

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

MARCY VIVIANA CHIQUILLO MÁRQUEZ

**AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO CARBONO ASTM
572 GR50 EXPOSTO A ÓLEO CRU, ÁGUA DO MAR E MISTURAS DE
ÓLEO/ÁGUA DO MAR EM CONDIÇÕES ESTÁTICAS E DINÂMICAS.**

Recife

2016

MARCY VIVIANA CHIQUILLO MÁRQUEZ

**AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO CARBONO ASTM
572 GR50 EXPOSTO A ÓLEO CRU, ÁGUA DO MAR E MISTURAS DE
ÓLEO/ÁGUA DO MAR EM CONDIÇÕES ESTÁTICAS E DINÂMICAS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Engenharia Mecânica. **Área de concentração:** Materiais e Processos De Fabricação

Orientador: Prof.^o Dr. Severino Urtiga de Filho.

Coorientador: Prof.^a Dr.^a Magda Rosângela Santos Vieira

Recife

2016

1º de novembro de 2016.

“AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO CARBONO ASTM 572
Gr50 EXPOSTO A ÓLEO CRU, ÁGUA DO MAR E MISTURAS DE ÓLEO/ÁGUA
DO MAR EM CONDIÇÕES ESTÁTICAS E DINÂMICAS”

MARCY VIVIANA CHIQUILLO MÁRQUEZ

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA OBTENÇÃO DO
TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: ENGENHARIA DE MATERIAIS E
FABRICAÇÃO

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
MECÂNICA/CTG/EEP/UFPE

Prof. Dr. SEVERINO LEOPOLDINO URTIGA FILHO
ORIENTADOR/PRESIDENTE

Prof^ª Dr^a MAGDA ROSÂNGELA SANTOS VIEIRA
COORIENTADORA

Prof. Dr. CEZAR HENRIQUE GONZALEZ
COORDENADOR DO PROGRAMA

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. SEVERINO LEOPOLDINO URTIGA FILHO (UFPE)

Prof^ª Dr^a MAGDA ROSÂNGELA SANTOS VIEIRA (UFPE)

Prof. Dr. FLÁVIO JOSÉ DA SILVA (UFPE)

Prof^ª Dr^a SARA HORÁCIO DE OLIVEIRA MACIEL (UFPE)

Catálogo na fonte
Bibliotecária Margareth Malta, CRB-4 / 1198

M357a Márquez, Marcy Viviana Chiquillo.
Avaliação da resistência à corrosão do aço carbono ASTM 572 Gr50 exposto a óleo cru, água do mar e misturas de óleo/água do mar em condições estáticas e dinâmicas / Marcy Viviana Chiquillo Márquez. - 2016.
130 folhas, il., gráfs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Severino Leopoldino Urtiga Filho.
Coorientador: Profa. Dra. Magda Rosângela Santos Vieira.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2016.
Inclui Referências e Apêndice.

1. Engenharia Mecânica. 2. Corrosão. 3. Corrosão-erosão (C-E). 4. Óleo cru. 5. Água do mar. 6. Aço ASTM 572 Gr50. I. Urtiga Filho, Severino Leopoldino. (Orientador). II. Vieira, Magda Rosângela Santos. (Coorientador). III. Título.

UFPE

621 CDD (22. ed.)

BCTG/2016-305

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por ser o meu amigo incondicional, por ser o meu maior apoio durante toda a minha vida;

A minha mãe por ser a melhor mãe do mundo, a o meu pai por ser o meu melhor conselheiro. A quem sempre está comigo nos momentos duros e nos difíceis, por ser o meu melhor amigo *“mi hermanito”*;

A minha família pelo apoio incondicional, a minha avô que está perto de Deus e desde lá cuida de mim, e ao meu avô por me esperar e me querer muito;

Ao meu orientador o professor Severino Leopoldino Urtiga Filho pelo apoio e confiança durante os meus estudos e minha pesquisa;

A minha professora Magda Rosangela Santos Vieira por ser principalmente minha amiga, meu suporte nos momentos ruins e uma pessoa única e legal;

Às meninas Jana, Gaby e ao menino magrinho Rubens porque se converteram em meus amigos, por me ouvir quando eu precisava, por fazer me rir quando eu estava triste, por me ajudar a esquecer de que estava longe de minha família;

A Tiago Varela e a Jonatas por me ajudarem na minha pesquisa;

À Lorena porque sempre acreditou em mim, em que tudo ia dar certo, por ser quem falou “hagale que usted puede solo digame que necesita y yo le ayudo”;

Aos meus amigos na Colômbia, que apesar da distância sempre estiveram comigo suportando o meu mal humor, os meus problemas e que sempre deram muito ânimo para seguir em frente e porque agora celebram junto comigo este triunfo. Angelina, Juanchita, Magduchis, Camilo, Vaquita, Chaos, Chocolito, Ing. Lorena, Manuelin;

A Capes, CNPq, FACEPE, UFPE, FINEP, ANP, Petrobras pelo apoio financeiro.

To *“PIO PIO”* who is a gift in my life, because of be near to me always when I needed him, to be a good friend, a good adviser, the best partner.

“El éxito consiste en obtener lo que se desea.

La felicidad, en disfrutar lo que se obtiene”

Ralph Waldo Emerson.

RESUMO

Nas diversas etapas processuais da indústria de petróleo – extração, recuperação, armazenamento, transporte e refino, os materiais metálicos são expostos a fluidos corrosivos e solicitações mecânicas. Na etapa de armazenamento, em tanques de petróleo, é possível evidenciar a presença de duas fases, uma oleosa e outra aquosa, que de forma isolada ou associada podem influenciar no processo corrosivo. No transporte de petróleo, apresenta-se o efeito de corrosão-erosão (C-E) gerado pela presença de sais, gases e partículas sólidas que prejudicam a integridade dos equipamentos. Este trabalho teve como objetivo avaliar o comportamento do aço ASTM 572 Gr50 exposto a óleo cru, água do mar e misturas desses fluidos em diferentes proporções; sob condições estáticas simulando tanques de armazenamento e dinâmicas, visando simular transporte dos fluidos. Foram realizados testes de imersão do aço em diferentes fluidos corrosivos (óleo cru, água do mar, misturas de óleo e água do mar nas proporções de 20 e 50 % em volume de água do mar), ao longo de 60 dias em condições estáticas e dinâmicas.

O processo corrosivo do material exposto aos diferentes meios foi analisado através de ensaios de perda de massa, análises eletroquímicas de potencial de circuito aberto (PCA), polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). A morfologia da corrosão foi avaliada através de microscopia eletrônica de microscopia óptica (MO) e varredura (MEV). Testes de microdureza Vickers e análises microestruturais foram realizados para analisar a ocorrência de mudanças nas propriedades mecânicas dos aços. Os resultados evidenciaram a influência do teor de água do mar no processo corrosivo, onde foram observados maiores valores de taxa de corrosão para os sistemas contendo maior proporção de água do mar. O mecanismo de C-E, observado nos sistemas dinâmicos mostrou ser mais agressivo que o processo de corrosão isoladamente (sistemas estáticos) o que foi observado por meio dos maiores valores de taxa de corrosão e também pelas morfologias de processo de deterioração da superfície vista por MO e MEV, onde cavidades de maior longitude e pites internos foram observados para os sistema sujeitos ao processo de C-E.

Não foram observadas mudanças significativas na microestrutura do material após exposição às condições de fluido estudadas. Os resultados de MEV mostraram a presença de corrosão localizada em todos os sistemas, inclusive para os sistemas contendo apenas óleo cru, que apresentou baixa taxa de corrosão. Os ensaios eletroquímicos de PCA, polarização e EIE realizados com os eletrólitos advindos dos

ensaios de imersão (fase aquosa) mostraram que o contato entre fluidos distintos (óleo e água do mar) sob condições de agitação, promove uma intensa troca composicional entre os meios, aumentando a agressividade e modificando a interação metal/meio. O eletrólito proveniente do sistema dinâmico contendo mistura de óleo e água do mar (50%) foi o que se mostrou mais agressivo, visto que no ensaio de polarização linear apresentou o maior valor de densidade de corrente anódica.

Palavras chave: Corrosão. Corrosão-Erosão (C-E). Óleo cru. Água do mar. Aço ASTM 572 Gr50.

ABSTRACT

In the various procedural stages of the oil industry - extraction, recovery, storage, transportation and refining, metal materials are exposed to corrosive fluids and mechanical stresses. In oil tanks of the storage step, it is possible to demonstrate the presence of two phases, an oily and other aqueous, which isolated or associated, can influence the corrosion process. In the oil transport the corrosion-erosion (C-E) effect is present and it is generated by the presence of salts, gases and solid particles that can influence the integrity of the equipment. This study aimed to evaluate the behavior of ASTM 572 GR50 steel exposed to crude oil, sea water and mixtures of these fluids in different proportions; under static conditions simulating storage tanks and dynamic conditions, aiming to simulate fluid transport. Immersion tests were performed in different corrosive fluids (crude oil, seawater, oil mixtures and sea water in the proportions of 20 to 50% by seawater volume) for 60 days, under static conditions and dynamics. The corrosive process of material exposed to different media was analyzed by mass loss tests and electrochemical analysis of open circuit potential (OCP), potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The morphology of corrosion was assessed by microscopy optical (OM) and scanning electron microscopy (SEM). Vickers microhardness testing and microstructure analysis were performed to examine the changes occurring in the mechanical properties of steels. The results showed the influence of the seawater content in the corrosion process, in which were observed higher corrosion rate values for the systems containing higher proportion of seawater. The C-E mechanism, seen in dynamical systems proved to be more aggressive than corrosion process isolated (static systems) which was observed by means of higher corrosion rate values and also by the morphologies of the surface deterioration process seen by OM and SEM, where the greater length and internal cavities pits were observed for the system subject to the C-E process; There were not significant changes in the microstructure of the material after exposure to conditions fluid studied. SEM results showed the presence of localized corrosion on all systems, including systems containing only crude oil, which showed low corrosion rate. Electrochemical test OCP, polarization and EIS conducted with electrolytes arising from immersion tests (aqueous phase), showed that the contact between different fluids (oil and seawater) under agitation conditions, promotes an intense exchange compositional between the fluids, increasing the aggressiveness and modifying the metal/media interaction. The electrolyte from the dynamic system containing a mixture of oil and seawater (50%) was the more aggressive electrolyte, as can be seen in the linear polarization that showed the highest value of anodic current density.

Keywords: Corrosion. Corrosion-Erosion (C-E). Crude oil. Seawater. ASTM 572 Gr50 Steel.

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE FIGURAS DO CAPÍTULO 2

Figura 2.1. Representação energética do ciclo dos metais	20
Figura 2.2. Representação esquemática pilha eletroquímica.....	22
Figura 2.3. Esquema representativo das zonas anódicas (-) e catódicas (+) num material	23
Figura 2.4. Representação esquemática das diferentes formas do pite	25
Figura 2.5. Formas de corrosão em aços ao carbono- (a) Uniforme; (b) Em placas; (c) Alveolar; (d) Pite; (e) Intergranular e (f) Transgranular.	27
Figura 2.6. Esquema representativo do mecanismo erosão por lodo	34
Figura 2.7. Representação Curva de Potencial de Circuito Aberto (PCA)	38
Figura 2.8. Esquema representativo de um arranjo experimental para medida de potencial de circuito aberto. (OCP)	39
Figura 2.9. Representação duma típica célula para o teste eletroquímico.....	41
Figura 2.10. Curvas de polarização anódica (i_a) e catódica (i_c) num diagrama monologarítmico ...	41
Figura 2.11. Vetores em coordenadas Real e Imaginário.....	44
Figura 2.12. Diagrama de Nysquist para um sistema eletroquímico simples.....	46
Figura 2.13. Estrutura esquemática de um reservatório de petróleo	49
Figura 2.14. Representação esquemática do método de recuperação de petróleo mediante injeção de água	50
Figura 2.15. Classificação materiais metálicos	53
Figura 2.16. Influência de alguns dos elementos químicos comumente encontrados nos aços microligados.....	55
Figura 2.17. Microestrutura típica de um aço ASTM 572 Gr50	56
Figura 2.18. Perlita degenerada num aço microligado com Niobio.	57

LISTA DE FIGURAS DO CAPÍTULO 3

Figura 3.1. Representação do corpo de prova usado nos ensaios de perda de massa.....	59
Figura 3.2. Corpo de prova após tratamento de superfície.....	59
Figura 3.3. Representação do corpo de prova utilizado para os ensaios eletroquímicos.	60
Figura 3.4. Etapas da montagem do sistema estático. (a) Recipiente; (b) Corpos de Prova suspensos por fio de nylon; (c) inserção água do mar e óleo; (d) Sistema bifásico óleo/água do mar 50%.	62
Figura 3.5. Sistemas estáticos para monitoramento do processo de corrosão em diferentes fluidos: (a) Sistema água do mar 100%; (b) Sistema óleo 100%; (c) Sistema bifásico óleo/água do mar 50%.	63
Figura 3.6. Desenho das hastes utilizadas na fixação e agitação dos corpos de prova nos sistemas dinâmicos	64
Figura 3.7. Etapas da montagem do sistema estático. (a) Recipiente; (b) Corpos de Prova suspensos na haste; (c) Imersão dos corpos de prova no meio; (d) Sistema água do mar 100%.	65
Figura 3.8. Sistemas dinâmicos para monitoramento do processo de corrosão em diferentes fluidos..	65
Figura 3.9. Processo de limpeza e decapagem	66
Figura 3.10. Representação esquemática da Célula eletroquímica	68
Figura 3.11. Fluxograma da metodologia utilizada.....	69

LISTA DE FIGURAS DO CAPÍTULO 4

Figura 4.1. Sistemas estáticos após 15, 30 e 60 dias de imersão. a) Perda de massa e b) Taxa de corrosão	71
--	----

Figura 4.2. Sistemas estáticos após 15, 30 e 60 dias de imersão. a) Perda de massa, b) Taxa de corrosão	74
Figura 4.3. Esquema comparativo dos valores de taxa de corrosão dos sistemas estático e dinâmico após imersão: a) 15 dias e b) 60 dias.....	75
Figura 4.4. MO corpo de prova do aço ASTM 572 Gr50 após jateamento.	79
Figura 4.5. Corpos de prova e MO após imersão no sistema SAE. a) 15 dias, b) 30 dias e c) 60 dias.	79
Figura 4.6. Corpos de prova e MO após imersão no sistema SOE. a) 15 dias, b) 30 dias e c) 60 dias.	80
Figura 4.7. Corpos de prova e MO após imersão no sistema SC1E. a) 15 dias petróleo, b) 15 dias água do mar, c) 30 dias petróleo, d) 30 dias água do mar, e) 60 dias petróleo e f) 60 dias água do mar.....	81
Figura 4.8. Comportamento do fluido nos corpos de prova durante os ensaios dinâmicos.	82
Figura 4.9. Corpos de prova e MO após 60 dias de imersão no sistema SAD. a) Face posterior, b) Face frontal.	83
Figura 4.10. Corpos de prova e MO após 60 dias de imersão no sistema SOD. a) Face posterior, b) Face frontal.....	83
Figura 4.11. Corpos de prova e MO após 60 dias de imersão no sistema SC1D. a) Face posterior submersa na água do mar, b) Face posterior submersa no petróleo, c) Face frontal submersa na água do mar e d) Face frontal submersa no petróleo.	84
Figura 4.12. Corpos de prova e MO após 60 dias de imersão no sistema SC2D. a) Face posterior submersa na água do mar, b) Face posterior submersa no petróleo, c) Face frontal submersa na água do mar e d) Face frontal submersa no petróleo.	85
Figura 4.13. MEV corpo de prova do aço ASTM 572 Gr50 após jateamento.	88
Figura 4.14. MEV dos corpos de prova após imersão no sistema estático SAE. a) 15 dias, b) 30 dias e c) 60 dias.	89
Figura 4.15. MEV dos corpos de prova após imersão no sistema estático SOE. a) 15 dias, b) 30 dias e c) 60 dias.	89
Figura 4.16. MEV dos corpos de prova após imersão no sistema estático SC1E. a) 15 dias petróleo, b) 15 dias água do mar, c) 30 dias petróleo, d) 30 dias água do mar, e) 60 dias petróleo, f) 60 dias água do mar.....	90
Figura 4.17. MEV dos corpos de prova após 60 dias de imersão no sistema SAD. a) Face posterior, b) Face frontal.....	92
Figura 4.18. MEV dos corpos de prova após 60 dias de imersão no sistema SOD. a) Face posterior, b) Face frontal.....	92
Figura 4.19. MEV corpos de prova após 60 dias de imersão no sistema SC1D. a) Face posterior submersa na água do mar, b) Face frontal submersa na água do mar, c) Face posterior submersa no petróleo e d) Face frontal submersa no petróleo.	93
Figura 4.20. MEV corpos de prova após 60 dias de imersão no sistema SC2D. a) Face posterior submersa na água do mar, b) Face frontal submersa na água do mar, c) Face posterior submersa no petróleo e d) Face frontal submersa no petróleo.	94
Figura 4.21. Microestrutura corpo de prova aço ASTM 572 Gr50 após jateamento. a) Superficial e aumento de 10000X b) longitudinal e c) transversal.....	97
Figura 4.22. Microestrutura superficial das amostras após 60 dias de imersão no sistema SC2D. a) zona exposta na água do mar b) zona exposta no óleo cru.....	99
Figura 4.23. Perfil de Microdureza do aço ASTM 572 Gr50 após jateamento.....	100
Figura 4.24. Resultados ensaio de microdureza HV após limpeza e decapagem acida. a) Sistemas estáticos, b) Sistemas dinâmicos face posterior e c) Sistemas dinâmicos face frontal.....	102
Figura 4.25. Comparativo da microdureza após 60 dias de imersão nos fluidos investigados, em condições estáticas e dinâmicas	102

Figura 4.26. Resultados ensaio de microdureza HV. a) sistemas estáticos e b) sistemas dinâmicos..	103
Figura 4.27. Curvas de PCA na água de mar extraída dos sistemas de imersão estáticos SAE e SC1E após 60 dias de exposição	104
Figura 4.28. Curvas de PCA na água de mar extraída dos sistemas de imersão dinâmicos SAD, SC1D e SC2D após 60 dias de exposição.....	106
Figura 4.29. Curvas PCA dos valores de potencial do aço ASTM 572 Gr50 na água do mar extraída dos sistemas estáticos e dinâmicos após 60 dias de imersão.....	108
Figura 4.30. Curvas de Polarização após 60 dias de exposição na água do mar extraída dos sistemas de imersão estáticos SAE e SC1E.....	109
Figura 4.31. Curvas de Polarização após 60 dias de exposição na água do mar extraída dos sistemas de imersão dinâmicos SAD, SC1D e SC2D.	112
Figura 4.32. Curvas de Polarização após 60 dias de exposição na água do mar extraída dos sistemas estáticos e dinâmicos.....	114
Figura 4.33. Diagramas de Nyquist do aço ASTM 572 Gr50 exposto aos eletrólitos obtidos sob condições estáticas após 60 dias de imersão.	116
Figura 4.34. Diagramas de Nyquist do aço ASTM 572 Gr50 exposto aos eletrólitos obtidos sob condições dinâmicas no sistema SAD.....	118
Figura 4.35. Diagramas de Nyquist do aço ASTM 572 Gr50 exposto aos eletrólitos obtidos sob condições dinâmicas no sistema SC1D.	118
Figura 4.36. Diagramas de Nyquist do aço ASTM 572 Gr50 exposto aos eletrólitos obtidos sob condições dinâmicas no sistema SC2D	119

LISTA DE TABELAS

LISTA DE TABELAS DO CAPÍTULO 2

Tabela 2.1. Características da corrosão eletroquímica e corrosão química.....	21
Tabela 2.2. Principais íons salinos da água do mar.....	30
Tabela 2.3. Classificação de águas quanto à salinidade.	30
Tabela 2.4. Avaliação qualitativa da taxa de corrosão	35
Tabela 2.5. Composição química do petróleo	48

LISTA DE TABELAS DO CAPÍTULO 3

Tabela 3.1. Composição química do aço ASTM 572 Gr 50	58
Tabela 3.2. Análise físico-química da Água do Mar.	61
Tabela 3.3. Fluidos investigados nos sistemas estáticos	61
Tabela 3.4. Fluidos investigados nos sistemas dinâmicos.....	62
Tabela 3.5. Disposição dos recipientes usados nos sistemas dinâmicos.	64
Tabela 3.6. Tempos de limpeza e decapagem para os aços ASTM 572 Gr50	66

LISTA DE TABELAS DO CAPÍTULO 4

Tabela 4.1. Diferença percentual dos valores de Taxa de corrosão dos sistemas dinâmicos e estáticos em 15 e 60 dias.....	76
Tabela 4.2. Taxa de Corrosão (mm/ano) e classificação da corrosividade para as condições de ensaio de imersão.	77
Tabela 4.3. Imagens comparativas das amostras após 60 dias de imersão nos sistemas estáticos e dinâmicos	86
Tabela 4.4. Longitude máxima das cavidades nas amostras após 60 dias de imersão nos sistemas estáticos e dinâmicos.....	95
Tabela 4.5. Quantidade das fases e tamanho do grão da seção superficial.	97
Tabela 4.6. Microestrutura superficial das amostras após 60 dias de imersão nos sistemas.....	98
Tabela 4.7. Diferença percentual dos valores de Microdureza dos sistemas dinâmicos e estáticos em 15 e 60 dias.....	103
Tabela 4.8. Valores dos Potenciais para o aço ASTM 572 G50 exposto na água do mar extraída dos sistemas dinâmicos.....	107
Tabela 4.9. Valores dos Potenciais para o aço ASTM 572 G50 exposto na água do mar extraída dos sistemas dinâmicos e estáticos.	108
Tabela 4.10. Dados obtidos pela extrapolação da reta de Tafel para o aço ASTM 572 Gr50 exposto a eletrólitos provenientes dos sistemas estáticos.....	110
Tabela 4.11. Dados obtidos pela extrapolação da reta de Tafel para o aço ASTM 572 Gr50 exposto a eletrólitos provenientes dos sistemas dinâmicos.....	113
Tabela 4.12. Dados obtidos pela extrapolação da reta de Tafel para o aço ASTM 572 Gr50 exposto a eletrólitos provenientes dos sistemas estáticos.....	114
Tabela 4.13: Resistência à polarização para os ensaios realizados com os eletrólitos provenientes dos sistemas estáticos	117
Tabela 4.14. Resistência à polarização para os ensaios realizados com os eletrólitos provenientes dos sistemas estáticos	120

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
1.1.	OBJETIVOS	19
1.1.1.	Objetivo Geral	19
1.1.2.	Objetivos específicos.....	19
2	REVISÃO DE LITERATURA.....	20
2.1.	CORROSÃO: CONCEITOS INICIAIS	20
2.1.1.	Mecanismos de Corrosão	20
2.1.2.	Tipos de Pilhas Eletroquímicas	22
2.1.3.	Formas de Corrosão.....	24
2.1.4.	Meios Corrosivos.....	27
2.1.5.	Corrosão associada a Solicitações mecânicas	32
2.2.	TÉCNICAS PARA ESTUDO DA CORROSÃO.....	34
2.2.1.	Taxa de corrosão.....	34
2.3.	TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS APLICADAS À CORROSÃO	37
2.3.1.	Potencial de Circuito Aberto (PCA).....	37
2.3.2.	Polarização Linear	39
2.3.3.	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	43
2.4.	INDÚSTRIA DO PETRÓLEO	47
2.5.	SELEÇÃO DE MATERIAIS METÁLICOS	52
2.5.1.	Aços Microligados.....	54
2.5.2.	Microestruturas características dos aços microligados.....	56
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	58
3.1.	PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA.....	58
3.1.1.	Corpos de prova para ensaio de perda de massa	58
3.1.2.	Corpos de prova para ensaios eletroquímicos	59
3.2.	DESCRIÇÃO DOS FLUIDOS INVESTIGADOS.....	60
3.3.	MONTAGEM DOS SISTEMAS DE SIMULAÇÃO DE CORROSÃO	62
3.3.1.	Sistemas Estáticos.....	62
3.3.2.	Sistemas Dinâmicos.....	63
3.4.	PERDA DE MASSA	66
3.5.	ANÁLISE DA MICROESTRUTURA	67
3.6.	MICRODUREZA	67

3.7.	CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE POR MICROSCOPIA	67
3.8.	ENSAIOS ELETROQUÍMICOS	68
3.9.	FLUXOGRAMA DOS EXPERIMENTOS DESENVOLVIDOS	68
4 -	<i>RESULTADOS E DISCUSSÃO</i>	70
4.1.	PERDA DE MASSA E TAXA DE CORROSÃO	70
4.2.	CARACTERIZAÇÃO SUPERFICIAL POR MICROSCOPIA ÓTICA (MO).	78
4.3.	CARACTERIZAÇÃO SUPERFICIAL POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).	88
4.4.	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL.....	95
4.5.	ENSAIOS DE MICRODUREZA VICKERS (HV)	99
4.6.	ENSAIOS ELETROQUÍMICOS DE CORROSÃO	104
4.6.1.	Potencial de Circuito Aberto	104
4.6.2.	Polarização Linear	109
4.6.3.	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	116
5 -	CONCLUSÕES	122
	<i>REFERENCIAS</i>	124

1 - INTRODUÇÃO

O processo de corrosão é definido como a deterioração de um material geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente que pode ou não estar associada a esforços mecânicos. A ação do meio tem forte influência no processo corrosivo, pois pode atuar através de parâmetros de natureza química, física e biológica. De forma geral, a corrosão corresponde a um processo espontâneo, no qual os materiais na sua forma metálica passam a forma de óxidos e outros compostos, buscando uma maior estabilidade termodinâmica (GENTIL 2011).

Diversos setores são atingidos pela corrosão, desde equipamentos domésticos, a sistemas de transportes e equipamentos industriais, dentre outros. Os problemas ocasionados pela corrosão na indústria são frequentes, e podem gerar perdas diretas, associadas a custos financeiros mensuráveis, como substituição de peças danificadas, e perdas indiretas, que estão associadas a acidentes humanos e ambientais.

O estudo dos processos de corrosão torna-se muito importante, pois cerca da metade das falhas dos materiais são atribuídas a esse fenômeno. Grande parte dos materiais atingidos pela corrosão tem a sua durabilidade e desempenho comprometidos e deixam de atingir as propriedades requeridas para seus devidos fins (FRAUCHES-SANTOS, 2013).

Dentre os diversos materiais que podem sofrer corrosão, o aço carbono é o mais utilizado na indústria, cerca de 20% do aço produzido destina-se à reposição de partes de equipamentos, peças ou instalações corroídas (FRAUNCHES-SANTOS, 2013; VIEIRA, 2013). As indústrias de petróleo e petroquímicas são as que mais sofrem ataque de agentes corrosivos, causando prejuízos em toda a cadeia produtiva, desde sua extração até o refino, essas falhas prejudicam o processo, atrasam o cronograma operacional de produção, geram altos custos de manutenção além de gerar riscos à saúde e ao meio ambiente.

Na indústria de petróleo o contato dos equipamentos e ferramentas com meios corrosivos, é um assunto muito importante, mas poucos estudos têm sido efetuados em relação ao processo de corrosão na mistura destes fluidos. Em tanques de armazenamento e tubulações de transporte de petróleo, predominam, respectivamente, condições estáticas e dinâmicas, onde em ambos os casos pode haver mistura de óleo e água. No caso dos tanques, é comum a ocorrência de geração de duas fases bem distintas, aquosa e oleosa; no caso das tubulações, prevalece a ocorrência de sistemas emulsionados (ELIYAN, 2013; SHERIF, 2014)

Diante da elevada demanda da indústria de petróleo, torna-se relevante o desenvolvimento de pesquisas direcionadas ao estudo de resistência à corrosão de materiais expostos a fluidos corrosivos (STACK; ABDULRAHMEN, 2010; VIEIRA, 2013). Devido aos baixos custos e excelentes propriedades mecânicas, tais como elevada resistência, tenacidade e boa soldabilidade os aços alta resistência e baixa liga (ARBL), tem incrementado o seu uso nas indústrias automotiva, de mineração, construção, plataformas marítimas e semi-submersíveis (exploração e produção em águas profundas), e grande destaque é dado para seu uso nos tanques de armazenamento e tubulações para transporte de óleo cru e gás (SHERIF, 2014; LIU 2014; JORGE, 2015).

Além do processo de corrosão, merece destaque o efeito mecânico promovido pela ação de particulados presentes no meio, os quais contribuem conjuntamente para intensificação do processo de perda de massa através da ação sinérgica denominada de corrosão-erosão (C-E) (THOMAS, 2004; ZHANG, 2009; VIEIRA, 2013; LIU, 2014).

O processo C-E é ocasionado pela ação associada de um meio corrosivo com partículas sólidas, que promovem um efeito de deterioração mais acentuado do que a degradação gerada pelos processos isolados. O mecanismo de C-E promove diminuição da vida útil nos materiais, gerando elevadas perdas nas tubulações de transporte, tanques de armazenamento e demais equipamentos de extração do petróleo (ZHANG, 2009, STACK; ABDULRAHMEN, 2012, LIU 2014).

O intenso uso de aços no armazenamento e transporte de fluido na indústria do petróleo, associado à deterioração pelos processos de corrosão e C-E, torna o estudo de materiais expostos a essas condições bastante importantes, visando-se evitar a geração de elevados custos associados à manutenção e troca dos equipamentos, tanques e tubulações.

Tem sido crescente a utilização de aços de alta resistência e baixa liga (ABRL) na indústria de petróleo, principalmente em tanques e tubulações (ZHANG, 2009; SHERIF, 2013). Segundo Liu *et al.* (2009), estudos relativos às propriedades mecânicas e de soldabilidade dos aços ABRL usados na construção de estruturas metálicas tem sido investigadas de forma mais ampla, contudo, faz-se necessário estudar de forma associada, as propriedades corrosivas e a resistência ao processo de C-E desses materiais quando expostos a fluidos da indústria de petróleo.

De acordo com estudo realizado por Liu *et al.* (2014), pequenas quantidades de elementos ligam tais como Cr, Cu, Ni, P e S fornecem excelente resistência à corrosão atmosférica devido ao desenvolvimento de uma camada protetora na superfície do aço. Choi e Kim (2000) ressaltam que elementos de liga como Cr e Ni conseguem formar uma camada de óxido protetora em condições aquosas. Desse modo, elementos como V, Mo, Al e Ti em pequenas quantidades, junto aos elementos anteriormente mencionados, provavelmente podem conferir ao material, maior resistência à corrosão quando exposto a sistemas contendo água do mar e misturas de óleo/água do mar.

Buscando aproveitar as excelentes características mecânicas e a boa resistência à corrosão atmosférica, apresentadas pelo aço estrutural ASTM 572 Gr50, as quais são proporcionadas pelos seus elementos de liga, com destaque para o Cr, Ni, Mo, V e Nb, os quais permitem uma ampla diversidade de aplicações (plataformas marítimas, tubulações, estruturas), o presente trabalho propõe avaliar o comportamento desse aço em diferentes meios da indústria do petróleo (óleo, água do mar e misturas óleo/água do mar) em condições estáticas, simulando tanques de armazenamento e dinâmicas, na tentativa de simular o transporte de fluidos. O estudo do processo de corrosão e corrosão-erosão (C-E) de metais causados por fluidos da indústria de petróleo foi o foco de pesquisa e desenvolvimento desta dissertação.

ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

O primeiro capítulo apresenta a importância, a originalidade e os objetivos do trabalho. O segundo capítulo corresponde à revisão de literatura na área de objeto de estudo, onde são abordados conceitos relativos à indústria de petróleo, o processo de corrosão presentes na indústria de petróleo e a abordagem de técnicas gravimétricas, eletroquímicas, microscópicas e microdureza utilizadas para monitoramento dos processos de corrosão.

No terceiro capítulo, são descritos a metodologia e os materiais utilizados durante a pesquisa, sendo apresentados: a composição e formato dos corpos-de-prova utilizados; os fluidos investigados; a montagem dos sistemas de ensaio de simulação de corrosão estáticos e dinâmicos; perda de massa, ensaios eletroquímicos (potencial de circuito aberto, polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica), análise de microscópica, microestrutural e de microdureza.

Os ensaios simulativos de corrosão foram realizados em fases e são apresentados neste trabalho, na forma de duas séries. A primeira série consistiu no estudo do efeito de diferentes

proporções de água do mar e óleo bruto em condições estáticas, no processo corrosão do aço ASTM 572 Gr50. A segunda série consistiu no estudo do efeito de diferentes proporções de água do mar e óleo bruto em condições dinâmicas, no processo corrosão do aço ASTM 572 Gr50.

A apresentação e a discussão dos resultados foram realizados com base nas duas séries anteriormente descritas, e corresponde ao quarto capítulo desta dissertação. Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados referentes ao monitoramento de perda de massa para obtenção da taxa de corrosão; monitoramento eletroquímico, análise microscópica, análise microestrutural e da microdureza do aço. O quinto capítulo traz as conclusões do trabalho e comentários adicionais sobre os resultados.

1.1. OBJETIVOS

1.1.1. Objetivo Geral

O presente trabalho teve como objetivo avaliar a resistência à corrosão do aço carbono ASTM 572 Gr50 exposto a óleo cru, água do mar e misturas de óleo/água do mar em condições estáticas e dinâmicas.

1.1.2. Objetivos específicos

- Determinar a taxa de corrosão do aço por meio da análise de perda de massa do aço ASTM 572 Gr50 exposto a óleo, água do mar e mistura desses fluidos ao longo de 60 dias de exposição, sob condições estáticas e dinâmicas;
- Avaliar as morfologias do processo de corrosão através das técnicas de microscopia ótica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Observar as mudanças da microestrutura e microdureza dos aços ASTM 572 Gr50 submetidos ao processo de corrosão nos meios investigados;
- Analisar o efeito do processo de corrosão-erosão na deterioração do aço ASTM 572 Gr50, por meio de comparativo entre os ensaios estáticos e dinâmicos;
- Estudar o processo de corrosão na fase aquosa através de técnicas eletroquímicas de potencial de circuito aberto, polarização linear e espectroscopia de impedância eletroquímica;

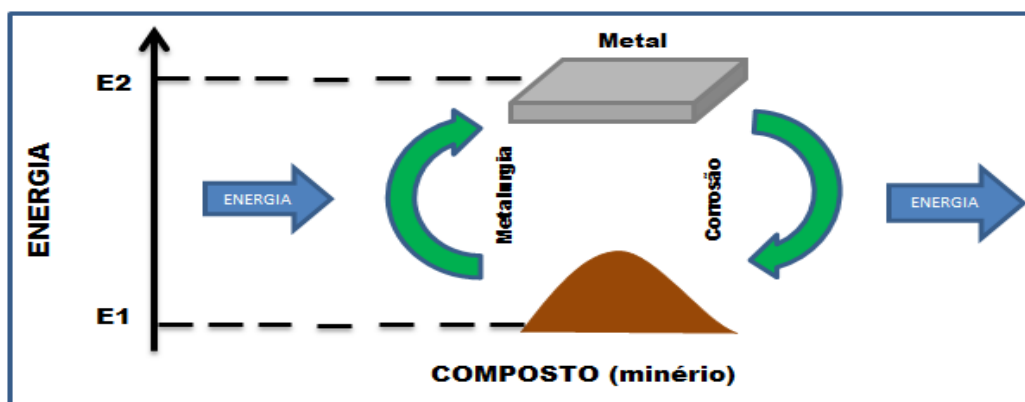
2 - REVISÃO DE LITERATURA.

2.1. CORROSÃO: CONCEITOS INICIAIS

O processo de corrosão consiste na deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente na presença ou não de esforços mecânicos. O termo corrosão algumas vezes é aplicado à degradação de plásticos, concreto e madeira, contudo, essa terminologia é mais associada aos materiais metálicos. (NUNES, 2007; GENTIL, 2011).

A corrosão, na maioria das vezes, corresponde a um processo natural no qual um metal refinado se converte a uma forma mais estável, tais como óxidos, hidróxidos ou sulfuretos, semelhantes aos compostos encontrados na natureza, dos quais o metal na forma metálica foi obtido, razão pela qual se pode considerar o processo de corrosão como o inverso dos processos metalúrgicos. A Figura mostra um esquema do comportamento energético do ciclo dos metais.

Figura 2.1. Representação energética do ciclo dos metais



Fonte: Próprio Autor.

2.1.1. Mecanismos de Corrosão

O processo de corrosão pode ocorrer através de dois diferentes mecanismos: químico e eletroquímico (NUNES, 2007).

O mecanismo de corrosão química é também conhecido como corrosão em meio não aquoso ou corrosão seca, esse processo ocorre com menor frequência na natureza, sendo observado em operações com elevadas temperaturas. O mecanismo químico é caracterizado pela reação química direta entre o metal e o agente corrosivo, sem que haja deslocamento de

elétrons de outras áreas. Ocorre em condições restritas, destacando-se a oxidação em altas temperaturas, embora também possa ocorrer à temperatura ambiente, sobretudo em meios gasosos. O produto da corrosão forma-se na superfície do metal atacado, criando uma camada cujas propriedades variam de acordo com as condições em que a reação se processa. Essa camada, em alguns casos, possibilita a formação de uma camada protetora que pode bloquear as reações subsequentes, protegendo o metal (DUTRA e NUNES, 2006; MOREIRA, 2012).

A corrosão eletroquímica é o processo mais comum, e se caracteriza principalmente, por ocorrer na presença de água em estado líquido, formando pilhas eletroquímicas, em temperaturas abaixo do ponto de orvalho. A Tabela 2.1 apresenta as principais características associadas a cada um desses dois mecanismos.

Tabela 2.1. Características da corrosão eletroquímica e corrosão química.

Natureza do Processo Corrosivo	Características
Corrosão eletroquímica (corrosão aquosa)	Presença de água líquida
	Temperatura abaixo do ponto de orvalho
	Formações de pilhas ou células eletroquímicas
Corrosão química (corrosão seca)	Ausência de água líquida
	Temperatura acima do ponto de orvalho
	Interação direta entre o metal e o meio

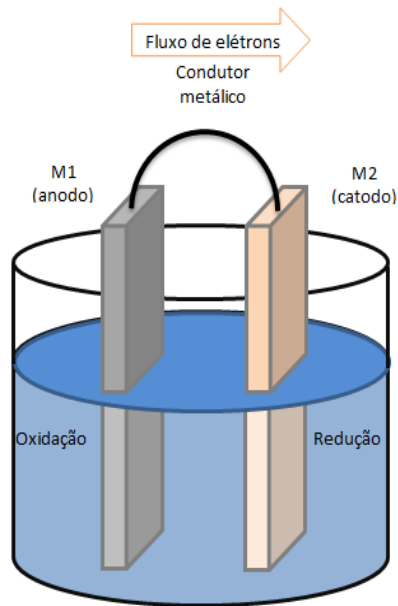
Fonte: DUTRA e NUNES, 2006

O mecanismo eletroquímico é sempre acompanhado pela formação de uma pilha eletroquímica, que basicamente é composta por 4 constituintes: uma região anódica, uma região catódica, um condutor metálico que liga essas duas reações e um condutor iônico, chamado de eletrólito, onde:

- Área anódica: corresponde ao eletrodo ou região onde ocorre a reação de oxidação, ou seja, é o eletrodo que sofre o processo corrosivo;
- Área catódica: está associada ao eletrodo ou região sobre o qual ocorrem as reações de redução de alguma espécie presente no meio;
- Condutor Metálico: refere-se à ligação elétrica entre as áreas anódica e catódica, por onde fluirão os elétrons;
- Eletrólito: corresponde a uma solução condutora que deve estar em contato com as duas áreas, por onde irão fluir os íons resultantes das reações anódica e catódica.

A Figura 2.2 ilustra a representação de uma pilha eletroquímica composta por um metal *M1* (anodo), um metal *M2* (catodo), ambos submersos num eletrólito (solução condutora) e conectados mediante um condutor metálico, que permite o fluxo de elétrons e a formação de um circuito fechado.

Figura 2.2. Representação esquemática pilha eletroquímica



Fonte: Próprio Autor

2.1.2. Tipos de Pilhas Eletroquímicas

Conforme mencionado anteriormente, o mecanismo de corrosão eletroquímica depende da formação de uma pilha eletroquímica. Segundo Gentil (2011), a pilha eletroquímica tem como característica a diferença de potencial entre os dois eletrodos que a formam (PHILIP e SCHWEITZER, 1988). Essa diferença é chamada de força eletromotriz, e é definida pela Equação 2.1:

$$E_{pilha} = E_{catodo} - E_{anodo} \quad (2.1)$$

Os principais tipos de pilhas eletroquímicas que acarretam o processo de corrosão por criar, espontaneamente, força eletromotriz são descritos a seguir:

- **Pilhas Galvânicas**

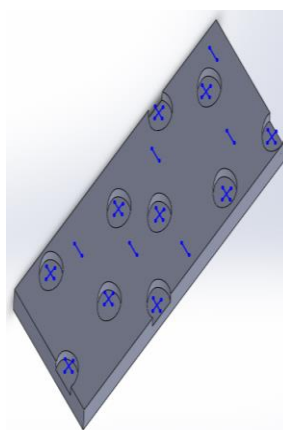
Ocorrem quando há o contato de materiais dissimilares expostos a um eletrólito, como pode ser exemplificado na Figura 2.2, apresentada anteriormente. Esse tipo de pilha é muito

comum no setor industrial, como exemplo quando se tem no caso do conjunto tubulação/flange, o contato de materiais dissimilares. Nessa pilha, o metal menos nobre, ou seja, o que apresenta menor potencial de redução sofrerá as reações de oxidação, estando sujeito ao processo de corrosão, atuando como anodo da pilha. O metal mais nobre, no caso, o que apresenta maior potencial de redução, terá sobre a sua superfície a ocorrência das reações de redução de espécies presentes do meio, de modo que o mesmo atuará como catodo da pilha. Outro exemplo industrial típico corresponde ao mecanismo de proteção catódica, onde o zinco, que possui potencial de redução inferior ao aço, é utilizado em contato com cascos de embarcações e estruturas metálicas de aço, para que atuei como eletrodo de sacrifício, sofrendo corrosão preferencial, ao formar uma pilha galvânica.(GENTIL, 2011; PONTE, 2003)

- **Pilhas de Ação Local**

As condições metalúrgicas, a composição do material e a presença de heterogeneidades (impurezas, discordâncias, elementos de liga, inclusões, segregações) permitem a formação desse tipo de pilha. Pequenas regiões anódicas e catódicas encontram-se em contato direto num mesmo material como se observa na Figura 2.3. Quando o material permanece seco o efeito não pode ser notado, mas no momento que este entra em contato com água ou soluções aquosas é formada a pilha de ação local, sendo gerados tanto produtos de corrosão como remoção do próprio material. Este tipo de pilhas sob condições de temperatura e na presença de eletrólitos fortes, contendo sais, apresenta uma aceleração no processo corrosivo do material.

Figura 2.3. Esquema representativo das zonas anódicas (-) e catódicas (+) num material



Fonte: Próprio Autor.

- **Pilhas de concentração**

Existem duas formas de pilhas de concentração: iônica, que ocorre quando um material metálico está em contato com soluções de concentrações iônica diferentes; ou de aeração diferencial, que se caracteriza por um material metálico que está em contato com um mesmo eletrólito, contudo, apresenta regiões com diferentes teores de gases dissolvidos.

- **Pilhas de temperaturas diferentes**

São também chamadas de pilhas termogalvânicas e são formadas por eletrodos de mesma natureza química que estão em diferentes temperaturas, ou seja, quando um gradiente de temperatura é estabelecido.

As pilhas eletroquímicas, anteriormente descritas, levam ao processo de corrosão de forma espontânea, contudo, pode ocorrer outro tipo de pilha que leva a ocorrência de reações não espontâneas. Nesse caso, têm-se **as pilhas eletrolíticas**, que ocorrem quando uma fonte de energia externa fornece o potencial necessário para a pilha, o que permite que reações não espontâneas aconteçam.

2.1.3. Formas de Corrosão

O processo de corrosão pode se apresentar de várias formas, podendo variar de acordo com o tipo de meio corrosivo, com os metais envolvidos no processo e até mesmo o com os aspectos da corrosão. A seguir são descritas as principais morfologias de corrosão observadas em aço carbono e na Figura 2.5 são apresentadas imagens de cada uma dessas morfologias.

- **Uniforme**

Esse tipo de corrosão caracteriza-se por apresentar uma perda de massa e espessura homogênea ao longo de toda a extensão do metal. Materiais como ferro e aço sofrem este tipo de corrosão quando são expostos a meios como atmosfera, solos, águas naturais, etc. Essa forma de corrosão pode ser facilmente detectada por meio da perda de espessura e formação de camada de óxido na superfície do metal. (GENTIL, 2011)

- **Em placas**

Os produtos da corrosão se localizam em regiões da superfície, e não em toda a sua extensão. É comum em metais que formam uma película protetora que aumenta

progressivamente de volume até desprender-se da superfície metálica, expondo o metal a novo ataque corrosivo (GENTIL, 2011)

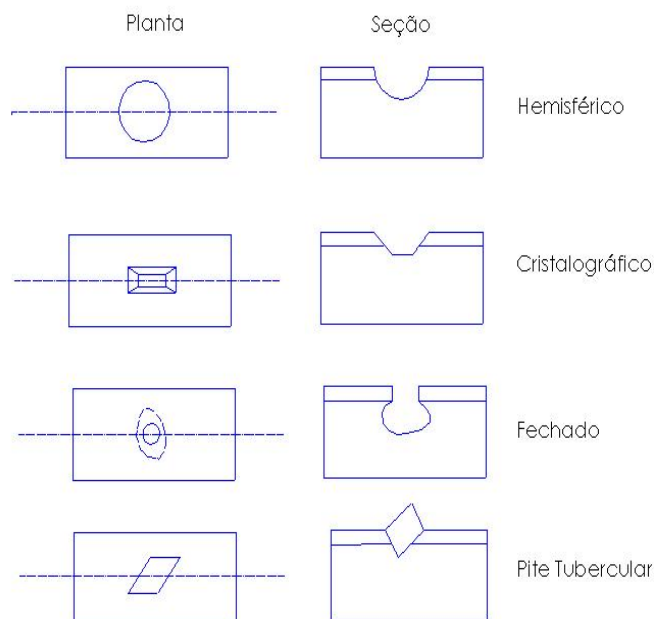
- **Alveolar**

A corrosão ocorre de forma mais localizada e com maior profundidade que a corrosão por placa, consistindo em escavações ou crateras na superfície, as quais apresentam fundo arredondado. Esse tipo de corrosão pode se apresentar em qualquer tipo de metal, mas cabe ressaltar que são os metais e ligas passiváveis que estão mais susceptíveis a esse ataque. Essa morfologia de corrosão é gerada quando a camada passivável se rompe e permite que pequenas áreas anódicas fiquem dentro de grandes áreas catódicas, originando pontos de ataque (GENTIL, 2011)

- **Por pite (puntiforme):**

De forma geral o ataque por pite se caracteriza principalmente por apresentar uma cavidade com profundidade maior que o diâmetro. A profundidade do pite pode se expressar por meio do *fator pite* que é a relação do diâmetro da cavidade e a profundidade da mesma. Este pode se apresentar de diferentes formas, conforme pode ser mostrado na Figura 2.4.

Figura 2.4. Representação esquemática das diferentes formas do pite



Fonte: Adaptado PANOSSIAN (1993)

Os pites podem ser denominados segundo sua geometria e tamanho, por exemplo, quando a cavidade é de forma semi-cônica pode ser chamado de *pite hemisférico*. Os pites cristalográficos são denominados assim porque as cavidades que eles formam são em forma de planos cristalográficos. Os pites que mostram na superfície uma abertura pequena, mas que no interior do metal se expandem, chamam-se de *Pite fechados*.

A corrosão por pites não só é apresentada como cavidades, pois eles também podem ter resíduos de óxidos que se desprendem ao longo do processo de corrosão os quais ficam presos nas cavidades que foram anteriormente formadas, sendo estes denominados *pites tuberculares* (GENTIL 2011).

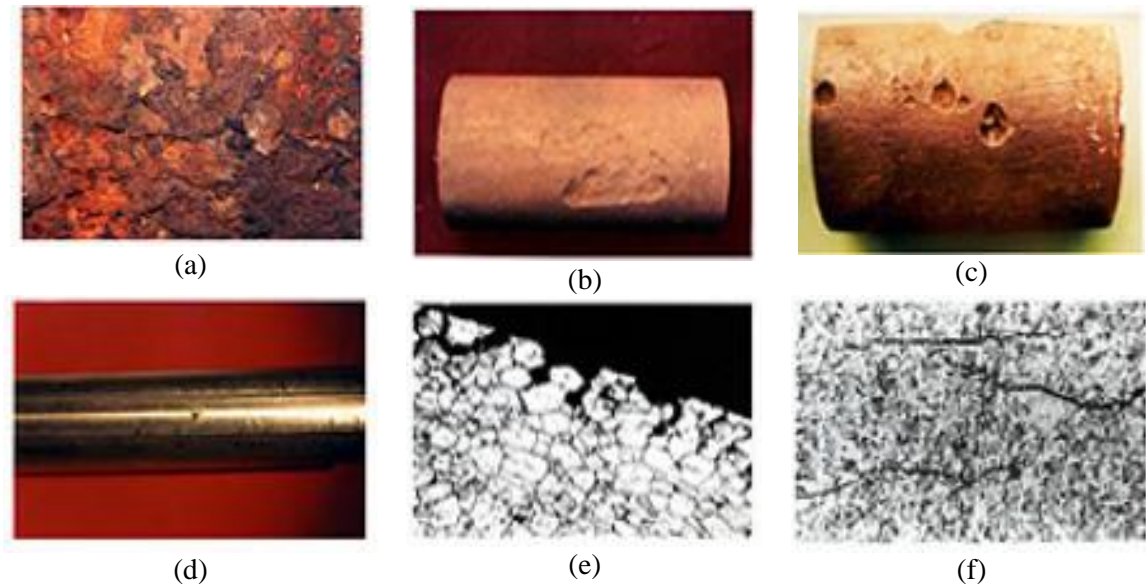
- **Intergranular**

Corrosão intergranular ou corrosão intercristalina é um tipo de corrosão localizada que ocorre entre os grãos da estrutura cristalina do metal, causando alterações nas propriedades mecânicas do material. Quando solicitado por esforços mecânicos, o material pode fraturar, ocorrendo a corrosão sob tensão fraturante. Os materiais que apresentam maior sensibilidade a este tipo de corrosão são os aços inoxidáveis que contêm elementos liga como Cr e Ni em proporções que superam o 10%. A presença destes elementos permite a precipitação de carbonetos nas interfaces do contorno do grão debilitando a estrutura cristalina e propiciando a desintegração do contorno (GONÇALVES, 2014)

- **Transgranular**

Corresponde à corrosão que ocorre no grão da rede cristalina do metal. Pode causar também a corrosão por tensão fraturante. O ataque transgranular ocorre através dos grãos podendo cambiar a sua direção devido à orientação dos átomos que tem cada um dos grãos, o caminho que percorre este ataque depende da baixa resistência que apresenta cada grão. Os materiais que mais comumente apresentam este tipo de corrosão são aços austeníticos, quando são submetidos a ambientes que contém cloretos.

Figura 2.5. Formas de corrosão em aços ao carbono- (a) Uniforme; (b) Em placas; (c) Alveolar; (d) Pite; (e) Intergranular e (f) Transgranular.



Fonte: GENTIL (2011).

2.1.4. Meios Corrosivos

O meio é um dos principais responsáveis pelo processo de corrosão. Diferentes materiais se comportam em relação ao processo de corrosão de forma distinta a depender do meio ao qual estão expostos. Os meios corrosivos que mais se destacam são: a atmosfera, o solo, as águas naturais, a água do mar e os produtos químicos.

- **Corrosão atmosférica**

Os materiais quando expostos a atmosferas controladas sofrem menor corrosão do que aqueles expostos em ambientes normais “não controlados”. Fatores como a umidade relativa, contaminantes (gases, poluentes, sais, O_2 , N_2 , SO_4), e a temperatura são determinantes na corrosividade da atmosfera sobre os metais. Em atmosferas secas, o crescimento de películas protetoras de óxido ocorre em forma logarítmica em função do tempo de exposição. No caso do metal ser exposto à chuva, o processo de corrosão ocorrerá no período que ele permanece molhado, havendo redução do processo com a secagem da superfície, logo, o comportamento e velocidade do processo corrosivo no material podem variar.

Os contaminantes atmosféricos e a temperatura são fatores que dependem do lugar onde o material esteja localizado, por exemplo, nos ambientes rurais os contaminantes e a temperatura são mais baixos do que nas atmosferas industriais, onde os materiais são expostos a elevadas temperaturas e diferentes contaminantes (chuva ácida gases, químicos). As atmosferas marinhas e industriais são tidas como as mais agressivas, e a associação desses dois meios, propicia uma agressividade ainda superior, devido à presença de sais, e gases corrosivos atuando de forma associada. A ação de particulados e dos ventos pode favorecer o processo de erosão, que de forma conjunto ao meio corrosivo contribuem para geração do mecanismo de corrosão-erosão (GENTIL, 2011)

- **Corrosão em solos**

O solo é considerado um meio corrosivo bastante complexo por apresentar heterogeneidade ao longo de toda sua extensão. Estruturas enterradas, como tubulações e partes de tanques, são as principais atingidas por esse meio corrosivo. Como principais fatores que tornam esse ambiente corrosivo, pode ser citados: o pH, a condutividade, a composição, a diferença de aeração e a presença de micro-organismos.

Em locais onde a chuva é mais pronunciada, os solos tornam-se mais corrosivos devido ao incremento da condutividade do meio (fluxo de elétrons) e ao processo de lixiviação (extração ou solubilização dos constituintes químicos) que permite que o solo seja empobrecido. Devido à solubilização dos sais, o solo apresentar-se-á como um eletrólito mais ativo e no caso da solubilização de compostos de caráter ácido, os mesmos promoverão a acidificação do meio, contribuindo também para intensificação da corrosividade. Segundo Nascimento (2011) nos lugares áridos os sais solúveis são trazidos à superfície através de capilaridade e são evaporados, tornando o solo mais alcalino. Em geral os solos mais corrosivos são aqueles que contem sais solúveis, bicarbonatos, sulfatos, sendo caracterizados por sua acidez (baixos pH) ou aqueles com alcalinidade alta (elevado pH).

- **Corrosão em águas naturais**

As águas naturais (lagoas, rios água chuva, águas subterrâneas) são meios caracterizados por conter quantidades baixas de sais solúveis e minerais, além de apresentarem valores de pH quase neutros, contudo, este meio pode conter sedimentos, micro-organismos, resíduos industriais, ou outros poluentes. Esses fatores, associados às pequenas

quantidades de sais e minerais presentes no meio podem interagir, fazendo com que as águas naturais acelerem a corrosividade nos metais.

- **Corrosão por Produtos químicos**

Nesse tipo de meio para ocorrência do processo corrosivo, não é obrigatória a presença de água e nem transferência de elétrons para gerar deterioração no material, podendo a corrosão acontecer pelo ataque direto de algum agente químico diretamente sobre determinado material. Produtos como solventes, ácido nítrico, ácido sulfúrico, hidróxidos, entre outros que se encontram presentes nas indústrias química e petroquímica são caracterizados por sua elevada corrosividade principalmente para os materiais metálicos. No caso da ausência de água, o processo reativo se dá diretamente entre o produto químico e o metal, configurando o mecanismo químico de corrosão. Para produtos químicos contendo água, tem-se o mecanismo eletroquímico, associado ao fluxo de elétrons, como ocorre, por exemplo, com metais expostos a soluções aquosas ácidas ou alcalinas.

- **Corrosão na água de mar**

A água do mar é considerada um dos meios corrosivos mais agressivos, sendo constituída basicamente por compostos salinos, principalmente cloretos e sulfatos de sódio e de magnésio dissolvidos em água, conforme apresentado na Tabela 2.2, que mostra os principais íons presentes em água do mar.

A água do mar é um fluido altamente corrosivo, o que é atribuído principalmente a sua composição salina, constituída por uma elevada concentração de NaCl (35 g/l), e outros sais à base de Mg, Ca e K, além de outros solutos em menor quantidade. O pH da água do mar encontra-se em uma zona de baixa alcalinidade, na faixa de pH variando entre de 8,0 a 8,3 (TALBOT e TALBOT, 1998).

A salinidade da água do mar é um dos principais fatores que faz dela um meio altamente corrosivo. De acordo com a salinidade as águas podem ser classificadas em doces, salobras e salgadas, conforme mostrado na Tabela 2.3. Ressalta-se que outros constituintes estão presentes em menor quantidade, contudo, de maneira individual são insignificantes frente à concentração dos cloretos que é dominante, e o que corresponde a um dos íons mais agressivos (MARIANO, 2008).

Tabela 2.2. Principais íons salinos da água do mar

Íons salinos	% porcentagem em massa
Cloreto (Cl^-)	55,04
Sódio (Na^+)	30,61
Sulfato (SO_4^{2-})	7,68
Magnésio (Mg^{2+})	3,69
Cálcio (Ca^{2+})	1,16
Potássio (K^+)	1,10

Fonte: (VIEIRA, 2013)

Tabela 2.3. Classificação de águas quanto à salinidade.

Águas Doces	Salinidade < 0,05%
Águas Salobras	Salinidade entre 0,05% e 3%
Águas Salinas	Salinidade > 3%

Fonte: (VIEIRA, 2013)

Além da composição química, deve ser destacada a presença microbiológica na água do mar, que pode contribuir para intensificação do processo de corrosão. Quando o processo de corrosão está associado à ação de micro-organismos, dá-se o nome de corrosão microbiologicamente induzida (CMI) ou biocorrosão.

De forma geral a magnitude e velocidade do ataque corrosivo gerado nos diferentes meios corrosivos nomeados anteriormente, é influenciada por alguns fatores tais como efeito do oxigênio dissolvido, efeito do pH, temperatura e efeito de sais dissolvidos.

- **Efeito do oxigênio dissolvido**

O oxigênio é um elemento despolarizante que vai funcionar como controlador dos processos corrosivos, consequentemente, na pressão atmosférica a velocidade de corrosão aumenta com o acréscimo do oxigênio dissolvido (DUTRA e NUNES, 2006).

- **Efeito do pH**

O pH é uma variável fundamental no processo de corrosão, a maioria dos materiais passivam-se em meios básicos (exceção para os materiais anfóteros), em consequência se tem que aumentar o pH diminui a taxa de corrosão (DUTRA e NUNES, 2006). A maioria dos metais apresenta mais sensíveis ao processo corrosivo em meios com pH ácidos.

- **Temperatura**

De modo geral, o aumento da temperatura acelera as reações químicas, pois se têm a diminuição da polarização e da sobretensão. No caso de fluidos como o óleo, ao se elevar a temperatura, a condutividade do eletrólito aumenta, permitindo que haja fluxo de elétrons e consequente diminuição da resistividade. No caso da água do mar, a elevação da temperatura promove o aumento da velocidade de difusão dos íons, além de incrementar o ponto de saturação dos sais; desse modo, esse eletrólito teria maior quantidade de sais dissolvidos do que a quantidade que seria observada em água gelada, portanto, o processo de corrosão é intensificado. (LUA; REGIS, 2009)

Em algumas situações quando a temperatura aumenta, formam-se camadas de produto de corrosão mais compactas e aderentes na superfície do aço, possibilitando uma proteção mais efetiva. Além disso, vale ressaltar que em sistemas contendo soluções com gases corrosivos, o aumento da temperatura promove uma diminuição da solubilidade desses gases, de modo que pode promover uma redução do processo de corrosão (LUA; REGIS, 2009; GENTIL, 2011)

- **Efeito de sais dissolvidos**

Os sais podem agir acelerando (aumento da condutividade) ou retardando (diminuição da solubilidade do oxigênio, ação inibidora ou passivadora) a velocidade de corrosão. (GENTIL, 2011). Entre os sais que mais podem estar presentes nos diferentes meios corrosivos e podem influenciar no processo de corrosão estão os cloretos, sulfatos, sais oxidantes e bicarbonatos, cálcio e magnésio. O cloreto de sódio é um composto iônico que aumenta a condutividade do meio favorecendo o processo corrosivo; os sulfatos presentes favorecem no crescimento de bactérias redutoras de sulfato (BRS) e junto com os bicarbonatos de cálcio ocasionam incrustações, que são fatores que influenciam fortemente na agressividade e na velocidade dos meios corrosivos. Deve ser ressaltado que a presença de

sais oxidantes, sais de ferro, cromatos e nitritos de sódio podem atuar como passivadores ou inibidores retardando a deterioração dos materiais (ELIYAN et al., 2013; SHERIF, 2014)

2.1.5. Corrosão associada a Solicitações mecânicas

Os materiais durante o seu emprego estão expostos a diferentes solicitações mecânicas (forças aplicadas sobre eles), o meio corrosivo associado com estas solicitações, que podem ser contínuas ou intermitentes geram a aceleração do processo de deterioração destes materiais (HALL, 2009)

Corrosão sob fadiga, corrosão sob tensão, corrosão por erosão são algumas das solicitações as quais os metais podem estar submetidos. Sendo um dos objetivos nesta pesquisa, avaliar o comportamento corrosivo em sistemas dinâmicos, será enfatizado o efeito associado da corrosão-erosão.

A erosão consiste basicamente no desgaste de um material causado por partículas sólidas, líquidas ou bolhas gasosas ou líquidas formadas no fluido. O fenômeno pode ser classificado por diferentes mecanismos: na presença de fluxo contínuo ou intermitente de um fluido; em meios contendo partículas sólidas e no transporte de gases ou líquidos com pequenas quantidades de partículas sólidas. Nos três casos, as condições as quais os materiais estão sujeitos podem ocasionar a formação de marcas onduladas com tamanhos e formas dependentes do ângulo de incidência, velocidade e direção com as quais os meios atingem o material (ASM INTERNATIONAL, 2001) A seguir é feita uma descrição mais detalhada dos mecanismos anteriormente listados.

- Erosão por partículas sólidas (EPS)

Esse tipo de desgaste consiste basicamente na perda de material na superfície, resultante dos repetidos impactos por pequenas partículas sólidas sobre o material. Este fenômeno pode ser observado, por exemplo, no processo de jateamento, o qual é utilizado para remover a carepa de óxido ou promover uniformidade da superfície. Em muitas aplicações a superfície do material é atacada por partículas sólidas gerando grandes ou pequenas quantidades de material removido que vai depender de fatores como o ângulo de impacto da partícula, tamanho da partícula, velocidade de impacto e propriedades mecânicas como ductilidade e resistência ao desgaste do material atingido. (RENDÓN; OLSSON, 2009)

- Erosão líquida

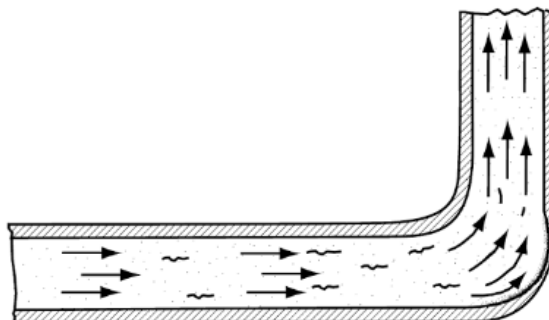
De modo geral o processo de erosão líquida é desenvolvido em meios líquidos com presença ou não de partículas abrasivas sólidas. Esse processo envolve o mecanismo chamado de *cavitação – erosão*, que consiste na formação de bolhas dentro do líquido e o posterior colapso destas atingindo a superfície do material, causando a remoção e deterioração do mesmo. A colisão à elevada velocidade de gotas líquidas com a superfície resulta no mecanismo conhecido como “*erosão de impacto líquido*”.

O mecanismo básico da erosão líquida envolve constante remoção de material na superfície devido a cargas impulsadas repetidamente contra áreas de tamanho microscópico no material. Esse tipo de desgaste não é de fácil entendimento, pois não é possível determinar as condições hidrodinâmicas que produz a erosão e o processo metalúrgico pelo qual a partícula é desprendida do material. No entanto, cabe ressaltar que tanto o mecanismo de erosão líquida quanto o fenômeno de cavitação exercem forças hidrodinâmicas similares na superfície sólida de um material gerando desgaste superficial. (ASM INTERNATIONAL, 2001)

- Erosão por Lama

Consiste basicamente na contínua perda de material na superfície sólida devido ao movimento da mistura de partículas sólidas com um fluido, que geralmente é a água. Como exemplo, pode ser citado o bombeio de lodos nos poços de petróleo. Esse tipo de erosão é caracterizado pela presença de um mecanismo corrosivo que forma produtos de corrosão, os quais podem contribuir com a quantidade de partículas sólidas no processo. Na Figura 2.6 se observa um caso típico de presença de erosão por lodo (RENDÓN; OLSSON, 2009)

Figura 2.6. Esquema representativo do mecanismo erosão por lodo



Fonte: ASM (2001)

Segundo Naz et. al., (2015) o processo de Corrosão – Erosão (C-E) é gerado pelo efeito sinérgico entre os processos de corrosão e erosão que ocorrem quando um material é exposto a uma corrente de um fluido corrosivo. Os processos de C-E se apresentam em tubulações, válvulas, agitadores e outros componentes usados na indústria química, petroquímica e na exploração de minérios. Os principais fatores que estão associados ao processo de C-E são: velocidade do fluido, turbulência do fluido, nível de pH, contido de oxigênio, temperatura, tamanho das partículas, entre outros.

Matsumura (1994), Guo; Lu e Liu (2005) e Malik et. al., (2014) explicam que em sistemas onde há presença do fenômeno de C-E, o material resultante do processo corrosivo é mais facilmente removido mediante à ação erosiva. Esse fato faz com que haja remoção de películas protetora formadas ao longo do processo corrosivo, de modo que o metal seja desprotegido e esteja sujeito a um ataque corrosivo acelerado. Desse modo, pode se dizer que o sinergismo destes processos causa uma na danificação do material.

2.2. TÉCNICAS PARA ESTUDO DA CORROSÃO.

Tendo como objetivo avaliar o desempenho de materiais expostos a meios corrosivos deve-se fazer uso de técnicas associadas, que permitam compreender as modificações ocasionadas nos materiais por meio de processos de corrosão e C-E. As seguir, são apresentados os fundamentos das técnicas utilizadas nesse trabalho:

2.2.1. Taxa de corrosão

O ensaio para a determinação de perda de massa ou a análise gravimétrica, tem como objetivo o monitoramento da variação de massa de um corpo de prova exposto ao meio corrosivo, durante um determinado período de tempo. Parâmetros tais como tempo de

exposição ao meio corrosivo e área exposta determinam a intensidade do processo de corrosivo, podendo-se a partir deles e da variação de massa sofrida, expressar a taxa de corrosão do material. (NACE, 2005; VIEIRA, 2013)

De acordo à norma NACE RP0775 (2005) a taxa de corrosão média dada em milímetros por ano pode ser calculada pela equação 2.2.

$$T_x = \frac{3,65 \cdot 10^5 \cdot \Delta_m}{A \cdot t \cdot \rho} \quad (2.2)$$

Onde,

T_x - taxa de corrosão média (mm/ano);

Δ_m - variação o perda de massa (g);

A - área total da superfície exposta ao ataque corrosivo (mm²);

t - tempo de exposição em dias (d);

ρ – massa específica (g/cm³). Para o aço ao carbono adota-se $\rho = 7,86$ g/cm³;

Segundo NACE RP0775 (2005), de acordo com o valor da taxa de corrosão média, pode-se classificar a agressividade do processo corrosivo como: baixo, moderado, alto e severo. A Tabela 2.4 apresenta essa classificação.

Tabela 2.4. Avaliação qualitativa da taxa de corrosão

Categoria	Taxa de corrosão (mm/a)
Baixa	< 0,025
Moderada	0,025 - 0,12
Alta	0,13 - 0,25
Severa	> 0,25

Fonte: NASCIMENTO (2011)

O ensaio de perda de massa é uma ferramenta útil para obtenção da taxa de corrosão, sendo bastante empregado para determinar a corrosividade dos materiais quando expostos a meios corrosivos, como água do mar, solo, atmosfera e mesmo em fluidos da indústria de petróleo.

A influência de parâmetros como temperatura, pH e concentrações de cloreto na taxa de corrosão de um aço carbono, foram investigadas por Matsunami *et al.* (1991). Nesse

estudo, aço carbono foi exposto a soluções aquosas utilizadas em refinarias de petróleo, sob condições estáticas e dinâmicas. Valores de taxa de corrosão mais elevados foram observados para condições de pH ácido, o que foi atribuído à presença de íons hidrogênio, os quais promovem a dissolução do metal. Em soluções alcalinas observou-se a formação de uma camada protetora. As taxas de corrosão foram proporcionais à temperatura de processo. Além disso, também foi observado que os sistemas dinâmicos apresentaram valores de taxa de corrosão mais elevados do que os observados para os sistemas estáticos.

Cui *et al.* (2004) avaliaram a taxa de corrosão de três diferentes aços quando expostos a um meio composto por uma mistura de água, óleo e gás, em diferentes proporções, saturadas com dióxido de carbono supercrítico, em condições turbulentas de fluxo. Através de ensaio de perda de massa foi possível observar o aumento da taxa de corrosão em função do aumento do teor de água no sistema.

Tang *et al.* (2008) avaliaram o comportamento corrosivo de um aço ARBL simulando condições dinâmicas de óleo e misturas de óleo com areia em diferentes proporções, obtendo maior perda de massa quando a quantidade de areia aumentava no sistema. Nesse estudo dois processos de natureza distinta ocorrem, a corrosão e a erosão, que de forma associada, atuam sinergicamente promovendo uma perda de massa mais acentuada devido ao processo de corrosão-erosão.

Os processos de corrosão e erosão em chapas de aço X65 foram estudados por Yang e Cheng (2012) através de ensaios de perda de massa, após 12h de teste de imersão em solução que simulava a condição de petróleo arenoso, variando a concentração de areia no sistema. Os efeitos isolados da corrosão e da erosão, bem como a ação sinérgica existente entre esses dois processos foram investigados pelos pesquisadores, os quais observaram que no efeito total ($T = \text{corrosão} + \text{erosão}$) a maior contribuição da perda de massa foi atribuída ao processo de erosão (E), enquanto que a corrosão (C) isoladamente apresentou um efeito menor.

Rauf e Mahdi (2012) realizaram estudos em dois aços ARBL com elementos de liga tais como V, Mo e Nb (X52 e X100) em condições estáticas e dinâmicas buscando avaliar e comparar o processo de corrosão-erosão. Foram realizados testes de perda de massa, potencial de circuito aberto e polarização. Os resultados revelaram que o aço X52 em condições estáticas apresentou maior deterioração devido ao processo de corrosão e no sistema dinâmico esse aço apresentou maior susceptibilidade ao processo corrosão-erosão.

Weiming Liu *et al.*, (2014) avaliaram por meio do teste de perda de massa e polarização, o efeito dos elementos liga tais como Cr, Cu, Ni, Si e P no processo de corrosão

em aços usados em tanques de armazenamento de óleo cru, expostos à água do mar. Os pesquisadores observaram maior perda de massa para os aços com menor quantidade de elementos liga.

2.3. TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS APLICADAS À CORROSÃO

Os ensaios eletroquímicos aplicados ao estudo do processo corrosivo têm como finalidade avaliar o comportamento de um material em diferentes meios; comparar o comportamento de diferentes materiais em um meio específico; investigar métodos de proteção anticorrosiva e também avaliar os efeitos causados por metais sobre as características de um meio (DOS SANTOS, 2016).

A seguir, serão descritos resumidamente os fundamentos de três diferentes técnicas eletroquímicas utilizadas no estudo do processo de corrosão: potencial de circuito aberto (PCA); polarização linear e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), as quais foram utilizadas nesse trabalho.

2.3.1. Potencial de Circuito Aberto (PCA)

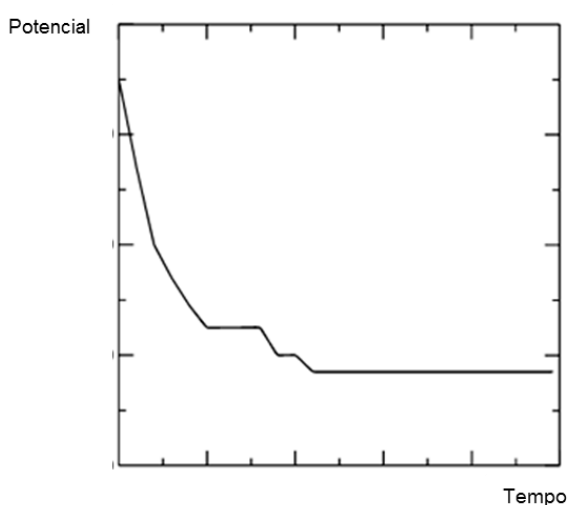
A análise do potencial de circuito aberto (PCA) constitui uma técnica útil na compreensão da dissolução dum metal num determinado meio. Porém, sua interpretação correta depende do conhecimento prévio do sistema metal/solução que se esteja estudando (CALDERÓNA; MATTOS E BARCIA, 2006)

Quando um metal está sujeito ao processo de corrosão numa solução de baixa resistividade elétrica, ou seja de alta condutividade elétrica, este assume um potencial característico, designado como *potencial de corrosão*.

Experimentalmente, a medida de potencial de corrosão é considerada com um dos parâmetros um dos parâmetros eletroquímicos de mais fácil determinação, pois como se trata de um valor de potencial assumido pelo metal, é suficiente obter a medida direta desse potencial em relação a um eletrodo de referência. Quando se acompanha o valor de potencial assumido por um material, sem a aplicação de corrente externa ($I = 0$), está efetuando-se uma media conhecida como *potencial de circuito aberto* (PCA) (WOLYNEC, 2003; CALDERÓNA; MATTOS E BARCIA, 2006).

Para muitas aplicações é importante conhecer o valor do potencial de corrosão ao longo do tempo de exposição a um meio corrosivo, realizando-se registro contínuo da variação do potencial como se mostra na Figura 2.7. A medida de E_{CA} (potencial de corrosão anódico) é realizada através da medida direta do potencial do substrato revestido ou não em relação a um eletrodo de referência. Para uma curva de monitoramento de PCA em função do tempo, o potencial de corrosão é definido com o potencial de regime estacionário, ou seja, o valor de potencial que tende a um valor constante (DOS SANTOS, 2016).

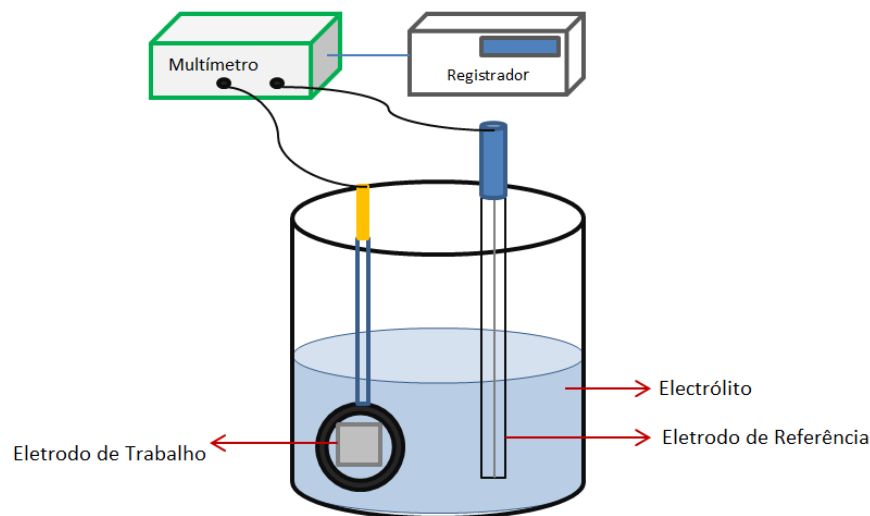
Figura 2.7. Representação Curva de Potencial de Circuito Aberto (PCA)



Fonte: Próprio Autor

O aparato experimental requisitado para esse tipo de ensaio é bastante simples. O equipamento geralmente utilizado para essa medida consiste em um voltímetro de alta impedância, com o objetivo de impedir a passagem de fluxo de corrente apreciável pelo eletrodo de referência durante a medida (WOLYNEC, 2003). A Figura 2.8 apresenta um esquema representativo de um arranjo experimental utilizado para a determinação do potencial de corrosão de uma superfície metálica.

Figura 2.8. Esquema representativo de um arranjo experimental para medida de potencial de circuito aberto. (OCP)



Fonte: Próprio Autor

Esse procedimento é recomendado, sobretudo nos estágios iniciais do ensaio. A maioria dos metais (principalmente os que se passivam) apresenta uma película fina de óxido na sua superfície. Quando um metal passivável é imerso numa solução corrosiva, ocorre inicialmente a dissolução dessa película. Geralmente essa fase é acompanhada por uma variação acentuada do potencial de corrosão. No início, o potencial de corrosão se mantém num valor mais elevado e, após um tempo, cai bruscamente para valores mais baixos. Este comportamento é associado à dissolução da película de óxido pelo processo de dissolução redutiva (WOLYNEC, 2003)

Alguns meios podem formar uma película passiva ou pseudo-passiva no material pelo mecanismo de precipitação. A formação dessa película, apesar de ocorrer quase instantaneamente, inicia-se somente após um tempo de imersão. Durante a precipitação, o potencial de corrosão aumenta consideravelmente. Nos casos em que o metal não sofre corrosão, o potencial medido pela técnica é o próprio potencial de equilíbrio do metal (ASTM, 1994; WOLYNEC, 2003).

2.3.2. Polarização Linear

A técnica de polarização linear permite caracterizar um metal mediante a relação do potencial e da corrente. A obtenção de curvas de polarização é realizada em condições estacionárias (quando as grandezas não variam com o tempo).

Essas curvas consistem na imposição de potencial a uma interfase metal/meio. A aplicação de um potencial faz com que o eletrodo de trabalho tenha seu potencial alterado em relação ao seu potencial inicial (potencial de corrosão).

De forma geral, a direção desta alteração depende dos valores de potencial impostos. Nos casos de potenciais impostos cada vez mais positivos em relação ao potencial inicial, denomina-se de polarização anódica. Em situações onde os valores de potencial impostos à interface são cada vez mais negativos em relação ao potencial inicial, a polarização é denominada de catódica.

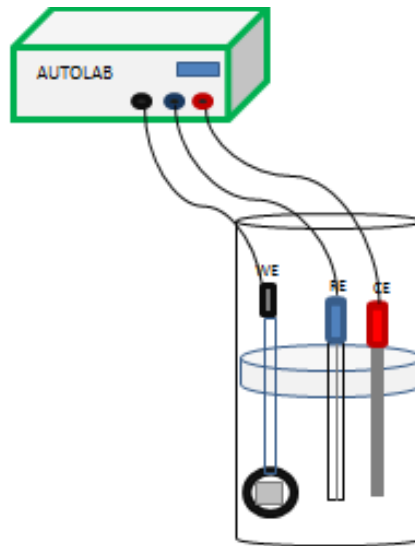
As curvas de polarização correspondem a um registro do potencial aplicado e da corrente resultante. As curvas de polarização anódica evidenciam o comportamento do metal nos estudo frente à corrosão, enquanto que as curvas de polarização retratam a evolução das reações catódicas que ocorrem na superfície do metal.

Essas medições são feitas para determinar as características ativo/passivas de um determinado material em um meio aquoso, podendo ser medidas em poucas horas ou poucos minutos (PRINCENTON APPLIED RESEARCH, 2016a).

Os metais ativos, ou seja que sofrem corrosão, apresentam curvas de polarização que apresentam aumento contínuo da densidade de corrente, enquanto que os metais passiváveis apresentam o crescimento da densidade de corrente até um determinado valor de potencial e, posteriormente, observa-se uma queda da densidade de corrente, a qual se mantém baixa por um determinado intervalo de potencial, correspondendo à zona de transição ativo/passivo (WOLYNEC, 2003; TICIANELLI; GONZALEZ, 2005; PRINCENTON APPLIED RESEARCH, 2015).

A Figura 2.9 representa a célula típica usada para os ensaios eletroquímicos de polarização linear. Esta célula é composta pelo: eletrodo de trabalho (WE) - que corresponde ao metal que está sendo estudado; o eletrólito - que consiste na solução na qual o metal será exposto; o eletrodo de referencia (RE) – que permite monitorar o valor de potencial relativo do eletrodo de trabalho, sendo os mais comumente utilizados os de Ag/AgCl e o de Calomelano; e finalmente o contra eletrodo - o qual tem a função de fornecer a corrente que flui através do eletrodo de trabalho durante o ensaio

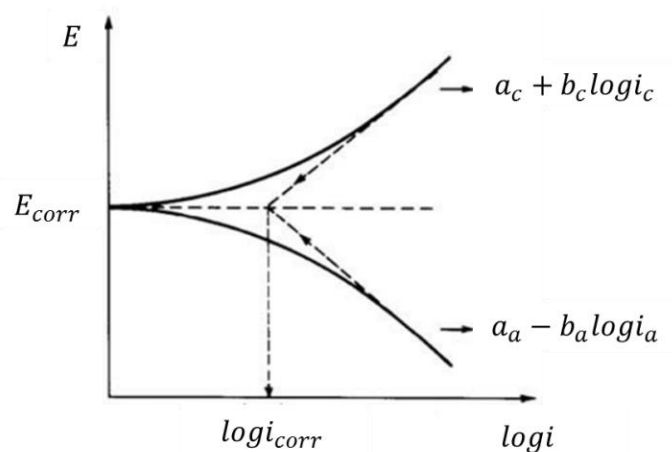
Figura 2.9. Representação duma típica célula para o teste eletroquímico



Fonte: Próprio Autor.

No processo de polarização, para cada potencial resultante no eletrodo está associada uma densidade de corrente. As curvas que relacionam esses parâmetros são conhecidas com curvas de polarização, sendo a representação mais utilizada, a curva de Tafel, que dispõe num gráfico a relação E vs $\log(i)$, conforme pode ser visualizado na Figura 2.10.

Figura 2.10. Curvas de polarização anódica (i_a) e catódica (i_c) num diagrama monologarítmico



Fonte: BRETT (1993)

Quando a densidade de corrente estabelecida for positiva, tem-se o ramo anódico da curva de polarização, e o ramo catódico quando a densidade de corrente for negativa. No potencial de equilíbrio a densidade de corrente é nula (WOLYNEC, 2003).

Yang e Cheng (2012) investigaram o mecanismo C-E no aço API 5L X65 submetido a meios contendo misturas de óleo cru, areia e lodo, sob diferentes parâmetros como variadas proporções de areia, velocidade de fluxo e ângulo de impacto. Através de curvas de polarização, eles observaram valores de potencial relativamente negativos, atribuindo-se esse comportamento ao fenômeno de erosão, principalmente em altas velocidades de fluxo. Em velocidades de fluxo mais baixas, o processo de corrosão teve maior influência, observando-se valores de potenciais mais positivos.

Sherif et al. (2013) realizaram estudos eletroquímicos para avaliar o comportamento de um aço empregado na fabricação de tubulações de transporte de óleo, quando submetido a meios ricos em cloretos, em dois diferentes tempos de imersão (1h e 24h). A partir das curvas de polarização para os tempos investigados, observou-se que no tempo de 24h quando comparado ao tempo de 1h, ocorreu um decréscimo no valor da densidade de corrente, e conseqüentemente uma diminuição na taxa de corrosão e aumento na resistência à polarização. Esse comportamento provavelmente está associada à camada de produto de corrosão formada na superfície, que promoveu um comportamento protetivo.

Eliyan et al. (2013) investigaram a passivação dos aços (ARBL) mediante ensaios eletroquímicos de polarização quando submetidos a soluções aquosas contendo bicarbonatos e óleo em diferentes proporções. Os estudos revelaram que o meio contendo bicarbonato incrementa o processo corrosivo no aço, favorecendo a formação de uma camada com caráter protetivo. O aumento da concentração de óleo nos sistemas promove uma redução na densidade de corrosão do material, interrompendo assim, o processo de passivação do metal que vinha sendo formado a partir da presença de bicarbonato. O óleo forma uma película de caráter resistivo sobre o material e passa a impedir o processo de corrosão.

Miao e Wang (2016) avaliaram o comportamento corrosivo de um aço carbono submetido à água sedimentária e óleo cru com diferentes tipos de concentrações de íons. Utilizando faixas de potencial de -1.1V a -0.2 V, observaram que a presença de diferentes concentrações de íons dissolvidos no meio incrementa significativamente a densidade de corrente, gerando maior corrosão no material. Os pesquisadores também ressaltam que a presença de óleo cru no sistema desacelera o processo corrosivo.

2.3.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), baseia-se na imposição de pequenas perturbações (5 mV – 20 mV) de corrente alternada numa faixa de frequências determinadas, sendo então efetuada a medição da corrente de resposta do sistema como função da frequência e calculando a frequência da impedância (DOS SANTOS, 2016)

A EIE é uma técnica amplamente usada na caracterização e desenvolvimento de novos materiais, que permite avaliar os processos que ocorrem na superfície do material, tais como: transporte de massa, formação de espécies, detecção de defeitos, reações de redução, entre outros. Uma das principais vantagens da técnica de impedância é a baixa intensidade de excitação do sinal, permitindo assim, melhores aquisições nas medições, além de também ser considerada como uma técnica não destrutiva (FERNANDÉZ, 2014).

A teoria da impedância eletroquímica é um ramo bem desenvolvido da teoria da corrente alternada (AC) a qual descreve a resposta de um circuito, a uma corrente alternada em função de uma frequência.

Na teoria da corrente direta ou contínua (DC) (caso especial onde a frequência é zero) a resistência é definida por a lei de ohm, conforme descrito na Equação 2.3.

$$E = RI \quad (2.3)$$

Na teoria de corrente alternada (AC) onde a frequência não é zero, a equação é análoga, de acordo com a Equação 2.4:

$$E = IZ \quad (2.4)$$

De forma geral, pode ser afirmado que a impedância está para os sistemas de corrente alternada assim como a resistência está para os de corrente contínua (PRINCENTON APPLIED RESEARCH, 2015). Lembrando que nos sistemas de corrente alternada os valores de potencial e corrente variam com o tempo e normalmente são apresentados como dependente de uma função senoidal (SANTOS, 2007)

Logo, o potencial de um circuito de corrente alternada é expressa pela equação 2.5, apresentando como resposta a corrente $I(t)$ segundo a equação 2.6.

$$E = E_o \sin(\omega t) \quad (2.5)$$

$$I = I_o \sin(\omega t + \varphi) \quad (2.6)$$

Onde,

ω = Frequência com que a corrente alternada oscila, $\omega = 2\pi f$ (Hz);

φ = Ângulo de fase, que corresponde à defasagem da corrente em relação ao potencial;

A impedância (Z) (equação 2.3), da interface eletroquímica é expressa como um número complexo descrito em coordenadas polares ou cartesianas (Equação 2.7 e 2.8).

$$Z = |Z|e^{j\varphi} \quad (2.7)$$

$$Z = Z' + jZ'' \quad (2.8)$$

Onde

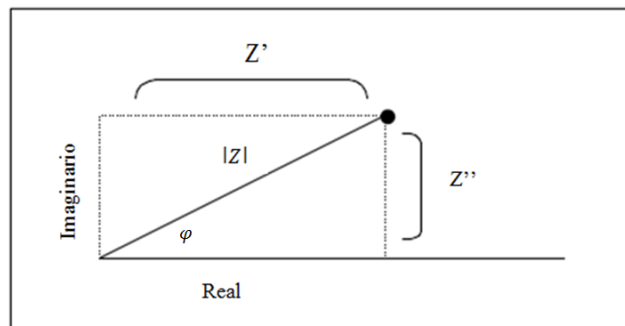
Z' = Corresponde à componente real e está associada à resistência do sistema;

Z'' = corresponde à componente imaginária e está associada ao efeito combinado da indutância e capacitância do sistema;

$j = \sqrt{-1}$ unidade imaginária;

A magnitude da impedância absoluta $|Z|$ pode ser definida em termos de vetores do potencial aplicado e da corrente resultante, conforme pode ser visualizado na Figura 2.11, que a partir da qual resulta a Equação 2.9 e define-se a Equação 2.10.

Figura 2.11. Vetores em coordenadas Real e Imaginário.



Fonte: Próprio Autor

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (2.9)$$

Sendo definido φ segundo a equação 2.10

$$tg\varphi = \left(\frac{Z''}{Z'}\right) \quad (2.10)$$

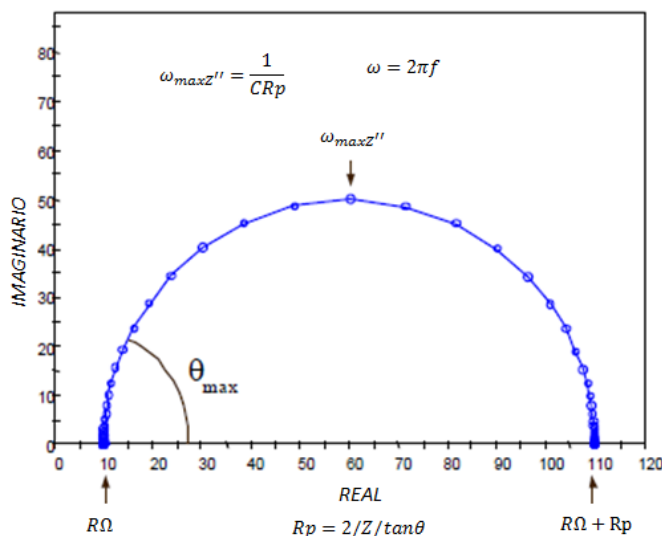
Os principais gráficos utilizados para interpretação dos dados de EIE são (VERGÉS, 2005)

- a) Diagrama de Nyquist: corresponde ao gráfico dos valores da componente imaginária (Z'') versus a componente real (Z') para cada frequência
- b) Diagrama de Bode ($|Z|$) corresponde ao gráfico do logaritmo da magnitude ($|Z|$) versus o logaritmo da frequência.
- c) Diagrama de Bode: corresponde ao gráfico do ângulo de fase (φ) versus o logaritmo de frequência.

Na Figura 2.12 se observa a representação gráfica mais comum na técnica EIS, conhecida como diagrama de Nyquist. Nesse diagrama se encontram representados os componente Z'' (imaginário) vs Z' (real), onde R_Ω é a resistência do eletrólito e R_p é a resistência à polarização.

No lado esquerdo do semicírculo encontra-se localizada a região de alta frequência. Nessa região, a impedância é praticamente resultante da resistência do eletrólito. No limite de frequência inferior (extremidade do semicírculo à direita), o sistema também se aproxima de uma resistência pura, correspondente à soma de $R_\Omega + R_p$. No ponto correspondente ao topo do semicírculo, tem-se o valor de valor de frequência máxima (w_{max}), o qual pode ser usado para calcular o valor da capacitância tendo conhecimento do valor R_p (SANTOS, 2007; PRINCENTON APPLIED RESEARCH, 2015).

Figura 2.12. Diagrama de Nysquist para um sistema eletroquímico simples.



Fonte: Adaptado PRINCENTON APPLIED RESEARCH (2015)

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica vem sendo bastante utilizada nos estudos de corrosão permitindo-se usar em diferentes aplicações para obter diferentes medidas.

X. Tang et al. (2008) investigaram o comportamento quanto à corrosão do aço API 5L X65 quando exposto a misturas de óleo cru e água, variando a concentração de areia presente, sob condições dinâmicas. A partir da técnica de EIS, foram analisados os diagramas de Nyquist obtidos, observando um decrescimento do semicírculo ao aumentar-se a concentração de areia no sistema.

Zhang e Cheng (2009) mediante a técnica EIE estudaram a influência da quantidade de óleo em misturas óleo/água; óleo/água e areia. No caso dos sistemas com óleo, ocorreu um aumento do semicírculo com o aumento da quantidade de óleo, que é atribuído à inibição do processo de transferência de carga, que ocorre devido à formação de um filme de óleo sobre a superfície do eletrodo.

Usando a técnica de EIE, Rihan (2013) avaliou o comportamento dos aços ABRL X52 e X60 em água salgada contendo dióxido de carbono (CO_2) num sistema dinâmico (sistema looping), os resultados de impedância com frequências na faixa de $0.1 - 10^6$ Hz mostraram uma diferença entre os dois materiais. Observou-se maior semicírculo para o aço X52 do que para o X60. Concluiu-se que o aço X52 apresentou menor susceptibilidade ao ataque

corrosivo, sendo esse comportamento atribuído à formação de um melhor filme protetor que o formado no aço X60.

Weiming Liu et al. (2014) investigaram, através da técnica de EIE, o processo de corrosão para aços carbono com diferentes elementos liga (Cr, Mo, Ni) usados no armazenamento de óleo cru. Os corpos de prova foram testados ao longo de 720 horas em água do mar. Medias eletroquímicas realizadas nas primeiras 144h mostraram que todas as amostras apresentarem incremento no arco capacitivo. As amostras contendo menor quantidade de elementos foram as que apresentaram maiores arcos capacitivos quando comparadas às amostras com maior percentual de elementos ligas. Após o tempo de 144 horas, observou-se a diminuição do arco capacitivo para todas as amostras.

Contudo, menores arcos capacitivos foram obtidos, nesse novo tempo de exposição, para as amostras com menor quantidade dos elementos liga. Eles atribuíram o comportamento do aumento no arco capacitivo nas primeiras 144h à habilidade que todos os materiais tem de formar uma camada protetora na superfície do metal; após 144h de imersão os elementos liga tem a habilidade de gerar uma camada protetora mais interna e compacta do que os materiais com menor teor de elementos liga.

2.4. INDÚSTRIA DO PETRÓLEO

O petróleo é uma das mais importantes substâncias utilizadas na atualidade, principalmente como matéria prima para a geração de seus derivados como combustíveis, plásticos, fertilizantes, entre outras aplicações (CHAUDHURI, 2011)

A palavra *petróleo* vem do latim *petra* e *oleum* que significa *óleo da pedra* e refere-se aos hidrocarbonetos que se formam nas rochas sedimentarias como gases, líquidos ou sólidos. O petróleo e os seus derivados começaram a ser usados desde os tempos antes de Cristo e tem sido usado através de várias civilizações, razão pela qual não pode se dizer que o uso do petróleo é recente, porém, a indústria do petróleo data do século XX (SPEIGHT, 2010; CHAUDHURI, 2011)

O petróleo é um produto que no estado cru não tem um valor significativo, porém ao se refinar adquire valores elevados. Os seus derivados tais como os diferentes combustíveis líquidos, querosene, óleo, produtos asfálticos fornecem aproximadamente metade do consumo de energia gerado pela indústria de transportes (gasolina, diesel, querosene de aviação).

Speight (2010) define o petróleo como uma mistura de hidrocarbonetos contendo gases, líquidos e sólidos que são formados e depositados em rochas sedimentares, contendo também pequenas quantidades de oxigênio, nitrogênio, alguns compostos sulfurados, e elementos metálicos.

O petróleo é formado no subsolo em diferentes condições. Dependendo da profundidade, fatores como pressão e temperatura influenciam significativamente na viscosidade do mesmo. De forma geral, quanto mais profundo, mais elevadas são a temperatura e a pressão, o que gera viscosidades mais baixas e tornam mais favoráveis os processos de extração e refino do petróleo (SPEIGHT, 2010)

A composição química do petróleo varia muito pouco, em termos dos seus elementos, em relação ao local de onde ele for extraído. Na Tabela 2.5 é apresentada a composição percentual típica observada no petróleo.

Tabela 2.5. Composição química do petróleo

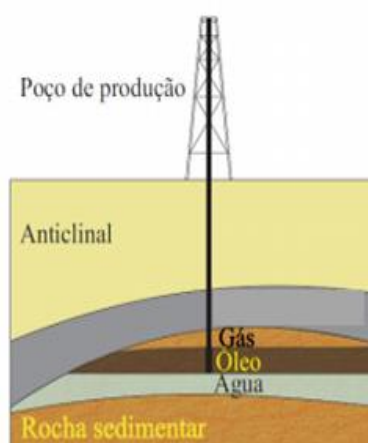
Elemento	Porcentagem
Carbono	83,0 – 87,0 %
Hidrogênio	10 – 14%
Nitrogênio	0,1 – 2%
Oxigênio	0,05 – 1,5%
Sulfuros	0,05 – 6.0%
Metais (Ni e V)	< 1000 ppm

Fonte: SPEIGHT (2010)

A maior parte do petróleo é composta por *hidrocarbonetos* (hidrogênio + carbono) e podem ser agrupados em produtos derivados (parafinas, nafta e benzenos) e produtos manufaturados (óleos, lubrificantes, cera). Além dos hidrocarbonetos, também são encontrados no petróleo compostos que enxofre, nitrogênio, oxigênio e alguns metais os quais são indesejáveis devido à alta corrosividade e contaminação que eles geram nos equipamentos durante a extração e produção dos produtos finais.

Como foi mencionado anteriormente o petróleo é uma substância empregada em muitas aplicações, gerado após a decomposição de compostos orgânicos que depositados junto a sedimentos no subsolo e sob condições de pressão e temperaturas específicas. Os locais onde o petróleo é formado são denominados de *reservatórios* (THOMAS, 2004; DA SILVA, 2007). A Figura 2.13 apresenta a estrutura esquemática de um reservatório de petróleo.

Figura 2.13. Estrutura esquemática de um reservatório de petróleo



Fonte: adaptado DA SILVA (2007)

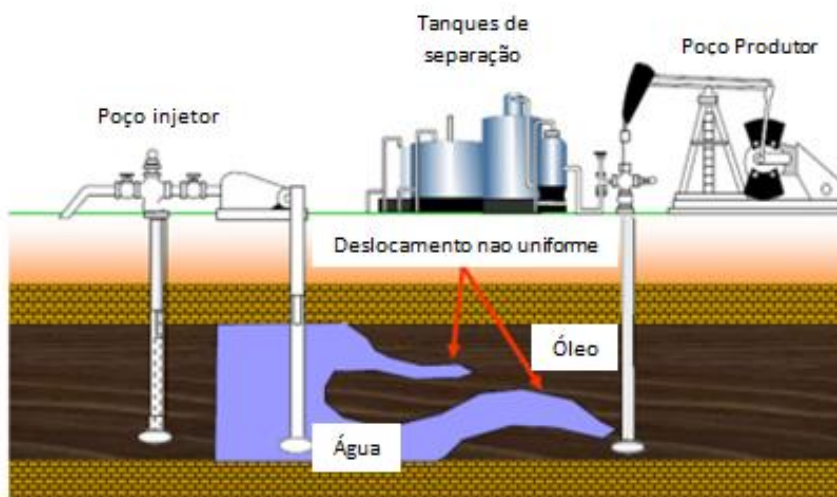
O petróleo formado nos reservatórios pode apresentar-se na forma de óleo cru ou gás natural, apresentando pequenas variações na sua composição, contudo todos eles apresentam semelhanças nas análises elementares (THOMAS, 2004).

As elevadas pressões e temperaturas (energia natural) às quais o petróleo está submetido permitem que seja possível levar o petróleo até a superfície perfurando o poço, este processo é conhecido como *recuperação primária*. Quando a energia natural é dissipada devido à descompressão do poço e à diminuição das forças capilares, se faz necessário o emprego de energias suplementares para incrementar a produção do poço, a utilização dessas energias recebe o nome *recuperação secundária*. (THOMAS, 2004; GOMES, 2009).

O método de recuperação secundária consiste na injeção de gás, água ou vapor dentro do reservatório tendo como objetivo manter a pressão do poço e permitir o direcionamento do petróleo até a superfície (ROSA; CARVALHO; XAVIER, 2006).

O processo de recuperação por meio da injeção de água (doce, salgada, água produzida ou água do mar) é o método mais empregado. Na Figura 2.14 mostra a representação esquemática do método de recuperação de petróleo.

Figura 2.14. Representação esquemática do método de recuperação de petróleo mediante injeção de água



Fonte: Adaptado MIRANDA (2010)

O método consiste basicamente na injeção de água através dos poços injetores, permitindo deslocar o petróleo em direção aos poços produtores. Em seguida, o petróleo é direcionado aos tanques de separação, onde será submetido a um processo de separação das diferentes fases.

Ao chegar nos tanques de separação, o petróleo contém óleo, gases, água e sedimentos restantes da extração, os quais são indesejáveis para os produtos e equipamentos. Primeiramente, realiza-se a extração do gás, e as demais fases seguem para o tanque de decantação, onde ocorrerá a separação do óleo e da água produzida. O óleo é então separado, e transferido para o tanque de armazenamento, de onde será transportado para as refinarias. (VIERA, 2013)

Durante todo o processo de extração, recuperação e transporte do óleo, os equipamentos e ferramentas sofrem deteriorações. Apesar do óleo não ser altamente corrosivo, devido a sua baixa condutividade que impede o fluxo de elétrons, substâncias corrosivas como compostos ácidos, derivados de enxofre e nitrogênio, sais e sedimentos provenientes dos fluidos de injeção, além da presença de micro-organismos e contaminantes,

tornam frequente e acentuada a ocorrência de corrosão em tanques de armazenamento e tubulações que operam com esse fluido. (GENTIL, 2011)

Dentre os micro-organismos que mais afetam a indústria de petróleo, as bactérias redutoras de sulfato (BRS) são das mais atuantes. Essas bactérias são micro-organismos anaeróbios, que se destacam principalmente pela formação de corrosão localizada em tanques e tubulações que transportam fluidos da indústria de petróleo (VIDELA, 2002; VIEIRA, 2008). A água do mar por ser um meio rico em sulfato, quando associada a um meio contendo hidrocarbonetos (fonte de nutrientes), pode favorecer o desenvolvimento e o crescimento microbiológico da BRS, contribuindo para o incremento da corrosão. (VIEIRA, 2012; VIEIRA, 2013)

Um dos contaminantes mais presentes nos poços de exploração e produção de petróleo é o sulfeto de hidrogênio (H_2S), também conhecido como “*gás sulfídrico*”. Este composto é um gás corrosivo, altamente tóxico, inclusive em pequenas quantidades; ele é caracterizado por ter aparência incolor e odor desagradável e forte. Os meios que contem H_2S estão sujeitos ao ataque por corrosão sob tensão em temperaturas ambientes ou corrosão sulfídrica, gerada a elevadas temperaturas (TELLES, 2003).

No processo de extração e recuperação de óleo esse composto permite a geração de acidificação biogênica, que consiste no efeito associado ao aumento na quantidade de H_2S devido à injeção de água do mar. Segundo Rajagopal et al. (2009) ao injetar maiores quantidades de água de mar em relação às quantidades de óleo, maior será a presença de H_2S na fase aquosa, e conseqüentemente, problemas operacionais e elevada perdas serão evidenciadas devido à corrosividade sofrida pelas ferramentas e equipamentos envolvidos no processo.

Outro constituinte que pode promover a degradação de materiais metálicos são as partículas sólidas suspensas, que podem gerar erosão. O contato do material com as partículas causam o atrito delas com a superfície, gerando a remoção das películas que são formadas durante o processo de corrosão, aumentando assim o processo erosão-corrosão, que já foi conceituado anteriormente (GUO; LU; LI, 2005; MALIK, 2014) O processo de C-E ocorre de forma mais acentuada nas tubulações quando comparado aos tanques de armazenamento, por conta da maior incidência de movimento relativo entre o fluido, e as partículas com a superfície do metal.

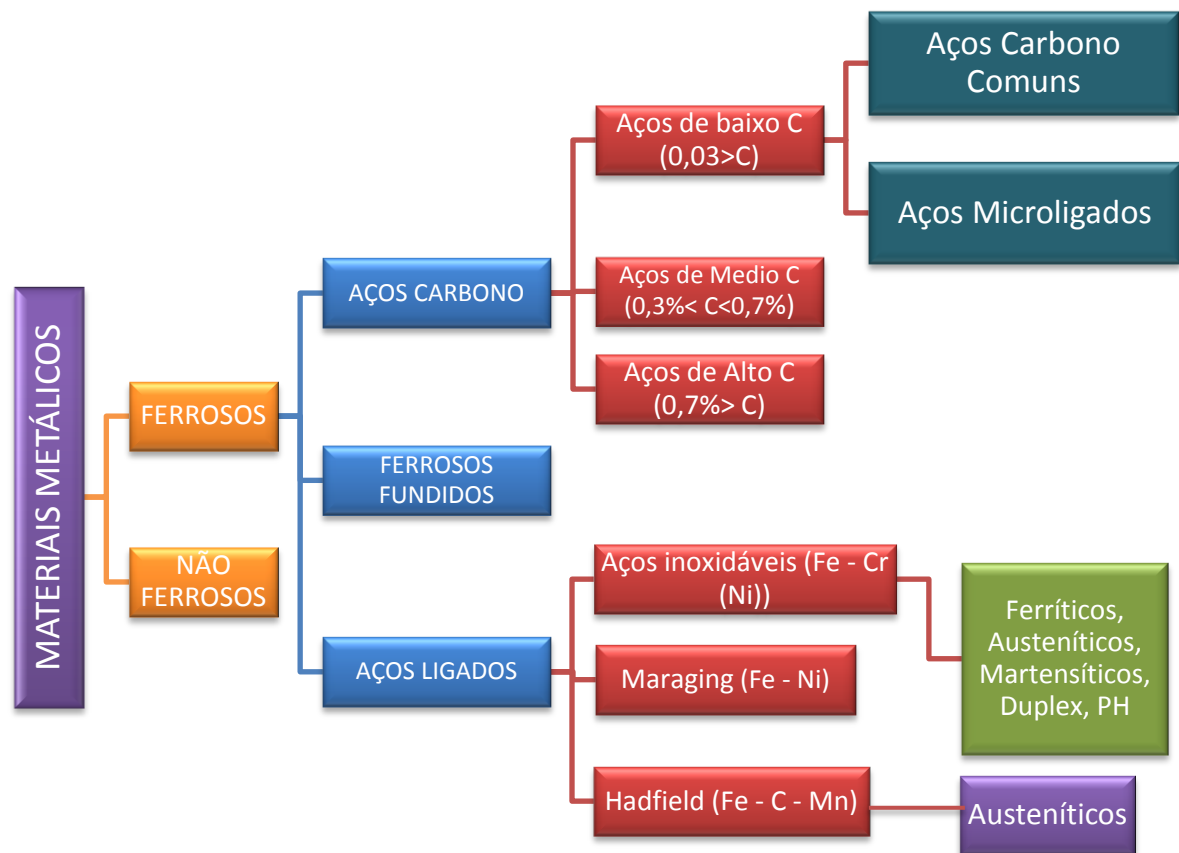
2.5. SELEÇÃO DE MATERIAIS METÁLICOS

Os materiais metálicos são amplamente difundidos no setor industrial, sejam na construção de estruturas, equipamentos, tanques ou tubulações. Na indústria de petróleo, o uso de materiais metálicos é bastante amplo, sendo seu uso, comum em todas as etapas processuais (produção, exploração, armazenamento, transporte e refino). É muito importante uma boa seleção dos materiais empregados na indústria de petróleo, pois da escolha adequada do material depende a segurança dos equipamentos e do processo minimizando os custos envolvidos.

Dentre os materiais metálicos, o aço carbono é o mais utilizado, e seu uso crescente deve-se principalmente ao custo, propriedades mecânicas, e à facilidade de obtenção, processamento e soldabilidade. Contudo, esse material é susceptível à corrosão, visto que em contato com a atmosfera, ou qualquer outro meio contendo oxigênio e umidade, esse material sofrerá corrosão, gerando um produto poroso, que não passiva o material (OH; COOK; TOWNSEND, 1999)

O aço é uma liga de natureza relativamente complexa, apesar dos seus principais elementos de liga serem o ferro e o carbono, eles contêm sempre outros elementos secundários, presentes devido aos processos de fabricação (PANONI, 2002), portanto sua classificação depende de sua quantidade de elementos de liga. Na Figura 2.15 é representada uma classificação geral dos materiais metálicos.

Figura 2.15. Classificação materiais metálicos



Fonte: Adaptado PANONI (2002)

De forma geral, os aços podem ser classificados em aço carbono e aço liga, conforme descrição a seguir:

- Aço carbono: Ligas de Fe-C (0,008% - 2,11% C) com certos elementos residuais resultantes de sua fabricação. Entre eles tem – se:
 - *Aços de baixo teor de carbono*: $C < 0,3\%$ eles possuem boa ductilidade, bons para o trabalho mecânico e soldagem (navios, caldeiras, peças de grandes dimensões).
 - *Aços de médio carbono*: $0,3 < C < 0,7\%$, eles são temperados e revenidos, possuem boa tenacidade e resistência, são usados em engrenagens, bielas, etc..

- *Aços de alto teor de carbono*: $C > 0,7 \%$ possuem elevada dureza e resistência após da tempera, são usados em molas, engrenagens, componentes agrícolas sujeitos ao desgaste.
- Aço liga: Aços carbono que contem elementos de liga em teores acima dos que são considerados normais. Entre eles tem – se:
 - *Aços de baixo teor de ligas*: elementos de liga $< 8\%$.
 - *Aços de alto teor de ligas*: elementos de liga acima de 8% .

2.5.1. Aços Microligados

Os aços microligados estruturais são desenvolvidos a partir dos aços de baixo carbono, com pequenas adições de Mn, Si, V e pequenas quantidades de outros elementos. Estes aços são caracterizados por apresentar melhores propriedades mecânicas como resistência, ductilidade e a soldabilidade comparado com outros aços de baixo carbono, Esse tipo de aço é especificado pela sua resistência mecânica, e não pela sua composição química. (PANONI, 2002)

Os aços microligados de alta resistência mecânica são de grande utilidade toda vez que se deseja:

- a. Melhorar a resistência ao choque e incrementar a resistência à fadiga;
- b. Aumentar a resistência mecânica, permitindo um acréscimo da carga unitária da estrutura podendo ser empregas seções mais leves;
- c. Melhorar a resistência à corrosão atmosférica, este fator é importante, porque a utilização de seções mais finas pode significar vida mais curta da estrutura;
- d. Elevar a relação do limite de escoamento para o limite de resistência a tração, sem perda apreciável da ductilidade.

Na Figura 2.16, apresenta-se um quadro com alguns elementos comumente encontrados nos aços microligados, e como esses elementos influenciam nas propriedades do material.

Figura 2.16. Influência de alguns dos elementos químicos comumente encontrados nos aços microligados

ELEMENTO	SOLUÇÃO SÓLIDA	FORMANDO CARBONETOS	TAMANHO DE GRÃO	TEMPERATURA DE TRANSFORMAÇÃO A ₁	TENACIDADE	RESISTÊNCIA À TRAÇÃO	RESISTÊNCIA À CORROSÃO	SOLDABILIDADE
Si	SIM	NÃO	↗	↗	↗	↗	↗	↘
Mn	SIM	NÃO	↗	↘	↗	↗	---	↘
Cr	PARTE	PARTE	↗	↗	↗	↗	↗	↘
Ni	SIM	NÃO	REFINA	↘	↗	↗	↗	↘
Cu	SIM	NÃO	REFINA	↘	↘	↗	↗	↘
V	NÃO	SIM	REFINA	↗	↗	---	---	---
W	NÃO	SIM	REFINA	↗	↗	---	---	---
Co	SIM	NÃO	IMPEDE AUMENTO	---	---	---	---	---
Mo	NÃO	SIM	IMPEDE AUMENTO	↗	↘	↗	↗	↗

Fonte: PANONI (2002)

O aço ASTM A-572 Grau 50 é um aço-carbono microligado de alta resistência mecânica (limite de escoamento na faixa de 290 a 550 Mpa e resistência à tração na faixa de 415 a 700 Mpa) utilizado em aplicações que requerem custos relativamente baixos. Esse aço apresenta boa resistência mecânica e tenacidade à fratura, e possui elementos de liga que permitem modificar suas propriedades (MAROUÇO *et. al*, 2013).

As misturas dos elementos ligas presentes no aço ASTM 572 Gr50 tais como Vanádio na faixa de (0,02 – 0,15%), Titânio (0,002 - 0,05%) e Nióbio (0,02 – 0,15) influenciam tanto no refinamento do grão, como na difusão do carbono da austenita, impedindo a formação da fase perlita, portanto as propriedades mecânicas (tenacidade, resistência e dureza) apresentaram mudanças (SILVA M., 2009). Como pode se observar na Tabela 2.9 elementos como o Nb (0,02 - 0,1%), Cr (0,04 – 0,70%), Ni (0,02 - 0,50%) e Si (0,40 – 3%) presentes neste aço incrementam tanto as suas propriedades mecânicas, quanto proporcionam melhor resistência à corrosão atmosférica devido à formação de um filme protetor sobre a superfície do metal (ZHANG, 2008; LIU, 2014).

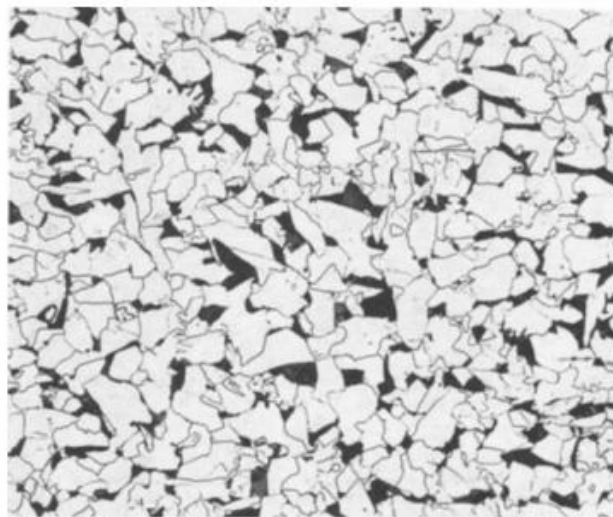
Estes tipos de aços que contem os elementos de liga anteriormente mencionados são empregados em vasos de pressão, estruturas, vagões, plataformas marinhas semi-submersíveis, construção civil, componentes automotivos e outros (AKSLEN 1990; MONTE, 2013; SILVESTRE *et al.*, 2012; JORGE, 2015).

2.5.2. Microestruturas características dos aços microligados

Os aços microligados apresentam em sua forma original mais simples, microestrutura típica de ferrita-perlita, conforme pode ser visualizado na Figura 2.17. Apesar de possuir uma composição química similar à de um aço de baixo-carbono, as microadições de elementos de liga tais como V, Nb, W e Mo proporcionam a este tipo de aço propriedades mecânicas superiores (SILVA, 2009).

Fatores como: elementos de liga, composição química e processos de produção (processo de laminação termomecânica e resfriamento acelerado) são os mecanismos responsáveis pela mudança da microestrutura nos aços ARBL, permitindo assim a melhoria de suas propriedades mecânicas.

Figura 2.17. Microestrutura típica de um aço ASTM 572 Gr50



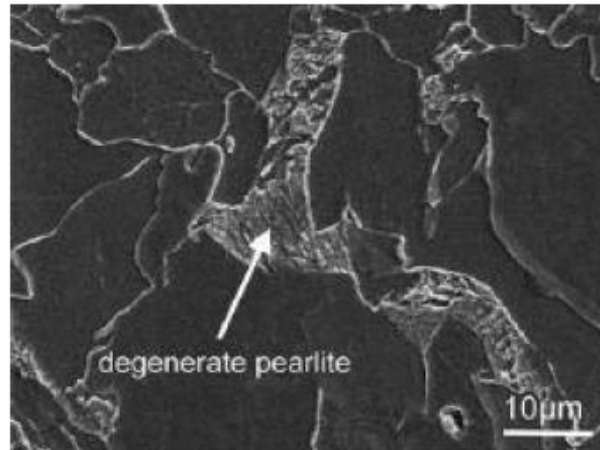
Fonte: BRUCE L. BRAMFITT (1998)

Shanmugam (2006), Zhang (2008), Park (2008) e Zanjac (2008) descreveram a presença de perlita degenerada em aços microligados com nióbio, como se observa na Figura 2.18, sugerindo que a presença dessa fase nos diferentes aços estudados atribui o aumento da tenacidade deles (SHANMUGAM, 2006).

A perlita degenerada no aço ASTM 572 Gr50 é formada em taxas de resfriamento nas quais tem crescimento da cementita dentro da ferrita por meio da saturação do carbono na frente de crescimento da transformação. A formação de perlita degenerada começa nos contornos dos grãos da fase austenítica, onde, a concentração de carbono nessa fase excede o limite de solubilidade do precipitado de cementita na interface.

Com a diminuição da concentração de carbono, o crescimento de ferrita recomeça em direções aleatórias (FURUHARA, 2007; OGATA, 2009a; OGATA, 2009b). A Figura 2.18 mostra a microestrutura perlita degenerada presente num aço microligado com Nb.

Figura 2.18. Perlita degenerada num aço microligado com Niobio.



Fonte: (ZHANG, 2008)

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo descreve os materiais e metodologias utilizados no desenvolvimento da pesquisa, sendo apresentados: o tipo de aço, fluidos investigados, montagem dos sistemas estáticos e dinâmicos para ensaios de imersão e perda de massa, bem como a descrição das análises microscópicas, microestruturais e de microdureza realizadas para avaliar a morfologia do processo corrosivo.

3.1. PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Foram confeccionados corpos de prova de aço carbono ASTM 572 Gr 50, cuja composição química é apresentada na Tabela 3.1. A análise de composição química foi realizada na empresa SIMISA Cabo de Santo Agostinho – PE.

Tabela 3.1. Composição química do aço ASTM 572 Gr 50

C	Mn	Si	Ni	Cu	Mo	Cr	W	V	Sn	Outros
0.09	1.13	0.23	0.12	0.21	0.04	0.07	0.00 5	0.02 5	0.00 7	P=0.006; S=0.010; Al=0.007; Nb=0.003; Ti=0.002

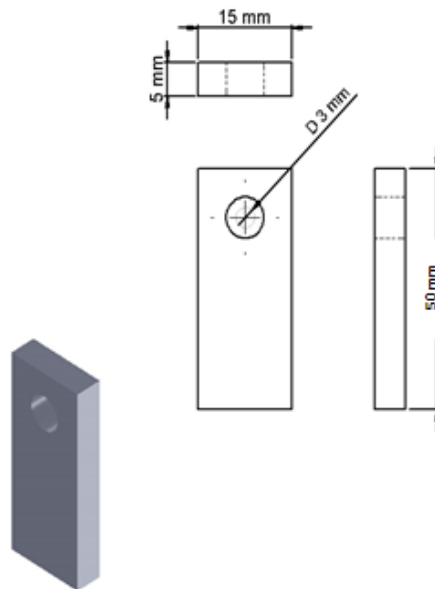
Foram confeccionados corpos de prova distintos para os ensaios de perda de massa e ensaios eletroquímicos, conforme descrição a seguir:

3.1.1. Corpos de prova para ensaio de perda de massa

Para os ensaios de perda de massa foram confeccionados corpos de prova com dimensões de 50,0 X 15,0 X 5,5 mm com um furo de 3 mm de diâmetro na parte superior da amostra para fixar e submergir nos sistemas.

Antes dos experimentos a superfície dos corpos de prova foi tratada por meio de jateamento abrasivo com micro-esfera de vidro; seguindo-se uma limpeza em ultrassom com álcool isopropílico, e posteriormente em acetona por 5 segundos. As amostras foram finalmente submetidas à secagem ao ar quente durante 3 minutos e pesadas, antes de serem expostas aos meios corrosivos (DANTAS, 1988; VIEIRA, 2013). As Figura 3.1 e 3.2 mostram respectivamente, uma representação dos corpos de prova utilizados para avaliação de perda de massa e uma imagem de um corpo de prova após tratamento de superfície.

Figura 3.1. Representação do corpo de prova usado nos ensaios de perda de massa



Fonte: próprio Autor

Figura 3.2. Corpo de prova após tratamento de superfície.

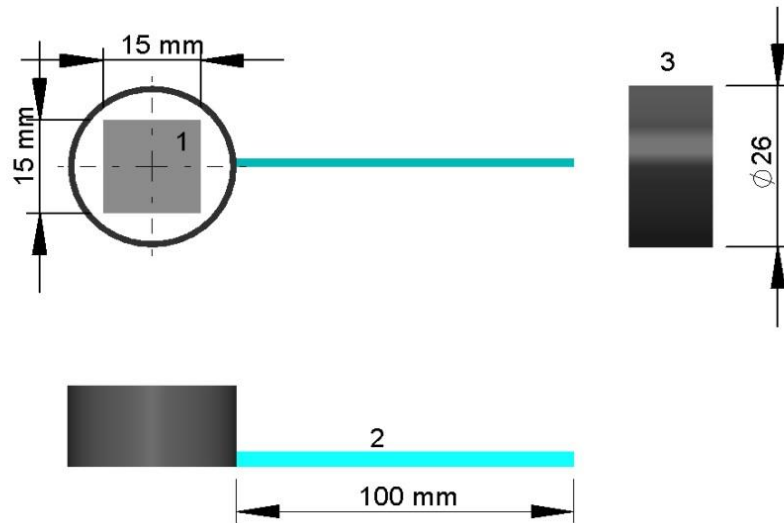


Fonte: Próprio Autor

3.1.2. Corpos de prova para ensaios eletroquímicos

Para realização dos ensaios eletroquímicos foram confeccionados corpos de prova com dimensões de 15,0 X 15,0 X 5,5mm (1) soldados a um fio de cobre (2) e posteriormente embutidos em num tubo de PVC (3) com resina epóxi para delimitação da área que ficaria exposta aos fluidos de análises. A Figura 3.3 mostra um esquema do corpo de prova utilizado.

Figura 3.3. Representação do corpo de prova utilizado para os ensaios eletroquímicos.



Fonte: Próprio Autor

Os corpos de prova já embutidos foram submetidos a lixamento utilizando-se uma politriz com circulação de água e rotação 250 rpm, usando a sequência de lixas de granulometrias 180, 320, 400, 600 e 1200. Após lixamento, foi realizado o polimento das amostras com de pasta de diamante de $3\mu m$.

3.2. DESCRIÇÃO DOS FLUIDOS INVESTIGADOS

Foram utilizados nesse trabalho como fluidos de teste, óleo cru fornecido pela PETROBRAS, cujas amostras foram coletadas pela própria empresa, armazenadas em recipientes fechados e direcionadas ao laboratório para início dos experimentos a água do mar foi coletada no marco zero- PE, cuja composição é apresentada na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Análise físico-química da Água do Mar.

Parâmetros analisados	Resultado
pH (potenciométrico)	7,96
Cor aparente (expressa em UH)	<1,00
Turbidez (expressa em UT)	1,00
Sólidos totais dissolvidos (mg/L)	27,00
Condutividade elétrica a 20°C (µS/cm)	54,00
Alcalinidade de carbonatos (mg/L em CaCO₃)	52,00
Alcalinidade de bicarbonatos (mg/L em CaCO₃)	80,00
Alcalinidade de hidróxidos (mg/L em CaCO₃)	0,00
Alcalinidade de carbonatos hidróxidos (mg/L em CO₃)	31,20
Alcalinidade de bicarbonatos hidróxidos (mg/L em HCO₃)	97,54
Dureza Total (mg/L em CaCO₃)	6,500
Cálcio (mg/L em Ca)	561,12
Magnésio (mg/L em Mg)	1361,92
Sódio (mg/L em Na)	10285,69
Potássio (mg/L em K)	400,00
Cloretos (mg/L em Cl)	19000,00
Sulfatos (mg/L em SO₄)	2830,00
Nitrito (mg/L em N)	0,039
Nitrato (mg/L em N)	2,53
Ferro total (mg/L em Fe)	0,47

Nas Tabelas 3.3 e 3.4 são apresentadas as condições de fluido investigadas, respectivamente, nos ensaios estáticos e dinâmicos.

Tabela 3.3. Fluidos investigados nos sistemas estáticos

Condição	Descrição do fluido
SAE	Água do Mar
SOE	Óleo bruto
SC1E	Óleo (50%) /água do mar (50%)

Tabela 3.4. Fluidos investigados nos sistemas dinâmicos.

Condição	Descrição do fluido
SAD	Água do Mar
SOD	Óleo bruto
SC1D	Óleo (50%)/água do mar (50%)
SC2D	Óleo (80%)/água do mar (20%)

3.3.MONTAGEM DOS SISTEMAS DE SIMULAÇÃO DE CORROSÃO

3.3.1. Sistemas Estáticos

Foram montados três sistemas estáticos em recipientes de vidro com volume útil de 2L usando os fluidos descritos na Tabela 3.3. Foram fixados 9 corpos de prova em cada um dos recipientes, através de fio de nylon; posteriormente, os mesmos foram imersos nos diferentes meios. As etapas de montagem são apresentadas na Figura 3.4 e na Figura 3.5 pode ser observados os 3 sistemas estáticos após montagem.

Figura 3.4. Etapas da montagem do sistema estático. (a) Recipiente; (b) Corpos de Prova suspensos por fio de nylon; c) inserção água do mar e óleo; (d) Sistema bifásico óleo/água do mar 50%.

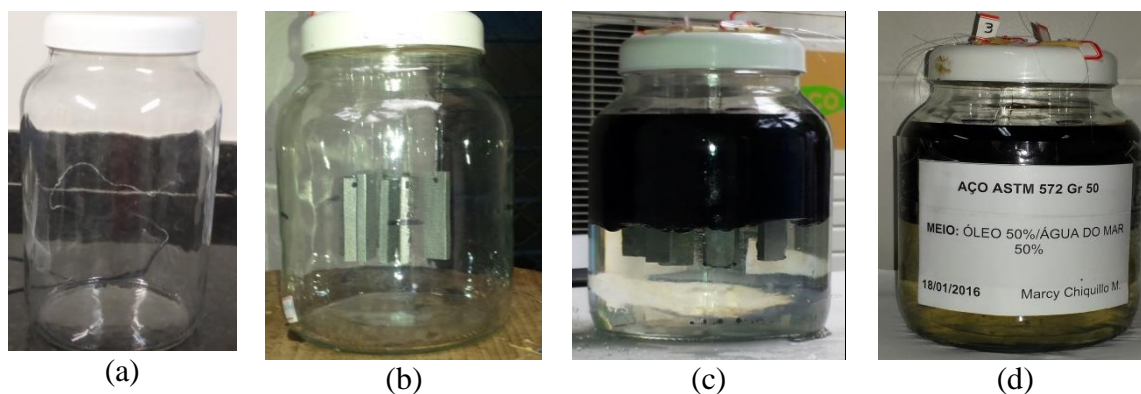
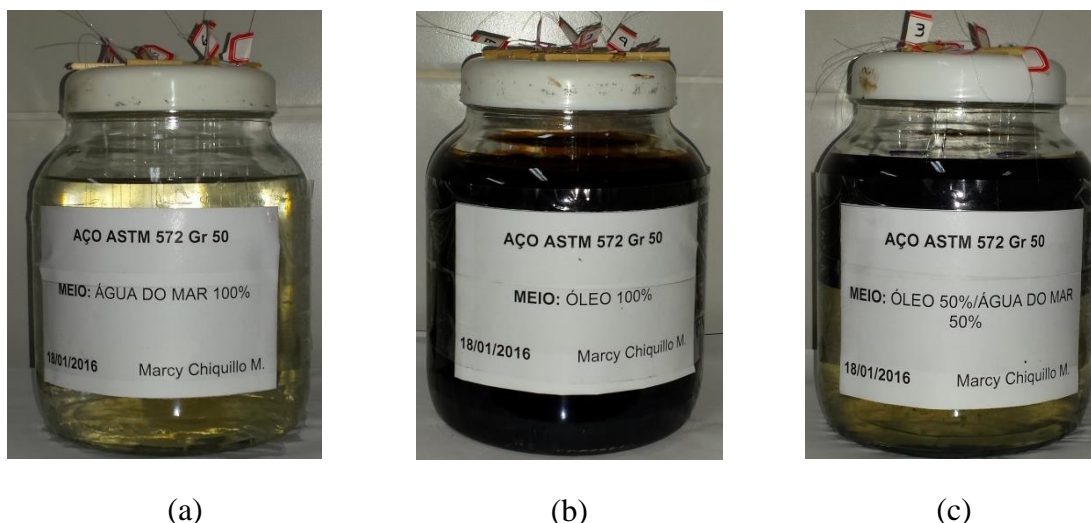


Figura 3.5. Sistemas estáticos para monitoramento do processo de corrosão em diferentes fluidos: (a) Sistema água do mar 100%; (b) Sistema óleo 100%; c) Sistema bifásico óleo/água do mar 50%.



3.3.2. Sistemas Dinâmicos

Para os sistemas dinâmicos foram montados oito recipientes de vidro com volume útil de 2L usando os fluidos descritos na Tabela 3.4. Nestes sistemas também foram fixados 9 corpos de prova para os sistemas SAD e SOD que continham os fluidos sem misturas e 3 corpos de prova para os sistemas SC1D e SC2D contendo misturas de óleo cru/água de mar para cada período de exposição (15, 30 e 60 dias) e posterior extração da água do mar sem afetar a quantidade de fluido no ensaio para os tempo de exposição mais longos. Estes foram fixados em uma haste de PVC (Figura 3.6) através de uma abraçadeira de nylon, posteriormente, foram imersos nos diferentes meios. Todas as etapas são apresentadas na Figura 3.7.

Na agitação dos sistemas dinâmicos foi utilizado um motor magnético de corrente contínua LEESON modelo CM34D11NZ1A, alimentado por uma fonte MINIPA de corrente contínua MPL-1303, que permitiu girar cada um dos sistemas a uma velocidade de 280 RPM; os sistemas foram agitados intermitentemente durante 1h, 3 vezes por semana, ao longo de 15, 30 e 60 dias. Na Figura 3.8 podem ser observadas as montagens dos sistemas dinâmicos dispostos segundo a Tabela 3.5

Tabela 3.5. Disposição dos recipientes usados nos sistemas dinâmicos.

Nº do recipiente	Fluido	Nº dias de agitação
SAD	Água do mar 100%	15, 30 e 60 dias
SOD	Óleo 100%	15, 30 e 60 dias
SC1D	Óleo/água do mar 50/50%	15 dias
SC1D		30 dias
SC1D		60 dias
SC2D	Óleo/água do mar 80/20%	15 dias
SC2D		30 dias
SC2D		60 dias

Figura 3.6. Desenho das hastes utilizadas na fixação e agitação dos corpos de prova nos sistemas dinâmicos

Fonte: Próprio Autor

Figura 3.7. Etapas da montagem do sistema estático. (a) Recipiente; (b) Corpos de Prova suspensos na haste; c) Imersão dos corpos de prova no meio; (d) Sistema água do mar 100%.



a)



b)



c)



d)

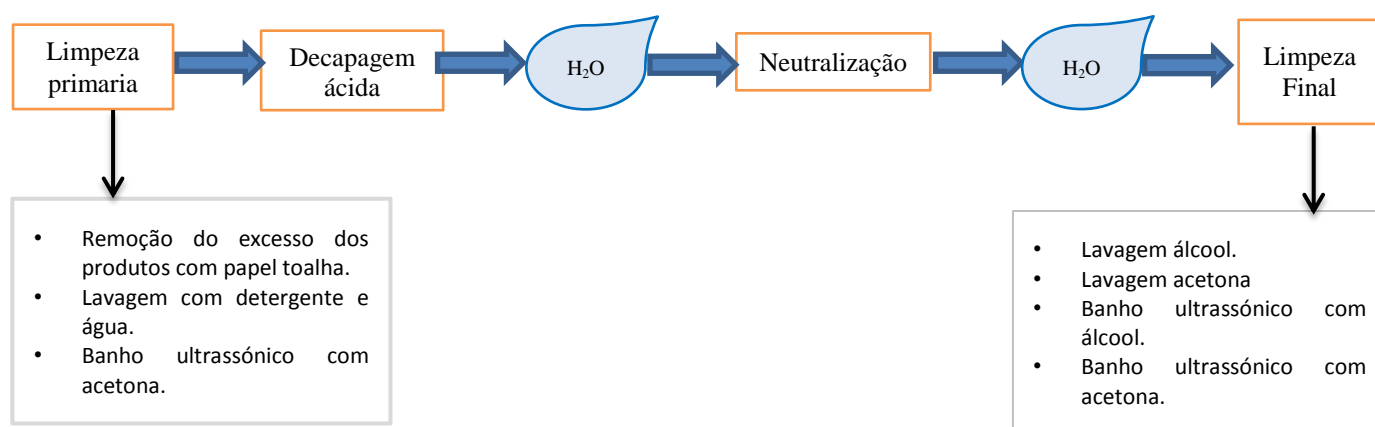
Figura 3.8. Sistemas dinâmicos para monitoramento do processo de corrosão em diferentes fluidos



3.4. PERDA DE MASSA

Para monitoramento da perda de massa em função tempo, os corpos de prova foram pesados em balança analítica, antes da exposição aos meios corrosivos e após exposição aos meios corrosivos nos tempos de 15, 30 e 60 dias. Os ensaios foram realizados em triplicata e a perda de massa foi adotada como a média desses 3 valores. A Figura 3.9 descreve o processo de limpeza e decapagem após os correspondentes tempos de imersão. Os tempos para os processos de limpeza e decapagem ácida são apresentados na Tabela 3.6 Esses tempos foram determinados através da curva de decapagem segundo adaptação de DANTAS (1988) e de ASTM G1-03 (2011).

Figura 3.9. Processo de limpeza e decapagem



Fonte: Próprio Autor

Tabela 3.6. Tempos de limpeza e decapagem para os aços ASTM 572 Gr50

Sistema	Limpeza primária (Ultrassom)	Decapagem ácida (HCl 26%)	Neutralização (NaOH 10%)	Limpeza final (Ultrassom)	Secagem
SAE,SAD	1 min	40 s			
SOE, SOD	10 min	4,5 min	20 s	5 min	3 min
SC1E,SC1D, SC2D	5 min	3 min			

3.5. ANÁLISE DA MICROESTRUTURA

Após períodos de 15, 30 e 60 dias de imersão as amostras foram cortadas nas seções longitudinal e transversal. Os corpos de prova provenientes do corte foram embutidos a quente em resina baquelite, à temperatura de 170°C e submetidos à pressão manométrica de 170 Kg/cm². Posteriormente, foi realizado lixamento utilizando-se uma politriz com circulação de água e rotação 250 RPM, usando a sequência de lixas de granulometrias 320, 400, 600 e 1200, seguindo-se o polimento das amostras com auxílio de pasta diamantada de 3 µm e ataque com Nital 2%. Para avaliação microestrutural foi utilizado um Microscópio Óptico da marca Olympus modelo Bx51M, obtendo-se imagens com magnificação de 100X.

3.6. MICRODUREZA

Testes de microdureza foram realizados no microdurômetro INSIZE Auto-Turret Digital Micro Hardness Tester ISH-TDV1000-B segundo a norma ASTM E384-11 (2011), para os corpos de prova decapagem acida e limpeza, aplicando uma carga de 1 kgf durante 20s. Além disso, foram realizados testes de microdureza nos corpos de prova após preparação metalografica sendo utilizadas as mesmas condições de carga e tempo.

Foi obtido proviamente um perfil de microdureza (HV) ao longo da espessura das amostras polidas e não atacadas, após submissão ao processo de jateamento abrasivo, visando avaliar a microdureza do material antes de ser exposta aos meios corrosivos. O perfil de microdureza foi obtido no mesmo equipamento descrito anteriormente, sendo utilizada uma carga de 200 gf. As medidas de microdureza fora realizada a partir da superfície até uma distância de 3 mm ao longo da espessura de peça, sendo a distância entre as medidas de 0,3 mm.

3.7. CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE POR MICROSCOPIA

Para avaliação superficial das amostras após exposição ao fluido corrosivo, foi utilizado um Microscópio Óptico da marca Olympus Bx51M, obtendo-se imagens com magnificação de 100 X. Foi realizada a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) no equipamento do modelo TM3000 da marca HITACHI TM3000, utilizando uma magnificação de 1000x.

3.8. ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

Os fluidos ensaiados foram às amostras aquosas extraídas dos sistemas dinâmicos correspondentes a 15, 30 e 60 dias. Para os sistemas estáticos o ensaio eletroquímico foi realizado com fluidos após 60 dias de imersão. Os ensaios eletroquímicos foram realizados em um potenciostato AUTOLAB PGSTAT 302N acoplado a um computador e controlado pelo software NOVA 1.11 para aquisição dos dados.

Neste trabalho foram utilizadas nos experimentos células eletroquímicas de três eletrodos compostas por um corpo de prova de área aproximadamente igual de $1,5 \text{ cm}^2$, um eletrodo auxiliar de platina e um eletrodo de referência de Ag/AgCl, KCl (sat). O monitoramento de potencial de circuito aberto foi realizado ao longo de 24h.

Ensaio de espectroscopia impedância eletroquímica foram realizados no potencial de corrosão ao longo de uma faixa de frequências de 10 KHz a 0,01 Hz, com amplitude de 0,01 V. As curvas de polarização foram obtidas através da variação de potencial aplicado na faixa de -0,400 V a 0,400 V vs Ag/AgCl sat, em relação ao potencial de corrosão, a uma taxa de varredura de 0,5 mV/s). A Figura 3.10 mostra a célula eletroquímica utilizada nesse trabalho.

Figura 3.10. Representação esquemática da Célula eletroquímica

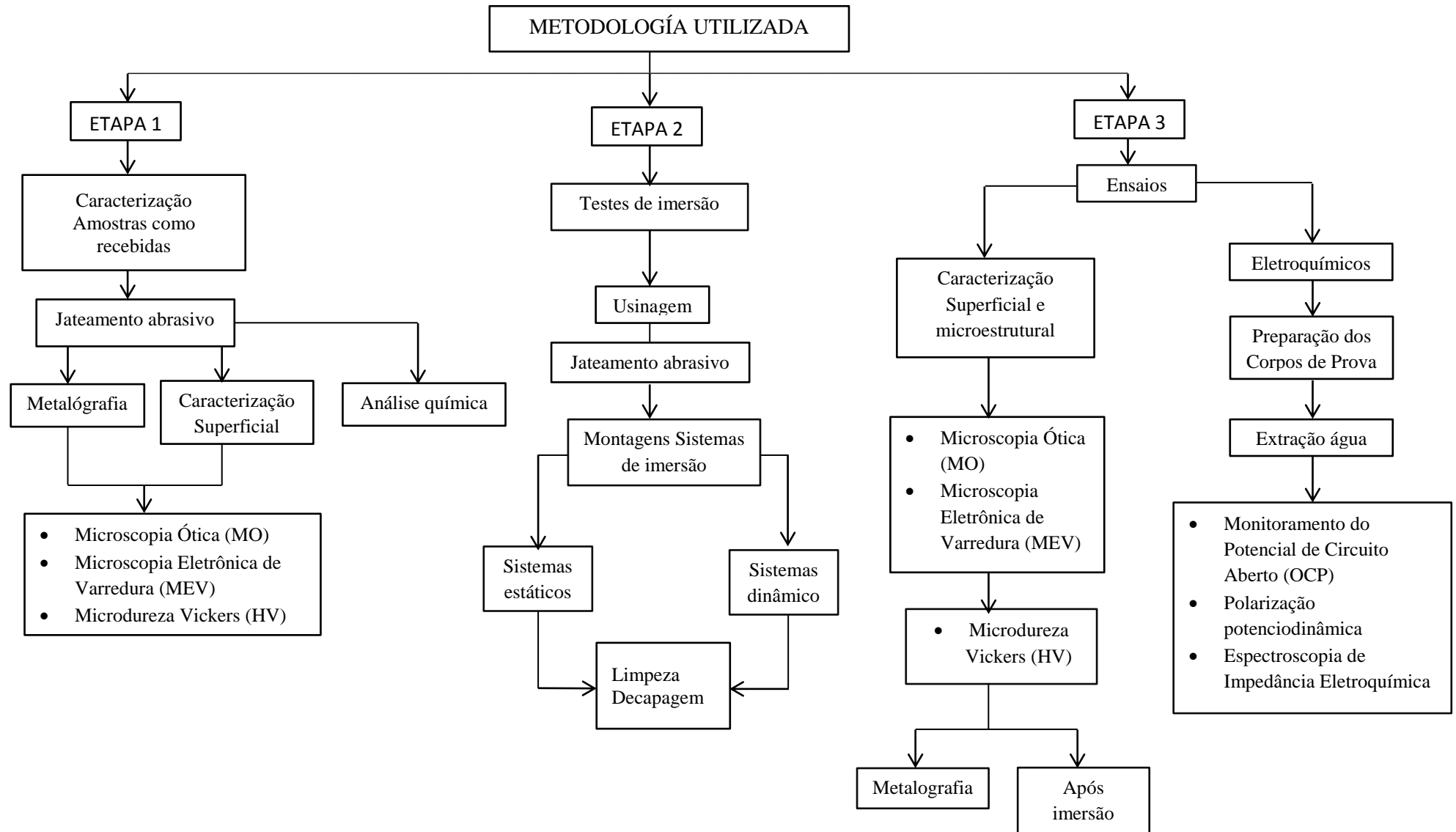


Fonte: Próprio Autor.

3.9. FLUXOGRAMA DOS EXPERIMENTOS DESENVOLVIDOS

Visando facilitar o entendimento das etapas experimentais que foram desenvolvidas nesse trabalho, tem-se na Figura 3.11 um fluxograma que engloba toda a metodologia desenvolvida.

Figura 3.11. Fluxograma da metodologia utilizada.



4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. PERDA DE MASSA E TAXA DE CORROSÃO

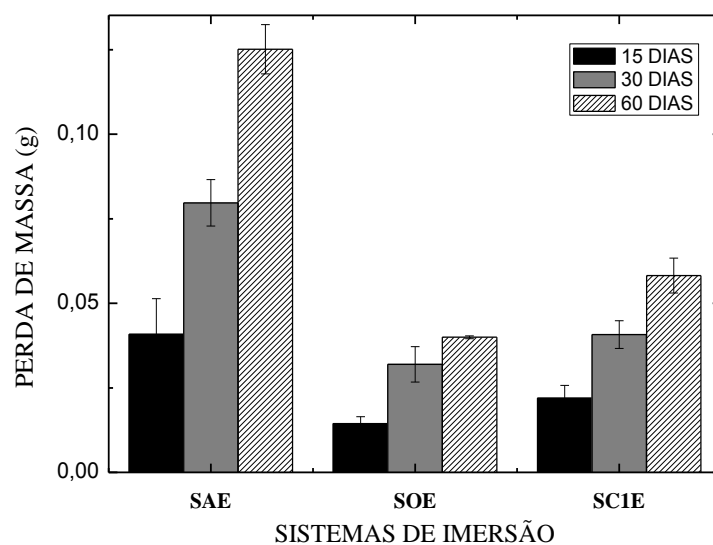
A Figura 4.1 mostra a evolução da perda de massa e da taxa de corrosão para o aço ASTM 572 Gr50 ao longo do período de 60 dias de imersão nos diferentes fluidos investigados, nas condições de ensaio estático, onde as siglas SAE, SOE e SC1E correspondem respectivamente a água do mar, óleo cru e mistura óleo/água do mar (50/50 %).

Maiores valores de perda de massa foram observados para os corpos de prova no sistema SAE, quando comparados aos demais sistemas de imersão, devido à elevada corrosividade da água do mar (KIM; YU e YOO, 2005; VIEIRA, 2013).

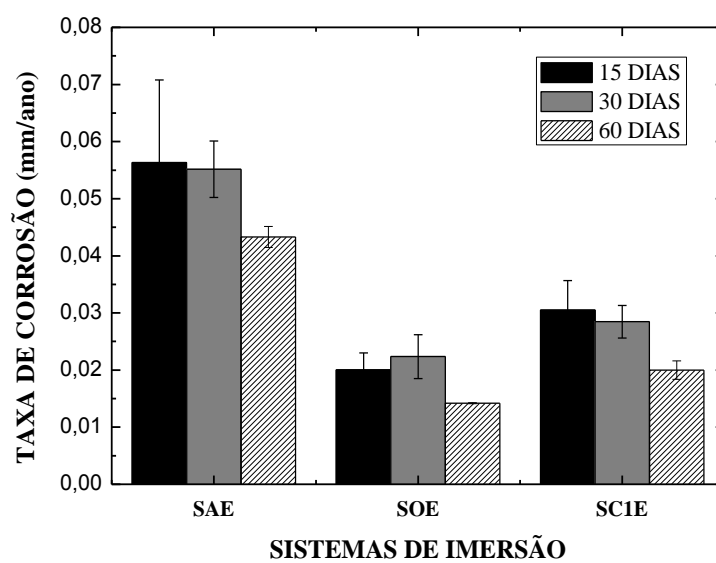
Como é sabido o fluxo de elétrons ordenado permite a ocorrência do mecanismo de corrosão eletroquímica, o óleo por ser um fluido altamente resistivo o que impede o fluxo de esses elétrons, e consequentemente promove uma redução do processo corrosivo (BECERRA; REMATOSO e MACDONALD, 2000; ZHANG, 2009; VIEIRA, 2013). O sistema SOE, correspondente ao meio contendo apenas óleo cru, apresentou o menor perda de massa.

No sistema SC1E (mistura óleo/água do mar 50%), observou-se menor perda de massa quando comparado ao sistema SAE, e uma perda de massa superior à observada no meio contendo apenas óleo cru (SOE). Esse resultado está associado à presença de água do mar no sistema SC1E, que favorecido pela presença de cloreto, incrementa a agressividade desse meio, em relação ao sistema SOE. Também pode ser notado que a perda de massa foi diretamente proporcional ao tempo de exposição dos corpos de prova expostos nos fluidos corrosivos.

Figura 4.1. Sistemas estáticos após 15, 30 e 60 dias de imersão. a) Perda de massa e b) Taxa de corrosão



a)



b)

Na Figura 4.1(b) observa-se a evolução da taxa de corrosão em função do tempo de imersão nos fluidos corrosivos para os sistemas estáticos. Maiores valores da taxa de corrosão foram observados no sistema SAE quando comparado aos demais sistemas (SOE e SC1E) sendo atribuído este comportamento à elevada condutividade da água do mar em conjunto com a presença de elevadas quantidades de íons cloretos. O sistema SOE mostrou valores de taxa de corrosão menores do que os sistemas SAE e SC1E devido à baixa condutividade apresentada pelo óleo, que impede o fluxo dos elétrons no meio, além da formação de um filme oleoso sobre a superfície do material que permite a diminuição do ataque corrosivo no material (LIU, 2014).

Corpos de prova submetidos ao sistema contendo mistura de óleo/ água do mar (SC1E) mostraram valores de taxa de corrosão maiores do que os corpos de prova submetidos no sistema SOE, sendo atribuindo o comportamento a uma maior quantidade de água do mar presente no processo; também cabe ressaltar que o sistema apresentou menores valores quando comparado com o sistema SAE, devido à formação de um filme protetor gerado na superfície da parte do corpo de prova submersa no fluido oleoso, que impede o acesso do eletrólito ao metal e consequentemente, promove uma diminuição na cinética reacional do processo corrosivo.

Cabe ressaltar que o sistema SOE apresentou um incremento na taxa de corrosão correspondente aos 30 dias de imersão, que pode ser associado ao desprendimento do produto de corrosão, levando assim, à intensificação do processo corrosivo mediante exposição do metal ao meio.

A Figura 4.2 mostra a evolução da perda de massa e taxa de corrosão em função do tempo de exposição aos fluidos investigados para os ensaios em condições dinâmicas, onde SAD, SOD, SC1D e SC2D correspondem respectivamente aos meios contendo água do mar, óleo cru e misturas de óleo/água do mar nas proporções de (50/50%) e (80/20%).

Como pode ser observado na Figura 4.2(a), os corpos de prova expostos ao sistema SAD apresentaram maior perda de massa. Conforme mencionado anteriormente, a água de mar por ser altamente condutiva favorece o processo de corrosão. O sistema SOD, que possui apenas óleo, apresentou a menor perda de massa, que mais uma vez foi associada à elevada resistência ôhmica desse meio, que dificulta o processo de difusão iônica do meio para a superfície, reduzindo assim o processo de

corrosão. (GEMELLI, 2001; ZHANG, 2009; GENTIL, 2011; STACK; ABDULRAHMEN, 2012).

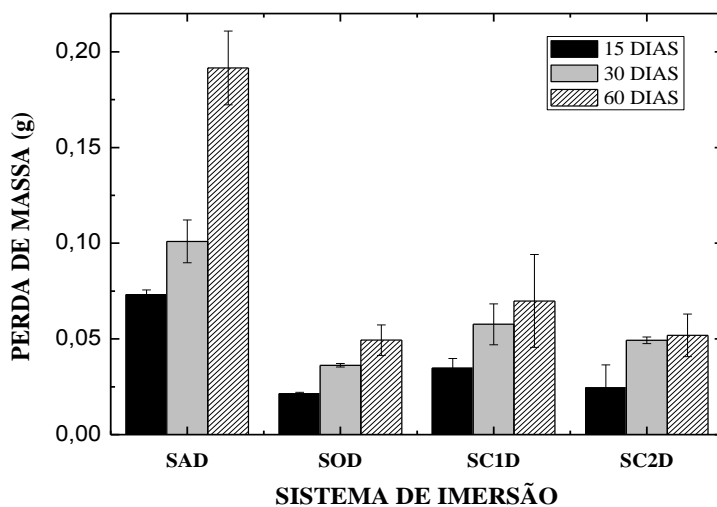
Nos sistemas SC1D e SC2D, que correspondem às misturas de óleo e água do mar, contendo respectivamente contendo 50% e 20% em volume de água do mar, observou se menores valores de perda de massa quando comparados ao sistema contendo apenas água do mar. Em relação ao sistema SOD, os sistemas SC1D e SC2D apresentaram maior perda de massa, devido a uma maior de quantidade de água do mar presente no sistema (BELKAID; LADJOUZI; HAMDANI, 2010; VIEIRA, 2013). Também foi observado um aumento da perda de massa ao longo do tempo para os 4 sistemas.

Analizando a Figura 4.2(b) onde são apresentados os valores de taxa de corrosão em função ao tempo de imersão dos sistemas dinâmicos, observa-se mais uma vez maiores valores de taxa de corrosão para o sistema contendo apenas água do mar (SAD).

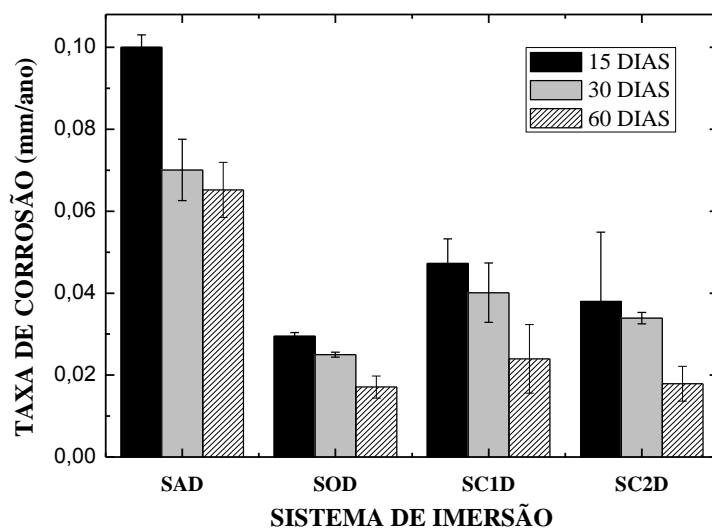
O sistema contendo óleo cru (SOD) apresentou os menores valores de taxa de corrosão dentre os 4 sistemas dinâmicos estudados, essa taxa de corrosão mais baixa está associada à formação de uma camada de óleo sobre a superfície do metal, a qual por apresentar alta resistividade, propicia um caráter protetivo.

Os sistemas SC1D e SC2 D ressaltaram que a quantidade água do mar presente no sistema influencia no processo corrosivo, sendo possível observar que quanto maior teor de água do mar presente na mistura, mais corrosiva torna-se o fluido (ZHANG, 2009; LIU et al., 2014).

Figura 4.2. Sistemas estáticos após 15, 30 e 60 dias de imersão. a) Perda de massa, b) Taxa de corrosão



a)



b)

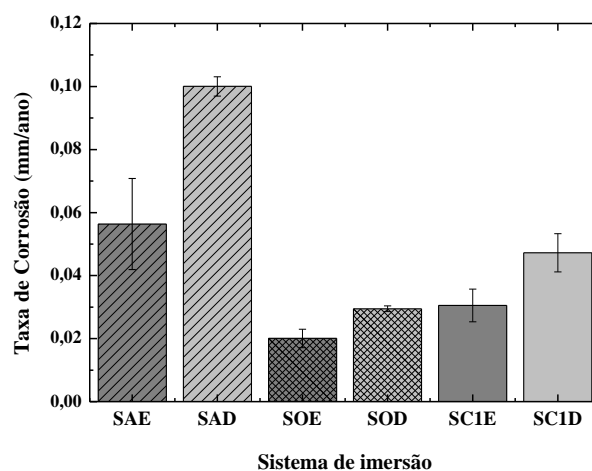
A Figura 4.3 apresenta um comparativo entre os valores de taxa de corrosão dos sistemas estáticos e dinâmicos para os tempos de imersão de 15 e 60 dias.

A partir da análise da Figura 4.3 são observados valores de taxa de corrosão superiores para os corpos de prova submetidos à condição dinâmica em todos dos diferentes fluidos investigados tanto para os 15 dias como para os 60 dias de imersão.

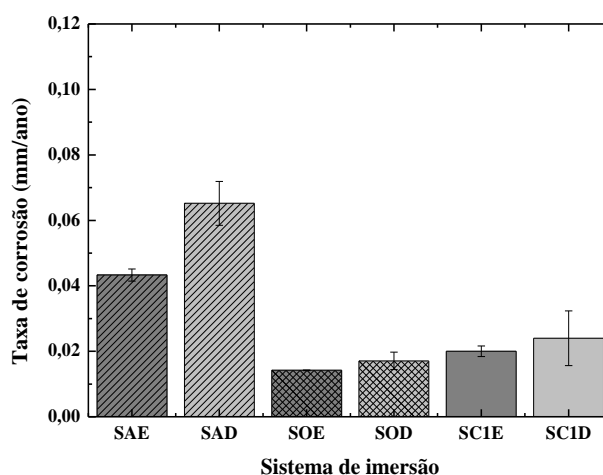
É possível observar que houve redução das taxas de corrosão tanto para as condições estáticas como para as dinâmicas em função do aumento do tempo de

imersão (Figura 4.3 (a) e (b)), o que é atribuído à formação de camadas de óxidos sobre a superfície do metal, promovendo assim a redução da cinética reacional associada ao processo corrosivo. No tempo inicial a corrosão é mais acelerada, visto que não há formação de camadas protetoras, ocasionando a exposição do material diretamente ao meio corrosivo, o que contribui diretamente para taxas de corrosão inicialmente, superiores.

Figura 4.3. Esquema comparativo dos valores de taxa de corrosão dos sistemas estático e dinâmico após imersão: a) 15 dias e b) 60 dias.



a)



b)

A análise da Figura 4.3 evidencia que o sistema dinâmico foi mais severo, sendo observadas taxas superiores de corrosão para todas as condições de fluido investigadas. Essa diferença é mais pronunciada para o meio contendo apenas água do mar. Ressalta-se ainda que com evolução do tempo, a diferença existente nos valores de taxa de

corrosão torna-se menos acentuada quando se compara os fluidos em condições estáticas e dinâmicas. A maior taxa de corrosão encontrada para os sistemas dinâmicos deve-se a ação conjunta dos processos de corrosão e erosão (abrasão líquida, erosão por partículas e cavitação), levando ao incremento da deterioração por perda de massa do material, quando comparado aos sistemas estáticos. (BECERRA; REMATOSO; MACDONALD, 2000; TANG; XU; CHENG, 2008; STACK, 2010, STACK 2012; RAUF, 2012).

Na Tabela 4.1 se observam quanto maiores são os valores da taxa de corrosão para amostras submetidas a condições dinâmicas em relação às amostras submetidas a condições estáticas. Desse modo, pode se comprovar que os sistemas dinâmicos apresentam um maior efeito na deterioração do material por conta do processo de corrosão-erosão.

Tabela 4.1. Diferença percentual dos valores de Taxa de corrosão dos sistemas dinâmicos e estáticos em 15 e 60 dias.

	SAE-SAD	SOE-SOD	SC1E-SC1D
15 DIAS	43,7%	31,9%	35,4%
60 DIAS	33,6%	16,9%	16,6%

Quando os materiais do sistema estático sofrem exposição continuada ao meio corrosivo, produtos de corrosão se aderiram à superfície do metal, o que cria uma barreira física, que dificulta assim, o contato com o eletrólito, reduzindo desse modo, a velocidade reacional. No caso dos sistemas dinâmicos a camada gerada na superfície do material é removida durante a agitação, desse modo, o material fica desprotegido e sujeito aos meios corrosivos sucessivas vezes após desprendimento do produto de corrosão, evidenciando a maior agressividade dos sistemas sujeitos à corrosão-erosão. (GEMELLI, 2001; VIEIRA, 2008; VIEIRA, 2013).

Na Tabela 4.2, é apresentada a classificação da corrosividade dos meios em função da taxa de corrosão média obtida ao longo do tempo para o aço API 5L X60, de acordo com a norma NACE-RP-07-75 (2005).

Tabela 4.2. Taxa de Corrosão (mm/ano) e classificação da corrosividade para as condições de ensaio de imersão.

TAXA DE CORROSÃO	SAE	SOE	SC1E	SAD	SOD	SC1D	SC2D	TEMPO
	0,056	0,020	0,030	0,100	0,029	0,047	0,038	15 DIAS
	Moderada	Baixa	Moderada	Moderada	Moderada	Moderada	Moderada	
	0,055	0,022	0,028	0,070	0,024	0,040	0,034	30 DIAS
	Moderada	Baixa	Moderada	Moderada	Baixa	Moderada	Moderada	
	0,043	0,014	0,020	0,065	0,017	0,023	0,018	60 DIAS
	Moderada	Baixa	Baixa	Moderada	Baixa	Baixa	Baixa	

Nos primeiros 15 e 30 dias do ensaio de imersão observou-se uma corrosividade moderada para todos os todos os sistemas, excluindo o sistema SOE que apresentou corrosividade baixa, ressaltando que ao longo de todo o ensaio apresentou a mesma classificação. Os sistemas SAE e SAD mostraram corrosividade moderada durante todo o ensaio, no entanto os sistemas SC1E, SC1D e SC2D mudaram sua classificação após 60 dias de imersão apresentando corrosividade baixa. Esse comportamento pode ser explicado, porque no início dos ensaios os corpos-de-prova estão com suas superfícies isentas de camadas de depósitos, deixando-as assim totalmente expostos ao meio corrosivo, tornando o processo corrosivo mais acentuado e acelerado; com o passar do tempo ocorre a formação de deposição de produtos de corrosão sobre a superfície do material, que atuam como barreiras física para a ação do eletrólito (VIEIRA, 2008; BELKAID, 2011).

Vieira (2013) observou comportamento semelhante ao investigar a corrosão do aço API 5LX60 exposto ao meio de óleo cru, água do mar, água produzida e mistura de óleo/água do mar, e óleo/água produzida. Em seu estudo, ela também observou uma baixa ação corrosiva do óleo sobre o metal, sendo também atribuído esse efeito à formação de um filme oleoso sobre a superfície do metal.

Para os sistemas contendo mistura óleo/água em condições estáticas, Vieira (2013) também observou-se um incremento da taxa de corrosão comparado ao meio contendo óleo puro, sendo atribuído esse efeito à difusão nutricional existente entre os

dois meios, que pode favorecer o processo de biocorrosão. Em seu estudo, a pesquisadora cita a importância de investigar condições de mistura óleo/água sob agitação, visando entender o comportamento de sistemas emulsionados e o efeito da quantidade de água salina em contato com o óleo sob agitação no processo de corrosão. Apesar de na pesquisa aqui desenvolvida não ter sido efetuado agitação permanente, foi possível identificar que mesmo em situações de agitação intermitente, o contato entre o óleo e a água do mar, torna o meio mais agressivo do que apenas contendo óleo.

De uma forma geral, os valores da taxa de corrosão ao longo do tempo nos sistemas estáticos foram inferiores aos valores observados nos sistemas dinâmicos. Fatores como formação de emulsões; troca nutricional entre o óleo e a água do mar, que pode favorecer o processo de biocorrosão; e ação erosiva líquida e das partículas sólidas que contribuem para o processo de corrosão-erosão (presentes no sistema sob condições dinâmicas) justificariam a maior intensidade de deterioração sofrida pelo material nessa condição, o que foi confirmado pelas perdas de massa e taxas de corrosão superiores quando comparados aos sistemas estáticos.

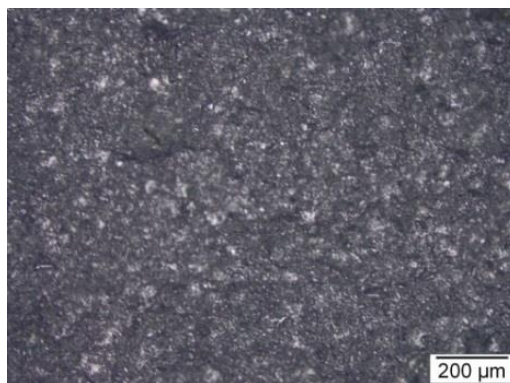
4.2. CARACTERIZAÇÃO SUPERFICIAL POR MICROSCOPIA ÓTICA (MO).

Para análise da morfologia do processo corrosivo, foram obtidas imagens por microscopia óptica após processo de decapagem ácida para remoção dos produtos de corrosão. A Figura 4.4 mostra a microscopia óptica do corpo de prova após jateamento, sem ser exposto aos meios corrosivos para servir de padrão comparativo.

- *Sistemas Estáticos.*

As Figuras 4.5 - 4.7 mostram as imagens da morfologia superficial realizadas nos corpos de prova submetidos aos fluidos de ensaio sob condições estáticas após 15, 30 e 60 dias de exposição. Comparando-se a Figura 4.4 com as Figuras 4.5 a 4.7, nota-se modificação superficial, sendo identificada a presença de corrosão localizada em todas as amostras analisadas.

Figura 4.4. MO corpo de prova do aço ASTM 572 Gr50 após jateamento.



Analisando-se as Figuras 4.5 ate 4.8 pode ser observada a evolução do processo corrosivo sobre a superfície dos corpos de prova nos sistemas estáticos contendo, respectivamente óleo, água do mar e a mistura óleo/água do mar (50%).

Pode ser ressaltado que após 60 dias de imersão as amostras estão mais deterioradas do que nos tempos iniciais. Nos primeiros 15 dias a superfície da amostra apresenta corrosão uniforme, após 60 dias as amostras apresentam corrosão uniforme e corrosão localizada por pites. A presença de corrosão localizada foi identificada em todas as diferentes condições de fluido investigadas nesta pesquisa. Mesmo o sistema contendo apenas óleo (Figura 4.6), que de acordo com o ensaio de taxa de corrosão, mostrou uma baixa corrosividade, também foi detectado a presença de corrosão localizada, indicando que o óleo cru sozinho é corrosivo para o material investigado.

Figura 4.5. Corpos de prova e MO após imersão no sistema SAE. a) 15 dias, b) 30 dias e c) 60 dias.

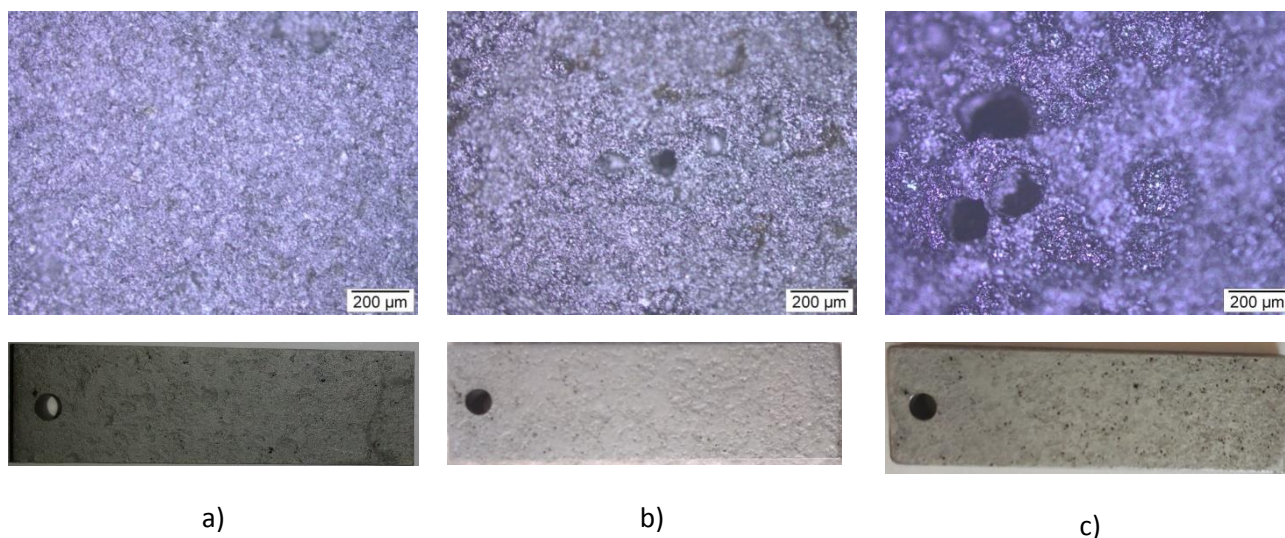


Figura 4.6. Corpos de prova e MO após imersão no sistema SOE. a) 15 dias, b) 30 dias e c) 60 dias.

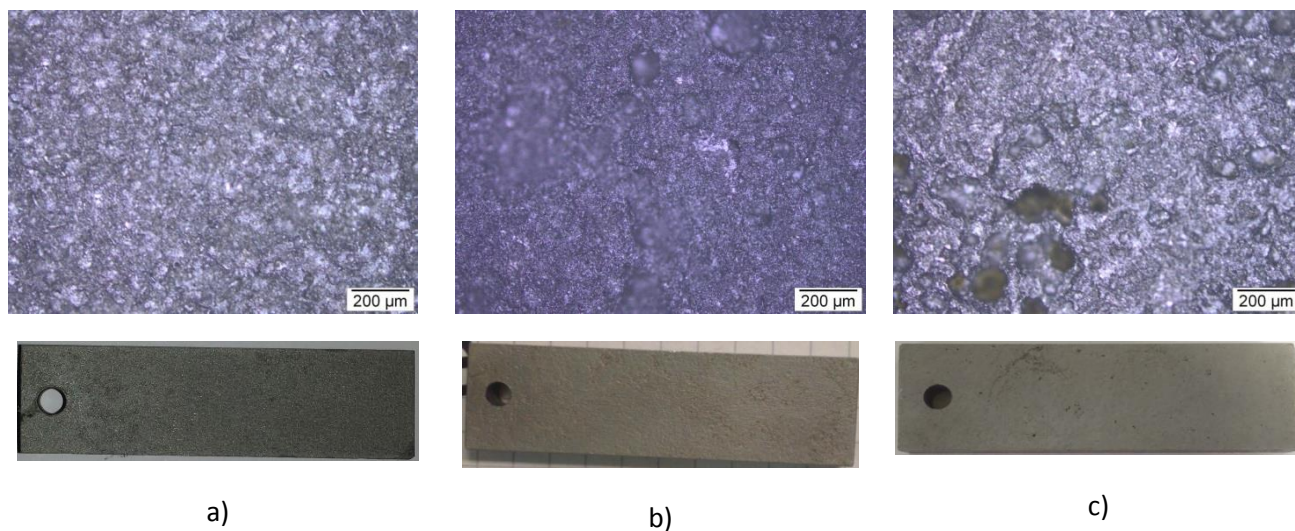
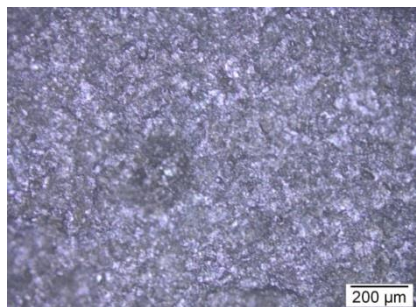
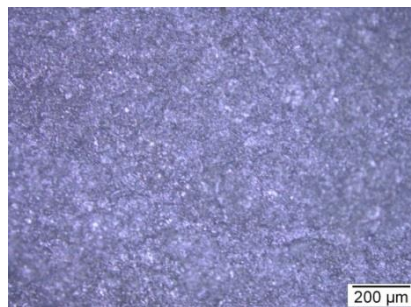


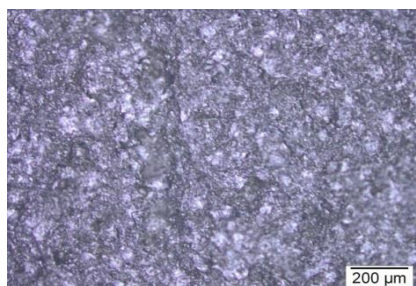
Figura 4.7. Corpos de prova e MO após imersão no sistema SC1E. a) 15 dias petróleo, b) 15 dias água do mar, c) 30 dias petróleo, d) 30 dias água do mar, e) 60 dias petróleo e f) 60 dias água do mar.



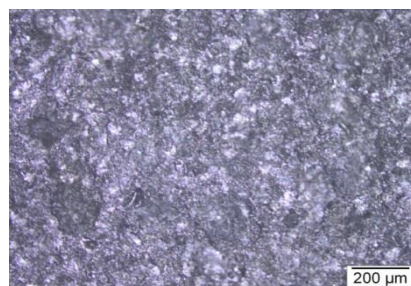
a)



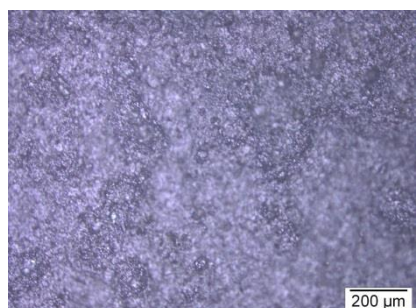
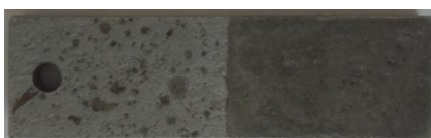
b)



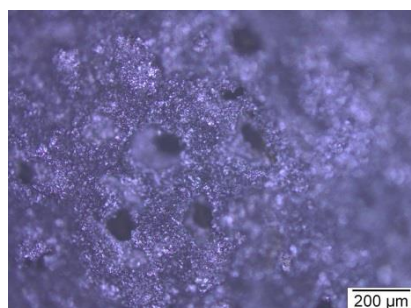
c)



d)



e)

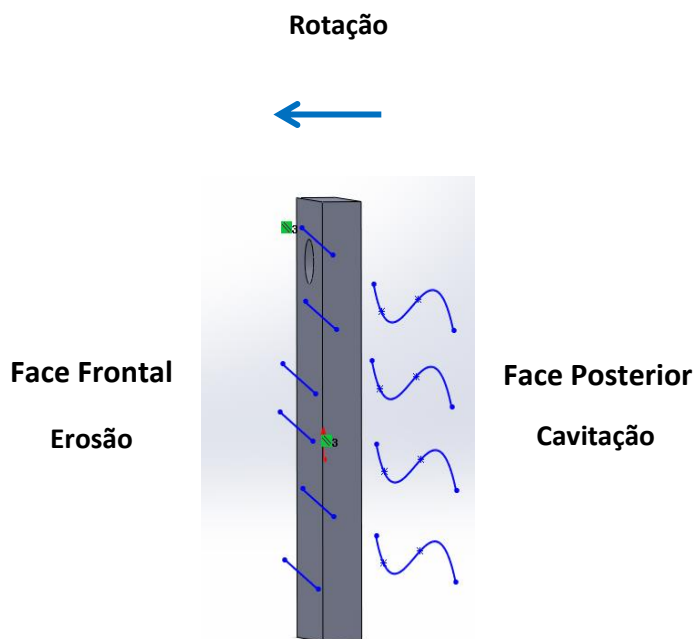


f)

- *Sistemas Dinâmicos*

As faces dos corpos de prova expostos aos fluidos em condições dinâmicas foram expostas a uma condição de contato com o fluido diferente, fator que influenciou nas morfologias de corrosão observadas. A Figura 4.8 mostra uma representação do comportamento do fluido em contato com a superfície do metal, para que sejam analisadas as morfologias de corrosão das faces frontais e posteriores dos corpos de prova.

Figura 4.8. Comportamento do fluido nos corpos de prova durante os ensaios dinâmicos.



Fonte: Próprio Autor

Foram selecionados corpos de prova após 60 dias de imersão, sendo estes os mais representativos no processo de corrosão sofrido pelo aço investigado. As Figuras 4.9 a 4.12 apresentam microscopias das faces frontal e posterior das amostras após agitação. Observou-se maior deterioração das superfícies nas faces posteriores do que nas faces frontais em todas as condições estudadas.

Esse efeito pode estar associado ao comportamento do fluido no sistema durante a agitação, sendo mais turbulento para as faces posteriores, observando-se o efeito do mecanismo de cavitação gerado pelo fluido que atinge a superfície do material, em quanto nas faces frontais o fluido apresenta um regime laminar apresentando erosão líquida ou pela ação da pequena quantidade de partículas sólidas presentes no meio. (Figura 4.8).

Comparando as micrografias dos sistemas estáticos (Figuras 4.5 – 4.8) com as micrografias dos sistemas dinâmicos (Figuras 4.9 – 4.12) pode-se comprovar a influência da agitação na deterioração da peça, mostrando maior danificação nos corpos de prova submetidos à agitação.

Figura 4.9. Corpos de prova e MO após 60 dias de imersão no sistema SAD. a) Face posterior, b) Face frontal.

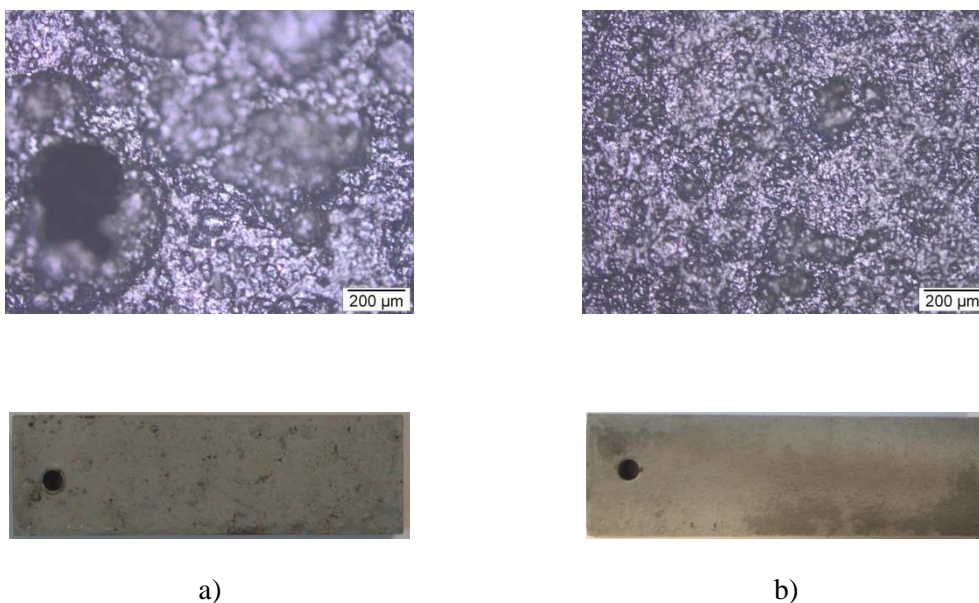


Figura 4.10. Corpos de prova e MO após 60 dias de imersão no sistema SOD. a) Face posterior, b) Face frontal.

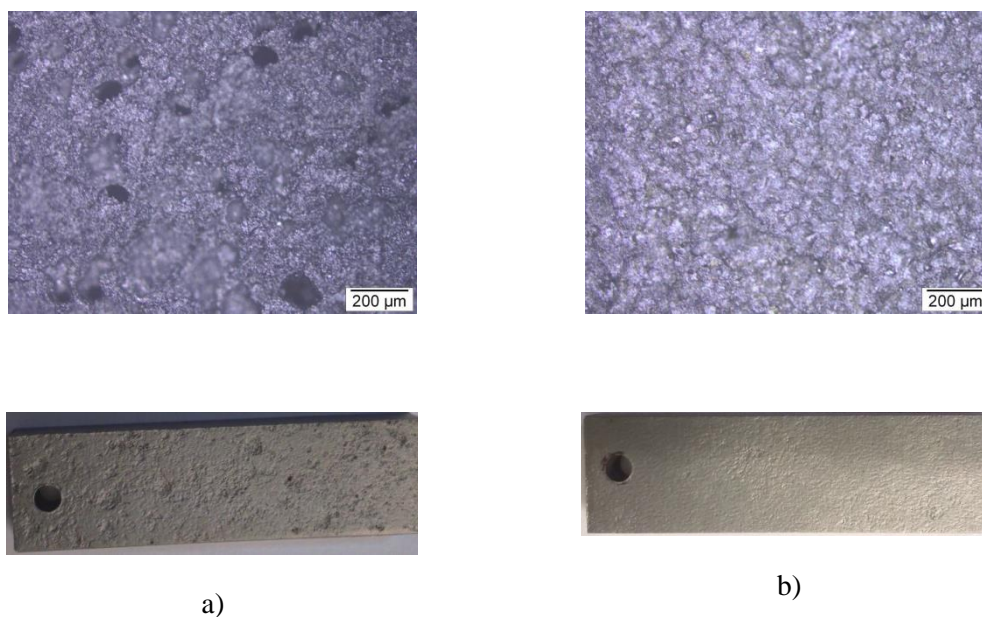
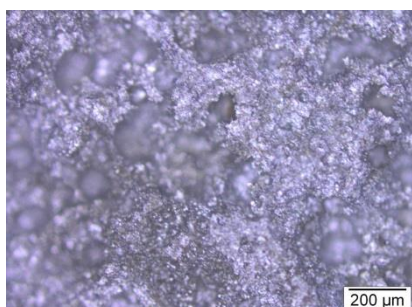
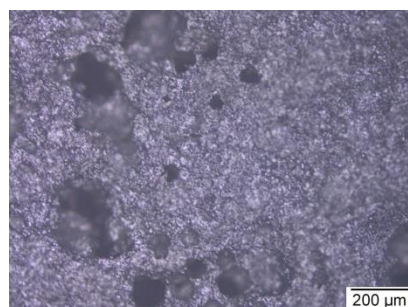


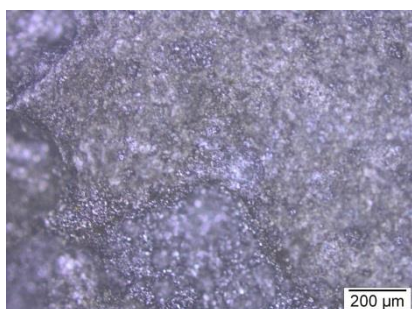
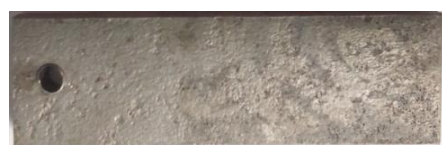
Figura 4.11. Corpos de prova e MO após 60 dias de imersão no sistema SC1D. a) Face posterior submersa na água do mar, b) Face posterior submersa no petróleo, c) Face frontal submersa na água do mar e d) Face frontal submersa no petróleo.



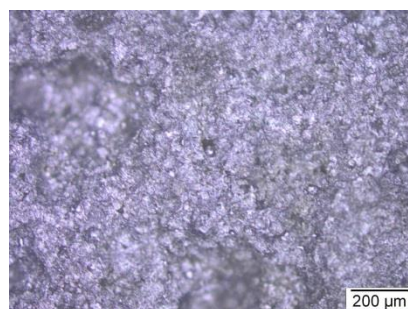
a)



b)

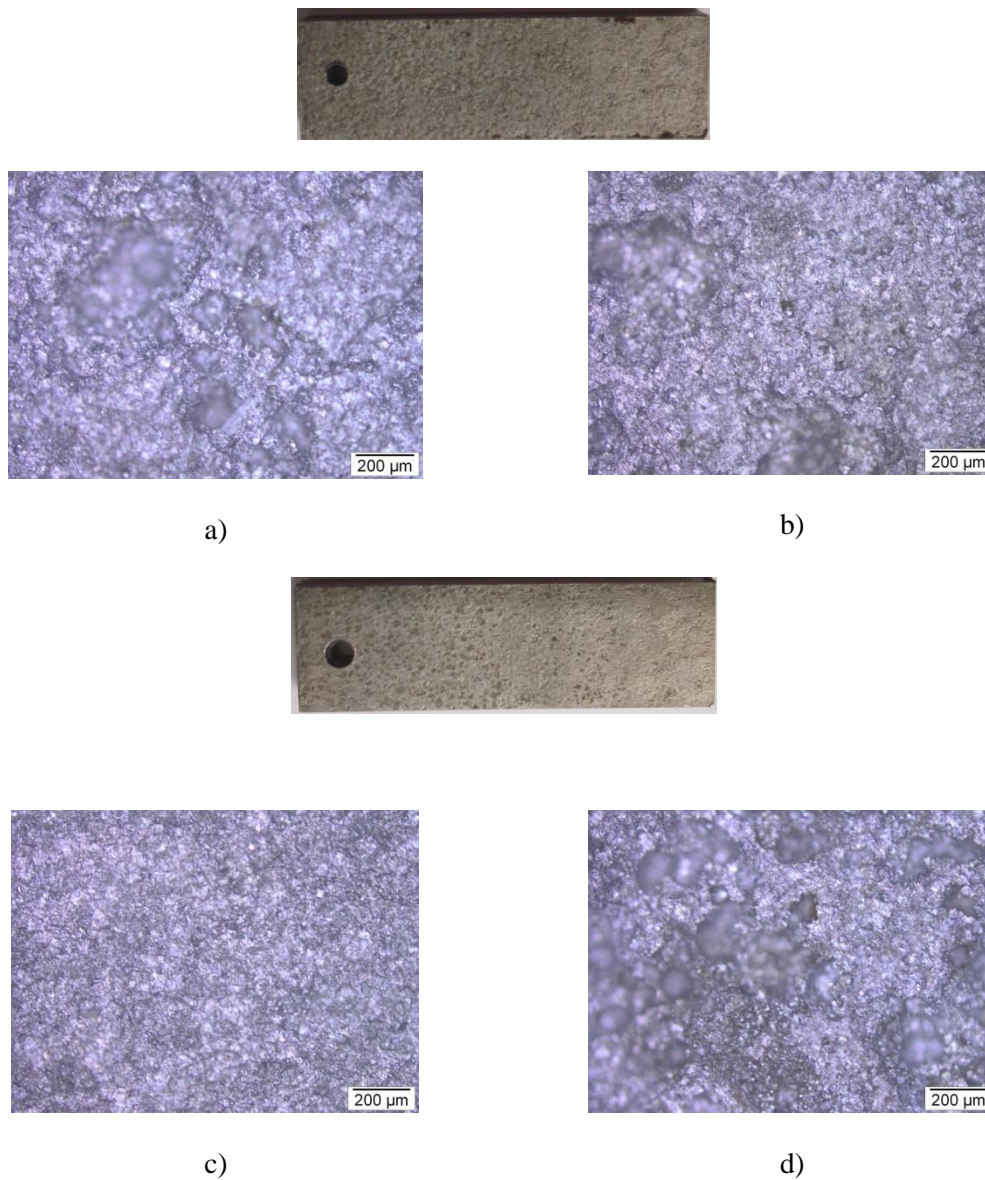


c)



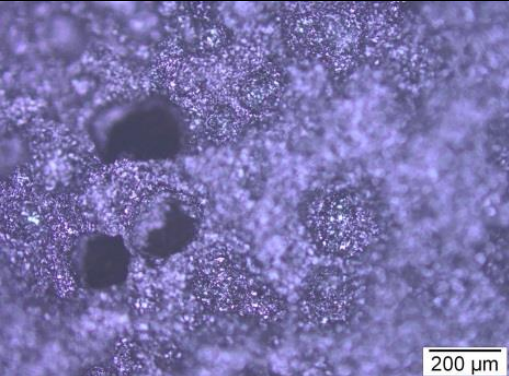
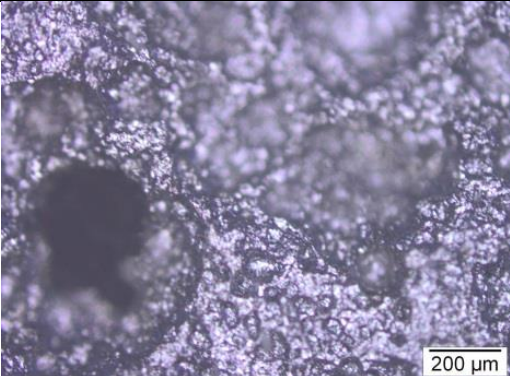
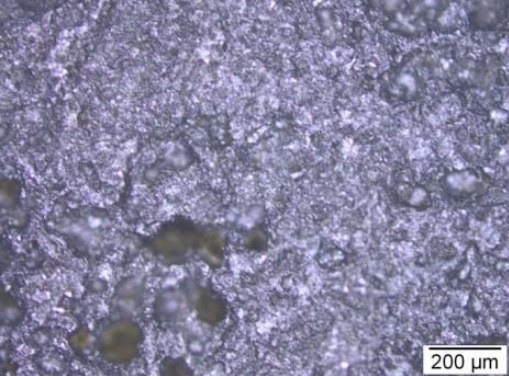
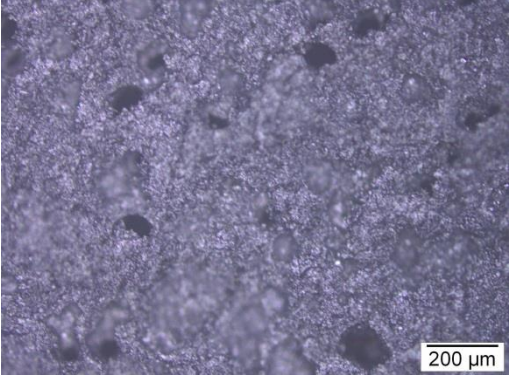
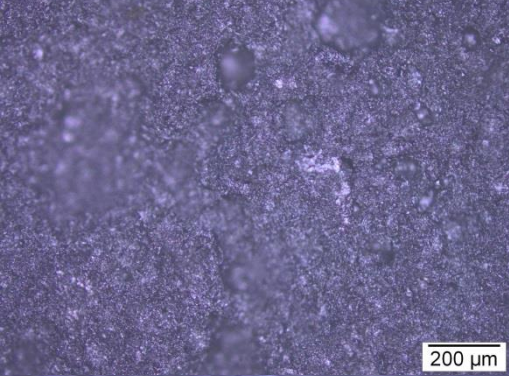
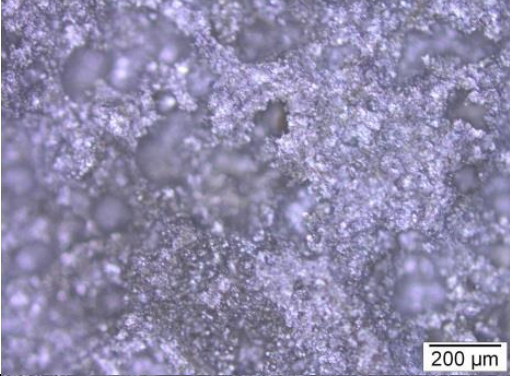
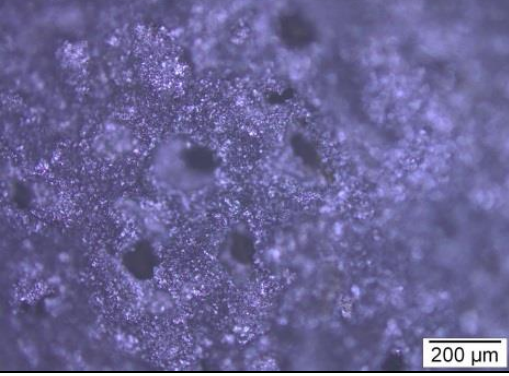
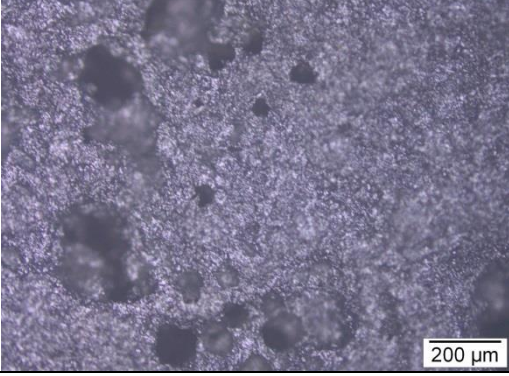
d)

Figura 4.12. Corpos de prova e MO após 60 dias de imersão no sistema SC2D. a) Face posterior submersa na água do mar, b) Face posterior submersa no petróleo, c) Face frontal submersa na água do mar e d) Face frontal submersa no petróleo.



Na Tabela 4.3 é apresentado uma comparação das microscopias obtidas após 60 dias de imersão nos meios estático e dinâmico (face posterior) contendo água do mar (SAE e SAD), óleo cru (SOE e SOD) e misturas óleo/água do mar (SC1E e SC1D).

Tabela 4.3. Imagens comparativas das amostras após 60 dias de imersão nos sistema estáticos e dinâmicos

		ESTÁTICOS	DINAMICOS (Face Posterior)
ÁGUA DO MAR			
ÓLEO			
MISTURAS DE 50%	ÓLEO		
	ÁGUA DO MAR		

As imagens confirmam que as amostras submetidas à água do mar sofreram ataque por corrosão mais intenso do que os demais meios, o que pode ser visualizado através do tamanho das cavidades obtidas. Vale salientar que os corpos de prova expostos ao sistema SC1E na região de água do mar apresentaram uma maior quantidade de pontos de corrosão por pite, quando comparado ao sistema SAE. Sugerindo que mesmo em condições estáticas pode haver interação entre os meios, contribuindo para maior quantidade de pontos de corrosão localizada. Espécies derivadas de enxofre presente no óleo cru podem ser solubilizadas na fase aquosa e promover mecanismos de corrosão por acidificação localizada (RAUF; MAHDI 2012; SHERIF, 2014; MIAO; WANG, 2016)

As amostras do sistema dinâmico além da corrosão uniforme apresentaram corrosão por pites e cavidades de diâmetro maior quando comparado ao sistema estático. Esse efeito foi ocasionado pela ação do fluido sob agitação que gerou cavitação e erosão líquida com pequenas quantidades de partículas sólidas. Esses processos favoreceram a remoção da camada de óxido aderida e do próprio metal, formando assim cavidades maiores, o que corrobora que a ação sinérgica do processo de Corrosão-Erosão (C-E) na deterioração do material é mais severa. (RAUH; MAHDI, 2012)

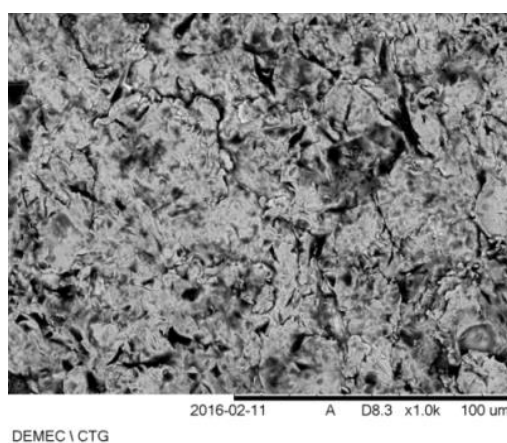
Os sistemas expostos ao óleo mostraram corrosão uniforme e localizada alveolar com cavidades não tão profundas como os sistemas contendo água do mar, esse comportamento se deve à formação do filme oleoso sobre a superfície do metal, que geram um caráter protetivo, tornando mais difícil o acesso do eletrólito ao substrato (ZHANG, 2009; LIU, 2014)

A morfologia superficial apresentada pelos sistemas contendo mistura óleo/água do mar, mais uma vez evidencia a maior deterioração nas zonas expostas à água do mar comparada às zonas expostas no óleo. As imagens permitem observar a ocorrência de corrosão localizada por pites, sendo estes mais pronunciados nas zonas da água do mar, e no caso das regiões submersas em óleo observou-se corrosão com cavidades menos profundas.

4.3. CARACTERIZAÇÃO SUPERFICIAL POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).

Visando identificar uma melhor visualização da morfologia do processo de corrosão nos sistemas estudados, foram obtidas imagens da superfície metálica por MEV, após processo de decapagem de corpos de prova expostos durante 60 dias de imersão. Como controle, foram obtidas imagens de um corpo de prova submetido ao processo de jateamento abrasivo e que não foi exposto ao teste de imersão (Figura 4.13.), assim como também imagens após 15 e 30 dias de exposição.

Figura 4.13. MEV corpo de prova do aço ASTM 572 Gr50 após jateamento.



Sistemas Estáticos.

As Figuras 4.14 – 4.16 mostram micrografias dos corpos de prova após exposição nos fluidos do sistema estático. Comparando-se as Figuras 4.14 – 4.16 com a Figura 4.13 visualizam-se modificações na superfície do metal, sendo caracterizada a deterioração e perda de material na superfície, observando-se corrosão localizada para todas as condições estudadas nesta pesquisa.

Na Figura 4.14 observa-se o processo de deterioração mais acentuado dos corpos de prova com o transcorrer do tempo. O sistema SAE mostrou cavidades com uma longitude máxima de $29.3\mu m$ após 15 dias de imersão, enquanto após 60 dias de imersão mostraram cavidades com uma longitude máxima de $99.25\mu m$ e corrosão por pites com diâmetro de $32.7\mu m$, demonstrando assim maior intensidade do ataque nos corpos de prova após 60 dias de exposição (Figura 4.14 (c)).

Na Figura 4.15 cabe ressaltar algo interessante é que, apesar da taxa de corrosão para o sistema SOE, ser baixa durante todo o ensaio, observou-se a presença de ataque

corrosivo localizado, tendo cavidades de longitude máxima de $23.52\mu\text{m}$ após 15 dias de imersão e intensificando-se com o transcorrer do tempo, sendo observadas cavidades de longitude máxima $50.19\mu\text{m}$, demonstrando-se assim certa agressividade desse meio.

Figura 4.14. MEV dos corpos de prova após imersão no sistema estático SAE. a) 15 dias, b) 30 dias e c) 60 dias.

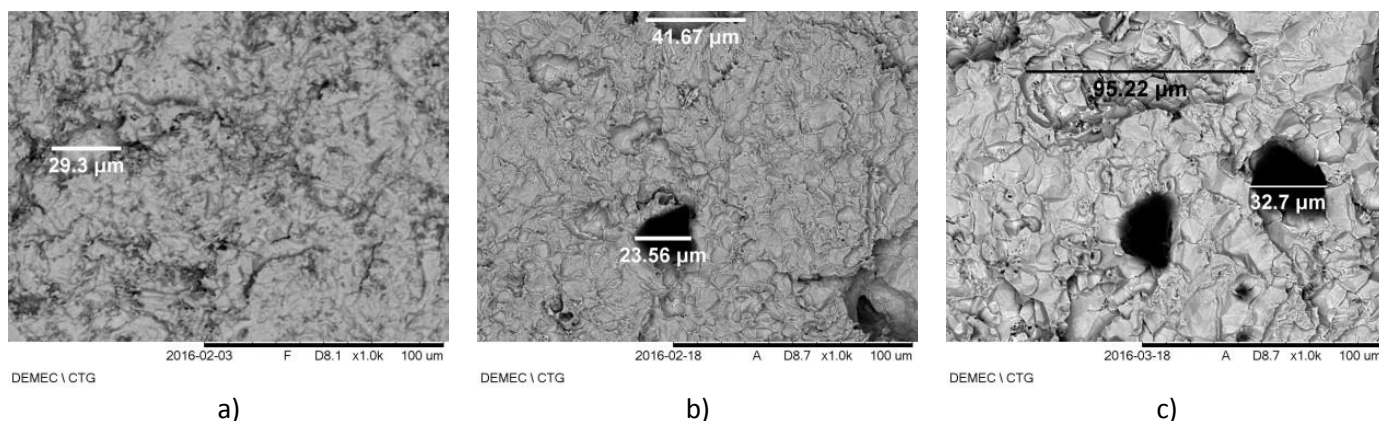
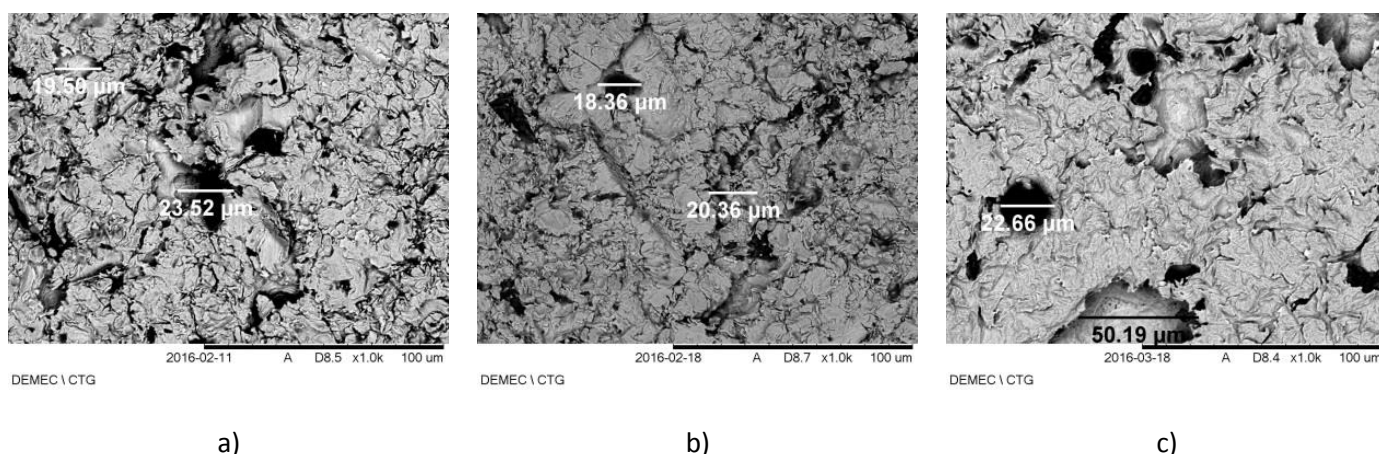


Figura 4.15. MEV dos corpos de prova após imersão no sistema estático SOE. a) 15 dias, b) 30 dias e c) 60 dias.

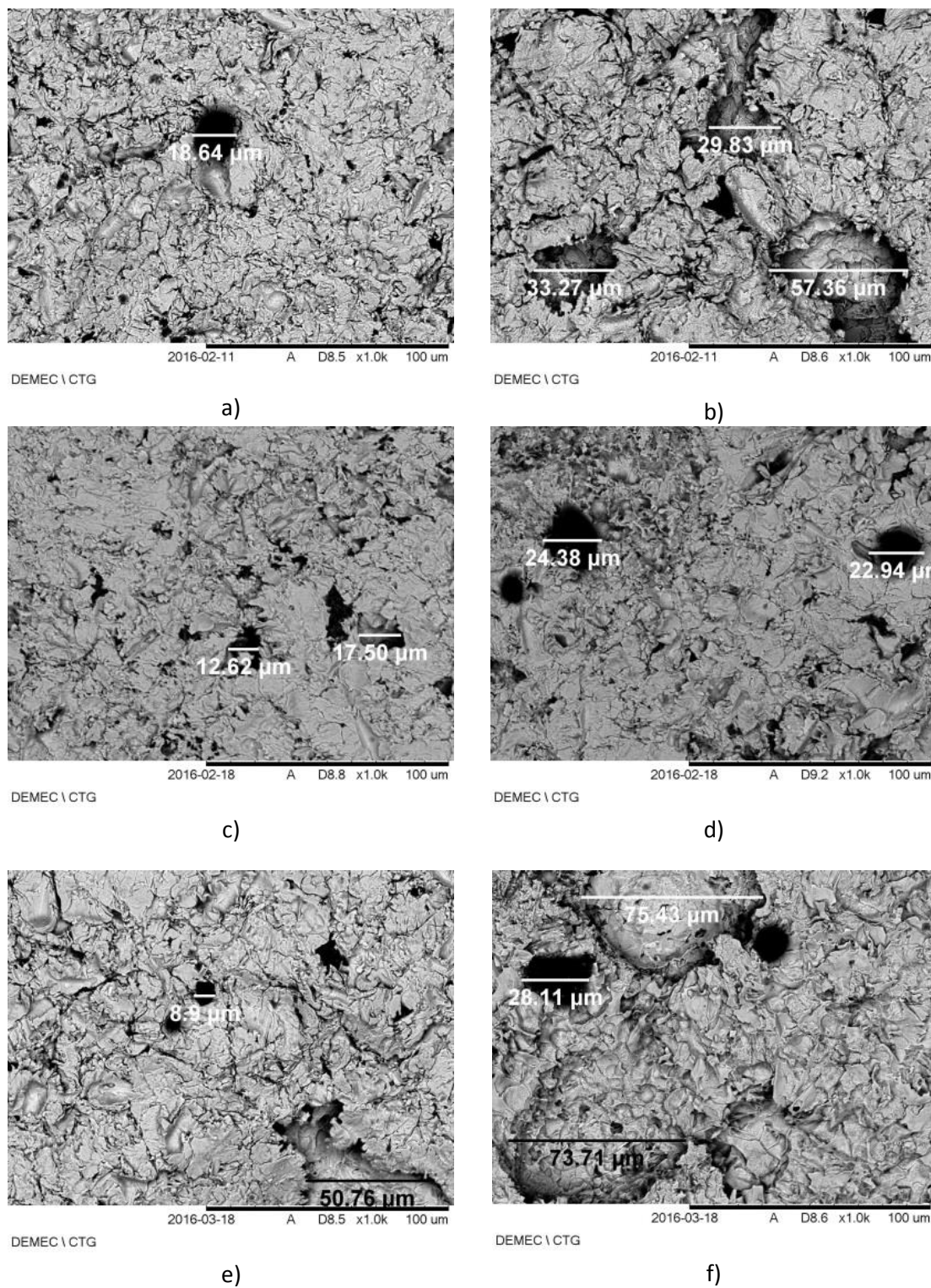


Visualizando a Figura 4.16, para o sistema SC1E foram realizadas micrografias nas regiões submersas no petróleo e na água do mar, podendo se perceber maior intensidade do ataque na região da água do mar. Esse comportamento pode ser ao fato da presença de óleo ter permitido a formação de uma fina película de óleo nessa região, o que reduziu a ação do eletrólito no processo corrosivo, pois é gerada uma barreira física, que dificulta a ação do eletrólito (GEMELLI, 2001; GENTIL, 2011; VIEIRA 2013).

Comparando-se as Figuras 4.16 (a) e (b) com as Figuras (e) e (f) após 60 dias as amostras nas regiões expostas à água do mar apresentam cavidades com maiores longitudes do que as regiões expostas ao óleo. Ressalta-se, contudo, que as regiões do

metal exposta ao óleo, observou-se com o passar do tempo o incremento da agressividade desse meio ao substrato.

Figura 4.16. MEV dos corpos de prova após imersão no sistema estático SC1E. a) 15 dias petróleo, b) 15 dias água do mar, c) 30 dias petróleo, d) 30 dias água do mar, e) 60 dias petróleo, f) 60 dias água do mar.



- *Sistemas dinâmicos*

Para avaliar a morfologia nos sistemas dinâmicos foram selecionadas as imagens mais representativas do processo de corrosão realizadas após 60 dias de exposição nos fluidos. Nas Figuras 4.17 - 4.20 visualiza-se a deterioração da superfície da amostra nas faces posteriores e frontais nos corpos de prova. Na Figura 4.17 se observa corrosão uniforme com cavidades com longitude máxima de $117.30\mu m$, além de ter corrosão por pites com diâmetros de $17.8\mu m$ dentro das cavidades maiores.

É importante ressaltar que na face frontal foram observadas cavidades menores do que na face posterior. Fazendo uma comparação entre a Figura 4.14(c) correspondente ao sistema estático SAE com 60 dias de imersão e a Figura 4.17 do sistema dinâmico SAD, verifica-se um ataque mais intenso no sistema dinâmico, o que foi comprovado por meio da presença de cavidades maiores do que o sistema estático. Esse comportamento é atribuído ao processo corrosão-erosão sofrido no sistema, além da formação de emulsões e à veiculação de nutrientes no óleo, intensificando os processos corrosivos e biocorrosivos, que no caso desses últimos, não foram explorados nesse trabalho.

Na Figura 4.18 do sistema SOD pode-se observar que o óleo mostrou-se bastante agressivo ao metal, em termos de corrosão localizada. Apesar do óleo apresentar elevada resistividade, o que contribuiria para um processo de corrosão menos ativo do que na presença de água do mar, o mesmo possibilita uma maior solubilidade de oxigênio no meio, o que não anula a ocorrência de corrosão do metal presente na fase oleosa. Além disso, o óleo por apresentar teores de água e produtos sulfurados, pode promover ações corrosivas sobre o substrato (ZHANG e CHENG, 2009).

Figura 4.17. MEV dos corpos de prova após 60 dias de imersão no sistema SAD. a) Face posterior, b) Face frontal.

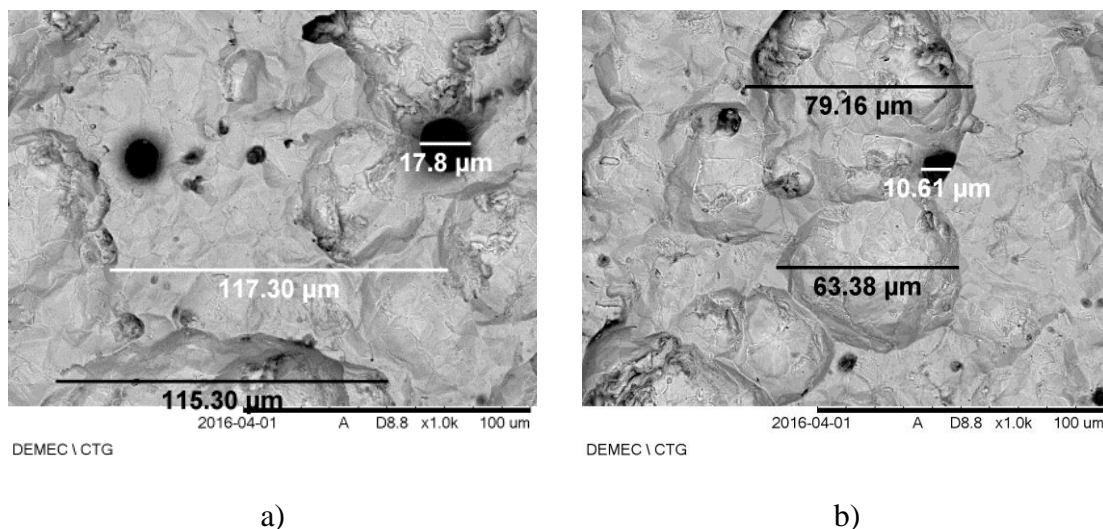
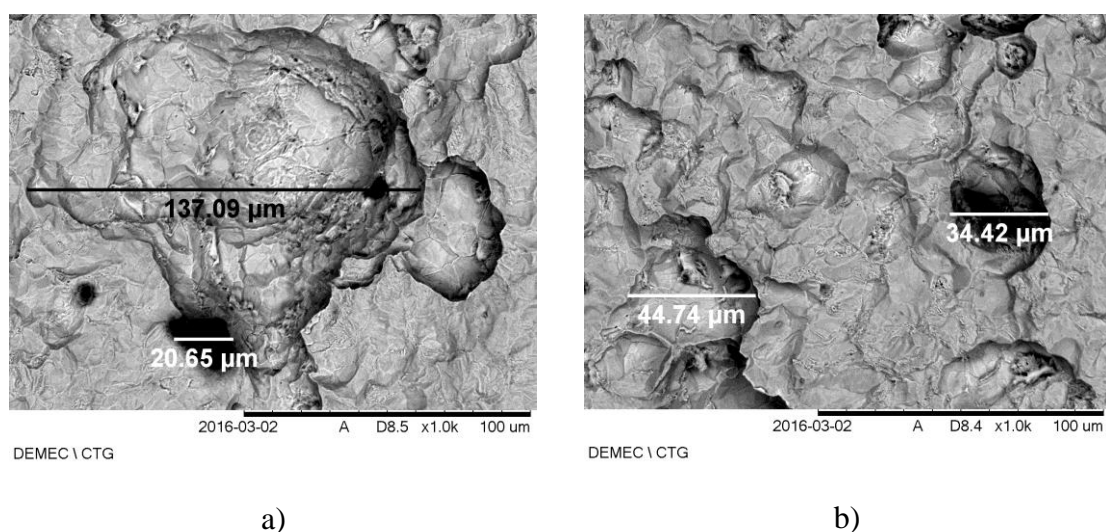


Figura 4.18. MEV dos corpos de prova após 60 dias de imersão no sistema SOD. a) Face posterior, b) Face frontal.

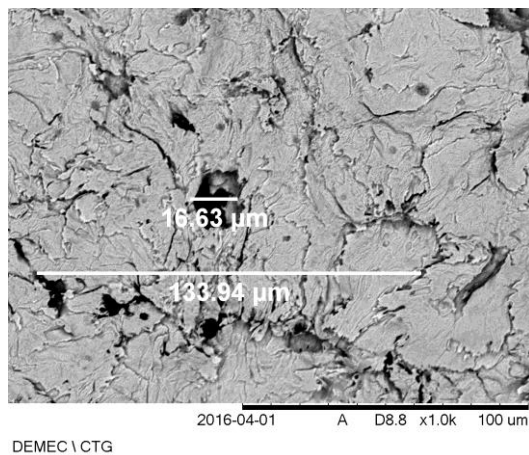


Os sistemas SC1D e SC2D mostraram deterioração das superfícies tanto nas zonas expostas ao petróleo quanto nas regiões expostas à água do mar (Figura 4.19 e 4.20). O contato e a agitação dos fluidos ocasionaram danos mais severos após 60 dias de imersão.

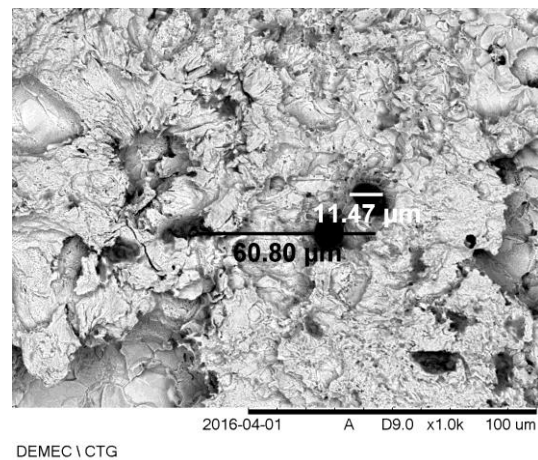
Os ensaios foram conduzidos em agitação intermitente, desse modo quando o fluido estava parado, havia um comportamento semelhante ao observado para o sistema estático, onde a região do corpo de prova exposta à água do mar era mais atacada pelo processo corrosivo e a área em contato com o fluido oleoso era protegida por meio de

uma fina camada oleosa. Contudo, ao iniciar-se a agitação do fluido, toda a área do corpo de prova estava sujeito à degradação mais intensa, visto que havia uma mistura das duas fases (aquosa e oleosa) e, além disso, evidenciou-se a ocorrência do fenômeno de Corrosão-Erosão (C-E), que leva à perda de massa mais significativa.

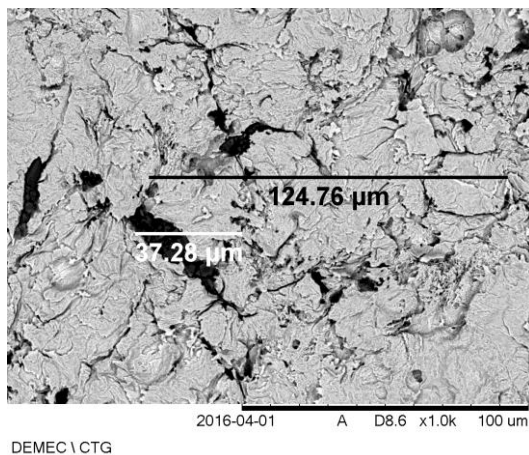
Figura 4.19. MEV corpos de prova após 60 dias de imersão no sistema SC1D. a) Face posterior submersa na água do mar, b) Face frontal submersa na água do mar, c) Face posterior submersa no petróleo e d) Face frontal submersa no petróleo.



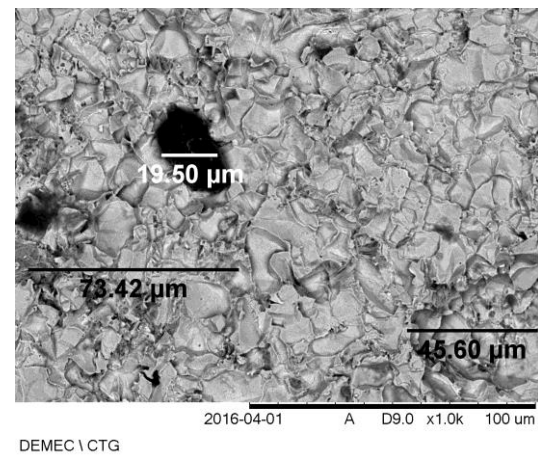
a)



b)

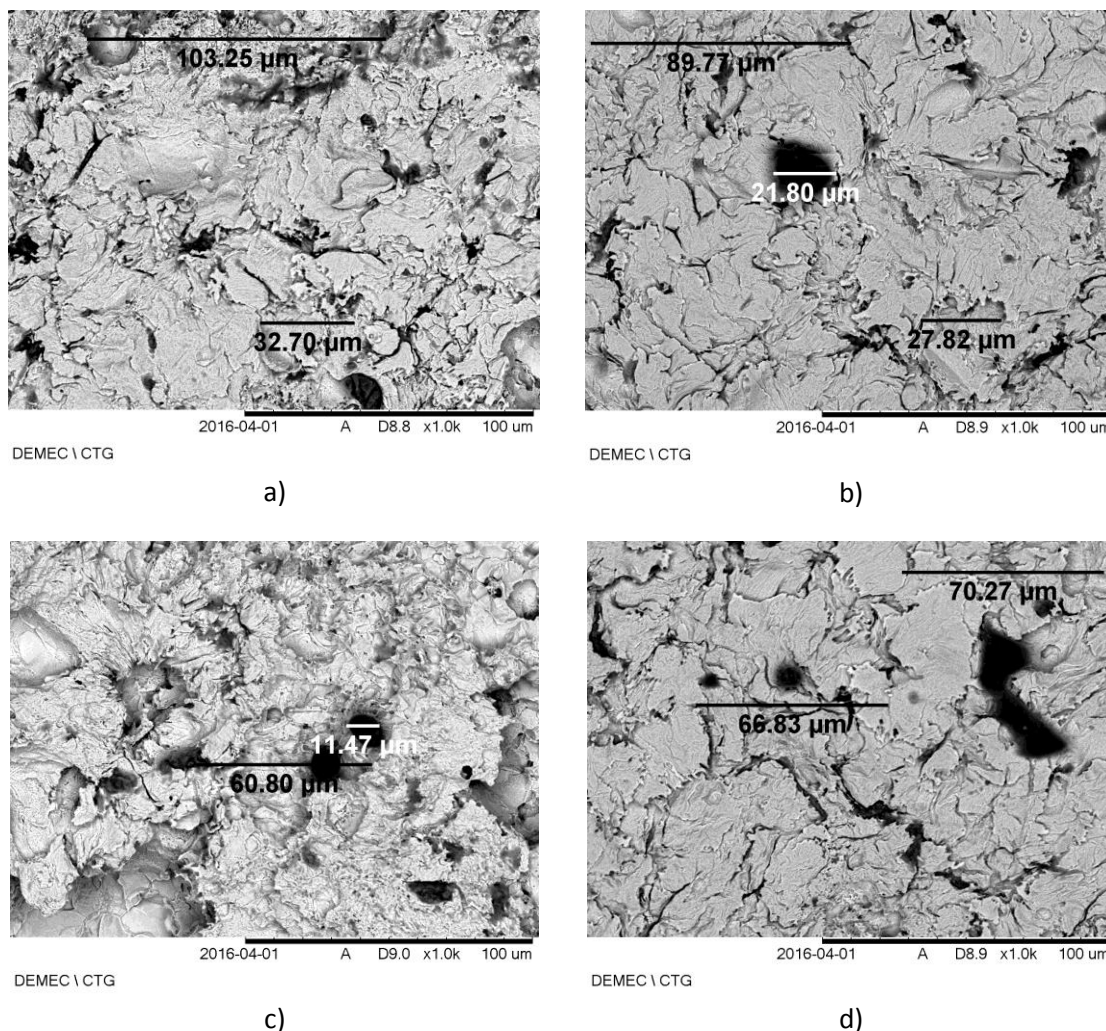


c)



d)

Figura 4.20. MEV corpos de prova após 60 dias de imersão no sistema SC2D. a) Face posterior submersa na água do mar, b) Face frontal submersa na água do mar, c) Face posterior submersa no petróleo e d) Face frontal submersa no petróleo.



Por meio das imagens de MEV pode evidenciar a ocorrência de corrosão uniforme e localizada em todos os sistemas, ressaltando a presença de corrosão por pites, alveolar e por placas. Ações químicas e mecânicas são fatores que influenciaram na formação de diferentes tipos de corrosão, o efeito da corrosão nos sistemas estáticos gerou a formação de corrosão por pite com cavidades não profundas, o mecanismo C-E permitiu a formação de corrosão alveolar, puntiforme e por placas com dimensões maiores que as observadas nas amostras submetidas em condições estáticas.

Na Tabela 4.4 são apresentadas as longitudes máximas nos diferentes meios e condições de fluido.

Tabela 4.4. Longitude máxima das cavidades nas amostras após 60 dias de imersão nos sistemas estáticos e dinâmicos

CONDIÇÃO		ESTÁTICO (μm)	DINÂMICO (Posterior) (μm)	DINÂMICO (Frontal) (μm)
ÁGUA DO MAR		95,22	117,30	79,16
ÓLEO CRU		50,19	139,09	44,74
MISTURAS	ÁGUA DO MAR	75,43	60,80	133,94
	ÓLEO CRU	50,76	124,76	73,42

Conforme pode ser observado na Tabela 4.4, maiores longitudes foram observadas para as cavidades encontradas no sistema exposto apenas ao óleo cru, contudo não é uma cavidade profunda, configurando uma morfologia de corrosão localizada por placa. De forma geral, as condições estáticas apresentaram cavidades com longitude inferior quando comparada às condições estáticas.

As amostras após 60 dias de imersão no sistema SAD mostraram cavidades com $117,30\mu m$, nas quais também foi observado pite dentro dessas cavidades (Figura 4.17 (a)). Esse comportamento pode ser atribuído ao fato do sistema estar sujeito à agitação intermitente. A face posterior da amostra está sujeita à cavitação, erosão líquida e erosão sólida pela presença de partículas suspensas no fluido, sendo assim o metal é removido gerando cavidades e a ação dos cloretos promove o ataque localizado por pite no interior dessas, mais uma vez evidenciando o efeito sinérgico do processo de C-E.

4.4.CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

Visando avaliar possíveis mudanças microestruturais no aço ASTM 572 Gr50 após imersão nos sistemas tanto estáticos como dinâmicos, foram realizadas imagens das seções superficial, longitudinal e transversal das amostras após 15, 30 e 60 dias de exposição nos fluidos corrosivos. Como controle, foram obtidas imagens de um corpo de prova submetido ao processo de jateamento abrasivo e que não foi exposto ao teste de imersão sendo este usado como padrão comparativo.

A Figura 4.21 apresenta a microestrutura das seções superficial, longitudinal e transversal do aço ASTM 572 Gr50 antes da exposição aos meios corrosivos. O aço mostra uma microestrutura ferrita-perlita típica dum aço ARBL (Alta Resistência e Baixa Liga) (SILVA e MEI, 2008; COLPAERT, 2008).

Na Figura 4.21(a) observa-se a microestrutura de uma matriz ferrítica com pequenas quantidades de perlita. Como é descrito na Tabela 4.5 a quantidade de fase ferrita no aço é maior do que a quantidade de fase perlita, atribuindo-se esse comportamento à baixa quantidade do carbono presente no aço (0.09% em massa), que resulta na formação de pequena quantidade de cementita durante o tratamento ao qual o material foi previamente submetido. Na magnificação da seção superficial identifica-se uma fase perlítica degenerada (fase clara = cementita, fase escura = ferrita) rodeada do constituinte ferrita (SILVA e MEI, 2008).

As microestruturas das seções longitudinal e transversal são apresentadas nas Figuras 4.21(b) e (c). Podem-se observar bandas de regiões perlíticas (escura) com regiões maiores de ferrita, as quais podem estar relacionadas à estrutura na solidificação, bem como a diferentes níveis de deformação plástica ao longo da espessura da amostra durante a laminação (BHADESHIA, 1998; OGATA *et al.*, 2009).

Na Tabela 4.6 se exibem as micrografias da microestrutura superficial das seções superficiais, após 60 dias de imersão nos diferentes fluidos, tanto para os sistemas estáticos quanto para os sistemas dinâmicos. Estas micrografias demonstraram que durante os ensaios de imersão não ocorreram mudanças na microestrutura do material, são sendo evidenciado processo de corrosão intergranular. Esse comportamento pode ser explicado pelo do material ser um aço de baixa concentração de cromo, o que não favorece a formação de precipitados. (MANSFELD, 1994)

Apesar de não ter sido identificada corrosão na microestrutura, deve ser ressaltado que a presença de heterogeneidades existente no aço devido à composição química do material (Tabela 3.1), onde se tem maior teor de ferrita e o crescimento de pequenos grãos da fase perlita, promove a formação de uma pilha de ação local que resulta na ocorrência de corrosão eletroquímica do material.

Figura 4.21. Microestrutura corpo de prova aço ASTM 572 Gr50 após jateamento. a) Superficial e aumento de 10000X b) longitudinal e c) transversal.

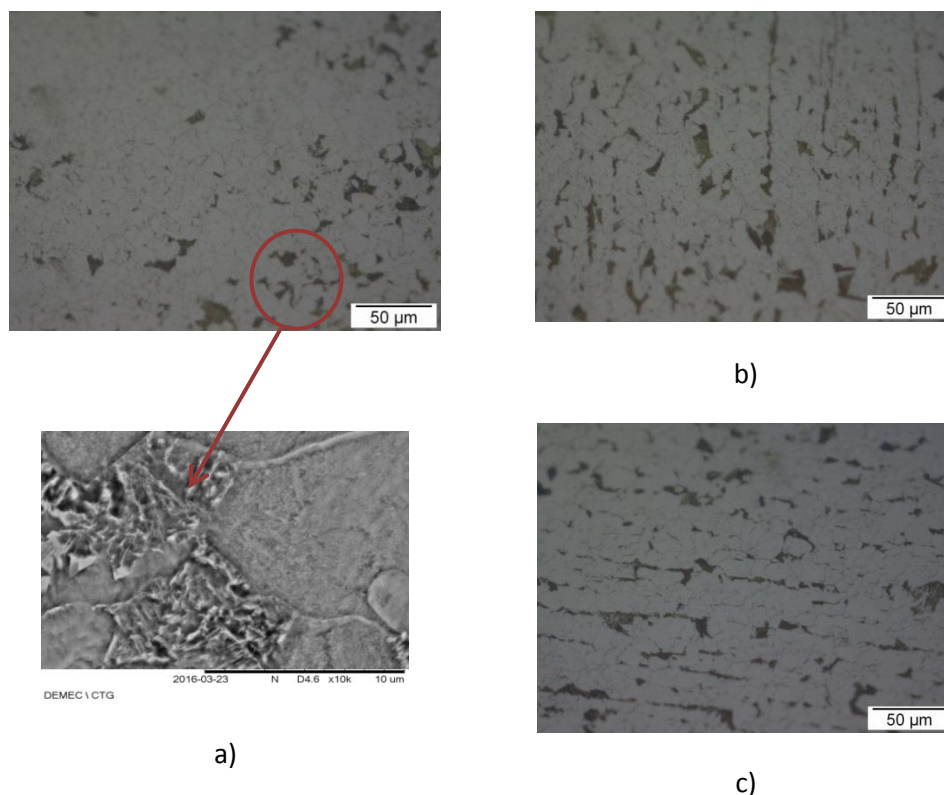


Tabela 4.5. Quantidade das fases e tamanho do grão da seção superficial.

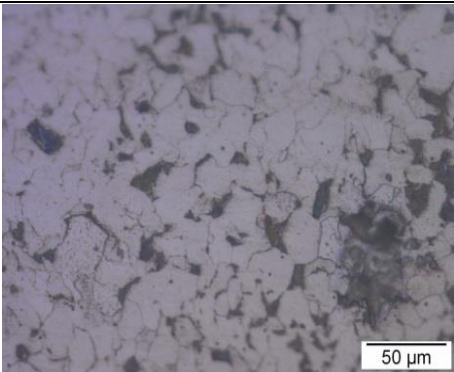
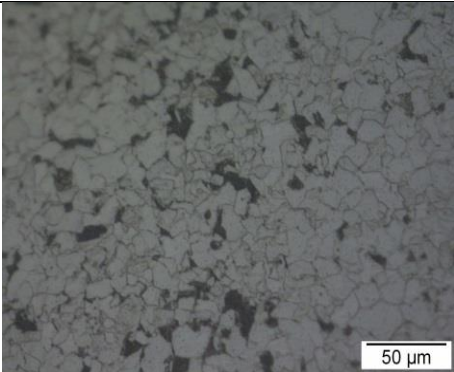
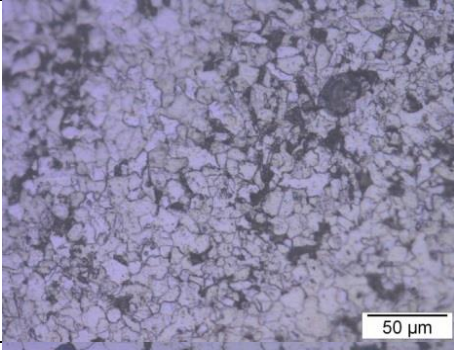
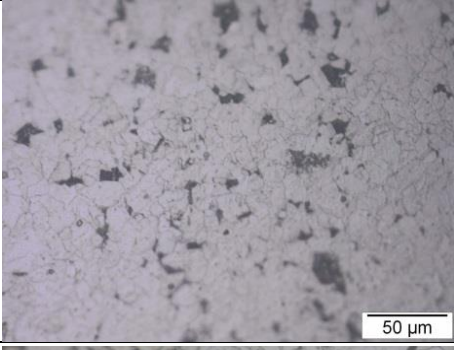
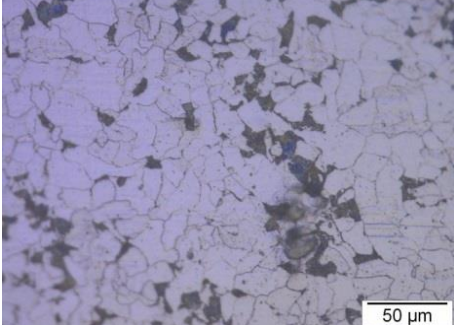
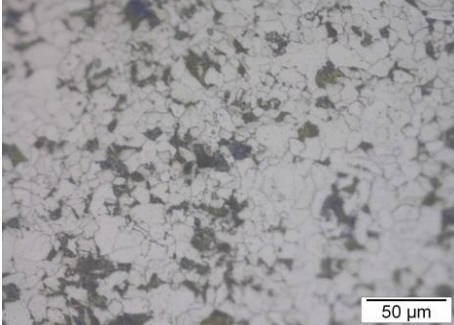
Constituintes	Quantidade de fase (%)	Tamanho de grão (μm)
Perlita	10.488	18.847
Ferrita	89.512	

Segundo os valores apresentados na tabela 4.4 e o observado nas imagens de MEV da seção 4.3 caracterização superficial, as cavidades e corrosão localizada por pites que foram geradas pelo mecanismo de corrosão nos sistemas estáticos e associado ao processo C-E nos sistemas dinâmicos, mostraram longitudes máximas maiores do que os valores de tamanho do grão do aço ASTM 572 Gr50 (Tabela 4.5), identificando o ataque corrosivo nas duas fases (ferrita-perlita), mas cabe ressaltar que devido ao

maior teor de ferrita no aço, essa fase é a que sofre maior ataque, visto que a fase cementita contida na perlita é mais estável do que a ferrita. (RIHAN, 2013)

Na Figura 4.22 são apresentadas as micrografias da microestrutura superficial das amostras após 60 dias de imersão no sistema SC2D contendo misturas óleo/água do mar (80/20%). Apesar de o sistema conter diferentes quantidades dos fluidos corrosivos as amostras submetidas nesse meio não apresentaram nenhuma mudança na sua microestrutura.

Tabela 4.6. Microestrutura superficial das amostras apos 60 dias de imersão nos sistemas

	SISTEMAS ESTATICOS	SISTEMAS DINAMICOS
ÁGUA DO MAR		
ÓLEO		
MISTURAS ÁGUA DO MAR		

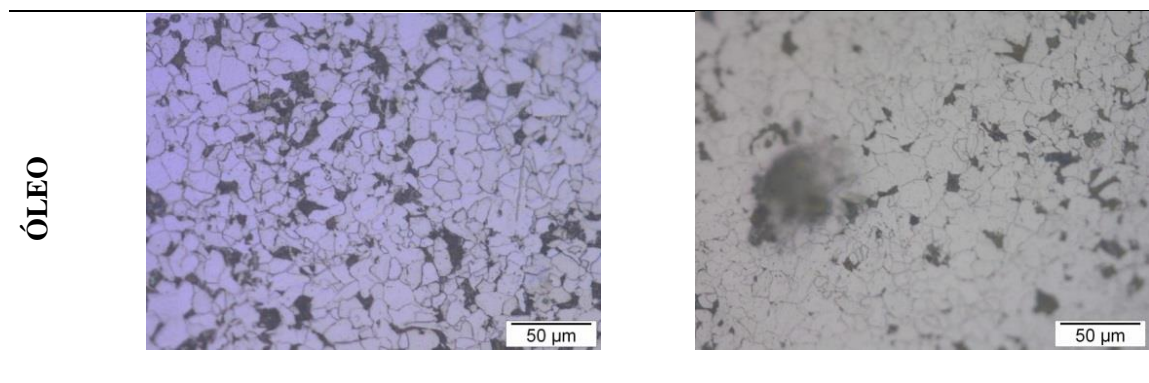
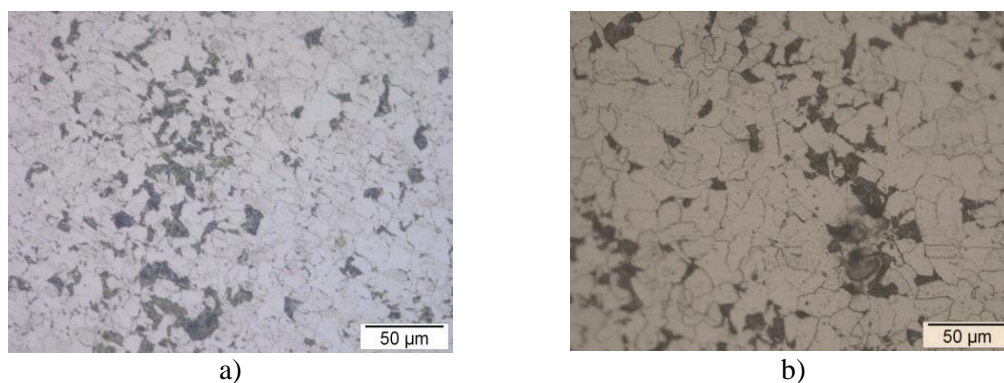


Figura 4.22. Microestrutura superficial das amostras após 60 dias de imersão no sistema SC2D. a) zona exposta na água do mar b) zona exposta no óleo cru

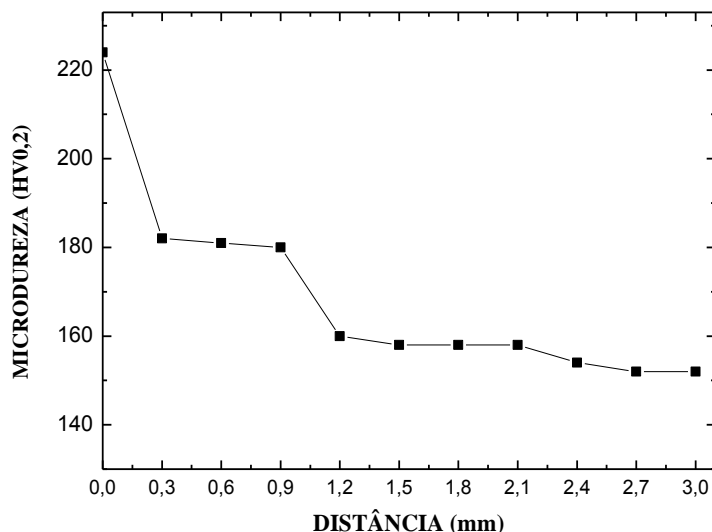


4.5. ENSAIOS DE MICRODUREZA VICKERS (HV)

As boas propriedades mecânicas, resistência e soldabilidade dos aços ABRL estruturais fazem deles a melhor opção para aplicações tais como plataformas offshore, tanques de armazenamento. De acordo com Liu et al. 2014 esse tipo de material pode sofrer alterações prejudiciais nas suas propriedades mecânicas quando submetidos a ação de meios corrosivos ou de meios que causem processo de corrosão-erosão. Visando-se avaliar as mudanças da microdureza ao longo do processo de corrosão, foram realizados testes de microdureza (HV) nas amostras após decapagem ácida e após preparação metalográfica, bem como foi obtido um perfil de microdureza da amostra jateada antes de ser exposta aos meios corrosivos.

A Figura 4.23 apresenta o perfil de microdureza obtido ao longo da amostra após processo de jateamento ao longo da espessura do corpo de prova.

Figura 4.23. Perfil de Microdureza do aço ASTM 572 Gr50 após jateamento



Conforme pode ser observado, para a distância zero (superfície jateada) obteve-se um valor de microdureza de 228 (HV0,2). Observa-se ainda que os valores de microdureza mais próximas à superfície são superiores, sendo evidenciado um decaimento até aproximadamente 1,2 mm de distância da superfície. A partir desse valor há uma tendência à estabilização dos valores de microdureza.

Os maiores valores de microdureza observados nas regiões mais próximas à superfície são atribuídos ao fato de o processo de jateamento causar deformação plástica na superfície do material, induzindo a tensões de compressão, as quais promovem o encruamento e consequentemente incrementa o valor de microdureza do material (GONZALES; MACHADO, 2003)

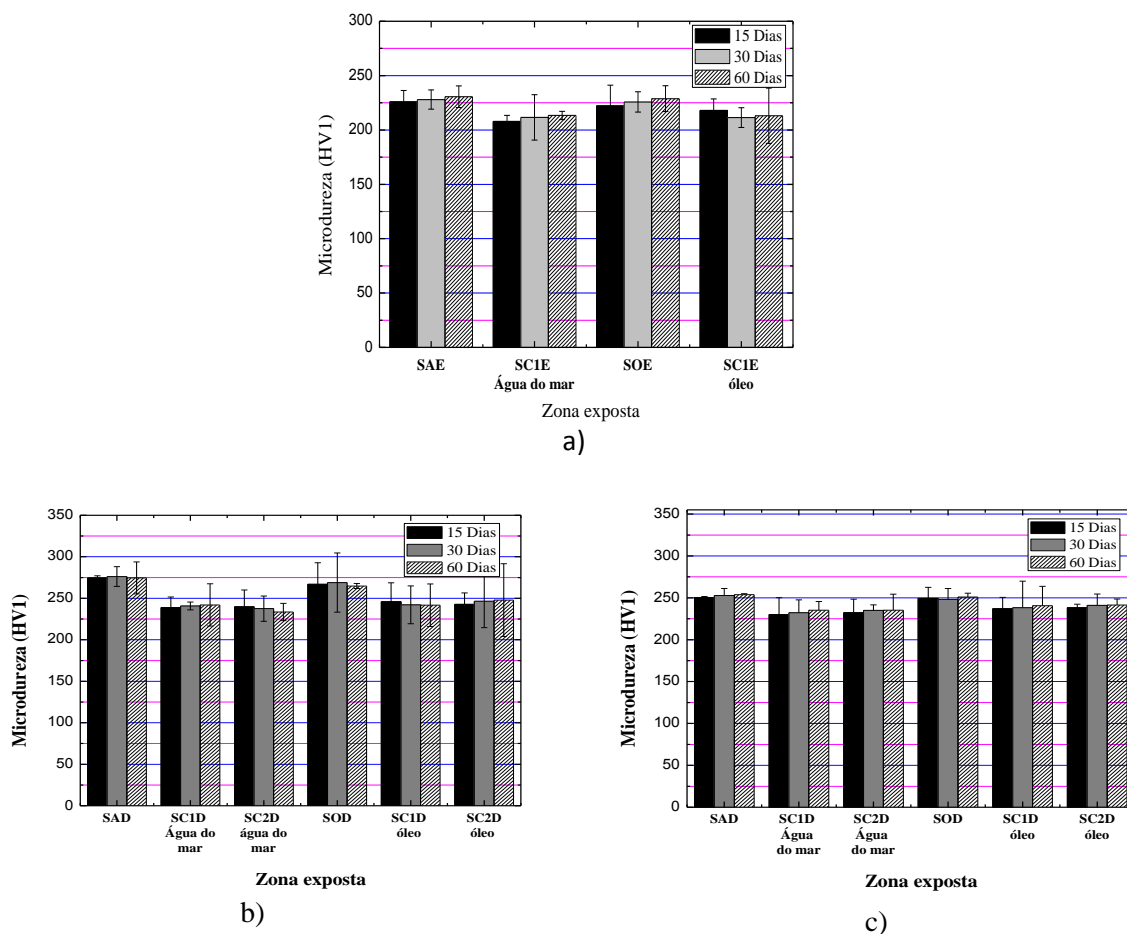
A Figura 4.24 apresenta os valores de microdureza Vickers obtidos para os corpos de prova após decaagem ácida tanto para os sistemas estáticos quanto para os sistemas dinâmicos. Tentando avaliar as mudanças do material durante o processo, foi testado o corpo de prova após jateamento para se tomar como padrão de referencia obtendo-se um valor de microdureza de 224 (HV1).

Na Figura 4.24 (a) observam-se valores superiores ao observado para o corpo de prova de referência 224 (HV1). Os sistemas estáticos apresentaram valores na faixa de 207- 230 (HV1), que mostram mudanças pouco significativas quando comparadas ao

valor de 228(HV0,2). Essa observação indica que para as condições estáticas não ocorreu acréscimo no valor de microdureza associada ao processo de corrosão, sendo o incremento de microdureza (Figura 4,23 a partir de 1,2 mm de espessura) associado ao encruamento promovido pelo jateamento abrasivo.

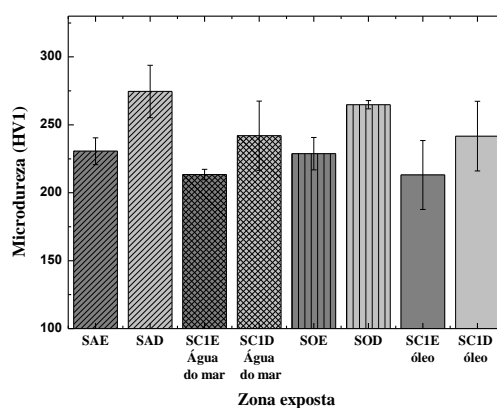
Nas Figuras 4.24 (b) e (c) são apresentados os valores de microdureza para os sistemas dinâmicos tanto nas faces posteriores como nas frontais, destacando assim maiores microdurezas nas faces posteriores obtendo-se valores na faixa de 233 - 276 (HV1). Para as faces frontais foram obtidos valores na faixa de 230 -252 (HV1), essa diferença de microdureza existente entre as faces frontal e posterior é associada à ação diferenciada do fluido sobre o material, que promove diferentes condições de corrosão-erosão à superfície do metal. Ressalta-se ainda que os valores observados para as condições dinâmicas foram bastante superiores aos observados para o metal apenas jateado 224(HV1). Isso mostra que quando o meio apresenta agitação, levando à ocorrência do fenômeno de erosão na superfície do metal, seja líquida, por partículas sólidas ou cavitação, há contribuição para o encruamento do material mediante o processo de corrosão-erosão.

Figura 4.24. Resultados ensaio de microdureza HV após limpeza e decapagem acida. a) Sistemas estáticos, b) Sistemas dinâmicos face posterior e c) Sistemas dinâmicos face frontal.



Na Figura 4.25 se observa o gráfico comparativo dos valores de microdureza (HV) para as condições estáticas e dinâmicas (face posterior), após 60 dias de imersão na água do mar, óleo cru e mistura óleo/água do mar (50%).

Figura 4.25. Comparativo da microdureza após 60 dias de imersão nos fluidos investigados, em condições estáticas e dinâmicas



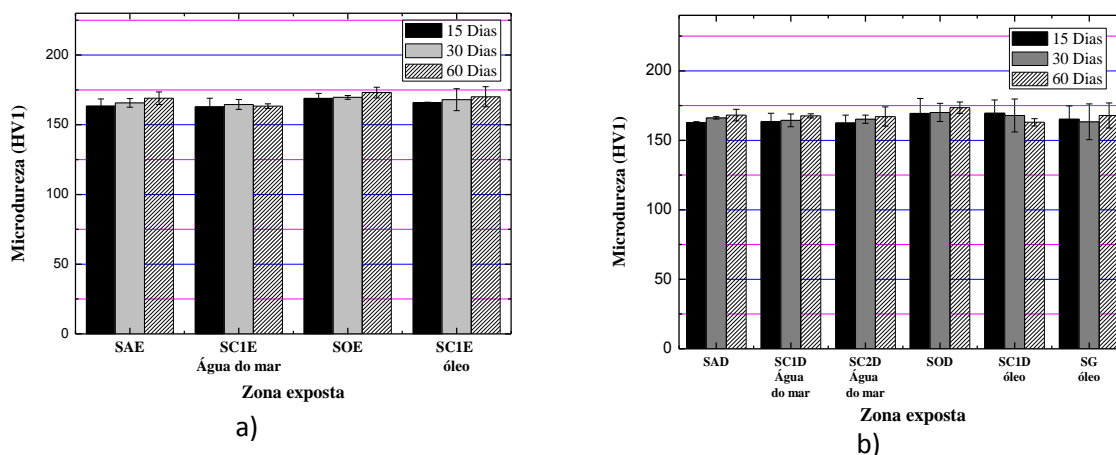
Conforme pode ser observado, maiores valores de microdureza foram obtidos para os sistemas dinâmicos. Na Tabela 4.7 são apresentados os incrementos percentuais observados para cada fluido na respectiva condição estática e dinâmica.

Tabela 4.7. Diferença percentual dos valores de Microdureza dos sistemas dinâmicos e estáticos em 60 dias.

	SAE-SAD	SOE-SOD	SC1E-SC1D Água do mar	SC1E-SC1D Óleo Cru
60 DIAS	16,05%	13,58%	11,82%	11,83%

Na Figura 4.26 apresentam-se os resultados da microdureza Vickers realizados após preparação metalográfica para os sistemas estáticos e dinâmicos. Visando-se avaliar as mudanças da microdureza na microestrutura do material ao longo do ensaio, foram obtidos os valores de microdureza do corpo de prova que não foi exposto ao teste de imersão obtendo valores de aproximadamente 164 (HV1).

Figura 4.26. Resultados ensaio de microdureza HV. a) sistemas estáticos e b) sistemas dinâmicos.



Após imersão nos fluidos corrosivos, tanto para os sistemas estáticos como quanto dinâmicos, foram observados valores de microdureza na faixa de 162 – 170 (HV1) para os sistemas estáticos (Figura 4.26(a)) e 162 – 173 (HV1) para o sistema dinâmico (Figura 4.26(b)). Comparando-se esses valores ao valor obtido para o metal não exposto aos meios corrosivos 164 (HV1), pode se observar que não houve mudanças significativas na microdureza, o que é atribuído ao fato de não terem sido observadas mudanças na microestrutura do material. Contudo, vale ressaltar que as

pequenas mudanças nos valores de microdureza se devem aos aços apresentarem heterogeneidade na sua microestrutura (ferrita – perlita).

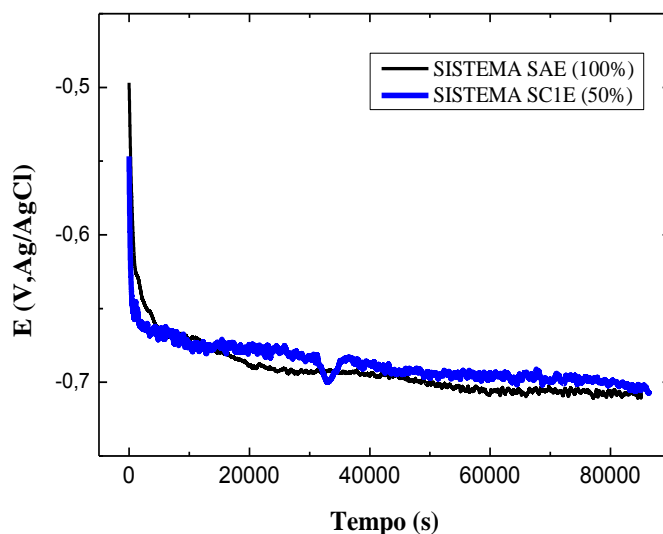
4.6. ENSAIOS ELETROQUÍMICOS DE CORROSÃO

Visando compreender o comportamento corrosivo do aço ASTM 572 Gr50, foram realizados ensaios eletroquímicos de potencial de circuito aberto, espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização linear, todos eles em condições estáticas, sendo utilizada como eletrólito a água proveniente dos sistemas estáticos e dinâmicos após remoção os corpos de prova. Para a condição estática foi coletada água dos sistemas SAE e SC1E, após 60 dias de ensaio de imersão. No caso dos ensaios dinâmicos, esperou-se um dia após ensaio para decantação, e posteriormente foi extraída a água dos sistemas SAD, SC1D e SC2D.

4.6.1. Potencial de Circuito Aberto

Na Figura 4.27, são apresentadas curvas de potencial de circuito aberto, em função do tempo de imersão para o aço ASTM 572 Gr50 exposto durante 24h à água do mar para os sistemas SAE e SC1E.

Figura 4.27. Curvas de PCA na água de mar extraída dos sistemas de imersão estáticos SAE e SC1E após 60 dias de exposição



Conforme pode ser observado na Figura 4.27, no tempo inicial de ensaio, obteve-se valor de potencial mais negativo para o eletrólito proveniente do sistema

SC1E (50% água do mar) quando comparado à água do mar retirada do sistema SAE. Foram encontrados valores, respectivamente de -0,549V (Ag/AgCl) e -0,498V (Ag/AgCl) para os sistemas SC1E e SAE. A diferença observada entre os dois sistemas foi de -0,051V(Ag/AgCl), é considerada baixa e pode estar associada a alterações ocasionadas entre o contato dos fluidos na zona de interface gerada em condição estática de ensaio.

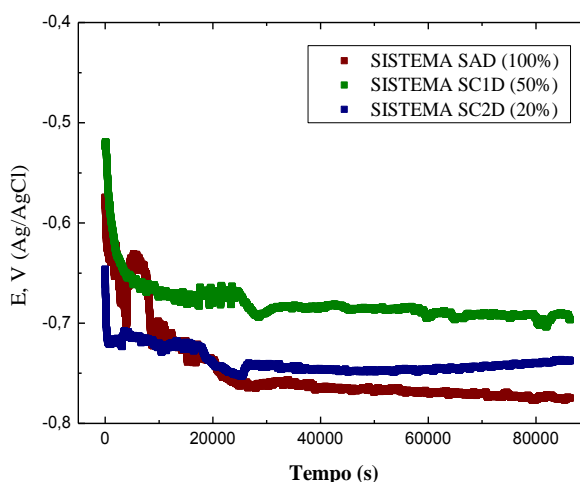
Após uma hora de exposição ambos os sistemas já apresentaram decaimento no valor de potencial, o que está associada à evidência do processo de corrosão do material em ambos os meios, que promove alterações na dupla camada elétrica do material e consequentemente modificações no valor de potencial observado (WOLYNEC, 2003).

A partir de 8h de exposição aos meios corrosivos, observa-se uma tendência à estabilização dos potenciais, sendo gerado um patamar no gráfico de potencial em função, que corresponde ao valor de potencial de corrosão do material. Foram obtidos valores de potencial de corrosão para os sistemas SAE e SC1E, respectivamente de -0,674 V(Ag/AgCl) e -0,682 V(Ag/AgCl). Esses resultados evidenciam que a estagnação dos fluidos em mistura, promovem pouca alteração na agressividade do fluido, e que para tempos mais longos, em que ocorre a formação de depósitos de corrosão, o comportamento do material é praticamente o mesmo em ambas as condições de fluido.

Vieira (2013) observou para o aço API 5LX60 exposto à água do mar e à água produzida comportamento similar para as curvas de potencial de circuito aberto obtidas nesse trabalho, sendo observada a queda contínua nas primeiras 5h de exposição aos meios corrosivos e posteriormente a obtenção de um regime estacionário, com potencial praticamente constante.

A Figura 4.28 mostra as curvas de potencial de circuito aberto, em função do tempo de imersão, para o aço exposto a água do mar proveniente das condições dinâmicas SAD, SC1E e SC2D.

Figura 4.28. Curvas de PCA na água de mar extraída dos sistemas de imersão dinâmicos SAD, SC1D e SC2D após 60 dias de exposição.



Conforme pode ser observado na Figura 4.28, os potenciais iniciais para os ensaios realizados com o eletrólito proveniente dos sistemas SAD, SC1D e SC2D, sendo obtidos para o tempo zero de ensaio, respectivamente valores de potencial de -0,567 V(Ag/AgCl); -0,521 V(Ag/AgCl).e -0,648 V(Ag/AgCl). Esses resultados mostram que ocorreram alterações na composição dos fluidos aquosos, acarretando modificações na interação metal meio.

Para os três sistemas observa-se uma tendência à queda do potencial com o tempo, o que está associado ao processo de corrosão na superfície do material. Para o eletrólito do sistema SAD observa-se um rápido incremento no valor de potencial e após duas horas, tem-se novamente uma queda de potencial, o que pode estar associado à formação e desprendimento de produto de corrosão sobre a superfície do metal (LIU et al., 2010; SHERIF, 2014)

Após 8h de ensaio, evidencia-se a estabilização dos valores de potencial, que corresponde ao tempo de consolidação do potencial de corrosão, e é caracterizado pela formação de depósitos de corrosão sobre a superfície do material, que possibilitam uma barreira física, que dificulta o acesso do eletrólito à superfície. (SHERIF, 2014)

Na Tabela 4.8 são exibidos os valores de potenciais para o aço ASTM 572 G50 exposto na água do mar extraída dos sistemas dinâmicos após 60 dias de imersão.

Tabela 4.8. Valores dos Potencias para o aço ASTM 572 G50 exposto na água do mar extraída dos sistemas dinâmicos

Água do mar	Sistema	0 Horas	1 hora	Estabilização
60 Dias	SAD	-0,567	-0,696	-0,762
	SC1D	-0,521	-0,660	-0,685
	SC2D	-0,648	-0,718	-0,748

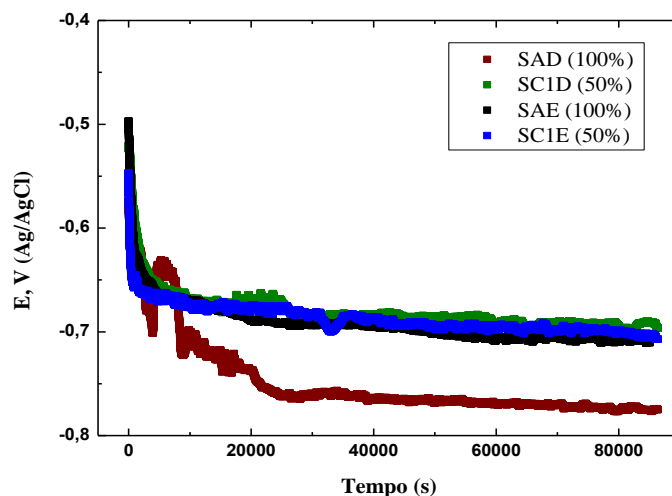
De acordo com os dados observados na Tabela 4.8, o eletrólito proveniente do sistema SC1D, que continha a mistura de óleo e água do mar sob agitação intermitente apresentou valor de potencial de corrosão mais positivo, podendo esse comportamento ser explicado pela geração de emulsões óleo/água as quais podem se depositar na forma de filme oleoso na superfície do metal, e consequentemente ser acompanhado por um aumento do potencial (ZHANG; CHENG, 2009). Esse potencial mais elevado também pode estar associado ao processo de corrosão e à natureza do produto de corrosão aderido à superfície, que no caso de ser menos poroso, também propiciará valores de potenciais mais elevados (GENTIL, 2011; FORERO; NUÑEZ; BOTT; 2013; CHOUDHARY; A GARG; MONDAL, 2016)

Ainda analisando a Tabela 4.8, observa-se que o meio mais agressivo foi o eletrólito proveniente do sistema SAD, o que foi evidenciado pelo valor de potencial de corrosão mais negativo. Esse comportamento mostra que a água do mar isenta de sistemas emulsionados é mais agressiva. Contudo, vale ressaltar que como não efetuada análise de teor de óleo e de composição dos eletrólitos após processo de agitação por 60 dias, pode-se apenas sugerir que houve modificação nos fluidos contendo misturas de óleo e água do mar sujeitos à agitação.

Na Figura 4.29 são apresentadas de forma comparativa as curvas de PCA para os ensaios realizados com eletrólito proveniente de sistemas estáticos e os correlatos de sistemas dinâmicos.

Conforme pode ser observado, o meio mais agressivo foi a água do mar proveniente dos sistemas com agitação (SAD), o que pode ser observado pelos menores valores de potencial de circuito aberto ao longo do ensaio.

Figura 4.29. Curvas PCA dos valores de potencial do aço ASTM 572 Gr50 na água do mar extraída dos sistemas estáticos e dinâmicos após 60 dias de imersão



A Tabela 4.9 mostra os valores de potencial, inicial e após estabilização para os ensaios com os eletrólitos advindos dos sistemas estáticos contendo água do mar (SAE) e mistura de água/óleo 50 % (SC1E) e as respectivas condições dinâmicas similares (SAD e SC1D).

A Tabela 4.9 mostra os valores de potencial, inicial e após estabilização para os ensaios com os eletrólitos advindos dos sistemas estáticos contendo água do mar (SAE) e mistura de água/óleo 50 % (SC1E) e as respectivas condições dinâmicas similares (SAD e SC1D).

Tabela 4.9. Valores dos Potencias para o aço ASTM 572 G50 exposto na água do mar extraída dos sistemas dinâmicos e estáticos.

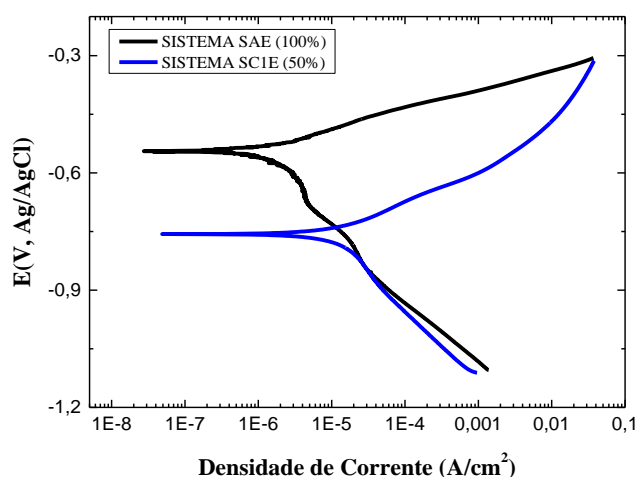
Água do mar	Sistema	0 Horas	Estabilização
60 Dias	SAE	-0,549	-0,674
	SC1E	-0,498	-0,682
	SAD	-0,567	-0,762
	SC1D	-0,521	-0,685

Nesta Tabela são observados valores de potenciais muito próximos para as condições SAE, SC1E e SC1D, enquanto que a condição SAD apresentou valores de potencial inicial e de corrosão mais negativos, sugerindo uma maior agressividade para esse eletrólito.

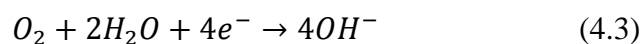
4.6.2. Polarização Linear

Visando avaliar o mecanismo de corrosão no aço ASTM 572 Gr50 foram realizados ensaios de polarização linear, permitindo complementar resultados obtidos por meio da técnica de PCA. Na Figura 4.28, são apresentadas curvas de polarização, em função da densidade de corrente do aço ASTM 572 Gr50 exposto à água do mar extraída dos sistemas SAE e SC1E.

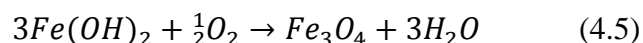
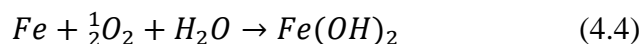
Figura 4.30. Curvas de Polarização após 60 dias de exposição na água do mar extraída dos sistemas de imersão estáticos SAE e SC1E.



Tem sido reportado por vários autores que as reações anódicas que ocorrem nos aços expostos a meios contendo cloretos, podem ser descritas pelas equações (4.1) e (4.2) e reações catódicas (equação 4.3).



Quando a superfície desenvolve uma camada de óxido parcialmente protetora acontecem às reações descritas pelas equações (4.4) e (4.5). Ressalta-se que essas camadas podem se apresentar em diferentes tipos de óxidos podendo ser dissolvidas ao se incrementar o potencial aplicado na direção positiva durante o ensaio de polarização (SHERIF, 2014).



Conforme pode ser observado na Figura 4.30 foram obtidos valores de potencial de corrosão mais positivos para o sistema contendo apenas água do mar (-0,544 VAg/AgCl), quando comparado ao eletrólito proveniente do sistema com mistura água do mar e óleo, sendo observado o valor de (-0,725 VAg/AgCl). Em ambas as condições de eletrólito o aço apresentou comportamento ativo, sendo evidenciado o aumento da densidade de corrente anódica em função do aumento dos valores de potencial.

A taxa de corrosão foi determinada por meio de extrapolações de Tafel para o gráfico de E vs $\log j$ e os resultados de potencial de corrosão (E_{corr}), densidade de corrente de corrosão (J_{corr}), e resistência à polarização são apresentados na Tabela 4.10.

Tabela 4.10. Dados obtidos pela extrapolação da reta de Tafel para o aço ASTM 572 Gr50 exposto a eletrólitos provenientes dos sistemas estáticos

Sistema	E_{corr} (V)	J_{corr} ($\mu A/cm^2$)	Taxa de Corrosão (mm/ano)	Resistência à Polarização (K Ω)
SAE	-0,544	1,17	0,013	13,39
SC1E	-0,725	13,07	0,151	1,34

Os resultados obtidos mostram que o metal exposto ao eletrólito proveniente sistema SC1E (óleo + água do mar 50%) está mais suscetível ao processo de corrosão, o que é evidenciado pelo fato de obter menores valores de potencial de corrosão e densidade de corrente de corrosão, e valores superiores de densidade de corrente e taxa de corrosão. Esse comportamento pode estar associado à dissolução de compostos corrosivos advindos da fase oleosa, principalmente derivados de enxofre tipicamente presentes em óleo cru, o que poderia conferir uma maior agressividade a esse eletrólito. (VIEIRA, 2013; CABRAL, 2015)

Comparando os resultados eletroquímicos para os corpos de prova expostos à água do mar do sistema SAE, com os resultados obtidos através dos ensaios gravimétricos de perda de massa para o tempo de 60 dias (ver Tabela 4.2), observa-se que os valores obtidos da taxa de corrosão são diferentes entre os dois métodos.

Para o ensaio gravimétrico obteve-se uma taxa de corrosão 0,0430 mm/ano, enquanto que para o ensaio de polarização linear, encontrou-se o valor de 0,0136

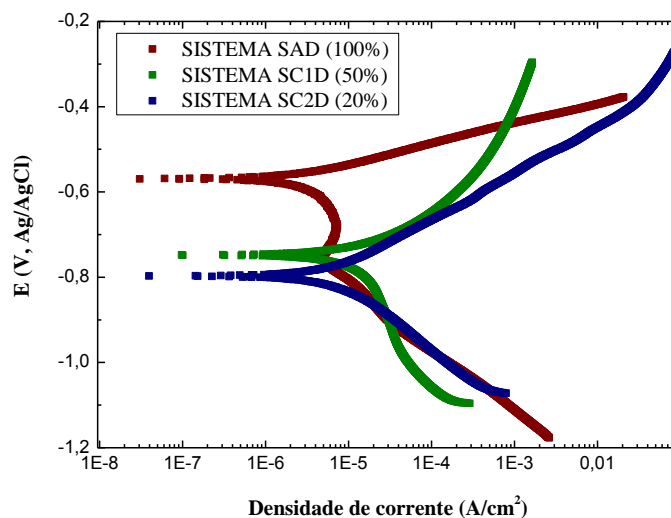
mm/ano. Essa diferença pode estar associada à própria peculiaridade dos dois métodos, onde no ensaio gravimétrico o metal estará sujeito a modificações contínuas sofridas na superfície do material ao longo do tempo de exposição, enquanto que na polarização linear, se obtém do ensaio um resultado acelerado, contudo não seria exatamente a condição real de exposição, uma vez que está sendo estabelecida uma diferença de potencial no material.

Além disso, cabe ressaltar outro fator que pode ter influenciado na diferença da taxa de corrosão obtida para os diferentes tipos de ensaio, enquanto que nos ensaios de perda de massa as peças foram expostas ao meio corrosivo após tratamento de jateamento abrasivo, as amostras submetidas ao ensaio de polarização foram submetidas à procedimento de preparação metalográfica em nível de polimento. Diante dessa observação, torna-se evidente que devido a uma maior área de contato superficial entre o metal e o eletrólito na condição de jateamento, isso acarretaria num maior valor de taxa de corrosão. A taxa de corrosão para o sistema SC1E, não pode ser comparada pelos dois métodos, visto que na análise gravimétrica foram utilizados corpos de prova exposto metade a óleo cru e metade à água do mar.

Correlacionando os dados eletroquímicos de polarização linear (Tabela 4.10) com as imagens de microscopia óptica dos corpos de prova expostos ao sistema SAE e à água do mar do sistema SC1, apresentadas na Tabela 4.3, observa-se que no sistema SC1E a quantidade de pites foi superior, o que justificaria o maior valor de densidade de corrente obtido para o corpo de prova exposto ao eletrólito proveniente desse sistema.

A Figura 4.31 apresenta as curvas de polarização linear para os ensaios realizados com os eletrólitos provenientes dos sistemas dinâmicos SAD, SC1D e SC2D após 60 dias de exposição aos meios corrosivos sob agitação intermitente.

Figura 4.31. Curvas de Polarização após 60 dias de exposição na água do mar extraída dos sistemas de imersão dinâmicos SAD, SC1D e SC2D.



Conforme pode ser observado na Figura 4.31 valores de potenciais mais negativos foram obtidos o eletrólito do sistema SC2D, correspondente à mistura de óleo e água do mar na proporção de 80:20 em volume.

O metal apresentou comportamento ativo nos três eletrólitos, contudo pode ser observado que o ramo anódico para o sistema SC1D apresenta uma leve tendência à diminuição da densidade de corrente, o que não foi para os dois sistemas. Esse comportamento pode estar associada a condição originária desse fluido, que foi proveniente de do sistema contendo 50% de óleo e 50% de água do mar, onde sob agitação intermitente, permite uma maior e mais homogênea mistura entre os dois meios. Desse modo, pode ser sugerido que ocorreu alteração do teor de óleo presente no eletrólito, contribuindo para a formação de um filme oleoso na superfície do metal.

A Tabela 4.11 mostra os resultados de taxa de corrosão obtida por meio das extrapolações da reta de Tafel para o gráfico de E vs $\log j$ (Figura 4.31), bem como os resultados de potencial de corrosão (E_{corr}), densidade de corrente de corrosão (j_{corr}) e resistência à polarização (R_p).

Tabela 4.11. Dados obtidos pela extrapolação da reta de Tafel para o aço ASTM 572 Gr50 exposto a eletrólitos provenientes dos sistemas dinâmicos

Sistema	Ecorr (V)	Jcorr ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Taxa de Corrosão (mm/ano)	Resistência à Polarização ($\text{K}\Omega$)
SAD	-0,568	1,37	0,015	7,70
SC1D	-0,692	12,88	0,149	3,03
SC2D	-0,797	4,26	0,049	4,09

Os dados apresentados na Tabela 4.11 mostram claramente que a condição de agitação, mesmo que de forma intermitente, promoveu alterações na composição do fluido aquoso, o que é evidenciado por meio de valores distintos principalmente de potencial de corrosão e densidade de corrente anódica entre os três sistemas.

Como pode ser observado, o eletrólito proveniente do sistema SC1D em termos do resultado de densidade de corrente anódica, foi o que se mostrou como sendo o mais agressivo, visto que se observou o maior valor de densidade de corrente ($12,88 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) e também maior valor de taxa de corrosão.

Os valores mais elevados de resistência à polarização para o corpo de prova exposto ao eletrólito proveniente do sistema SAD podem estar associados à formação de produtos de corrosão sobre a superfície do metal com caráter semiprotetor, que cria uma barreira física de acesso ao eletrólito, o que também pode ser confirmado através dos menores valores de taxa de corrosão e J_{corr} , e maior valor de E_{corr} .

Fazendo uma correlação entre os valores de densidade de corrente vistos na Tabela 4.11, com as imagens de microscopia ópticas apresentadas anteriormente na Tabela 4.3, observa-se que a densidade corrente superior observada para o meio SC1D ($12,88 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) pode estar associada a maior suscetibilidade do material à corrosão por pite nesse meio, visto que as microscopias dos corpos de prova expostas à fase aquosa revelaram uma quantidade de pites quando comparado ao sistema SAD (ver Tabela 4.3).

Na Figura 4.32 são apresentadas as curvas de polarização comparativas entre os eletrólitos provenientes dos sistemas estáticos (SAE e SC1E) e dinâmicos (SC1D) e na Tabela 4.12 são apresentados os dados de potencial de corrosão, densidade de corrente anódica, taxa de corrosão e resistência à polarização para os mesmos sistemas.

Figura 4.32. Curvas de Polarização após 60 dias de exposição na água do mar extraída dos sistemas estáticos e dinâmicos

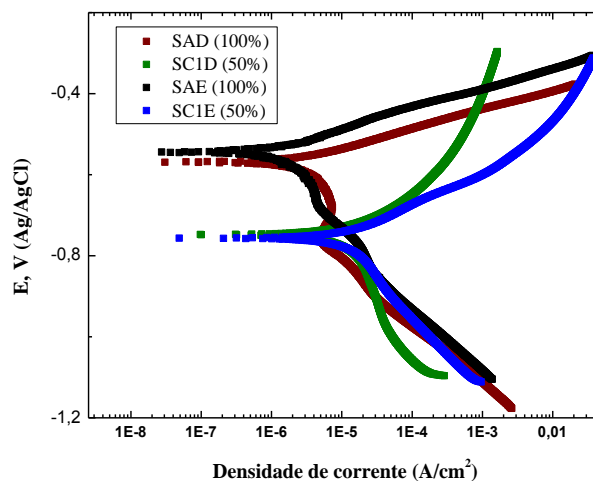


Tabela 4.12. Dados obtidos pela extrapolação da reta de Tafel para o aço ASTM 572 Gr50 exposto a eletrólitos provenientes dos sistemas estáticos

Sistema	E _{corr} (V)	J _{corr} (μA/cm ²)	Taxa de Corrosão (mm/ano)	Resistência à Polarização (KΩ)
SAE	-0,544	1,17	0,013	13,39
SC1E	-0,725	13,07	0,151	1,34
SAD	-0,568	1,37	0,015	7,70
SC1D	-0,692	12,88	0,149	3,03

Como pode ser visto na Figura 4.32 e na Tabela 4.12 valores de potencial mais negativos foram observados para os sistemas contendo a mistura de óleo e água do mar (SC1E e SC1D), o que sugere que o contato entre fluidos de natureza distinta (óleo cru e água do mar) pode mudar a agressividade do meio tanto em condições estáticas quanto em dinâmicas.

Ainda comparando os valores de potenciais para as condições SC1E e SC1D, observa-se que o fluido gerado pelo sistema com agitação intermitente promoveu uma troca composicional mais acentuada entre os dois meios, quando comparada ao contato dos fluidos em condições estáticas, o que pode ser afirmado mediante o valor de potencial para o sistema SC1D (-0,797V) ser ainda mais negativo do que o valor encontrado para o sistema SC1E (-0,725V).

Apesar dos valores de potencial de corrosão serem mais negativos para a condição SC1D quando comparada ao sistema SC1E, os resultados de densidade de

corrente e taxa de corrosão mais elevados e de resistência a polarização sugerem que o processo de corrosão é mais acentuado no sistema SC1E.

Esse comportamento pode ser explicado pelo fato que o eletrólito advindo do sistema em condições estáticas (SC1E) não deveria apresentar um teor de óleo elevado, quando comparado ao sistema sob agitação intermitente, que geraria um eletrólito com emulsões óleo-água e conseqüentemente possibilitaria o depósito de um filme de óleo sobre o metal, resultando em menores valores de densidade de corrente, taxa de corrosão e maior valor de resistência à polarização.

Zhang e Cheng (2009) em estudo do aço X65 também observaram uma redução na densidade de corrente anódica para os sistemas que apresentavam misturas de óleo e solução salina, atribuindo esse comportamento à formação de camadas de óleo depositadas sobre o metal, que inibe a dissolução do aço.

Vieira (2013) também observou menores valores de corrente anódica para os ensaios realizados com o aço API 5LX60 exposto à água produzida, que contém óleo emulsionado, quando comparado aos ensaios realizados em água do mar. Segundo a pesquisadora, a presença de uma camada de óleo sobre a superfície do metal, promove um aumento da energia de ativação necessária para que a reação de dissolução do metal aconteça, proporcionando assim uma inibição do processo corrosivo.

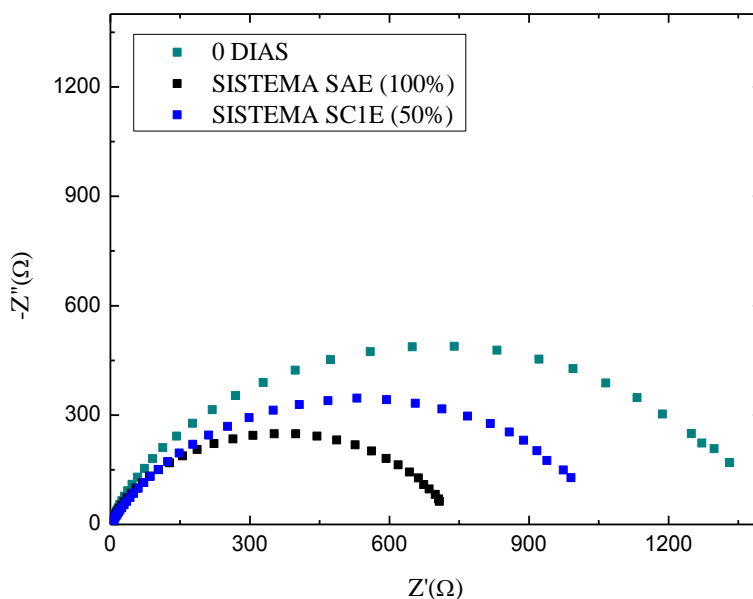
Não é possível efetuar comparação entre os valores de taxa de corrosão para os sistemas SC1E e SC1D em relação aos valores obtidos mediante o ensaio de perda de massa, visto que no ensaio gravimétrico os corpos de prova estavam simultaneamente expostos ao óleo e água do mar, enquanto que no ensaio eletroquímico a análise foi realizada com o eletrólito gerado após 60 dias de contato entre os fluidos em condições estáticas e dinâmicas.

Comparando-se os parâmetros da Tabela 4.12 para os sistemas SAE e SAD fica evidente que o eletrólito proveniente do sistema SAD apresentou um comportamento mais agressivo sobre o metal, apresentando valor de E_{corr} mais negativo, resistência à polarização superior e valores de J_{corr} e taxa de corrosão mais elevados, o que pode ter sido ocasionado por uma maior concentração de oxigênio dissolvido, mediante processo de agitação intermitente.

4.6.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A Figura 4.33 mostra os diagramas de Nyquist do aço ASTM 572 Gr50 exposto ao eletrólito proveniente dos ensaios em condições estáticas: (a) água do mar (SAE) e (b) óleo + água do mar (50%) (SC1E).

Figura 4.33. Diagramas de Nyquist do aço ASTM 572 Gr50 exposto aos eletrólitos obtidos sob condições estáticas após 60 dias de imersão.



Conforme mostra a Figura 4.33 foram obtidos arcos de capacitância simples para os corpos de prova expostos à água do mar antes dos ensaios de imersão (0 dias) e também para os corpos de prova expostos aos eletrólitos removidos dos sistemas SAE e SC1E após 60 dias de imersão.

Comparando as curvas de EIE em água do mar (0 dias), com as demais condições observa-se que houve uma diminuição do arco capacitivo e consequentemente uma diminuição da resistência à polarização (R_p), o que indica que a transferência de elétrons foi facilitada para a camada elétrica na interface sólido-líquido, sugerindo que os eletrólitos coletados dos sistemas SAE e SC1E após 60 dias de ensaio de imersão mostraram-se mais agressivos do que a água do mar antes do ensaio de imersão.

O maior valor de R_p obtido para o ensaio de 0 dias em água do mar, pode estar associado à formação de uma camada de produto de corrosão menos porosa, de caráter semiprotetivo, que dificultaria à transferência de carga na superfície do metal.

A Tabela 4.13 mostra os dados de resistência à polarização para os ensaios realizados com os eletrólitos extraídos dos sistemas estáticos, que confirmam os aspectos discutidos anteriormente.

Tabela 4.13: Resistência à polarização para os ensaios realizados com os eletrólitos provenientes dos sistemas estáticos

Condição	R_p (KΩ)
Água do Mar (0 dias)	1,40
SAE (60 dias)	0,74
SC1 (60 dias)	0,88

O sistema SC1E mostrou um arco capacitivo maior do que observado para o sistema SAE. Esse comportamento pode estar associado à presença de alguma fase oleosa na água, que acarretaria no aumento da R_p , por conta da presença de óleo sobre a superfície do metal, que promove um caráter protetivo.

Segundo Miao e Wang (2016) uma redução da R_p e consequente aumento da transferência de elétrons na superfície do material podem estar associados a um agravamento no processo de corrosão, com a formação de pites ou cavidades mais profundas. Os resultados de microscopia ótica e de microscopia eletrônica de varredura revelaram a presença dessa morfologia de corrosão para os sistemas investigados.

As Figuras 4.34 a 4.36 mostram respectivamente, os diagramas de Nyquist para os ensaios realizados com o aço ASTM 572 Gr50 exposto aos eletrólitos provenientes dos sistemas dinâmicos SAD, SC1D e SC2D, para os tempos de 15, 30 e 60 dias, sendo o tempo de 0 dias, correspondente ao ensaio em água do mar sem exposição aos ensaios de imersão.

Figura 4.34. Diagramas de Nyquist do aço ASTM 572 Gr50 exposto aos eletrólitos obtidos sob condições dinâmicas no sistema SAD.

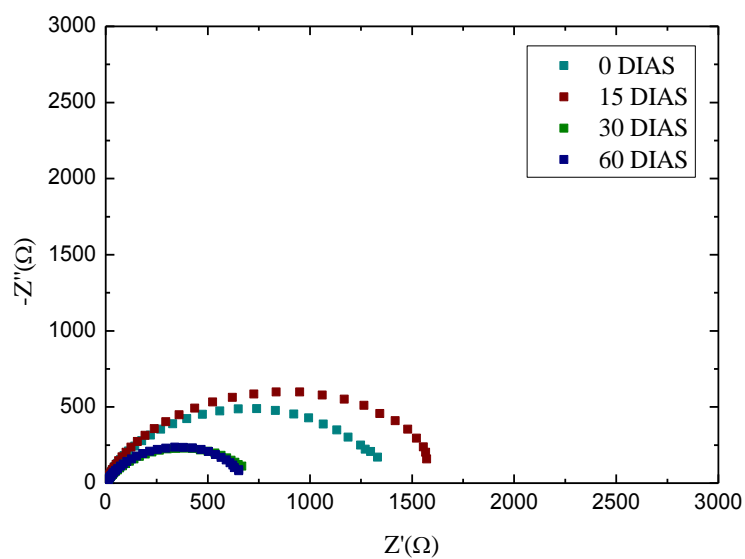


Figura 4.35. Diagramas de Nyquist do aço ASTM 572 Gr50 exposto aos eletrólitos obtidos sob condições dinâmicas no sistema SC1D.

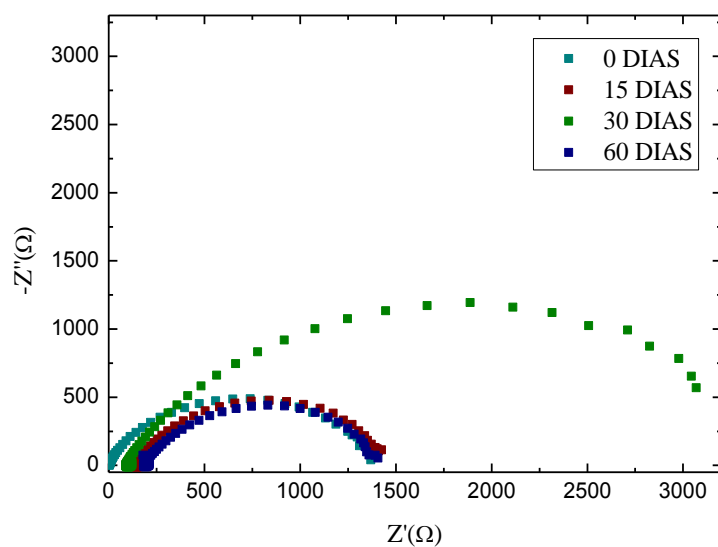
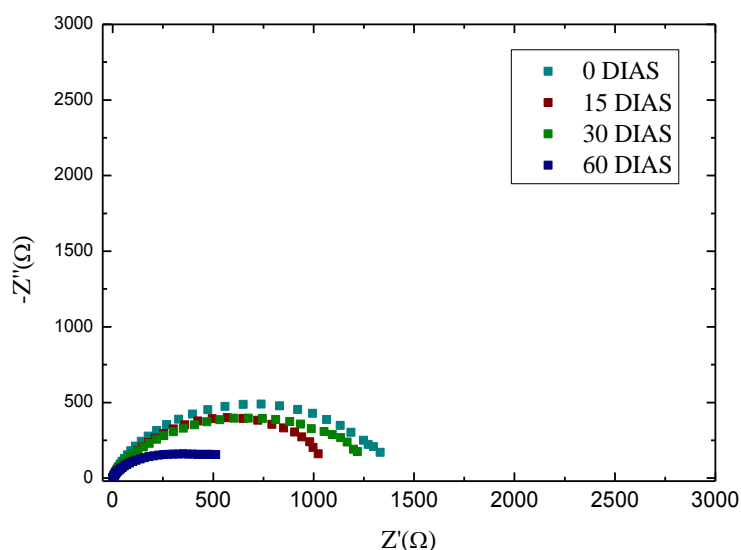


Figura 4.36. Diagramas de Nyquist do aço ASTM 572 Gr50 exposto aos eletrólitos obtidos sob condições dinâmicas no sistema SC2D



Conforme pode ser observado nos gráficos anteriores (Figura 4.34 a 4.36) há uma tendência à diminuição dos arcos capacitivos em função do tempo de remoção do eletrólito, indicando que em condições dinâmicas o contato entre as fases oleosas e aquosas modificam a agressividade do eletrólito gerado.

O óleo cru, além de hidrocarbonetos possui compostos derivados de enxofre os quais podem ser solubilizados em água promovendo uma maior corrosividade do eletrólito. Para todos os sistemas analisados em condições de agitação dinâmica intermitente, o eletrólito removido após 60 dias de imersão, foi o que gerou os menores arcos capacitivos, o que ressalta mais uma vez que em condições de agitação, o contato entre os fluidos pode intensificar o processo corrosivo.

Para o ensaio com o eletrólito proveniente do sistema SC1D, obteve-se um arco capacitivo mais acentuado para o tempo de 30 dias. O aumento desse arco pode estar associado a um maior teor de óleo presente no sistema, que possibilitou a formação de um filme oleoso sobre a superfície ou mesmo a formação de produtos de corrosão mais aderentes sobre o material, que criaram uma barreira protetiva sobre o substrato.

Na Tabela 4.14 mostra os dados de resistência à polarização para os ensaios realizados com os eletrólitos extraídos dos sistemas dinâmicos, ao longo de 15, 30 e 60

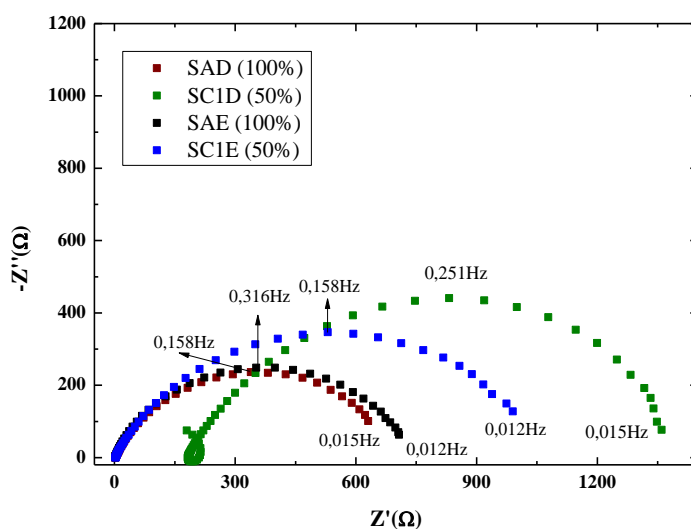
dias, que mais uma vez ressalta a diminuição da resistência à polarização em função do tempo de obtenção dos eletrólitos.

Tabela 4.14. Resistência à polarização para os ensaios realizados com os eletrólitos provenientes dos sistemas estáticos

Tempo (dias)	Rp (kΩ)		
	SAD	SC1D	SC2D
15	1,73	1,37	1,19
30	0,74	1,23	1,34
60	0,70	0,96	0,66

Na Figura 4.37 é apresentada uma análise comparativa do ensaio de EIE para os eletrólitos obtidos nos sistemas estáticos (SAE e SC1E) com os correspondentes sistemas dinâmicos (SAD e SC1D).

Figura. 4.37. Diagramas de Nyquist do aço ASTM 572 Gr50 exposto aos eletrólitos obtidos sob condições estáticas (SAE e SC1E) e dinâmicas (SAD e SC1D) para o tempo de 60 dias.



Comparando os diagramas de Nyquist obtidos para os eletrólitos provenientes dos sistemas SAE e SAD, respectivamente curvas vermelha e preta, observa-se que não houve mudanças significativas nos arcos capacitivos formados, o que mostra que para a água do mar isolada, tanto em condições estáticas quanto dinâmicas, o fluidos mantém propriedades semelhantes em termos de sua corrosividade.

Em relação a resistência da solução (R_s), que corresponde ao ponto que intercepta o diagrama de Nyquist no eixo, na zona de alta frequência (lado esquerdo do gráfico), observa-se que para os sistemas SAE e SAD contendo água do mar isolada,

quando comparados ao sistema SC1E que continha a mistura de óleo e água do mar 50%, não se observou mudanças significativas nos valores de resistência da solução, o que mostra que em condições estáticas torna mais difícil a troca de espécies entre os meios e o aumento do teor de óleo na fase aquosa (TANG; XU, CHENG, 2008; ZHANG; CHENG, 2009)

Comparando o eletrólito do sistema SC1D, observa-se que a curva apresenta-se mais deslocada para a direita, o que indica que durante o processo de agitação intermitente houve uma maior modificação do fluido. Possivelmente devido à agitação forçada maior teor de óleo emulsionado e consequentemente, o fluido tornou-se mais resistivo (MIAO; WANG, 2016)

Os eletrólitos provenientes dos sistemas contendo mistura de óleo tanto em condições estáticas (SC1E) quanto em condições dinâmicas (SC1D) apresentaram arcos capacitivos maiores do que os observados para os eletrólitos com apenas água do mar (SAE e SAD). Maior arco foi observado para o eletrólito do sistema SC1D, que sugere que esse sistema teve uma resistência à polarização superior, o que pode ser confirmado pelos dados de R_p apresentados nas Tabelas 4.13 e 4.14.

Apesar dos ensaios eletroquímicos terem sido executadas com o fluido estático proveniente dos sistemas estáticos e dinâmicos, não podendo assim ser discutidos aspectos erosivos dos fluidos nas medidas eletroquímicas, foi evidenciado que o contato em condições dinâmicas ocorre uma mudança mais acentuada na natureza composicional do fluido, permitindo a troca de espécies dos meios de forma mais intensa. Essa observação é bastante importante no processo de corrosão-erosão, pois o processo de corrosão isoladamente é drasticamente afetado por alterações de composição no meio e consequentemente o efeito sinérgico do processo de corrosão-erosão também será afetado.

5 - CONCLUSÕES

Nos estudos gravimétricos realizados com o aço ASTM 572 Gr50, observou-se perda de massa mais acentuada para os corpos de prova expostos ao ensaio dinâmico, quando comparado ao ensaio estático;

Tanto no ensaio estático, quanto no dinâmico, os corpos de prova expostos apenas água do mar apresentaram ao longo de todo o ensaio, taxas de corrosão superiores aos demais sistemas; o sistema contendo óleo cru foi o que se mostrou menos agressivo, sendo observados menores valores de perda de massa e taxa de corrosão, o que foi associado à elevada resistividade desse meio;

Ocorreu a diminuição da taxa de corrosão em função do tempo de imersão para todas as condições de meio investigadas, o que foi atribuído à formação de uma camada constituída por produto de corrosão, e no caso dos sistemas contendo óleo, também a um filme oleoso depositado sobre o metal, que dificultam o acesso do eletrólito ao metal base;

O incremento do percentual de água do mar presente na mistura óleo/água aumentou a taxa de corrosão do aço ASTM 572 Gr50, sendo o sistema contendo 50% de água do mar mais agressivo que o sistema com 20%, para a condição dinâmica;

A partir das imagens de microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) observou a intensificação da deterioração do material em função do aumento do tempo de exposição ao meio, sendo observada a ocorrência de corrosão localizada para todas as condições investigadas;

As imagens de MEV comprovaram maior agressividade da condição dinâmica, sendo observado ataque localizado intenso já nos primeiros 15 dias de exposição, que no caso do estático foi mais acentuada apenas após 60 dias;

A análise microestrutural do aço investigado propiciou identificar as fases típicas de um aço estrutural, sendo observadas as fases de perlita e ferrita, sendo o percentual de ferrita superior;

Não se observaram mudanças microestruturais do material após exposição do material, visto que não foram identificadas corrosão intergranular nem transgranular;

Os corpos de prova do sistema dinâmico apresentaram maior deterioração nas faces posteriores do que nas frontais, devido ao comportamento do fluido durante a agitação, sendo mais turbulento, gerando erosão líquida junto com cavitação, enquanto nas faces frontais, apenas erosão líquida;

Comprovou-se a influência do processo C-E nos valores de microdureza tanto nos ensaios dinâmicos como os estáticos, apresentado maiores valores após dos ensaios de imersão nos diferentes fluidos investigados;

O mecanismo de C-E, observado nos sistemas dinâmicos mostrou ser mais agressivo que o processo de corrosão isoladamente (sistemas estáticos) o que foi observado por meio dos maiores valores de taxa de corrosão observados e também pelas morfologias

de processo de deterioração da superfície vista por MO e MEV, onde cavidades de maior longitude e pites internos foram observados para os sistema sujeitos ao processo de C-E;

Após 8h de ensaio as condições SAE e SC1E, exibiram valores de potenciais muito próximos (0,674 V(Ag/AgCl) e -0,682 V(Ag/AgCl)) evidenciando pouca alteração na agressividade do fluido.

Em tempos mais longos do ensaio PCA, ocorre a formação de depósitos de corrosão, por tanto o comportamento do material é praticamente o mesmo nas condições SAE e SC1E;

O metal exposto ao eletrólito proveniente do sistema estático SC1E (óleo + água do mar 50%) mostrou maior suscetibilidade ao processo de corrosão quando comparado ao sistema SAE, o que foi evidenciado por meio de menores valores de potencial de corrosão e densidade de corrente de corrosão, e valores superiores de densidade de corrente e taxa de corrosão;

O aço submetido à água do mar extraída do sistema SC1D, apresentou valor de potencial de corrosão mais positivo, do que o material nas demais condições, o que foi associado à formação de emulsões de óleo no eletrólito, com o depósito de filme oleoso sobre o substrato;

Os dados obtidos pela extrapolação Tafel mostram claramente que a condição de agitação, mesmo que de forma intermitente, promoveu alterações na composição do fluido aquoso, o que foi evidenciado pelos valores distintos de potencial de corrosão e densidade de corrente anódica entre os três sistemas.

O eletrólito proveniente do sistema SC1D em termos do resultado de densidade de corrente anódica, foi o que se mostrou como sendo o mais agressivo com um valor de densidade de corrente $12,88 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

As curvas de EIE em água do mar extraída dos sistemas estáticos (SAE e SC1E) tiveram uma diminuição do arco capacitivo e consequentemente uma diminuição da resistência à polarização (R_p) quando comparados com a amostra exposta na água do mar com 0 dias, mostrando maior agressividade desses meios.

No eletrólito proveniente do sistema SAD, SC1D e SC2D há uma tendência à diminuição dos arcos capacitivos em função do tempo, sendo o eletrólito removido após 60 dias de imersão, o que gerou os menores arcos capacitivos.

Para os eletrólitos provenientes dos sistemas SAE e SAD, observou-se que não houve mudanças significativas nos arcos capacitivos formados, indicando que para fluidos isolados (água do mar) o tempo de agitação não promove alterações significativas no eletrólito gerado;

O sistema SC1D (óleo + água do mar 50%) foi que apresentou maiores modificações nas características do eletrólito gerado, sendo observado maior valor de resistência da solução (R_s), que foi associada à maior teor de óleo emulsionado presente nesse meio;

REFERÊNCIAS

- AKSELSSEN, O. M., GRONG, O., RORVICK, G. Embrittlement phenomena in the grain coarsened heat affected zone of low carbon microalloyed steels. *Scandinavian Journal Materials Science and Technology of Metallurgy*, v. 19, p.258-264, 1990.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *G3-94*: Standard recommended practice for conventions applicable to electrochemical measurements in corrosion testing -Designation. Philadelphia: Annual Book of ASTM Standards, 1994.
- BECERRA, Haydée Quiroga; RETAMOSO, C.; MACDONALD, Digby D. The Corrosion of Carbon Steel in oil-in-water Emulsions Under Controlled Hydrodynamic Conditions. *Corrosion Science*, v. 42, p.561-575, mar. 2000.
- BELKAID, Souad; LADJOUZI, Mohamed Arezki; HAMDANI, Samir. Effect of Biofilm on Naval Steel Corrosion in Natural Seawater. *Journal Of Solid State Electrochemistry*, p. 525-537. 16 jun. 2010.
- BESTOUGEFF, M. *In Fundamental Aspects of Petroleum Geochemistry*. Amsterdam: Nagy B. and Colombo Elsevier. 1967.
- BHADESHIA, H. K. D. H. Alternatives to the Ferrite-Perlite Microstructures. *Materials Science Forum*, v. 284-286, p. 39-50, jun 1998
- BRETT, M. A. Christopher e BRETT, Ana Maria. *Electrochemistry: Principles, Methods and Applications*. Grão Bretaina, Bookcraft (Bath) Ltda. 1993.
- BRUCE L BRAMFITT (Ed.). *Metals Handbook Desk Edition*. 2. ed. : J R Davis, 1998
- CABRAL, Natalia Cristina Barros. *Simulação do Processo de Sequestro de H₂S*. 156 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências, Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.
- CALDERÓNA, Jorge Andrés; MATTOS, Óscar Rossa; BARCIA, Oswaldo Esteves. Análisis de la Evolución del Potencial de Circuito Abierto del Cobalto en Medio Levemente Alcalino. *Revista Facultad de Ingeniería*, Colombia, v. 38, p.20-30, 15 maio 2006.
- CHAUDHURI, Uttam Ray. *Fundamentals of Petroleum and Petrochemical Engineering*. India: Taylor & Francis, 2011.
- CHOI, Y. S.; KIM, J. G., Aqueous Corrosion Behavior of Weathering Steel and Carbon Steel in Acid-Chloride Environments. *Corrosion*, v. 56, p.1202-1210, 2000.
- COLOMBO, U. *Fundamental Aspects of Petroleum Geochemistry*. Amsterdam: Nagy B. and Colombo Elsevier. 1977
- COLPAERT, H. Metalografia dos Produtos Siderúrgicos Comuns. 4. ed. São Paulo: Editora Blucher. 652p. 2008.
- COSTA, André Luiz V da; MEI, Silva Paulo Roberto. *Aços e Ligas Especiais*. 2. ed. São Paulo: Edgar Blucher, 646 p. 2006.

CUI, Z.D, Wu, S. L., Li, C. F., Zhu S. L, Yang, X. J., Corrosion behavior of oil tube steels under conditions of multiphase flow saturated with supercritical carbon dioxide. *Materials Letters*. v. 58, p.1035-1040, 2004.

DA SILVA, André Luis Figueira *et. al.*, *Processamento Primário de Petróleo*. Rio de Janeiro: Rosana Kunert, 53 p. 2007.

DANTAS, E. *Geração de vapor e água de refrigeração*. Rio de Janeiro: Ecolab, 1988. 305 p.

DEDAVID, Berenice Anina; GOMES, Carmen Isse; MACHADO, Giovanna. *Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e Preparação de Amostras*. Porto Alegre : EDIPUCRS. 60p. 2007.

DOS SANTOS, Cesilia A. L. As Sofisticadas Armas de Combate à corrosão. *Corrosão e Proteção: Ciencia e Tecnologia em Corrosão*, Rio de Janeiro, v. 61, p.9-17, abr. 2016.

DUTRA, Aldo Cordeiro; NUNES, Laerce Paula. *Proteção Catódica: Técnica de combate à corrosão*. 5. ed. Rio de Janeiro: Interciência. 2006. 372p.

ELIYAN, Faysal Fayez et al. Interpreting the Passivation of HSLA Steel From Electrochemical Corrosion Investigation in Bicarbonate-Oil Aqueous Emulsions. *International Journal Of Electrochemical Science.*, p. 3026-3038. fev. 2013.

FURUHARA T., MORITANI T., SAKAMOTO K., MAKI T., "Substructure and Crystallography of Degenerate Pearlite in an Fe-C Binary Alloy", *Materials Science Forum*, Vols. 539-543, pp. 4832-4837, Mar 2007.

FERNÁNDEZ, A. G., Corrosion of Alumina-Forming Austenitic Steel in Molten Nitrate Salts by Gravimetric Analysis and Impedance Spectroscopy. *Materials and Corrosion*, 268 - 275. 2014.

FRAUCHES-SANTOS, C. A. A Corrosão e os Agentes Anticorrosivos. *Reista Virtual de Química*, v. 20, 293-309. 20 dez 2013.

GEMELLI, E. *Corrosão de Materiais Metálicos e sua Caracterização*. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2001. 183 p.

GENTIL, V. *Corrosão*. 6.ed. Rio de Janeiro: Livros técnicos e científicos, 2011.

GOMES, Ana Carolina Tedeschi. *Análise da Corrosão e da Erosão-Corrosão do Aço Carbono em Meio com NaHCO₃ e CO₂*. 2005. 120 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Materiais e Processos (PIPE), Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 22 Dez 2005.

GOMES, E. A. *Tratamento combinado da água produzida de petróleo por eletroflotação e processo fenton*. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processo. Universidade Tiradentes. Aracaju. 2009.

GONÇALVES FILHO, Gilberto Pereira. *Estudo da Resistência à Corrosão do Aço Inoxidável Martensítico ASTM A743 CA - 6NM*. 2014. 54 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia e Ciência de Materiais, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.

GUO, H X; LU, Baotong; LIU, Jing-li. Interaction of mechanical and electrochemical factors in erosion–corrosion of carbon steel. *Electrochemical Acta.*, p. 315-322. jun. 2005.

HALL, S. *Biomecânica Básica*. 5.ed., Rio de Janeiro, Editora Guanabara Koogan, 2009

HAMZAH, R; STEPHENSON, D J; STRUTT, J e. Erosion of material used in petroleum production. *Wear.*, p. 493-496. ago. 1995

JORGE, Jorge Carlos Ferreira et al. Propriedades Mecânicas e Microestruturais de Juntas Soldadas pelo Processo a Arco Submerso com Elevado Aporte Térmico. *Soldagem & Inspeção*, p. 347-358. out. 2015.

KIM, Jung-gu; YU, Yong-jae; YOO, Jeong-kun. Prediction of Long-Term Corrosion and Mechanical Behaviors of Steel in Seawater by an Electrochemically Accelerated Aging Technique. *Metals And Materials International*, v. 11, n. 3, p.209-214, ago. 2005.

KLAUSS, Priscila. *Estudo da Obtenção de Imagens no Microscópio Eletrônico de Varredura e Espectros na Microanálise por Energia Dispersiva*. 2003. 26 f. TCC (Graduação) - Curso de Química, Departamento de Química, Univesidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

KRAUSS, George; THOMPSON, Steven W. Ferritic Microstructures in Continuously Cooled Low- and Ultralow Carbon Steels. *ISI J International*, p. 937-945. 26 maio 1995.

LIU, Weiming, ZHANG, H., QU, Z., ZHANG, Y., LI, J., Corrosion behavior of the steel used as a huge storage tank in seawater. *Journal of Solid State Electrochemistry.*, p. 965-973. jul. 2009.

LIU, Weiming, Zhou, Q., Li, L., WU, Z., CAO, F., GAO, Z., Effect of alloy element on corrosion behavior of the huge crude oil storage tank steel in seawater. *Journal Alloys And Compounds*, p. 198-204. 01 fev. 2014.

MACHADO, João Paulo Sampaio Eufrásio et al. Effect of Temperature on the Level of Corrosion Caused by Heavy Petroleum on AISI 304 and AISI 444 Stainless Steel. *Materials Research*, v. 9, n. 2, p.137-142, mar. 2006.

MALIK, J., TOOR, I. H., AHMED, W. H., GAZEM, Z. M., HABIB, M. A., BEN-MANSOUR, R., BADR, H. M., *Investigations on the Corrosion-Enhanced Erosion Behavior of Carbon Steel AISI 1020*. International Journal of Electrochemical Science., p. 6765-6780. set. 2014

MANSFELD, F., LIU, G., XIAO, H., TSAI, LITTLE, B. J., The Corrosion Behavior of Copper Alloys, Stainless Steels and Titanium in Seawater. *Corrosion Science*, v. 12, n. 36, p.2063-2095, dez. 1994

MANNHEIMER, W. A. *Microscopia dos Materiais: Uma Introdução*. Rio de Janeiro: E-papers.Servicios Editoriais. 2002.

MARIANO, Carolina. *Obtenção de Revestimentos de Nióbio Depositados por Aspersão Térmica para Proteção à Corrosão Marinha*. 2008. 78 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia e Ciência dos Materiais, Departamento de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

MAROUÇO, Erick de Sousa et al. Estudo do Aporte Térmico nas Propriedades Mecânicas de Metais de Solda de Aço C-Mn obtidos pelo processo arco submerso. *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração*, v. 10, n. 2, p.128-137, jun. 2013.

MATSUNAMI, K.; KATO, T. e SUGIMOTO, K. Corrosion of Carbon Steel and its Estimation in Aqueous Solution used in Petroleum Refineries. *International Journal of Pressure Vessels and Piping*. 45. 179-197. 1991

MATSUMURA, M., *Erosion-corrosion of metallic materials in slurries*. Corrosion. . 12 321-340. 1994

MIAO, Jian; WANG, Qiang. Corrosion Rate of API 5L Gr. X60 Multipurpose Steel Pipeline Under Combined Effect of Water and Crude Oil. *Metals And Materials International*, v. 5, p.797-809, maio 2016.

MIRANDA, A. C., *Formação de Emulsões no Escoamento Multifásico de Óleo e Água em meios porosos s*. Dissertação de Mestrado, DEM, PUC-RIO, novembro, 2010

MONTE, Isabel Rocha do. *Caracterização Microestrutural do Aço API 5L X65 Soldado Por Feixe De Eletrons Com Diferentes Aportes Térmicos*. 2013. 90 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia, Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, Lorena, 2013.

MOREIRA, Ana Paula Erthal. *Gestão Tecnológica do Monitoramento da Corrosão Interna de Dutos*. 2012. 79 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Departamento de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS. *RP0775-2005: Preparation, Installation, Analysis, and Interpretation of Corrosion Coupons in Oilfield Operations*. Houston: NACE International. 16 p. 2005

NASCIMENTO, José Cesar Silva do. *Estudo de Corrosão em Aço API 5L X60 em contato com Água de Processo e Água de Injeção de Poços Terrestres de Exploração de Petróleo*. 2011. 80 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia, Departamento de Engenharia Mecânica, N. i., Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2011.

NAZ, M. Y., ISMIAL, N. I., SULAIMAN, S.A., SHUKRULLAH, S., *Electrochemical and Dry Sand Impact Erosion Studies on Carbon Steel*. Scientifics Reports., p. 1-9. nov. 2015.

NUNES, Laerce de Paula. *Fundamentos de Resistência à Corrosão*. Rio de Janeiro: Interciência Ltda, 2007. 330 p.

OGATA, Paulo Henrique, Caracterização Microestrutural ao Longo da Espessura de Chapa Grossa de Aço Microligado para Tubos API 5L-X65. In: *Congresso anual da ABM*, 64. Belo Horizonte. *Anais de congresso*. Belo Horizonte: Abm., p. 56 - 66. 2009a

OGATA, Paulo Henrique. *Caracterização Microestrutural ao Longo da Espessura de Chapa Grossa do Aço para Tubos API 5L-X65 em Diferentes Regiões da Chapa como Laminada e Após Austenitização e Resfriamento Sob Diversas Taxas de Resfriamento*. 2009. 105 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia, Engenharia Metalúrgica e de Materiales, Escola Politecnica de São Paulo, São Paulo, 2009b.

OH, Sei J; COOK, D C; TOWNSEND, H E. Atmospheric corrosion of different steels in marine, rural and industrial environments. *Corrosion Science.*, p. 1687-1702. dez. 1999.

PANONI, Fabio Domingos. *Aços Estruturais*. 2002. Disponível em: <<http://docplayer.com.br/17146411-Acos-estruturais-fabio-domingos-pannoni-m-sc-phd-1.html>>. Acesso em: 12 jul. 2015.

PANOSSIAN, Zehbour. *Corrosão e Proteção Contra Corrosão em Equipamentos e Estruturas Metálicas*. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1993. 280 p

PARK, Gyu Tae et al. Effect of microstructure on the hydrogen trapping efficiency and hydrogen induced cracking of linepipe steel. *Corrosion Science*, v. 50, n. 7, p.1865-1871, jul. 2008.

PHILIP A. SCHWEITZER, P. E. *Corrosion and Corrosion Protection Handbook*. 2. ed. New York: Macel Dekker, Inc, 1988. 682 p.

PONTE, Haroldo de Araújo. *Fundamentos da Corrosão*. 2003. Disponível em: <[http://www.gea.ufpr.br/arquivos/lea/material/Apostila Corrosao.pdf](http://www.gea.ufpr.br/arquivos/lea/material/Apostila%20Corrosao.pdf)>. Acesso em: 23 jan. 2016.

RAUF, A.; MAHDI, E.. Studying and Comparing the Erosion-Enhanced Pitting Corrosion of X52 and X100. *International Journal Of Electrochemical Science*, v. 7, p.5692-5707, 1 jun. 2012.

RENDÓN, José; OLSSON, Mikael. Abrasive wear resistance of some commercial abrasion resistant steels evaluated by laboratory test methods. *Wear.*, p. 2055-2061. ago. 2009.

RESEARCH, Princenton Applied (Org.). *Application Note AC-1: Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy*. Disponível em: <[file:///C:/Users/pc/Downloads/App_Note_AC-1 \(5\).pdf](file:///C:/Users/pc/Downloads/App_Note_AC-1%20(5).pdf)>. Acesso em: 13 dez. 2015.

RESEARCH, Princenton Applied (Org.). *Application Note CORR-1: Basics of Corrosion Measurements*. Disponível em: <[file:///C:/Users/pc/Downloads/Application_Note_CORR-1 \(4\).pdf](file:///C:/Users/pc/Downloads/Application_Note_CORR-1%20(4).pdf)>. Acesso em: 13 jan. 2016a.

RESEARCH, Princenton Applied (Org.). *Application Note CORR-4: Electrochemistry and Corrosion: Overview and Techniques*. Disponível em: <[file:///C:/Users/pc/Downloads/Application_Note_CORR-4 \(4\).pdf](file:///C:/Users/pc/Downloads/Application_Note_CORR-4%20(4).pdf)>. Acesso em: 20 fev. 2016b.

RIHAN, Rihan Omar. Electrochemical corrosion behavior of X52 and X60 steels in carbon dioxide containing saltwater solution. *Materials Research*, v. 16, n. 1, p.227-236, 13 set. 2012

ROMANOFF, M. Underground Corrosion, National Bureau of Standards, Circular 579, slaimaU.S. Department of Commerce, Washington, D.C. 1957.

ROSA, A. J.; CARVALHO, R. S.; XAVIER, J. A. D.. *Engenharia de Reservatórios de Petróleo*. Rio de Janeiro: Interciência PETROBRAS, 2006.

SANTOS, Antônio Rodolfo dos. *Análise por Impedância Eletroquímica "on-line" de Conjuntos Eléctrodo Membrana (MEA) de Células a Combustível a Membrana Polimerica*. 2007. 126 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências, Departamento de Tecnologia Nuclear, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2007.

SILVA, Mauricio de Carvalho. *Determinação Experimental da Tenacidade à Fratura da Zona Termicamente Afetada de Junta Soldada de Aço API 5L X80*. 2009. 113 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia, Engenharia Naval e Oceânica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

SILVA, S. M., *Determinação da tenacidade à fratura de aços para dutos API X60 utilizando a metodologia de integral J com determinação do tamanho da trinca por queda de potencial*. 2009. 99 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

SHANMUGAM S, Impact Toughness and Microstructure Relationship in Niobium- and Vanadium-Microalloyed Steels Processed With Varied Cooling Rates to Similar Yield Strength. *Materials Science And Engineering A*, v. 437, n. 2, p.436-445, 15 nov. 2006.

SHERIF, El-sayed M. et. al., Electrochemical Studies on the Corrosion Behaviour of API X65 Pipeline Steel in Chloride Solution. *International Journal of Electrochemical Science*, v. 8, p.9360-9370, 3 jul. 2013.

SHERIF, El-sayed M. A comparative Study on the Electrochemical Corrosion Behaviour of Iron and X65 Steel in 4.0 wt% Sodium Chloride Solution after Different Exposure Intervals. *Molecules*, v. 19, p.9962-9974, 3 jul. 2014.

SILVESTRE, Leonardo, High Strength Steel as a Solution for the Lean Design of Industrial Buildings. *Journal Of Materials Research And Tecnology*, p. 35-41. 18 abr. 2012

SLAIMANA, Qasim J M; HASAN, Basim O. Study on Corrosion Rate of carbon Steel Pipe Under Turbulent Flow Conditions. *The Canadian Journal Of Chemical Engineering*, v. 88, p.1114-1120, dez. 2010.

STACK, M.M.; ABDULRAHMEN, G.H. Mapping erosion-corrosion of carbon steel in oil exploration conditions : some new approaches to characterizing mechanisms and synergies. *Tribology International*, 43 (7). p. 1268-1277. 20, jan 2010.

STACK, M M; ABDULRAHMEN, G H. Mapping erosion-corrosion of carbon steel in oil-water solutions: Effects of velocity and applied potential. *Wear*, p. 401-403. 3 nov. 2012.

SPEIGHT, James G. *The Chemistry and Technology of Petroleum*. 5. ed. California: Taylor & Francis, 2010.

TALBOT, D e TALBOT, J. *Corrosion Science and Technology*. Boca Raton: CRC press, 406 p. 1998

TANG, X; XU, L; CHENG, F. Electrochemical Corrosion Behaviour of X-65 Steel in the simulated oil-sand slurry. II:: Synergism of Erosion and Corrosion. *Corrosion Science*, p. 1469-1474. fev. 2008.

THOMAS, J. E (organizador). *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*. Rio de Janeiro, RJ: Interciência: PETROBRAS, 2004.

TICIANELLI, E.; GONZALEZ, E. R. *Eletroquímica: Princípios e Aplicações*. São Paulo: Edusp.2005

VERGÉS, Giseli Ribeiro. *Estudo do desempenho de sistemas de pintura para materiais das redes de distribuição de energia elétrica situadas em regiões litorâneas*. 2005. 194 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de engenharia e ciências dos materiais, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

VIDELA, H. A. Prevention and control of biocorrosion. *International Biodeterioration & Biodegradation*. v. 49, 259 – 270p., 2002.

VIEIRA, Magda Rosângela Santos. *Valiação De Ensaio Simulativos De Corrosão E Biocorrosão Em Sistemas Estático E Dinâmico De Revestimentos Aplicados Em Aço Carbono*. 2008. 206 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mecânica, Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Out 2008.

VIEIRA, Magda Rosângela Santos. *Estudo dos processos de corrosão e biocorrosão causados por fluidos da indústria de petróleo*. 2013. 129 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Mecânica, Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2013.

WOLYNEC, S. *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*. São Paulo: Editora 129 da Universidade São Paulo, 2003.

YANG, Y. e CHENG, Y. F. Parametric effects on the erosion-corrosion rate and mechanism of carbon steel pipes in oil sands slurry. *Wear*.v. 276-277, p. 141-148.2012.

ZAJAC, Stanislaw; SCHWINN, Volker; TACKE, K H. Characterisation and Quantification of Complex Bainitic Microstructures in High and UltraHigh Strength Linepipe Steels. *Materials Science Forum*, v. 500-501, p.387-394, nov. 2005

ZHANG, Y. Q., ZHANG, H. Q., LIU, W. M., HOU, H., Effects on Nb on Microstructure and Continuous Cooling Transformation of Coarse Grain Heat-affected Zone in 610MPa Class High-Strength Low-alloy Structural Steels. *Materials Science And Engineering A*, v. 499, n. 1, p.182-186, 15 jan. 2008.

ZHANG, G A; CHENG, Y F. Electrochemical corrosion of X65 pipe in oil/water emulsion. *Corrosion Science*, p. 901-907. abr. 2009.