



Universidade Federal  
do Rio de Janeiro  

---

Escola Politécnica

RELEVÂNCIA DA METODOLOGIA EXPERIMENTAL PARA ESTIMATIVA  
DE TAXA DE CORROSÃO DE AÇO CARBONO A PARTIR DE ENSAIOS DE  
IMERSÃO

Bryan de Barros Soares

Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia de Materiais da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Engenheiro.

Orientadores: Oscar Rosa Mattos  
Merlin Cristina Elaine Bandeira

Rio de Janeiro  
Setembro de 2018

RELEVÂNCIA DA METODOLOGIA EXPERIMENTAL PARA ESTIMATIVA  
DE TAXA DE CORROSÃO DE AÇO CARBONO A PARTIR DE ENSAIOS DE  
IMERSÃO

Bryan de Barros Soares

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO  
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS DA ESCOLA POLITÉCNICA  
DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE  
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE  
ENGENHEIRO DE MATERIAIS.

Examinado por:

---

Prof. Oscar Rosa Mattos, D.Sc.

---

Merlin C. E. Bandeira, D.Sc.

---

Prof. Isabel Cristina Pereira Margarit-Mattos, D.Sc.

---

Prof. Tatiana das Chagas Almeida, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL  
SETEMBRO DE 2018

Soares, Bryan de Barros

RELEVÂNCIA DA METODOLOGIA  
EXPERIMENTAL PARA ESTIMATIVA DE TAXA  
DE CORROSÃO DE AÇO CARBONO A PARTIR DE  
ENSAIOS DE IMERSÃO/Bryan de Barros Soares. – Rio  
de Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica, 2018.

XIV, 45 p.: il.; 29, 7cm.

Orientadores: Oscar Rosa Mattos

Merlin Cristina Elaine Bandeira

Projeto de Graduação – UFRJ/ Escola Politécnica/  
Curso de Engenharia de Materiais, 2018.

Referências Bibliográficas: p. 43 – 45.

1. Corrosão. 2. CO<sub>2</sub>. 3. Metodologia experimental.  
I. Mattos, Oscar Rosa *et al.* II. Universidade Federal do  
Rio de Janeiro, Escola Politécnica, Curso de Engenharia  
de Materiais. III. Título.

*Minha Mãe e maior inspiração.*



# Agradecimentos

Agradeço a Deus por me abençoar todos os dias para que eu possa continuar a busca e realização dos meus sonhos e por sempre me dar forças nos momentos de fraqueza.

Agradeço a minha família por todo o apoio e motivação que me deram em todos meus anos de graduação. Agradeço especialmente a minha mãe, que me serve de inspiração diária com seu trabalho duro, incansável e seu olhar solidário sobre aqueles que mais precisam.

Lílian, minha namorada, por todo o apoio, companheirismo, e compreensão. Por me motivar sempre em buscar o melhor em mim e por acreditar em meu potencial. Também sou grato por toda ajuda com organização e formatação durante a redação deste trabalho.

Ao professor Oscar, por ter me dado a oportunidade e confiança estar junto a uma equipe de excelência como a do LNDC.

Agradeço a professora Isabel, cujo o entusiasmo pela área de corrosão demonstrada ao decorrer de suas aulas é de enorme inspiração e motivação para um contínuo aprendizado.

Agradeço a Merlin, Tatiana e Rogaciano por me receberem de braços abertos no LNDC, por terem me orientado de maneira admirável e por contribuírem na minha formação acadêmica e profissional. Também sou grato por todo o apoio que me deram ao longo da minha estadia no LNDC pelo conhecimento compartilhado através do tempo. Sou muito grato por todo companheirismo. Agradeço por serem meus exemplos de profissionais e de pessoas admiráveis.

Toda equipe do LNDC, por sempre me darem o suporte para meu sucesso, me ajudando a tornar todos os dias produtivos e divertidos. Sou grato à todos os técnicos que sempre compartilharam ao máximo o conhecimento que possuem comigo e por todas as pausas para o café. Felipe, Cleison, Júlio, Rickson, Alan, Pamela, Emanuel, vocês têm todo meu carinho e respeito.

Diego, Ediléia, Flávio, Marcella e Mariana, sou grato por toda a troca de experiência fornecida nas subidas e descidas de escadas, encontro pelos corredores e nos almoços. Agradeço por todos os conselhos que me deram ao longo da minha jornada para que eu pudesse me aperfeiçoar como profissional e ser humano.

Aos meus companheiros diários de caminhada do LNDC ao bloco F. Daniela, Paulo Guilherme e Rafael, agradeço por toda a amizade que tenho certeza que será duradoura. Por toda vez que um estendeu a mão para o outro, desde uma ajuda para preparar corpos de prova até ficar até um pouco mais tarde para estudar na véspera das provas .

Aos amigos que fiz ao longo da graduação na escola politécnica, estudando para as provas de cálculo e física do ciclo básico e outras além. Agradecimento especiais aos meus amigos de departamento, Filipe, Érica, Paulo Maurício, Isadora, Ana Clara, Daniel Castro, Maria Gabriela, Vitória, Isabela Teles, Isabela Horta, Caroline, Raphael. Agradeço também a Gabriela Batalha, Nathália Dias e Fernanda Pedó

Aos meus amigos do DEE, Breno, Daniel Argolo, Daniel de Gasperi, Daniel Rodrigues, Nicolas, Pedro Tiago, Pedro Henrique e Rafael Rates, obrigado pela amizade, pelos churrascos, estudos, e troca de experiências.

Aos meus amigos do CP2 United, que contribuíram para que os meus anos de graduação fossem mais leves com o futebol dos sábados e as conversas divertidas.

Agradeço ao professor Dilson pela oportunidade que me foi cedida para realizar um intercâmbio acadêmico, cuja a experiência foi enormemente engrandecedora. Sou grato pelos meus amigos que fiz durante meu intercâmbio João Paulo, Arthur, Maurício, Gustavo (Figueira), Julianny, Gustavo Contin, Thais, Ebert, Matheus, Melissa, Kevin e outros mais.

Agradeço a Amanda, uma das pessoas que mais admiro e que sempre apareceu nas fases mais difíceis que passei com uma palavra amiga ou um conselho para me ajudar. Agradeço por sempre me inspirar, motivar e me ajudar a ter outros olhares tanto em minha vida profissional quanto pessoal.

Obrigado todos aqueles que de alguma forma contribuíram e torceram pelo meu sucesso.

Resumo do Projeto de Graduação apresentado à Escola Politécnica/ UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro de Materiais.

## RELEVÂNCIA DA METODOLOGIA EXPERIMENTAL PARA ESTIMATIVA DE TAXA DE CORROSÃO DE AÇO CARBONO A PARTIR DE ENSAIOS DE IMERSÃO

Bryan de Barros Soares

Setembro/2018

Orientadores: Oscar Rosa Mattos  
Merlin Cristina Elaine Bandeira

Curso: Engenharia de Materiais

Conforme o Brasil avança na profundidade das camadas de exploração do petróleo, fica incontestável a necessidade de pesquisa e desenvolvimento para a compreensão ampla das condições em que materiais, como o aço carbono, podem ser expostos.

Os aços carbono são amplamente utilizados nos equipamentos da indústria de exploração e transporte de petróleo, sendo suas propriedades mecânicas e seu baixo custo muito bem adequados para este setor da indústria. No entanto, os aços carbono são susceptíveis à corrosão pelo CO<sub>2</sub>, gás frequentemente encontrado durante todo o processo de exploração do petróleo.

Este trabalho tem como objetivo avaliar o impacto da metodologia experimental nos resultados de ensaios para avaliar corrosão uniforme e corrosão localizada de aço carbono, além de verificar se os procedimentos recomendados em norma para ensaios de imersão representam a condição que se deseja estudar. Os resultados apresentados neste trabalho mostram que para representar um ambiente de transporte de fluidos é necessário realizar ensaios com renovação constante da solução de teste e que neste cenário a corrosão é mais acentuada que nos ensaios realizados sem renovação de solução, conforme procedimento descrito na norma ASTM G31. Sendo assim, o procedimento descrito na referida norma não é adequado para estudar corrosão de aço carbono em condições de transporte de fluidos, visto que o pH do meio varia muito durante o tempo de imersão alterando as condições de teste e produzindo resultados que não representam a condição de campo.

Abstract of Undergraduate Project presented to POLI/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Engineer.

## EXPERIMENTAL METHODOLOGY RELEVANCE OF LOW ALLOY STEEL CORROSION RATE ESTIMATION FROM IMMERSION TEST

Bryan de Barros Soares

September/2018

Advisors: Oscar Rosa Mattos

Merlin Cristina Elaine Bandeira

Course: Materials Engineering

With the advance of oil and natural gas exploration in deeper layers, new challenges arise for scientists, engineers and researchers. One of these challenges is the corrosion of materials. As Brazil advances in the depths of oil exploration layers, the need for research and development for a wide understanding of the conditions under which materials, such as carbon steel, can be exposed, is unquestionable.

Carbon steels are widely used in the oil exploration and transportation industry equipment, with their mechanical properties and low cost being very well suited for this industry sector. However, carbon steels are susceptible to corrosion by  $\text{CO}_2$ , a gas often found throughout the petroleum exploration process.

This work aims to evaluate the impact of the experimental methodology on the results of tests to evaluate uniform corrosion and localized corrosion of carbon steel, as well as to verify if the procedures recommended in standard for immersion tests represent the condition to be studied. The results presented in this work show that to represent a fluid transport environment it is necessary to perform tests with constant renewal of the test solution and that in this scenario the corrosion is more pronounced than in the tests performed without solution renovation, according to the procedure described in the ASTM G31 standard. Thus, the procedure described in said standard is not suitable for studying corrosion of carbon steel under fluid transport conditions, since the pH of the test varies greatly during the immersion time by changing the test conditions and producing results which do not represent the field condition.

# Sumário

<b>Lista de Figuras</b>	<b>xi</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>xiv</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 Revisão Bibliográfica</b>	<b>3</b>
2.1 Aspectos gerais . . . . .	3
2.1.1 Eletroquímica da corrosão pelo CO <sub>2</sub> . . . . .	6
2.1.2 Camada protetiva . . . . .	8
2.1.3 Efeito do pH . . . . .	8
2.1.4 Efeito da concentração de sal . . . . .	11
2.1.5 Relação volume/área e efeito da renovação de solução . . . . .	12
<b>3 Objetivos</b>	<b>16</b>
<b>4 Materiais e Métodos</b>	<b>17</b>
4.1 Preparo dos corpos de prova (CPs) . . . . .	17
4.2 Montagem dos testes . . . . .	18
4.2.1 Procedimento geral . . . . .	18
4.2.2 Sistema de Renovação de Solução . . . . .	20
4.3 Condições de teste utilizadas . . . . .	21
4.4 Análises pós-teste . . . . .	22
4.4.1 Ensaio de perda de massa (ASTM G1) . . . . .	22
4.4.2 Análises da superfície: Corrosão por pites . . . . .	22
<b>5 Apresentação e discussão de resultados</b>	<b>23</b>
5.1 Renovação de solução – validação da taxa de corrosão . . . . .	23
5.1.1 Soluções Saturadas com CO <sub>2</sub> . . . . .	24
5.1.2 Soluções sem CO <sub>2</sub> . . . . .	26
5.2 Avaliação de corrosão uniforme dos ensaios com e sem renovação do meio corrosivo . . . . .	29

5.3	Avaliação de corrosão localizada dos ensaios com e sem renovação de solução . . . . .	32
<b>6</b>	<b>Conclusões</b>	<b>41</b>
6.1	Sugestão para trabalhos futuros . . . . .	42
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>43</b>

# Lista de Figuras

2.1	Comparação entre uma superfície que sofreu corrosão generalizada e outra sem indícios de corrosão [4]. . . . .	4
2.2	Corrosão por pites em amostra de aço inoxidável [7]. . . . .	5
2.3	Concentração de espécies carbônicas em função do pH do meio [13]. . . . .	9
2.4	Diagrama de <i>Pourbaix</i> para o sistema Fe–H <sub>2</sub> O–CO <sub>2</sub> para temperatura de 25°C [19]. . . . .	10
2.5	Espessura perdida pela corrosão generalizada em aço carbono e pite mais profundo para diferentes pH em solução de 3,5% NaCl, temperatura de 50°C e pressão atmosférica (adaptada) [10]. . . . .	11
2.6	Cálculo da solubilidade do CO <sub>2</sub> em função do teor de NaCl em 25°C [20]. . . . .	12
2.7	Camadas de um duto flexível (adaptada) [23]. . . . .	13
4.1	Representação esquemática da configuração experimental para os ensaios, com renovação do meio. . . . .	19
4.2	(a) Haste, parafuso, porcas (Hastelloy C276) e isolante (zircônia); (b) haste montada sem o CP; (c) imagem com a disposição dos CPs, devidamente fixados nas hastes, na tampa da autoclave. . . . .	19
4.3	(a) Bomba injetora, Milton Roy; (b) válvula solenoide, ASCOVAI, modelo M6; (c) painel controlador de nível, LNDC. . . . .	20
5.1	Perda de massa média do aço carbono X65 em função do tempo de imersão para solução de água destilada saturada com CO <sub>2</sub> . . . . .	24
5.2	Perda de massa média do aço carbono X65 em função do tempo de imersão para solução de NaCl 19% saturada com CO <sub>2</sub> . . . . .	25
5.3	Perda de massa média do aço carbono X65 em função do tempo de imersão para água destilada saturada sem CO <sub>2</sub> . . . . .	26
5.4	Perda de massa média do aço carbono X65 em função do tempo de imersão para água destilada sem CO <sub>2</sub> com recurso gráfico para avaliação da linearidade da perda de massa. . . . .	27

5.5	Perda de massa média do aço carbono X65 em função do tempo de imersão para solução de NaCl 19% saturada sem CO <sub>2</sub> . . . . .	28
5.6	Perda de massa média do aço carbono X65 em função do tempo de imersão para solução de NaCl 19% sem CO <sub>2</sub> com recurso gráfico para avaliação da linearidade da perda de massa. . . . .	28
5.7	Valores de pH da solução no início em ao final dos testes sem renovação do meio corrosivo . . . . .	30
5.8	Perdas de massa dos ensaios com e sem renovação do meio corrosivo durante 64 horas de ensaio. . . . .	31
5.9	Região analisada onde foi verificado pite mais profundo para o ensaio de imersão durante 64 horas em água destilada com CO <sub>2</sub> , com renovação do meio. . . . .	33
5.10	Perfil do pite mais profundo para o ensaio de imersão durante 64 horas em água destilada com CO <sub>2</sub> , com renovação do meio. . . . .	33
5.11	Topografia da região analisada onde foi verificado pite mais profundo para o ensaio de imersão durante 64 horas em água destilada e saturada com CO <sub>2</sub> , com renovação do meio. . . . .	34
5.12	Imagem ampliada da topografia do pite mais profundo para o ensaio de imersão durante 64 horas em água destilada e saturada com CO <sub>2</sub> , com renovação do meio. . . . .	34
5.13	Região analisada onde foi verificado pite mais profundo para o ensaio de imersão durante 64 horas em água destilada com CO <sub>2</sub> , sem renovação do meio. . . . .	35
5.14	Imagem em tons de cinza para o ensaio de imersão durante 64 horas em solução de NaCl 19% com CO <sub>2</sub> , sem renovação do meio . . . . .	36
5.15	Perfil do pite mais profundo para o ensaio de imersão durante 64 horas em água destilada com CO <sub>2</sub> , sem renovação do meio. . . . .	36
5.16	Topografia da região analisada onde foi verificado pite mais profundo para o ensaio de imersão durante 64 horas em água destilada com CO <sub>2</sub> , sem renovação do meio. . . . .	37
5.17	Imagem ampliada da topografia do pite mais profundo para o ensaio de imersão durante 64 horas em água destilada com CO <sub>2</sub> , sem renovação do meio. . . . .	37
5.18	Região analisada onde foi verificado pite mais profundo para o ensaio de imersão durante 64 horas em solução de NaCl 19% com CO <sub>2</sub> , sem renovação do meio. . . . .	38
5.19	Perfil do pite mais profundo para o ensaio de imersão durante 64 horas em solução de NaCl 19% com CO <sub>2</sub> , sem renovação do meio. . . . .	38



5.20	Imagem em tons de cinza para o ensaio de imersão durante 64 horas em solução de NaCl 19% com CO <sub>2</sub> , sem renovação do meio. . . . .	39
5.21	Topografia da região analisada onde foi verificado pite mais profundo para o ensaio de imersão durante 64 horas em solução de NaCl 19% com CO <sub>2</sub> , com renovação do meio. . . . .	39
5.22	Imagem ampliada da topografia do pite mais profundo para o ensaio de imersão durante 64 horas em solução de NaCl 19% com CO <sub>2</sub> , sem renovação do meio. . . . .	40

# Lista de Tabelas

4.1	Composição química do aço X65 usado nos experimentos (% mássica).	17
5.1	Resultados de perda de massa média para os ensaios com renovação de solução. . . . .	23
5.2	Taxa de corrosão para ensaio sem CO <sub>2</sub> . . . . .	25
5.3	Variação de pH em função da metodologia de teste utilizada. . . . .	29
5.4	Perda de massa em diferentes metodologias de teste. . . . .	30

# Capítulo 1

## Introdução

Os problemas relacionados a corrosão são frequentes e ocorrem das mais diversas maneiras e em diferentes setores, como por exemplo nas indústrias química, petrolífera, petroquímica, naval, de construção civil, da aviação, de siderurgia, de processamento mineral, entre outras. O custo da corrosão no Brasil foi estimado em 4% do PIB no ano de 2015, correspondendo a pouco mais que R\$ 235 bilhões [1]. Grande parte do custo da corrosão está concentrado na área litorânea, associado à salinidade atmosférica devido a proximidade do mar e das explorações de óleo e gás natural na costa brasileira.

Durante a extração do petróleo bruto quantidades variáveis de substâncias como a água, areia, matéria inorgânica e gases também são encontradas em diferentes teores. Durante a extração e transporte, o petróleo entra em contato direto com diferentes equipamentos confeccionados de diferentes materiais, predominantemente metálicos. Devido ao baixo custo, disponibilidade, excelentes propriedades mecânicas e boa soldabilidade os aços carbono são encontrados com frequência na indústria petroquímica. Apesar das excelentes propriedades citadas, os aços carbono são susceptíveis a corrosão do meio agressivo que a indústria petroquímica apresenta. O aço carbono está presente em equipamentos como coluna de produção, dutos de transporte rígido e flexível, vasos de armazenamento e torres de destilação. Do ponto de vista da corrosão, o que torna o petróleo agressivo são as impurezas que são encontradas junto ao óleo. A água, denominada água de produção, solubiliza gases ácidos como o  $\text{CO}_2$ , que afeta diretamente o aço carbono e a durabilidade do equipamento.

Através da compreensão de como as condições operacionais e o meio interagem com o material, é possível, então, conhecer mais sobre os parâmetros que exercem maior influência no desempenho do aço carbono frente à corrosão.

Grande parte dos ensaios de laboratório são amparados por normas técnicas, que visam estabelecer regras, diretrizes ou características quanto aos ensaios praticados para que se possa obter uma confiabilidade, qualidade e reprodutibilidade

nos resultados obtidos. Na maioria das vezes, as normas atendem ao desejado, se encaixando bem na relação entre a prática experimental e a realidade das condições em que o material opera. Contudo, algumas normas podem ser um pouco simplistas do ponto de vista de não alcançarem a complexidade das condições de campo em que o material opera.

De acordo com a norma ASTM G31 para ensaios de corrosão em imersão, existe uma razão mínima entre o volume do meio corrosivo e a área do material ( $V/A$ ) exposto a este meio, sendo de  $0,20 \text{ ml/mm}^2$  [2]. Esta razão  $V/A$  é utilizada para que, segundo a norma técnica, durante todo o ensaio não ocorram mudanças consideráveis nas concentrações das espécies no meio, alterando seu poder corrosivo.

No entanto, é sabido que na indústria do petroquímica são encontrados diferentes sistemas em que a razão  $V/A$  apresentada pela norma ASTM G31 [2] não é adequada. Dutos com passagem contínua de fluido são sistemas em que o volume do meio corrosivo é muito maior que a área de material expostas. Em contrapartida, o espaço anular alagado apresenta uma tendência inversa da descrita anteriormente, sendo uma área de material exposta muito maior que a do volume confinado.

Sendo assim, para que as pesquisas sobre a resistência à corrosão dos materiais forneçam dados que reflitam as condições de campo é primordial adequar as metodologias de teste ao cenário em estudo. Somente utilizar as diretrizes das normas técnicas para ensaios de corrosão pode não ser suficiente para avaliar corretamente o desempenho do material. Neste contexto, a metodologia de ensaio utilizada para avaliar a resistência à corrosão dos materiais é um fator determinante para obtenção de resultados representativos das condições de campo.

Por isso, este trabalho apresenta uma abordagem simples para demonstrar a relevância da metodologia experimental e sua consequente influência nos resultados. Através de ensaios com e sem renovação do meio, comparativamente, é possível salientar a importância de uma metodologia corretamente aplicada para avaliação das condições de campo. Os resultados obtidos neste trabalho sobressaltam a importância de uma prática laboratorial bem executada para medidas mais fidedignas com as condições em que o material opera.

# Capítulo 2

## Revisão Bibliográfica

### 2.1 Aspectos gerais

A corrosão é descrita como um processo, espontâneo, de transformação de um material, geralmente metálico, sob ação química ou eletroquímica do meio combinado ou não, a esforços mecânicos. A corrosão pode gerar alterações indesejadas no material, como por exemplo modificações químicas e estruturais que comprometem sua utilização [3]. Se faz presente no cotidiano modificando materiais metálicos, comprometendo sua vida útil, fazendo com que estes não atendam às necessidades para os quais foram destinados no tempo previsto. Sem o conhecimento claro quanto à interação entre o meio e material considerando ainda as condições de operação, a corrosão pode levar a danos catastróficos se ignorada ou subestimada.

A corrosão pode ser classificada como eletroquímica, química ou eletrolítica. A corrosão eletroquímica é uma das mais estudadas e um dos mecanismos mais atuantes quanto a corrosão dos materiais metálicos. Para que ocorra a corrosão eletroquímica é necessário a transferência de elétrons, através de íons em solução, ocorrendo assim as reações de oxirredução. Este tipo de corrosão ocorre, obrigatoriamente, com os seguintes elementos:

- Ânodo – região em que ocorrem as reações de oxidação, ou seja, a superfície na qual a corrosão ocorre.
- Cátodo – região em que ocorrem as reações de redução, ou seja, superfície onde não há corrosão.
- Eletrólito – solução condutora que envolve o cátodo e ânodo.
- Contato elétrico entre o cátodo e o ânodo.

A corrosão pode decorrer através de diferentes mecanismos, como os citados anteriormente, e apresentar-se de diferentes formas, com características físicas e morfológicas bem variadas. O conhecimento das formas de corrosão é imprescindível para

compreensão da severidade e susceptibilidade do material à esta. Algumas formas de corrosão são de mais fácil detecção e controle, enquanto outras são "silenciosas" e catastróficas.

A corrosão uniforme, também chamada de generalizada, se processa por toda superfície do material exposto ao meio agressivo, ocorrendo perda de espessura regular, como ilustrada na Figura 2.1 [4]. É de fácil detecção e controle, sendo uma das formas de corrosão mais frequentes nos aços. Esse tipo de corrosão é bem característico em metais que não formam películas protetoras quando sofrem ataque do meio [3]. Através de medidas gravimétricas é possível estimar sua severidade e até mesmo extrapolar os resultados obtidos em tempos curtos de ensaios para tempos mais longos, quando a perda de massa do material apresenta comportamento linear com o tempo [5] [6].



Figura 2.1: Comparação entre uma superfície que sofreu corrosão generalizada e outra sem indícios de corrosão [4].

A corrosão por pite é uma forma de corrosão localizada que leva a geração de pequenos furos na superfície do metal, que adentram, formando uma espécie de “poço”, Figura 2.2 [7]. A corrosão por pite acontece devido a perda da passivação de uma pequena área, que se torna anódica enquanto uma outra área, geralmente maior, se torna catódica levando a uma corrosão localizada [8]. A corrosão por pite é o único tipo de corrosão localizada de origem eletroquímica.



Figura 2.2: Corrosão por pites em amostra de aço inoxidável [7].

Geralmente este tipo de corrosão localizada ocorre devido a um pequeno defeito na superfície do metal, como um arranhão ou heterogeneidades metalúrgicas, precipitados e outros constituintes mais susceptíveis à corrosão, variações na composição local do meio, ou em grande parte dos casos, um dano à película protetora presente na superfície. Para uma superfície livre de defeitos, muita das vezes a corrosão por pite ocorre devido a presença de espécies químicas agressivas como, por exemplo, o íon cloreto ( $\text{Cl}^-$ ), que é nocivo para as camadas de óxidos protetores na superfície metálica, que iniciam um ataque localizado promovendo a interação de uma pequena área do metal com o meio agressivo. Além deste efeito o íon cloreto atua diminuindo a espessura da camada protetora e sua aderência na superfície do metal [8] [9].

Apesar da perda de massa devido a corrosão localizada ser pequena, sua agressividade e potencialidade de causar danos não deve ser subestimada. Diferentemente da corrosão uniforme, para corrosão localizada é mais difícil de se estimar taxas de propagação de pites.

Existem algumas maneiras de avaliar a corrosão por pites, como por exemplo através da medida da profundidade média dos pites, da profundidade máxima de pite e densidade de pite. Para tais avaliações são utilizadas técnicas clássicas como a de microscopia óptica, microscopia confocal e radiografia por raios-X.

Ainda existe uma vaga compreensão sobre o mecanismo de corrosão por pite além do estágio de iniciação e atualmente ainda é um assunto de ampla discussão dentro das comunidades de pesquisa. Para o mecanismo da corrosão por pites em aço carbono em ambientes contendo  $\text{CO}_2$ , este tem sido frequentemente adaptado do mecanismo de iniciação de pites em materiais passiváveis[10].

### 2.1.1 Eletroquímica da corrosão pelo CO<sub>2</sub>

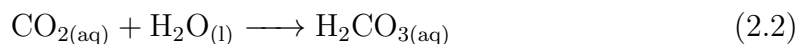
O CO<sub>2</sub> é encontrado em diferentes ambientes industriais, como por exemplo na indústria do petróleo. Nos campos de exploração do petróleo e gás natural, o CO<sub>2</sub> se faz presente como contaminante, além de outros gases e água, sendo frequentemente encontrado em teores elevados. Além de fazer parte da composição do fluido produzido por alguns poços de exploração de petróleo, o dióxido de carbono também está presente no processo de recuperação avançada de petróleo (EOR, *Enhanced Oil Recovery*), onde o CO<sub>2</sub> extraído é reutilizado para aumentar a produtividade do poço. Todavia, o CO<sub>2</sub> quando em presença de água aumenta a corrosividade do meio.

Na ausência de água, o CO<sub>2</sub> não é capaz de provocar corrosão no aço carbono. Apenas para teores de umidade relativa superiores a 60% existem eventos consideráveis de corrosão no aço carbono quando o CO<sub>2</sub> se faz presente dissolvido em água [11].

Em linhas gerais os gases são pouco solúveis em líquidos. Quando uma molécula de gás com uma velocidade mais elevada encontra a superfície do líquido, esta consegue penetrar o líquido, se dissolvendo-se. Parâmetros como pressão, temperatura, e a presença de íons no meio, influenciam a solubilidade do gás em um líquido [12]. No sistema em que são encontrados CO<sub>2</sub> e água, no primeiro momento, ocorre a dissolução do dióxido de carbono na água, dado pela Equação 2.1 [13].

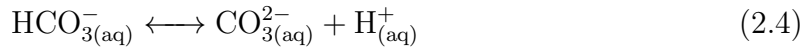
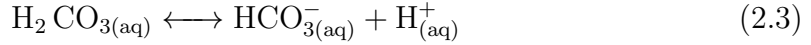


Após a dissolução do CO<sub>2</sub> em água, pode ocorrer a formação do ácido carbônico H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, reação expressa pela Equação 2.2. Ressalva-se que nem todas as moléculas de dióxido de carbono dissolvidas serão convertidas na forma hidratada [13].



O ácido carbônico é um ácido diprótico, ou seja, pode gerar até dois íons H<sup>+</sup>, que por sua vez provocam uma redução do pH. No entanto, em sua primeira ionização (Equação 2.3) ocorre a formação do íon carbonato HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> que atua como uma base moderada, formando, assim, um sistema tampão junto ao ácido carbônico, regulando o pH [13]. Na segunda ionização (Equação 2.4), ocorre a formação de uma espécie carbônica importante para formação de um produto de corrosão, que será discutido em outro tópico.





Diversos mecanismos catódicos foram propostos pela literatura para explicar a corrosão do aço carbono pelo  $\text{CO}_2$  em meio aquoso. Tais mecanismos foram propostos em função do aumento da corrente catódica em meios contendo  $\text{CO}_2$  quando comparados à meios com ácidos fortes em mesmo pH. Os princípios básicos estão relacionados à formação do ácido carbônico  $\text{H}_2\text{CO}_3$  ou íon bicarbonato  $\text{HCO}_3^-$  através da dissolução de  $\text{CO}_2$  na água [13].

Dentre os mecanismos apresentados na literatura, os dois principais são conhecidos como “redução direta” e “efeito tampão”. Apesar de existirem um maior número de publicações acerca do mecanismo de redução direta, o efeito tampão, mantido pela presença ininterrupta de  $\text{CO}_2$ , responsável pela restituição de íons  $\text{H}^+$ , é o mais bem aceito no momento [13].

O tampão formado ocorre entre o  $\text{H}_2\text{CO}_3$  e  $\text{HCO}_3^-$ , como brevemente mencionado anteriormente, através das reações 2.3 e 2.4. A ionização do ácido carbônico atua como fontes de íons  $\text{H}^+$ , tendo este ácido papel importante na manutenção deste íon, que é consumido na reação catódica pelo meio da reação de evolução de hidrogênio (Equação 2.5). Este é o princípio do efeito tampão [13].



No que diz respeito à influência do  $\text{CO}_2$  na parte catódica, temos que uma maior presença de  $\text{CO}_2$  leva a um aumento na reação de ionização do ácido carbônico (Equação 2.3), que por sua vez aumenta o número de íons  $\text{H}^+$  que são consumidos na superfície do metal, reduzindo o pH e tornando o meio ainda mais agressivo [13].

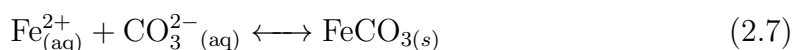
Quanto às reações anódicas no processo de corrosão eletroquímica temos a dissolução anódica do ferro, (Equação 2.5), que para meios aquosos saturados com  $\text{CO}_2$ , foi pouco investigada, sendo ainda discutido os diferentes mecanismos [13]. Uma interpretação elementar leva a reação anódica do ferro, Equação 2.6, onde ocorre a liberação dos elétrons que migram para a região catódica.



## 2.1.2 Camada protetiva

A corrosão do aço carbono pelo  $\text{CO}_2$  depende fortemente do produto de corrosão que pode ser formado, ou não, em sua superfície, uma vez que este é capaz de até mesmo impedir a interação do aço com o meio, diminuindo a velocidade da corrosão.

Em meios aquosos contendo  $\text{CO}_2$ , a formação de carbonato de ferro ( $\text{FeCO}_3$ ), ou siderita, é relatada principalmente em temperaturas superiores à  $60^\circ\text{C}$ , uma vez que nessas temperaturas a cinética de precipitação do sal é acelerada. Além da temperatura, outros fatores influenciam na formação da siderita como o pH e a concentração das espécies responsáveis por sua formação, como  $\text{Fe}^{2+}$  (formado no processo de dissolução anódica) e o íon carbonato  $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ , formado na segunda ionização do  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , descrita na Equação 2.4. A elevada concentração dessas espécies, ( $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{CO}_3^{2-}$ ) faz com que o meio fique supersaturado em tais espécies, levando à precipitação do carbonato de ferro ( $\text{FeCO}_3$ ) na superfície do metal, como descrito na Equação 2.7 [13].



Os filmes de siderita, são os filmes mais importantes para a proteção do aço em ambientes contendo  $\text{CO}_2$ . Trata-se de um filme compacto e geralmente bem aderente na superfície do metal. O filme de carbonato pode desacelerar consideravelmente o processo de corrosão na superfície do aço atuando na formação de uma barreira para difusão das espécies responsáveis pelo processo de corrosão, dificultando assim as trocas entre as espécies e retardando ou até inibindo o processo de corrosão [14][15][16].

A capacidade protetiva do filme depende principalmente da sua taxa de precipitação. Quando a taxa de precipitação do filme na superfície do aço ultrapassa a taxa de corrosão, um produto de corrosão é formado sobre essa superfície. Como mencionado anteriormente, a capacidade protetiva do filme formado depende de suas propriedades intrínsecas e de sua adesão na superfície do aço. A capacidade protetiva do filme será mantida enquanto dispuser de sua integridade física, suas propriedades de barreira e sua adesão à superfície do metal. Um balanço entre a formação e destruição do filme é responsável pela determinação do tipo de corrosão predominante: generalizada ou localizada [15] [16].

## 2.1.3 Efeito do pH

O pH influencia tanto nas reações eletroquímicas que levam à dissolução do ferro quanto na precipitação química de compostos na superfície metálica e consequentemente os fenômenos de transporte associados ao mecanismo de corrosão [14]. O pH

também é utilizado como parâmetro para avaliar agressividade do meio.

A concentração das espécies carbônicas, de maneira geral, varia com o pH. No caso do dióxido de carbono dissolvido, temos presentes as espécies  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{CO}_3^{2-}$ , onde suas concentrações em função do pH são apresentadas na Figura 2.3. Em pH 4, a concentração de dióxido de carbono é de  $1412 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , e de bicarbonato  $7,4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  e carbonato ainda menor,  $0,00000295 \text{ mgL}^{-1}$  [13].

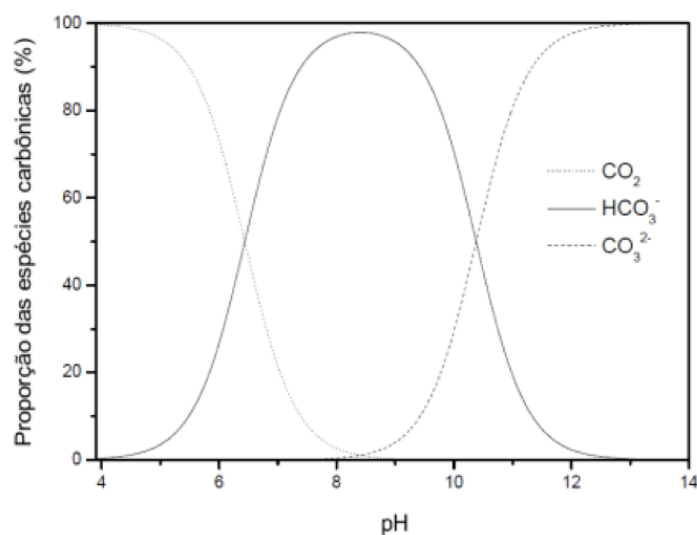


Figura 2.3: Concentração de espécies carbônicas em função do pH do meio [13].

O conhecimento das concentrações das espécies carbônicas presentes nas diferentes faixas de pH, 2,3, facilita o entendimento quanto às faixas de pH em que pode haver formação do carbonato de ferro, dependendo também da concentração de  $\text{Fe}^{2+}$ .

No que diz respeito a solubilidade do íon  $\text{Fe}^{2+}$ , foi notado que o aumento do pH de 4 para 5 faz com que a solubilidade deste íon seja reduzida em até 5 vezes, enquanto um acréscimo de pH de 5 para 6, reduz cerca de 100 vezes [14]. Uma solubilidade mais baixa do íon  $\text{Fe}^{2+}$  pode levar a uma supersaturação mais elevada, maior facilidade para alcançar a saturação, e conseqüente aceleração do processo de precipitação do filme de carbonato de ferro ( $\text{FeCO}_3$ ), se houver carbonato presente no meio.

A literatura relata que para o aço imerso em solução contendo dióxido de carbono, ocorre a formação de siderita atuando como um filme protetor na superfície do metal em pH 5 e 6,5, para temperatura de  $51^\circ\text{C}$  [17] e temperatura ambiente [14], respectivamente. Através de um diagrama de *Pourbaix* é possível correlacionar a influência do pH, e potencial de equilíbrio, nas possíveis fases estáveis de um equilíbrio eletroquímico [3]. Na literatura é possível encontrar diagramas de *Pourbaix* para o sistema  $\text{Fe}-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  para temperaturas até  $250^\circ\text{C}$  [18][19].

Na Figura 2.4 é apresentado um diagrama de *Pourbaix* do sistema  $\text{Fe}-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  para a temperatura de  $25^\circ\text{C}$ , onde podemos ver que em meio básico é favorecida a formação do carbonato de ferro para pHs superiores a 6, em potenciais entre -1 e -0,5 V, aproximadamente [19].

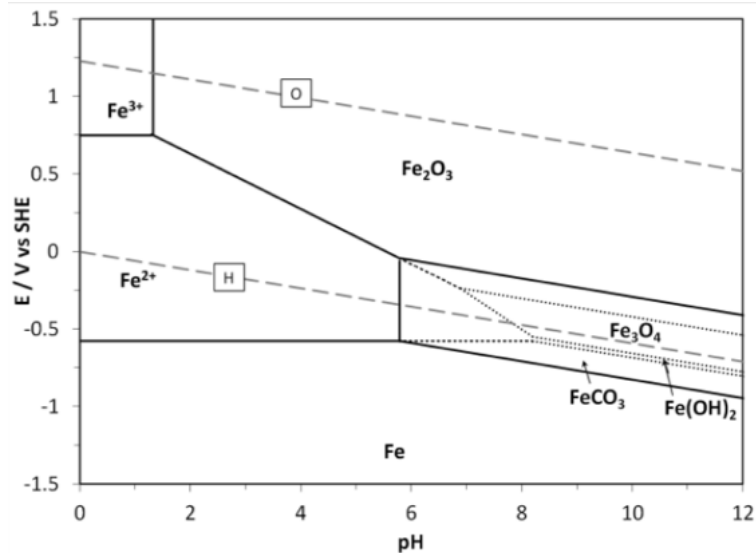


Figura 2.4: Diagrama de *Pourbaix* para o sistema  $\text{Fe}-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  para temperatura de  $25^\circ\text{C}$  [19].

Estudos em diferentes valores de pH, na temperatura de  $50^\circ\text{C}$  e para pressão atmosférica mostram que para pH 3,8 a corrosão generalizada do aço foi bem mais acentuada do que para pH mais elevados, 6,6 e 7,5, como apresentado na Figura 2.5 [10]. Também nota-se que para os pH 6,6 e 7,5 pouco variou a corrosão generalizada com o tempo de imersão, após 72 horas de ensaio. De maneira diferente dos outros pH avaliados, em pH 3,8 é observado crescente aumento da corrosão generalizada com o aumento do tempo do ensaio de imersão.

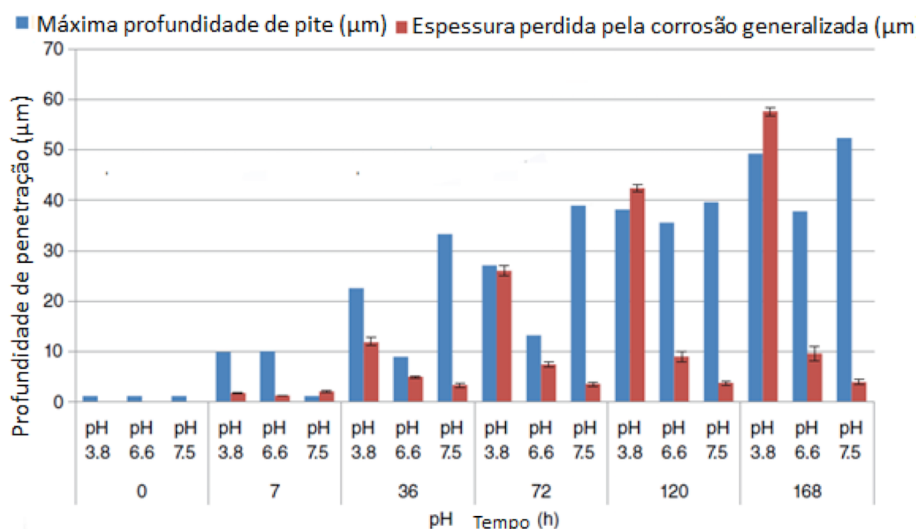


Figura 2.5: Espessura perdida pela corrosão generalizada em aço carbono e pite mais profundo para diferentes pH em solução de 3,5% NaCl, temperatura de 50°C e pressão atmosférica (adaptada) [10].

Quanto a corrosão localizada, a Figura 2.5 mostra que dentre os valores de pH estudados, a profundidade máxima do pite encontrado foi para o aço imerso em solução de pH 7,5, apresentando máximas profundidades um pouco mais elevadas do que para pH 3,8.

#### 2.1.4 Efeito da concentração de sal

No campo de exploração de petróleo e gás não é encontrado água e nem  $\text{CO}_2$  puros. Geralmente se encontra água saturada com elevada concentração de cloretos ( $\text{Cl}^-$ ), nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ) e sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), concentrações que variam de campo para campo e podendo variar também em um mesmo campo de exploração. A presença destes sais pode vir a agravar o cenário quanto a corrosão do aço, atuando na redução da solubilidade dos gases e atacando localmente camadas de sal formado na superfície do aço.

De maneira geral, a solubilidade dos gases é afetada pela concentração de solutos, principalmente iônicos. Para concentrações de NaCl superiores à  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  é notado um decréscimo na solubilidade do  $\text{CO}_2$ , como mostrado na Figura 2.6 obtida através de simulações no software OLI®. Dada a essa relação das concentrações dos sais na solubilidade dos gases dissolvidos, alguns trabalhos visaram estudar a influência de sais, principalmente o cloreto, na corrosão do aço carbono [20].

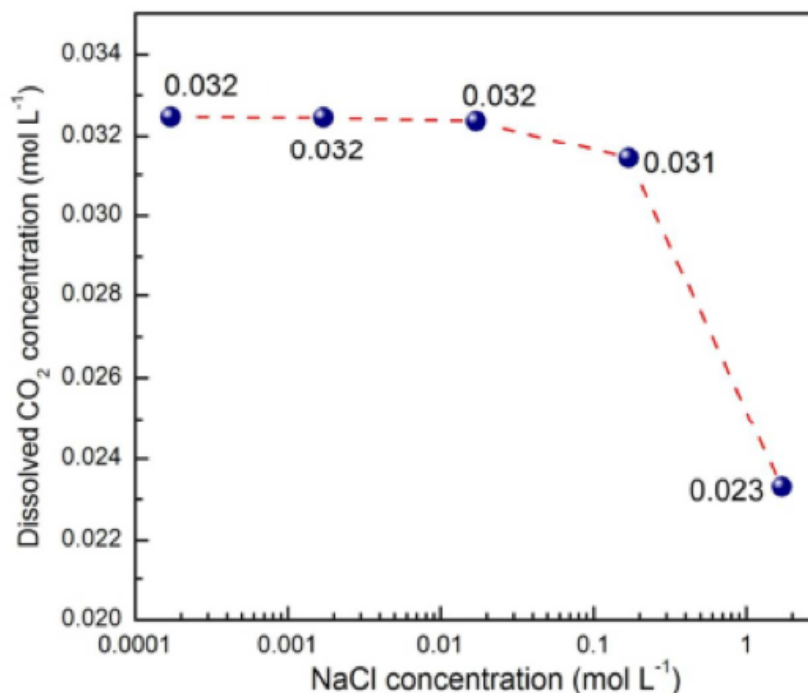


Figura 2.6: Cálculo da solubilidade do CO<sub>2</sub> em função do teor de NaCl em 25°C [20].

Alguns autores avaliaram a concentração de NaCl na corrosão do aço carbono em uma faixa de  $1,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  à  $4,25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  em meios aquosos contendo CO<sub>2</sub> [20][21][22]. Todos os estudos mostram uma relação inversamente proporcional entre o teor de NaCl e a taxa de corrosão uniforme do aço carbono. O aumento na concentração do sal levou a um decréscimo na taxa de corrosão generalizada do metal, para teores superiores à  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , onde também foi notado decréscimo da concentração de CO<sub>2</sub> dissolvido.

### 2.1.5 Relação volume/área e efeito da renovação de solução

A fim de padronizar ensaios em laboratório e garantir a sua reprodutibilidade, reduzindo ao mínimo possível interferências nos resultados, são utilizadas normas técnicas que constantemente são revisadas. Uma das principais normas utilizadas para ensaios de corrosão em metais sob imersão é a ASTM G31 [2]. A norma discute e apresenta como deve ser reportado e avaliado todos os dados e variáveis em um teste de imersão, como a temperatura, pressão, desaeração, agitação do líquido, duração do teste, volume de solução entre outras variáveis.

Ao abordar sobre o volume de solução para o teste, a norma ASTM G31 inicia com uma breve reflexão sobre a importância do volume de solução ser suficiente para que não ocorram alterações quanto a corrosividade do meio e tampouco a concentração dos constituintes ao longo de toda a duração do ensaio, visto que tais

alterações podem afetar as medidas de corrosão do sistema [2]. A norma recomenda uma relação entre o volume de solução e a área exposta do corpo de prova metálico (relação V/A), de no mínimo 0,20 mL/mm<sup>2</sup>, para os ensaios de imersão. Entretanto não é apresentado nenhuma elucidação ou referência que levou à motivação deste valor para relação V/A [2].

A importância de conhecer as condições do sistema real (campo) o qual será estudado em laboratório é fundamental para que não ocorra uma superestimação ou, no pior dos casos, uma subestimação da corrosividade do meio.

Um caso que o conhecimento da relação V/A se faz muito relevante é o da corrosão no espaço anular de dutos flexíveis, em meios estagnados. O espaço anular compreende o espaço entre a barreira de pressão interna e a capa externa, como ilustra a Figura 2.7 [23].



Figura 2.7: Camadas de um duto flexível (adaptada) [23].

O espaço anular representa um ambiente extremamente agressivo aos materiais metálicos, pois podem conter gases ácidos, como CO<sub>2</sub>, e vapor d'água que permeiam pela barreira polimérica durante operação, além de outros contaminantes. Em contato com zonas de temperaturas inferiores ou iguais à de condensação d'água, este vapor de água se condensa formando uma fase líquida que junto ao dióxido de carbono, forma uma atmosfera agressiva [23].

Dado o cenário, em um primeiro olhar era de se esperar taxas de corrosão elevadas para um ambiente estagnado e confinado na presença de CO<sub>2</sub> e água, no entanto para este cenário são obtidas taxas de corrosão muito baixas [23]. Esperava-se que o CO<sub>2</sub>, por exemplo, levasse os materiais metálicos à um processo de corrosão intenso e localizado a longo prazo, mas são verificadas taxas de corrosão muito inferiores às previstas.

Os fatores responsáveis pelos resultados inesperados são relacionados a baixa

razão entre o volume de água e a área exposta do material, que é encontrada na ordem de  $3.10^{-7}$  ml/mm<sup>2</sup>. Essa baixa relação V/A decorrente de uma troca de solução limitada e uma fase gasosa, CO<sub>2</sub>, abundante. Além disso, devido à grande área superficial de aço comparada ao volume de água presente, existe uma rápida elevação do pH e uma grande supersaturação de Fe<sup>2+</sup>, que levam a uma rápida formação do filme de carbonato de ferro, protegendo as armaduras expostas ao ambiente [23].

Trabalhos mostram que o espaço anular na realidade é um ambiente extremamente benéfico do ponto de vista da corrosão. O consumo de H<sup>+</sup>, principalmente, eleva o pH e uma rápida saturação em íons ferro favorece a precipitação da camada protetiva de carbonato de ferro [24].

Por outro lado, em sistemas onde ocorre a passagem contínua de fluidos, existe uma renovação constante do meio e quando comparado ao volume de fluido com a superfície do material metálico exposto, pode ser dito que a razão V/A é infinita, uma vez que para uma mesma superfície metálica o volume de líquido é constantemente substituído. Em sistemas onde ocorre uma renovação do meio corrosivo torna mais difícil a supersaturação de espécies necessárias para a formação de filmes protetivos, como no caso do Fe<sup>2+</sup> e a consequente formação de carbonato de ferro, em meios aquosos contendo CO<sub>2</sub>.

Para os sistemas onde a razão V/A é muito alta, como nos dutos de transporte de fluidos, a relação V/A sugerida pela norma ASTM G31 [2] muitas das vezes pode não ser suficiente para manutenção das concentrações de espécies durante todo o período do teste de imersão. Parâmetros como pH, por exemplo, podem ser utilizados para avaliar mudanças no meio corrosivo. Ao utilizar um volume de solução insatisfatório para garantir as reais condições de campo, neste caso, pode ser levado a supersaturação de Fe<sup>2+</sup> e CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, formando uma película protetora sobre a superfície do aço que não deveria ser formada em situação real de campo, levando a uma subestimação da corrosão.

Estudos recentes mostram que em meios onde a solução foi renovada constantemente afim de manter constantes todas as variáveis do teste, principalmente pH e concentrações de espécies envolvidas na corrosão do aço, as taxas de corrosão observadas foram até 4,5 vezes superiores aquelas onde não houve renovação da solução embora tenha sido mantida uma relação volume/área bem superior a recomendada na norma ASTM G31 [25]. Este procedimento de ensaio tinha como objetivo reproduzir condições de transporte e fluidos. Nestes cenários o meio corrosivo, fluido transportado, é constantemente renovado, por isso um ensaio com renovação constante de solução foi proposto para avaliar a resistência à corrosão dos dutos.

Já para avaliar as condições de espaço anular é necessário promover uma saturação da solução com íons ferro, simulando a corrosão em ambientes confinados. Neste caso utilizar a alta relação V/A recomendada pela norma forneceria resultados



muito conservadores.

# Capítulo 3

## Objetivos

Avaliar o impacto da metodologia experimental nos resultados de ensaios para avaliar corrosão uniforme e corrosão localizada de aço carbono;

Verificar se os procedimentos recomendados em norma para ensaios de imersão representam a condição que se deseja estudar;

Avaliar a influência da renovação de solução, durante ensaios de imersão, na corrosão uniforme e localizado do aço carbono.

# Capítulo 4

## Materiais e Métodos

### 4.1 Preparo dos corpos de prova (CPs)

Os corpos de prova utilizados no presente trabalho foram de aço carbono API 5L X65 com composição química obtida através de espectrometria de emissão óptica apresentada no Quadro 4.1.

Quadro 4.1: Composição química do aço X65 usado nos experimentos (% mássica).

C	Mn	Si	P	S	Cr	Cu	Ni	Mo	Al	V	Co	Ti	Nb	Fe
0,148	1,57	0,33	0,02	0,01	0,07	0,015	0,003	0,03	0,023	<0,001	0,012	0,027	0,032	97,71

As amostras foram extraídas a partir de um trecho de tubulação de aço carbono X65 onde, através de uma serra-fita, foram obtidas seções do metal. Após a etapa de corte, os corpos de prova foram fresados e furados e, por fim, foram levados à retífica para dar acabamento superficial equivalente a lixa 600, com rebolo de óxido de alumínio. As dimensões aproximadas obtidas para os corpos de prova são de 1,3 cm x 1,3 cm x 2 cm, com um diâmetro de furo de 0,6 cm.

Depois da etapa de retificação, os corpos de prova foram limpos separadamente, através das seguintes etapas:

1. Lavagem com detergente neutro comum, enxágue com água corrente em abundância e outro enxágue com água destilada;
2. Imersão em um béquer com acetona de grau analítico (Vetec<sup>®</sup>) levados à lavadora ultrassônica (Thorton, modelo T14) por 5 minutos;
3. Secagem com auxílio de ar comprimido.

Após a etapa de lavagem, os corpos de prova foram guardados em recipientes com sílica (SiO<sub>2</sub>), dentro de dessecadores a vácuo, aguardando até as próximas etapas de preparo.

Anteriormente a cada ensaio, os corpos de prova foram lixados com papel abrasivo de carbetto de silício (SiC), seguindo a granulometria: 600 e 1200. Caso os corpos de prova fossem reaproveitados de ensaios já finalizados, dependendo do grau de oxidação do CP, a sequência de lixas utilizada seria: 80, 120, 220, 320, 400, 600 e 1200. Os corpos de prova de perda de massa não foram tipados com a finalidade de não serem produzidas heterogeneidades em sua superfície. A identificação dos corpos de prova se deu através de papéis anexados juntos aos mesmos.

Após identificação, os corpos de prova foram pesados em balança analítica da marca QUIMIS, modelo Q500L210C, e suas dimensões foram obtidas com auxílio de um paquímetro digital da marca DIGIMESS, modelo ZAAS 1.004, para garantir a precisão necessária nas etapas de pós-teste.

Todos os corpos de prova, após o devido preparo e verificação, foram guardados sob vácuo com sílica até a montagem do ensaio.

## 4.2 Montagem dos testes

### 4.2.1 Procedimento geral

Foram realizados dois procedimentos de montagem muito semelhantes, ambos em autoclave de 2,2 L, onde a única diferença era o recipiente usado para transferência de solução e a utilização, ou não, do sistema de renovação de solução. Para ensaios com renovação foram utilizados tanques com aproximadamente 30 L cada. Para ensaios sem renovação de solução, volumes menores foram utilizados, sendo utilizado um vaso de transferência de aproximadamente 10 L, no qual foram preenchidos com pouco mais de 2L de solução de ensaio. A Figura 4.1 ilustra a configuração experimental da autoclave, junto aos principais itens.

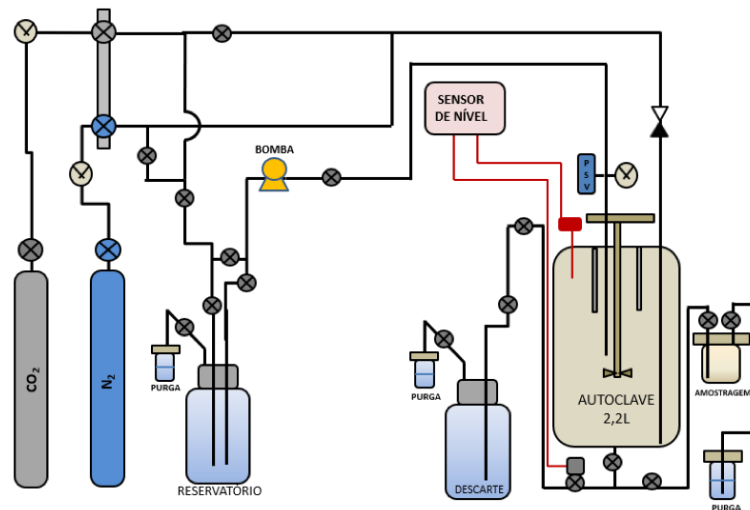


Figura 4.1: Representação esquemática da configuração experimental para os ensaios, com renovação do meio.

Na Figura 4.2 é apresentado um esquema do aparato experimental utilizado para fixação dos CPs na tampa da autoclave para realização dos ensaios. Na Figura 4.2a estão os componentes utilizados para fixação da haste individualmente, na Figura 4.2b está a imagem da haste montada sem o corpo de prova e por fim, na Figura 4.2c, está a tampa da autoclave com as hastes devidamente fixadas.

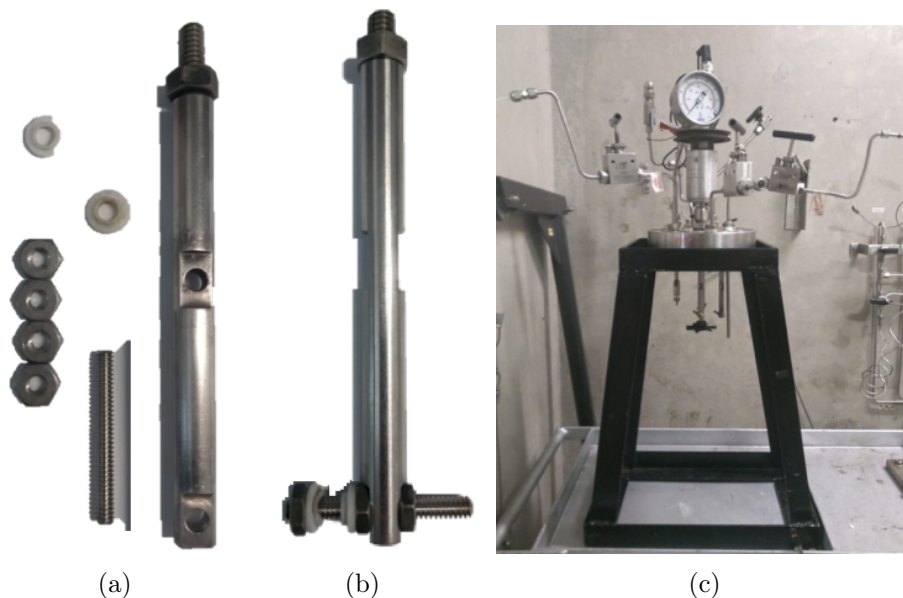


Figura 4.2: (a) Haste, parafuso, porcas (Hastelloy C276) e isolante (zircônia); (b) haste montada sem o CP; (c) imagem com a disposição dos CPs, devidamente fixados nas hastes, na tampa da autoclave.

Após a montagem, foi registrada a disposição espacial dos corpos de prova, para

evitar problemas na identificação na desmontagem do ensaio. No total, para cada teste, foram utilizados 3 corpos de prova de aço carbono X65.

Ao desmontar o ensaio, os corpos de prova foram lavados com água destilada e posteriormente acetona, com auxílio de um pisete e em seguida foram secos com ar-comprimido. Os corpos de prova foram levados ao dessecador à vácuo com sílica até a realização das etapas de análise pós-teste.

## 4.2.2 Sistema de Renovação de Solução

O sistema de renovação de solução foi desenvolvido no próprio LNDC (registrado sob à patente de número: BR 10 2015 016058 5 A8) e consiste no sistema apresentado anteriormente, na Seção 4.2.1,4.1, junto aos aparatos adicionais que serão descritos nesta seção.

No sistema da montagem geral, foram adicionados os três itens apresentados na Figura 4.3, que são a bomba injetora de solução, da Milton Roy (Figura 4.3a), a válvula solenoide ASCOVAL, modelo M6 (Figura 4.3b) e o painel de controle de nível desenvolvido pelo LNDC (Figura 4.3c).

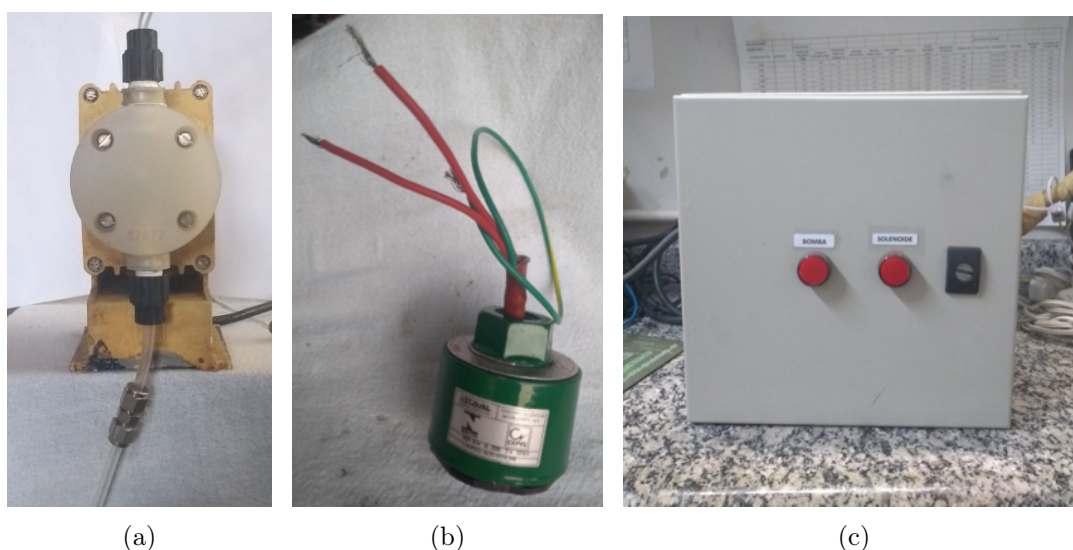


Figura 4.3: (a) Bomba injetora, Milton Roy; (b) válvula solenoide, ASCOVAL, modelo M6; (c) painel controlador de nível, LNDC.

Através da bomba injetora a solução dos reservatórios é transferida para autoclave, inicialmente na vazão máxima para completar o volume de solução do ensaio. A bomba apresenta uma variedade de combinações entre o volume e a velocidade com que a solução do teste pode ser introduzida na autoclave, permitindo assim um melhor controle da vazão.

A solenoide foi responsável pelo controle da saída de solução, sendo mantida fechada, sendo acionada sua abertura quando o volume de solução alcançava um determinado nível que correspondia a aproximadamente 2,0 L de solução na autoclave.

Todo o controle e comunicação feito entre a abertura e fechamento da saída de solução através da solenoide e o acionamento da bomba para entrada de solução, é realizado através do painel de controle de nível. O controlador de nível tem como tarefa garantir o fechamento da solenoide e em seguida a entrada de solução pela bomba até a completação do volume.

### 4.3 Condições de teste utilizadas

Para estudar a influência da renovação de solução na corrosão em testes de imersão, foram realizados os ensaios sob as condições apresentadas a seguir. Primeiramente foram realizados apenas ensaios com renovação de solução para diferentes tempos de imersão e, em seguida, ensaios sem renovação de solução para um tempo de imersão único. Para facilitar a identificação dos ensaios, serão utilizadas as siglas CR e SR, indicando, respectivamente, os ensaios com renovação e sem renovação de solução. Os resultados foram divididos em dois grupos:

- Soluções Saturadas com CO<sub>2</sub>, pH 4
  - a) 19% NaCl (pH ajustado com NaHCO<sub>3</sub>)
  - b) Água destilada pura
- Soluções sem CO<sub>2</sub> (purgadas com N<sub>2</sub>), pH 4
  - a) 19% NaCl (pH ajustado com HCl)
  - b) Água destilada (pH ajustado com HCl)

Para os ensaios com renovação de solução, foram realizados testes nos tempos de imersão de 20, 42 e 64 horas, onde ao longo do teste através do sistema de troca de solução foi mantido pH  $4,0 \pm 0,1$ . O pH da solução dentro da autoclave foi monitorado ao longo de todo ensaio a fim de verificar se a vazão de troca estava sendo adequada para manter do pH da solução constante. Posteriormente, para os ensaios sem renovação de solução, foi realizado um tempo de imersão único de 64 h com pH inicial de  $4,0 \pm 0,1$ . Foram realizadas leituras de pH do sistema apenas no início e ao final de cada teste. Retirar múltiplas alíquotas ao longo do teste para medidas de pH comprometeriam a relação V/A proposta pela norma ASTM G31 e por isso não foram realizadas.

Todos os ensaios foram realizados com todo o sistema desaerado, em pressão atmosférica, temperatura de 25°C, borbulhamento contínuo de gás, tanto na autoclave

quanto nos recipientes que continham a solução, e agitação de 40 rpm, suficiente para garantir a homogeneidade do meio corrosivo sem influência do fluxo na corrosão do aço.

## **4.4 Análises pós-teste**

### **4.4.1 Ensaio de perda de massa (ASTM G1)**

Os ensaios de perda de massa foram realizados segundo a norma ASTM G1 [6]. O tempo de imersão na solução ácida foi pré-estabelecido como sendo mínimo de 3 segundos/ciclo e máximo de 9,0 segundos/ciclo, dependendo do grau de corrosão generalizada encontrado no corpo de prova.

A prática da perda de massa tem como objetivo a avaliação quantitativa da corrosão uniforme através de resultados de perda de massa e taxa de corrosão, além da remoção de produtos de corrosão para avaliação de corrosão localizada.

### **4.4.2 Análises da superfície: Corrosão por pites**

A avaliação da corrosão localizada foi realizada através de técnicas de microscopia óptica e microscopia confocal, seguindo a norma ASTM G46[26].

O microscópio óptico utilizado neste trabalho foi o AXIO Lab.A.1 e o microscópio confocal o AXIO CSM 700, ambos da Carl Zeiss. Para análise da superfície dos corpos de prova foi seguida uma rotina de avaliação para otimizar o tempo das varreduras. Primeiramente, o corpo de prova é levado ao microscópio óptico em objetiva de 5X para uma prévia identificação das áreas a serem analisadas e, em seguida, levado para o microscópio confocal para varredura da superfície e medida da profundidade dos pites encontrados em objetiva de 10X, como recomendado na norma ASTM G46[26].

O conjunto de resultados obtidos através da análise de superfície do corpo de prova é composto de uma imagem óptica da superfície, um perfil de profundidade do pite mais profundo e uma imagem tridimensional da topografia da área analisada.

As análises de imagem por microscopia óptica e confocal foram realizadas após a perda de massa, segundo a norma ASTM G1[6], com o objetivo de garantir a inexistência de traços de produto de corrosão e a medida de profundidade tomada fosse quantificada com exatidão.

Para análise da corrosão por pites foram tomadas medidas do pite mais profundo de cada ensaio, sendo apresentado neste trabalho apenas os resultados para comparação com o sistema com e sem renovação de solução, quanto ao tamanho do pite mais profundo encontrado.



# Capítulo 5

## Apresentação e discussão de resultados

### 5.1 Renovação de solução – validação da taxa de corrosão

Com o propósito de validar os ensaios com renovação de solução para que fosse possível estimar a taxa de corrosão, foram realizados ensaios de imersão com diferentes tempos de imersão: 20, 42 e 64 horas. Os resultados de perda de massa, média das perdas de massa dos 3 corpos de prova ensaiados em cada condição, estão apresentados no Quadro 5.1.

Quadro 5.1: Resultados de perda de massa média para os ensaios com renovação de solução.

Tempo de imersão (h)	Perda de massa (mg/cm <sup>2</sup> )			
	Solução saturada com CO <sub>2</sub>		Solução sem CO <sub>2</sub>	
	Água destilada	NaCl 19%	Água destilada	NaCl 19%
20 – CR	2,38 ±2,00	1,24 ±0,65	0,73 ±0,70	0,18 ±0,15
42 – CR	5,56 ±2,00	1,90 ±0,65	2,05 ±0,70	0,58 ±0,15
64 – CR	9,51 ±2,00	3,21 ±0,65	3,10 ±0,70	0,65 ±0,15

Podemos observar que a variação de perda de massa foi crescente com o tempo de imersão. Para facilitar a compreensão, a interpretação dos dados será dividida em dois grupos: Soluções saturadas com CO<sub>2</sub> e soluções sem CO<sub>2</sub>. Em cada grupo, dois experimentos foram realizados, um em água destilada e outro em solução NaCl 19%.

### 5.1.1 Soluções Saturadas com CO<sub>2</sub>

Neste caso, para as duas soluções: água destilada e solução contendo 19% NaCl, foi observado um comportamento linear entre a perda de massa e os tempos de imersão, como apresentado na Figura 5.1 e na Figura 5.2.

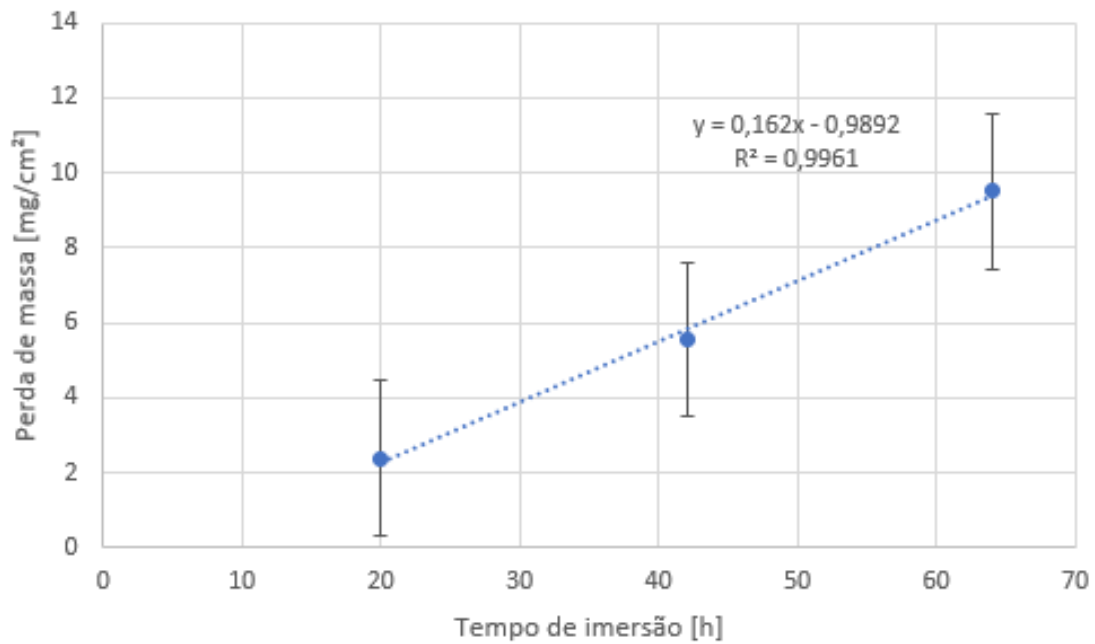


Figura 5.1: Perda de massa média do aço carbono X65 em função do tempo de imersão para solução de água destilada saturada com CO<sub>2</sub>

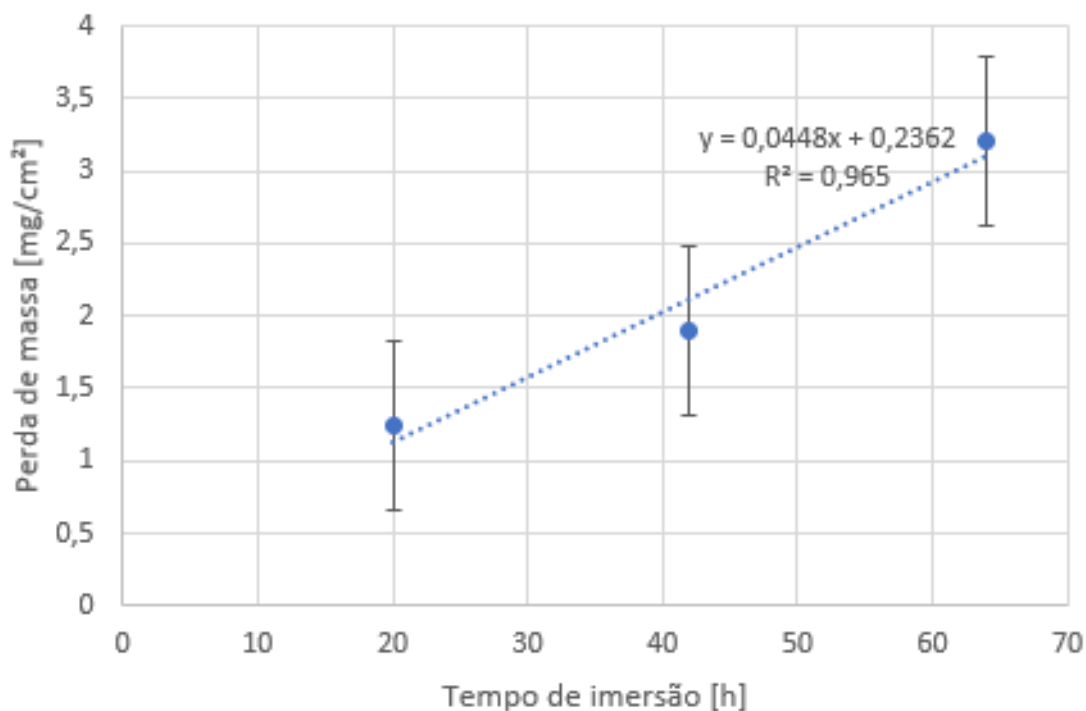


Figura 5.2: Perda de massa média do aço carbono X65 em função do tempo de imersão para solução de NaCl 19% saturada com CO<sub>2</sub>

Para avaliação da linearidade entre os valores de perda de massa e tempo de imersão foram calculados os valores de R<sup>2</sup>, ou coeficiente de determinação. O R<sup>2</sup> é uma medida estatística que quantifica o quão próximo os resultados se encontram de um modelo linear, neste caso a reta linear descrita nos gráficos. O coeficiente de determinação varia entre 0 e 1, sendo 1 o valor pelo qual 100% da variável dependente, neste caso a perda de massa, pode ser descrita por um modelo de equação linear.

Os valores de R<sup>2</sup> obtidos para os ensaios em água destilada e NaCl 19%, saturados em CO<sub>2</sub>, mostram um R<sup>2</sup> superior a 0,95, sendo assim possível afirmar o comportamento linear entre perda de massa e tempo de imersão. Então, é praticável o uso de taxa de corrosão para extrapolação dos resultados para períodos maiores, como em mm · ano<sup>-1</sup>[6]. As taxas de corrosão para estes dois ensaios são apresentadas no Quadro 5.2.

Quadro 5.2: Taxa de corrosão para ensaio sem CO<sub>2</sub>.

Meio corrosivo	Saturado com CO <sub>2</sub>	
	Água destilada	NaCl 19%
Taxa de corrosão (mm · ano <sup>-1</sup> )	1,49	0,56

Como abordado na 2.1.4, para concentrações superiores à  $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , é verificado um decréscimo na quantidade de dióxido de carbono dissolvido na solução o que é uma das motivações para que a taxa de corrosão tenha sido menor em meios com NaCl 19% do que em água destilada pura.

### 5.1.2 Soluções sem $\text{CO}_2$

Para os ensaios sem  $\text{CO}_2$ , o comportamento linear entre perda de massa do aço carbono e tempo de imersão foi apenas observado para o ensaio em água destilada, obtendo um valor de  $R^2$  de aproximadamente 0,996.

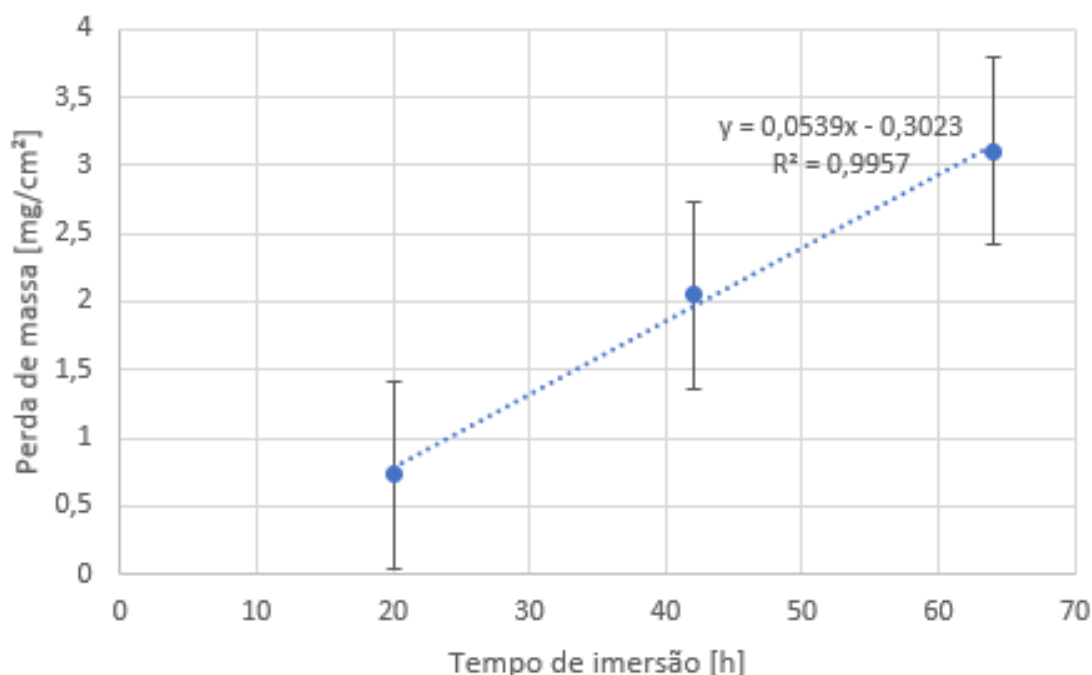


Figura 5.3: Perda de massa média do aço carbono X65 em função do tempo de imersão para água destilada saturada sem  $\text{CO}_2$ .

Como é possível observar na Figura 5.3, a reta descreve um comportamento linear e por isso foi possível estimar sua taxa de corrosão, com valor de  $0,32 \text{ mm} \cdot \text{ano}^{-1}$ . Na Figura 5.4 é utilizado um recurso gráfico, através de triângulos retângulos, onde é possível notar o comportamento linear entre a perda de massa e o tempo de imersão para o ensaio em água destilada sem  $\text{CO}_2$ . Além dos triângulos, são introduzidos os valores de taxa de corrosão para cada de tempo de imersão, onde constata-se que nos ensaios de 42h e 64h as taxas de corrosão são iguais.

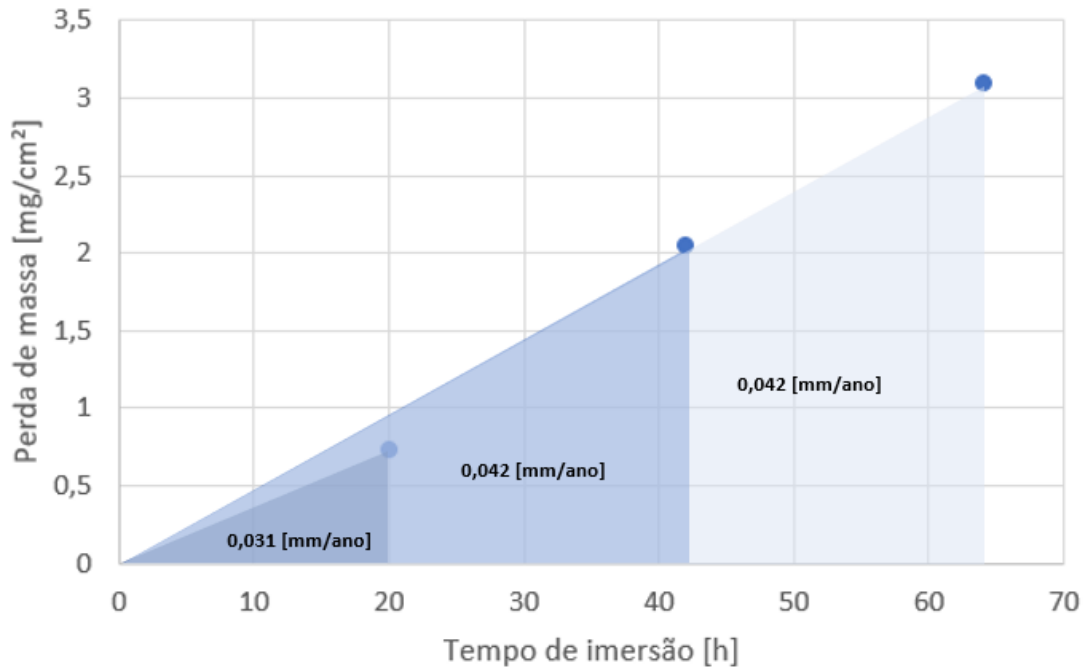


Figura 5.4: Perda de massa média do aço carbono X65 em função do tempo de imersão para água destilada sem CO<sub>2</sub> com recurso gráfico para avaliação da linearidade da perda de massa.

Com relação aos ensaios em NaCl 19% sem CO<sub>2</sub>, a perda de massa não apresentou um comportamento linear, conforme ilustra a Figura 5.5. Foi obtido um valor de R<sup>2</sup> de 0,859, indicando um distanciamento do conjunto de dados de um comportamento linear. É possível observar que os valores de perda de massa, referentes aos tempos de 42h e 64h de imersão não apresentaram grande mudança, onde é razoável afirmar que perda de massa foi quase constante, aumentando infimamente com o tempo de imersão. Entretanto, é necessário realizar ensaios com tempos mais longos de imersão para poder afirmar que a corrosão cessou após um determinado tempo de imersão. Sendo assim, com base nos resultados apresentados para os ensaios de imersão do aço carbono X65 em solução de NaCl 19% sem CO<sub>2</sub>, os dados de perda de massa não podem ser convertidos em taxa de corrosão sem uma análise mais criteriosa, visto que não foi verificada a linearidade entre perda de massa e tempo de imersão.

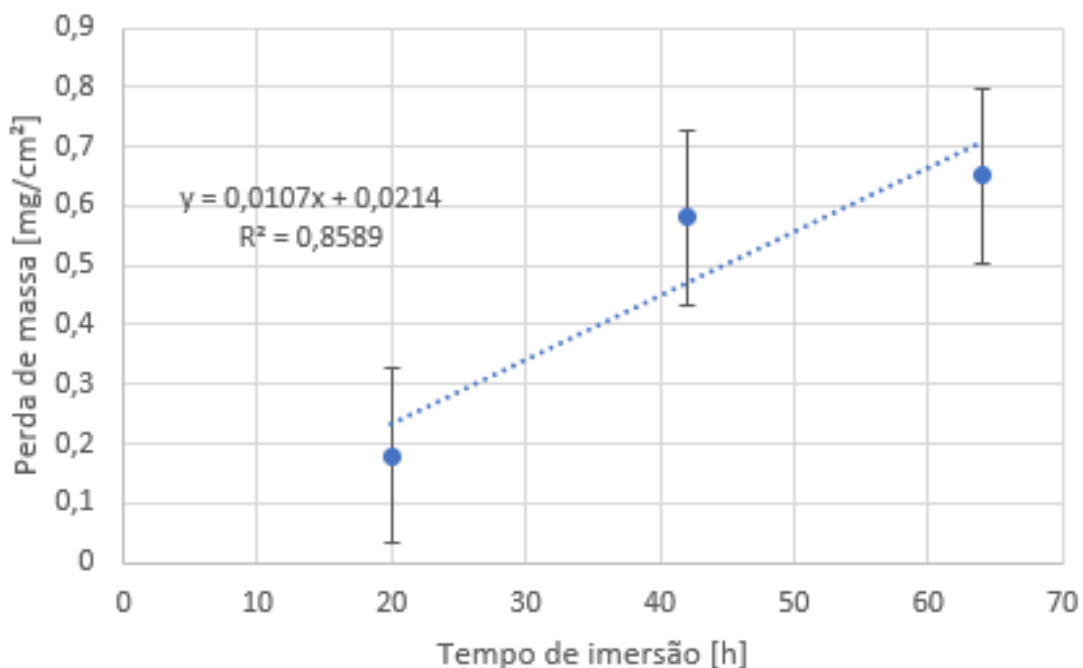


Figura 5.5: Perda de massa média do aço carbono X65 em função do tempo de imersão para solução de NaCl 19% saturada sem CO<sub>2</sub>.

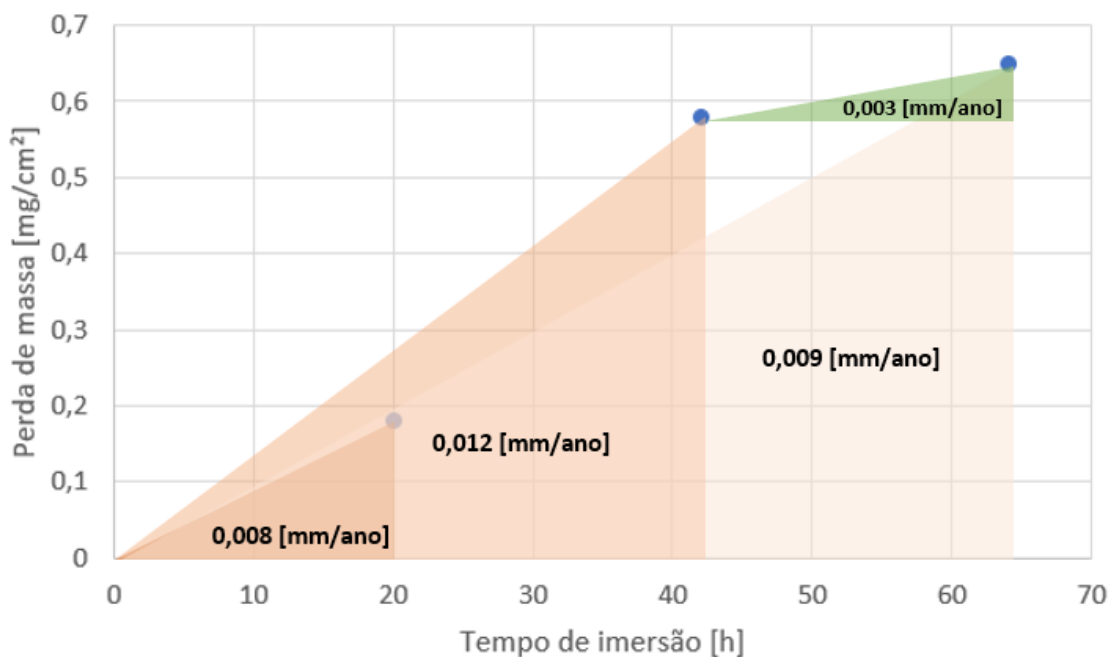


Figura 5.6: Perda de massa média do aço carbono X65 em função do tempo de imersão para solução de NaCl 19% sem CO<sub>2</sub> com recurso gráfico para avaliação da linearidade da perda de massa.

Através do mesmo recurso gráfico apresentado na Figura 5.4 para verificação da linearidade dos resultados de perda de massa com os diferentes tempos de imersão, é possível utilizar o mesmo recurso para extrapolar os resultados de perda de massa

para taxa de corrosão pois visualiza-se que a tendência à corrosão diminui com o tempo de imersão e portanto para períodos ainda mais longos deve-se considerar a tendência representada pelo triângulo verde. Nota-se a não-linearidade dos resultados de perda de massa para os ensaios em meios sem CO<sub>2</sub> com NaCl, apresentado na Figura 5.5, observando que os triângulos são poucos semelhantes no ponto de vista de suas inclinações. Individualmente, se fosse apropriado estimar a taxa de corrosão para este meio seria possível observar que em função do tempo de imersão do ensaio teríamos diferentes taxas de corrosão uniforme, como apresentado no interior dos triângulos da Figura 5.6. Exatamente por não ser linear, não é correto estimar a taxa de corrosão com confiabilidade suficiente apenas com ensaio em um tempo de imersão. É necessário investigar a perda de massa em diferentes tempos de imersão.

Avaliando todos os resultados obtidos, é possível notar que para ambos meios, com e sem CO<sub>2</sub>, a corrosão uniforme foi mais acentuada em água pura. Como discutido na Seção 2.1.4, a taxa de corrosão uniforme do aço carbono em meios contendo altas concentrações de NaCl é inferior quando o sal se faz presente. Nos resultados apresentados, a perda de massa em meios com água destilada foram em média 4 vezes maiores, comparado ao meio com NaCl 19%, resultado motivado pela redução da concentração de CO<sub>2</sub> dissolvido devido a presença do sal em quantidade elevada.

## 5.2 Avaliação de corrosão uniforme dos ensaios com e sem renovação do meio corrosivo

No Quadro 5.3 são apresentadas as medidas de pH no início e no final do teste sem renovação de solução. Para os ensaios com renovação do meio corrosivo, o pH ficou constante em  $4,0 \pm 0,1$ , para todos os ensaios realizados.

Quadro 5.3: Variação de pH em função da metodologia de teste utilizada.

	Evolução do pH - 64h - SR			
	Solução saturada com CO <sub>2</sub>		Solução sem CO <sub>2</sub>	
	Água destilada	NaCl 19%	Água destilada	NaCl 19%
Inicial	3,92	3,94	3,95	3,96
Final	6,75	4,38	5,34	5,09

Para melhor visualização dessa diferença entre os valores de pH inicial e final dos ensaios realizados sem renovação do meio corrosivo, a Figura 5.7 apresenta um gráfico de barras onde a diferença entre as suas alturas indica a diferença entre os valores de pH no início e ao final das 64 horas de teste.

Todos os ensaios iniciaram com o valor de pH próximo de 4, subindo conforme o processo de corrosão do aço X65 evoluía. É possível notar que os testes em água destilada, com e sem CO<sub>2</sub>, foram os que apresentaram pH mais elevado ao fim do teste quando comparado aos ensaios com NaCl 19%, resultado de uma maior liberação de íons Fe<sup>+2</sup> para o meio devido a oxidação mais severa.

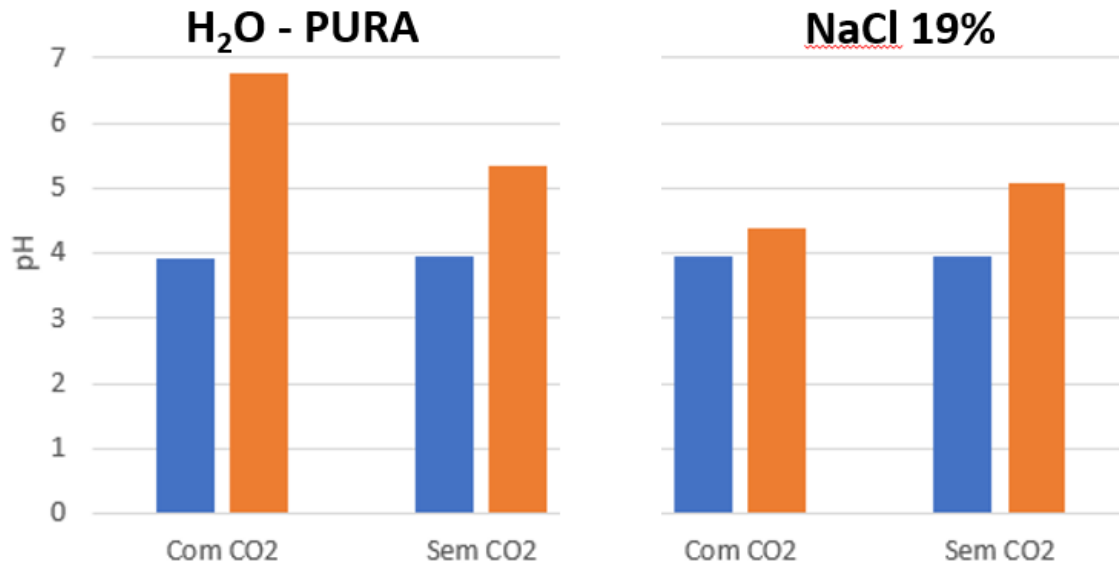


Figura 5.7: Valores de pH da solução no início e ao final dos testes sem renovação do meio corrosivo

Para os ensaios sem renovação também foram realizados as mesmas etapas de análises pós-ensaio, incluindo a perda de massa segundo a norma ASTM G1. Para fins de comparação, os resultados de perda de massa para os ensaios com renovação de solução com duração de 64 horas são apresentados juntos aos resultados de perda de massa do ensaio sem renovação com mesma duração no Quadro 5.4.

Quadro 5.4: Perda de massa em diferentes metodologias de teste.

Tempo de imersão (h)	Perda de massa (mg.cm <sup>-2</sup> )			
	Solução saturada com CO <sub>2</sub>		Solução sem CO <sub>2</sub>	
	Água destilada	NaCl 19%	Água destilada	NaCl 19%
64 – CR	9,51 ±2,00	3,21 ±0,65	3,10 ±0,70	0,65 ±0,15
64 – SR	2,94 ±1,10	2,55 ±1,05	1,54 ±0,95	0,48 ±0,10

É possível observar que para todas as condições, o sistema com renovação de solução apresentou valores de perda de massa mais elevados que o sistema sem renovação. Na condição de água destilada saturada com CO<sub>2</sub>, o sistema com renovação de solução teve um valor de perda de massa aproximadamente 3 vezes maior quando comparado ao resultado sem renovação em mesmo meio corrosivo.



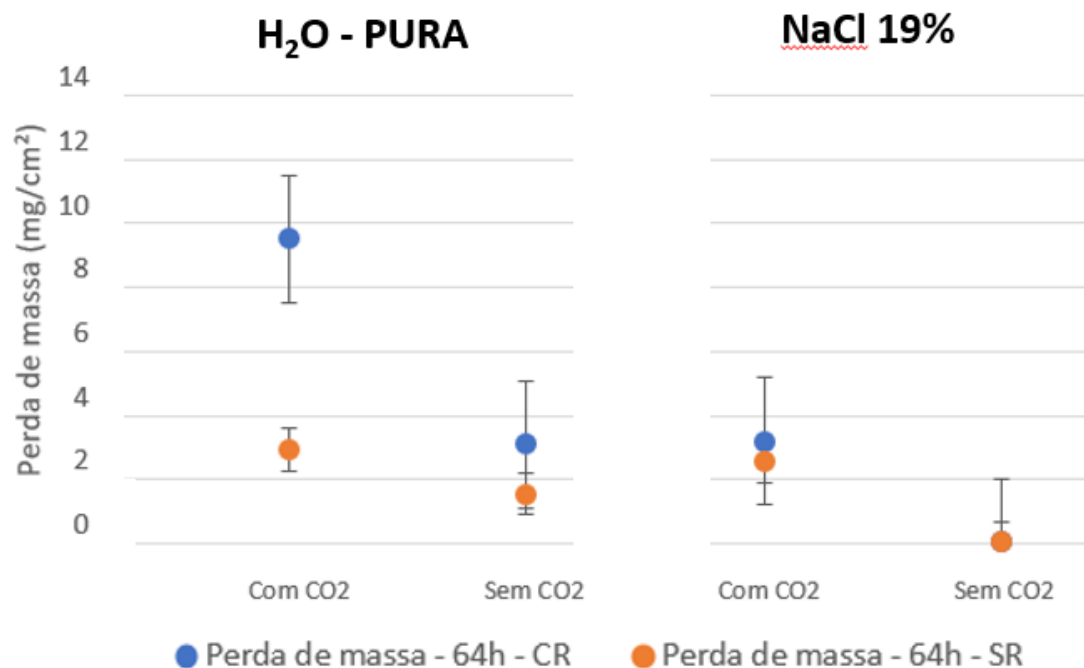


Figura 5.8: Perdas de massa dos ensaios com e sem renovação do meio corrosivo durante 64 horas de ensaio.

Para os ensaios em água destilada, os resultados de perda de massa foram mais elevados para o meio com CO<sub>2</sub>, tanto para o sistema com renovação quanto para o sem renovação de solução. No meio com CO<sub>2</sub> é possível notar que a perda de massa para o sistema com renovação foi aproximadamente três vezes maior que para o sistema sem renovação, no mesmo meio. A partir da Figura 5.7 e do Quadro 5.3 é possível notar que no meio em água destilada com CO<sub>2</sub>, sem a renovação do meio, em 64 horas de imersão o pH passou de 3,92 para 6,75. Esse aumento do pH é consequência do consumo dos íons H<sup>+</sup>, diminuindo sua concentração em solução e portanto aumentando o pH. A elevada perda de massa para o mesmo meio, água destilada saturada com CO<sub>2</sub>, com renovação, corrobora com a afirmação da alta corrosividade do meio.

Para os meios com NaCl 19%, como já discutido na Seção 2.1.4, a corrosão generalizada foi mais branda quando comparado aos meios com água destilada. Em meios contendo dióxido de carbono a corrosão uniforme foi mais elevada do que em meios sem a presença do gás. No ensaio sem renovação de solução, em NaCl 19% com CO<sub>2</sub>, o pH foi o que menos apresentou variações, iniciou em 3,94 e terminou em 4,38 conforme apresentado na Figura 5.7 e no Quadro 5.3.

Comparando os resultados de perda de massa para os ensaios apresentados na Figura 5.8 e as medidas de pH no início e ao final dos testes, conforme a Figura 5.7, para os dois grupos apresentados, água destilada e NaCl 19%, podemos observar que o pH variou mais nos ensaios em água destilada do que nos ensaios na presença

do sal. No caso dos ensaios com  $\text{CO}_2$ , uma vez que o sal influencia na concentração de dióxido de carbono dissolvido, nos ensaios onde o NaCl não se faz presente existe uma concentração mais elevada de  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , que por sua vez leva a uma maior corrosão do aço e maior liberação de íons  $\text{Fe}^{2+}$ , elevando o pH.

Comparando os ensaios com e sem renovação, é possível apontar que os ensaios onde foram observados maiores variações de pH também apresentaram maior perda de massa. Não houve variação significativa para a perda de massa nos ensaios com e sem renovação de solução em meio contendo 19% NaCl. Entretanto em água destilada a renovação de solução modificou consideravelmente a velocidade da corrosão generalizada. Este conjunto de experimentos mostra a importância do procedimento experimental e sua coerência com o ambiente real que se deseja estudar em laboratório para uma avaliação correta do processo de corrosão.

### **5.3 Avaliação de corrosão localizada dos ensaios com e sem renovação de solução**

Como apresentado na Subseção 4.4.2, para avaliação da corrosão localizada foram registradas as análises do pite mais profundo em cada ensaio, quando presente.

As figuras apresentadas nos resultados consistem de imagens ópticas da superfície analisada, um perfil do pite mais profundo (indicando sua profundidade, diâmetro e morfologia), uma imagem tridimensional da região analisada em escala de cores.

Nos corpos de prova de X65, ensaiados em água destilada saturada em  $\text{CO}_2$  durante 64 horas, com contínua renovação de solução foram observados alguns pites, com profundidade máxima de aproximadamente  $70 \mu\text{m}$ . A Figura 5.9 apresenta a imagem óptica da superfície analisada, a Figura 5.10 o perfil de profundidade e por último a imagem tridimensional na Figura 5.11, em uma escala de cores que se relacionam com a topografia da superfície.

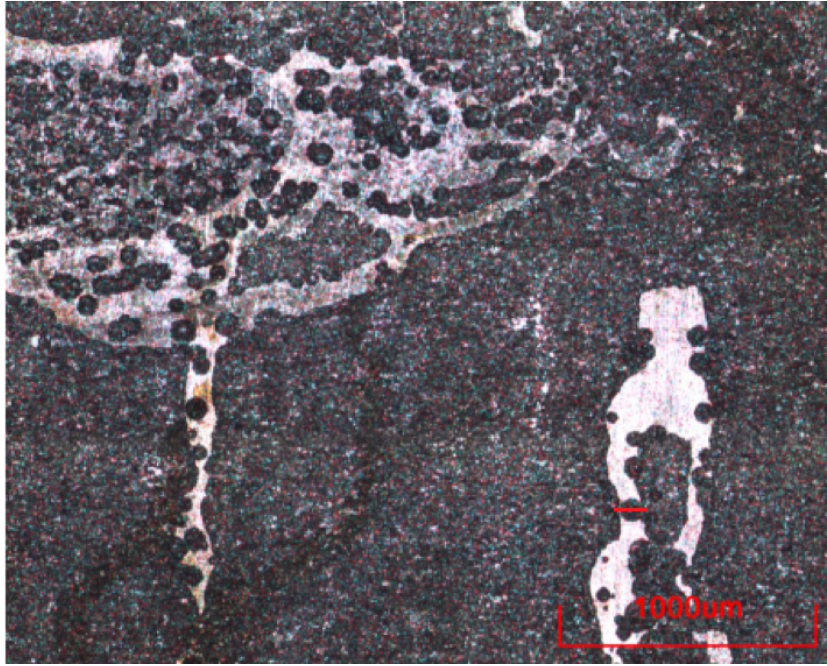


Figura 5.9: Região analisada onde foi verificado pite mais profundo para o ensaio de imersão durante 64 horas em água destilada com  $\text{CO}_2$ , com renovação do meio.

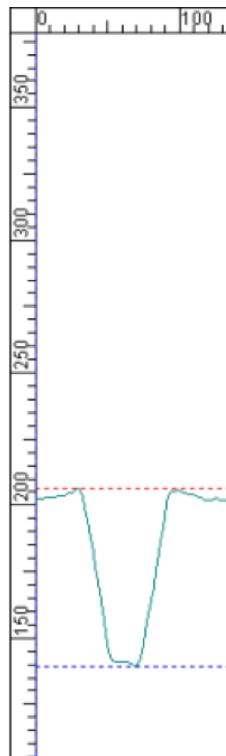


Figura 5.10: Perfil do pite mais profundo para o ensaio de imersão durante 64 horas em água destilada com  $\text{CO}_2$ , com renovação do meio.

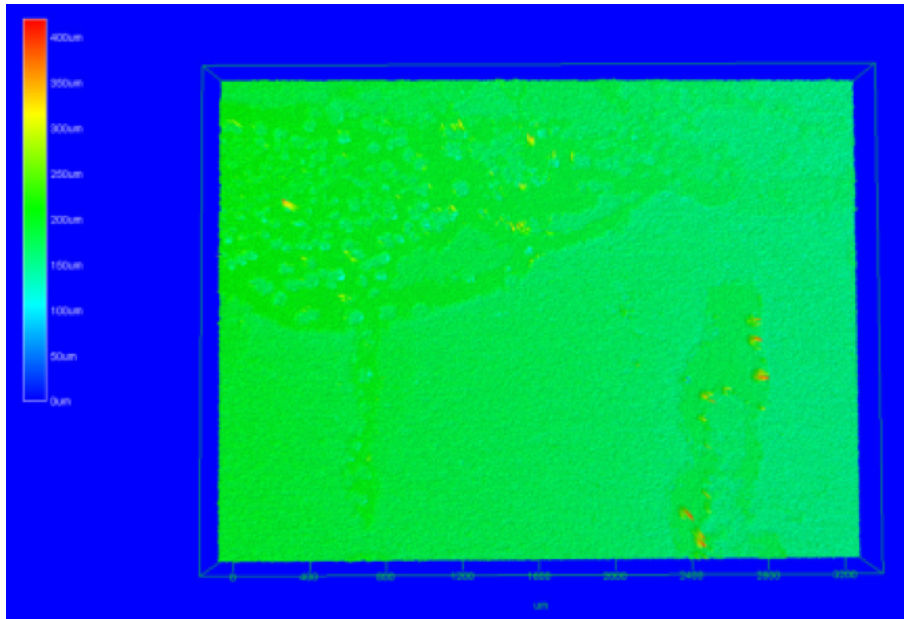


Figura 5.11: Topografia da região analisada onde foi verificado pite mais profundo para o ensaio de imersão durante 64 horas em água destilada e saturada com  $\text{CO}_2$ , com renovação do meio.

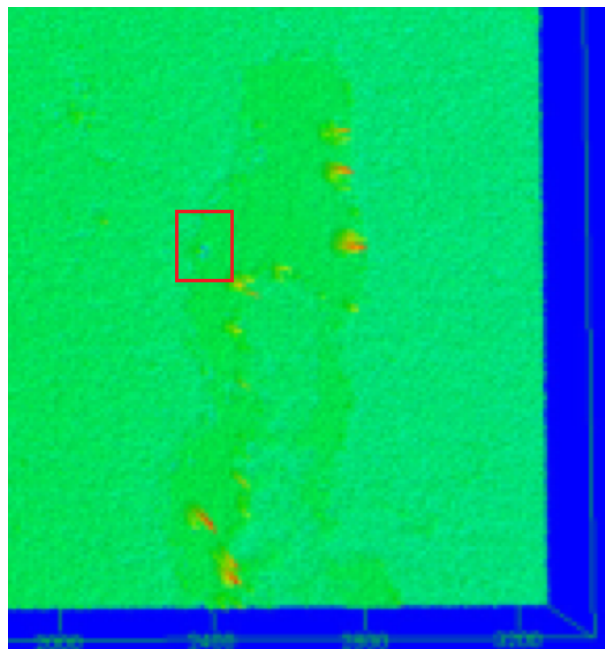


Figura 5.12: Imagem ampliada da topografia do pite mais profundo para o ensaio de imersão durante 64 horas em água destilada e saturada com  $\text{CO}_2$ , com renovação do meio.

É possível notar que não foi encontrado um número significativo de pites para o ensaio em água destilada com  $\text{CO}_2$ , com renovação. O pite mais profundo apresentou uma extensão de  $70 \mu\text{m}$ , superior à de todos os resultados, com um diâmetro de abertura de aproximadamente  $50 \mu\text{m}$ . Apesar do diâmetro do pite ser bem elevado,

pela definição de pite, é possível considerar este evento, já que sua profundidade é superior ao diâmetro e sua morfologia pontiaguda.

No ensaio sem renovação, também em água destilada saturada  $\text{CO}_2$ , com duração de 64 horas, foram encontrados alguns pites com profundidade máxima de  $50 \mu\text{m}$ , profundidade menor que a do ensaio com renovação, no entanto com um diâmetro de abertura de  $20 \mu\text{m}$ , e uma morfologia mais pontiaguda. Na sequência de figuras abaixo são apresentados os resultados obtidos através de microscopia confocal, com uma imagem adicional em tons de cinza com indicação da região onde foi localizado o pite mais profundo, Figura 5.14.

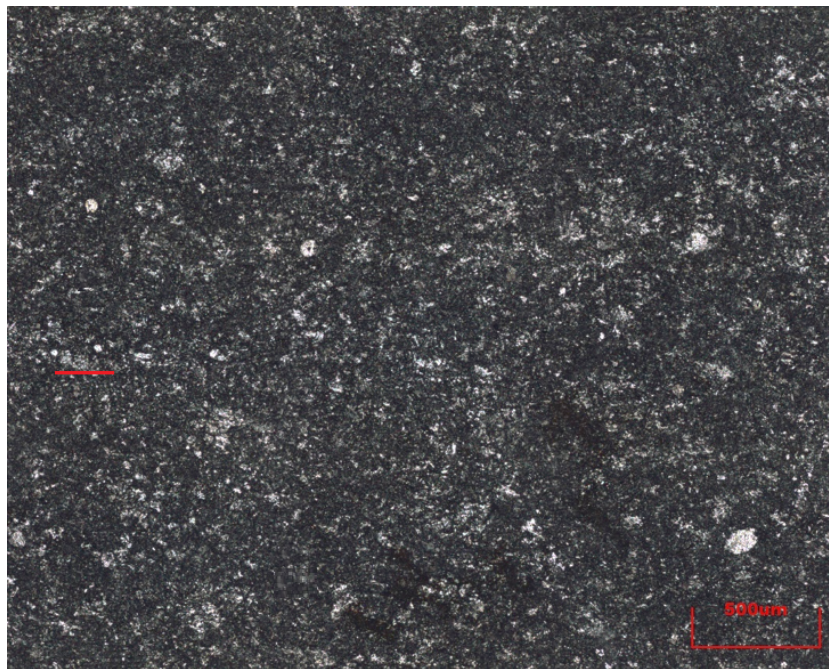


Figura 5.13: Região analisada onde foi verificado pite mais profundo para o ensaio de imersão durante 64 horas em água destilada com  $\text{CO}_2$ , sem renovação do meio.



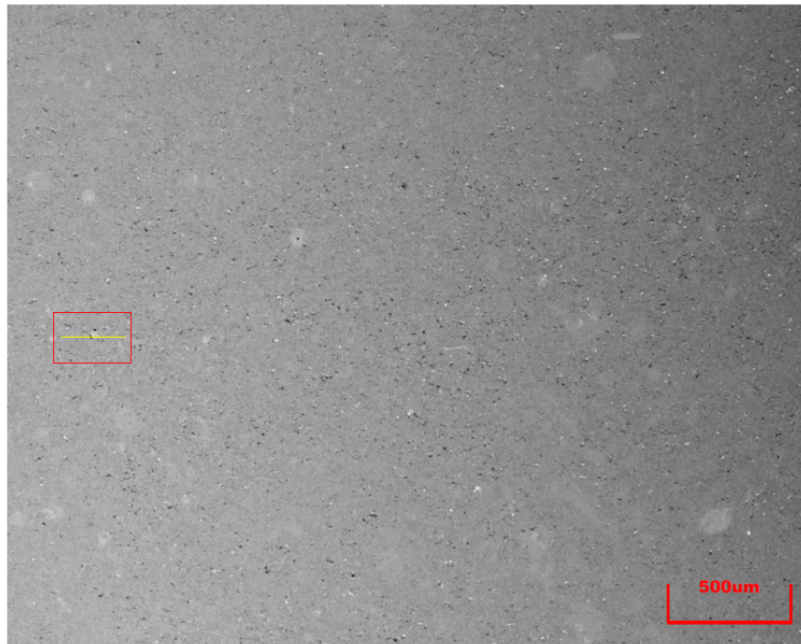


Figura 5.14: Imagem em tons de cinza para o ensaio de imersão durante 64 horas em solução de NaCl 19% com CO<sub>2</sub>, sem renovação do meio

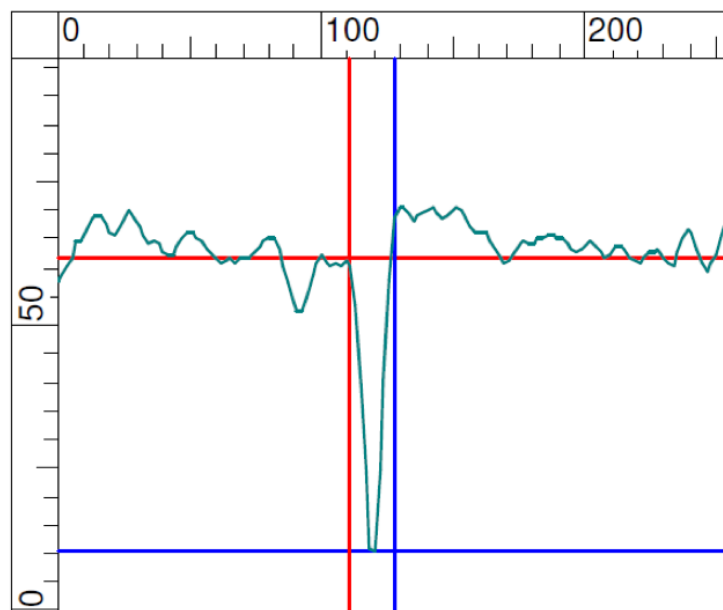


Figura 5.15: Perfil do pite mais profundo para o ensaio de imersão durante 64 horas em água destilada com CO<sub>2</sub>, sem renovação do meio.

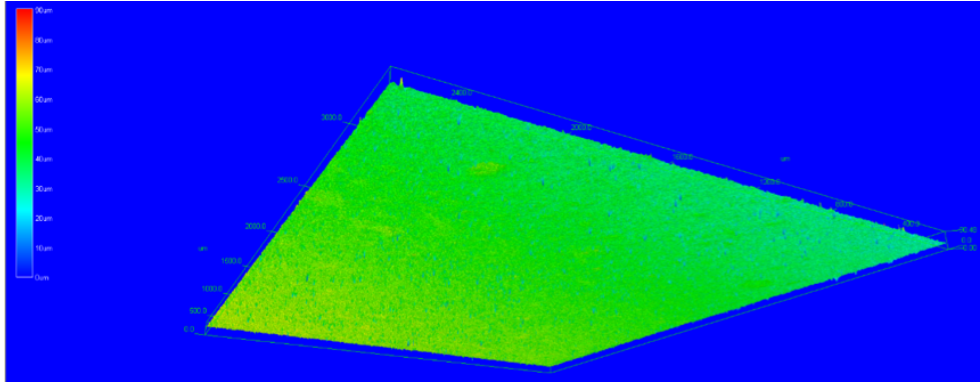


Figura 5.16: Topografia da região analisada onde foi verificado pite mais profundo para o ensaio de imersão durante 64 horas em água destilada com  $\text{CO}_2$ , sem renovação do meio.

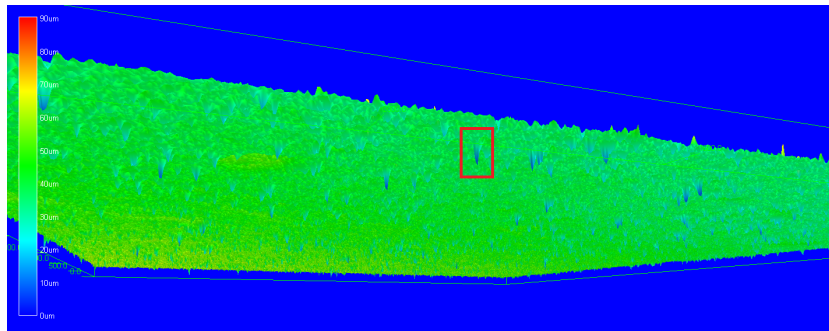


Figura 5.17: Imagem ampliada da topografia do pite mais profundo para o ensaio de imersão durante 64 horas em água destilada com  $\text{CO}_2$ , sem renovação do meio.

Comparando os resultados de corrosão localizada já apresentados, ambos em mesma solução, água destilada com  $\text{CO}_2$ , mas o primeiro conjunto de imagens, com renovação do meio corrosivo e o segundo conjunto, sem renovação, podemos estimar que a corrosão localizada se mostrou mais agressiva no sistema sem renovação. Para o sistema sem renovação da solução, os pites são mais numerosos com profundidades bem similares ao do pite mais profundo de  $50 \mu\text{m}$ , enquanto que para o sistema com renovação do meio o pite mais profundo foi um evento particular.

Outro ensaio que também apresentou corrosão por pites foi em solução de  $\text{NaCl}$  19% saturada com  $\text{CO}_2$ , onde foi verificado pites apenas para o sistema em que não houve a troca contínua do meio corrosivo. Para este ensaio foi encontrado pite com profundidade máxima de  $52 \mu\text{m}$ , e diâmetro de abertura de aproximadamente  $20 \mu\text{m}$ . A morfologia do pite também foi pontiaguda, similar ao da Figura 5.15. Por meio da Figura 5.21 é possível notar que os pites encontrados são de profundidades próximas ao do pite mais profundo deste ensaio.



Figura 5.18: Região analisada onde foi verificado pite mais profundo para o ensaio de imersão durante 64 horas em solução de NaCl 19% com CO<sub>2</sub>, sem renovação do meio.

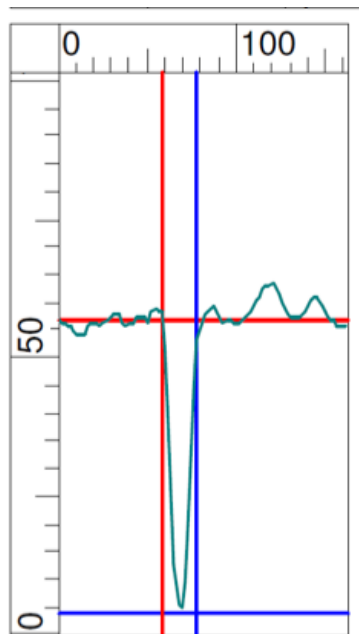


Figura 5.19: Perfil do pite mais profundo para o ensaio de imersão durante 64 horas em solução de NaCl 19% com CO<sub>2</sub>, sem renovação do meio.



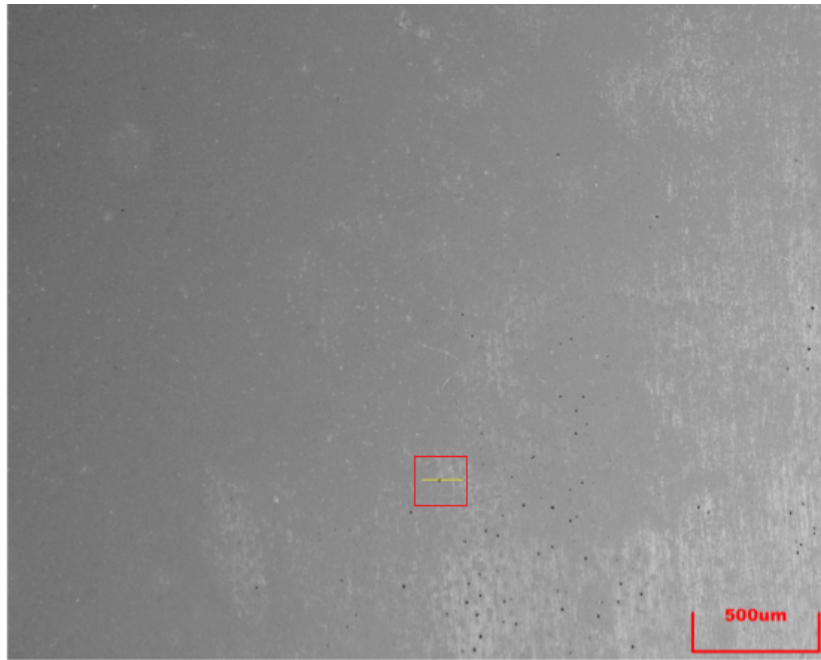


Figura 5.20: Imagem em tons de cinza para o ensaio de imersão durante 64 horas em solução de NaCl 19% com CO<sub>2</sub>, sem renovação do meio.

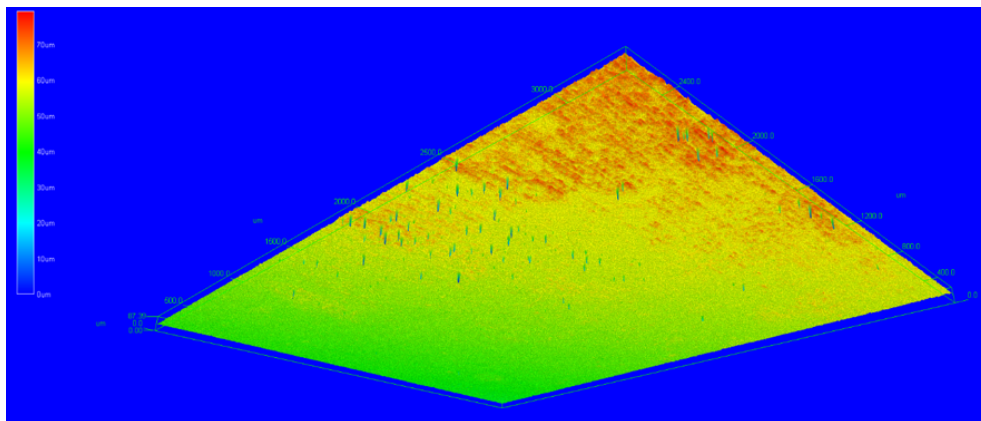


Figura 5.21: Topografia da região analisada onde foi verificado pite mais profundo para o ensaio de imersão durante 64 horas em solução de NaCl 19% com CO<sub>2</sub>, com renovação do meio.

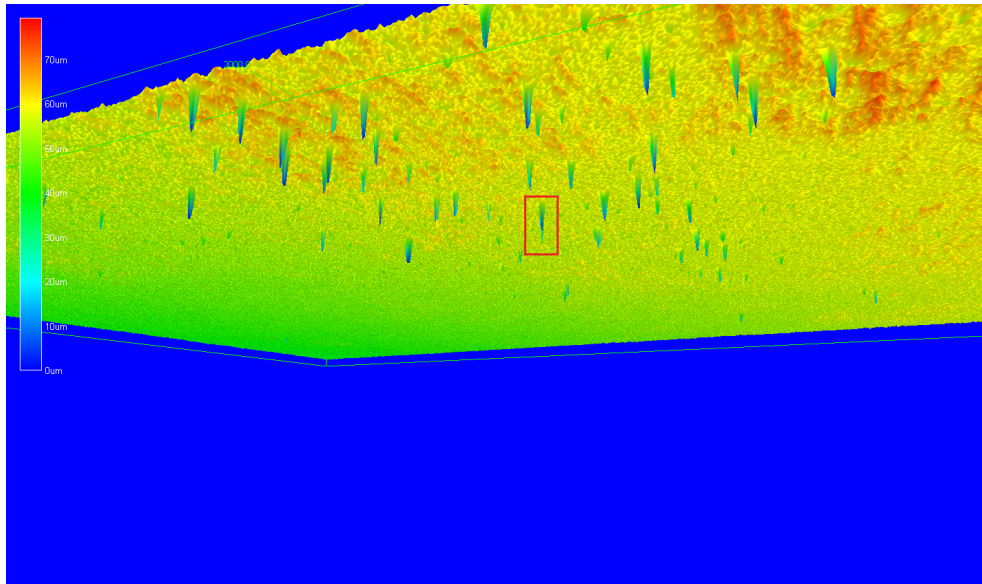


Figura 5.22: Imagem ampliada da topografia do pite mais profundo para o ensaio de imersão durante 64 horas em solução de NaCl 19% com CO<sub>2</sub>, sem renovação do meio.

A presença de CO<sub>2</sub> contribuiu para corrosão localizada por pites no aço carbono X65, sendo mais numerosos nas condições onde não ocorreu a renovação de solução. Nos corpos de prova para a condição sem renovação de solução de NaCl 19% saturada com CO<sub>2</sub> também foram observado pites com profundidades semelhantes ao do ensaio em água destilada com CO<sub>2</sub> sem renovação do meio, entretando mais numerosos.

# Capítulo 6

## Conclusões

Os resultados apresentados neste trabalho evidenciam o impacto da metodologia experimental nos resultados de ensaios para avaliar corrosão uniforme e corrosão localizada de aço carbono.

Foi observado que os procedimentos recomendados em norma para ensaios de imersão de aço carbono podem não representar a condição de operação que se deseja estudar, sendo assim é necessário avaliar sempre se os procedimentos descritos em norma são adequados para os ensaios de laboratório que se deseja realizar. O planejamento inadequado da metodologia experimental pode fornecer dados incorretos e conseqüentemente os processos de corrosão podem ser superestimados ou subestimados.

Através de ensaios de imersão é mostrado a importância de realizar ensaios em diferentes tempos para observar se existe uma linearidade nas perdas de massa e então ser possível estimar a taxa de corrosão. Realizando a comparação entre os resultados dos ensaios com e sem renovação de solução foi possível observar que para os sistemas com troca de solução a corrosão foi mais acentuada. Os valores de perda de massa foram até três vezes superiores para os ensaios com renovação de solução. Para os ensaios sem renovação de solução, apesar de ter sido utilizado uma relação V/A bem acima da sugerida pela norma ASTM G31, tal condição não foi suficiente para manter constante as condições de ensaio (pH) ao longo de todo período de imersão. Tal afirmação está baseada na mudança de pH registrada comparando os valores no começo e no final dos testes. Os resultados mostram que para o sistema sem renovação de solução, os pites se mostram mais frequentes quando comparados aos ensaios com renovação de solução. Todavia, o número de ensaios realizados não foi suficiente para apontar tendências correlacionando o impacto da renovação ou não com da solução na corrosão localizada.

## 6.1 Sugestão para trabalhos futuros

A realização de ensaios com renovação de solução por períodos mais longos, principalmente no caso do sistema de água destilada pura ou com NaCl 19% sem CO<sub>2</sub>, para avaliar se existe ou não um comportamento linear para a perda de massa em relação ao tempo de imersão.

Adaptar o sistema de troca de solução para realizar medidas eletroquímicas, como impedância e resistência a polarização, comparando os resultados com medidas eletroquímicas de ensaios sem troca de solução.

Otimizar a avaliação da corrosão localizada, para que se possa obter uma amostragem de resultados maior sem que o tempo se torne um fator limitante e assim seja possível obter uma avaliação qualitativa da susceptibilidade ao pite comparando ensaios com e sem renovação.

Introduzir mais um corpo de prova para avaliação do produto de corrosão formado através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e se possível caracterizar sua composição por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) ou através de difração de raios-X.

# Referências Bibliográficas

- [1] “Brasil perde 4% do PIB com corrosão, diz estudo”. Disponível em [http://www.revistafatorbrasil.com.br/ver\\_noticia.php?not=334281](http://www.revistafatorbrasil.com.br/ver_noticia.php?not=334281). Acessado em 09 de julho de 2018.
- [2] ASTM G31-12A. “Standard Guide for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals”. 2004.
- [3] GENTIL, V. *Corrosão*. LTC, 1998.
- [4] “Definition of Corrosion”. Disponível em <https://www.thoughtco.com/definition-of-corrosion-604960>. Acessado em 09 de julho de 2018., .
- [5] DE BARROS SOARES, B., DAS CHAGAS ALMEIDA, T., BANDEIRA, M. C. E., et al. “Corrosão do Aço Carbono em Meios Contendo CO<sub>2</sub>: Quando é possível estimar a Taxa de Corrosão”, *ABM Week*, 2015.
- [6] ASTM G1-03. “Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens”. 1999.
- [7] “Lochfraßkorrosion”. Disponível em <https://www.nitty-gritty.it/lochfraskorrosion/?lang=de>. Acessado em 09 de julho de 2018., .
- [8] FONTANA, M. G. *Corrosion Engineering*. McGraw-Hill Book, 1987.
- [9] PAPA VINASAM, S., DOIRON, A., REVIE, R. W. “Effect of Surface Layers on the Initiation of Internal Pitting Corrosion in Oil and Gas Pipelines”, *Corrosion Science*, 2009.
- [10] PESSU, F., BARKER, R., NEVILLE, A. “Understanding Pitting Corrosion Behaviour of X-65 Carbon Steel in CO<sub>2</sub> Saturated Environments: The Temperature Effect”, *Corrosion*, oct 2015. doi: 10.5006/1338.
- [11] XIANG, Y., WANG, Z., YANG, X., et al. “The upper limit of moisture content for supercritical CO<sub>2</sub> pipeline transport”, *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 67, pp. 14–21, jul 2012. doi: 10.1016/j.supflu.2012.03.006.

- [12] RUSSEL, J. B. *Química Geral*. Pearson, 1994.
- [13] DAS CHAGAS ALMEIDA, T. *Efeito do Mecanismo de Corrosão pelo CO<sub>2</sub> em Aço Carbono via Técnicas Eletroquímicas em condições que incluem Alta Pressão e Temperatura*. Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, 2017.
- [14] KERMANI, M. B., MORSHED, A. “Carbon Dioxide Corrosion in Oil and Gas Production—A Compendium”, *CORROSION*, v. 59, n. 8, pp. 659–683, aug 2003. doi: 10.5006/1.3277596.
- [15] DUGSTAD, A. “Formation of Protective Corrosion Films during CO<sub>2</sub> corrosion of Carbon Steel”, *Eurocorr*, 1997.
- [16] NEŠIĆ, S. “Key issues related to modelling of internal corrosion of oil and gas pipelines – A review”, *Corrosion Science*, v. 49, n. 12, pp. 4308–4338, dec 2007. doi: 10.1016/j.corsci.2007.06.006.
- [17] DE MORAES, F., SHADLEY, J. R., CHEN, J., et al. “Characterization of CO<sub>2</sub> Corrosion Product Scales Related to Environmental Conditions”, *CORROSION*, 2000.
- [18] MISHRA, B., AL-HASSAN, S., OLSON, D., et al. “Development of a predictive model for activation-controlled corrosion of steel in solutions containing carbon dioxide”, *CORROSION*, 1997.
- [19] TANUPABRUNGSUN, T., YOUNG, D., BROWN, B., et al. “Construction And Verification of Pourbaix Diagrams For CO<sub>2</sub> Corrosion of Mild Steel Valid Up to 250°C”, *CORROSION*, 2012.
- [20] ZENG, Z., LILLARD, R., CONG, H. “Effect of Salt Concentration on the Corrosion Behavior of Carbon Steel in CO<sub>2</sub> Environment”, *Corrosion*, v. 72, n. 6, pp. 805–823, jun 2016. doi: 10.5006/1910.
- [21] FANG, H., BROWN, B., NEŠIĆ, S. “Sodium Chloride Concentration Effects on General CO<sub>2</sub> Corrosion Mechanisms”, *CORROSION*, v. 69, n. 3, pp. 297–302, mar 2013. doi: 10.5006/0222.
- [22] HAN, J., CAREY, J. W., ZHANG, J. “Effect of sodium chloride on corrosion of mild steel in CO<sub>2</sub>-saturated brines”, *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 41, n. 6, pp. 741–749, Jun 2011. ISSN: 1572-8838. doi: 10.1007/s10800-011-0290-3. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10800-011-0290-3>>.
- [23] BERGE, S., ENGSETH, A., FYLLING, I., et al. *Handbook on Design and Operation of Flexible Pipes*. NTNU and 4Subsea and MARINTEK, 1992.

- [24] RUBIN, A., OVERBY, S., NIELSEN, T. S., et al. “Corrosion Rates Of Carbon Steel In Confined Environments”, *CORROSION*, 2012.
- [25] SKAR, J. I., ANDERSEN, T. R., BAPTISTA, I. P., et al. “CO<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>S Corrosion Prediction – Laboratory Testing and Interpretation of Data”, *NACE*, 2012.
- [26] ASTM G46-94. “Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion”. 1994.