 5.20. Diagrama de Nyquist obtido 24 h após imersão em Na_2SO_4 0,1M para as amostras pré-corroídas do aço microligado com 0,04Cr com um zoom na região das impedâncias baixas.

Os resultados obtidos para as diferentes condições apresentam-se bastante diversos, especialmente no que diz respeito não só aos valores de impedância obtidos, mas também ao formato das curvas dos diagramas. Contudo, de uma forma geral todos os espectros obtidos para este material podem ser ajustados com base no

modelo que se apresenta na Figura 5.21, onde se representa também o circuito elétrico equivalente utilizado para o *fitting* dos resultados.

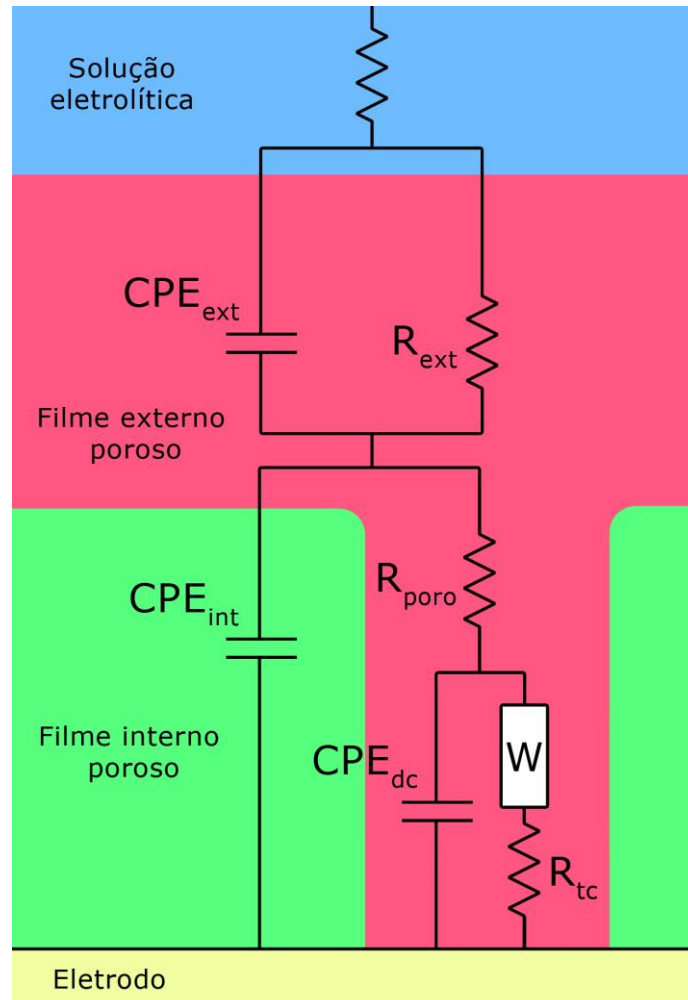


Figura 5.21. Circuito equivalente proposto por Tribollet e Orazem para um sistema com filmes porosos sobrepostos (Adaptado de Orazem e Tribollet, 2008).

O circuito equivalente apresentado na Figura 5.21 foi proposto por Tribollet e Orazem (2008) e corresponde a sistemas com duas camadas de produtos de corrosão, resultantes da formação de um filme de sais sobre um filme de produto de corrosão poroso pré-existente. Assim, pode-se considerar:

- A resistência da solução eletrolítica, R_s ;
- A contribuição de um filme de sais, formando a camada exterior, representada pelo elemento de fase constante CPE_{ext} que representa a capacitância de um material heterogêneo e um resistor R_{ext} ;

- A contribuição do filme interno (produto de corrosão), traduzida por um elemento de fase constante CPE_{int} que representa a capacitância de um material heterogêneo (a correspondente resistência, R_{int} , é muitíssimo elevada e, portanto, o seu ajuste levaria a valores sem significado, neste software correspondendo a 10^{20} ohm.cm², o que na prática corresponde a um circuito aberto, então não se justifica considerá-la);
- A contribuição de um processo de corrosão no fundo dos poros, envolvendo uma dupla camada, traduzida pelo elemento de fase constante CPE_{dc} , e por um processo faradáico que envolve o passo de transferência de carga, representado pelo resistor R_{tc} , e, em certos casos, por uma resistência à transferência de massa (contribuição difusional), representada pelo elemento W_s . Estes elementos encontram-se ainda afetados pela resistência adicional da solução dentro dos poros, R_{poro} .

Ainda de acordo com Tribollet e Orazem (2008) este circuito é aproximado, já que pressupõe que a interface entre os dois filmes pode ser considerada um plano equipotencial (o que permite a separação das duas partes do circuito), embora na realidade esse plano possa ser afetado pela existência de poros. No entanto, este circuito assegura uma adequada representação de sistemas em que o filme exterior é muito mais espesso do que o interior e onde o filme interior tenha poucos poros. Estima-se que este possa ser o caso presente, conforme observado pelas imagens de MEV dos cortes transversais das amostras, em que o filme interior deverá corresponder ao filme de produto de corrosão formado devido à dissolução preferencial da ferrita, enquanto o filme exterior resulta da precipitação devida à elevada concentração de íon ferro no meio corrosivo do tratamento de pré-corrosão.

Para a compreensão deste circuito, nota-se que o elemento de fase constante, CPE, apresenta uma impedância $Z_{CPE} = [Y_0(j\omega)^n]^{-1}$ em que Y_0 é a sua admitância, ω é a frequência angular ($=2\pi f$), n o expoente ($-1 \leq n \leq 1$) e $j = \sqrt{-1}$ número imaginário. Quando $n=1$, $n=0$ ou $n=-1$, a resposta do CPE corresponde, respectivamente, a um capacitor, a um resistor ou a um indutor. No entanto, quando $n \approx 1$, e particularmente quando $0,90 < n < 1$, o CPE representa um capacitor não ideal,

normalmente associado a uma superfície não homogênea, estando o seu valor dependente da rugosidade e heterogeneidade da superfície. Finalmente, valores de n entre 0,5 e 0,75 correspondem normalmente a eletrodos porosos ou a sistemas controlados por difusão.

Realizaram-se ajustes para todos os ensaios apresentados na Figura 5.19, utilizando o circuito equivalente proposto. Apresentam-se na Tabela 5.5 os valores ajustados, com exceção da resistência da solução, já que esta depende principalmente do posicionamento do eletrodo de trabalho na célula de medida, que não foi mantido constante. A qualidade dos ajustes obtidos pode ser aferida através do parâmetro χ^2 , sendo normalmente considerada satisfatória para valores inferiores a 10^{-3} . No caso presente, todos os valores de χ^2 se situam abaixo de 10^{-4} , exceto um.

Tabela 5.5. Parâmetros do circuito equivalente para o sistema aço/filme/solução para o aço com 0,04Cr pré-corroído nas diferentes condições experimentais, após 24 h de imersão em solução de Na_2SO_4 0,1M.

		15 MPa, 50°C e 7 dias	15 MPa, 50°C e 30 dias	15 MPa, 90°C e 7 dias	15 MPa, 90°C e 30 dias	30 MPa, 50°C e 7 dias
CPE_{ext}	Y₀ (F cm⁻² sⁿ⁻¹)	7,32x10 ⁻⁵	2,53 x10 ⁻³	1,94 x10 ⁻⁴	1,60 x10 ⁻⁵	1,13 x10 ⁻⁴
	n	0,596	0,498	0,441	0,468	0,564
R_{ext}	(Ω cm²)	1039	17,54	393,8	5931	1188
CPE_{int}	Y₀ (F cm⁻² sⁿ⁻¹)	7,73x10 ⁻⁶	1,58 x10 ⁻⁴	1,11 x10 ⁻⁵	3,32 x10 ⁻⁷	1,59 x10 ⁻⁶
	n	0,658	0,955	0,658	0,743	0,600
R_{poro}	(Ω cm²)	90,08	3,49 x10 ⁻⁷	23,09	1050	124,4
CPE_{dc}	Y₀ (F cm⁻² sⁿ⁻¹)	3,82 x10 ⁻⁴	1,46 x10 ⁻³	1,02 x10 ⁻⁴	1,21 x10 ⁻⁴	3,91 x10 ⁻⁴
	n	0,413	0,658	0,732	0,518	0,409
R_{tc}	(Ω cm²)	23953	1796	30994	1,03 x10 ¹²	17505
χ²		7,72 x10 ⁻⁵	4,97 x10 ⁻⁵	1,23 x10 ⁻⁵	6,00 x10 ⁻⁴	5,34 x10 ⁻⁵

Da análise dos valores da Tabela 5.5 pode se verificar que os vários valores de CPE são característicos de sistemas porosos, com valores de n entre 0,5 e 0,75. Apesar de o valor de Y_0 não ser equivalente a uma capacitância (o que poderia ser explicado através da aplicação das relações de Brug, que diz que a dupla camada

elétrica em um eletrodo sólido não se comporta geralmente como uma capacitância pura, mas como uma impedância exibindo um ângulo de fase independente da frequência diferente de 90° (Brug *et al.*, 1984)), mantém-se dentro da mesma ordem de grandeza, podendo assim tirar-se algumas conclusões: A capacitância é inversamente proporcional à espessura do filme de produtos de corrosão, mas aumenta com o aumento da rugosidade e da porosidade e, assim, da área efetiva. Por outro lado, as resistências aumentam geralmente com a espessura, diminuindo com o aumento da área efetiva. Desta forma, pode se verificar que o filme formado a 15 MPa, 90°C e 30 dias deve apresentar uma menor porosidade, o que, aliás, foi verificado nas observações por MEV. Essa menor porosidade torna praticamente impossível a existência de transferência de carga na interface metal/filme, garantindo o melhor desempenho do material, como se vê do seu mais elevado valor de R_p (limite do módulo da impedância às baixas frequências), sendo também a condição que originou os melhores resultados na polarização potenciodinâmica e as mais baixas perdas de massa. Também o valor de R_{poro} , que apresenta o seu máximo para estas condições, reflete a menor porosidade deste material. Pelo contrário, o filme formado a 15 MPa, 50°C e 30 dias deverá ter alguma deficiência ao nível dos poros, já que apresentam uma resistência praticamente nula, expondo uma maior área do metal que, assim, apresenta a mais baixa entre todas as resistências à transferência de carga.

Na Figura 5.22 apresentam-se os diagramas Nyquist e Bode das medidas de EIS realizadas nas superfícies do aço 0,31Cr pré-corroído após 24 horas de imersão das amostras na solução eletrolítica.

Comparando com os resultados obtidos para as amostras pré-corroídas do aço com 0,04Cr, os resultados das amostras pré-corroídas do aço com 0,31Cr não seguem as mesmas tendências, isto é, os melhores e piores resultados não correspondem às mesmas condições experimentais da pré-corrosão. O circuito equivalente mais adequado para o ajuste destes espectros continua a ser o apresentado na Figura 5.21, correspondendo a um material metálico coberto por um filme de produto de corrosão com alguma porosidade. Na Tabela 5.6 apresentam-se os valores dos parâmetros ajustados para cada elemento do circuito elétrico

equivalente, após 24 horas de imersão das amostras preparadas nas diferentes condições de pré-corrosão.

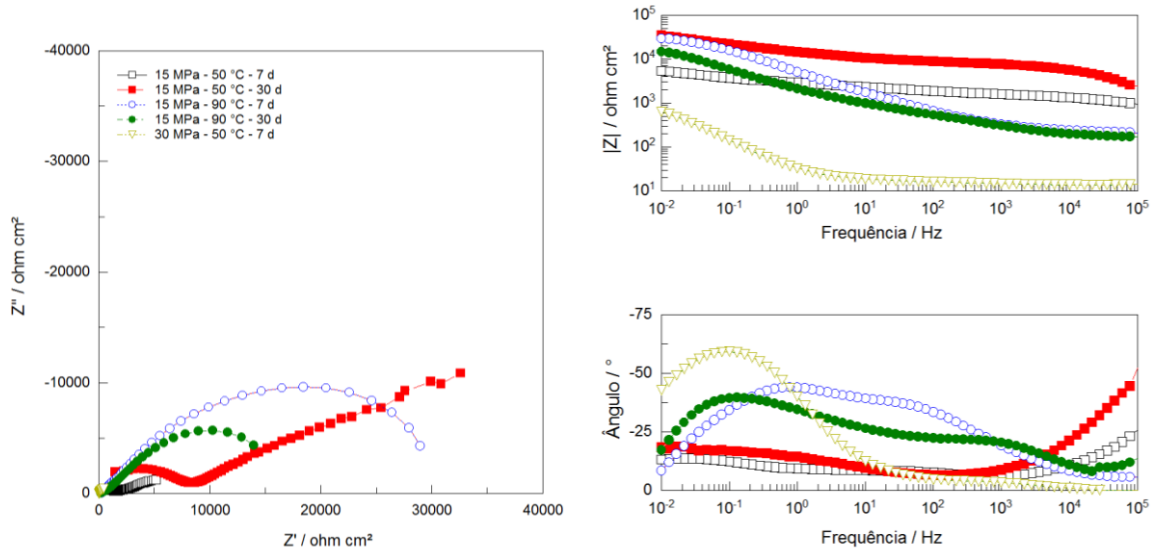


Figura 5.22. Diagramas de Nyquist e Bode obtidos após 24 h de imersão em Na_2SO_4 0,1M para as amostras pré-corroídas do aço microligado com 0,31Cr.

Tabela 5.6. Parâmetros do circuito equivalente para o sistema aço/filme/solução para o aço com 0,31Cr pré-corroído nas diferentes condições experimentais, após 24 h de imersão em solução de Na_2SO_4 0,1M.

		15 MPa, 50°C e 7 dias	15 MPa, 50°C e 30 dias	15 MPa, 90°C e 7 dias	15 MPa, 90°C e 30 dias	30 MPa, 50°C e 7 dias
CPE_{ext}	Y_0 ($\text{F cm}^{-2} \text{s}^{n-1}$)	$2,60 \times 10^{-7}$	$6,54 \times 10^{-5}$	$7,61 \times 10^{-5}$	$2,26 \times 10^{-4}$	-
	n	0,578	0,534	0,569	0,472	
R_{ext}	($\Omega \text{ cm}^2$)	1514	38323	1202	7127	-
CPE_{int}	Y_0 ($\text{F cm}^{-2} \text{s}^{n-1}$)	$2,97 \times 10^{-5}$	$4,47 \times 10^{-8}$	$2,25 \times 10^{-5}$	$4,63 \times 10^{-5}$	$1,52 \times 10^{-3}$
	n	0,609	0,676	0,636	0,590	0,715
R_{poro}	($\Omega \text{ cm}^2$)	647,5	7260	55,51	287,3	4,106
CPE_{dc}	Y_0 ($\text{F cm}^{-2} \text{s}^{n-1}$)	$5,84 \times 10^{-4}$	$4,72 \times 10^{-4}$	$4,37 \times 10^{-5}$	$5,09 \times 10^{-4}$	$8,75 \times 10^{-3}$
	n	0,308	0,564	0,678	0,930	0,793
R_{tc}	($\Omega \text{ cm}^2$)	16367	36995	35205	10479	1354
χ^2		$2,72 \times 10^{-4}$	$2,83 \times 10^{-4}$	$3,59 \times 10^{-4}$	$1,03 \times 10^{-4}$	$4,73 \times 10^{-4}$

No presente caso, o melhor comportamento é o da amostra pré-corroída a 15 MPa, 50°C e 30 dias, com a mais elevada resistência do filme externo e dos poros,

correspondente a um filme de produtos de corrosão mais denso, de acordo com o observado nas micrografias por MEV. Este resultado era esperado, uma vez que este tratamento leva ao maior valor de R_p , obtido aqui como o módulo da impedância às baixas frequências. Pelo contrário, o pior comportamento observado no aço microligado com 0,31Cr corresponde às condições de pressão mais elevada (30 MPa, 50°C e 7 dias) em que, como se pode observar na Figura 5.6e, praticamente não se verificou a formação de uma camada de produtos de precipitação. Esta falta de um dos filmes protetor reflete-se também no circuito equivalente usado que, para esta condição, não inclui o circuito relativo à camada externa.

Comparando os resultados obtidos para os dois aços (0,04Cr e 0,31Cr), não parece haver uma diferença significativa entre as suas respostas em impedância eletroquímica, embora, como já foi dito, o efeito das condições de pré-corrosão tenha sido diferente nestes dois materiais. Note-se que, apesar de serem distinguidos pelo seu diferente teor em cromo, este é relativamente baixo em ambas as ligas, bastante abaixo, por exemplo, do teor mínimo para um aço inoxidável.

Na Figura 5.23 apresentam-se os diagramas Nyquist e Bode das medidas de EIS realizadas nas superfícies do aço superduplex pré-corroído 24 h após a imersão das amostras na solução eletrolítica.

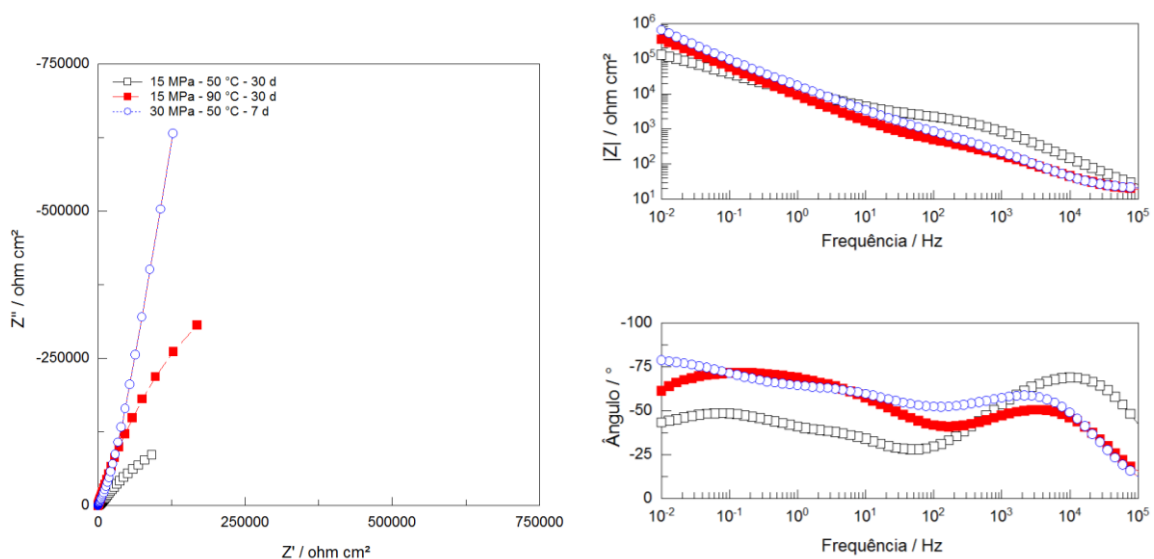


Figura 5.23. Diagramas de Nyquist e Bode obtidos 24 h após imersão em Na_2SO_4 0,1M para as

amostras pré-corroídas do aço superduplex.

Contrariamente aos dois materiais anteriores, o aço superduplex apresenta um elevado teor em cromo, esperando-se assim que, em condições naturais, esteja coberto por um filme passivo de características fortemente protetoras. O respectivo circuito equivalente deveria, em princípio, refletir este fato. Contudo, ao contrário do verificado nos aços 0,04Cr e 0,31Cr, neste caso não foi possível utilizar o mesmo circuito equivalente para todos os ajustes aos resultados obtidos nas diferentes condições de pré-corrosão.

Note-se que neste caso não é de esperar uma corrosão extensa do material, pelo que o filme detectado nas medidas de EIS deverá corresponder à camada de passivação típica deste material e não a um filme de produtos de corrosão, como nos casos anteriores.

Para os tratamentos a 15 MPa o circuito que melhor se ajusta aos resultados experimentais não necessita a contabilização da camada externa, conforme Figura 5.24, enquanto que para o aço superduplex pré-corroído a 30 MPa, 50°C e 7 dias foi necessário utilizar o circuito que considera a existência de dois filmes sobrepostos, Figura 5.21.

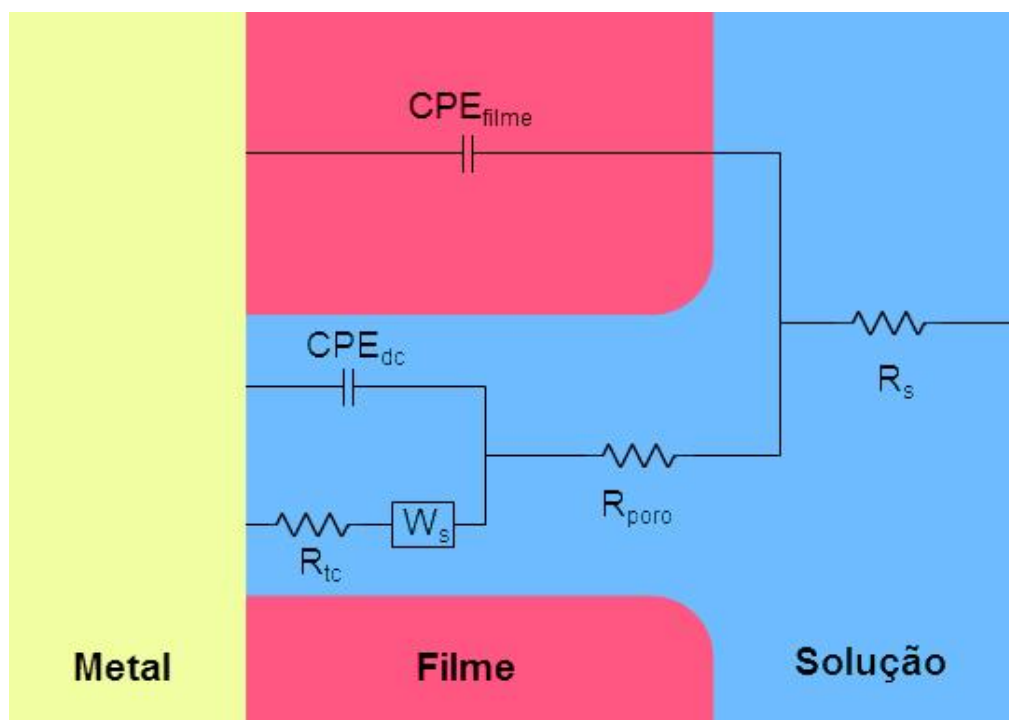


Figura 5.24. Circuito equivalente para o aço superduplex pré-corroído a 15 MPa.

Em contrapartida, em qualquer dos casos foi necessário contabilizar as limitações à difusão, que podem ser traduzidas pelo elemento de Warburg, W , ou por generalizações desse mesmo conceito, como é o caso do elemento W_s (do inglês *Short Warburg*), que corresponde a um processo de transferência de massa com uma espessura finita da camada de difusão, sendo a sua impedância definida por três variáveis (R , T e P) e dada por $Z_W = R \cdot \tanh[(j \cdot T \cdot \omega)^P] / (j \cdot T \cdot \omega)^P$ (Macdonald, 2006; Fernandes, 2007; ZView®).

Na Tabela 5.7 apresentam-se os resultados dos ajustes dos espectros de impedância obtidos para as amostras de aço superduplex pré-corroídas em três diferentes condições, após 24 h de imersão em solução de Na_2SO_4 0,1M. As condições de pré-corrosão a 15 MPa, 50°C e 30 dias e a 15 MPa, 90°C e 30 dias foram ajustadas a um circuito que não contempla a precipitação de produtos à superfície, enquanto que a condição 30 MPa, 50°C, 7 dias foi ajustada ao circuito da Figura 5.21.

Tabela 5.7. Parâmetros do circuito equivalente para o sistema aço/filmes/solução para o aço superduplex pré-corroído nas diferentes condições experimentais, após 24 h de imersão em solução de Na_2SO_4 0,1M.

		15 MPa, 50°C e 30 dias	15 MPa, 90°C e 30 dias	30 MPa, 50°C e 7 dias
CPE_{ext}	Y₀ (F cm⁻² sⁿ⁻¹)	-	-	3,07 x10 ⁻⁶
	n	-	-	0,855
R_{ext}	(Ω.cm²)	-	-	4,6 x10 ²
CPE_{int}	Y₀ (F cm⁻² sⁿ⁻¹)	4,78 x10 ⁻⁷	6,77 x10 ⁻⁶	2,19 x10 ⁻⁵
	n	0,869	0,752	0,768
R_{poro}	(Ω.cm²)	1,8 x10 ³	5,4 x10 ²	6,7 x10 ²
CPE_{dc}	Y₀ (F cm⁻² sⁿ⁻¹)	3,27 x10 ⁻⁵	1,68 x10 ⁻⁵	7,27 x10 ⁻⁶
	n	0,545	0,796	0,822

R_{tc}	($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$7,0 \times 10^4$	$9,5 \times 10^3$	$7,3 \times 10^2$
W_s	R ($\Omega \text{ cm}^2$)	$8,28 \times 10^5$	$1,96 \times 10^6$	$1,62 \times 10^5$
	T	6,895	6,618	1,039
	P	0,691	0,836	0,445
χ^2		$3,82 \times 10^{-4}$	$6,80 \times 10^{-4}$	$2,39 \times 10^{-4}$

Analisando os resultados obtidos, é importante, primeiramente, verificar que este material apresentou, em geral, os maiores valores de impedância, tanto através da determinação de R_p (como valor do módulo da impedância a baixas frequências), com valores neste caso sempre acima dos $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$, como através da análise dos parâmetros ajustados através dos circuitos equivalentes.

Por outro lado, o sistema pré-corroído a 30 MPa, 50°C e 7 dias destaca-se como o que manteve o melhor desempenho, sendo que corresponde ao circuito elétrico equivalente mais complexo e o único que admite a presença de duas camadas de produto de corrosão, sendo a interior provavelmente o filme passivo pré-existente, que resistiu ao ataque de pré-corrosão, enquanto a camada exterior resulta exatamente da formação de produtos de corrosão durante esse ataque.

Como já foi referido, o comportamento das amostras em solução de Na_2SO_4 0,1 M foi acompanhado ao longo de 168 horas de imersão. Na análise anterior, com a pesquisa dos circuitos equivalentes, foram utilizados os resultados obtidos após 24 horas de imersão porque correspondem a uma situação em que se atingiu um estado relativamente estável, evitando-se a dependência dos fatores transientes normalmente observados nos primeiros instantes de imersão. Contudo, foram também obtidos espectros, em todas amostras pré-corroídas, logo após a imersão (1h) e após 168 horas de imersão. A evolução das medidas de impedância ao longo do tempo para as amostras de aço microligado com 0,04Cr é apresentada na Figura 5.25.

Para as amostras pré-corroídas do aço microligado com 0,31Cr e do aço superduplex, a evolução da medida de impedância com o tempo é apresentada através dos diagramas de Bode, Figuras 5.26 e 5.27, respectivamente.

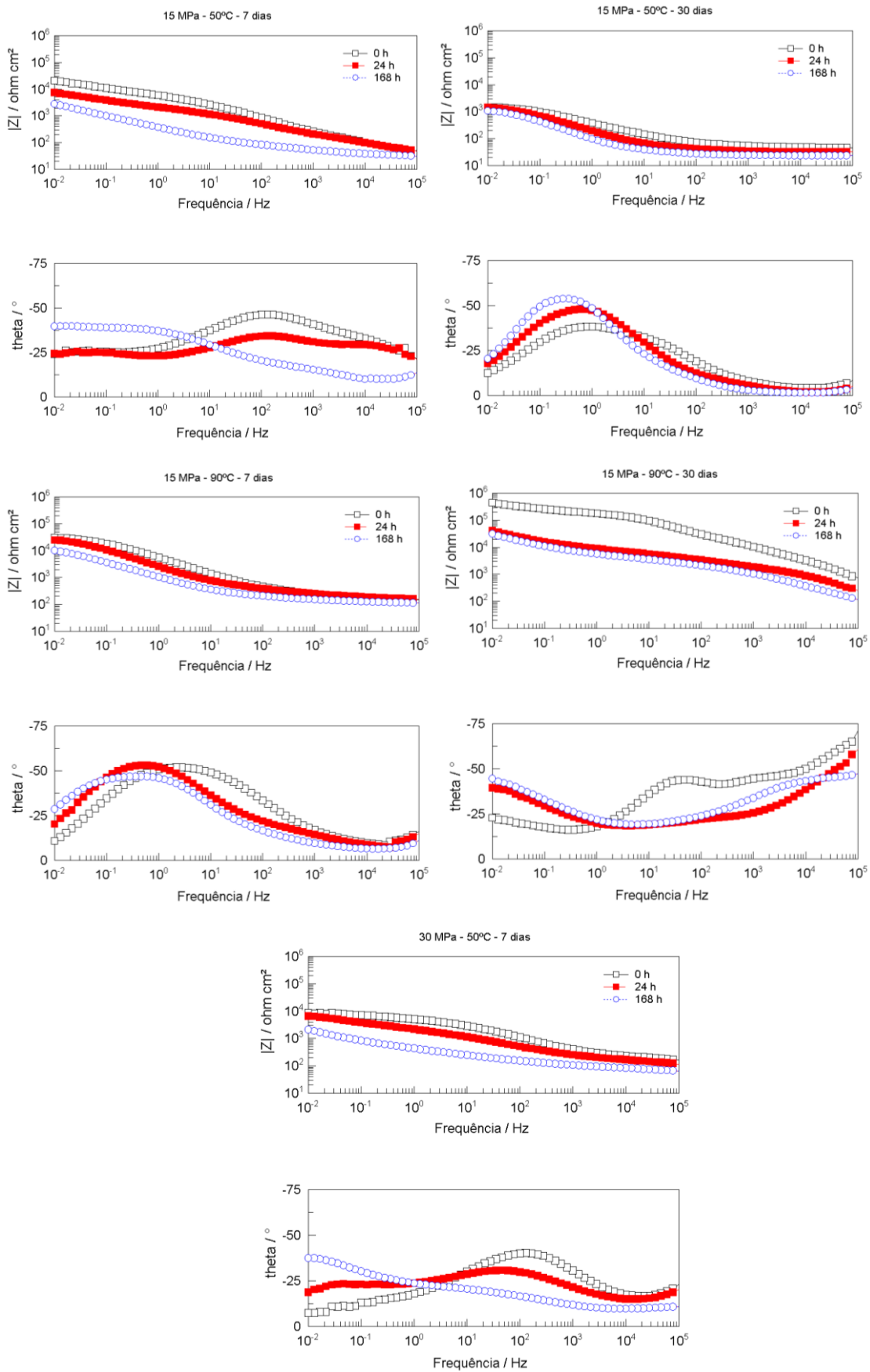


Figura 5.25. Diagramas de Bode para as amostras pré-corroídas do aço microligado com 0,04Cr ao longo do tempo.

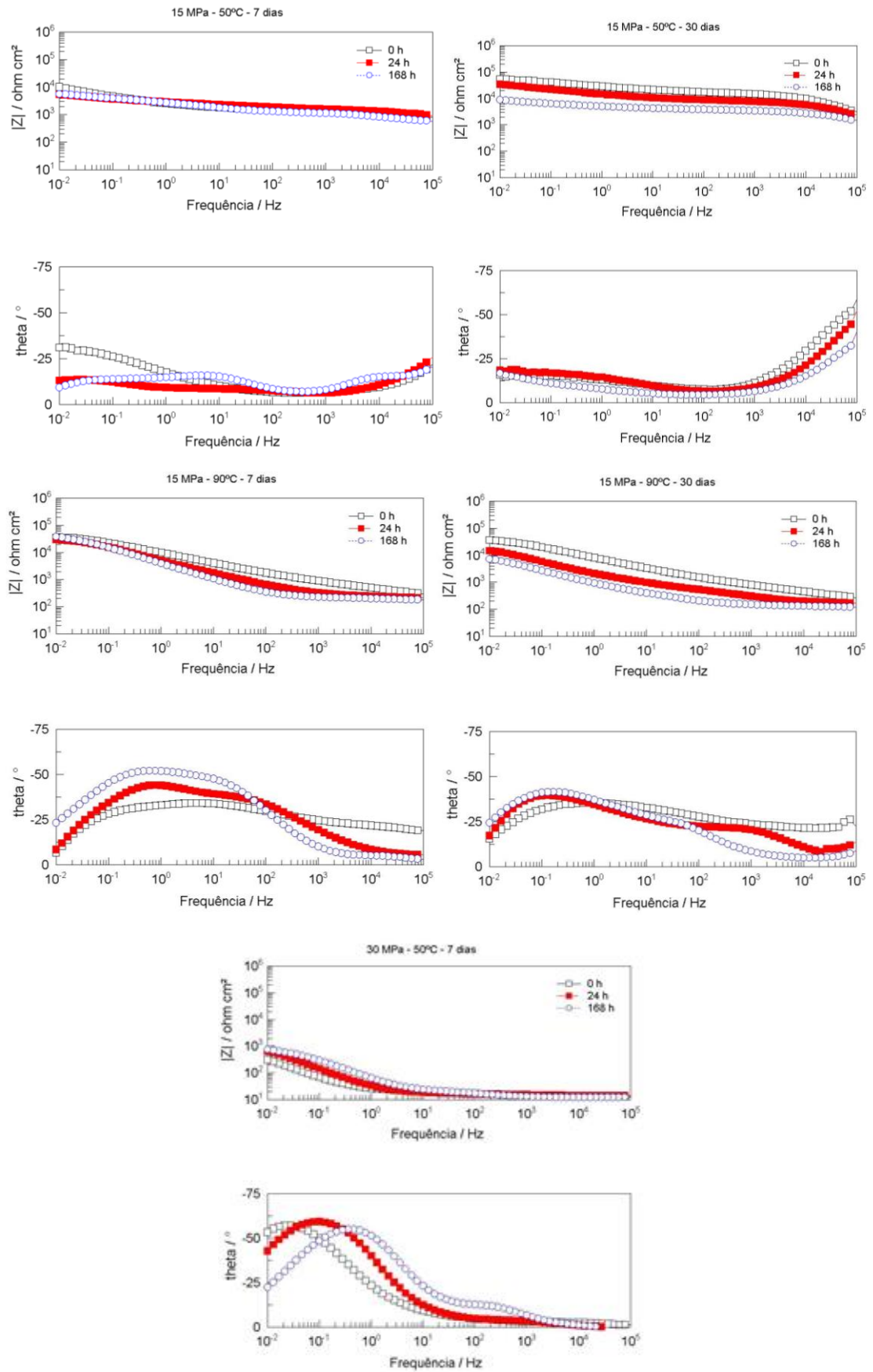


Figura 5.26. Diagramas de Bode para as amostras pré-corroídas do aço microligado com 0,31Cr ao longo do tempo.

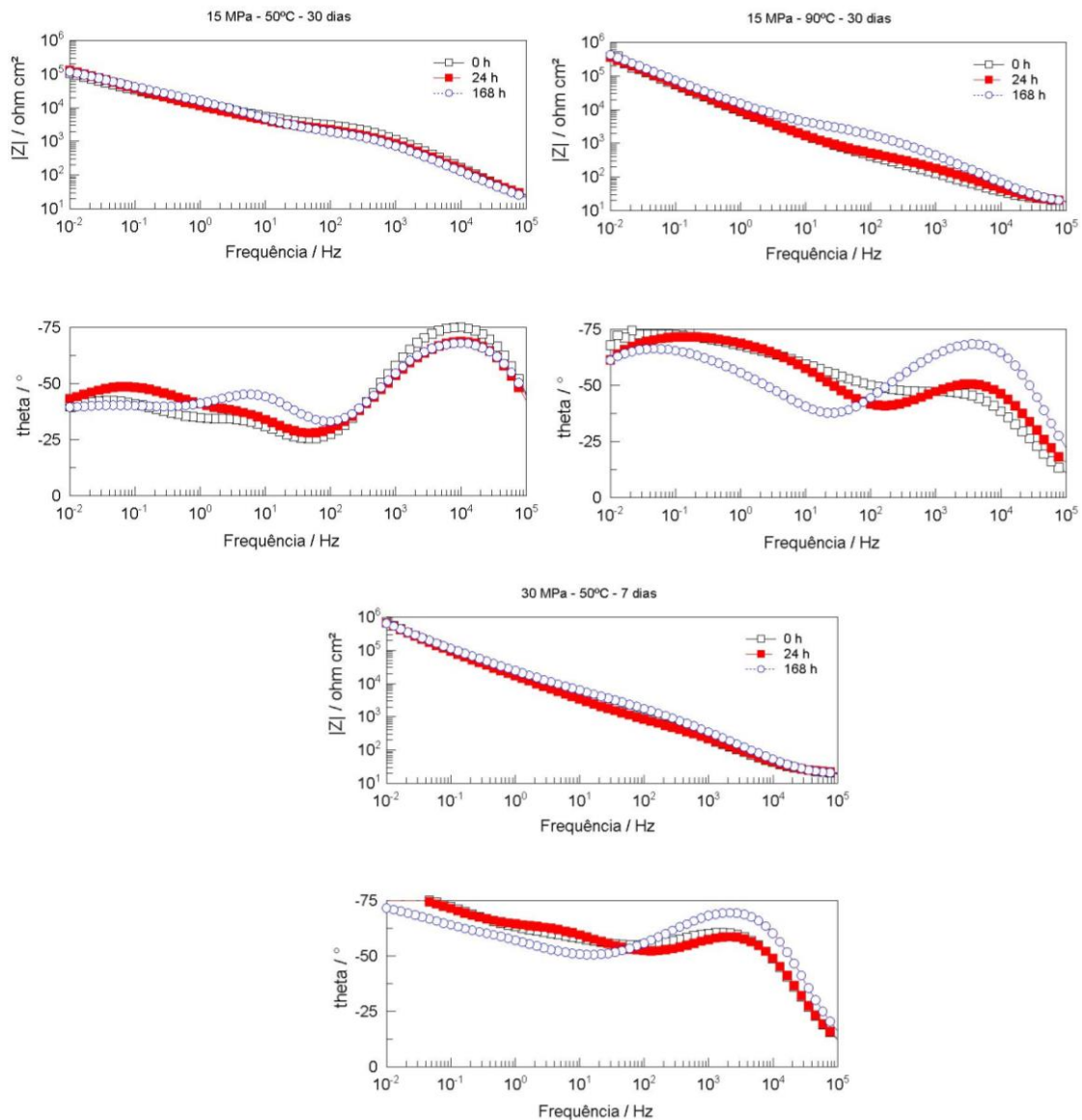


Figura 5.27. Diagramas de Bode para as amostras pré-corroídas do aço superduplex ao longo do tempo.

Analisando os módulos de impedância medidos às baixas frequências, nota-se que para os aços microligados houve um decréscimo no valor de R_p ao aumentar o tempo de imersão da amostra na solução eletrolítica, exceto para a amostra de aço microligado com 0,31Cr, pré corroída sob 30 MPa, 50°C e 7 dias, que apresentou um aumento no valor de R_p conforme o aumento do tempo de imersão da amostra. Porém, neste caso o valor inicial era bastante baixo, pelo que o melhoramento no desempenho da amostra não é significativo.

No aço 0,04Cr verificou-se que as condições de pré-corrosão correspondentes à amostra com melhor desempenho em 24 horas de imersão (15 MPa, 90°C e 30 dias)

corresponderam também ao mais elevado valor de R_p imediatamente após imersão (uma ordem de grandeza superior ao observado às 24 horas) e também ao melhor valor registado para este aço às 168 horas. Portanto, estas condições de pré-corrosão foram as que induziram um maior desempenho no aço 0,04Cr.

Também no caso do aço 0,31Cr as condições de pré-corrosão correspondentes à amostra com melhor desempenho às 24 h de imersão (15 MPa, 50°C e 30 dias) corresponderam ao mais elevado valor de R_p imediatamente após imersão. Contudo, neste caso as amostras pré-corroídas a 15 MPa, 90°C e 7 dias e 15 MPa, 90 °C e 30 dias apresentam também um elevado valor de R_p imediatamente após imersão, embora com uma queda mais acentuada após 24 horas. Contudo, para tempos de imersão mais elevados a amostra pré-corroída a 15 MPa, 90°C e 7 dias passa a apresentar a melhor performance.

Finalmente, para o aço superduplex não houve uma significativa alteração do valor de R_p com o aumento do tempo de imersão das amostras na solução eletrolítica, o que mostra que estas amostras apresentam um melhor desempenho e que esta não se degrada significativamente com o tempo. De qualquer forma, as condições de pré-corrosão a 30 MPa, 50°C e 7 dias foram as que conduziram aos melhores resultados, com os valores de R_p mais elevados e mais estáveis ao longo do tempo.

Estes comportamentos podem ser melhor observados ao analisar a evolução dos valores de $|Z|$ às baixas frequências (0,01 Hz) com o tempo, Figuras 5.28, 5.29 e 5.30 para as amostras pré-corroídas dos aços microligados com 0,04Cr, com 0,31Cr e superduplex, respectivamente.

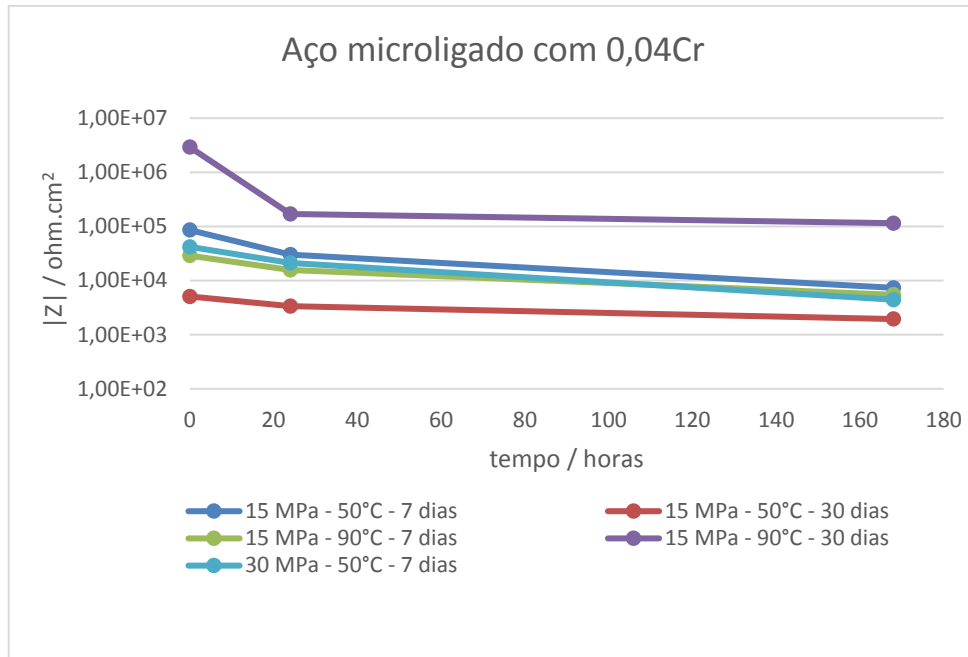


Figura 5.28. Evolução dos valores de $|Z|$ às baixas frequências com o tempo para as amostras pré-corroídas do aço microligado com 0,04Cr.

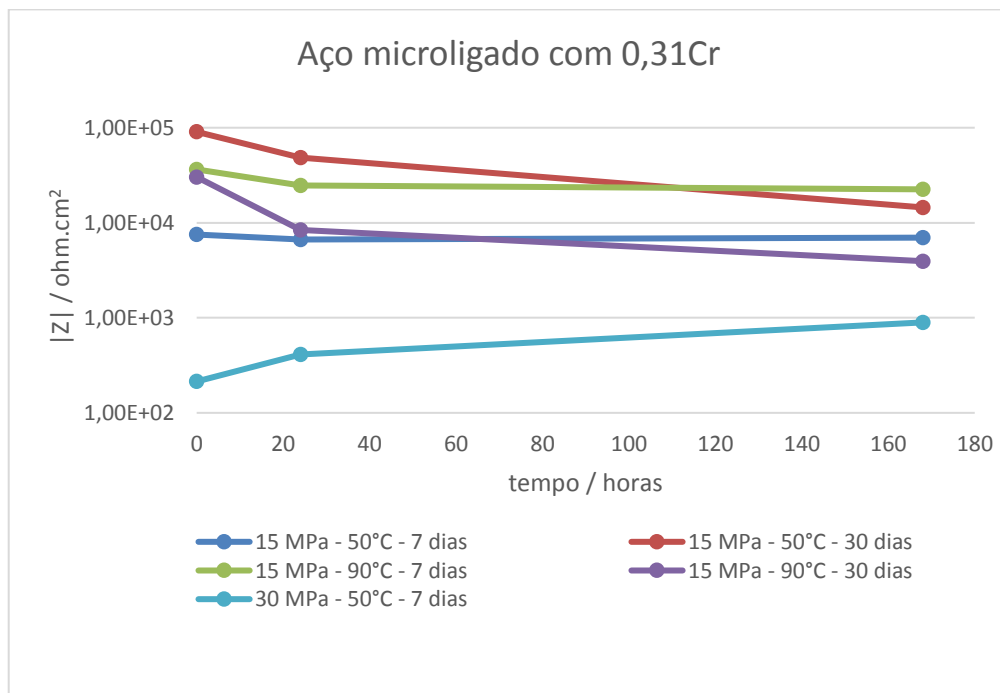


Figura 5.29. Evolução dos valores de $|Z|$ às baixas frequências com o tempo para as amostras pré-corroídas do aço microligado com 0,31Cr.

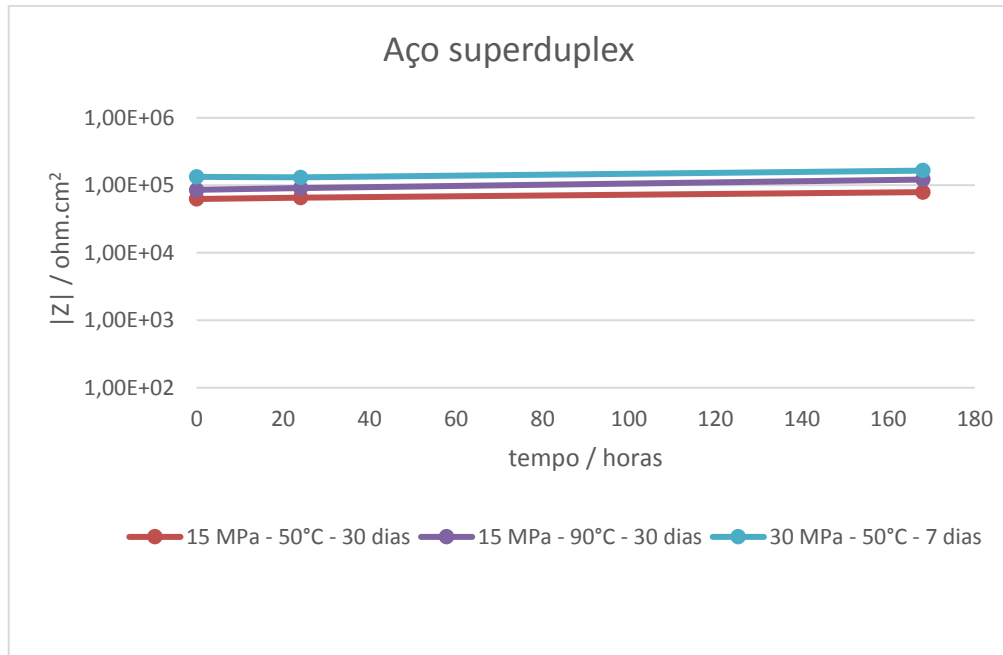


Figura 5.30. Evolução dos valores de $|Z|$ às baixas frequências com o tempo para as amostras pré-corroídas do aço superduplex.

Além disso, calculou-se as taxas de degradação das amostras, de acordo com a equação 4.2. Para todos os produtos de corrosão formados sobre o aço microligado com 0,04Cr houve a degradação com o tempo (Figura 5.31), porém o filme formado a 15 MPa, 90°C e 30 dias foi o que apresentou maior coeficiente de degradação, mas como pode-se observar na Figura 5.28, mesmo assim manteve-se com a $|Z|$ mais alta que as outras amostras ao longo do tempo.

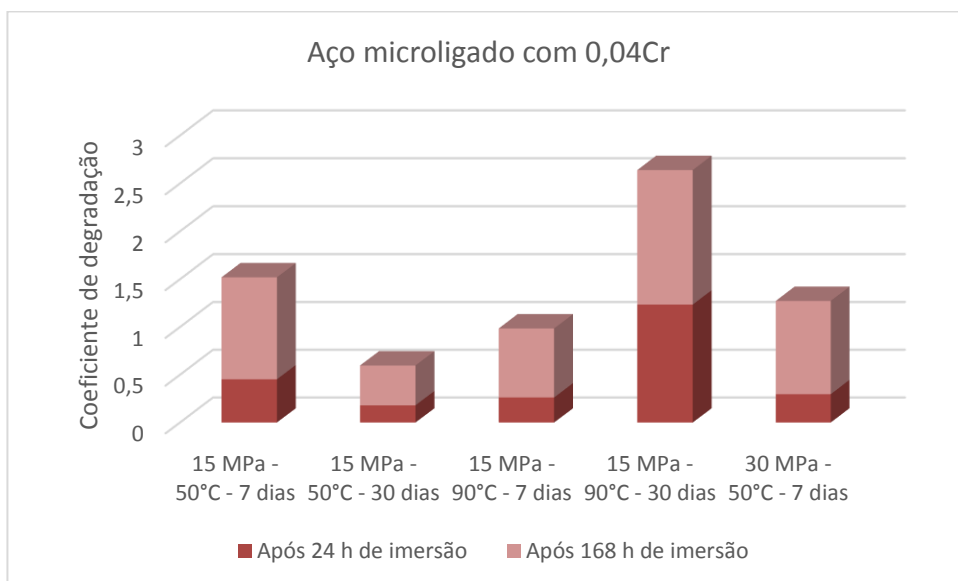


Figura 5.31. Coeficiente de degradação dos produtos de corrosão sobre o aço microligado com 0,04Cr após 24 horas e 168 de imersão em solução eletrolítica.

Já para os produtos de corrosão formados sobre o aço microligado com 0,31Cr (Figura 5.32), nem todos apresentaram degradação com o tempo. O filme formado sob 30 MPa, 50°C e 7 dias não apresentou degradação, mas ao longo de 168 horas imerso na solução eletrolítica manteve-se com $|Z|$ abaixo das outras amostras (Figura 5.29). O filme formado sob 15 MPa, 90°C e 30 dias foi o que apresentou maior coeficiente de degradação, sendo que ao fim de 168 horas de imersão na solução eletrolítica a amostra que obteve maior $|Z|$ foi a pré-corroída a 15 MPa, 90°C e 7 dias.

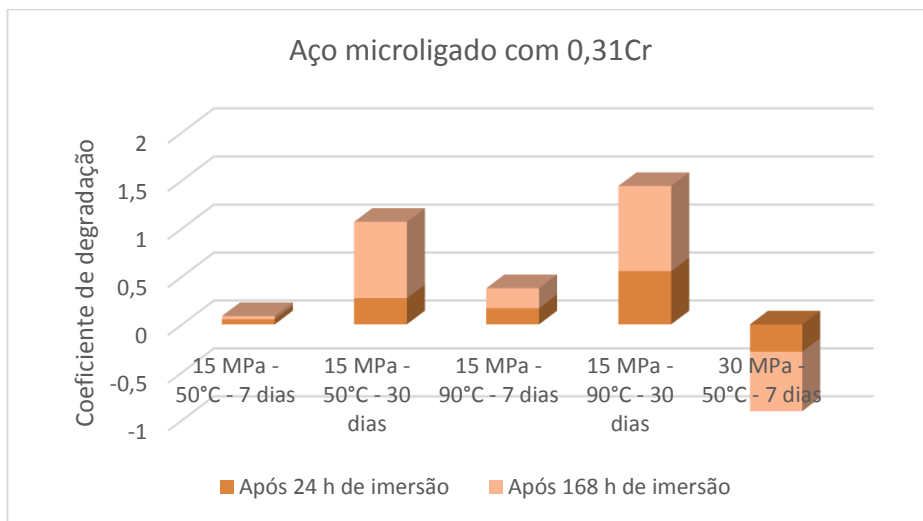


Figura 5.32. Coeficiente de degradação dos produtos de corrosão sobre o aço microligado com 0,31Cr após 24 horas e 168 de imersão em solução eletrolítica.

Para o aço superduplex pré-corroído, em nenhuma das condições as amostras apresentaram degradação com o tempo (Figura 5.33).

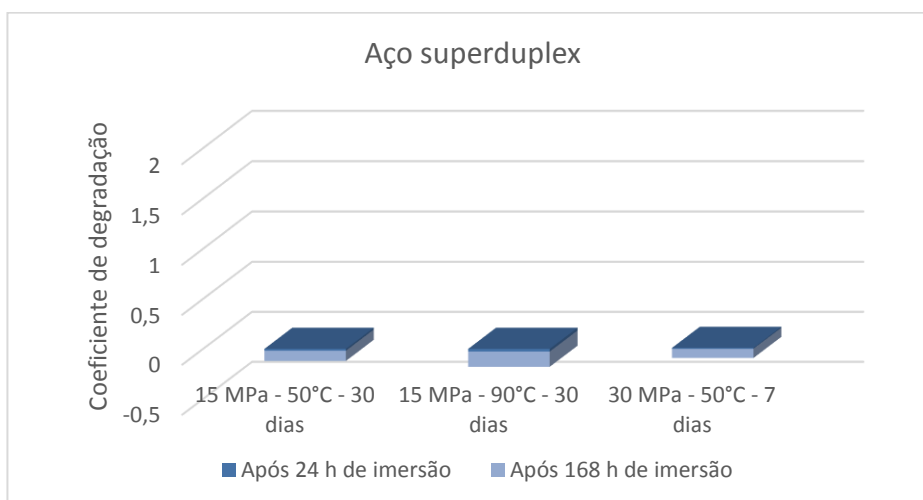


Figura 5.33. Coeficiente de degradação dos produtos de corrosão sobre o aço superduplex após 24 horas e 168 de imersão em solução eletrolítica.

5.3.3. SVET

Os resultados de SVET para as amostras dos três aços (microligados com 0,04Cr e 0,31Cr e aço superduplex) que foram pré-corroídas sob 15 MPa, 90°C e 30 dias são apresentados nas Figuras 5.34 a 5.36 sob a forma de imagens das amostras e respectivos mapas de corrente local. É de notar que nestes mapas as correntes anódicas aparecem em tons quentes (com o vermelho representando as correntes mais elevadas) e as correntes catódicas aparecem em tons frios, com os valores mais elevados correspondendo ao azul escuro. Correntes muito próximas de zero aparecem em tons de verde.

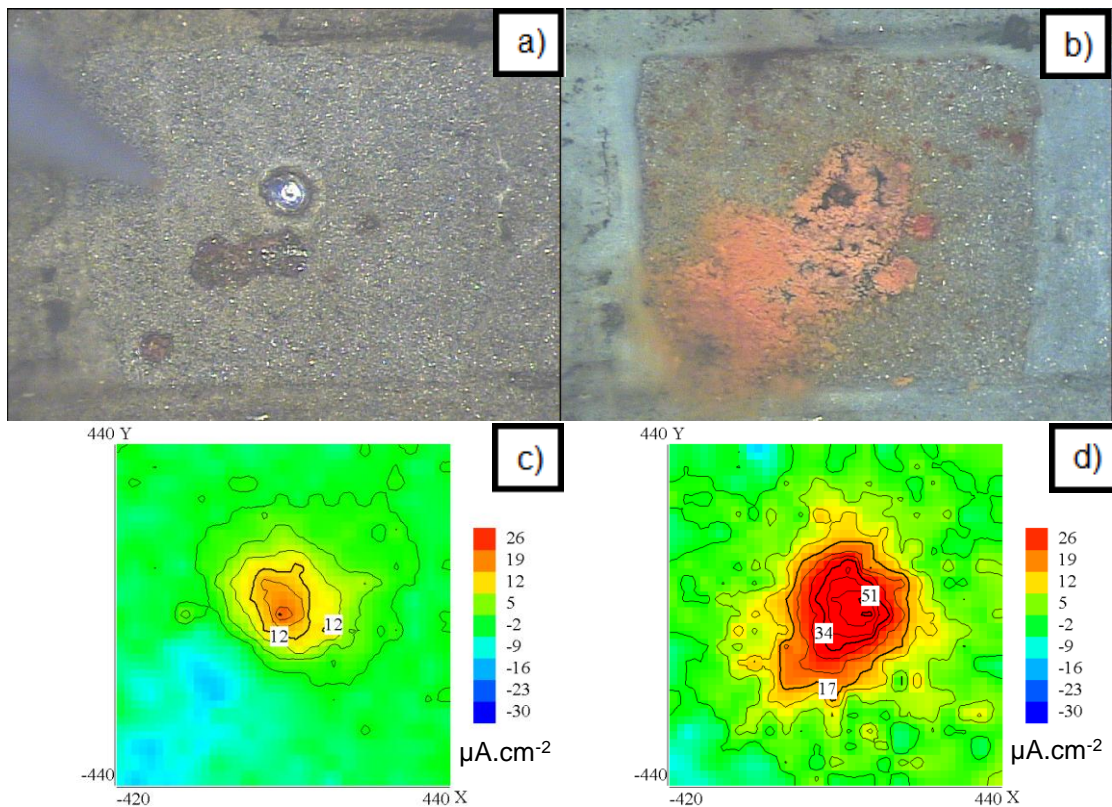


Figura 5.34. Imagens e gráfico de atividade na superfície da amostra de aço 0,04Cr pré-corroída a 15 MPa, 90°C e 30 dias a,c) após 15 minutos de imersão e b,d) após 24 horas de imersão na solução de NaCl 0,05M.

Para o aço microligado com 0,04Cr, Figura 5.34, nota-se que após 15 minutos de imersão na solução eletrolítica a atividade anódica se localiza no defeito produzido intencionalmente previamente. A correspondente atividade catódica está dispersa pela amostra, embora um pouco mais intensa no quadrante inferior esquerdo. Após

24 horas, o centro de atividade anódica aumenta, verificando-se na imagem a formação de produtos de corrosão sobre a superfície do aço.

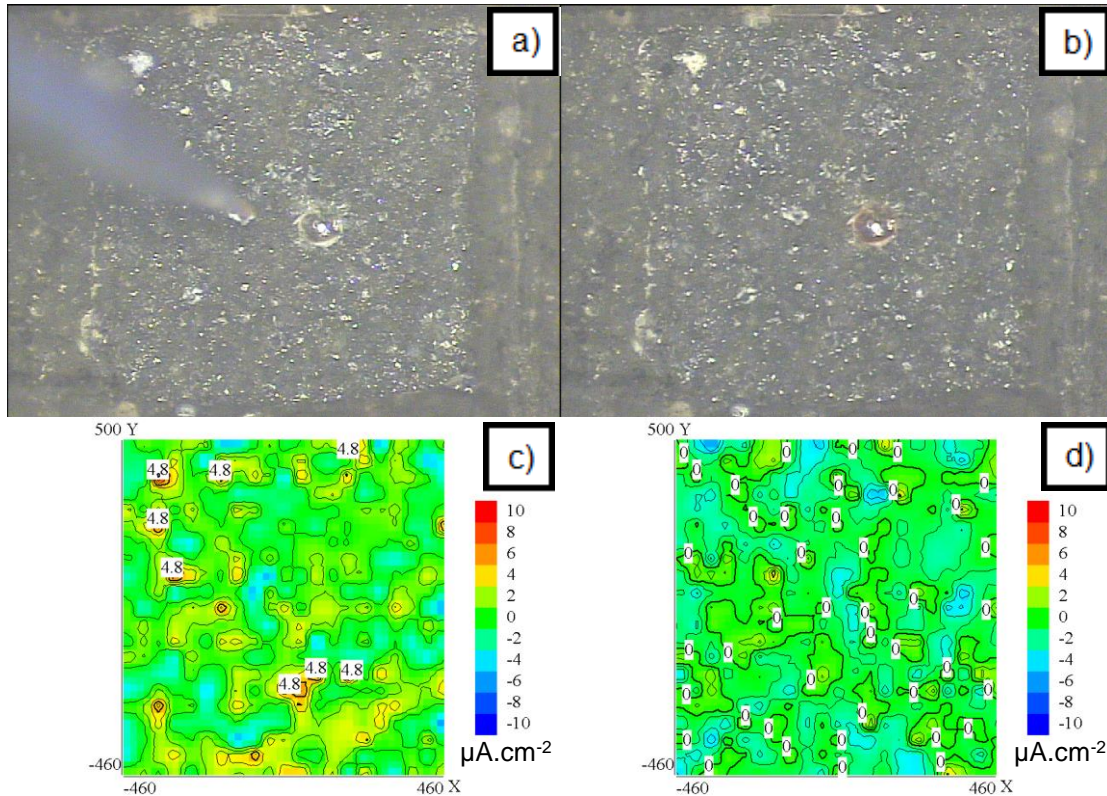


Figura 5.35. Imagens e gráfico de atividade na superfície da amostra de aço 0,31Cr pré-corroída a 15 MPa, 90°C e 30 dias a,c) após 15 minutos de imersão e b,d) após 24 horas de imersão na solução de NaCl 0,05M.

Para o aço microligado com 0,31Cr e o aço superduplex, não foi observada atividade localizada na superfície dos mesmos ao longo do tempo, encontrando-se os ânodos e os cátodos uniformemente dispersos pela superfície. Então, nota-se que com a alteração na composição química dos aços com o aumento do teor de Cr, há uma diminuição na atividade da superfície dos aços pré-corroídos.

A amostra de aço microligado com 0,04Cr, mesmo com teor elevado de molibdênio em sua composição, apresentou uma maior atividade na superfície a partir do defeito mecânico produzido. Estes resultados sugerem que o teor de cromo na composição do aço tem maior influência no caráter protetor dos filmes de produto de corrosão formado que o teor de molibdênio no mesmo.

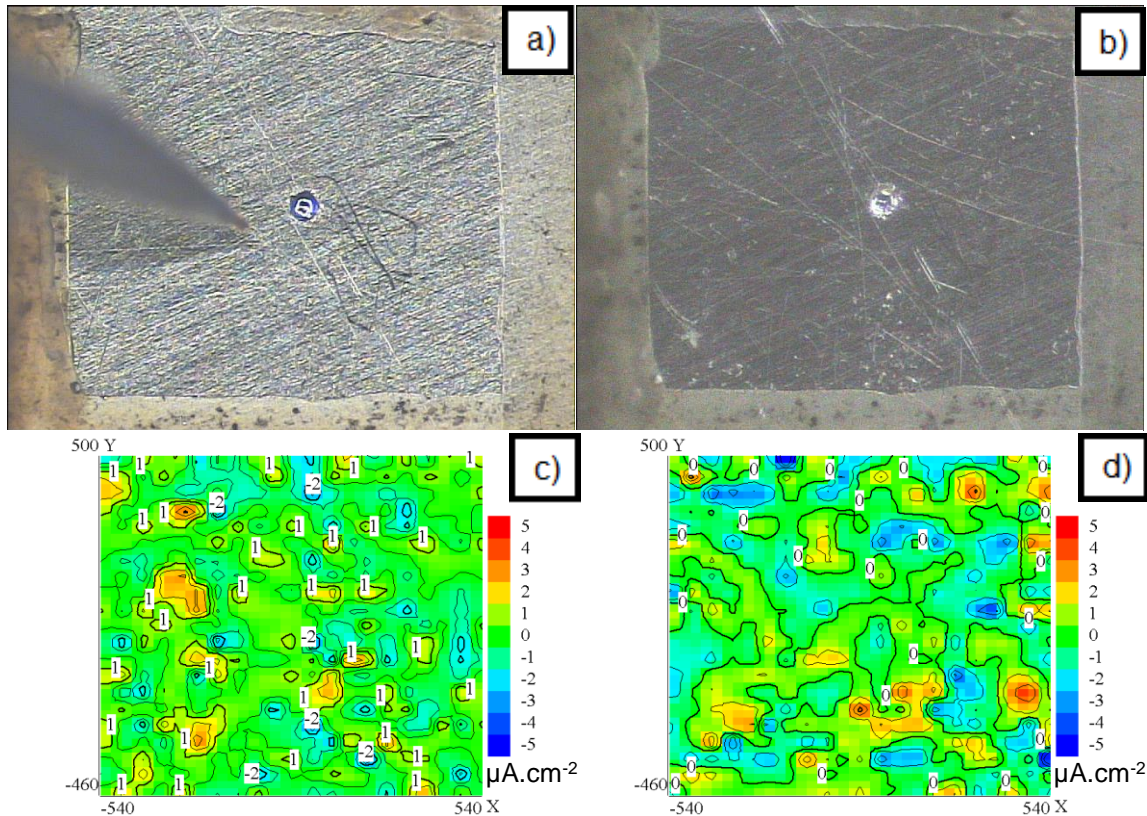


Figura 5.36. Imagens e gráfico de atividade na superfície da amostra de aço superduplex pré-corroída a 15 MPa, 90°C e 30 dias a) após 15 minutos de imersão e b) após 24 horas de imersão na solução de NaCl 0,05M.

5.4. Acompanhamento da Corrosão *in situ*

Os diagramas de Nyquist e Bode das medidas de impedância eletroquímica realizadas durante os ensaios de corrosão a 90°C, 7 dias e borbulhando CO₂ em solução salina sintética, para os três aços (aços microligados com 0,04%Cr e com 0,31%Cr e aço superduplex) são apresentados a seguir juntamente com seus respectivos circuitos elétricos equivalentes. A qualidade dos ajustes obtidos pode ser aferida através do parâmetro χ^2 , sendo normalmente considerada satisfatória para valores inferiores a 10⁻³.

Na Figura 5.37, estão representados os gráficos obtidos para o aço microligado com 0,04Cr.

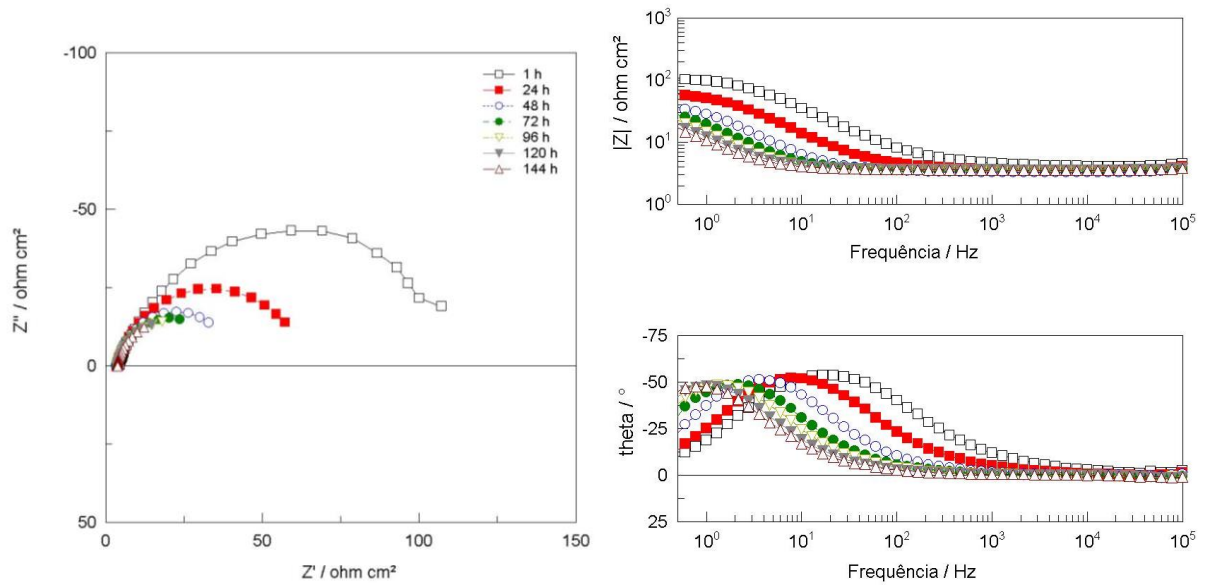


Figura 5.37. Diagramas de Nyquist e Bode para as medidas de EIS realizadas no aço microligado com 0,04%Cr durante ensaio sob 90°C, 7 dias e borbulhando CO₂ em solução salina sintética.

Para este caso, o circuito elétrico equivalente, que descreve o comportamento do sistema ao longo do tempo é o R(RC) (Figura 5.38), que corresponde a um sistema simples de interface metal-eletrólito (Walter, 1986; Jüttner, 1990), o que sugere que o tempo máximo de exposição do aço a este sistema, não foi suficiente para a formação de filme de produto de corrosão na superfície da amostra. Os valores obtidos através do *fitting* (em que C é ajustado sob a forma de um CPE, justificado pela heterogeneidade da superfície) são apresentados na Tabela 5.8.

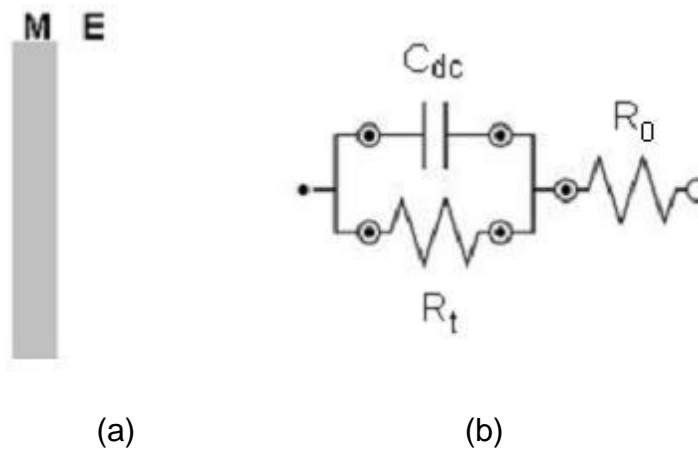


Figura 5.38. a) Sistema simples metal-eletrólito e b) o circuito elétrico equivalente. Sendo M o metal, E o eletrólito, C_{dc} a capacidade da dupla camada, R_t a resistência à transferência de carga e R_o a resistência ao eletrólito.

Tabela 5.8. Parâmetros do circuito equivalente para o sistema aço/solução para o aço microligado com 0,04Cr ao longo do tempo, com CO₂ borbulhado, 90°C e solução salina sintética.

		0 h	24 h	48 h	72 h	96 h	120 h	144 h
CPE _{dc}	Y ₀ (F cm ⁻² s ⁿ⁻¹)	9,31 x10 ⁻⁴	3,40 x10 ⁻³	6,90 x10 ⁻³	1,07 x10 ⁻²	1,38 x10 ⁻²	2,44 x10 ⁻²	3,22 x10 ⁻²
	n	0,822	0,895	0,870	0,840	0,819	0,863	0,827
R _t	(Ω cm ²)	73,26	55,22	65,53	77,8	101,9	44,29	57,25
χ ²		4,82 x10 ⁻⁴	7,32 x10 ⁻⁴	2,23 x10 ⁻⁴	8,82 x10 ⁻⁴	6,87 x10 ⁻⁴	4,20 x10 ⁻⁴	6,16 x10 ⁻⁴

Analisando os valores obtidos, nota-se que ao longo de 144 horas (7 dias) não há a formação de uma camada passiva de produto de corrosão sobre a superfície da amostra, além disso há um aumento no valor da capacitância de dupla camada (na forma de CPE_{dc}) ao longo do tempo.

Na Figura 5.39 estão representados os gráficos obtidos para o aço microligado com 0,31Cr.

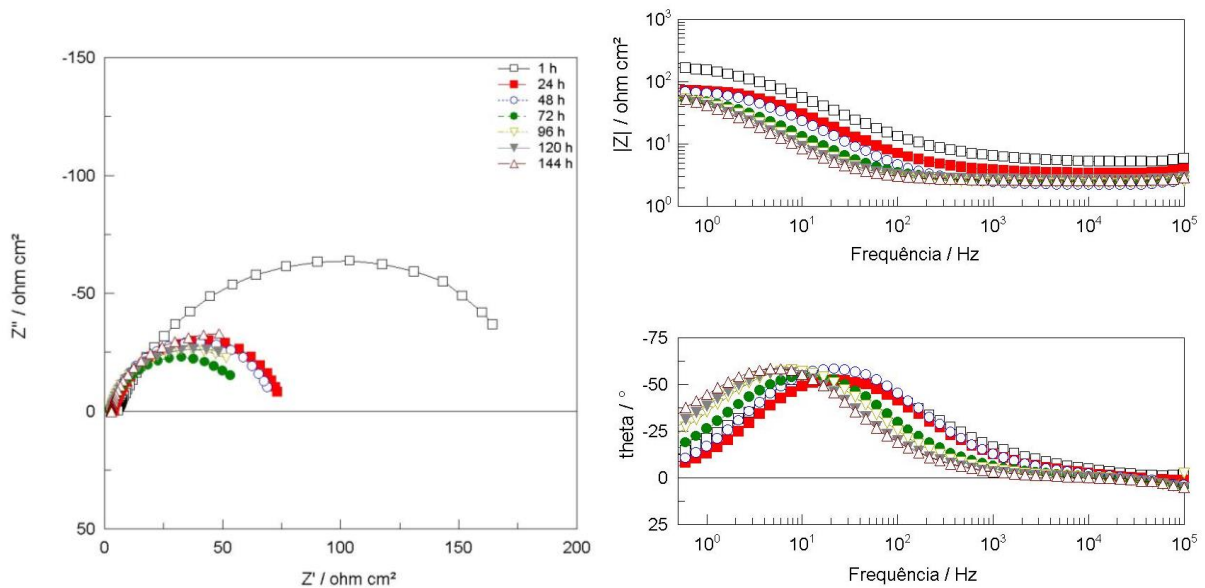


Figura 5.39. Diagramas de Nyquist e Bode para as medidas de EIS realizadas no aço microligado com 0,31%Cr durante ensaio sob 90°C, 7 dias e borbulhando CO₂ em solução salina sintética.

À semelhança do aço microligado com 0,04Cr, para este caso o circuito elétrico equivalente que descreve o comportamento do sistema ao longo do tempo, é o R(RC) e os valores obtidos através do *fitting* são apresentados na Tabela 5.9.

Tabela 5.9. Parâmetros do circuito equivalente para o sistema aço/solução para o aço microligado com 0,31Cr ao longo do tempo, com CO₂ borbulhado, 90°C e solução salina sintética.

		0 h	24 h	48 h	72 h	96 h	120 h	144 h
CPE_{dc}	Y₀ (F cm⁻² sⁿ⁻¹)	7,54 x10 ⁻⁵	6,24 x10 ⁻⁴	9,07 x10 ⁻⁴	1,24 x10 ⁻³	1,35 x10 ⁻²	2,62 x10 ⁻²	3,85 x10 ⁻²
	n	0,696	0,862	0,861	0,858	0,863	0,857	0,856
R_t	(Ω cm²)	548,3	93,8	191,4	186,1	63,14	60,53	56,97
χ²		7,46 x10 ⁻³	1,81 x10 ⁻⁴	2,51 x10 ⁻³	2,38 x10 ⁻³	6,44 x10 ⁻⁴	6,18 x10 ⁻⁴	6,66 x10 ⁻⁴

Para ambos os aços microligados houve um aumento gradativo do valor da capacitância de dupla camada ao longo do tempo e os valores referentes à resistência de transferência de carga mantiveram-se baixos, o que indica que não houve a formação de filme passivo de produto de corrosão sobre a superfície das amostras ao fim de 7 dias (168 horas).

Na Figura 5.40, estão representados os gráficos obtidos para o aço superduplex.

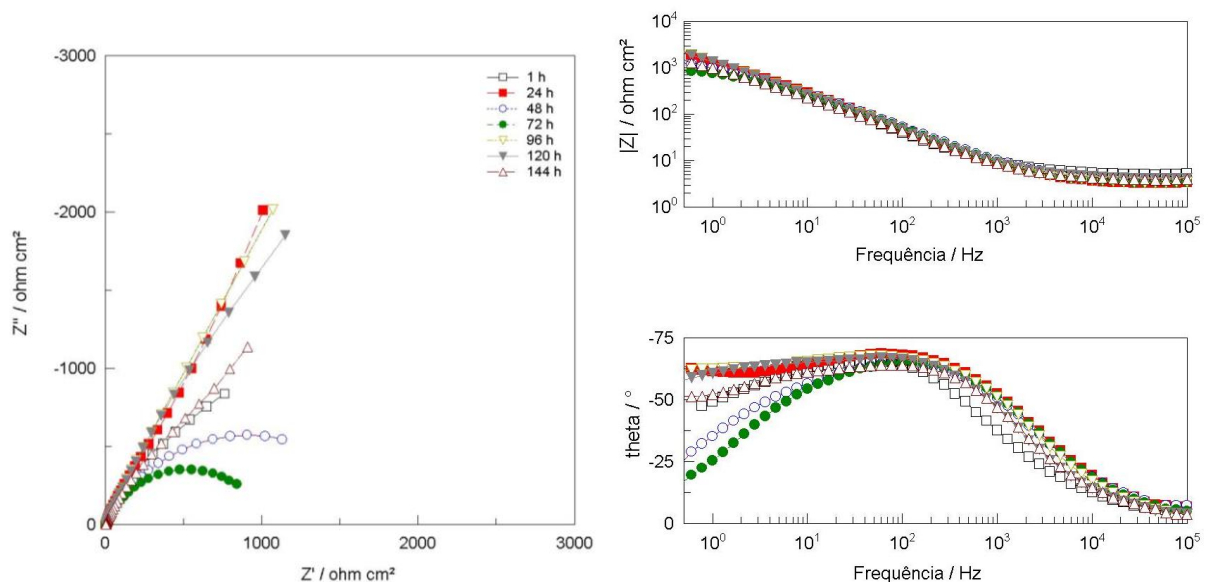


Figura 5.40. Diagramas de Nyquist e Bode para as medidas de EIS realizadas no aço superduplex durante ensaio sob 90°C, 7 dias e borbulhando CO₂ em solução salina sintética.

Ao contrário dos resultados obtidos para os aços microligados, para o aço superduplex o circuito elétrico equivalente que descreve o comportamento das amostras ao longo do tempo é mais complexo, está representado na Figura 5.24, e

corresponde a um metal coberto por um filme de óxidos com alguma porosidade. Este modelo é compatível com este tipo de aço, que inicialmente deverá estar coberto por um filme passivo de óxidos, formado espontaneamente, e que, por ação do meio do ensaio, desenvolve alguma porosidade através da qual é possível a corrosão do material. À semelhança dos restantes aços, não existe evidência da formação de um depósito de produtos por precipitação, que daria origem a um circuito semelhante ao da Figura 5.21. Os valores obtidos através do *fitting* serão apresentados na Tabela 5.10.

Tabela 5.10. Parâmetros do circuito equivalente para o sistema aço/solução para o aço superduplex ao longo do tempo, com CO₂ borbulhado, 90°C e solução salina sintética.

		0 h	24 h	48 h	72 h	96 h	120 h	144 h
CPE _{filme}	Y ₀ (F cm ⁻² s ⁿ⁻¹)	1,53 x10 ⁻⁴	1,11 x10 ⁻⁴	1,12 x10 ⁻⁴	1,15 x10 ⁻⁴	1,21 x10 ⁻⁴	1,09 x10 ⁻⁴	1,54 x10 ⁻⁴
	n	0,797	0,809	0,795	0,803	0,807	0,822	0,783
R _{poro}	(Ω cm ²)	1450	1585	882	690	1369	586	1274
CPE _{dc}	Y ₀ (F cm ⁻² s ⁿ⁻¹)	2,92 x10 ⁻⁴	1,03 x10 ⁻⁴	9,73 x10 ⁻⁵	1,03 x10 ⁻⁴	9,16 x10 ⁻⁵	1,08 x10 ⁻⁴	2,29 x10 ⁻⁴
	n	0,705	0,736	0,944	0,981	0,641	0,569	0,664
R _{tc}	(Ω cm ²)	3457	550010	429,2	223,3	60049	22371	5956
W _s	R (Ω cm ²)	24669	761460	669,5	645,5	1843	343150	81148
	T	18,02	41,07	4,765	67,42	1,527	22,58	6,972
	P	0,950	0,956	0,276	0,355	0,990	0,967	0,702
χ ²		7,75 x10 ⁻⁴	2,64 x10 ⁻⁴	1,53 x10 ⁻⁴	1,23 x10 ⁻⁴	1,14 x10 ⁻⁴	1,85 x10 ⁻⁴	5,77 x10 ⁻⁴

Em termos de análise dos aços em relação a corrosão em ambiente similar ao pré-sal, nota-se que os ensaios eletroquímicos realizados *in situ*, com pressão atmosférica, não refletem de forma adequada o comportamento dos aços quanto os ensaios eletroquímicos realizados nos aços pré-corroídos. Porém, os ensaios eletroquímicos realizados *in situ* podem ser usados como uma análise complementar, para elucidar o comportamento eletroquímico de alguma amostra, como no caso do aço superduplex, que através da análise *in situ* confirmou-se a existência de um filme protetor pré-corrosão.

6. CONCLUSÕES

- Após a indução à corrosão por CO₂ em fluido com composição química similar a água de formação do pré-sal, os aços microligados apresentaram produtos de corrosão formados na superfície para todas as condições experimentais testadas. Já para o aço superduplex a presença de produtos de corrosão somente foi identificada, quando exposto a mais alta pressão (30 MPa), por meio dos resultados de EIS, onde o *fitting* passa a incluir o (RC) correspondente ao filme formado;

- Em geral, a formação dos filmes de produto de corrosão sobre os aços ARBL se dá, primeiramente, pela dissolução preferencial da ferrita e o crescimento de uma camada interna de carbonato de ferro no entorno dos esqueletos da cementita, presentes na microestrutura dos aços. Após, há a redeposição de uma camada externa, mais compacta, de carbonato. O carbonato formado foi o carbonato de ferro com uma pequena fração de cálcio como elemento substitucional. Porém, a morfologia destes filmes foi variável, de acordo com o aço, temperatura, pressão e tempo de exposição ao meio corrosivo;

- A espessura dos filmes de produtos de corrosão não apresentou uma correlação direta com a taxa de corrosão. Mas as imagens de MEV destes filmes, mostraram que os mesmos apresentam características de porosidade e compactidade distintas para os diferentes aços e condições experimentais;

- Em relação as taxas de corrosão calculadas por perda de massa, o comportamento dos aços microligados seguiram o que é sugerido pela literatura. Quanto maior a temperatura e a pressão do ambiente menor foi a taxa de corrosão. Além disso, para os aços microligados observou-se que há uma influência significativa do teor de cromo e de outros elementos nas propriedades de corrosão apenas para curto tempo de exposição (sete dias);

- Com base nos resultados obtidos pelos ensaios eletroquímicos de polarização potenciodinâmica linear e impedância eletroquímica nota-se que o estudo das propriedades eletroquímicas deste sistema é complexo;

- As medidas eletroquímicas de polarização potenciodinâmica linear indicam que os filmes de produtos de corrosão apresentam características de proteção, atuando como barreira para a difusão das espécies iônicas e assim diminuindo a taxa de corrosão com o tempo de exposição ao meio corrosivo. O grau de proteção conferida por estes filmes dependeu não só do aço como também da temperatura e da pressão do sistema. Houve uma melhora significativa no caráter de proteção destes filmes com o aumento do teor de cromo, em especial o aço superduplex. O excelente desempenho do aço superduplex está provavelmente associado ao seu alto teor de cromo que favorece a formação espontânea de filme passivador na superfície;

- Além disso, para este trabalho, desenvolveu-se uma metodologia alternativa para a análise dos parâmetros eletroquímicos dos filmes de produto de corrosão formados nos aços após os ensaios a altas pressões. Com os resultados, conclui-se que este método foi eficaz, inclusive confirmou o mecanismo de formação dos filmes (compostos por duas camadas) proposto através dos resultados obtidos por MEV/EDS;

- Pelas medidas de SVET nota-se que com o aumento do teor de cromo na composição química dos aços, há uma diminuição na atividade da superfície dos aços pré-corroídos, sendo que apenas a amostra de aço microligado com 0,04Cr apresentou uma maior atividade na superfície a partir do defeito mecânico produzido, mesmo tendo um teor de molibdênio maior que o aço com 0,31Cr. Então, o teor de cromo na composição do aço tem maior influência que o teor de molibdênio em relação a formação de produtos de corrosão com características protetoras à corrosão;

- Comparando as análises de EIS realizadas nos aços pré-corroídos e *in situ* (durante o processo corrosivo sob pressão atmosférica) percebe-se que os resultados obtidos através das medidas realizadas nas amostras pré-corroídas foram mais

coerentes com os resultados obtidos pelos outros métodos avaliativos. Porém, a medida de EIS *in situ* pode ser importante para fornecer informações complementares para a compreensão de sistemas complexos como estes estudados;

- Os resultados obtidos neste trabalho mostram que a análise do processo de corrosão por CO₂ em fluido com composição química similar a água de formação do pré-sal de diferentes aços é complexa, pois a maneira que cada parâmetro afeta a corrosão depende muito do aço em termos de composição química e microestrutura. Assim, é difícil generalizar como cada parâmetro afeta a corrosão, especialmente considerando que a taxa de corrosão pode variar muito em função do tempo já que os filmes de produtos de corrosão formados nos distintos aços apresentam propriedades de proteção diferentes. Esta pode ser uma das razões de haver tanta diversidade nas taxas de corrosão obtidas por diferentes pesquisadores. Neste cenário, a padronização de ensaios para avaliar a corrosão dos aços a alta pressão é de grande importância.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASTM INTERNATIONAL. Standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens. ASTM G1 – 03 (reapproved 2010). Pennsylvania (EUA), 2010. 9p.

API 5CT. Specification for Casing and Tubing. Washington, D.C. (EUA). 2005. 306p.

API 5L. Specification for pipeline. Washington, D.C. (EUA). 2000. 168p

ALTOÉ, P.; PIMENTA, G.; MOULIN, C. F.; DÍAZ, S. L.; MATTOS, O. R. Evaluation of oilfield corrosion inhibitors in CO₂ containing media: A kinetic study. **Electrochimica Acta**. Vol. 41, p. 1165-1172. 1996.

BAI, M.; SUN, J.; SONG, K.; LI, L.; QIAO, Z. Well completion and integrity evaluation for CO₂ injection wells. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. Vol. 45, p. 556-564. 2015.

BARROS A. L.; COSTA, E. M. DA; LOPES, N. F.; MARCOLINO, J. B.; MORAES, M. K.; FAY, R. S. Comparative Study of the Performance of SAE 1010, API K55 and API N80 Steels Regarding to Corrosion Resistance in the Presence of High CO₂ Pressure. **Applied Mechanics and Materials**. Vol. 830, p. 71-77. 2016

BASTOS, A.C.; DIAS, S.A.S; DIAMANTINA, T.C.; FERREIRA, M.G.S. Uma introdução à técnica SVET. **Corros. Prot. Mater**. Vol. 32, p. 50-57. 2013.

BELTRÃO, R. L. C.; SOMBRA, C. L.; LAGE, A. C. V.; NETTO, J. R. F.; HENRIQUES, C. C. D, PETROBRAS. Challenges and New Technologies for the Development of the Pre-Salt Cluster, Santos Basin, Brazil. In: Offshore Technology Conference, 2009,

Texas, USA.

BRUG, G. J.; VAN DEN EEDEN, A. L. G.; SLUYTERS-REHBACH, M.; SLUYTERS, J. H. The Analysis of Electrode Impedances Complicated by the Presence of a Constant Phase Element. **J Electroanal Chem**. Vol. 176, p. 275-295. 1984.

BRUSCHI, R.; VITALI, L.; MARCHIONNI, L.; PARRELLA, A.; MACINI, A. Pipe technology and installation equipment for frontier deep water projects. **Ocean Engineering**. Vol. 108, p. 369-392. 2015.

CABRINI, M.; LORENZI, S.; RADAELLI, M. Corrosion rate of high CO₂ pressure pipeline steel for carbon capture transport and storage. **La Metallurgia Italiana**. Vol. 6, p. 21-27. 2014.

CARVALHO, D. S.; JOIA, C. J. B.; MATTOS, O. R. Corrosion rate of iron and iron-chromium alloys in CO₂ medium. **Corrosion Science**. Vol. 47, p. 2974-2986. 2005.

CHOI, Y. S.; NESIC, S.; YOUNG, D. Effect of impurities on the corrosion behavior of CO₂ transmission pipeline steel in supercritical CO₂-water environments, **Environmental Science & Technology**. Vol. 23, p. 9233–9238. 2010.

CHOI, Y. S.; YOUNG, D.; NESIC, S.; GRAY, L. G. S. Wellbore integrity and corrosion of carbon steel in CO₂ geologic storage environments: A literature review. **International Journal of Greenhouse Gas Control**. Vol. 16, p. S70-S77. 2013.

CHOI, Y. S.; FARELAS, F.; NESIC, S.; MAGALHÃES, A. A.O; ANDRADE, C. A. Corrosion Behavior of Deep Water Oil Production Tubing Material under Supercritical CO₂ Environment: Part I. Effect of Pressure and Temperature. **Corrosion Conference & Expo**. p. 1-15. 2014.

CUI, Z. D.; WU, S. L.; ZHU, S. L.; YANG, X. J. Study on corrosion properties of pipelines in simulated produced water saturated with supercritical CO₂, **Applied Surface Science**. Vol.6, p.2368–2374. 2006.

ELGADDAFI, R.; AHMED, R.; HASSANI, S.; SHAH, S.; OSISANYA, S. O. Corrosion of C110 carbon steel in high-pressure aqueous environment with mixed hydrocarbon and CO₂ gas. **Journal of Petroleum Science and Engineering**. Vol. 146, p. 777-787. 2016.

EZUBER, H. M. Influence of temperature and thiosulfate on the corrosion behavior of steel in chloride solutions saturated in CO₂. **Materials and Design**. Vol. 30, p. 3420-3427. 2009.

FARELAS, F.; GALICIA, M.; BROWN, B.; NESIC, S.; CASTANEDA, H. Evolution of dissolution process at the interface of carbon steel corroding in a CO₂ environment studied by EIS. **Corrosion Science**. Vol. 52, p. 509-2017. 2010.

FERNANDES, J.C.S. **Espectroscopia de Impedância Electroquímica**, IST, Lisboa. 2007.

GLOBAL CCS INSTITUTE. Sleipner CO₂ Storage Project. Disponível em: <<https://www.globalccsinstitute.com/projects/sleipner%C2%A0co2-storage-project>>. Acesso em: 10 de jan. 2017.

HAN, J.; NESIC, S.; YANG, Y.; BROWN, B. N. Spontaneous passivation observations during scale formation on mild steel in CO₂ brines. **Electrochimica Acta**. Vol. 56, p. 5396-5404. 2011.

HATAMI, S.; ARDAKANI, A. G.; KHOMAMI, M. N.; MALEKABADI, F. K.; RASAEI, M. R.; MOHAMMADI, A. H. On the prediction of CO₂ corrosion in petroleum industry. **J. of Supercritical Fluids**. Vol. 117, p. 108-112. 2016.

HUA, Y.; BARKER, R.; NEVILLE, A. Comparison of corrosion behaviour for X-65 carbon steel in supercritical CO₂-saturated water and water-saturated/unsaturated supercritical CO₂. **J. of Supercritical Fluids**. Vol. 97, p. 224-237. 2015.

IGLESIAS, R. S., KETZER, J. M., MELO, C. L., HEEMANN, R. AND MACHADO, C. X. Carbon capture and geological storage in Brazil: an overview. *Greenhouse Gas Sci*

Technol. Vol. 5, p. 119-130. 2015.

ISO 3183:2012 Petroleum and natural gas industries – Steel pipe for pipelines transportation system. 3ª edição. 179p. ISO/TC 67/SC 2. 2012.

KETZER, J. M. (Org.) **Brazilian atlas of CO₂ capture and geological storage**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2014. 66 p.

KRITZER, P. Corrosion in high-temperature and supercritical water and aqueous solutions: a review. **J. of Supercritical Fluids**. Vol. 29, p. 1-29. 2004.

KO, M.; INGHAM, B.; LAYCOCK, N.; WILLIAMS, D. E. In situ synchrotron X-ray diffraction study of the effect of microstructure and boundary layer conditions on CO₂ corrosion of pipeline steels. **Corrosion Science**. Vol. 90, p. 192-201. 2015.

LÓPEZ, D. A.; PÉREZ, T.; SIMISON, S. N. The influence of microstructure and chemical composition of carbon and low alloy steels in CO₂ corrosion. A state-of-the-art appraisal. **Material and Design**. Vol. 24, p. 561-575. 2003.

LIN, G.; ZHENG, M.; BAI, Z.; ZHAO, X. Effect of temperature and pressure on the morphology of carbon dioxide corrosion scales. **Corrosion**. Vol. 62, p. 501–507. 2006.

LIN, X.; LIU, W.; WU, F.; XU, C.; DOU, J.; LI, M. Effect of O₂ on corrosion of 3Cr steel in high temperature and high pressure CO₂-O₂ environment. **Applied Surface**. Vol. 329, p. 104-115. 2015.

MACDONALD, D. D. Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy. **Electrochim. Acta**. Vol. 51, p. 1376-1388. 2006.

MANSFELD, F.; KENDIG, M. W. Evaluation of Anodized Aluminum Surfaces with Electrochemical Impedance Spectroscopy. **J. Electrochem. Soc.** Vol. 135, p. 828-833. 1988.

MANSFELD, F.; PHILLIPPE, M. Analytical methods in corrosion science and

engineering. Estados Unidos: Taylor & Francis Group, LLC. 2006. 760 p.

MARTENS, S.; LIEBSCHER, A.; MÖLLER, F.; HENNINGES, J.; KEMPKA, T.; LÜTH, S.; NORDEN, B.; PREVEDEL, B.; SZIZYBALSKI, A.; ZIMMER, M.; KÜHN, M. CO₂ storage at the Ketzin pilot site, Germany: Fourth year of injection, monitoring, modelling and verification. **Energy Procedia**. Vol. 37, p. 6434-6443. 2013.

MOISEEVA, L. S.; RASHEVSKAYA, N. S. Effect of pH value on corrosion behavior of steel in CO₂-containing aqueous media. Russian Journal of Applied Chemistry. v. 75, p. 1625-1633, 2002.

NAZARI, M. H.; ALLAHKARAM S. R.; KERMANI, M. B. The effects of temperature and pH on the characteristics of corrosion product in CO₂ corrosion of grade X70 steel. **Materials and Design**. Vol. 31, p. 3559-3563. 2010.

NESIC, S. Key issues related to modelling of internal corrosion of oil and gas pipelines – A review. **Corrosion Science**. Vol. 49, p. 4308-4338. 2007.

NESIC, S.; LEE, K. L. J. A Mechanistic Model for Carbon Dioxide Corrosion of Mild Steel in the Presence of Protective Iron Carbonate Films—Part 3: Film Growth Model. **Corrosion Section Section**. p. 616-628. 2003.

NORDSVEEN, M.; NESIC, S.; NYBORG, R.; STANGELAND, A. A mechanistic model for carbon dioxide corrosion of mild steel in the presence of protective iron carbonate films – part1: theory and verification. **Corrosion Science**. p 443 – 456, 2001.

OSSAI, C. I.; BOSWELL, B.; DAVIES, I. J. Pipeline failures in corrosive environments – A conceptual analysis of trends and effects. **Engineering Failure Analysis**. Vol. 56, p. 36-58. 2015.

PAOLINELLI, L. D.; PÉREZ, T.; SIMISON, S. N. The effect of pre-corrosion and steel microstructure on inhibitor performance in CO₂ corrosion. **Corrosion Science**. Vol. 50, p. 2456-2464. 2008.

PEÑA, J.; TORRES, E.; TURRERO, M. J.; ESCRIBANO, A.; MARTÍN, P. L. Kinetic modelling of the attenuation of carbon steel canister corrosion due to diffusive transport through corrosion product layers. **Corrosion Science**. Vol. 50, p. 2197-2204. 2008.

PETROBRAS. Pré-sal: Produção de Petróleo e Gás Natural. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao/exploracao-e-producao-de-petroleo-e-gas/pre-sal/>>. Acesso em: 17 de dez. 2016.

PETROBRAS. Fatos e Dados: Vamos operar o quarto sistema de separação e reinjeção de gás carbônico no pré-sal. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/fatos-e-dados/vamos-operar-o-quarto-sistema-de-separacao-e-reinjecao-de-gas-carbonico-no-pre-sal.htm>>. Acesso em: 10 de jan. 2017.

PFENNIG, A.; BÄßLER, R. Effect of CO₂ on the stability of steels with 1% and 13% Cr in saline water. **Corrosion Science**. Vol. 51, p. 931-940. 2009.

PFENNIG, A.; KRANZMANN, A. Effects of saline aquifer water on the corrosion behavior of injection pipe steels 1.4034 and 1.7224 during exposure to CO₂ environment. **Energy Procedia**. Vol. 1, p. 3023-3029. 2009.

PFENNIG, A.; LINKE, B.; KRANZMANN, A. Corrosion behavior of pipe steels exposed for 2 years to CO₂-saturated saline aquifer environment similar to the CCS-site Ketzin, Germany. **Energy Procedia**. Vol. 4, p. 5122-5129. 2011.

PILOTSTANDORT KETZIN. Complete research project. Disponível em: <<http://www.co2ketzin.de/en/complete-research-project/summary.html>>. Acesso em: 12 de fev. 2017.

POTTMAIER, D.; MELO, C. R.; SARTOR, M. N.; KUESTER, S.; AMADIO, T. M.; FERNANDES, C. A. H.; MARINHA, D.; ALARCON, O. E. The Brazillian energy matrix: From a materials science and engineering pespective. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. Vol. 19, p. 678–691. 2013.

REN, C.; WANG, W.; JIN, X.; LIU, L.; SHI, T. Physicochemical performance of FeCO₃ films influenced by anions. **Royal Society of Chemistry**. Vol. 5, p. 20302-20308. 2015.

RODRIGUES, T. R. S. A. Corrosão do aço API5L X65 por CO₂: propriedades dos filmes de produtos de corrosão em pressões subcríticas e supercríticas. 132 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2016.

RUHL, A. S.; KRANZMANN, A. Corrosion in supercritical CO₂ by diffusion of flue gas acid and water. **J. of Supercritical Fluids**. Vol. 68, p. 81-86. 2012.

SENGER, R.; MARSCHALL, P.; FINSTERLE, S. Investigation of two-phase flow phenomena associated with corrosion in an SF/HLW repository in Opalinus Clay, Switzerland. **Physics and Chemistry of the Earth**. Vol. 33, p. 5317-5326. 2008.

STATOIL. Annual Report 2010 - Our CCS projects. Disponível em: <<http://www.statoil.com/AnnualReport2010/en/sustainability/Health,Safety,ClimateAndTheEnvironment/Climate/CarbonCaptureAndStorage/Pages/OurCCSProjects.aspx>>. Acesso em: 10 de jan. de 2017.

TAVARES, L. M.; COSTA, E. M.; ANDRADE, J. J. O.; HUBLER, R.; HUET, B. Effect of calcium carbonate on low carbon steel corrosion behavior in saline CO₂ high pressure environments. **Applied Surface Science**. Vol. 359, o. 143-152. 2015.

TRIBOLLET, B.; ORAZEM, M. E. "Electrochemical impedance spectroscopy". John Wiley & Sons, inc. 2008.

VALLOUREC GROUP. V&M 13% Cr & Super 13% Cr steel grades for Sweet CO₂ corrosion service. Disponível em <http://www.vallourec.com/OCTG/EN/E-Library/gradesbrochures/Lists/Publications/13CR_4v_1210.pdf>. Acesso em: 18 de dez. 2016.

VAN DER MEER, B. Carbon Dioxide Storage in Natural Gas Reservoirs. **Oil & Gas**

Science and Technology. Vol. 60, p. 527-536. 2005.

WIPKI, M.; IVANOVA, A.; LIEBSCHER, A.; LÜTH, S.; MÖLLER, F.; SZIZYBALSKI, A.; WIESE, B.; ZIMMER, M. Monitoring Concept for CO₂ Storage at the Ketzin Pilot Site, Germany – post-injection continuation towards transfer of liability. **Energy Procedia**. Vol. 97, p. 348-355. 2016.

WU, S. L.; CUI, Z. D.; ZHAO, G. X.; YAN, M. L.; ZHU, S. L.; YANG, X. J. EIS study of the surface film on the surface of carbon steel from supercritical carbon dioxide corrosion. **Applied Surface Science**. Vol. 1, p. 17–25. 2004.

WU, H.; LIU, L.; WANG, L.; LIU, Y. Influence of Chromium on Mechanical Properties and CO₂/H₂s Corrosion Behavior of P1110 Grade Tube Steel. **Journal of Iron and Steel Research**. Vol. 21, p. 76-85. 2014.

XIANG, Y.; WANG, Z.; XU, M.; LI, Z.; NI, W. A mechanistic model for pipeline steel corrosion in supercritical CO₂-SO₂-O₂-H₂O environments. **J. of Supercritical Fluids**. Vol. 82, p. 1-12. 2013.

XU, M.; LI, W.; ZHOU, Y.; YANG, X.; WANG, Z.; LI, Z. Effect of pressure on corrosion behavior of X60, X65, X70, and X80 carbon steels in water-unsaturated supercritical CO₂ environments. **International Journal of Greenhouse Gas Control**. Vol. 51, p. 357-368. 2016.

YAMAGUCHI, K.; SHIMODA, S.; KATO, H.; STENHOUSE, M. J.; ZHOU, W.; PAPAFOIOTOU, A.; YAMASHITA, Y.; MIYASHIRO, K.; SAITO, S. The long-term corrosion behavior of abandoned wells under CO₂ geological storage conditions: (3) Assessment of long-term (1,000-year) performance of abandoned wells for geological CO₂ storage. **Energy Procedia**. Vol. 37, p. 5804-5815. 2013.

YIN, Z. F.; FENG, Y. R.; ZHAO, W. Z.; BAI, Z. Q.; LIN, G. F. Effect of temperature on CO₂ corrosion of carbon steel. **Surface and Interface Analysis**. Vol. 41, p. 517-523. 2009.

ZHANG, G.; LU, M.; CHAI, C.; WU, Y. Effect of HCO_3^- concentration on CO_2 corrosion in oil and gas fields. **Materials**. Vol. 13, p. 44-49, 2006.

ZHANG, G. A.; CHENG, Y. F. Localized corrosion of carbon steel in a CO_2 -saturated oilfield formation water. **Electrochimica Acta**. V.56, p. 1676-1685. 2011.

ZHANG, J.; WANG, Z. L.; WANG, Z. M.; HAN, X. Chemical analysis of the initial corrosion layer on pipeline steels in simulates CO_2 -enhanced oil recovery brines. **Corrosion Science**. Vol. 65, p. 397-404. 2012.

ZHAO, J. M.; LU, Y.; LIU, H. X. Corrosion and control of P110 oil tube steel in CO_2 – saturated solution. **Corrosion Engineering, Science and Technology**. Vol. 43, p. 313-319, 2008.

ZView®, Software para computador, Scribner Associates Inc.

ANEXOS

Requisitos de Tensão de Escoamento e Resistência à Tração para os aços API 5CT (API 5CT, 2005):

Grupo	Grau	Tipo	Tensão de Escoamento				Resistência à Tração Mínima (psi)	Resistência à Tração Mínima (MPa)
			Min. (psi)	Min. (MPa)	Máx. (psi)	Máx. (MPa)		
1	H40		40.000	275,79	80.000	551,58	60.000	413,69
	J55		55.000	379,21	80.000	551,58	75.000	517,11
	K55		55.000	379,21	80.000	551,58	95.000	655,00
	N80	1	80.000	551,58	110.000	758,42	100.000	689,48
2	M65		65.000	448,16	85.000	586,05	85.000	586,05
	L80	1	80.000	551,58	95.000	655,00	95.000	655,00
	L80	9Cr	80.000	551,58	95.000	655,00	95.000	655,00
	L80	13Cr	80.000	551,58	95.000	655,00	95.000	655,00
	C90	1,2	90.000	551,58	105.000	723,95	100.000	689,48
	C95		95.000	655,00	110.000	758,42	105.000	723,95
3	T95	1,2	95.000	655,00	110.000	758,42	105.000	723,95
	P110		110.000	758,42	140.000	965,27	125.000	861,84
4	Q125	1-4	125.000	861,84	150.000	1034,21	135.000	930,79

Composição química (%) dos aços API 5CT (API 5CT, 2005):

Grupo	Grau	Tipo	Carbono		Manganês		Molibdênio		Cromo		Níquel	Cobre	Fósforo	Enxofre	Silício
			Min	Máx	Min	Máx	Min	Máx	Min	Máx	Máx	Máx	Máx	Máx	Máx
1	H40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,030	0,030	-
	J55	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,030	0,030	-
	K55	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,030	0,030	-
	N80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,030	0,030	-
2	M65	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,030	0,030	-
	L80	1	-	0,43 ^a	-	1,90	-	-	-	-	0,25	0,35	0,030	0,030	0,45
	L80	9 Cr	-	0,15	0,30	0,60	0,90	1,10	8,00	10,00	0,50	0,25	0,020	0,010	1,00
	L80	13 Cr	0,15	0,22	0,25	1,00	-	-	12,00	14,00	0,50	0,25	0,020	0,010	1,00
	C90	1	-	0,35	-	1,00	0,25 ^b	0,75	-	1,20	0,99	-	0,020	0,010	-
	C90	2	-	0,50	-	1,90	-	S.L	-	S.L	0,99	-	0,030	0,010	-
	C95	-	-	0,45 ^c	-	1,90	-	-	-	-	-	-	0,030	0,030	0,45
	T95	1	-	0,35	-	1,20	0,25 ^d	0,85	0,40	1,50	0,99	-	0,020	0,010	-
T95	2	-	0,50	-	1,90	-	-	-	-	0,99	-	0,020	0,010	-	
3	P110	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,030 ^e	0,030 ^e	-
4	Q125	1	-	0,35	-	1,00	-	0,75	-	1,20	0,99	-	0,020	0,010	-
	Q125	2	-	0,35	-	1,00	-	S.L	-	S.L	0,99	-	0,020	0,020	-
	Q125	3	-	0,50	-	1,90	-	S.L	-	S.L	0,99	-	0,030	0,010	-
	Q125	4	-	0,50	-	1,90	-	S.L	-	S.L	0,99	-	0,030	0,020	-

Nota: S.L: Sem limites, elementos mostrados devem ser indicados na análise do produto.

a O conteúdo de carbono para o L80 deve ser aumentado para 0,50% máximo se o produto é temperado a óleo.

b O conteúdo de molibdênio para o grau C90 tipo 1 não tem tolerância mínima se a espessura da parede é menor que 0,700".

c O conteúdo de carbono para o grau C95 pode ser aumentado para 0,55% máximo se o produto é temperado a óleo.

d O conteúdo de molibdênio para o grau T96, tipo 1, pode ser reduzido para 0,15% mínimo se o produto é temperado em óleo.

e O fósforo é 0,020% máx. e o enxofre é 0,010% máx. para o grau P110 soldados.

Os parâmetros eletroquímicos obtidos para todas amostras pré-corroídas estão apresentados na Tabela a seguir:

Aços	Ensaio	β_a (V/dec)	β_c (V/dec)	E_{corr} (V)	j_{corr} (A/cm²)	i_{corr} (A)	TC (mm/ano)	$E_{inicial}$ (V)	E_{final} (V)
Aço microligado com 0,04Cr	15 MPa, 50°C e 7 dias	0,032	0,047	-0,304	$1,26 \times 10^{-6}$	$9,43 \times 10^{-8}$	$1,46 \times 10^{-2}$	-0,328	-0,287
	15 MPa, 50°C, 30 dias	0,148	0,074	-0,370	$2,03 \times 10^{-5}$	$1,83 \times 10^{-6}$	0,236	-0,406	-0,268
	15 MPa, 90°C, 7 dias	0,321	0,216	-0,256	$1,57 \times 10^{-5}$	$1,76 \times 10^{-6}$	0,183	-0,371	-0,175
	15 MPa, 90°C, 30 dias	0,084	0,128	-0,104	$6,09 \times 10^{-7}$	$8,54 \times 10^{-9}$	0,00071	-0,159	-0,029
	30 MPa, 50°C, 7 dias	0,160	0,161	-0,785	$2,45 \times 10^{-4}$	$9,56 \times 10^{-6}$	2,847	-0,868	-0,703
Aço microligado com 0,31Cr	15 MPa, 50°C e 7 dias	0,055	0,054	-0,621	$4,61 \times 10^{-6}$	$1,83 \times 10^{-6}$	0,054	-0,651	-0,583
	15 MPa, 50°C e 30 dias	0,191	0,190	-0,535	$1,56 \times 10^{-7}$	$7,56 \times 10^{-8}$	$1,81 \times 10^{-3}$	-0,614	-0,437
	15 MPa, 90°C, e 7 dias	0,143	0,159	-0,414	$3,22 \times 10^{-7}$	$1,74 \times 10^{-7}$	$3,75 \times 10^{-3}$	-0,489	-0,334
	15 MPa, 90°C, e 30 dias	0,203	0,181	-0,443	$1,06 \times 10^{-9}$	$4,37 \times 10^{-10}$	$1,236 \times 10^{-5}$	-0,564	-0,356

	30 MPa, 50°C e 7 dias	0,029	0,193	-0,525	$1,50 \times 10^{-4}$	$2,06 \times 10^{-5}$	1,7465	-0,564	-0,499
Aço superduplex	15 MPa, 50°C e 30 dias	0,174	0,208	-0,485	$3,54 \times 10^{-10}$	$1,44 \times 10^{-10}$	$4,11 \times 10^{-6}$	-0,558	-0,394
	15 MPa, 90°C e 30 dias	0,272	0,256	-0,327	$5,26 \times 10^{-7}$	$1,52 \times 10^{-7}$	$6,11 \times 10^{-3}$	-0,465	-0,182
	30 MPa, 50°C e 7 dias	0,266	0,173	-0,430	$1,18 \times 10^{-9}$	$4,49 \times 10^{-10}$	$1,37 \times 10^{-5}$	-0,463	-0,329