



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**CORROSÃO DO AÇO API5L X65 POR CO₂: PROPRIEDADES DOS
FILMES DE PRODUTOS DE CORROSÃO EM PRESSÕES
SUBCRÍTICAS E SUPERCRÍTICAS**

TANIA REGINA SCHMITZ DE AZEVEDO RODRIGUES

LICENCIADA EM QUÍMICA/QUÍMICO

MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

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

Porto Alegre

Março, 2016



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**CORROSÃO DO AÇO API5L X65 POR CO₂: PROPRIEDADES DOS
FILMES DE PRODUTOS DE CORROSÃO EM PRESSÕES
SUBCRÍTICAS E SUPERCRÍTICAS**

TANIA REGINA SCHMITZ DE AZEVEDO RODRIGUES

LICENCIADA EM QUÍMICA/QUÍMICO

MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

ORIENTADORA : Prof^a. Dr^a. Eleani Maria Costa

Tese de Doutorado realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre/Doutor em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

Porto Alegre

Março, 2016



CORROSÃO DO AÇO API 5L X65 POR CO₂: PROPRIEDADES DOS FILMES DE PRDUTOS DE CORROSÃO EM PRESSÕES SUBCRÍTICAS E SUPERCRÍTICAS

CANDIDATA: TANIA REGINA SCHMITZ DE AZEVEDO RODRIGUES

Esta Tese de Doutorado foi julgada para obtenção do título de DOUTOR EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

DRA. ELEANI MARIA DA COSTA - ORIENTADORA

BANCA EXAMINADORA

DRA. CLAUDIA TRINDADE OLIVEIRA - DO PPGTMP - FEEVALE

DRA. ELIENA JONKO BIRRIEL - DO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA - UCS

DR. FELIPE DALLA VECCHIA - DA FACULDADE DE ENGENHARIA - PUCRS

DR. MARÇAL JOSÉ RODRIGUES PIRES - DO PGETEMA/FENG - PUCRS

*Quando abro a porta de uma
nova descoberta já encontro
Deus lá dentro.*

(Albert Einstein)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus amores. Escrevo, não em ordem de importância, pois todos são únicos, mas diferentes.

Primeiramente, tenho guardado comigo sempre, com muito carinho, todo o amor e os ensinamentos que recebi dos meus pais, Julita e Ersio. Todo o incentivo ao conhecimento, ao aprendizado, de que tudo deve ser feito com disciplina, dedicação, esforços e, acima de tudo, com amor. Minha mãe sempre foi uma inspiração para mim, pessoa íntegra, com princípios intocáveis, de um coração generoso. Saudades. Meu pai, inspiração de coragem, determinação. Faz falta.

As minhas irmãs, Sandra, Nara e Vera pelo apoio e amor incondicional.

Recebi de presente uma linda família que sempre me incentivou a seguir. Ao meu marido, Marcino, homem corajoso, companheiro, amigo, generoso e aos meus filhos, Anaclara, minha linda Arquiteta e Rafael, meu determinado futuro Engenheiro de Produção. Que este trabalho possa ser uma inspiração para vocês.

AGRADECIMENTOS

A Deus por colocar em meu caminho este desafio e sempre estar comigo me ensinando a viver.

Ao meu marido, por todo o apoio, compreensão, entusiasmo e por estar sempre presente na minha vida. A minha filha por ter se dedicado, com muito carinho, na qualidade das imagens deste trabalho. Ao meu filho, por todo apoio e auxílio na elaboração dos gráficos.

À querida amiga Juliane Marcolino que foi um lindo presente neste doutorado. Serei eternamente grata por todos os ensinamentos, pela enorme disponibilidade e pelo carinho.

À querida amiga Morgana Streicher, por todo o entusiasmo, sorrisos e alegrias.

Ao Martimiano de Moraes sempre disponível na pressurização do reator em todos os experimentos e na elaboração do desenho esquemático do reator.

Ao Felipe Dalla Vecchia pelo auxílio na confecção da célula eletroquímica no Laboratório de Materiais (LAMAT).

À professora Eleani Maria da Costa, minha orientadora que me incentivou a fazer este doutorado, meu muito obrigada.

À Franciele Longaray pelos auxílios no Laboratório de Organometálicos e Resinas da Faculdade de Química (LOR).

Ao Serginho pelo auxílio em sempre solucionar todas as dificuldades com os cortes e embutimentos das amostras no Laboratório de Materiais (LAMAT) da Faculdade de Engenharia.

Ao meu cunhado. Ápio Cláudio Martins Antunes pela demonstração de carinho em revisar esta tese.

Ao professor Telmo Roberto Strohaecker, coordenador do laboratório de Metalurgia Física – LAMEF-Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS por ceder o aço API5L X65. A colega Etiene Benini Mendes pelo empenho em cortar o aço API5L X65

Ao Instituto do Petróleo e Recursos Naturais da PUCRS, disponibilizou sempre o laboratório para a realização dos experimentos. E a todos os colegas e professores do PGETEMA pelos novos conhecimentos adquiridos durante a realização do doutorado.

Ao Laboratório Central de Microscopia e Microanálise (LabCEMM) e ao Centro de Microscopia da Unisinos.

A Capes/Fapergs pela bolsa de doutorado.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	4
AGRADECIMENTOS.....	5
SUMÁRIO	6
LISTA DE FIGURAS	8
LISTA DE SÍMBOLOS.....	16
RESUMO.....	17
ABSTRACT.....	18
1. INTRODUÇÃO	19
2. OBJETIVOS	26
2.1. Objetivos Específicos	26
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	27
3.1. Aços ARBL API5L	27
3.2. Corrosão	30
3.2.1. Processos Corrosivos	33
3.2.2. Propriedades do CO ₂ e Corrosão em Presença de Dióxido de Carbono..	34
3.2.3. Propriedades Termodinâmicas do Sistema CO ₂ – H ₂ O	36
3.2.4. Mecanismo e Principais Produtos da Corrosão por CO ₂ em ambiente sem Oxigênio	40
3.2.5. Influência da Temperatura e do pH na Formação dos Filmes de Produto de Corrosão.....	43
3.2.6. Influência da Composição Química e da Microestrutura do Aço.....	49
3.2.7. Influência da Pressão Subcrítica e Supercrítica no Processo de Corrosão por CO ₂	51
4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	57
4.1. Seleção e Corte do Aço	57
4.2. Caracterização do Aço quanto à Microestrutura e Composição Química ..	58
4.3. Preparação das Amostras para os Ensaios de Indução à Corrosão	59
4.4. Indução à Corrosão do Aço.....	60
4.5. Caracterização dos Produtos de Corrosão.....	63
4.5.1. Difração de raios X (DRX).....	63

4.5.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV e FEG) e Espectroscopia de Energia Dispersa (EDS).....	64
4.5.3. Ensaio de Perda de Massa por Imersão.....	65
4.5.4. Ensaio de Impedância Eletroquímica e Polarização Potenciodinâmica ..	66
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	71
5.1. Solubilidade do CO₂ e pH no Sistema Binário CO₂-H₂O: Modelo de Duan..	71
5.2. Propriedades dos Filmes de Produtos de Corrosão.....	73
5.2.1 Difração de Raios X (DRX)	74
5.2.2. Morfologia, Espessura e Composição Química: CO ₂ Úmido-168 horas e 360 horas.	75
5.2.3. Perda de Massa e Taxas de Corrosão - CO ₂ Úmido-168 horas e 360 horas	81
5.2.4. Impedância Eletroquímica e Polarização Potenciodinâmica - CO ₂ Úmido-168 horas e 360 horas:	85
5.2.5 Morfologia, Espessura e Composição Química -. Água Saturada com CO ₂ -168 horas e 360 horas.	91
5.2.6: Perda de Massa e Taxas de Corrosão - Água Saturada com CO ₂ - 168 horas e 360 horas	97
5.2.7. Impedância Eletroquímica e Polarização Potenciodinâmica - Água Saturada com CO ₂ - 168horas e 360 horas	101
5.3 Influências dos Diferentes Tempos de Exposição	107
5.3.1 Taxas de Corrosão (Perda de Massa) em Meio de CO ₂ Úmido.....	107
5.3.2 Potencial de Corrosão (E _{corr}) em Meio de CO ₂ Úmido	107
5.3.3 Taxas de Corrosão (Perda de Massa) em Meio de Água Saturada com CO ₂	108
5.3.4 Potencial de Corrosão (E _{corr}) em Meio de Água Saturada com CO ₂	109
6. CONCLUSÕES	112
7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	114
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	115
9. PUBLICAÇÕES RELACIONADAS A ESTE TRABALHO	129
10. APÊNDICE A.....	130

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Percentuais Antropogênicos de emissão de GEE (Gases de Efeito Estufa). Fonte: Adaptado de <i>International Energy Agency</i> , 2015.....	20
Figura 1.2. Captura e Armazenamento de Dióxido de Carbono (CCS). Fonte: Ketzler, 2006.	21
Figura 3.1. Ciclo dos Metais. Fonte: Pannoni, 2004.....	31
Figura 3.2. Corrosão uniforme em aço por CO ₂ . Fonte: Go-Tech, 2015.	32
Figura. 3.3. Corrosão por <i>pitting</i> em tubo de aço. Fonte: Fonte: Go-Tech, 2015.	32
Figura 3.4. Fundamentos da Corrosão (1) cátodo (c) e (2) ânodo (a) Fonte: Adaptado. Panonini, 2008.	34
Figura 3.5. Diagrama de fases do CO ₂ em diferentes temperaturas e pressões. Fonte: Adaptado. Bachu, 2002.....	35
Figura 3.6. (a) Densidade do CO ₂ em diferentes pressões. Fonte: Bachu, 2003. (b) Viscosidade do CO ₂ em diferentes temperaturas e pressões.	36
Figura 3.7. Solubilidade do CO ₂ em água em relação a diferentes temperaturas e pressões. Fonte: Hangx, 2005.	36
Figura 3.8. Solubilidade calculada (modelo de Spycher <i>et al.</i>). (a) Água em meio de CO ₂ . (b) CO ₂ em meio de água para aço API X65 em diferentes temperaturas e pressões. Fonte: Choi <i>et al.</i> 2011.....	38
Figura 3.9. Variação das concentrações calculadas (a) H ₂ CO ₃ ⁻ (b) HCO ₃ ⁻ e (c) CO ₃ ²⁻ em diferentes pressão e temperaturas. Fonte: Choi <i>et al.</i> , 2011.....	39
Figura 3.10. Morfologias de camadas protetoras e não protetoras. Fonte: Gomes, 2005.	42
Figura 3.11. Taxas de Corrosão em diferentes temperaturas do aço API 110 quando exposto à solução salina e 4 MPa de pressão. Fonte: Yin <i>et al.</i> , 2009. .	43
Figura 3.12. Corrosão pelo CO ₂ de aços ao carbono em diferentes temperaturas. Fonte: Ferreira, 1998.....	44
Figura 3.13. Imagens de MEV (vista do topo) (a) API X52, (b) API X56 à 90 °C e (c) API X52 (d) API X56 à 120 °C, à 2,1 MPa. Fonte: Das e Khanna, 2004.	45

- Figura 3.14. Imagens MEV (vista do topo) para o aço X70 exposto a 65°C em pH (a) 5.5, (b) 6 e (c) 6.5 por 72h. Fonte: Nazzari *et al.*, 2010.....46
- Figura 3.15. Imagens MEV aço X 70 exposto a 75°C em pH (a) 5.5, (b) 6 e (c) 6.5 por 72h. Fonte: Nazzari *et al.*, 2010.46
- Figura 3.16. Imagens MEV (visto de topo) aço X70 exposto a 85°C em pH (a) 5.5, (b) 6 e (c) 6.5 por 72h. Fonte: Nazzari *et al.*, 2010.46
- Figura 3.17. MEV (imagem da seção transversal) do filme de carbonato de ferro formado à (a) 65 °C, (b) 75 °C e (c) 85 °C em pH 6.5 durante 72 h. Fonte: Nazzari *et al.*, 2010.47
- Figura 3.18. Taxa de corrosão dos aços P110, N80 e J55 em função da temperatura em água saturada com SC-CO₂ por 96 h. Fonte: Cui *et al.*, 2006.....48
- Figura 3.19. MEV – Morfologia dos filmes de produto de corrosão formados em um aço J55 na pressão de 8,274 MPa em condições estáticas nas temperaturas: (a) 60 °C, (b) 90 °C, (c) 120 °C e (d) 150 °C. Fonte: Cui *et al.*, 2006.....48
- Figura 3.20. Microestrutura (a) ferrítica/perlítica e (b) martensítica do aço com carbono com 0,38 %C, 0,99 %Mn e 0,17 %Cr. Fonte: Paolinelli *et al.*, 2008.50
- Figura 3.21. Imagens de superfícies das amostras expostas ao meio aquoso saturado com CO₂ em aquífero salino, a 60 °C em pressão ambiente. Fonte: Adaptado de. Pfening *et al.*, 2011.51
- Figura 3.22. Análise de difração de raios X do produto de corrosão formado a 80°C em diferentes tempos de exposição (a) pressão subcrítica e (b) pressão supercrítica. Fonte: Zhang *et al.*, 2012.54
- Figura 3.23. Imagens de topo do produto de corrosão formado a 1 MPa e a 80°C em diferentes tempos de exposição (a: 0,5h, b: 2h, c: 7h, d: 23h, e: 48h, f: 96h e g:168h). Fonte: Zhang^a *et al.*, 2012.54
- Figura 3.24. MEV Imagens de topo dos produtos de corrosão formados em 9,5 MPa e a 80°C em diferentes tempos de exposição (a: 0,5h, b: 2h, c: 7h, d: 23h, e: 48h f: 96h e g:168h). Fonte: Zhang^a *et al.*, 2012.55
- Figura 3.25. Taxas de corrosão do aço X65 exposto à água saturada com CO₂ para baixa pressão e para pressão supercrítica a 80 °C e diferentes tempos de exposição. Fonte: Zhang^a *et al.*, 2012.55
- Figura 3.26. Taxas de corrosão simuladas e obtidas experimentalmente mostrando o efeito da pressão parcial de CO₂. Condições do teste: Temperatura = 60

°C; pH = 5,1; velocidade de fluxo na superfície do aço = 1 m/s. Fonte: Nêsic *et al.*,2007.....56

- Figura 4.1 Dimensões das amostras do aço API5L X65 utilizadas no estudo.57
- Figura 4.2. Imagens de microscopia óptica (a) transversal e (b) longitudinal da microestrutura do aço API5L X65 por microscopia ótica do aço API5L X65 em um aumento de 500X.Reagente Nital 3%.Grãos de ferrita acicular e perlita na microestrutura.59
- Figura 4.3. Imagem de MEV da microestrutura do aço API5L X65 por microscopia eletrônica de varredura (SE) do aço API5L X65 em um aumento de 1000X. Reagente Nital 3%. Grãos de ferrita acicular, perlita e carbonetos nos contornos de grão.....59
- Figura 4.4. Fluxograma dos experimentos realizados em meios distintos para pressões de 2 MPa, 5 MPa, 10 MPa, 15 MPa e 20 MPa em diferentes tempos de exposição sob temperatura constante de 50 °C.60
- Figura 4.5. (a) Reator de Aço inoxidável AISI 316L e (b) Prateleira de polietileno com hastes de nylon.61
- Figura 4.6. Desenho esquemático do vaso de pressão em corte longitudinal, ilustrando a distribuição dos corpos de prova nos dois diferentes meios de: CO₂ úmido e água saturada com CO₂. Fonte: Adaptado de Dalla Vecchia, 2012.....62
- Figura 4.7. Gráfico de Perda de Massa em função no número de ciclos de imersão. Fonte: Adaptado de ASTM G1-03,2010.65
- Figura 4.8. (a) Potenciostato/galvanostato modelo PGSTAT302 N e (b) Célula eletroquímica.....67
- Figura 4.9. Representação gráfica dos Diagramas de Bode da espectroscopia de impedância eletroquímica, sendo: A) Diagrama de Bode com representação do $\log |Z|$ vs o $\log \omega$, e B) Diagrama de Bode com representação do ângulo de fase vs $\log \omega$. Fonte: Wolyneq, 2003.68
- Figura 4.10. Representação gráfica do diagrama de Nyquist para medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica, onde no eixo da abscissa é plotada a componente real (Z_r) e no eixo da ordenada a componente imaginária ($-Z_{i_{mag}}$). Fonte: Wolyneq, 2003.....69
- Figura 4.11. Diagrama hipotético de polarização anódica e catódica. Fonte: ASTM G63-89, 2010.70

- Figura 5.1. Concentração de água presente no meio de CO₂ úmido calculados pelo modelo de Duan para 50 °C e pressões subcríticas (1; 2; 5 e 6) MPa, pressão crítica (7,38 MPa) e pressões supercríticas (8; 10; 15 e 20) MPa..... 72
- Figura 5.2. Concentração de CO₂ dissolvido no meio de água saturada calculados pelo modelo de Duan para 50 °C e pressões subcríticas (1; 2; 5 e 6) MPa, pressão crítica (7,38 MPa) e pressões supercríticas (8; 10; 15 e 20) MPa..... 72
- Figura 5.3. pH em função das pressões subcríticas (1; 2; 5 e 6) MPa, pressão crítica (7,38 MPa) e pressões supercríticas (8; 10; 15 e 20) MPa a 50 °C calculados pelo modelo de Duan. 73
- Figura 5.4. (a) Amostra do aço API5L X65 exposta ao meio de CO₂ úmido e (b) amostra do aço API5L X65 exposta ao meio de água saturada com CO₂ em pressão de 10 MPa, 50 °C. 73
- Figura 5.5. Difrátogramas dos filmes de produtos de corrosão formados sob condições de 50 °C, em pressões subcríticas (a) e (b) (2 MPa e 5 MPa) em 168h e 360 h, respectivamente, e em pressões supercríticas (c) e (d) (15 MPa e 20 MPa) em água saturada com CO₂ em 360 h e o (e) aço nu. 74
- Figura 5.6 (a), (b), (d) e (e) Imagens de MEV (vista de topo - SE) do aço API5L X65 e (c) e (f) Imagens da seção transversal (BSE) para as pressões de 2 MPa e 5 MPa na presença de CO₂ úmido, 50 °C por 168 h..... 76
- Figura 5.7. (a), (b), (d) e (f) Imagens de MEV (vista de topo - SE) do aço API5L X65 e (c), (e) e (g) Imagens da seção transversal (BSE) para as pressões de 10 MPa, 15 MPa e 20 MPa na presença de CO₂ úmido, 50 °C por 168 h. 77
- Figura 5.8. (a) e (c) Imagens do MEV (vista de topo - SE) da amostra de aço API5L X65 para pressões de 5 MPa e 20 MPa em meio de CO₂ úmido por 168 h, (b) e (d) Espectros de EDS. 78
- Figura 5.9 (a), (c) e (d) Imagens de MEV (vista de topo - SE) do aço API5L X65 e (b) e (e) (seção transversal – BSE) para 2 MPa e 5 MPa, respectivamente. Expostas à CO₂ úmido, 50 °C por 360 h. 79
- Figura 5.10. (a), (c) e (e) Imagens de MEV (vista de topo - SE) do aço API5L X65 e (b), (d) e (f) Imagens da seção transversal (BSE) para as pressões de 10 MPa, 15 MPa e 20 MPa na presença de CO₂ úmido, 50 °C por 360 h. ... 80
- Figura 5.11. (a) e (c) Imagens do MEV (vista de topo e seção transversal, respectivamente) da amostra de aço API5L X65 para pressões de 5 MPa e 15 MPa, respectivamente em meio de CO₂ úmido por 360 h, (b) e (d) Espectros de EDS. 81

- Figura 5.12 Perda de massa em função dos ciclos de decapagem química dos filmes de produtos de corrosão expostos ao meio de CO₂ úmido para pressões subcríticas (2 MPa e 5 MPa) e supercríticas (10 MPa, 15 MPa e 20 MPa) por 168 h.82
- Figura 5.13. Taxas de Corrosão do aço API5L X65 quando exposto a pressões subcríticas (2 MPa e 5 MPa) e supercríticas (10 MPa, 15 MPa e 20 MPa) em presença do meio de CO₂ úmido por 168 h.83
- Figura 5.14. Perda de massa em função dos ciclos de decapagem química dos filmes dos produtos de corrosão expostos no meio CO₂ úmido para pressões subcríticas (2 MPa e 5 MPa) e supercríticas (10 MPa, 15 MPa e 20 MPa) por 360 h.84
- Figura 5.15. Taxas de Corrosão do aço API5L X65 quando exposto a pressões subcríticas (2 MPa e 5 MPa) e supercríticas (10 MPa, 15 MPa e 20 MPa) no meio de CO₂ úmido por 360 h.85
- Figura 5.16. Diagrama de Nyquist para os filmes de produtos de corrosão formados em pressões subcríticas em presença do meio CO₂ úmido em 168 h. ...85
- Figura 5.17. Diagramas de Nyquist para os filmes de produtos de corrosão formados em pressões supercríticas em presença do meio CO₂ úmido em 168 h.86
- Figura 5.18. Curvas de polarização potenciodinâmica dos filmes de corrosão. Condições: (2 MPa e 5 MPa) e (10 MPa, 15 MPa e 20 MPa) para o meio de CO₂ úmido por 168 h e aço nu.87
- Figura 5.19. Diagramas de Nyquist para dos filmes de produtos de corrosão formados em pressões subcríticas em presença do meio CO₂ úmido em 360 h.88
- Figura 5.20. Diagramas de Nyquist para dos filmes de produtos de corrosão formados em pressões supercríticas e em presença do meio CO₂ úmido em 360 h.89
- Figura 5.21. Curvas de polarização dos filmes de corrosão. Condições: (2 MPa e 5 MPa) e (10 MPa, 15 MPa e 20 MPa) para o meio de CO₂ úmido por 360 h e aço nu.90
- Figura 5.22. (a) e (c) Imagens de MEV (vista de topo - SE) do aço API5L X65 e (b) e (d) (seção transversal – BSE) para 2 MPa e 5 MPa, respectivamente. Expostas à água saturada com CO₂, 50 °C por 168 h.91
- Figura 5.23. (a), (c) e (e) Imagens de MEV (vista de topo - SE) do aço API5L X65 e (b), (d) e (f) Imagens da seção transversal (BSE) para as pressões de 10

- MPa, 15 MPa e 20 MPa na presença de água saturada com CO₂ úmido, 50 °C por 168 h. 92
- Figura 5.24. Imagens do MEV (vista seção transversal - BSE) dos filmes na superfície do aço API5L X65 na pressão de 5 MPa (a) e 15 MPa (b) e os espectros das áreas selecionadas em EDS(c) e (d) em água saturada com CO₂ por 168 h. 93
- Figura 5.25. (a) e (c) Imagens de MEV (vista de topo – SE) do aço API5L X65 e (b) e (d) (seção transversal – BSE) para 2 MPa e 5 MPa, respectivamente. Expostas à água saturada com CO₂, 50 °C por 360 h. 94
- Figura 5.26. (a), (c) e (e) Imagens de MEV (vista de topo – SE) do aço API5L X65 e (b), (d) e (f) Imagens da seção transversal (BSE) para as pressões de 10 MPa, 15 MPa e 20 MPa na presença de água saturada com CO₂ úmido, 50 °C por 360 h. 95
- Figura 5.27. (a).Imagem do MEV (vista transversal) do filme na superfície do aço API5L X65 em 2 MPa em meio de água saturada com CO₂ por 360h, (b) espectro de EDS da área selecionada. 96
- Figura 5.28. (a) Imagem da seção transversal (BSE) de MEV e (b) *line scan* do aço API5L para a pressões de 15 MPa na presença de água saturada com CO₂ úmido, 50 °C por 360 h. 96
- Figura 5.29. Imagens do MEV (vista seção transversal) - Mapeamento do filme de produto de corrosão no aço API5L X65 na pressão de 15 MPa em água saturada com CO₂ por 168 h. 97
- Figura 5.30. Gráfico de Perda de massa em função dos ciclos de decapagem química dos aços API5L X65 expostos no meio de água saturada com CO₂ para pressões subcríticas (2 MPa e 5 MPa) e supercríticas (10 MPa, 15 MPa e 20 MPa) por 168 h. 98
- Figura 5.31. Taxas de corrosão do aço API5L X65 para pressões subcríticas (2 MPa e 5 MPa) e supercríticas (10 MPa, 15 MPa e 20 MPa) no meio de água saturada com CO₂ por 168 h. 99
- Figura 5.32. Perda de massa em função dos ciclos de decapagem química dos aços API5L X65 expostos no meio de água saturada com CO₂ para pressões subcríticas (2 MPa e 5 MPa) e supercríticas (10 MPa, 15 MPa e 20 MPa) por 360 h. 100
- Figura 5.33 Taxas de corrosão do aço API5L X65 a diferentes pressões no meio de água saturada com CO₂ por 360 h. 101

- Figura 5.34. Diagramas de Nyquist para os filmes de produtos de corrosão formados em pressões subcríticas e em presença de água saturada com CO₂ em 168 h. 101
- Figura 5.35. Diagramas de Nyquist para os filmes de produtos de corrosão formados em pressões supercríticas e em presença de água saturada com CO₂ em 168 h. 102
- Figura 5.36. Curvas de polarização dos filmes de corrosão. Condições: (2 MPa e 5 MPa) e (10 MPa, 15 MPa e 20 MPa) para o meio de água saturada com CO₂ por 168 h e aço nu. 103
- Figura 5.37. Diagramas de Nyquist para os filmes de produtos de corrosão formados em pressões subcríticas e em presença de água saturada com CO₂ em 360 h. 104
- Figura 5.38 Diagramas de Nyquist para os filmes de produtos de corrosão e em pressões supercríticas em presença de água saturada com CO₂ em 360 h. 105
- Figura 5.39. Curvas de polarização dos filmes de corrosão. Condições: (2 MPa e 5 MPa) e (10 MPa, 15 MPa e 20 MPa) para o meio de água saturada com CO₂ por 360 h e aço nu. 106
- Figura 5.40. Taxas de Corrosão das pressões subcríticas (2 MPa e 5 MPa) e pressões supercríticas (10 MPa, 15 MPa e 20 MPa), a 50°C no meio de CO₂ úmido nos tempos de 168 h e 360 h. 107
- Figura 5.41. Comportamento eletroquímico (E_{corr}) dos filmes de produtos de corrosão em pressões de (2 e 5) MPa e de (10, 15 e 20) MPa, a 50 °C em meio de CO₂ úmido por 168 h e 360 h. 108
- Figura 5.42. Taxas de Corrosão das pressões subcríticas (2 MPa e 5 MPa) e pressões supercríticas (10 MPa, 15 MPa e 20 MPa) no meio de água saturada com CO₂ nos tempos de 168 h e 360 h. 108
- Figura 5.43. Comportamento eletroquímico (E_{corr}) dos filmes de produtos de corrosão em pressões subcríticas e pressões supercríticas, a 50°C em meio de água saturada com CO₂ por 168 h e 360 h. 109
- Figura 5.44. (a) Concentração de bicarbonato, (b) Concentração de carbonato no meio de água saturada calculados pelo modelo de Duan para 50 °C e pressões subcríticas (2 e 5) MPa e supercríticas (10; 15 e 20) MPa ... 111

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Resistência mecânica requerida para aços API. Fonte: API5L.	28
Tabela 3.2. Composição química (%) dos aços API5L. Fonte: API.....	29
Tabela 4.1. Composição química (%) do aço API5L X65 analisado por espectrometria de emissão óptica.	58
Tabela 4.2. Classificação da taxa de corrosão segundo a norma NACE RP-07-75..	66
Tabela 5.1 Parâmetros eletroquímicos em diferentes pressões no meio de CO ₂ úmido por 168h e no aço nu.....	88
Tabela 5.2. Parâmetros eletroquímicos em diferentes pressões no meio de CO ₂ úmido por 360h e no aço nu.....	90
Tabela 5.3. Tabela dos parâmetros eletroquímicos em diferentes pressões no meio de água saturada com CO ₂ por 168h.....	104
Tabela 5.4. Tabela dos Parâmetros Eletroquímicos em pressões subcríticas (2 MPa e 5 MPa) e pressões supercríticas (10 MPa, 15 MPa e 20 MPa) em água saturada com CO ₂ por 360 h.....	106

LISTA DE SÍMBOLOS

ppmv	Unidade de fração volumétrica - partes por milhão em volume	
PIB	Produto Interno Bruto	
IPCC	Painel Internacional de Mudanças Climáticas	
CCS	Sistema de captura, transporte e armazenamento	
EOR	Recuperação avançada de óleo	
API	<i>American Petroleum Institute</i>	
ARBL	Alta resistência e baixa liga	
DRX	Difração de raios X	
MEV	Microscopia eletrônica de varredura	
FEG	Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo	
EDS	Espectroscopia de energia dispersa	
BSE	<i>Backscattering electron</i>	
M	Molaridade	mol
TC	Taxa de corrosão	mm/a
A	Área	cm ²
ρ	Densidade do aço	g/cm ³
w	Perda de massa	g
k	Constante	
t	Tempo de exposição	h
ET	Eletrodo de trabalho	
ECS	Eletrodo de referência de calomelano saturado	
CE	Contra eletrodo	
Pa	Pascal	N/m ²
pH	Potencial hidrogeniônico	
E_{corr}	Potencial de corrosão	V
I_{corr}	Densidade de corrente de corrosão	$\mu\text{A}/\text{cm}^2$
R_p	Resistência à polarização	$\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$

RESUMO

SCHMITZ DE AZEVEDO RODRIGUES, Tania Regina. **Corrosão do aço API5L X65 por CO₂: propriedades dos filmes de produto de corrosão em pressões subcríticas e supercríticas.** Porto Alegre. 2016. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

Neste estudo avaliou-se a influência da pressão na formação dos filmes de produto de corrosão no aço API5L X65 utilizado na indústria de petróleo e gás. A corrosão foi promovida em ambientes de CO₂ úmido e água saturada com CO₂ a 50°C, durante 168 horas e 360 horas, em pressões subcríticas de 2 MPa e 5 MPa e supercríticas de 10 MPa, 15 MPa e 20 MPa. Utilizou-se o modelo termodinâmico de Duan a fim de obter informações sobre solubilidade do CO₂ em água, a concentração de água presente no CO₂ úmido e o pH para as condições experimentais utilizadas neste trabalho. As taxas de corrosão foram determinadas por ensaios de perda de massa, os filmes de produtos de corrosão foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura, por medidas eletroquímicas de impedância e de polarização potenciodinâmica e difração de raios X. Os resultados indicaram que, para 168 horas, os cristais de carbonato de ferro foram maiores para o meio de água saturada com CO₂ que em meio de CO₂ úmido, com exceção em 20 MPa. Os filmes de produtos de corrosão formados durante 168 horas e 360 horas, em ambos os meios e pressões, apresentaram morfologia típica de carbonato de ferro. Os filmes tendem a ser mais densos com o aumento do tempo de imersão, porém não necessariamente mais protetores. As taxas de corrosão foram classificadas como severas, segundo a NACE-RP-07-75 tanto para as pressões subcríticas quanto para supercríticas no meio de água saturada com CO₂, em ambos os tempos de exposição. Em 168 horas a maior taxa de corrosão ocorreu em 15 MPa em água saturada com CO₂. Para 360 horas, em pressões supercríticas, a taxa de corrosão aumentou com o aumento da pressão e as taxas de corrosão mais altas foram observadas para o meio de água saturada com CO₂. Os ensaios eletroquímicos de impedância não apresentaram diferenças significativas à resistência à polarização em pressões subcríticas, para 168 horas, para ambos os meios. Em 360 horas, em pressões subcríticas, a maior resistência à polarização foi em 5 MPa também para os dois meios. Já para pressões supercríticas, a maior resistência à polarização foi em 15 MPa no meio de CO₂. Os ensaios de polarização potenciodinâmica indicaram que em 168 horas houve redução na velocidade de dissolução dos filmes formados em 10 MPa e 20 MPa em ambos os meios. Para 360 horas, o potencial de corrosão foi mais ativo em 5 MPa para água saturada com CO₂, não havendo diferenças significativas para o meio de CO₂ úmido.

Palavras-Chaves: aço API5L X65; corrosão por CO₂; pressão subcrítica e supercrítica

ABSTRACT

SCHMITZ DE AZEVEDO RODRIGUES, Tania Regina **API5L X65 steel corrosion by CO₂: properties of corrosion product films in subcritical and supercritical pressures.** Porto Alegre. 2016. PhD. Thesis. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

This study investigates the influence of pressure on the formation of corrosion product scales on API 5L X65 steel used in the oil and gas industry. Experiments were performed in humid CO₂ and water saturated with CO₂ environments at 50°C for periods of 168 and 360 hours in 2 MPa and 5 MPa subcritical conditions and 10 MPa, 15 MPa and 20 MPa supercritical conditions. The thermodynamic model of Duan was used to obtain information about CO₂ solubility in water, the water concentration present in the humid CO₂ and the pH for the experimental conditions used in this work. Corrosion rates were determined by weight loss tests, and the scales were characterized by scanning electron microscopy, electrochemical measurements and X-ray diffraction. The results showed that for the 168 hours exposure time, the size of iron carbonate crystals formed in CO₂ saturated water was bigger in relation to the ones formed in humid CO₂ environments, with the exception of the experiment performed at 20 MPa. The scales formed in 168 hours and 360 hours exposure time, in both environments and pressures, showed typical morphology of iron carbonate. It was also observed that the films tend to be more compact with increased immersion time, but not necessarily more protective. Corrosion rates were classified as severe according to NACE-RP-07-75 for both subcritical to supercritical pressures in CO₂ saturated water environment and for both exposure times. In the case of 168 hours of exposure and CO₂ saturated water environment, the highest corrosion rate occurred at 15 MPa. Already for 360 hours exposure times, performed at supercritical pressures, the corrosion rates increased with increasing pressure and the higher corrosion rate values were observed in water saturated with CO₂. Electrochemical impedance tests showed no significant differences in resistance to polarization in subcritical pressures to 168 hours for both environments. As for supercritical pressures, higher polarization resistance was 15 MPa for also both environments. As for supercritical pressures, higher polarization resistance was 15 MPa in CO₂ environment. Potentiodynamic polarization tests indicated that at 168 hours of immersion, there was a reduction in the rate of dissolution of the films formed at 10 MPa and 20 MPa in both environments. For the 360 hours of immersion, the corrosion potential was most active at 5 MPa for water saturated with CO₂, with no significant differences of humid CO₂ environment.

Key-words: API5L X65 steel, CO₂ corrosion, subcritical and supercritical pressures.

1. INTRODUÇÃO

A formação de dióxido de carbono (CO_2) é resultante, principalmente, de emissões devido à queima de combustíveis e emissões fugitivas da indústria de petróleo, gás e carvão fóssil entre outras fontes. O aumento de mais de 40 % das concentrações de CO_2 na atmosfera desde os tempos pré-industriais foram gerados, principalmente, por emissões de combustíveis fósseis. A concentração deste gás no período pré-industrial era cerca de 280 ppmv.

Os cientistas do clima têm observado um aumento significativo de dióxido de carbono, em média de 2 ppmv/ano, nos últimos dez anos. Em 2013, a concentração de CO_2 atingiu 396 ppmv (IPCC, 2014).

Apesar das políticas de redução das emissões de gases de efeito estufa, do aumento da eficiência energética e do incentivo a programas de combustíveis mais limpos, as emissões globais de CO_2 provenientes da queima de combustíveis continuam a aumentar, atingindo mais de 2 milhões de toneladas de CO_2 equivalente em 2014 (PNUMA, 2015).

Dados de 2014 divulgados pelo SEEG (Sistema de Estimativa de Emissões de Gases de Efeito Estufa) indicam que 31 % das emissões totais são geradas pelo setor energético, o qual emitiu 479 Mt (CO_2).

Na Figura 1.1 pode-se observar o percentual de emissões de CO_2 proveniente de vários setores da economia.

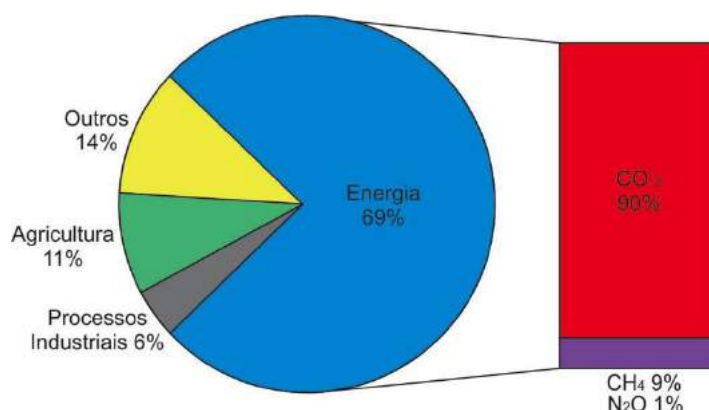


Figura 1.1. Percentuais Antropogênicos de emissão de GEE (Gases de Efeito Estufa). Fonte: Adaptado de *International Energy Agency*, 2015.

O fornecimento de energia continuará a ser dominado por combustíveis fósseis até meados do século. Entre os combustíveis, o carvão foi responsável pela maior parte das emissões, devido ao seu elevado teor de carbono por unidade de energia liberada, seguido de petróleo e gás natural (AIE, 2015).

O Brasil emitiu 440,24 Mt/ano (CO₂) proveniente de combustíveis fósseis (IEA, 2015). Há várias razões que explicam as emissões globais de CO₂ atribuídas a um país: como o tamanho de sua população, sua matriz energética, o produto interno bruto (PIB), entre outros.

A preocupação em relação às emissões de CO₂ oriundas da exploração, transporte e/ou de vazamentos nas tubulações de óleo e gás para o meio ambiente, fazem parte da atenção da indústria petrolífera. Com o interesse de minimizar as emissões de CO₂ provenientes da exploração e produção de óleo e gás natural, de forma segura e economicamente viável, vem sendo desenvolvido a tecnologia captura e armazenamento de CO₂ (*carbon capture and storage-CCS*). A sua importância na mitigação das mudanças climáticas vai depender de uma série de fatores, incluindo incentivos financeiros previstos para a implantação, pois é importante salientar que o custo da captura do CO₂ é um dos grandes desafios atualmente nos processos de CCS, e se os riscos de armazenamento podem ser controlados com sucesso. Os processos utilizados na captura e armazenamento de CO₂ (CCS) podem ter um papel único e vital a desempenhar na transição mundial para uma economia de baixo carbono sustentável, tanto na geração de energia

quanto na indústria (IEA, 2015). O principal objetivo desta tecnologia é de capturar o dióxido de carbono proveniente de fontes emissoras estacionárias antes de sua emissão para a atmosfera, pressurizar e transportar para, então, ser armazenado. A resistência à degradação dos materiais empregados na construção dos poços deve garantir o armazenamento de CO₂ por longos períodos de anos (centenas de anos) em formações geológicas, como campos de óleo e gás natural, aquíferos salinos e em camadas de carvão profundas (Bachu, 2000), conforme pode ser observado na Figura 1.2.

Assim sendo, o CCS contribui para a mitigação dos impactos ambientais, permitindo que a energia fóssil continue a ser utilizada até que novas alternativas de energias renováveis possam ser aplicadas (Li *et al.*, 2011; Smith, 2011). De acordo com o Relatório de Avaliação do IPCC, não há uma única opção de tecnologia que irá reduzir as emissões de CO₂ para alcançar as metas de mitigação necessárias (IPCC, 2005).

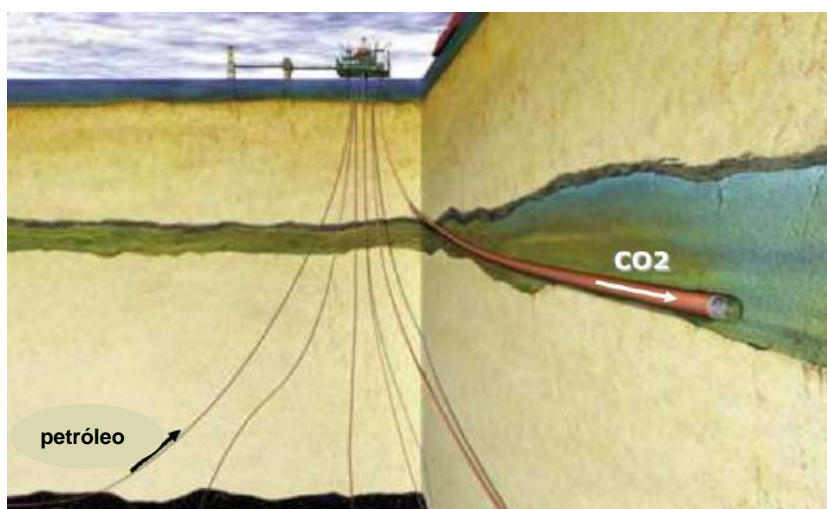


Figura 1.2. Captura e Armazenamento de Dióxido de Carbono (CCS). Fonte: Ketzler, 2006.

A indústria de petróleo sabe dos problemas causados pelo CO₂ dissolvido em água ou soluções aquosas, pois podem causar danos severos tanto na produção quanto no transporte de hidrocarbonetos.

A tecnologia de recuperação avançada de óleo (*Enhanced Oil Recovery - EOR*) utilizada para injetar grandes quantidades de CO₂ no interior das formações geológicas vem sendo empregada mundialmente. Como exemplo, a unidade de

Sacroc (*Scurry Area Canyon Reef Operators Commmmitee*), Texas (EUA), a qual possui o registro mais completo de materiais de construção e experiência em *EOR*, onde a primeira grande linha de dutos dos EUA foi construída em 1970, utilizando o aço API5L X65 nos principais 290 km. A operação é feita a uma pressão mínima de 9,6 MPa e transporta 12.000 ton/dia de CO₂ desde 1988 (Smith, 2011). Outro exemplo, é o campo de Weynburn, Canadá, onde o fluido de CO₂ igualmente é bombeado a alta pressão no reservatório e este se mistura com o petróleo, fazendo com que se torne menos viscoso, forçando a saída do petróleo dos poros das rochas, fluindo mais facilmente. A água também é bombeada nos poços de injeção, alternadamente com o CO₂ para empurrar o petróleo em direção aos poços produtores (Choi, 2013).

No Brasil, com a descoberta das bacias *offshore* de Campos e de Santos, no litoral paulista (Pré-Sal), os quais se encontram em profundidades que variam entre 2 e 7 Km abaixo da superfície do oceano, há grande preocupação com a corrosão por CO₂, pois as concentrações de CO₂ nestas profundidades são muito maiores do que em outros campos petrolíferos. Estas bacias apresentam potencial para o desenvolvimento do armazenamento geológico (Ketzer *et al.*, 2007).

O campo de Sleiper, localizado no mar do Norte da Noruega é o primeiro projeto comercial de armazenamento de CO₂ em um aquífero salino profundo que envolve CCS. O CO₂ extraído desde 1996, quando a produção de gás teve início, tem sido reinjetado em um processo *offshore* às profundezas subterrâneas em um aquífero salino pela empresa Statoil (Jolley, 2006). O projeto é responsável pelo armazenamento de um milhão de toneladas de CO₂ anualmente, o que equivale cerca de 3% das emissões totais anuais de CO₂ da Noruega. Espera-se que desde a implantação até o final do tempo de vida deste projeto sejam armazenados em torno de 20 milhões de toneladas de CO₂ (Baklid *et al.*, 1996).

A construção de dutos no Brasil iniciou nos anos 1940-1950 e se expandiu nos anos 1970. A malha de dutos de transporte de gás natural no Brasil se estende por mais de 9.000 km e a Petrobrás opera com 30.000 km de extensão entre dutos de transporte de óleo e gás natural (Petrobrás, 2015). No Brasil, a malha dutoviária

permite a circulação de expressivo volume de petróleo, derivados e gás natural, em todas as regiões do país (Furtado e Fernandes, 2002).

A maioria dos dutos de petróleo é de aço com carbono soldados de seção circular, especialmente desenvolvido e construído, segundo especificações de segurança da API (*American Petroleum Institute*). Os dutos desempenham papel fundamental no transporte de petróleo e seus derivados, interligando áreas de produção, portos, refinarias e centros consumidores. Sistemas de dutos transportam uma grande quantidade de diferentes tipos de petróleo e seus derivados a custos mais baixos que outros tipos de modais (Kenji, 2007). Os dutos podem ser terrestres ou submarinos, quando classificados quanto ao lugar onde se encontram. São chamados de oleodutos ou de gasodutos quando classificados quanto ao produto transportado (Petrobrás, 2012).

O primeiro tubo de ferro fundido foi utilizado em dutos em 1834, em Millville, Nova Jersey, nos Estados Unidos, representando um marco importante na indústria de gás. Mas, apenas em 1863, foram utilizados dutos de ferro fundido por Samuel Van Syckle em uma via de 8 km a uma profundidade de 60 cm para transportar óleo. Posteriormente, o seu uso foi ampliado para transportar petróleo e seus derivados (Usiminas, 2007).

Os aços para tubulações na indústria do petróleo são classificados, segundo a API, em função também de sua aplicação, composição química e resistência mecânica. Os aços utilizados especificamente na fabricação de tubos para serem utilizados em dutos de distribuição seguem a classificação API 5L (*Specification for Line Pipe Steel*).

Os aços API5L são do tipo ARBL (alta resistência e baixa liga), também conhecidos como aços microligados por possuírem elementos de liga, geralmente, nióbio, titânio, vanádio, em pequenas proporções (menores que 5 %), os quais possibilitam melhorias em termos de resistência à corrosão e propriedades mecânicas (Guimarães, 1997). Como característica, estes aços apresentam boa tenacidade, boa soldabilidade e boa resistência a trincas induzidas por hidrogênio.

O aço API5L X65, objeto de estudo neste trabalho, é utilizado em dutos para transporte de petróleo e gás natural e permite o aumento das pressões de bombeamento dos fluidos transportados a médias e altas pressões, apresentando ganhos de eficiência no bombeamento, economia de energia e otimização desse sistema de transporte. São facilmente disponíveis e satisfazem os requerimentos mecânicos (alta resistência mecânica), propriedades e custos de fabricação. Por outro lado, são pouco resistentes à corrosão generalizada por CO₂ (Něsic, 2007; Domingues, 2010; Zhang *et al.*, 2012).

Como o transporte de petróleo e seus derivados no interior dos dutos possui expressivo valor econômico, qualquer falha operacional pode significar grandes prejuízos financeiros, além dos ambientais. Portanto, o nível de exigências da fabricação dos aços utilizados em tubulações, está cada vez maior. Conforme novas tecnologias disponíveis há uma busca de melhores propriedades destes dutos, (Nuñez, 2006). Como se pode observar, a preocupação é de reduzir custos de reparos e de substituição de equipamentos e prevenir desastres ambientais (Távora, 2007).

Apesar de serem seguidos padrões de segurança internacional para a fabricação de dutos, as tubulações estão sujeitas a problemas causados pela corrosão ao longo dos anos. O próprio petróleo, quando extraído dos reservatórios, carrega sais dissolvidos, como cloretos e sulfatos bem como gases dissolvidos, como compostos nitrogenados, compostos oxigenados e compostos sulfurados. Além desses, existem também a presença de sólidos suspensos que provocam erosão nas paredes internas dos dutos, acelerando o processo de corrosão (Thomas, 2001).

Na exploração e produção de óleo e gás natural há também produção de água que cresce inversamente à produção de óleo. Este risco torna-se real quando esta fase aquosa por possuir, muitas vezes, alta salinidade, aumenta a condutividade, formando um eletrólito e, desta forma, propicia processos corrosivos nas estruturas em aço com carbono (Kermani e Morshed, 2003, López *et al.*, 2003). Este processo corrosivo depende de diversos fatores como o pH, a velocidade do

fluido, o conteúdo de CO₂, a temperatura, a pressão, entre outros (López *et al.*, 2003).

Os gases dissolvidos em água como dióxido de carbono, sulfeto de hidrogênio e oxigênio (CO₂, H₂S e O₂) promovem mudanças nas suas características, provocando a aceleração do processo corrosivo. Entre os gases dissolvidos mais comuns está o CO₂ que forma o ácido carbônico (H₂CO₃) (Távora, 2007). Assim sendo, o CO₂ presente no ambiente pode provocar corrosão severa dependendo de fatores como a temperatura, pressão parcial de CO₂, composição química da solução, pH, fluxo e características dos materiais. Desta forma, a alta concentração de CO₂ úmido ou dissolvido em água causa a corrosão, comprometendo, assim, a integridade do aço usado no transporte de CO₂ ou em oleodutos (Něsic, 2007). Pouca atenção tem sido dada ao estudo do comportamento da corrosão nas tubulações de aço de transporte de CO₂ (Sim *et al.*, 2014).

A corrosão do aço em presença de CO₂ em um meio aquoso é um processo eletroquímico. Ocorre a perda de massa do ferro, cedendo elétrons, e, portanto sendo corroído (dissolução anódica), e a deposição de produtos de corrosão, ocorrendo a redução do hidrogênio (evolução catódica).

Em condições adequadas, o produto de corrosão formado é uma camada de carbonato de ferro (FeCO₃) na superfície do aço e, dependendo de suas propriedades, as taxas de corrosão podem ser reduzidas (Li *et al.*, 2008). Na literatura há modelos matemáticos para prever as taxas de corrosão em função da pressão, mas, a maioria, aplica-se a baixas pressões, até 2 MPa (Zhang *et al.*, 2012).

Encontra-se um maior número de estudos referentes aos processos corrosivos em pressões subcríticas (Něsic e Lee, 2003; Něsic, 2007; Gao *et al.*, 2011), quando comparado aos estudos em condições supercríticas (Zhang *et al.*, 2012). Portanto, este estudo tem como objetivo avaliar a influência da pressão no processo corrosivo do aço API5L X65, para diferentes tempos de exposição.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo analisar as características dos filmes de produtos de corrosão após o processo corrosivo em meio de CO₂ úmido e água saturada com CO₂ no aço API5L X65 em diferentes pressões, visando a avaliação de sua influência na proteção à corrosão.

2.1. Objetivos Específicos

- Avaliar a corrosão no aço API5L X65 em diferentes pressões subcríticas (2 e 5) MPa e supercríticas (10, 15 e 20) MPa para tempos de exposição de 168 horas e 360 horas;
- Caracterizar os filmes de produtos de corrosão quanto à composição, estrutura, morfologia e espessura média formados na superfície do aço API5L X65;
- Analisar as propriedades eletroquímicas dos filmes de produtos de corrosão formados na superfície do aço API5L X65;
- Avaliar a influência dos filmes de produtos de corrosão formados na superfície do aço API5L X65 nas taxas de corrosão.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Aços ARBL API5L

O Instituto Americano de Petróleo (*API – American Institute of Petroleum*) regulamenta a norma ARBL API5L (*Specification for Pipe Line*) que trata da especificação dos aços utilizados em tubulações de transporte.

Os aços ARBL ou HSLA (*High Strength Low Alloy*) são aços de alta resistência e baixa liga. Estes aços possuem composição química especialmente desenvolvida para alcançar boa tenacidade, soldabilidade, resistência à formação de trincas induzidas por hidrogênio, resistência à fadiga nas juntas soldadas e resistência à corrosão (*Metals Handbook*, 1993). As especificações da API estão de acordo com a Organização Nacional de Normalização ISO 3183:2012, a qual estabelece a padronização internacional do transporte dutoviário de materiais, equipamentos, estruturas para plataformas de perfuração (*offshore*) de gás natural, petróleo e indústria petroquímica.

Estes aços possuem composição química similar ao aço carbono, com a diferença de microadições de elementos de liga. Estão presentes em pequenas quantidades elementos como Nióbio (Nb), Titânio (Ti) e Vanádio (V). Salienta-se que a soma das quantidades de Ni, Ti e V deve ser no máximo de 0,15%, além do cromo, níquel, molibdênio, cobre, nitrogênio, boro e zircônio (ISO 3183:2012).

Os aços microligados apresentam outros elementos secundários, devido aos processos de fabricação, ou para fornecer alguma característica ao aço. Como os teores dos elementos adicionados são muito baixos, não podem ser considerados aços de alta liga. Os aços chamados de aços ao carbono não ultrapassam os teores de silício em 0,6 % e de manganês em 1,65 % (ABNT NBR NM 87: 2000).

As microestruturas dos aços ao carbono de baixa liga e microligados são determinadas, além da composição química, pelos tratamentos termomecânicos utilizados durante os processos de fabricação. Os aços ARBL apresentam limite de escoamento acima de 276 MPa (40 ksi) na condição laminado. A microestrutura característica de aços ARBL sob baixas taxas de resfriamento é constituída de ferrita/perlita (API, 2000).

Para identificar um aço segundo API, utiliza-se a tensão mínima de escoamento (deformação irrecuperável do tubo) em ksi, precedido das letras A, B ou X. Os dois dígitos que determinam o valor mínimo de escoamento estão representados após as letras. Por exemplo, o aço API5L X65 possui limite de escoamento mínimo de 65 ksi (448 MPa) (Norma API, 2000), como pode-se observar na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Resistência mecânica requerida para aços API. Fonte: API5L.

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

O desenvolvimento de aços com melhores propriedades mecânicas está relacionado diretamente com razões econômicas, pois contribuem para a redução de custos na produção da malha de oleodutos e gasodutos, permitindo, então utilizar menores espessuras das paredes dos tubos, sob a mesma pressão de operação, resultando na diminuição do peso dos tubos e da quantidade de adição de material para a solda depositada em cada junta (Siciliano, 2008).

Na Tabela 3.2 apresentam-se as composições químicas da classe dos aços API para as suas diferentes famílias.

Tabela 3.2. Composição química (%) dos aços API5L. Fonte: API.

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

Notas

- a Para cada redução de 0,01% abaixo do máximo especificado para o carbono, um aumento de 0,05% acima do máximo especificado para manganês.
- b Nióbio, Vanádio ou Titânio podem ser usados se acordado com o comprador e fornecedor.
- c A Soma de Nióbio, Vanádio e Titânio não deve exceder a 0,15%.

A classe de aços API (microligados) começou a ser desenvolvido na década de 1950 na Europa no BISRA (*British Iron and Steel Research Association*) (Ouchi, 2001), onde foram estudados os fenômenos metalúrgicos durante o processo termomecânico. Em paralelo, no final da década de 1940, foi introduzido o tubo de grau X42. Em 1959 foi construído primeiro duto utilizando um aço ARBL e também houve o desenvolvimento do primeiro aço microligado X52 com baixo teor de carbono e endurecido pela microadição de elementos de liga como nióbio e vanádio (Malcon, 2007). Até a década de 1960, a produção de chapas de aço baseava-se na laminação a quente seguida de normalização, obtendo o aço X60.

No início da década de 1970, foi introduzida uma nova rota de produção de chapas chamada de laminação controlada, possibilitando a fabricação de aços com maiores requisitos de tenacidade, então utilizada na exploração de petróleo no Ártico, com grau X70, microligado com Nióbio e Vanádio e com redução do tamanho de grão e de teor de carbono. Também foi possível produzir os aços X65 e X70 com

adição de Nióbio e Vanádio, apresentando microestrutura com ferrita e perlita, grãos refinados e baixo teor de carbono. O aço X65 possuía características de baixa soldabilidade bem como, baixa resistência à fratura. Foram desenvolvidas chapas de aço com graus superiores (X80), com maior resistência mecânica, apresentando a desvantagem de que são poucos os fabricantes mundiais que dominam a tecnologia de fabricação destes aços e os riscos potenciais de uso na construção de dutos com aços ainda não suficientemente reconhecidos (Siciliano, 2008).

Como já comentado anteriormente, os aços microligados possuem melhores propriedades mecânicas e/ou maior resistência à corrosão do que os aços ao carbono. O aumento da resistência destes aços proporciona o menor consumo de material, permitindo também o transporte de gás a maiores pressões (Siciliano, 2008). É observado o uso cada vez maior de aços de alta resistência na produção de tubos para transporte de óleo e gás. A tendência mundial aponta para o desenvolvimento de novas classes de aços de ultra-alta resistência mecânica, tais como os aços X100 e X120 (Corbett *et al.*, 2003).

3.2. Corrosão

A corrosão pode ser definida como sendo a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente associada ou não a esforços mecânicos (Gentil, 2012).

Segundo Pannoni (2004), pode-se também definir a corrosão como sendo a tendência espontânea do metal produzido e conformado de reverter ao seu estado original, de mais baixa energia livre, conforme Figura 3.1. Outra definição, amplamente aceita, é a que corrosão é a deterioração de propriedades que ocorre quando um material reage com o ambiente (Pannoni, 2004).

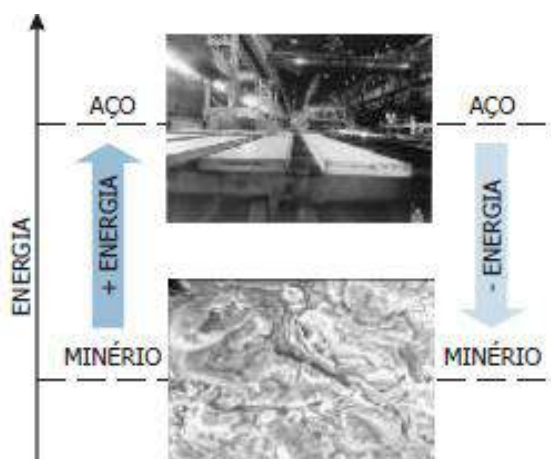


Figura 3.1. Ciclo dos Metais. Fonte: Pannoni, 2004.

Como a corrosão é geralmente um processo espontâneo, os metais estão em constante transformação, de modo que a sua durabilidade e desempenho também sofrem alterações desde a sua escolha até ao fim a que se destina. Desta forma, o estudo da corrosão é de suma importância, pois afeta a sociedade, como, por exemplo, deteriorando as estruturas metálicas enterradas, como os gasodutos, oleodutos, tanques de armazenamento de combustíveis (Gentil, 2012).

A deterioração causada pela interação físico-química entre o material e o meio em que se encontra leva a alterações prejudiciais e indesejáveis sofridas pelo material, tais como, desgaste, transformações químicas ou modificações estruturais, tornando o material inadequado para o uso. Em termos econômicos, o problema da corrosão metálica assume proporções significativas, tanto no custo de substituição de peças ou equipamentos, como na prevenção da corrosão (Gentil, 2012)

Neste contexto, o conhecimento tanto dos princípios da corrosão quanto da proteção anticorrosiva se apresenta como um desafio no campo da engenharia de materiais, visto que metade dos problemas com materiais são atribuídos à corrosão (Frauches-Santos *et al.*, 2014). A corrosão uniforme e corrosão por *pitting* são as mais observadas em aços.

A corrosão uniforme ou generalizada acontece em metais e ligas relativamente homogêneas expostas a ambientes também homogêneos e ocorre em toda a extensão da superfície, apresentando perda uniforme de espessura, Figura 3.2.



Figura 3.2. Corrosão uniforme em aço por CO_2 . Fonte: Go-Tech, 2015.

A corrosão puntiforme ou por *pitting* se caracteriza por um ataque localizado que está geralmente associado à ruptura local de uma película passiva ou de passivação incompleta e que acontece muitas vezes na presença de cloretos. A corrosão se processa em pontos ou em pequenas áreas localizadas na superfície metálica produzindo *pitting*, que são cavidades que apresentam o fundo em forma angulosa e profundidade geralmente menor que o seu diâmetro, conforme ilustrado na Figura 3.3.



Figura. 3.3. Corrosão por *pitting* em tubo de aço. Fonte: Go-Tech, 2015.

A quantidade de metal perdido por esta forma de ataque é muito pequena, mas pode levar à perfuração rápida das peças afetadas. A corrosão por *pitting* é um

fenômeno bastante frequente, que afeta os aços ao carbono, aços inoxidáveis, ligas de níquel, de titânio, de alumínio ou cobre (Pannoni, 2004).

Na corrosão induzida por CO₂, objeto de estudo deste trabalho, normalmente ocorre a corrosão uniforme (Shadley *et al.*, 1996; Kermani e Morshed, 2003).

3.2.1. Processos Corrosivos

Para conhecer os processos corrosivos, devem-se considerar as variáveis como, material metálico, meio corrosivo e as condições operacionais, pois a composição química, tratamentos térmicos e mecânicos, presença de impurezas, pH, temperatura, teor de oxigênio, pressão, sólidos suspensos influenciam na indicação do material a ser utilizado em equipamentos ou instalações (Gentil, 2012).

A formação de camadas de óxido, sulfeto, carbonato ou outro composto sobre a superfície do aço, dependendo de suas características, poderá ser protetora ou não. (Gentil, 2012). Sendo assim, é importante estudar como essa camada se forma e cresce em função das variáveis, meio corrosivo e tempo de exposição.

Os processos corrosivos podem ser químicos ou eletroquímicos. A corrosão por CO₂ é um processo eletroquímico, onde ocorrem reações químicas que envolvem a transferência de carga ou elétrons de uma interface ou eletrólito (Marek, 1992). Esse processo pode ser decomposto em três etapas:

- Processo anódico: passagem de íons para a solução;
- O deslocamento dos elétrons e íons: transferência dos elétrons das regiões anódicas para as catódicas pelo circuito metálico e difusão de cátions e ânions na solução;
- O processo catódico: recepção de elétrons, na área catódica, pelos íons ou moléculas existentes na solução (Gentil, 2012).

Os cátodos e ânodos distribuídos pela superfície metálica estão conectados eletricamente ao substrato do aço, formando os íons ferrosos e hidroxilas (Figura 3.4 (1)). À medida que ocorre o deslocamento dos íons da região anódica para catódica, um novo material de diferente composição vai sendo exposto (oxidação), alterando os potenciais elétricos entre as áreas (anódicas e catódicas) (Figura 3.4 (2)). Com o tempo, as áreas catódicas tornam-se anódicas, ocasionando a corrosão uniforme na superfície metálica (Figura 3.4 (3)).

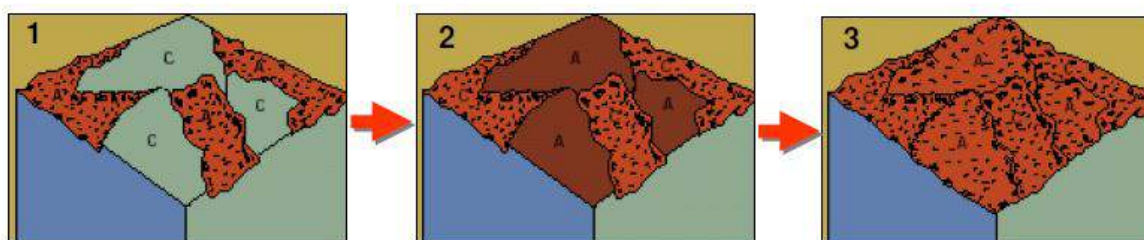


Figura 3.4. Fundamentos da Corrosão (1) cátodo (c) e (2) ânodo (a) Fonte: Adaptado. Panonini, 2008.

3.2.2. Propriedades do CO₂ e Corrosão em Presença de Dióxido de Carbono

Meios aquosos em presença de CO₂ também são altamente corrosivos para as tubulações de aço utilizado na indústria petrolífera. Relatos indicam que os custos de manutenção e reparos relacionados à corrosão por CO₂ são significativos e representam em torno de 60 % das falhas do setor de óleo e gás. Isto se deve ao pouco conhecimento e baixa resistência do aço a este tipo de corrosão (López *et al.*, 2003). Os aços utilizados no sistema de transporte de CO₂ (como o aço X65) em CCS sofrem corrosão generalizada em ambientes aquosos (Hua *et al.*, 2015).

Durante o processo de CCS, o CO₂ capturado é transportado da fonte ao local de armazenamento por um método seguro, confiável e de baixo custo. De forma a evitar duas fases de fluxo e aumentar a densidade de CO₂, este é capturado e compactado em um estado supercrítico ou estado líquido antes de ser transportado por gasodutos (Sun *et al.*, 2016)

Segundo Soria (2009), os dutos mais utilizados para transporte de CO₂ são projetados para operar a pressões acima de 7,38 MPa, geralmente a pressões entre 10 MPa e 15 MPa e temperaturas entre 15 °C e 30 °C (para EOR, pressões acima

de 8,3 MPa, podendo chegar a faixa de 16 a 20 MPa). Isso dá uma alta densidade comparada ao transporte de gás e evita a necessidade de condições criogênicas e materiais resistentes a baixas temperaturas. No entanto, devido a dificuldade em manter o estado supercrítico do CO₂, é necessário estações de recompressão ao longo da malha de dutos.

O estado físico do CO₂ varia com a pressão e com a temperatura, conforme pode ser observado na Figura 3.5. Em condições atmosféricas, é termicamente estável apresentando densidade maior que a do ar, no valor de 1,87 kg/m³, onde se encontra no estado sólido. Neste estado, ele se comporta como um gás, porém sua densidade aumenta muito, sendo similar ao do estado líquido, com valor em torno de 150 kg/m³, assim como a sua viscosidade, conforme Figura 3.6 (Bachu, 2003).

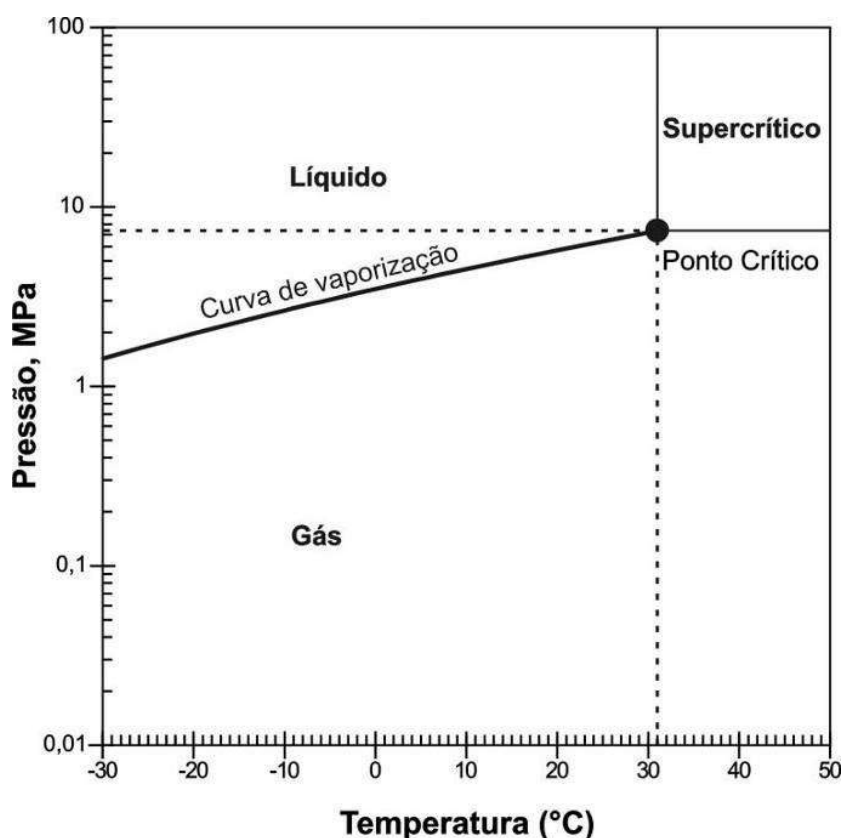


Figura 3.5. Diagrama de fases do CO₂ em diferentes temperaturas e pressões. Fonte: Adaptado. Bachu, 2002.

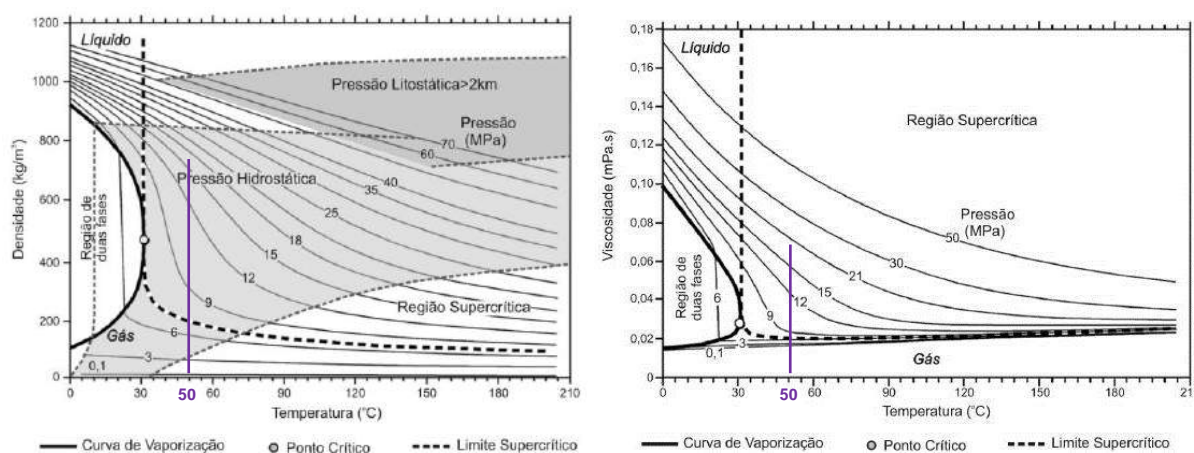


Figura 3.6. (a) Densidade do CO₂ em diferentes pressões. Fonte: Bachu, 2003. (b) Viscosidade do CO₂ em diferentes temperaturas e pressões.

3.2.3. Propriedades Termodinâmicas do Sistema CO₂ – H₂O

Com a finalidade de compreender as propriedades termodinâmicas do sistema CO₂-H₂O relacionadas com os fenômenos da corrosão, há alguns estudos relacionados com a solubilidade do CO₂ em função da temperatura e pressão (Duan e Li., 2008; Spycher *et al.*, 2003). A Figura 3.7, mostra a dependência da solubilidade do CO₂ com a temperatura e a pressão. Observa-se que a solubilidade do CO₂ para temperaturas inferiores a 50°C aumenta com o aumento de pressão. Nas temperaturas de entorno da temperatura utilizada neste trabalho (50 °C), a solubilidade diminui com o aumento de temperatura e; independentemente da pressão, quanto maior a pressão, maior a solubilidade do CO₂.

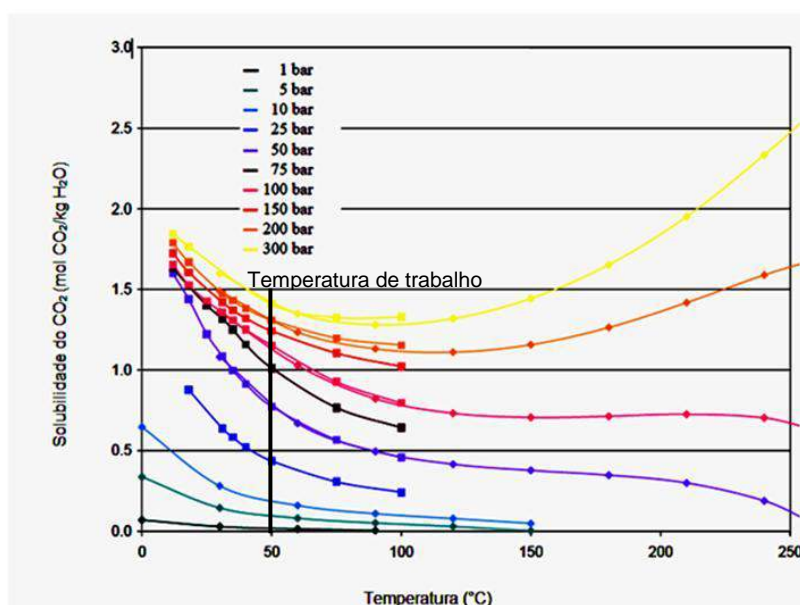


Figura 3.7. Solubilidade do CO₂ em água em relação a diferentes temperaturas e pressões. Fonte: Hangx, 2005.

Duan e Sun (2003) desenvolveram modelos termodinâmicos para a determinação da solubilidade do CO₂ em meio de água deionizada e em meios salinos contendo até 4,3 M, para temperaturas entre 0 °C e 260 °C e pressões de 0 MPa a 200 MPa. Estes modelos estão fundamentados na teoria de interação de partículas na fase líquida e em uma equação de estado da fase vapor. Assim, este modelo é capaz de prever a solubilidade de CO₂ para diferentes sistemas, por exemplo, CO₂-H₂O-CaCl₂ e CO₂-água do mar.

Pela equação de Kritchévski-Kasarnovsky, a solubilidade máxima do CO₂ em água deionizada ($x^{\text{CO}_2}_{w,s}$) em fração molar pode ser calculada pela Equação 3.1:

$$\ln\left(\frac{f_{\text{CO}_2}}{x^{\text{CO}_2}_{w,s}}\right) = \ln H_{\text{CO}_2}^+ + \frac{v_{\text{CO}_2}^{\infty}}{RT} P_{aq} \quad (3.1)$$

Onde:

f_{CO_2} a fugacidade do CO₂ puro;

$H_{\text{CO}_2}^+$ a constante de Henry ($\text{K} \times 10^5 \text{ atm}^{-1}$)

$v_{\text{CO}_2}^{\infty}$ o volume molar do CO₂ considerando diluição infinita;

T a temperatura em K;

R a constante universal dos gases (8,314 J/mol.K) e

P_{aq} a pressão da fase rica em água (MPa).

Os modelos de Duan estão disponíveis para utilização em. <http://models.kl-edi.ac.cn/models.htm>, onde se pode escolher o sistema a ser utilizado (CO₂-H₂O, CO₂-H₂O-NaCl), e como dados de entrada a temperatura e a pressão. O modelo de Duan foi utilizado neste trabalho para o cálculo das solubilidades do CO₂ em meio de CO₂ úmido a no meio de água saturada com CO₂, bem como para o cálculo do pH da fase aquosa.

O CO₂ causa um aumento nos valores das taxas de corrosão generalizada e da corrosão localizada. Entretanto, o tipo de corrosão causada pela presença de CO₂ varia consideravelmente de acordo com as condições do ambiente (Kermani *et al.*, 2003). Estas condições ambientais incluem a pressão parcial do CO₂, a

temperatura, o pH, a microestrutura do aço, a composição química do eletrólito, entre outros (Gray *et al.*, 1990; Nuñez, 2006).

No estudo referente à corrosão do aço API X65, em diferentes pressões (4 a 8) MPa e diferentes temperaturas (15 a 85)°C Choi *et al.* (2011), analisaram o comportamento da solubilidade da água em CO₂ e a solubilidade do CO₂ em água, utilizando o modelo de Spycher *et al.* (2003).

Foi observado, conforme Figura 3.8 (a), que a solubilidade da água no meio de CO₂ apresenta altos valores para baixas pressões, passando por um mínimo e, então, aumentando suavemente com o aumento da pressão. A descontinuidade da solubilidade da água observada nos gráficos de temperaturas subcríticas (15 e 25)°C coincide com a troca de fase do CO₂ de gasoso para líquido.

Para temperaturas supercríticas (acima de 31,1°C), a solubilidade da água está relacionada com a mudança de fase do CO₂ de gasoso para supercrítico. No entanto, a solubilidade do CO₂ no meio de água aumentou acentuadamente com o aumento da pressão até a pressão de saturação e, depois deste ponto, a solubilidade aumentou gradualmente, Figura 3.8 (b).

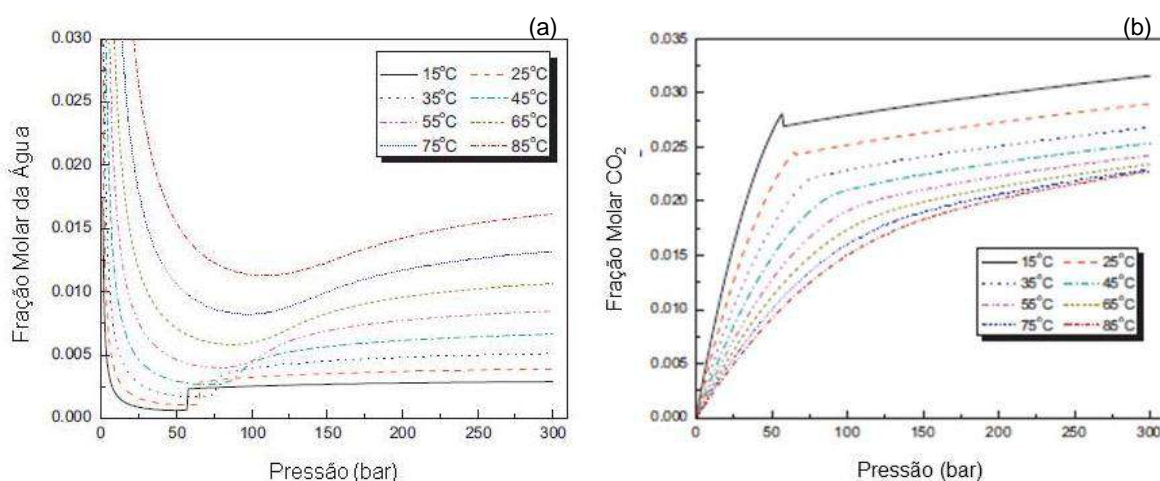


Figura 3.8. Solubilidade calculada (modelo de Spycher *et al.*). (a) Água em meio de CO₂. (b) CO₂ em meio de água para aço API X65 em diferentes temperaturas e pressões. Fonte: Choi *et al.* 2011.

Conforme podem ser observadas na Figura 3.9 (a) e (b), as concentrações das espécies químicas (H₂CO₃ e HCO₃⁻) aumentaram com o aumento da pressão, comportamento semelhante à solubilidade do CO₂ em meio de água (Figura 3.8 (b)).

No entanto, a concentração da espécie química CO_3^{2-} aumentou com o aumento da pressão e da temperatura, Figura 3.9 (c).

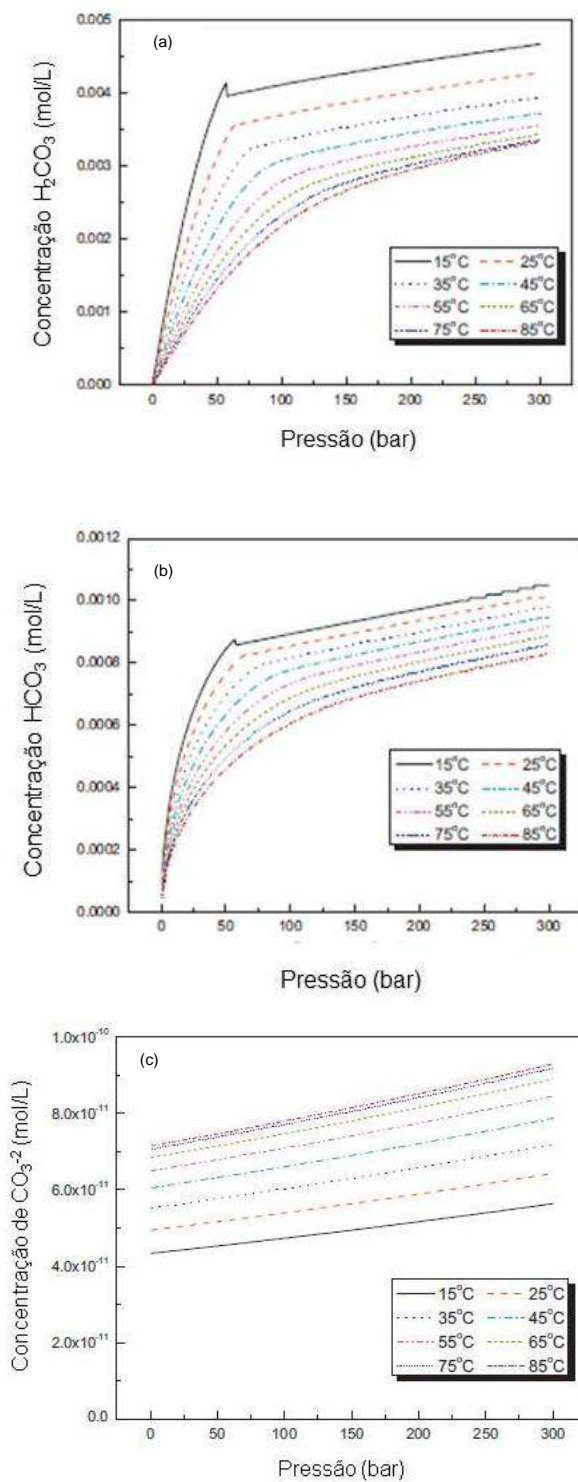


Figura 3.9. Variação das concentrações calculadas (a) H_2CO_3^* (b) HCO_3^- e (c) CO_3^{2-} em diferentes pressão e temperaturas. Fonte: Choi *et al.*, 2011.

3.2.4. Mecanismo e Principais Produtos da Corrosão por CO₂ em ambiente sem Oxigênio

Meios aquosos em presença de CO₂ têm como característica o aumento da corrosividade, pois a dissociação do CO₂ em água acidifica-o, pela formação do ácido carbônico (H₂CO₃), conforme Reação 3.2. (Kermani e Morshed, 2003).



Também podem ocorrer reações químicas, como a dissociação do ácido carbônico em duas possíveis reações. A dissociação em íons bicarbonatos, de acordo com a Reação 3.3, e íons carbonatos, Reação 3.4.

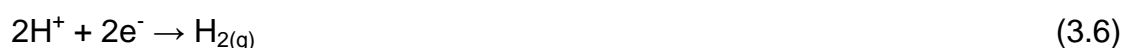


Muitas vezes, quando os processos químicos são mais lentos, as reações eletroquímicas e/ou difusão são mais rápidas para que haja o equilíbrio da solução, ocasionando a alteração das taxas de corrosão.

A corrosão do aço com carbono e da família dos aços API5L em solução aquosa de CO₂ é um processo que envolve a dissolução anódica do ferro conforme Reação 3.5 (Něsic e Lunde, 1994 e Zhang *et al.*, 2006).



A presença de CO₂ eleva a taxa de corrosão do aço com carbono em soluções aquosas porque aumenta a taxa da reação de evolução do hidrogênio, conforme Reação 3.6 (Nordsveen *et al.*, 2003; Něsic, 2007).



Estas reações eletroquímicas são geralmente acompanhadas da formação de filmes de carbonato de ferro (FeCO₃-Siderita), Reação 3.7, os quais podem ser protetores ou não protetores, dependendo das condições sob os quais eles são formados (Něsic *et al.*, 2007). Com o aumento da concentração de espécies (Fe²⁺ e CO₃²⁻), em um determinado momento, atinge-se o limite de solubilidade em solução., Então, o carbonato de ferro precipita na superfície do aço (Něsic, 2003).



Em algumas condições quando o filme de produto de corrosão atua como uma barreira à difusão das espécies envolvidas na reação de corrosão, o mesmo pode ser protetor e diminuir a taxa de corrosão (Gomes, 2005 e Paolinelli, 2008). Quanto maior for a taxa de precipitação de carbonato de ferro, maior será a densidade e a espessura do filme formado (Johnson *et al.*, 1991).

Na situação em que a taxa de precipitação de FeCO₃ for igual ou maior que a taxa de corrosão, o filme tende a ser compacto, aderente e protetor sobre a superfície do aço, muitas vezes muito finas (~1µm). Caso contrário, o filme formado tende a ser poroso, e não oferece proteção à superfície do aço, a qual pode ser muito espessa (~100 µm) e mesmo assim, não ser protetora (Něsic *et al.*, 2003 e Něsic, 2007). Desta forma, verifica-se que a cinética de precipitação do filme de FeCO₃ está relacionada com as concentrações do ferro e de carbonato e conseqüentemente com a formação e crescimento do filme (Gomes, 2005). Não é a espessura do filme que permite baixas taxas de corrosão e elevado grau de proteção, mas a sua estrutura e morfologia (Moraes, 2000 e Kermani e Morshed, 2003).

Alguns estudos relatam a formação de outros filmes de produto de corrosão. Por exemplo, filmes de carbonato de ferro com carbeto de ferro (FeCO₃ e Fe₃C) e filmes de carbeto de ferro (Fe₃C) (Kermani e Morshed, 2003). Os filmes de carbeto de ferro (Fe₃C-Cementita) que se acumulam na superfície do aço são resultados da dissolução anódica da ferrita, deixando para trás a cementita.

O Fe_3C pode formar par galvânico, acelerando a dissolução do ferro pelo aumento da reação catódica e também, acidificando o local das reações catódicas que ocorrem, preferencialmente, nas regiões de Fe_3C . Isto leva a mudanças na composição da fase aquosa nas regiões catódicas tornando-as mais alcalinas e as regiões anódicas mais ácidas, podendo causar acidificação interna localizada e promover corrosão na superfície do metal. Em outros casos, o Fe_3C age como uma estrutura que ancora o filme de FeCO_3 , com isto há uma melhora na resistência mecânica dos filmes de produto de corrosão (Gomes, 2005 apud Kermani e Morshed, 2003).

A formação de filmes não protetores pode ocorrer quando há formação de uma camada de cementita em contato com a superfície do aço, mesmo que acima deste filme forme-se um filme misto de carbonato de ferro e cementita. No entanto, sabe-se que a fase Fe_3C é catódica e quando este filme não está em contato com a superfície do aço e é formado juntamente com o filme de carbonato, forma-se um filme estável e protetor, (Figura 3.10) (Gomes, 2005 apud Kermani e Morshed, 2003).

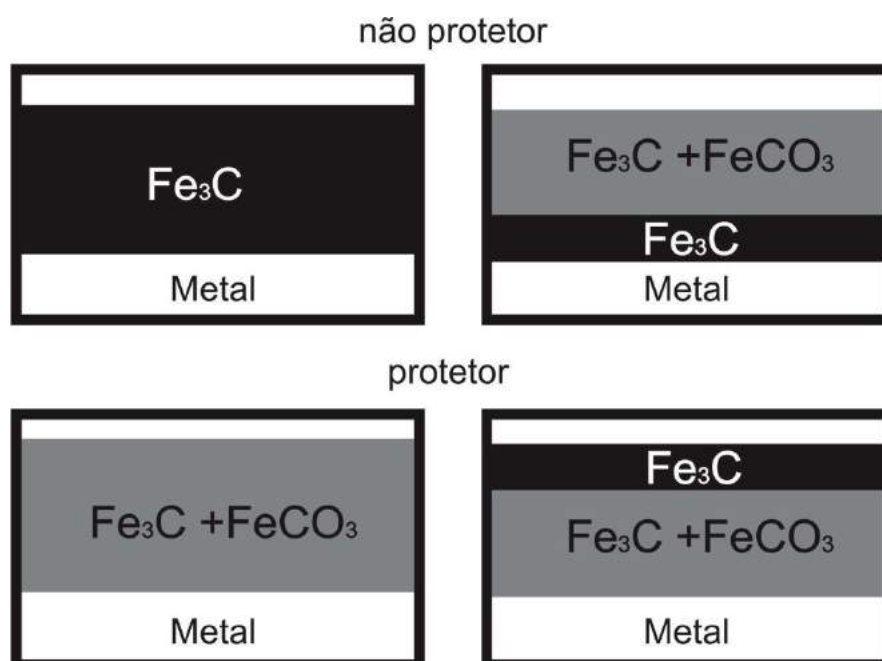


Figura 3.10. Morfologias de camadas protetoras e não protetoras. Fonte: Gomes, 2005.

3.2.5. Influência da Temperatura e do pH na Formação dos Filmes de Produto de Corrosão

A corrosão por CO₂ em solução aquosa em aço ao carbono é influenciada pela temperatura, pois afeta as características e a morfologia do filme de produto de corrosão.

Zhang e Cheng (2011) observaram em amostra de aço X65, em solução simulada de água de formação, pH 5,1, temperaturas de 30°C, 60°C e 90°C, que para temperaturas acima de 60°C, a concentração de Fe²⁺ aumenta devido a corrosão do aço e a solubilidade do FeCO₃ diminui. A supersaturação do FeCO₃ desencadeia a formação de um filme aderente. Em temperaturas inferiores a 60°C, o filme de produto de corrosão apresenta-se poroso, levando a um aumento da taxa de corrosão. Yin *et al.*(2009), em condições estáticas e solução salina, pressão de 4 MPa, temperatura variando entre 50°C e 180°C para tempo de exposição de 120 horas em aço P110, observaram que os filmes de produto de corrosão foram tornando-se mais espessos e aderentes, à medida que a temperatura aumentou. Observa-se no gráfico, Figura 3.11, que as taxas de corrosão diminuem significativamente, para temperaturas maiores que 70°C.

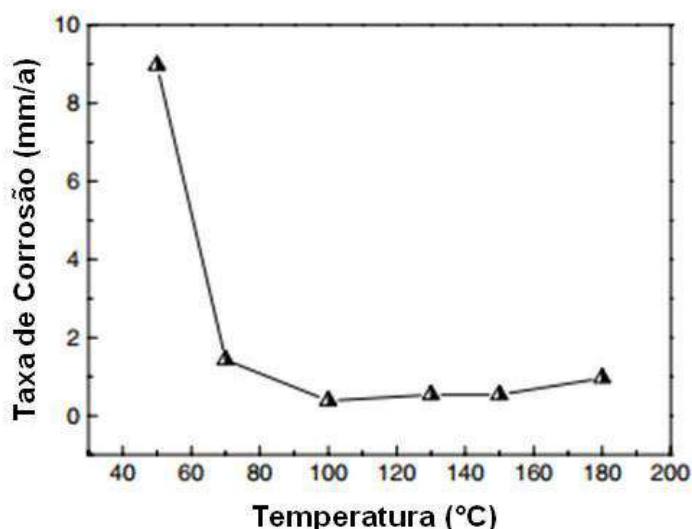


Figura 3.11. Taxas de Corrosão em diferentes temperaturas do aço API 110 quando exposto à solução salina e 4 MPa de pressão. Fonte: Yin *et al.*, 2009.

A solubilidade do CO₂ em água decresce com o aumento da temperatura, resultando na diminuição da taxa de corrosão e à medida que a temperatura

aumenta, forma-se um filme com características mais protetoras. Verifica-se que há variação do produto de corrosão formado (Tipo 1, 2 e 3), conforme descrito por Bellarby (2009) em diferentes temperaturas (Figura 3.12).

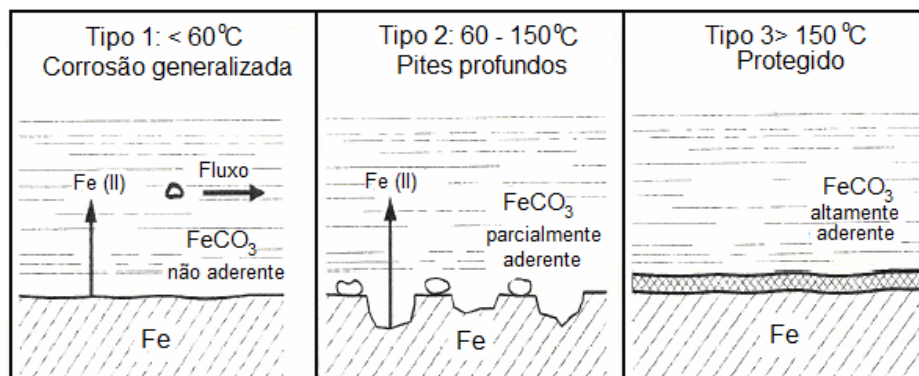


Figura 3.12. Corrosão pelo CO₂ de aços ao carbono em diferentes temperaturas. Fonte: Ferreira, 1998.

Em altas temperaturas e sem a presença de O₂, o aço com carbono apresenta a formação de um filme de carbonato de ferro estável que promove a proteção do material. Porém, em baixas temperaturas, há a formação de uma camada pouco aderente que é facilmente removida, gerando corrosão uniforme na superfície do metal Bellarby (2009).

De acordo com estudos de Das e Khanna (2004), as características como, a formação, a morfologia e a estabilidade do filme de produto de corrosão, dependem da temperatura (Figura 3.13). Foram realizados experimentos durante 48 h, em diferentes temperaturas (30, 60, 90 e 120) °C com aços API X52, X56, X60 e L80 a pressões entre 0,34 MPa e 2,1 MPa.

Concluiu-se que, a temperaturas baixas, os filmes de carbonato de ferro são mais porosos, menos aderentes à superfície do metal, não sendo, desta forma, protetores, pois, devido ao aumento da dissolução dos íons Fe⁺² na solução há um aumento das taxas de corrosão. Entretanto, acima de 90°C, o filme torna-se mais denso e as taxas de corrosão diminuem consideravelmente.

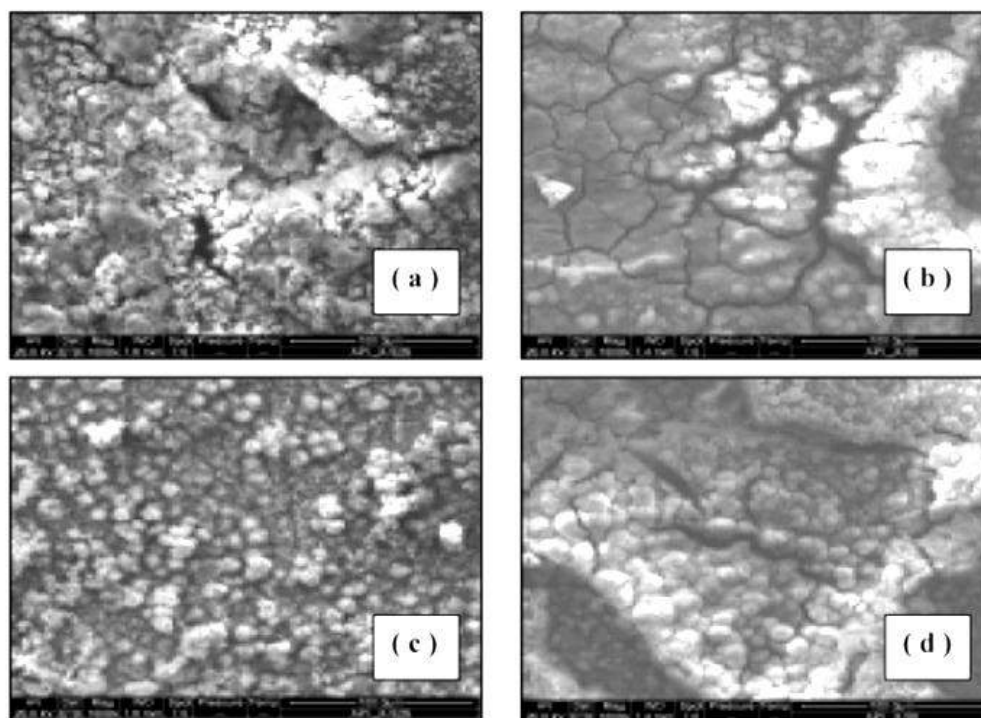


Figura 3.13. Imagens de MEV (vista do topo) (a) API X52, (b) API X56 à 90 °C e (c) API X52 (d) API X56 à 120 °C, à 2,1 MPa. Fonte: Das e Khanna, 2004.

Nazari *et al.* (2010) estudaram a influência da temperatura de 55°C a 85°C para pH de 5,5 a 6,5, em meio salino e pressão atmosférica por 72 h, na composição e na morfologia das camadas dos produtos de corrosão no aço X70. Verificaram que a temperatura mínima para a formação do carbonato de ferro foi de 65°C.

Em 65°C, o carbonato de ferro precipitou formando uma camada porosa (Figura 3.14). Em temperaturas de 75°C a 85°C, a solubilidade do FeCO_3 é menor e a alta supersaturação leva a precipitação deste composto, formando um filme aderente e compacto. Desta forma, após a formação de uma camada protetora, o processo de difusão se torna o processo limitante na corrosão (Figura 3.15 e Figura 3.16).

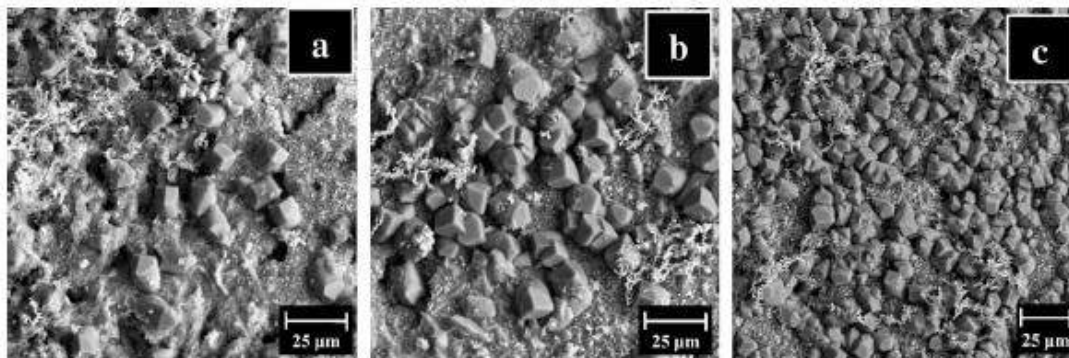


Figura 3.14. Imagens MEV (vista do topo) para o aço X70 exposto a 65°C em pH (a) 5.5, (b) 6 e (c) 6.5 por 72h. Fonte: Nazzari *et al.*, 2010.

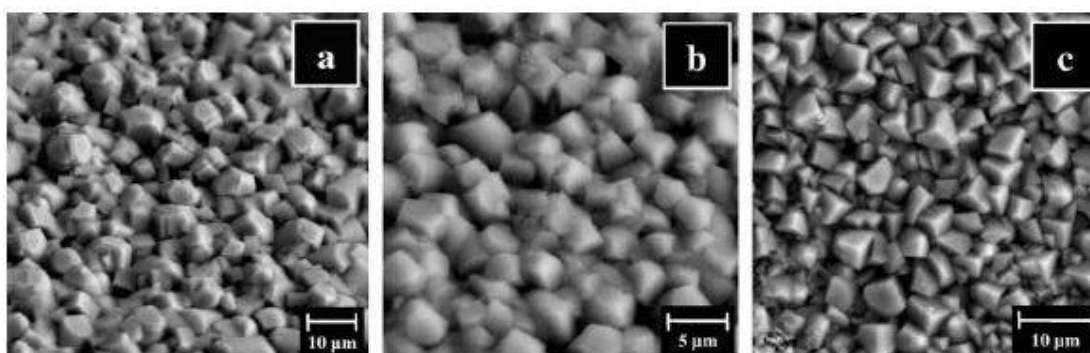


Figura 3.15. Imagens MEV aço X 70 exposto a 75°C em pH (a) 5.5, (b) 6 e (c) 6.5 por 72h. Fonte: Nazzari *et al.*, 2010.

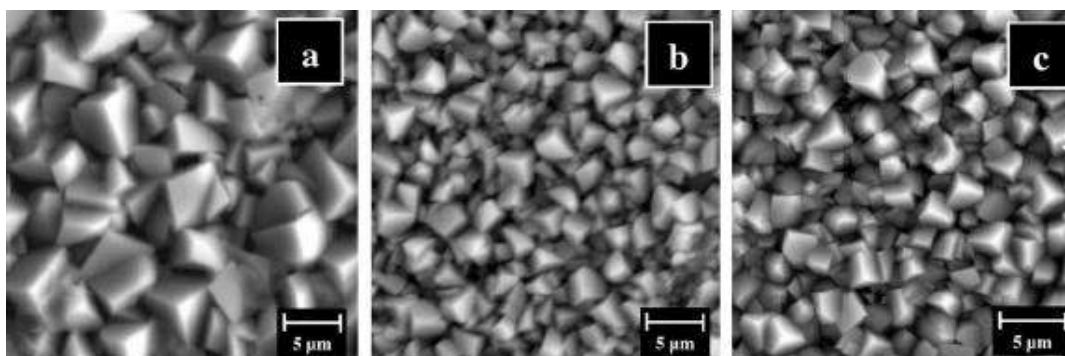


Figura 3.16. Imagens MEV (visto de topo) aço X70 exposto a 85°C em pH (a) 5.5, (b) 6 e (c) 6.5 por 72h. Fonte: Nazzari *et al.*, 2010.

Pela imagem da seção transversal dos filmes de produto de corrosão, se observa filmes compactos e densos, conforme Figura 3.17.

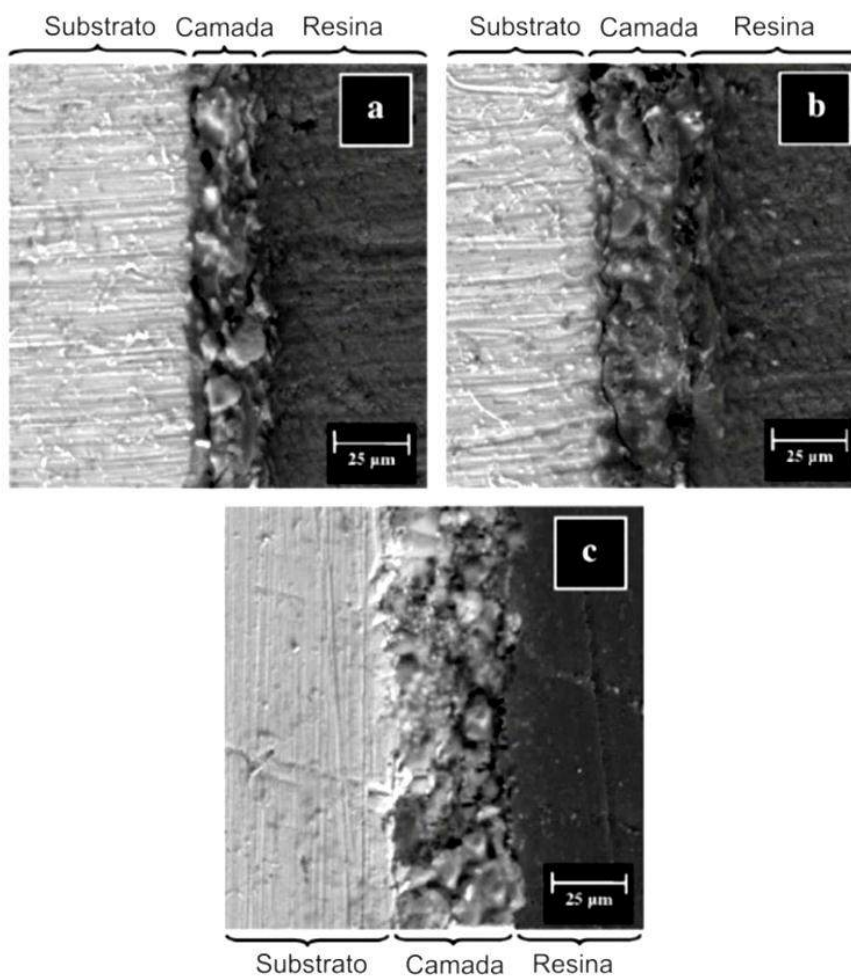


Figura 3.17. MEV (imagem da seção transversal) do filme de carbonato de ferro formado à (a) 65 °C, (b) 75 °C e (c) 85 °C em pH 6.5 durante 72 h. Fonte: Nazzari *et al.*, 2010.

Outro estudo de Dugstad (1992) indicou também que o aumento da temperatura acelera a cinética da precipitação, diminuindo a solubilidade do carbonato de ferro, formando filmes protetores.

O que geralmente se observa é um valor máximo de taxas de corrosão para temperaturas inferiores a 60°C e que depende das condições do meio. Conforme citado anteriormente, entre temperaturas de 60°C e 80°C há a formação de filmes de produtos de corrosão protetores que reduzem a taxa de corrosão (Yin *et al.*, 2009).

Por exemplo, Něsic *et al.* (2003) relatam que, os filmes protetores se formam muito rapidamente a 80°C, porém, entre 55°C e 65°C, a cinética de formação do filme é muito lenta. A 50°C a formação é tão lenta que somente há formação de um filme de carbonato de ferro muito poroso, o qual não oferece boa proteção. A

espessura do filme formado não varia muito com a temperatura. Entretanto, filmes formados a 65°C e a 80°C são protetores e muito densos (Paolinelli, 2008).

Cui *et al.* (2006), estudaram a influência de diversas temperaturas (60, 90, 120 e 150)°C em três aços (P110, N80 e J55) a uma pressão de 8,274 MPa com tempo de exposição de 96 h em condições estáticas e observaram que para as temperaturas na faixa de 60°C a 90°C, a taxa de corrosão diminuiu significativamente. Entre 90°C e 150°C, a taxa de corrosão decresceu, e após 150°C tornou-se constante, conforme Figura 3.18.

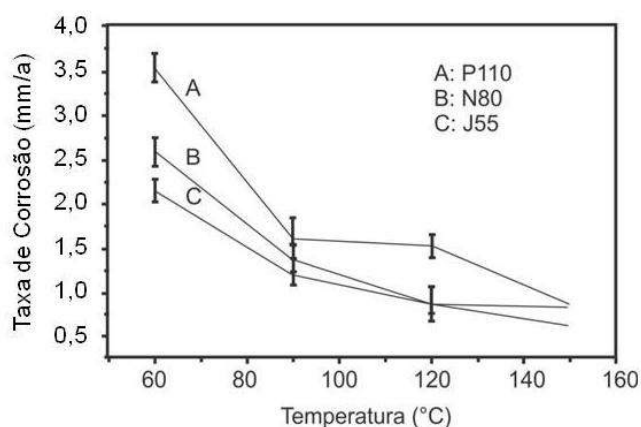


Figura 3.18. Taxa de corrosão dos aços P110, N80 e J55 em função da temperatura em água saturada com SC-CO₂ por 96 h. Fonte: Cui *et al.*, 2006.

Na Figura 3.19 pode-se observar a morfologia dos filmes formados no aço J55 para diferentes temperaturas. Um filme mais compacto foi formado a 150°C.

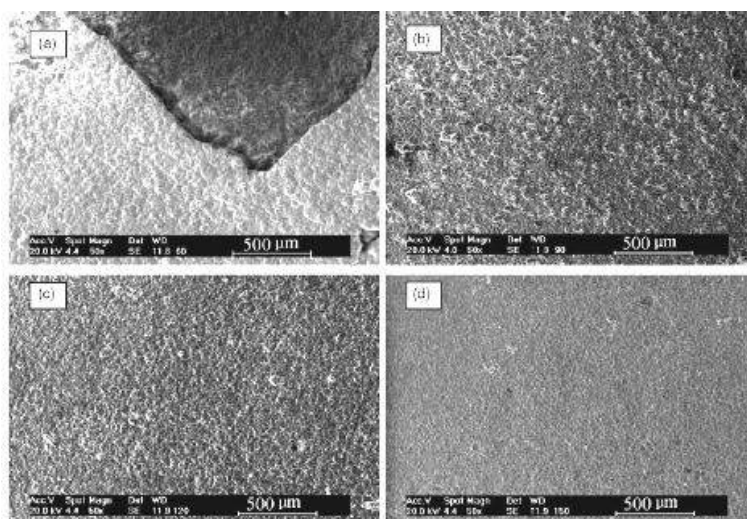


Figura 3.19. MEV – Morfologia dos filmes de produto de corrosão formados em um aço J55 na pressão de 8,274 MPa em condições estáticas nas temperaturas: (a) 60 °C, (b) 90 °C, (c) 120 °C e (d) 150 °C. Fonte: Cui *et al.*, 2006.

Gray *et al.* (1990) sugeriram que em soluções de CO₂ com pH elevado, a redução direta do íon bicarbonato torna-se importante, devido ao aumento da concentração de bicarbonato com o aumento do pH.

Foi também observado que a taxa de corrosão diminui de forma constante para pH entre 4 < pH < 7 ao mesmo tempo em que a concentração de íons bicarbonato cresce (Něsic, 2007). Além de afetar a solubilidade do produto de corrosão, o pH também induz a mudança do componente despolarizante predominante na reação catódica de corrosão.

Zhang *et al.* (2006), sob condições de alta pressão e temperatura, estudaram o efeito da concentração de HCO₃⁻ na corrosão por CO₂. Foi observado que com o aumento do pH houve uma diminuição na taxa de corrosão do aço X65 e um aumento na concentração de HCO₃⁻. Segundo Kermani *et al.* (2003), a supersaturação leva a precipitação de um filme de corrosão que pode reduzir a taxa de corrosão. Desta forma, Domingues (2010) observou que a taxa de precipitação e as características de proteção de um filme dependem fortemente da variação no nível da supersaturação da solução, e pode afetar severamente a corrosão.

López *et al.* (2003) relataram que com aumento do pH há uma diminuição nas taxas de corrosão uniforme em solução saturada com CO₂. Esta diminuição está relacionada com a formação de filmes de carbonato de ferro, através da dissociação dos íons de carbonatos e bicarbonatos, bem como com a diminuição da solubilidade do carbonato de ferro que faz com que haja a formação de um filme protetor. Neste estudo, as taxas de corrosão, em meios salinos saturados com CO₂, diminuíram à medida que o pH aumentou.

3.2.6. Influência da Composição Química e da Microestrutura do Aço

A importância da composição química e da microestrutura dos aços é amplamente reconhecida, pois estas estão relacionadas com o comportamento do aço frente à corrosão, mas alguns aspectos ainda são contraditórios na literatura. Isto ocorre devido à dificuldade em descrever os mecanismos em que estão

envolvidos. A composição química e a microestrutura não são variáveis independentes, pois a mesma microestrutura pode ser obtida em diferentes composições químicas (López *et al.*, 2003).

Os aços mais utilizados pela indústria do petróleo possuem microestruturas ferríticas/perlíticas (FP) e martensíticas (M), conforme apresentadas na Figura 3.20. Alguns estudos relatam que os aços normalizados com microestrutura ferrítica – perlítica (FP) possuem maior resistência à corrosão do que os aços ligados temperados e revenidos com microestrutura martensítica (M) (López *et al.*, 2003).

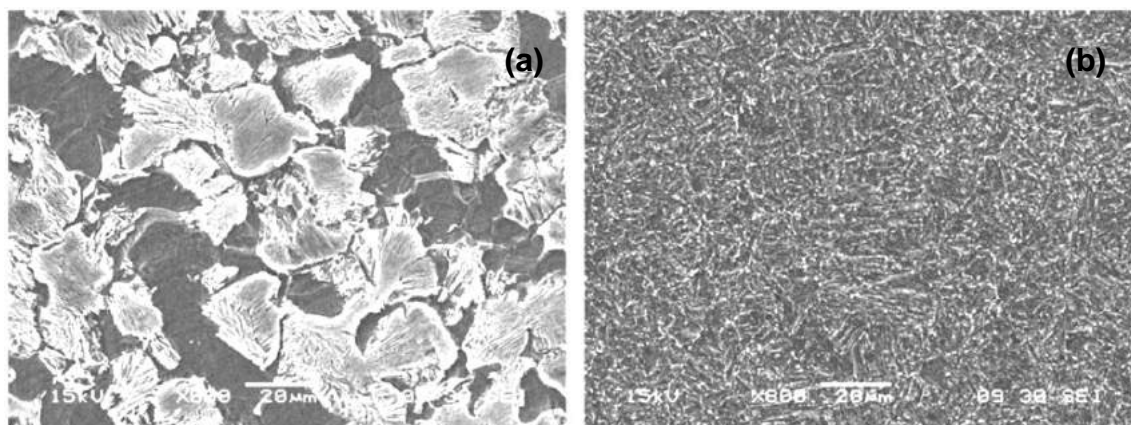


Figura 3.20. Microestrutura (a) ferrítica/perlítica e (b) martensítica do aço com carbono com 0,38 %C, 0,99 %Mn e 0,17 %Cr. Fonte: Paolinelli *et al.*, 2008.

Por razões econômicas, a indústria do petróleo utiliza aços ao carbono e aços microligados, tanto para tubos de revestimento quanto para transporte, porém a sua resistência à corrosão é limitada, principalmente, em ambientes ricos em CO₂. Alguns fatores, como a microestrutura e a composição química dos aços, dependem do processo de fabricação e estão diretamente relacionados às propriedades mecânicas e no aumento da resistência à corrosão (Paolinelli *et al.*, 2008).

O tipo de microestrutura do aço está relacionado com a aderência dos filmes de produto de corrosão (FeCO₃). A aderência do filme de corrosão e, conseqüentemente, a sua proteção, tem sido muitas vezes relacionados com a presença de Fe₃C e sua morfologia (lamelar, globular). Acredita-se que a fase de cementita possa reforçar o filme e ancorá-lo na superfície do aço, então, a espessura das lamelas e a distribuição da cementita torna-se importante. No entanto, o acúmulo de cementita com morfologia lamelar no produto de corrosão

está relacionado com o aumento da taxa de corrosão ao longo do tempo de exposição para aços ferríticos/perlíticos (FP) (Dugast *et al.*, 2000; López *et al.*, 2003).

Pfening *et al.* (2011) estudaram a influência das microestruturas do aço 42CrMo₄ (revestimento) e do aço inoxidável martensítico X46Cr13 (injeção) pela caracterização da corrosão. Os experimentos foram realizados em condições de fluxo controlado de CO₂ (3 L/h) a temperatura de 60°C e pressão de 0,1 MPa para pH 5,2 e 5,6. Verificaram que a corrosão por pites em aço com alto teor de cromo (13% Cr) é o principal problema encontrado quando o aço é exposto a águas de formação e que a taxa de corrosão para o aço 42CrMo₄ foi de 0,8 mm/a e para o aço X46Cr13 foi de 0,35 mm/a. A Figura 3.21 ilustra as amostras após dois anos (17.520 h) de exposição em meio aquoso saturado com CO₂. Um aumento nas dimensões das amostras foi observado devido a formação de produtos de corrosão. Também se verificou que a adição de elementos de liga, como o molibdênio, proporcionou um aumento na resistência à corrosão.



Figura 3.21. Imagens de superfícies das amostras expostas ao meio aquoso saturado com CO₂ em aquífero salino, a 60 °C em pressão ambiente. Fonte: Adaptado de. Pfening *et al.*, 2011.

3.2.7. Influência da Pressão Subcrítica e Supercrítica no Processo de Corrosão por CO₂

Apesar de haver vários estudos em aços que relacionam as mudanças das taxas de corrosão com alterações no meio corrosivo, temperatura, pressão, pH, composição química, fluxo, microestrutura e características do filme formado (Zhang, 2009; Gao *et al.*, 2008), ainda há muitas pesquisas sobre as influências destas variáveis. Mesmo havendo alguns estudos sobre a influência da pressão parcial de CO₂ nas taxas de corrosão em aços ao carbono, não há um consenso na literatura de porque modelos matemáticos predizem valores com certa exatidão de taxas de

corrosão para ensaios realizados a pressões mais baixas em relação aos ensaios realizados a pressões supercríticas.

Acredita-se que estas diferenças de taxas (experimental e modelos matemáticos) estejam nos mecanismos de corrosão por CO₂ a baixas pressões e pressões supercríticas. Observa-se que, ensaios em baixas pressões são mais amplamente estudados por serem experimentalmente mais fáceis de serem realizados. (Něsic e Lee, 2003, Něsic, 2007; Gao, *et al.*, 2011;).No entanto, poucas são as pesquisas referente aos mecanismos sob condições de pressão supercrítica (Zhang^a *et al.*, 2012).

Entre diversos estudos, vários modelos matemáticos foram propostos, com o objetivo de auxiliar e esclarecer o efeito dos parâmetros ambientais de corrosão por CO₂.

O modelo de Waard e Milliams (1975), inicialmente, foi utilizado, incluindo apenas a pressão parcial de CO₂ e a temperatura. O mesmo foi revisado e novos parâmetros foram introduzidos, como pH, composição química da água, tendência de formação de filme, pressão total, composição do aço, entre outros (Zhang^a *et al.*, 2012). De acordo com este modelo, a taxa de corrosão de aços ao carbono cresce com o aumento da pressão parcial. O que, para pressões muito baixas, até 1 MPa, está de acordo com os dados obtidos em laboratórios e em campo (Zhang^a *et al.*, 2012).

Posteriormente ao modelo de Waard e Milliams, outros modelos foram desenvolvidos em companhias de óleo e em institutos de pesquisa (Nyborg, 2002). Contudo, estes foram desenvolvidos para condições específicas de serviços para a produção e para o transporte de óleo e gás. Portanto, os modelos foram desenvolvidos para sistemas de corrosão por CO₂ com pressões parciais entre 0 MPa e 2 MPa (Zhang^a *et al.*, 2012).

No estudo realizado por Seiersten (2001) foram utilizados o aço X65 e o aço com carbono com 0,5 Cr em solução aquosa, à temperatura de 40 °C, variando-se a pressão de 7,5 MPa a 9 MPa. As taxas de corrosão medidas foram de 1 mm/a e 6

mm/a, respectivamente. Contudo, as taxas de corrosão calculadas para estas condições, através do modelo KSC (Něsic *et al.*, 2001) e o modelo NORSOK (Halvorsen, 1999) foram da ordem de 10 mm/a e 17 mm/a, respectivamente.

Pode-se observar que as taxas de corrosão medidas são, geralmente, muito menores do que àquelas previstas pelos modelos. Uma das possíveis explicações para estas diferenças significativas, entre as taxas de corrosão medidas e calculadas, deve-se a mudança da solubilidade do CO₂ e à formação de filmes de produtos de corrosão protetores (King *et al.*, 1992). Conforme previsto pelos modelos, espera-se que as taxas de corrosão aumentem com o aumento da pressão parcial de CO₂, pois com o aumento da pressão, há um aumento na concentração de H₂CO₃ que acelera a reação catódica (Něsic, 2007).

Segundo Zhang^a *et al.* (2012), à medida que a pressão aumenta até a condição supercrítica (CO₂ encontra-se no estado supercrítico a 31,1°C e 7,38 MPa), há um aumento nas taxas de corrosão com a pressão. E, segundo Zhang *et al.* (2011) e Cui *et al.*, (2004), as taxas de corrosão, geralmente, são classificadas como severa, tanto para experimentos realizados com aço com carbono quanto para aço inoxidável 13Cr em pressões supercríticas, obtendo-se valores na ordem de 10 mm/a e 0,8 mm/a, respectivamente. Acredita-se, que este aumento esteja relacionado à corrosividade da fase aquosa coexistindo com a pressão supercrítica de CO₂.

Em estudo de Zhang^a *et al.* (2012) realizaram testes de corrosão em amostras de aço X65 com dimensões de 10 mm x 10 mm, sob condições de baixa pressão e pressão supercríticas de 1 MPa e 9,5 MPa, respectivamente. As amostras foram imersas durante diferentes tempos de exposição (0,5, 2, 7, 23, 48, 96 e 168) h à temperatura constante de 80°C. Após, as amostras também foram caracterizadas por difração de raios X. Comparando o aparecimento do produto de corrosão em diferentes tempos de exposição, Figura 3.22 (a) (pressão subcrítica) e Figura 3.22 (b), (pressão supercrítica), pode-se observar um aumento da quantidade de carbonato de ferro com o aumento do tempo de exposição. Para ambas as pressões, não houve formação de filme de produto de corrosão antes de 2 h de exposição.

Contudo, para o período de 2 h a 7 h de exposição, ocorreu a formação do filme de carbonato de ferro apenas para a pressão supercrítica, indicando que o aumento da pressão propicia a formação do filme de FeCO_3 .

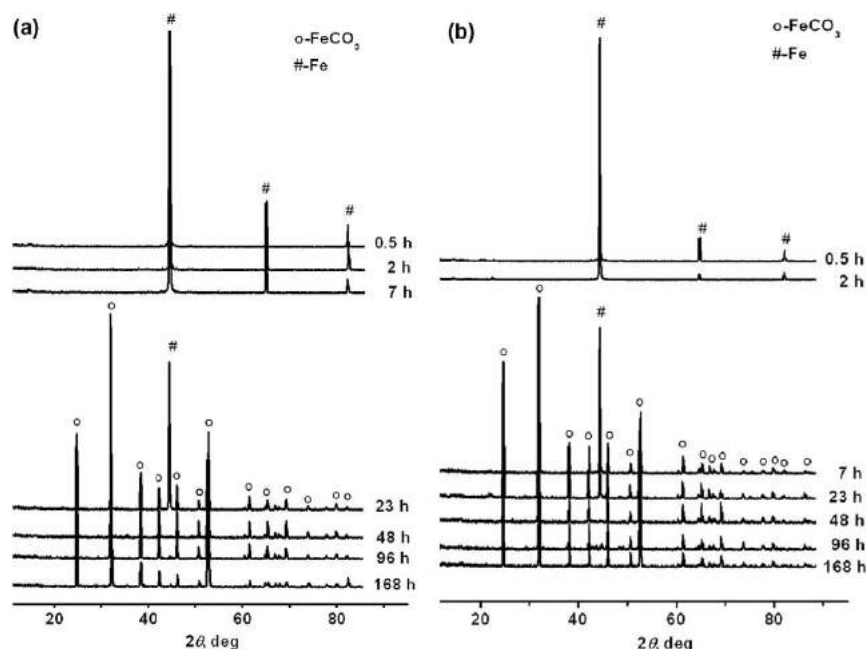


Figura 3.22. Análise de difração de raios X do produto de corrosão formado a 80°C em diferentes tempos de exposição (a) pressão subcrítica e (b) pressão supercrítica. Fonte: Zhang *et al.*, 2012.

Também foi observado neste estudo, para o experimento realizado a 1 MPa (pressão abaixo da supercrítica), que o filme de produto de corrosão se formou após 7h, conforme observado na Figura 3.23 (Zhang^a *et al.*, 2012).

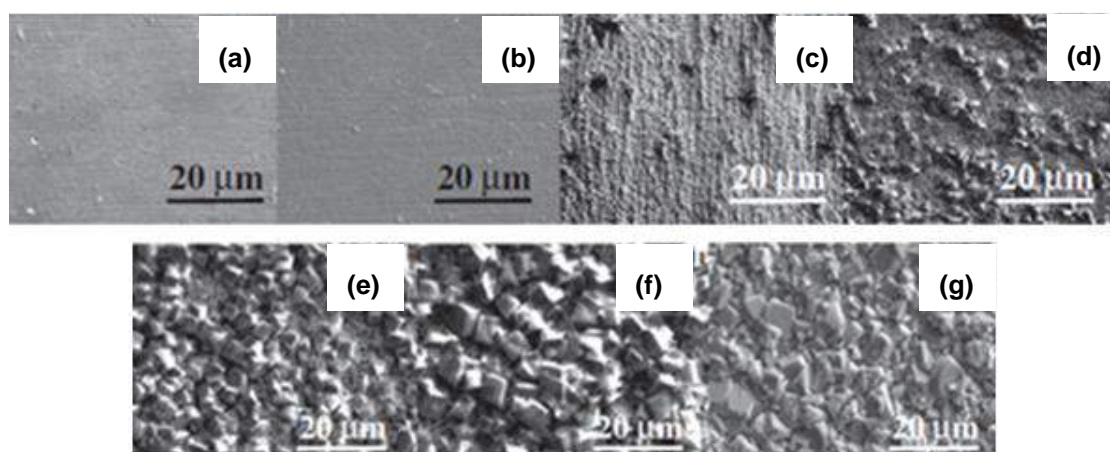


Figura 3.23. Imagens de topo do produto de corrosão formado a 1 MPa e a 80°C em diferentes tempos de exposição (a: 0,5h, b: 2h, c: 7h, d: 23h, e: 48h, f: 96h e g:168h). Fonte: Zhang^a *et al.*, 2012.

No entanto, para condições supercríticas (Figura 3.24), o filme de carbonato de ferro se formou após 2 h, indicando que altas pressões são favoráveis para a

formação de filme de produto de corrosão (FeCO_3). Esta formação pode ser atribuída ao aumento da concentração de íons de Fe^{2+} e CO_3^{2-} que excedem o limite de solubilidade, precipitando-se sobre a superfície do aço (Zhang^a *et al.*, 2012).

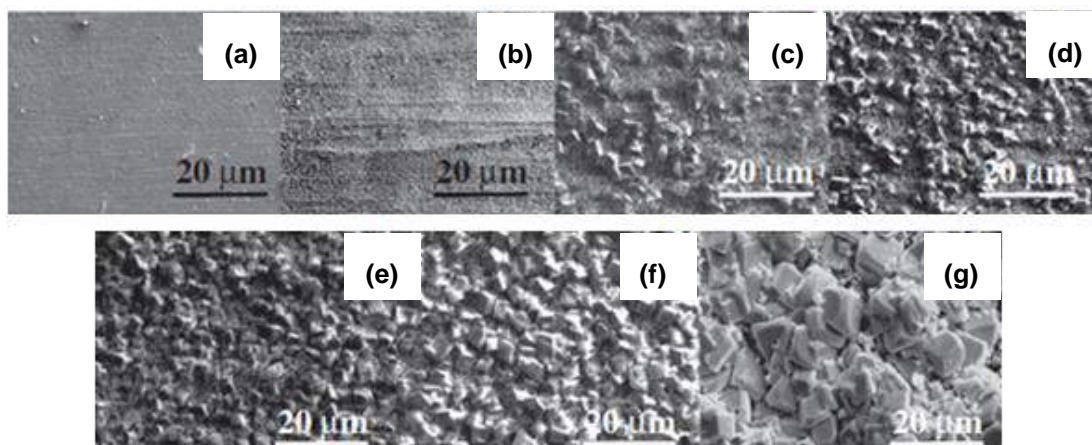


Figura 3.24. MEV Imagens de topo dos produtos de corrosão formados em 9,5 MPa e a 80°C em diferentes tempos de exposição (a: 0,5h, b: 2h, c: 7h, d: 23h, e: 48h f: 96h e g:168h). Fonte: Zhang^a *et al.*, 2012.

Zhang *et al.* (2012) verificaram que as taxas de corrosão obtidas por perda de massa diminuem com o aumento do tempo de exposição, tanto para condições de baixas pressões quanto para pressões supercríticas. No entanto, valores menores de taxas de corrosão foram observados para pressão de 1 MPa (~17 mm/a) em relação à pressão de 9,5 MPa, no valor de, ~ 28 mm/a, conforme Figura 3.25.

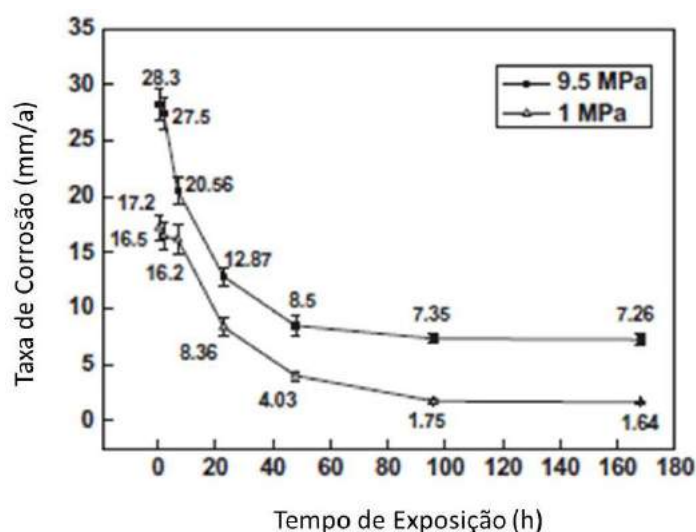


Figura 3.25. Taxas de corrosão do aço X65 exposto à água saturada com CO_2 para baixa pressão e para pressão supercrítica a 80 °C e diferentes tempos de exposição. Fonte: Zhang^a *et al.*, 2012.

Něsíc, (2007) também relata que para um processo de corrosão onde não há formação de filmes de produtos de corrosão, um aumento parcial da pressão de

CO₂, conduz, geralmente, a um aumento da taxa de corrosão. A explicação mais aceitável é de que com o aumento da pressão, a concentração de H₂CO₃ aumenta e acelera as reações catódicas, aumentando, desta forma, a taxa de corrosão (Figura 3.26). Porém, nas condições em que há formação de filme de proteção de FeCO₃, o aumento da pressão parcial de CO₂, favorece sua formação.

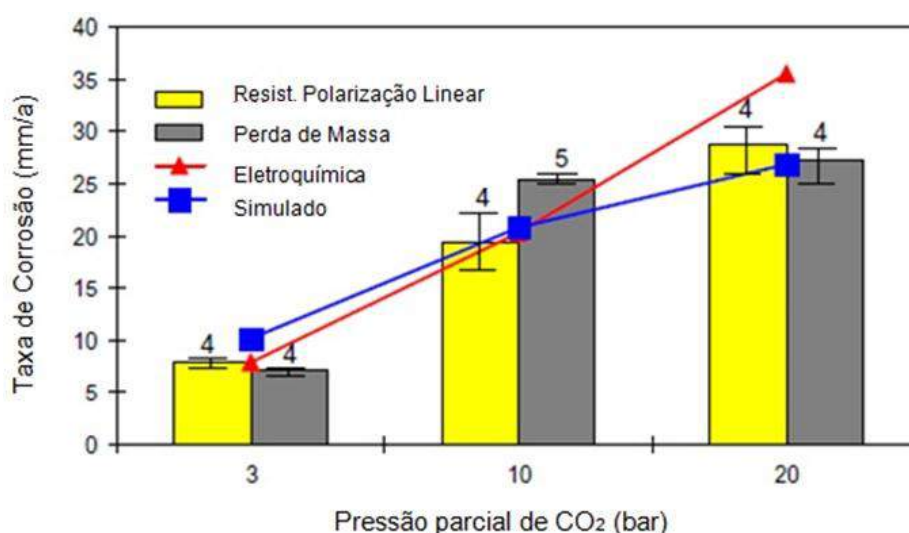


Figura 3.26. Taxas de corrosão simuladas e obtidas experimentalmente mostrando o efeito da pressão parcial de CO₂. Condições do teste: Temperatura = 60 °C; pH = 5,1; velocidade de fluxo na superfície do aço = 1 m/s. Fonte: Nêsic *et al.*, 2007.

Das e Khana (2004) também estudaram a influência da pressão parcial entre 0,35 MPa e 2,1 MPa nas taxas de corrosão para os aços X52, X56, X60 e L80. Concluíram que a taxa de corrosão aumentou com o acréscimo da pressão parcial. Nêsic e Lee (2003) descrevem que um aumento na pressão de CO₂ pode ser benéfico para a formação de filmes de carbonato de ferro. Para pH constante, com o aumento da pressão de CO₂ há um aumento da concentração de HCO₃⁻, logo, uma maior saturação, o que acelera a precipitação e a formação do filme.

Como não foram encontrados relatos na literatura de estudos comparativos e complementares que se referem à caracterização de filmes de produtos de corrosão por técnicas analisadas concomitantemente, por MEV, perda de massa, eletroquímica (impedância e polarização potenciodinâmica) e difração de raios X em experimentos realizados a diferentes pressões nos processos de corrosão em aço com carbono, o objetivo desta tese é analisar a influência de baixas pressões (subcríticas) e altas pressões (supercríticas) nos processos de corrosão no aço de transporte API5L X65 em diferentes tempos de exposição.

4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo estão descritos os materiais e os procedimentos experimentais utilizados, levando em consideração a literatura e os demais experimentos realizados pelo grupo de Pesquisa em Integridade de Materiais para a Indústria de Petróleo e Gás (GPIMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS). De acordo com o objetivo do estudo, as técnicas de caracterização para avaliar os efeitos dos produtos de corrosão formados após a indução à corrosão do aço API5L X65, sob variáveis estabelecidas, encontram-se também descritas neste capítulo. Este trabalho foi desenvolvido no Instituto do Petróleo e Recursos Naturais (IPR) da PUCRS e no Laboratório de Materiais (LAMAT) da Faculdade de Engenharia.

4.1. Seleção e Corte do Aço

O material em estudo é um aço com carbono API5L X65. As amostras prismáticas nas dimensões de (8 x 8 x 15) mm, conforme pode ser observado na Figura 4.1, foram obtidas a partir do corte do tubo de transporte (API5L X65) de espessura de parede de aproximadamente 9 mm.

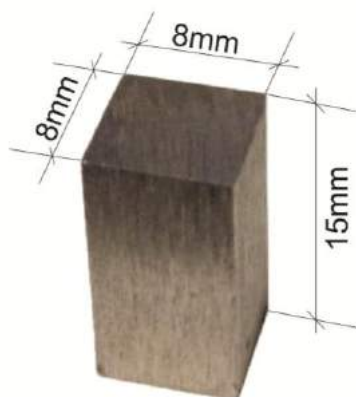


Figura 4.1 Dimensões das amostras do aço API5L X65 utilizadas no estudo.

4.2. Caracterização do Aço quanto à Microestrutura e Composição Química

Foi realizada a análise da composição química do aço API5L X65 por espectrometria de emissão óptica. Foi utilizado o equipamento Spectromax X da marca da Ametek e a composição química do aço pode ser observada na Tabela 4.1. A composição química da amostra do aço API5L X65 analisada corresponde com os valores máximos permitidos, segundo API, 2015, conforme apresentado na Tabela 3.2.

Tabela 4.1. Composição química (%) do aço API5L X65 analisado por espectrometria de emissão óptica.

C	Si	Mn	P	S	Cr	Fe
0,122	0,260	1,440	0,019	0,003	0,030	Restante
Ni	Cu	Nb	Ti	V	B	
0,020	0,016	0,040	0,035	0,035	0,0007	

A presença de elementos de liga, como Nióbio, Titânio e Vanádio caracteriza-se como refinadores de grãos, ou seja, refinam a microestrutura e são formadores de precipitados, melhorando assim o controle do tamanho de grão e consequentemente suas propriedades mecânicas (Chiaverini, 2003). O percentual dos elementos de liga Nióbio, Titânio e Vanádio é de 0,11%, de acordo com as especificações da Norma (API5L, 2008). O aumento da resistência destes aços proporciona o menor consumo de material, permitindo também o transporte de CO₂ a maiores pressões. Este aço pode ser classificado como microligado porque possui teor de elementos de liga em torno de 2,11 % (Metals Handbook, 1993).

Com o uso da técnica de microscopia óptica caracterizou-se o aço quanto a sua microestrutura. Para tal, a amostra utilizada foi embutida em baquelite, lixada em lixas d'água de diferentes granulometrias (220, 320, 400, 600 e 1200), e polida em politriz com alumina (1 µm). Após esta preparação, foi realizado o ataque químico para revelação da microestrutura com o uso de reagente químico Nital (ácido nítrico dissolvido em álcool etílico a 3 %). Pode-se observar na Figura 4.2, a microestrutura

do aço API5L X65 obtida pelo o microscópio óptico Olympus. © PMG3, onde é apresentada a estrutura ferrítica/perlítica na forma de bandas.

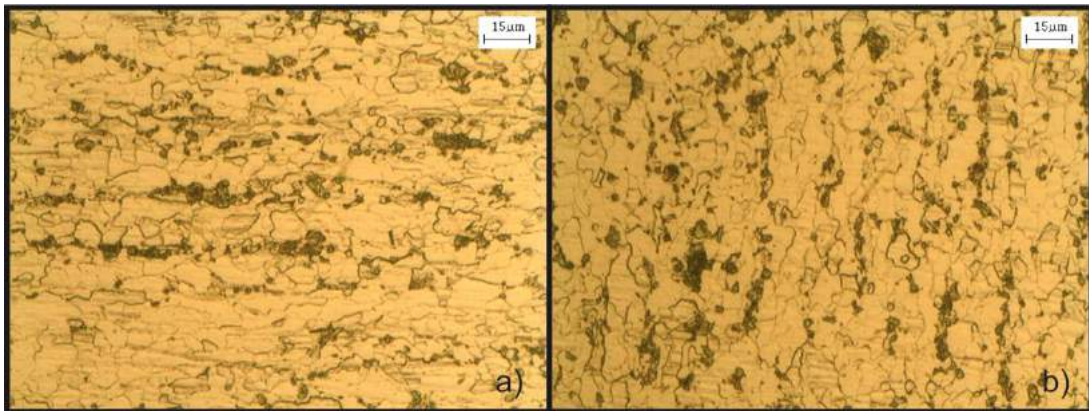


Figura 4.2. Imagens de microscopia óptica (a) transversal e (b) longitudinal da microestrutura do aço API5L X65 por microscopia óptica do aço API5L X65 em um aumento de 500X. Reagente Nital 3%. Grãos de ferrita acicular e perlita na microestrutura.

Na Figura 4.3 pode-se observar a microestrutura do aço API5L X65 obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em maior ampliação. Observa-se que a microestrutura é composta por grãos de ferrita acicular e pequena quantidade de perlita, contendo carbonetos precipitados no contorno de grão.

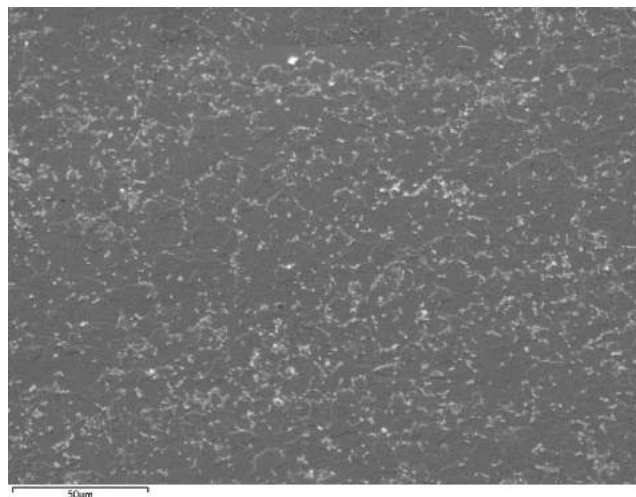


Figura 4.3. Imagem de MEV da microestrutura do aço API5L X65 por microscopia eletrônica de varredura (SE) do aço API5L X65 em um aumento de 1000X. Reagente Nital 3%. Grãos de ferrita acicular, perlita e carbonetos nos contornos de grão.

4.3. Preparação das Amostras para os Ensaios de Indução à Corrosão

Para a realização dos experimentos de indução à corrosão, as amostras do aço API5L X65 foram usinadas e lixadas em lixas d'água com abrasivo de carbetto

de silício (SiC) de diferentes granulometrias (220, 320, 400, 600 e 1200) em todas as faces.

Após, as mesmas foram lavadas com água deionizada e imersas em acetona por 5 minutos em banho de ultrassom da marca Quimis. Foram, então, pesadas em balança analítica Shimadzu Auy 220, com precisão de 0,0001g. Para cada experimento foram utilizadas 8 amostras.

4.4. Indução à Corrosão do Aço

Os ensaios de indução à corrosão foram realizados em condições estáticas, na presença de CO₂ úmido e em solução de água saturada com CO₂, a pressões subcríticas (2 MPa e 5 MPa) e a pressões supercríticas (10 MPa, 15 MPa e 20 MPa), à temperatura de 50 °C para diferentes tempos de exposição (168 h e 360 h), conforme como pode ser observado na Figura 4.4.

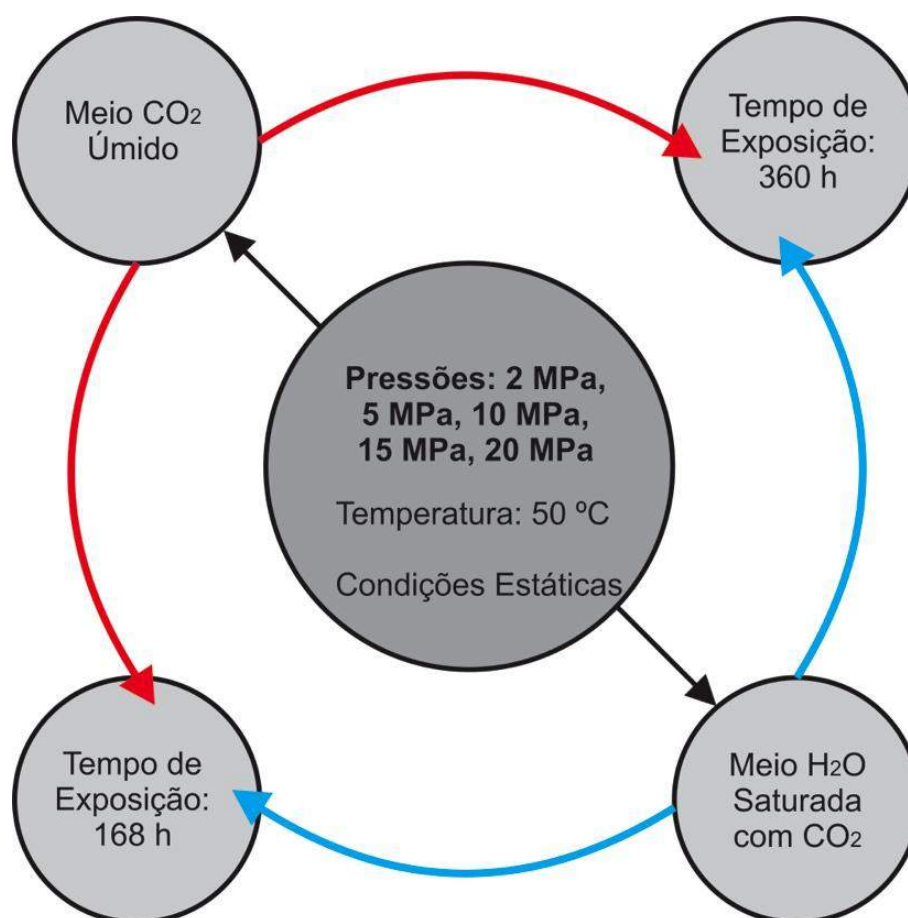


Figura 4.4. Fluxograma dos experimentos realizados em meios distintos para pressões de 2 MPa, 5 MPa, 10 MPa, 15 MPa e 20 MPa em diferentes tempos de exposição sob temperatura constante de 50 °C.

Para que se pudesse observar a influência da pressão para tempos de exposição de 168 h e 360 h, foi definida como temperatura de trabalho 50 °C, para que houvesse a formação dos filmes de produto de corrosão, devido ao aumento na cinética das reações químicas.

O reator utilizado nos ensaios de indução à corrosão foi confeccionado em aço inoxidável AISI 316L, assim como seus componentes e partes internas, conforme pode ser observado na Figura 4.5 (a). Este reator apresenta um sistema de circulação de gases que permite a desoxigenação da solução utilizada para induzir a corrosão. O sistema de aquecimento utilizado é resistivo atingindo temperaturas até $300^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$ e pressões de 20 MPa com capacidade de 1L. As amostras foram distribuídas em uma prateleira de polietileno de dois níveis com hastes de nylon, conforme Figura 4.5 (b).

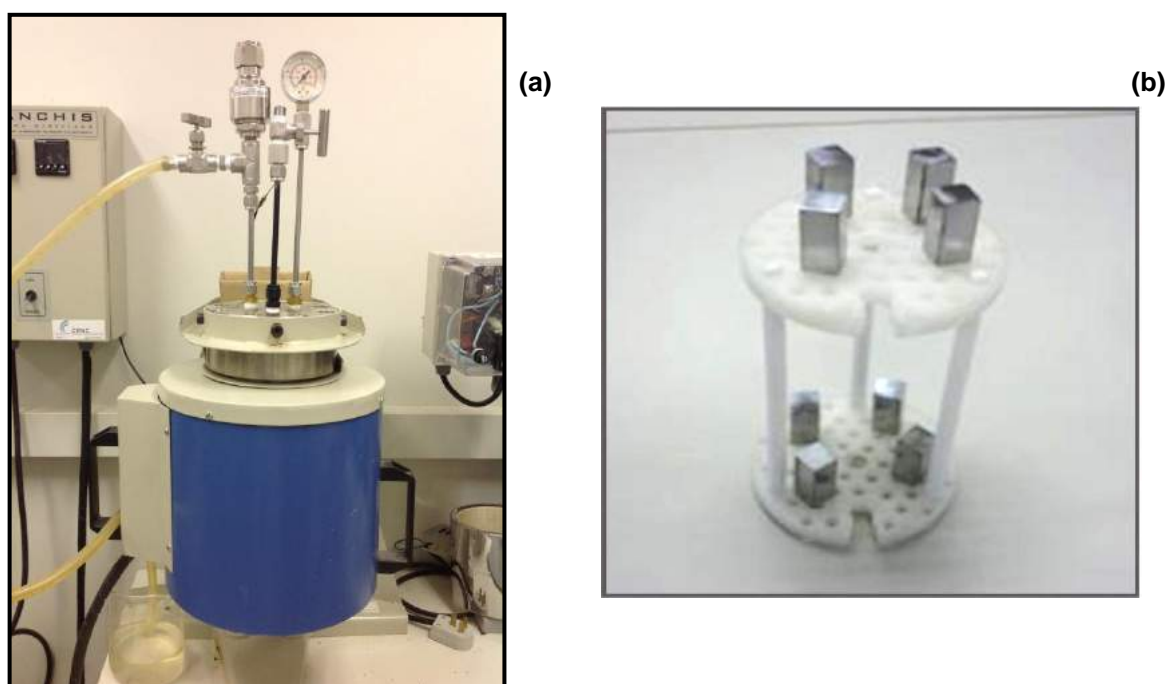


Figura 4.5. (a) Reator de Aço inoxidável AISI 316L e (b) Prateleira de polietileno com hastes de nylon.

Para a realização dos testes de corrosão induzida foi utilizado um sistema difásico, constituído de CO_2 úmido e água deionizada saturada com CO_2 , conforme Figura 4.6.

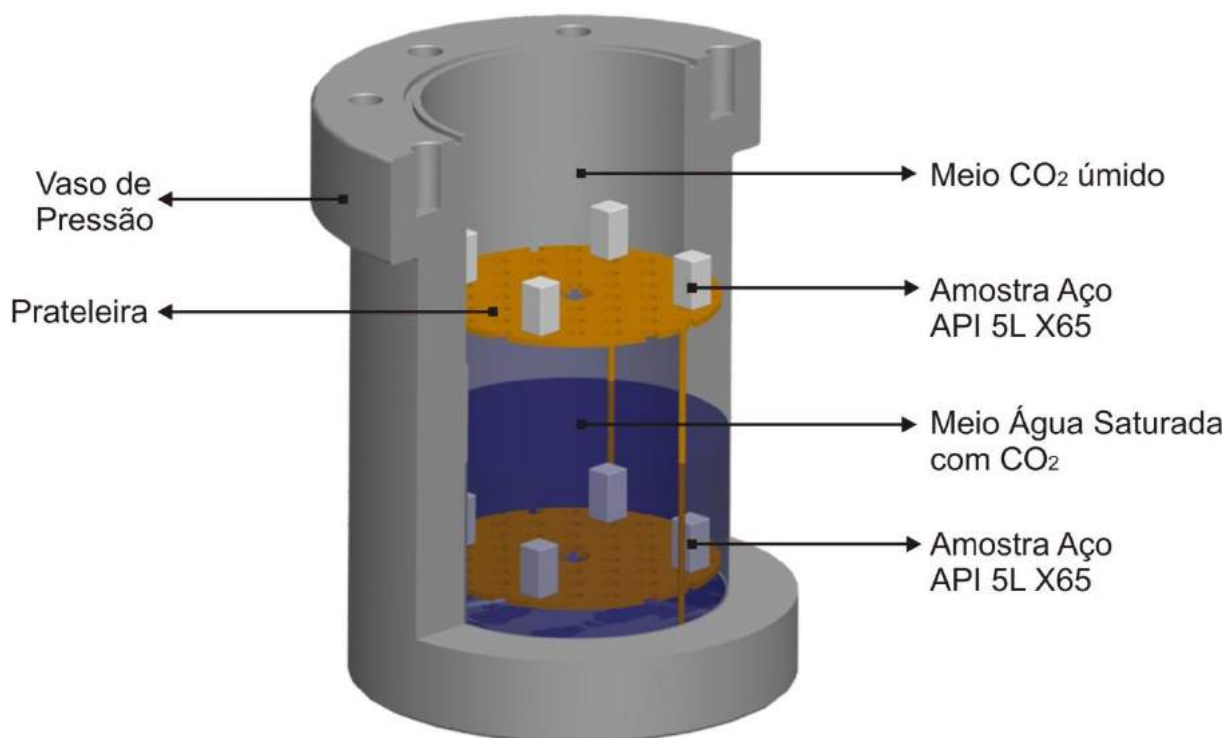


Figura 4.6. Desenho esquemático do vaso de pressão em corte longitudinal, ilustrando a distribuição dos corpos de prova nos dois diferentes meios de: CO₂ úmido e água saturada com CO₂. Fonte: Adaptado de Dalla Vecchia, 2012.

No reator foi utilizado uma razão de volume de água deionizada e área exposta do aço de aproximadamente 22 mL/cm², de modo que as amostras colocadas na parte inferior da prateleira ficaram completamente submersas. Foi medido o pH da solução a temperatura ambiente e pressão atmosférica, no valor de (5,0 - 5,5).

Os experimentos ocorreram em meio desaerado. Para tanto, os mesmos foram previamente desoxigenados pela passagem de um gás inerte (nitrogênio) com pureza mínima de 99,9 % durante 2 h, (Zhang^b, 2012). Posteriormente, foi realizada a remoção do nitrogênio do sistema com o borbulhamento de CO₂ pelo período de 1 hora (Paolinelli, 2008; Zhao, 2008). Salienta-se que, de acordo com os estudos realizados pelo grupo de pesquisa em integridade de materiais para a indústria de petróleo (GPIMA), constatou-se que 2 h de borbulhamento de N₂ e 1h de CO₂ são suficientes para remoção dos gases pré-existentes no interior do reator (Dalla Vecchia, 2012; Lisiane, 2011; Marcolino, 2015). Realizada a desoxigenação, o reator foi então pressurizado à temperatura ambiente com CO₂ líquido de 99,9 % de pureza

(Air Products) com o uso de uma bomba de alta pressão da marca Thar, modelo P-50. Em nenhum experimento houve reinjeção de CO₂. O meio reacional permaneceu estável durante todo o período dos ensaios de degradação. As amostras foram armazenadas em um dessecador. Foram utilizadas oito amostras para cada experimento, totalizando 40 amostras.

Antes de realizar a caracterização das amostras expostas ao CO₂, utilizou-se o modelo termodinâmico de Duan para calcular as propriedades do CO₂ em condições estáticas, para os parâmetros experimentais deste trabalho. Com o modelo de Duan calculou-se as solubilidades do CO₂, considerando sistema binário (CO₂-H₂O), ou seja, foi considerado saturação de CO₂ no meio de CO₂ úmido e no meio de água saturada com CO₂ para as pressões subcríticas (2 MPa e 5 MPa) e supercríticas (10 MPa, 15 MPa e 20 MPa). Devido à dificuldade de medição do pH *in situ* face às altas pressões envolvidas, o pH de equilíbrio foi calculado também com o modelo de Duan.

4.5. Caracterização dos Produtos de Corrosão

A caracterização dos produtos de corrosão formados após a indução à corrosão por CO₂ a pressões subcríticas e supercríticas nos dois meios para os tempos de confinamento estudados foi realizada por Difração de Raios X (DRX), Microscopia eletrônica de Varredura (MEV), ensaio de perda de massa por imersão e ensaios eletroquímicos de polarização potenciodinâmica e impedância eletroquímica. Salienta-se que, as taxas de corrosão foram calculadas a partir dos resultados dos ensaios de perda de massa.

4.5.1. Difração de raios X (DRX)

Raios X são uma forma de radiação eletromagnética que possui altas energias e pequenos comprimentos de onda (da ordem de grandeza do espaçamento atômicos) para sólidos. Quando um feixe de raios X incide em um material sólido, uma porção deste feixe será espalhada em todas as direções pelos elétrons associados com cada átomo ou íon que fica no caminho do feixe (Cullity, 2001). A Difração de raios X é uma das principais técnicas de caracterização

microestrutural de materiais cristalinos. A difração de raios X baseia-se no princípio de que cada elemento tem seu espectro de emissão característico quando excitado por uma fonte de radiação (Cullity, 2001).

Esta técnica foi realizada no Laboratório de Sedimentologia e Petrologia (LASEPE) do IPR da PUCRS para identificar os produtos dos filmes de corrosão. As análises foram realizadas nos filmes formados em pressões de 2 MPa (168 h), de 5 MPa (360 h), de 15 MPa (360 h) e de 20 MPa (360 h) em meio de água saturada com CO₂ a 50°C. Também foi realizada uma análise no aço nu para fins comparativos. Para tanto, foi utilizado um difratômetro da marca Bruker D8 Advance com tubo de cobre nas condições de 40 kV e de 30 mA. Variou-se o ângulo de θ -2 θ com passo de 0,05°, de 5° até 90° e tempo de 0,3 s.

4.5.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV e FEG) e Espectroscopia de Energia Dispersa (EDS).

Foram realizadas análises da morfologia e da espessura média dos filmes de produto de corrosão por microscopia eletrônica de varredura (MEV) no modo SE (elétrons secundários), para imagens vista de topo e BSE (*backscattering electron*) para imagens da seção transversal. Os elementos químicos dos filmes de produto de corrosão foram identificados pela análise da espectroscopia de energia dispersa (EDS). Foi utilizado o microscópio de varredura, modelo XL 30 da marca Phillips. Também foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (MEV-FEG), modelo F 50 da marca FEI.

Para a análise da espessura dos produtos de corrosão, as amostras foram preparadas por embutimento com a mistura de resinas Embed- 812 DDSA e Embed 812 NMA (*Embedding kit*). Após, foram lixadas com lixas d'água de diferentes granulometrias e polidas em máquinas politrizes com óxido de alumínio de 1 μ m. Todas as amostras foram metalizadas com ouro no Sputter Coater Balte-Tec SCD 005. O recobrimento metálico (*sputtering*) utilizado tem o objetivo de tornar as amostras mais condutoras, gerando imagens com boa resolução no MEV (Dedavid, 2007).

4.5.3. Ensaio de Perda de Massa por Imersão

Foram realizados ensaios de perda de massa (remoção do produto de corrosão formado), com o objetivo de calcular a taxa de corrosão, segundo as normas ASTM G1-03, 2010 (*Standard Practice for Preparing, Cleaning and Evaluate Corrosion on Tests Specimens*) e ASTM G31-72, 2004 (*Standard practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals*). Para tal, foi preparado 1 L de solução de HCl e água destilada na proporção de volume 1:1 com a adição de 3,5 g de hexametilenotetramina.

O procedimento deste ensaio ocorreu na seguinte disposição: as amostras (em duplicata) de cada experimento foram imersas na solução ácida por 30 s, retiradas e imersas em água destilada, com o objetivo de parar a reação e, então, foram imersas em acetona para secar a mesma. Após foram pesadas em balança analítica (precisão de 0,0001g) e calculadas as perdas de massa (massa inicial – massa pesada). Como massa inicial, foi considerada a massa pesada antes da reação de indução à corrosão. Foram realizados vinte ciclos para cada amostra, no período de dez minutos. Estes ensaios de perda de massa foram realizados em duplicata para uma mesma condição experimental, e, não foram observadas diferenças estatisticamente significativas para todos os casos.

Com os dados obtidos, foram elaborados gráficos de perda de massa (g) em função do número de ciclos. Foi identificado o ponto B para cada amostra, o qual indica o valor de perda de massa. Também se pode observar, através da linha BC, da Figura 4.7, a corrosão do metal após a remoção do filme de produto de corrosão.

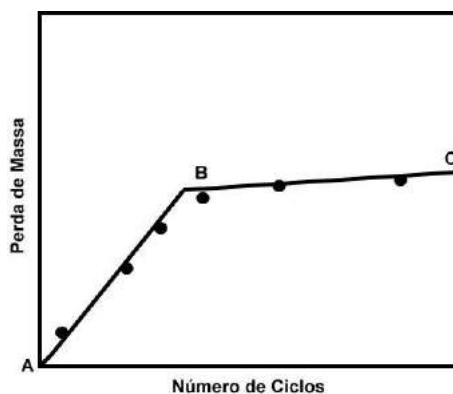


Figura 4.7. Gráfico de Perda de Massa em função no número de ciclos de imersão. Fonte: Adaptado de ASTM G1-03,2010.

As taxas médias de corrosão (mm/a) foram calculadas com os valores obtidos por remoção do filme pela da Equação 3.35.

$$TC = \frac{k.w}{A.\rho.t} \quad (3.35)$$

Onde:

TC = taxa de corrosão em milímetros por ano (mm/a);

k = constante de conversão de unidade para mm/a ($8,76.10^4$);

w = perda de massa em gramas

A = área da amostra em cm^2 ($6,08 \text{ cm}^2$);

ρ = densidade do aço em g/cm^3 ($7,86 \text{ g/cm}^3$)

t = tempo de exposição em horas.

Na Tabela 4.2 observa-se a classificação das taxas de corrosão, conforme a norma NACE- RP-07-75 92005, as quais foram utilizadas neste trabalho para a classificação da corrosividade.

Tabela 4.2. Classificação da taxa de corrosão segundo a norma NACE RP-07-75.

Corrosão Uniforme (mm/ano)	Corrosividade
< 0,025	Baixa
0,025 a 0,12	Moderada
0,13 a 0,25	Alta
> 0,25	Severa

4.5.4. Ensaio de Impedância Eletroquímica e Polarização Potenciodinâmica

Com a finalidade de verificar o comportamento eletroquímico dos filmes de produtos de corrosão formados na superfície do aço foram realizadas medidas de impedância eletroquímica e polarização potenciodinâmica, nas condições de pressão atmosférica, meio naturalmente aerado e à temperatura ambiente após o término dos experimentos de indução à corrosão.

Para tal, utilizou-se um potenciostato/galvanostato modelo PGSTAT302 N, da marca Autolab (Figura 4.8 (a)). Inicialmente, o potencial de circuito aberto (OCP) foi monitorado por 1 h (Dalla Vecchia, 2012). Estes resultados encontram-se no Apêndice C. Após foram realizadas as medidas de impedância eletroquímica e o ensaio de polarização potenciodinâmica.

Para a impedância eletroquímica variou-se a frequência de 10.000 Hz a 0,1 Hz com amplitude de perturbação de 0,01 V. Para a polarização potenciodinâmica, o potencial foi varrido em relação ao potencial de circuito aberto de -200 mV a +300 mV e velocidade de varredura de 1,0 mV/s. Foi utilizada uma célula eletroquímica convencional com solução de sulfato de sódio (Na_2SO_4 , 0,1 M pH 7,0 e volume de 50 mL), como eletrólito no ensaio. Três eletrodos foram submersos neste eletrólito: o aço API5L X65 pré-corroído como eletrodo de trabalho (ET), o calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência (RE) e um eletrodo de platina como contra eletrodo (CE) (Figura 4.8 (b)).

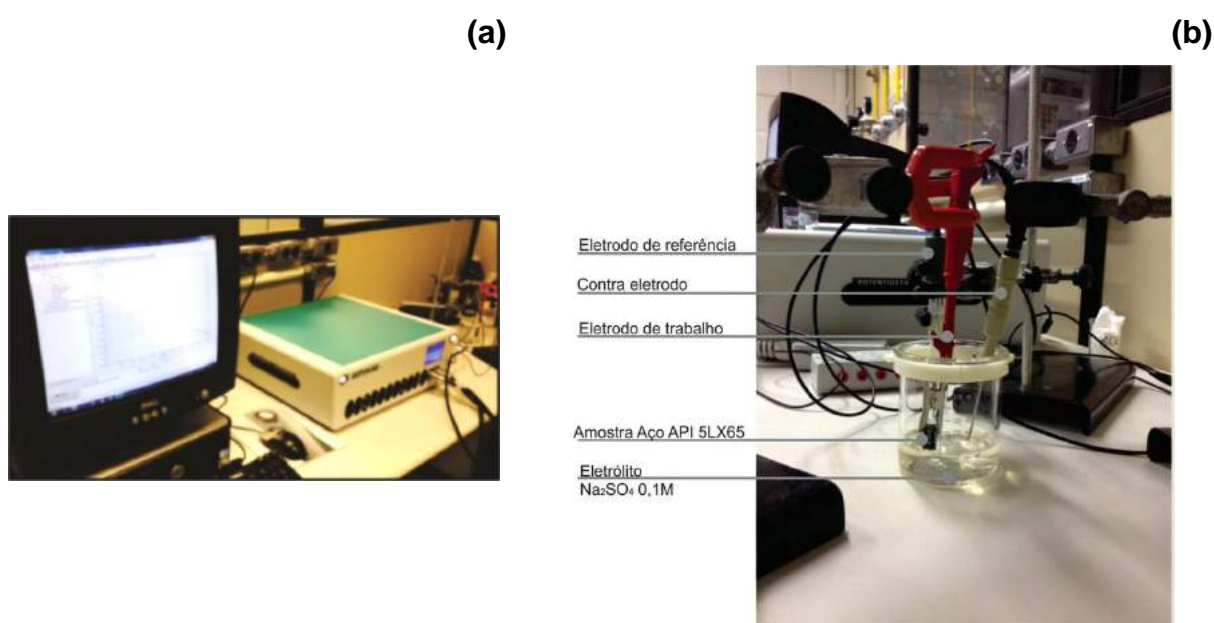


Figura 4.8. (a) Potenciostato/galvanostato modelo PGSTAT302 N e (b) Célula eletroquímica.

A solução de Na_2SO_4 (0,1 M) foi utilizada nos ensaios eletroquímicos, pois a mesma é condutora e não agressiva aos filmes de produtos de corrosão formados durante a indução à corrosão. Deste modo, pode-se verificar a resistência à corrosão dos sistemas estudados (Marcolino, 2015).

Cabe salientar que apenas uma das faces das amostras foi mergulhada no eletrólito cuja área foi de $0,64 \text{ cm}^2$. O mesmo procedimento foi adotado para todas as amostras. Os valores de potencial de corrosão (E_{corr}), densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) e resistência à polarização (R_p) foram obtidos mediante a extrapolação de Tafel, com o auxílio do software Nova (versão 1.10.3) da marca Metrohm Autolab B.V., traçando, manualmente, as tangentes nas curvas anódica e catódica. Também foi realizado o ensaio eletroquímico no aço nu (sem ter entrado em contato com o meio corrosivo rico em CO_2), com o objetivo de usá-lo como referência em relação às demais amostras utilizadas nos experimentos.

A espectroscopia de impedância eletroquímica é uma importante ferramenta para estudos dos fenômenos de corrosão, pois permite a avaliação do comportamento de proteção à corrosão de filmes formados. As medidas de impedância eletroquímica são normalmente apresentadas na forma de gráficos. Quando estes relacionam a frequência de excitação (f), em Hz, com o ângulo de fase e com a magnitude da impedância são denominados de Diagramas de Bode. Quando relacionam as componentes reais com o imaginário da impedância, são os Diagramas de Nyquist (Wolyneq, 2003).

Pode-se examinar a impedância $|Z|$ e o ângulo de fase (θ), ambos em função da frequência destes diagramas. Na Figura 4.9 são mostrados os Diagramas de Bode, com representações gráficas do $\log |Z|$ vs o $\log \omega$, e do ângulo de fase ($-\theta$) vs $\log \omega$. Uma das vantagens do diagrama de Bode em relação ao de Nyquist é que o primeiro está representado com a frequência no eixo x, o que permite observar o comportamento da impedância em relação à frequência (Wolyneq, 2003).

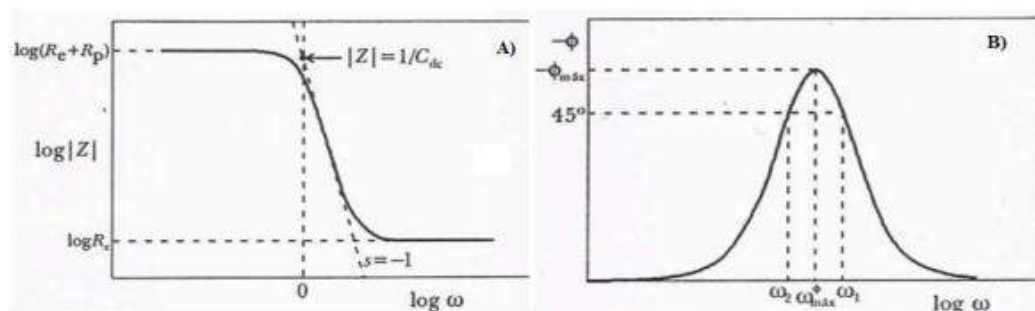


Figura 4.9. Representação gráfica dos Diagramas de Bode da espectroscopia de impedância eletroquímica, sendo: A) Diagrama de Bode com representação do $\log |Z|$ vs o $\log \omega$, e B) Diagrama de Bode com representação do ângulo de fase vs $\log \omega$. Fonte: Wolyneq, 2003.

O diagrama de Nyquist (Argand ou Cole-cole) é construído com os valores experimentais de $Z_{\text{real}}(\omega)$ e $Z_{\text{imaginário}}(\omega)$, que são representados diretamente em um gráfico de $-Z_i$ em função de Z_r (Figura 4.10), permitindo a visualização dos efeitos da resistência no sistema (Wolyneec, 2003).

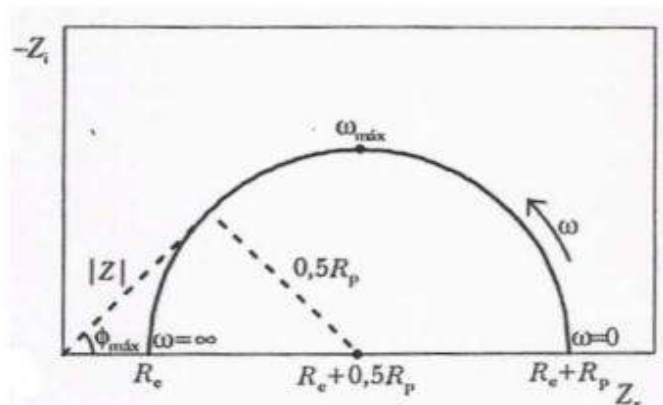


Figura 4.10. Representação gráfica do diagrama de Nyquist para medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica, onde no eixo da abscissa é plotada a componente real (Z_r) e no eixo da ordenada a componente imaginária ($-Z_{i_{\text{mag}}}$). Fonte: Wolyneec, 2003.

A técnica de polarização potenciodinâmica permite observar o desempenho (características protetoras ou não) dos filmes de produto de corrosão formados em meios de CO_2 pelas curvas de polarização.

Estas curvas de polarização são obtidas variando-se o potencial do metal em relação ao seu potencial de corrosão no potenciostato. O potenciostato mantém o potencial estável, controlando a corrente elétrica que circula através da célula eletroquímica, entre o eletrodo de trabalho e um eletrodo auxiliar, conhecido como contra eletrodo. Podem-se obter, então, as curvas de polarização experimentais, onde se tem a relação entre o potencial aplicado e a corrente medida no potenciostato (Hass, 2013).

As principais técnicas derivadas das curvas de polarização experimentais usadas para se obter a taxa de corrosão e outros parâmetros dos metais são os declives de Tafel e a resistência à polarização (Wolyneec, 2003).

As curvas de polarização, obtidas por extrapolação de Tafel, podem ser observadas no diagrama hipotético de polarização anódica e catódica de E por $\log |I|$ na Figura 4.11. O método de extrapolação de Tafel baseia-se na extrapolação da

reta de potencial de corrente E^* para determinar o valor da taxa de corrosão I^* (densidade de corrente). Quando os valores experimentais de potenciais e correntes forem plotados em um gráfico E por $\log |I|$ devem formar uma reta definida, o que às vezes pode não ocorrer (Hass, 2013). O valor da densidade de corrente de corrosão é obtido pelo quociente entre o valor da corrente total (obtido no ensaio eletroquímico) e a área da amostra exposta na solução.

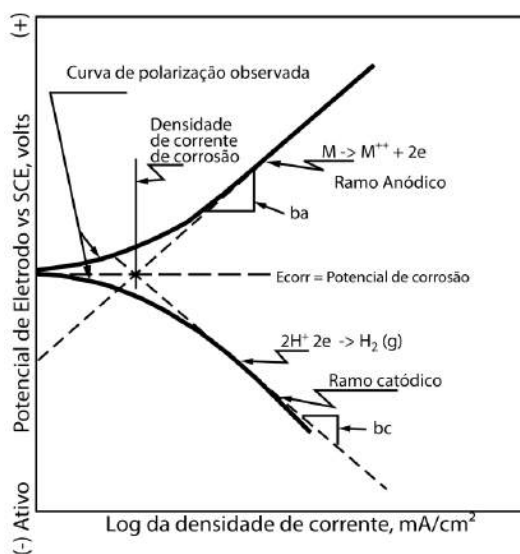


Figura 4.11. Diagrama hipotético de polarização anódica e catódica. Fonte: ASTM G63-89, 2010.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para melhor entendimento e compreensão da influência das pressões para os diferentes meios (CO_2 úmido e água saturada com CO_2) em função dos tempos de exposição na corrosão induzida do aço API5L X65, os resultados e discussões foram estruturados em subcapítulos.

5.1. Solubilidade do CO_2 e pH no Sistema Binário $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$: Modelo de Duan

Os dados de solubilidade e pH foram calculados pelo modelo de Duan (2008) para as pressões parciais de CO_2 estudadas neste trabalho (2; 5; 10; 15 e 20) MPa, bem como para as pressões de (1; 6 e 8) MPa e a pressão crítica 7,38 MPa.

Nestas condições coexistem duas fases em equilíbrio termodinâmico (uma fase aquosa com CO_2 dissolvido e outra fase gasosa de vapor de água rica em CO_2). Deste modo, pode-se analisar o comportamento (tendência) da solubilidade de CO_2 dissolvido no meio de água saturada e a concentração de água presente no meio de CO_2 úmido, além do pH para as diferentes condições experimentais.

Observa-se na Figura 5.1, que a concentração de água presente em forma de vapor no meio de CO_2 úmido diminui com o aumento da pressão subcrítica. A partir da pressão crítica (7,38 MPa) e das pressões supercríticas, se observa um aumento gradual na concentração de água com o aumento das pressões.

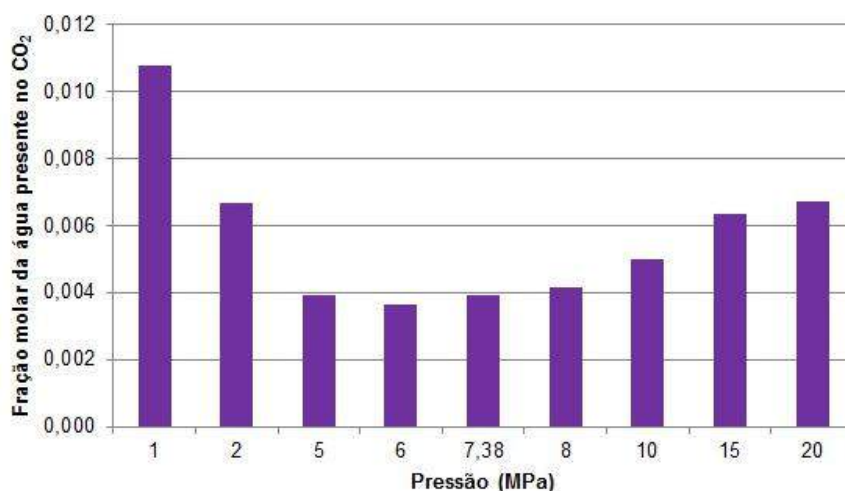


Figura 5.1. Concentração de água presente no meio de CO₂ úmido calculados pelo modelo de Duan para 50 °C e pressões subcríticas (1; 2; 5 e 6) MPa, pressão crítica (7,38 MPa) e pressões supercríticas (8; 10; 15 e 20) MPa.

Para o meio de água saturada com CO₂, observou-se que a concentração de CO₂ dissolvido aumenta à medida que as pressões aumentam (subcríticas e supercríticas). No entanto, uma menor variação da quantidade de CO₂ foi observada para as pressões supercríticas, Figura 5.2.

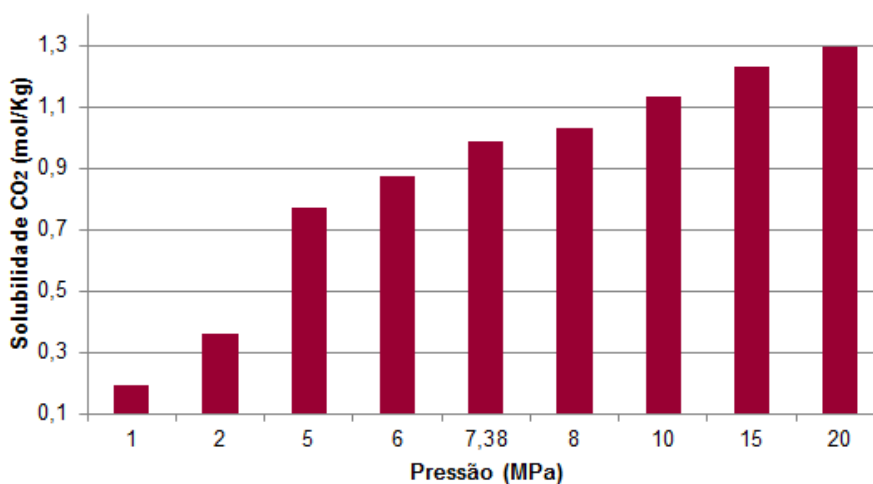


Figura 5.2. Concentração de CO₂ dissolvido no meio de água saturada calculados pelo modelo de Duan para 50 °C e pressões subcríticas (1; 2; 5 e 6) MPa, pressão crítica (7,38 MPa) e pressões supercríticas (8; 10; 15 e 20) MPa.

A Figura 5.3 mostra a variação dos pH calculados em relação às diferentes pressões subcríticas (1; 2; 5 e 6) MPa, pressão crítica (7,38 MPa) e supercríticas (8; 10; 15 e 20) MPa para o meio de água saturada com CO₂. Pode-se observar que o pH diminui sem representatividade, à medida que a pressão aumenta. A diminuição do valor do pH indica a acidificação do meio, possivelmente pela formação de H₂CO₃.

Não foi possível realizar a medida do pH *in situ* face às altas pressões envolvidas nos experimentos. Desta forma, os valores de pH calculados foram inferiores aos medidos à pressão atmosférica (pH~5), uma vez que o modelo Duan leva em consideração as condições reais de temperatura e de pressão dos experimentos.

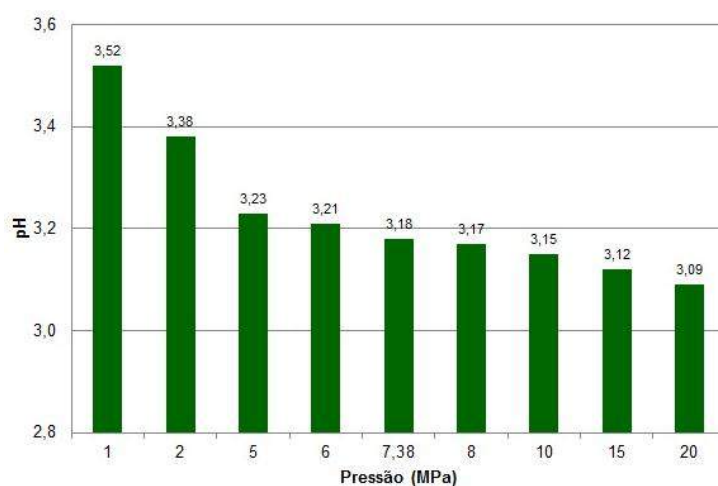


Figura 5.3. pH em função das pressões subcríticas (1; 2; 5 e 6 MPa), pressão crítica (7,38 MPa) e pressões supercríticas (8; 10; 15 e 20) MPa a 50 °C calculados pelo modelo de Duan.

5.2. Propriedades dos Filmes de Produtos de Corrosão

Após todos os experimentos de indução à corrosão, realizados em diferentes tempos de exposição e diferentes pressões, observou-se a presença de produtos de corrosão recobrando a superfície do aço. Estes apresentaram coloração cinza claro, para o meio de CO₂ úmido e cinza escuro/preto em meio de água saturada com CO₂, conforme mostrado na Figura 5.4.

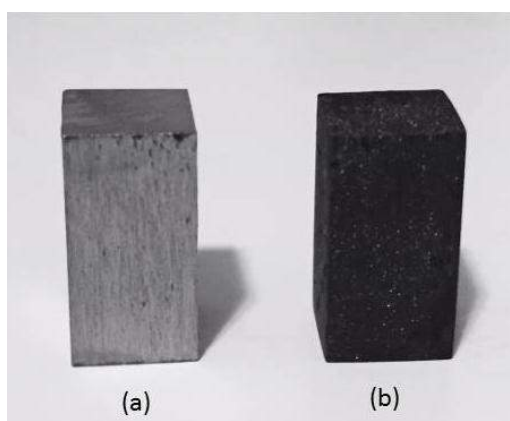


Figura 5.4. (a) Amostra do aço API5L X65 exposta ao meio de CO₂ úmido e (b) amostra do aço API5L X65 exposta ao meio de água saturada com CO₂ em pressão de 10 MPa, 50 °C.

5.2.1 Difração de Raios X (DRX)

As análises de DRX identificaram a presença de picos de ferro (Fe), estes se apresentam reduzidos quando comparados ao aço nu, conforme Figura 5.5(a), (b), (c), (d) e (e). Também se observou a presença de carbonato de ferro (FeCO_3) e goetita (G) nos difratogramas dos aços API5L X65 com filmes de produtos de corrosão, conforme Figura 5.5. Foi também realizada análise de Raios X em 2 MPa para tempo de 168 h para confirmar a formação de filmes de produtos de corrosão para menores tempo de exposição.

Supõe-se que os pequenos deslocamentos do pico de Fe devam-se a calibração do equipamento, pois as amostras com filmes de produtos de corrosão foram analisadas em dia diferente do aço nu.

Esta técnica vem a confirmar que os filmes de produtos de corrosão formados no aço API5L X65 em diferentes condições de pressões e meios são compostos de carbonato de ferro.

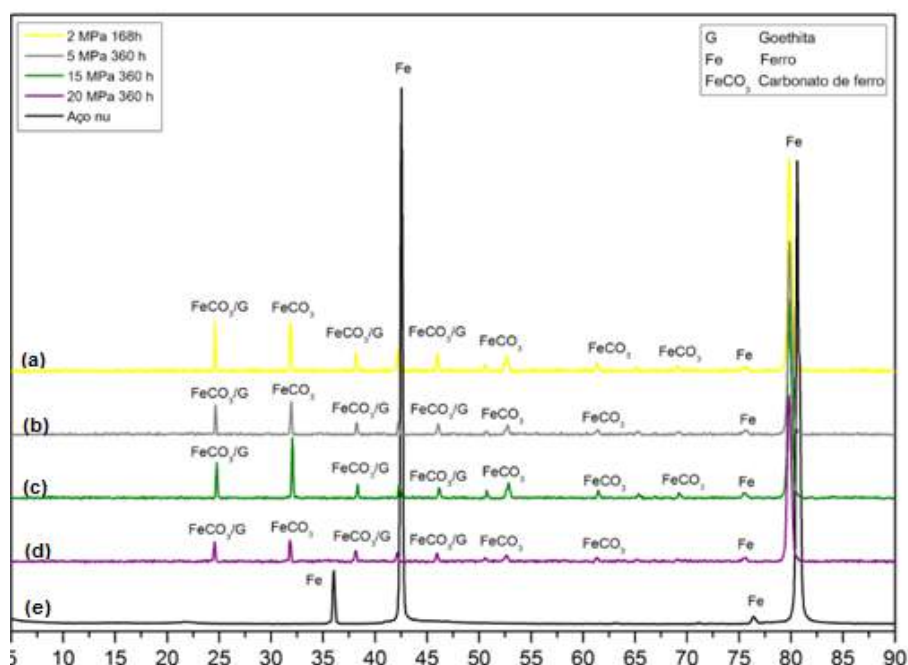


Figura 5.5. Difratogramas dos filmes de produtos de corrosão formados sob condições de 50 °C, em pressões subcríticas (a) e (b) (2 MPa e 5 MPa) em 168h e 360 h, respectivamente, e em pressões supercríticas (c) e (d) (15 MPa e 20 MPa) em água saturada com CO_2 em 360 h e o (e) aço nu.

5.2.2. Morfologia, Espessura e Composição Química: CO₂ Úmido-168 horas e 360 horas.

As imagens de MEV (vista de topo), Figura 5.6 (a), (b), (d) e (e) mostram a morfologia e a Figura 5.6 (c) e (f) (vista da seção transversal), a espessura dos filmes de produto de corrosão formados na superfície do aço API5L X65 para pressões de 2 MPa e 5 MPa em tempo de 168 horas. Pode-se observar, na Figura 5.6 (a) e (b), para 2 MPa, há a presença de pequenos aglomerados de cristais que não cobrem toda a superfície do aço.

A pouca quantidade de produtos de corrosão formados é evidenciada na Figura 5.6 (c), pois a espessura média do filme é pequena (< 2,0 μm). Para 5 MPa o que se observa é a formação de um filme de carbonato de ferro com cristais prismáticos de tamanhos heterogêneos que recobre toda a superfície do aço, Figura 5.6 (d) e (e). Para este mesmo tempo, a espessura média do filme formado também foi muito fina (0,7 μm), conforme Figura 5.6 (f).

A Figura 5.7 mostra as imagens dos filmes de produto de corrosão para as pressões supercríticas 10 MPa, 15 MPa e 20 MPa. Observou-se um aumento no tamanho dos cristais do filme de FeCO₃ com o aumento da pressão, conforme Figura 5.7 (a), (b), (d) e (f), evidenciando que a pressão tem um efeito importante no processo de nucleação e crescimento dos cristais. Pela imagem da seção transversal, Figura 5.7 (c), (e) e (g) constatou-se que, os filmes de produtos de corrosão são pouco espessos. Para 10 MPa, a espessura média foi de, aproximadamente, 1,8 μm e para 20 MPa foi de 2,0 μm.

No entanto, não se observou diferenças significativas na espessura média dos filmes de produtos de corrosão em função das diferentes pressões, com exceção do filme formado na pressão de 15 MPa que foi em torno de 12,2 μm.

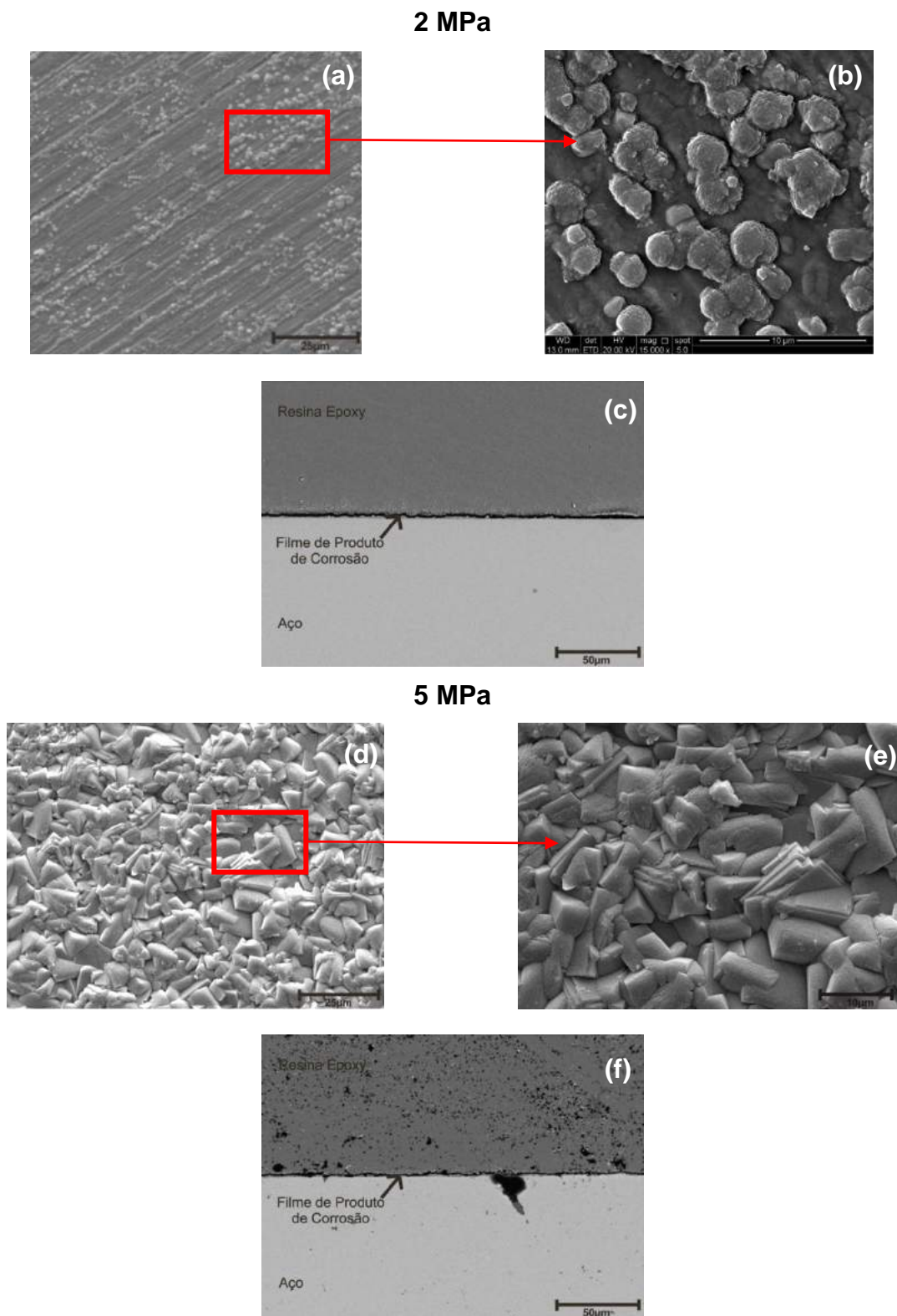


Figura 5.6 (a), (b), (d) e (e) Imagens de MEV (vista de topo - SE) do aço API5L X65 e (c) e (f) Imagens da seção transversal (BSE) para as pressões de 2 MPa e 5 MPa na presença de CO_2 úmido, 50 °C por 168 h.

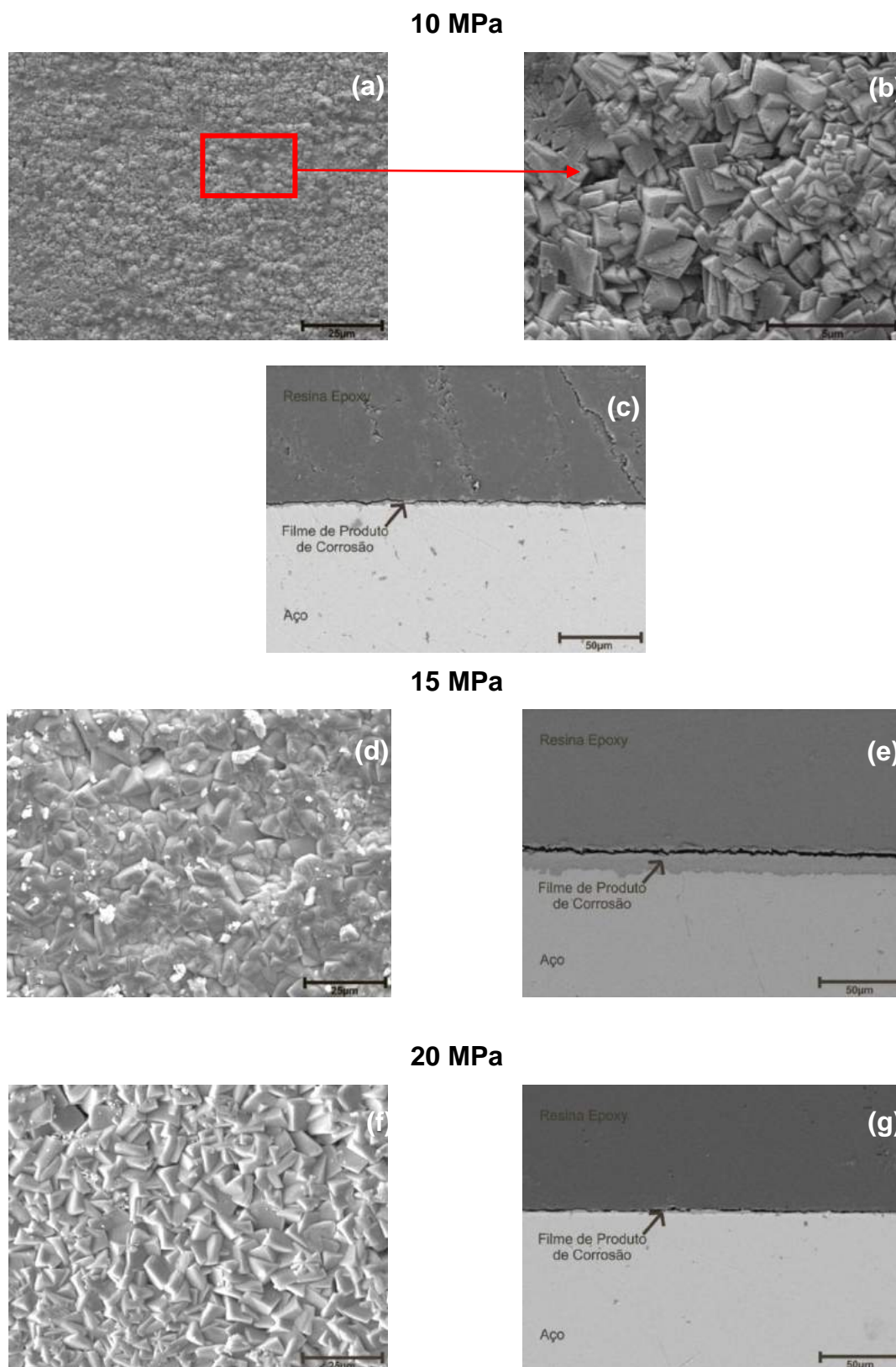


Figura 5.7. (a), (b), (d) e (f) Imagens de MEV (vista de topo - SE) do aço API5L X65 e (c), (e) e (g) Imagens da seção transversal (BSE) para as pressões de 10 MPa, 15 MPa e 20 MPa na presença de CO_2 úmido, 50 °C por 168 h.

As análises de EDS foram realizadas a partir das imagens de topo, Figura 5.8 (a) e (c), tanto para as pressões subcríticas quanto para as pressões supercríticas. E

os espectros, Figura 5.8 (b) e (d), evidenciaram a presença de Fe, além de C, o que também indica a formação de carbonato de ferro (FeCO_3). Como esta é uma técnica semi-quantitativa, não se julgou necessário a apresentação dos demais EDS, uma vez que só houve, apenas alteração na intensidade dos picos.

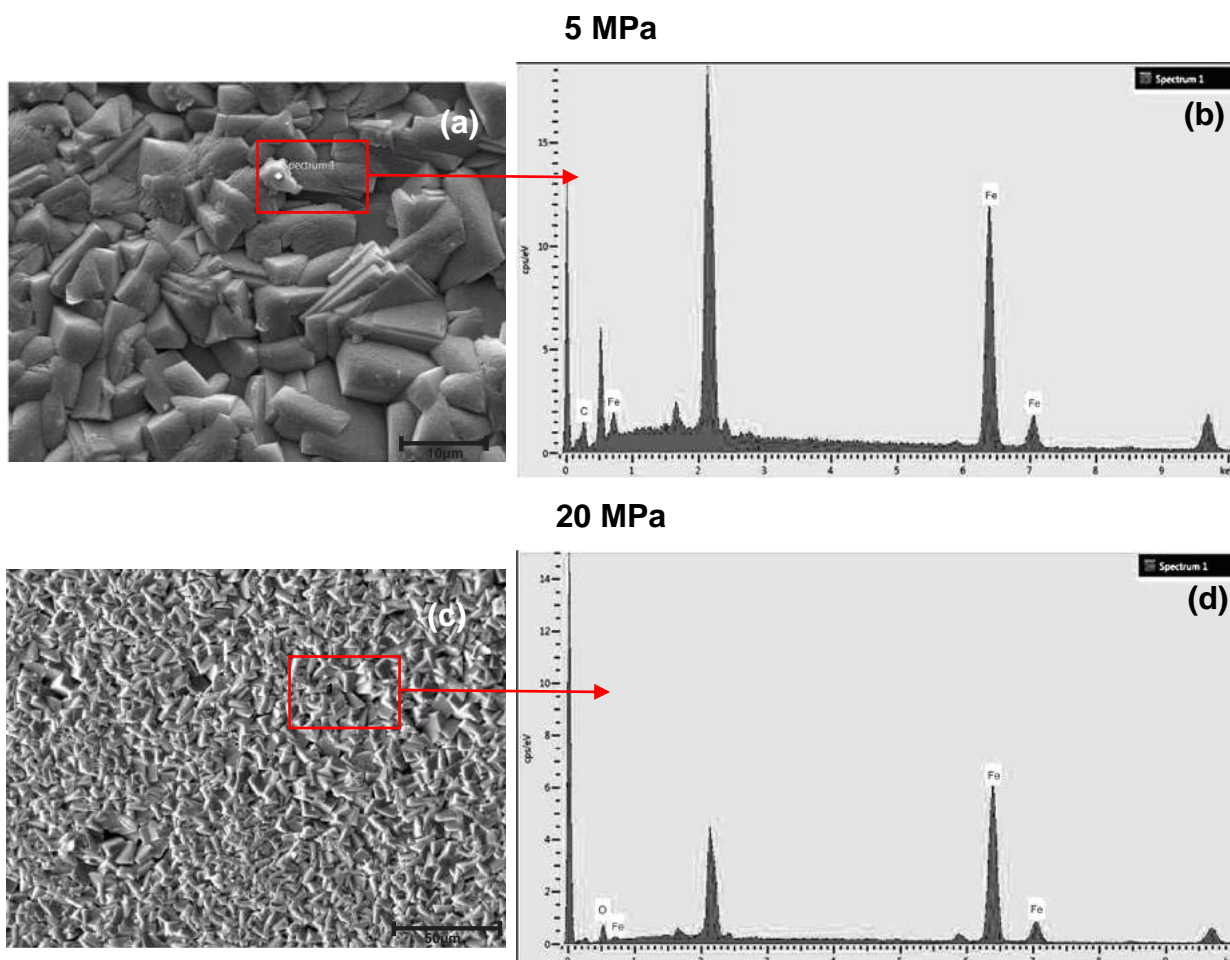


Figura 5.8. (a) e (c) Imagens do MEV (vista de topo - SE) da amostra de aço API5L X65 para pressões de 5 MPa e 20 MPa em meio de CO_2 úmido por 168 h, (b) e (d) Espectros de EDS.

Nas imagens de MEV (vista de topo), Figura 5.9 (a), (c) e (d) mostram a morfologia e a Figura 5.9 (b) e (e) (vista da seção transversal), a espessura dos filmes de produto de corrosão para pressões de 2 MPa e 5 MPa para tempos de 360 h

Pode-se observar, na Figura 5.9 (a), para 2 MPa, a formação de cristais (com morfologia destes cristais típica de carbonato de ferro) maiores na superfície do aço em relação à pressão de 5 MPa, Figura 5.9 (d), o que também foi observado no estudo de Choi *et al.* (2011) para o aço X65 e pressões de 4 MPa a 8 MPa.

Na Figura 5.9 (b) e (e), observa-se que a espessura média dos filmes foi de 4,04 μm e 5,41 μm , respectivamente.

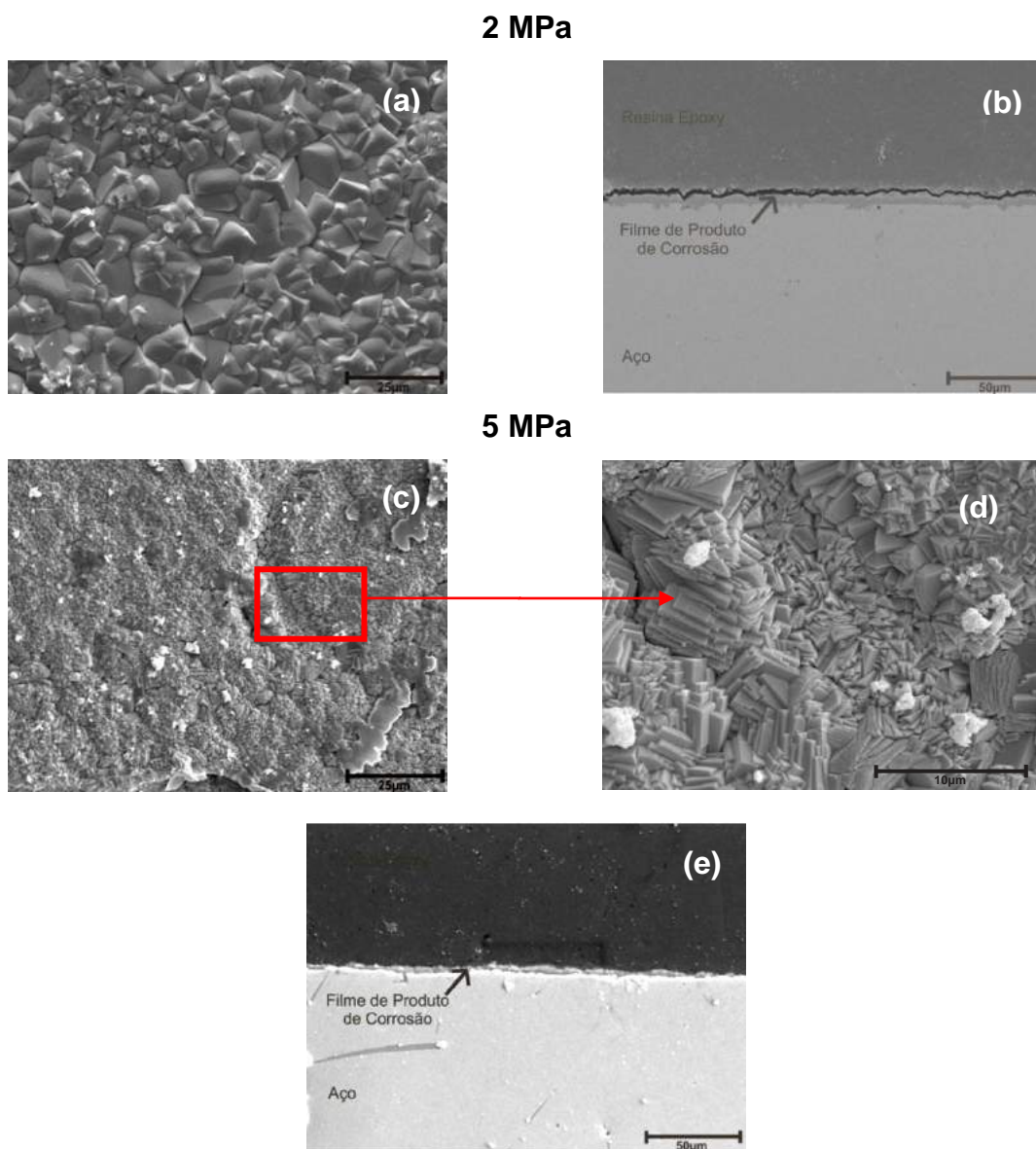
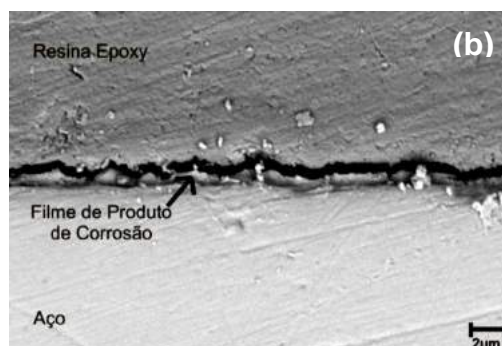
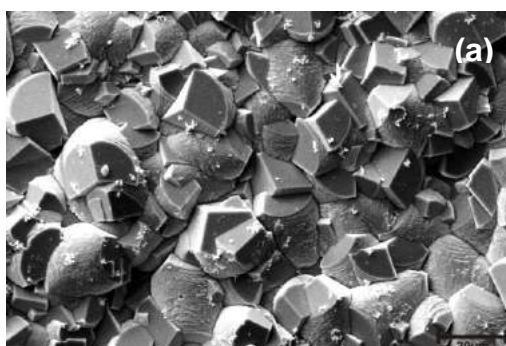


Figura 5.9 (a), (c) e (d) Imagens de MEV (vista de topo - SE) do aço API5L X65 e (b) e (e) (seção transversal - BSE) para 2 MPa e 5 MPa, respectivamente. Expostas à CO_2 úmido, 50 °C por 360 h.

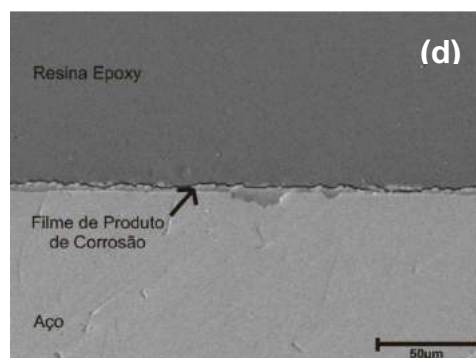
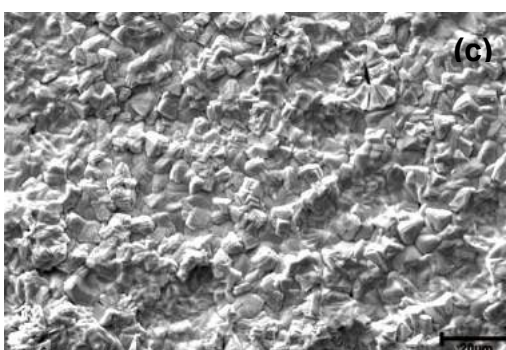
A Figura 5.10 mostra as imagens (vista de topo) dos filmes de produto de corrosão para as pressões supercríticas 10 MPa, 15 MPa e 20 MPa para 360 h. Observou-se um tamanho maior dos cristais do filme de FeCO_3 em 10 MPa, conforme Figura 5.10 (a). Pela imagem da seção transversal constata-se que, os filmes de produtos de corrosão são pouco espessos. Para 10 MPa, a espessura média foi de, aproximadamente, 3,0 μm , para 15 MPa foi de 1,77 μm e para 20 MPa foi de 1,28 μm . No entanto, não se observou diferenças significativas na espessura dos filmes de produtos de corrosão em função da pressão. Os filmes formados após

360 h de exposição ao meio corrosivo são relativamente mais espessos que os formados a 168 h.

10 MPa



15 MPa



20 MPa

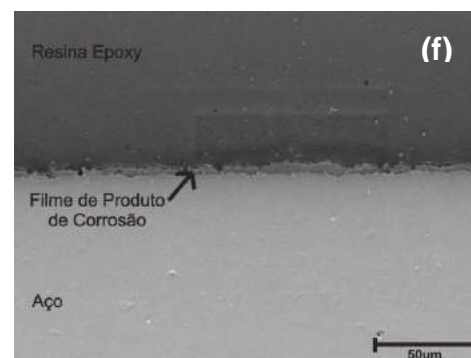
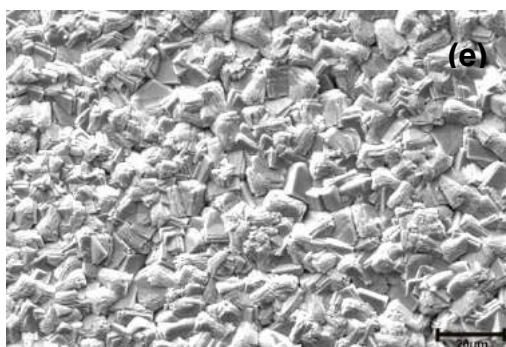


Figura 5.10. (a), (c) e (e) Imagens de MEV (vista de topo - SE) do aço API5L X65 e (b), (d) e (f) Imagens da seção transversal (BSE) para as pressões de 10 MPa, 15 MPa e 20 MPa na presença de CO₂ úmido, 50 °C por 360 h.

As análises de EDS foram realizadas a partir das imagens de topo, Figura 5.11 (a) e (c), tanto para as pressões subcríticas quanto para as pressões supercríticas. E os espectros, Figura 5.11(b) e (d), evidenciaram a presença de Fe e oxigênio (O), além de C, o que também indica a formação de carbonato de ferro (FeCO₃). Como esta é uma técnica semi-quantitativa, não se julgou necessário a apresentação dos demais EDS, uma vez que só houve alteração na intensidade dos picos.

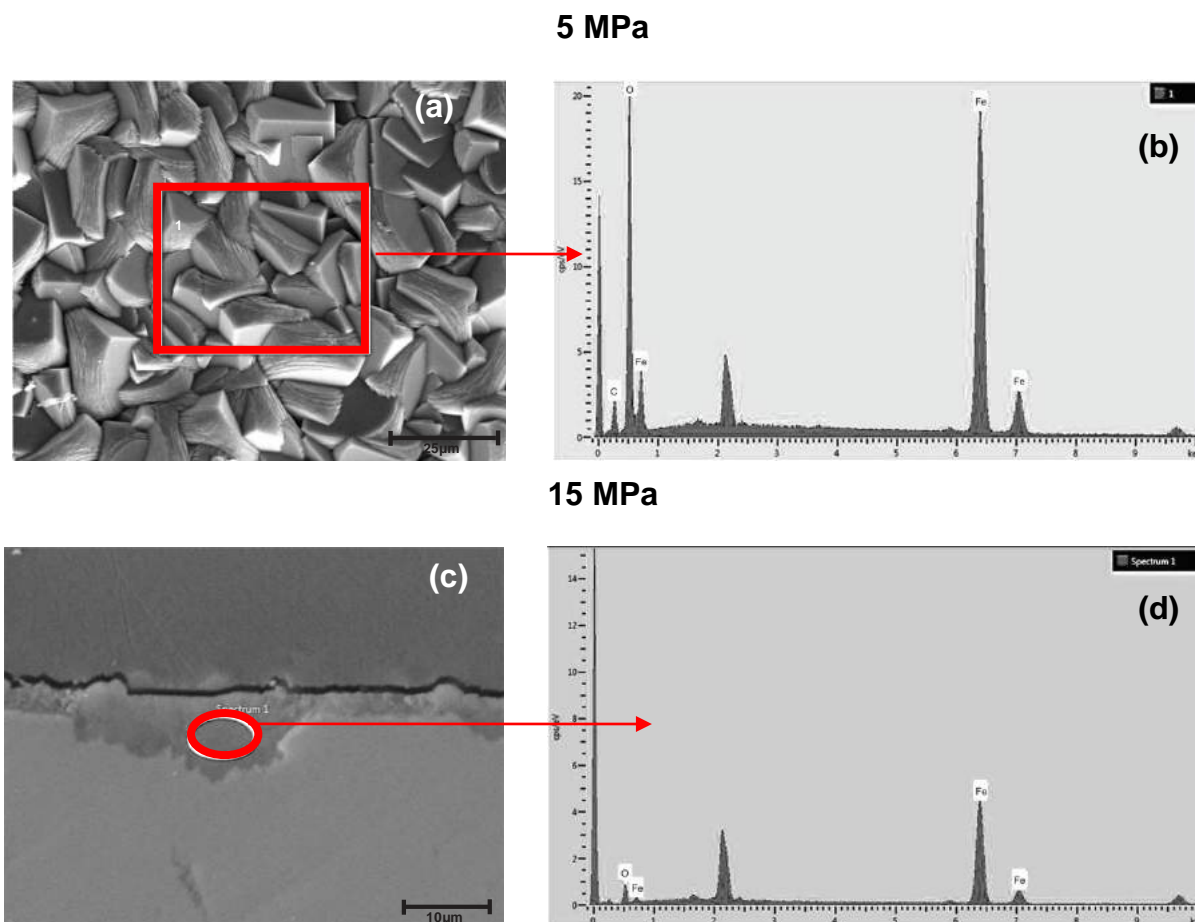


Figura 5.11. (a) e (c) Imagens do MEV (vista de topo e seção transversal, respectivamente) da amostra de aço API5L X65 para pressões de 5 MPa e 15 MPa, respectivamente em meio de CO₂ úmido por 360 h, (b) e (d) Espectros de EDS.

5.2.3. Perda de Massa e Taxas de Corrosão - CO₂ Úmido-168 horas e 360 horas

Para o tempo de 168 horas, pode-se observar na Figura 5.12 o gráfico de perda de massa em função dos ciclos de decapagem química das amostras do aço API5L X65 para as pressões de 2 MPa, 5 MPa, 10 MPa, 15 MPa e 20 MPa.

Para a pressão de 2 MPa, o filme de produto de corrosão foi removido no décimo quarto ciclo (16°), para a pressão de 20 MPa, o mesmo foi removido no nono ciclo (9°) e para 10 MPa, no sétimo ciclo (6°). Já, para as pressões de (5 e 15) MPa foram removidos no décimo primeiro ciclo (11°), indicando que o filme formado em 2 MPa possui a maior resistência a decapagem química.

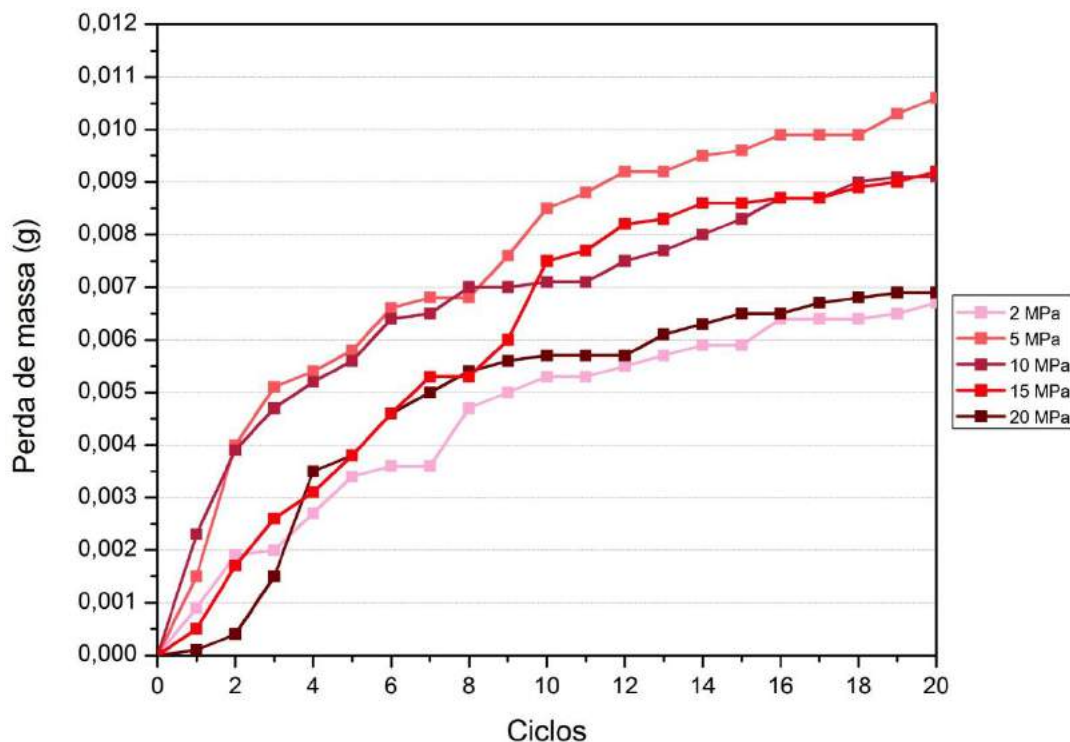


Figura 5.12 Perda de massa em função dos ciclos de decapagem química dos filmes de produtos de corrosão expostos ao meio de CO₂ úmido para pressões subcríticas (2 MPa e 5 MPa) e supercríticas (10 MPa, 15 MPa e 20 MPa) por 168 h.

No mesmo tempo, a Figura 5.13 mostra as taxas de corrosão das amostras do aço API5L X65 para as pressões subcríticas e supercríticas. Observou-se um aumento na taxa de corrosão quando se aumentou a pressão subcrítica (de 2 para 5 MPa). E para pressões supercríticas (10, 15 e 20) MPa, a maior taxa foi observada para a pressão de 15 MPa, no valor de 0,084 mm/a. Não houve diferença nas taxas de corrosão para as pressões de 2 MPa e 10 MPa.

De acordo com a norma NACE-RP-07-75 (Tabela 4.2), as taxas de corrosão para todas as pressões foram classificadas como moderadas.

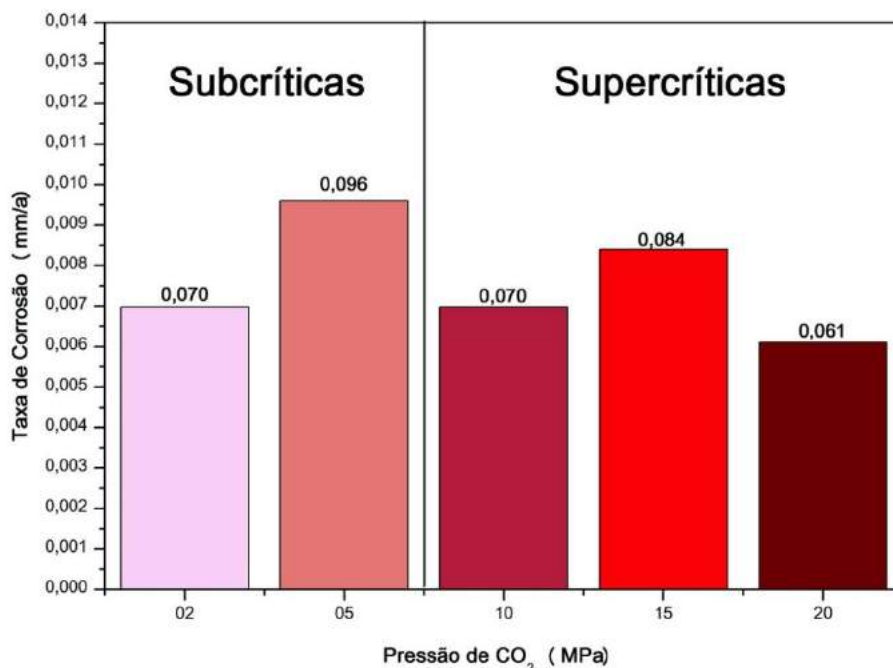


Figura 5.13. Taxas de Corrosão do aço API5L X65 quando exposto a pressões subcríticas (2 MPa e 5 MPa) e supercríticas (10 MPa, 15 MPa e 20 MPa) em presença do meio de CO₂ úmido por 168 h.

A Figura 5.14, mostra o gráfico de perda de massa em função dos ciclos de decapagem química das amostras do aço API5L X65 para as pressões de 2 MPa, 5 MPa, 10 MPa, 15 MPa e 20 MPa em 360 h.

Pode-se observar que para a pressão subcrítica de 2 MPa os filmes de produtos de corrosão foram removidos no décimo primeiro ciclo (11°) e para a pressão supercrítica de 10 MPa, no décimo quarto ciclo (14°). Para as pressões de (5, 15 e 20) MPa foram removidos, em ciclos anteriores (3°, 4° e 7°), respectivamente, indicando que os filmes de produtos de corrosão formados em 2 MPa e 10 MPa, apresentam uma maior resistência à decapagem ácida. Acredita-se que a aderência do filme de produto de corrosão com a superfície do aço esteja relacionada com os ciclos de remoção.

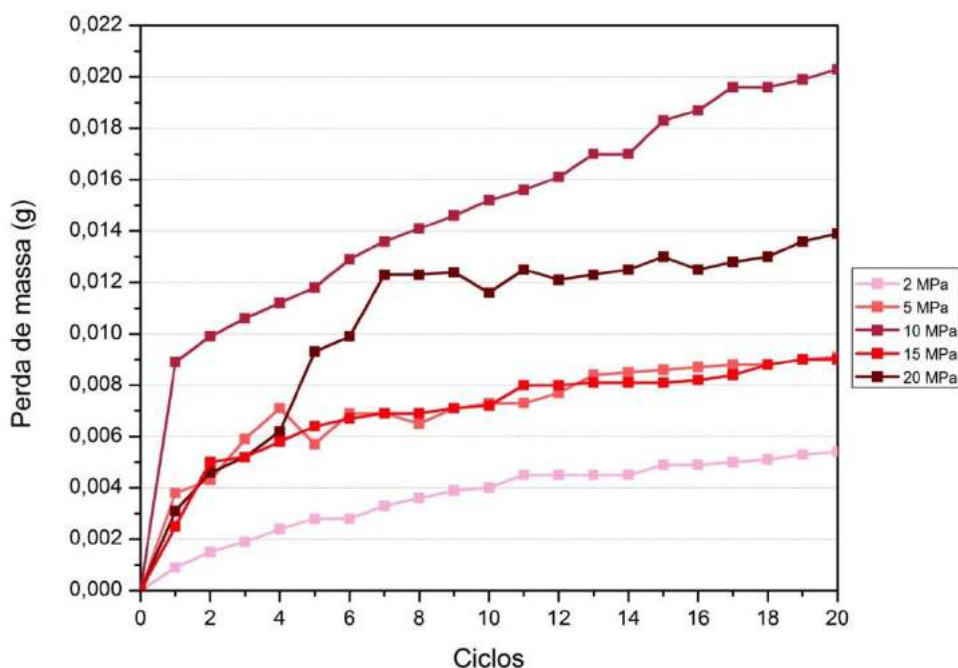


Figura 5.14. Perda de massa em função dos ciclos de decapagem química dos filmes dos produtos de corrosão expostos no meio CO₂ úmido para pressões subcríticas (2 MPa e 5 MPa) e supercríticas (10 MPa, 15 MPa e 20 MPa) por 360 h.

A Figura 5.15, mostra o gráfico da taxa de corrosão dos aços API5L X65 em função das diferentes pressões e observou-se que tanto com o aumento da pressão subcrítica quanto com o aumento da pressão supercrítica, houve aumento nas taxas de corrosão. Não sendo significativo para as pressões subcríticas.

A menor taxa de corrosão ocorreu para pressão supercrítica de 10 MPa (0,009 mm/a), e a maior taxa de corrosão, em 20 MPa (0,067 mm/a). De acordo com a norma NACE-RP-07-75 (Tabela 4.2), os valores das taxas de corrosão foram classificados para as pressões subcríticas como baixas. Para pressões supercríticas, foram classificadas como baixas, exceto para a pressão de 20 MPa que foi classificada como moderada.

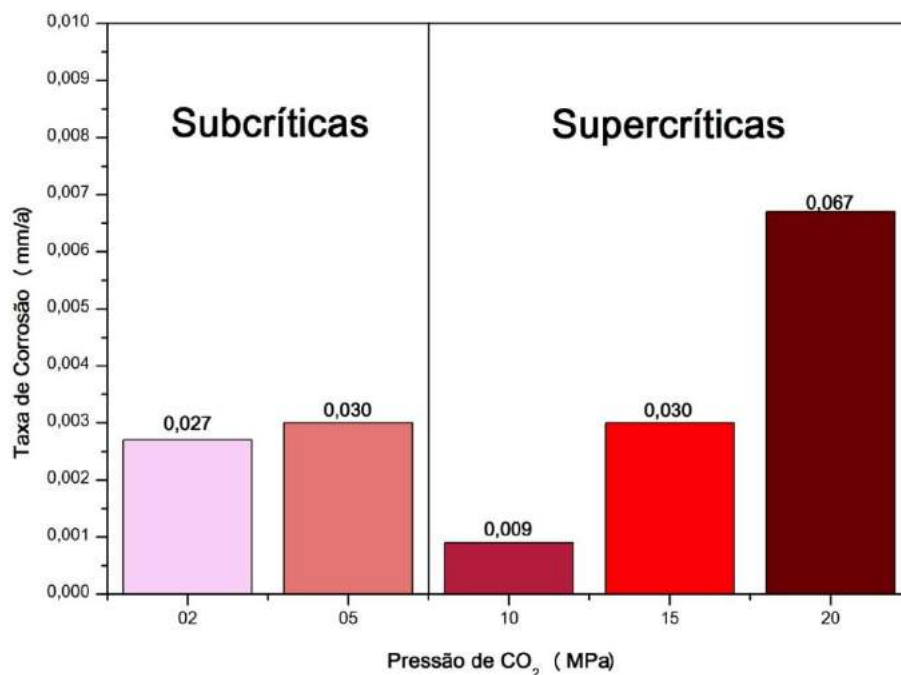


Figura 5.15. Taxas de Corrosão do aço API5L X65 quando exposto a pressões subcríticas (2 MPa e 5 MPa) e supercríticas (10 MPa, 15 MPa e 20 MPa) no meio de CO₂ úmido por 360 h.

5.2.4. Impedância Eletroquímica e Polarização Potenciodinâmica - CO₂ Úmido-168 horas e 360 horas:

Para pressões subcríticas e tempo de exposição de 168 horas em meio de CO₂ úmido, conforme Figura 5.16, não se observou diferenças significativas na resistência à polarização dos filmes de produtos de corrosão.

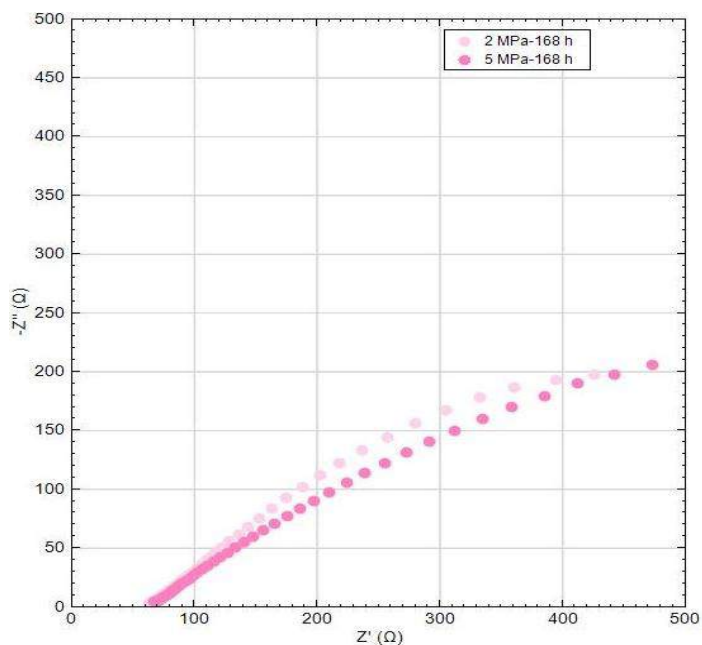


Figura 5.16. Diagrama de Nyquist para os filmes de produtos de corrosão formados em pressões subcríticas em presença do meio CO₂ úmido em 168 h.

Na Figura 5.17, para pressões supercríticas, se observou a formação de um primeiro arco definido tanto para 10 MPa quanto para 20 MPa, indicando a formação da dupla camada elétrica, seguida de um processo difusional. Para 15 MPa, não ficou tão clara a formação deste arco, apenas o processo difusional. Este processo é conhecido como impedância de Warburg (Z_w). Este modelo prevê que a corrente faradaica resultante das transferências eletrônicas na interface está sempre associada ao componente capacitivo.

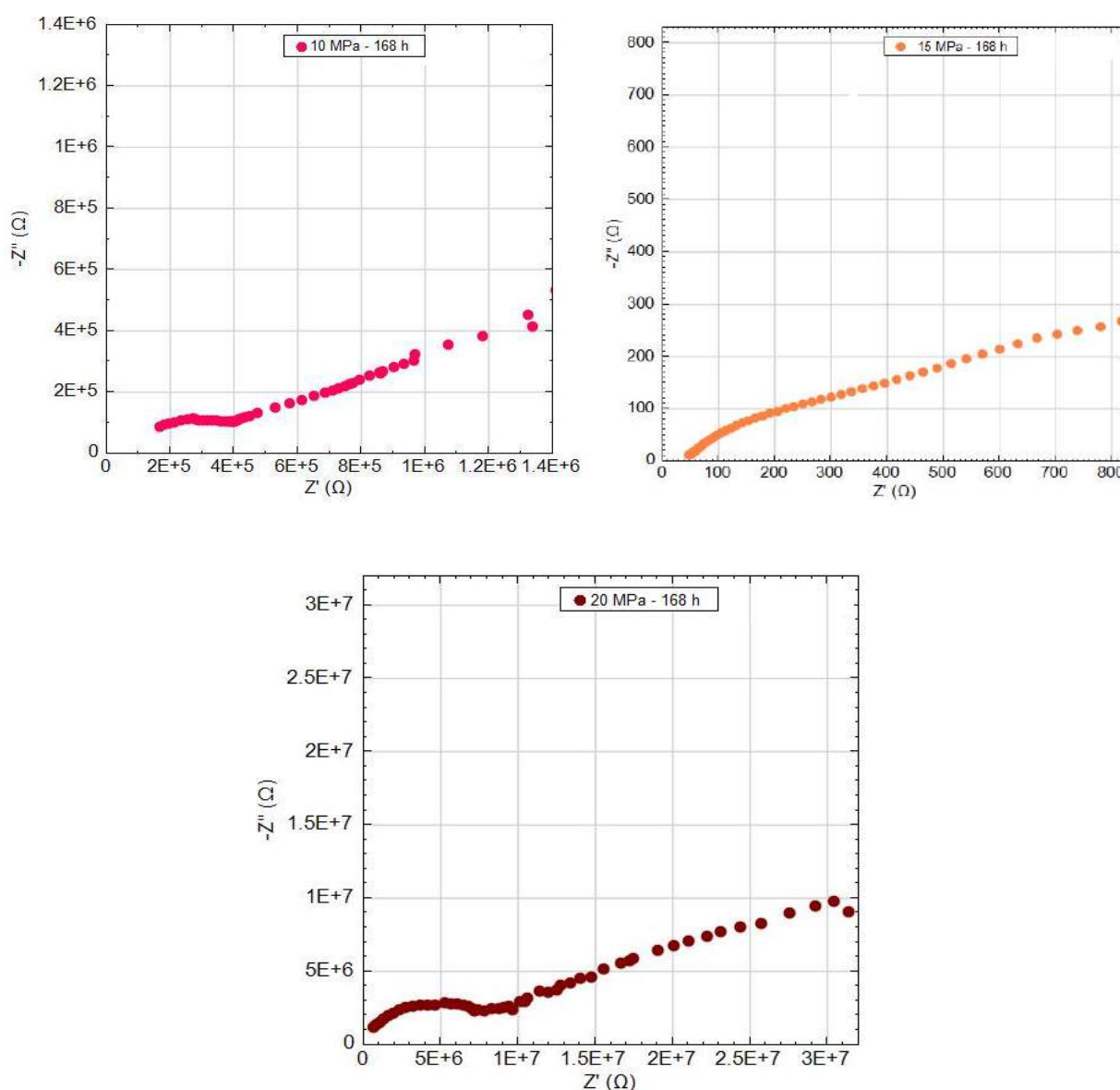


Figura 5.17. Diagramas de Nyquist para os filmes de produtos de corrosão formados em pressões supercríticas em presença do meio CO_2 úmido em 168 h.

Os parâmetros eletroquímicos dos filmes de produtos de corrosão foram obtidos através da extrapolação de Tafel das curvas anódicas e catódicas no potencial de corrosão (Figura 5.18).

Notou-se que a menor velocidade de corrosão foi em 10 MPa e em 20 MPa, uma vez que suas densidades de corrente de corrosão são, na ordem de, 10^3 e 10^4 vezes, respectivamente, menores do que os demais filmes formados. Sob o ponto de vista da polarização, o filme mais protetor é o de 20 MPa, pois apresentou o potencial menos negativo. No entanto, para 2 MPa, 5 MPa e 15 MPa, o comportamento eletroquímico foi muito semelhante ao do aço nu.

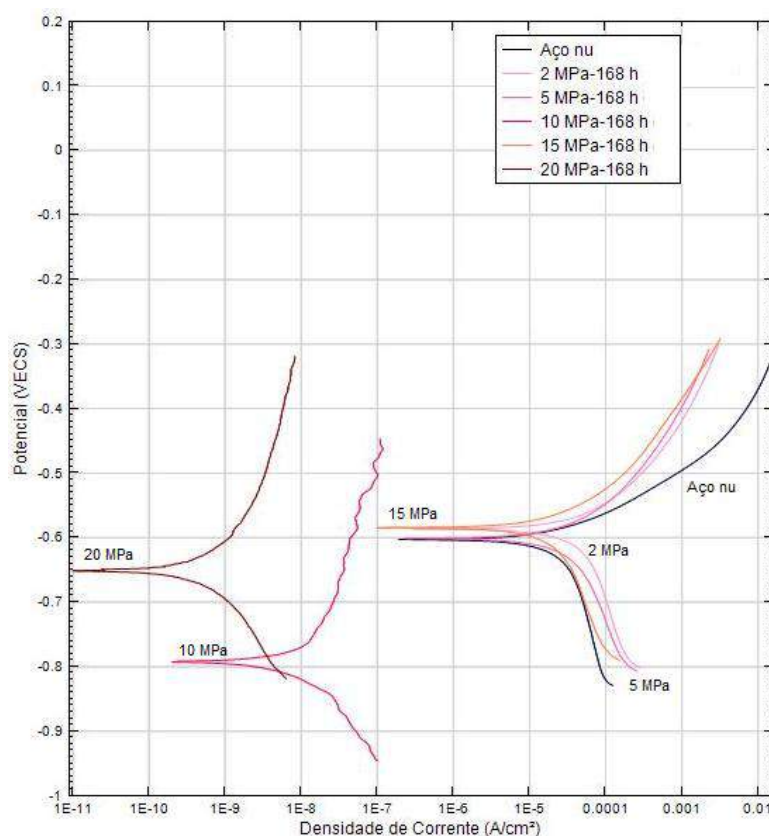


Figura 5.18. Curvas de polarização potenciodinâmica dos filmes de corrosão. Condições: (2 MPa e 5 MPa) e (10 MPa, 15 MPa e 20 MPa) para o meio de CO₂ úmido por 168 h e aço nu.

Observa-se na Tabela 5.1 que a menor taxa de corrosão ($3,1 \cdot 10^{-6}$ mm/a) e a maior resistência à polarização (R_p), $6,23 \cdot 10^4$ k $\Omega \cdot \text{cm}^2$ também ocorreram em 20 MPa.

Tabela 5.1 Parâmetros eletroquímicos em diferentes pressões no meio de CO₂ úmido por 168h e no aço nu.

Pressão (MPa)	E _{corr} (V _(ECS))	I _{corr} (A/cm ²)	Taxa Corrosão (mm/a)	R _p (kΩ . cm ²)
2	-0,58	1,4.10 ⁻⁵	1,6.10 ⁻¹	0,75
5	-0,60	1,5.10 ⁻⁵	1,7.10 ⁻¹	1,06
10	-0,79	2,3.10 ⁻⁹	2,7.10 ⁻⁵	3,52.10 ³
15	-0,58	7,6.10 ⁻⁶	8,6.10 ⁻²	1,54
20	-0,65	2,7.10 ⁻¹⁰	3,1.10 ⁻⁶	6,23.10 ⁴
Aço nu	-0,60	8,7.10 ⁻⁶	1,0.10 ⁻¹	1,15

Para tempo de 360 horas, conforme Figura 5.19, para pressões subcríticas, se observou uma maior resistência a polarização para filme de produto de corrosão formado em 5 MPa.

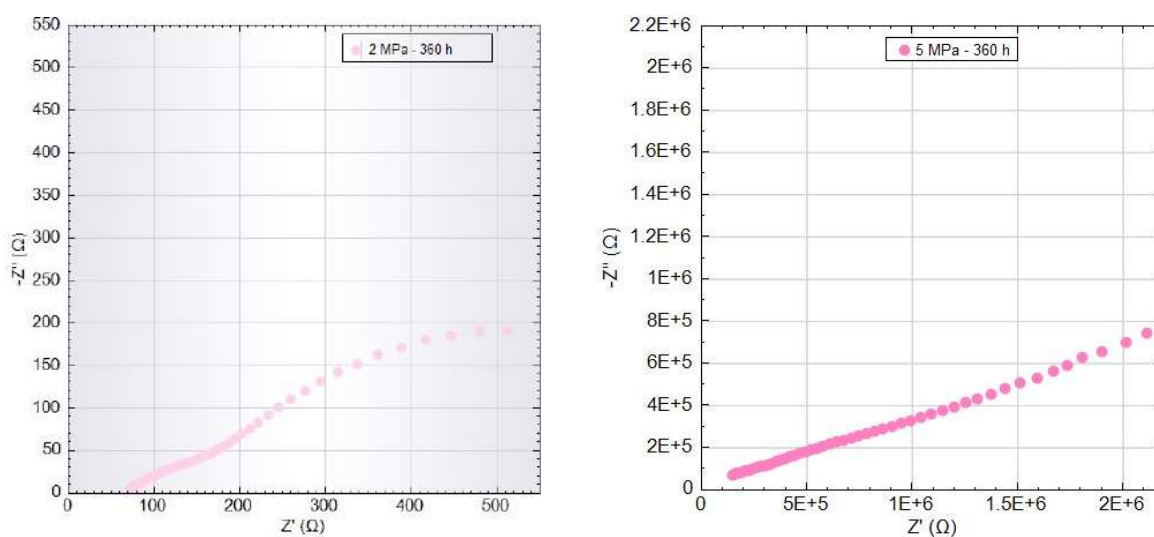


Figura 5.19. Diagramas de Nyquist para dos filmes de produtos de corrosão formados em pressões subcríticas em presença do meio CO₂ úmido em 360 h.

No entanto, para pressões supercríticas e tempo de exposição de 360 horas em meio de CO₂ úmido, Figura 5.20, se observou que o filme de produto de corrosão que apresentou maior resistência à polarização foi o formado em 15 MPa bem como apresentou processo difusional, pois quanto maior for a resistência de polarização, ocorre a formação de barreira e reduz a taxa de corrosão. Já, os filmes de produtos de corrosão formados em 10 MPa e 20 MPa são muito semelhantes no que se refere a resistência a polarização.

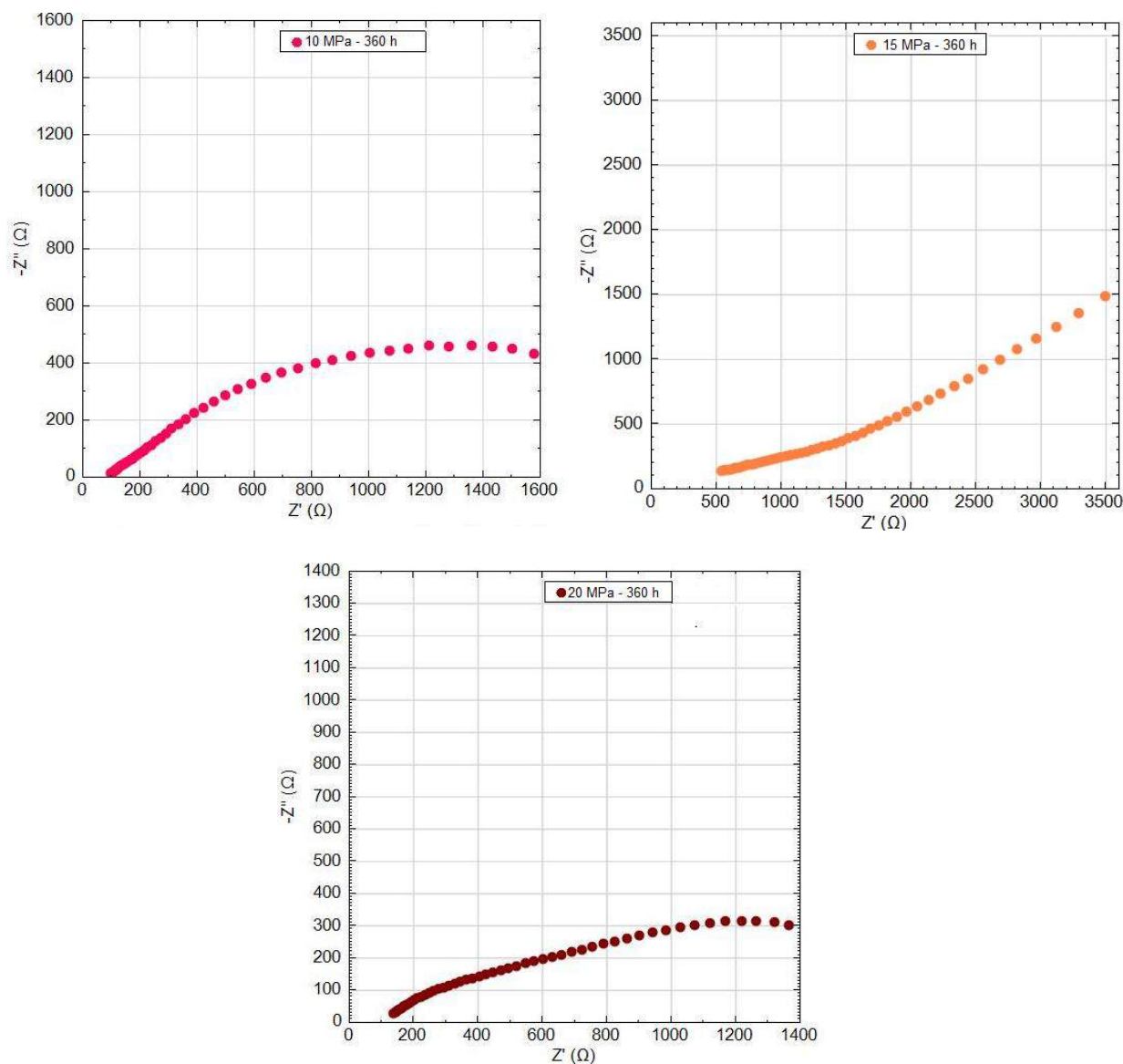


Figura 5.20. Diagramas de Nyquist para dos filmes de produtos de corrosão formados em pressões supercríticas e em presença do meio CO_2 úmido em 360 h.

Observa-se, na Figura 5.21, as curvas de polarização para pressões subcríticas. Nota-se que o filme de produto de corrosão formado a 5 MPa, possui menor velocidade de degradação, uma vez que sua densidade de corrente de corrosão é na ordem de, 10^4 vezes menor do que 2 MPa. Acredita-se que para 5 MPa houve a formação de filme de produto de corrosão com características mais protetoras.

Já para pressões supercríticas, se observou um potencial de corrosão menos ativo para 15 MPa., indicando que os filmes formados nesta pressão são menos suscetíveis à corrosão quando comparado com 10 MPa e 20 MPa.

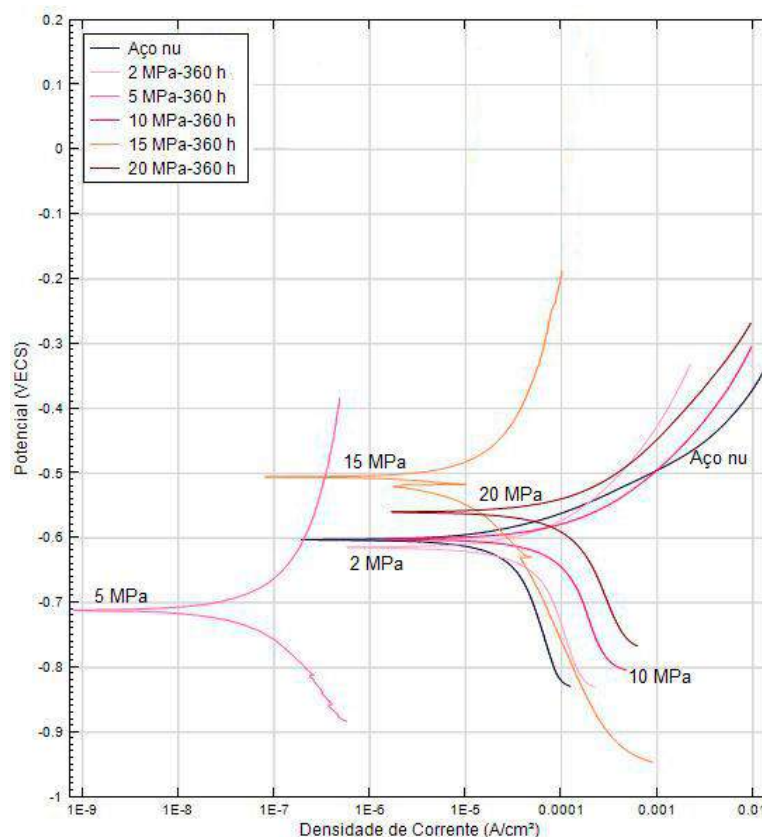


Figura 5.21. Curvas de polarização dos filmes de corrosão. Condições: (2 MPa e 5 MPa) e (10 MPa, 15 MPa e 20 MPa) para o meio de CO₂ úmido por 360 h e aço nu.

Na Tabela 5.2, observa-se que não há diferenças na ordem de grandeza das densidades de corrente de corrosão e nas taxas de corrosão dos experimentos realizados a pressões supercríticas. Já para pressões subcríticas, observou-se diferença nos parâmetros eletroquímicos, acredita-se que esta diferença esteja relacionada com a formação dos filmes de produtos de corrosão, como pode ser observado na Figura 5.9 (a) e (c) as diferenças da morfologia dos cristais. Estes dados concordam com o que foi observado anteriormente nos diagramas de Nyquist nas Figuras 5.19 e 5.20.

Tabela 5.2. Parâmetros eletroquímicos em diferentes pressões no meio de CO₂ úmido por 360h e no aço nu.

Pressão (MPa)	E_{corr} (V/ECS)	I_{corr} (A/cm ²)	Taxa Corrosão (mm/a)	R_p (k Ω . cm ²)
2	-0,61	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-1}$	0,79
5	-0,71	$3,5 \cdot 10^{-9}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$3,36 \cdot 10^3$
10	-0,60	$3,2 \cdot 10^{-6}$	$3,7 \cdot 10^{-2}$	2,09
15	-0,50	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$2,07 \cdot 10^1$
20	-0,56	$6,7 \cdot 10^{-6}$	$7,6 \cdot 10^{-2}$	1,72
Aço nu	-0,60	$8,7 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	1,15

5.2.5 Morfologia, Espessura e Composição Química -. Água Saturada com CO₂ - 168 horas e 360 horas.

Nas imagens de MEV (vista de topo), Figura 5.22 (a), (c) mostram a morfologia e a Figura 5.22 (b) e (e) (vista da seção transversal), a espessura dos filmes de produto de corrosão formados na superfície do aço API 5L X65 para pressões de 2 MPa e 5 MPa. Pode-se observar, Figura 5.22 (c), 5 MPa, a formação de cristais maiores na superfície do aço, em relação a 2 MPa, Figura 5.22 (a), a morfologia típica de carbonato de ferro. Na Figura 5.22 (b) e (c) observam-se a formação de filmes mais espessos, com espessuras médias de 50,43 μm e 33,67. μm, respectivamente. Pode-se observar ainda que o filme de produto de corrosão em 2 MPa apresentou-se poroso, pouco aderente e com trincas.

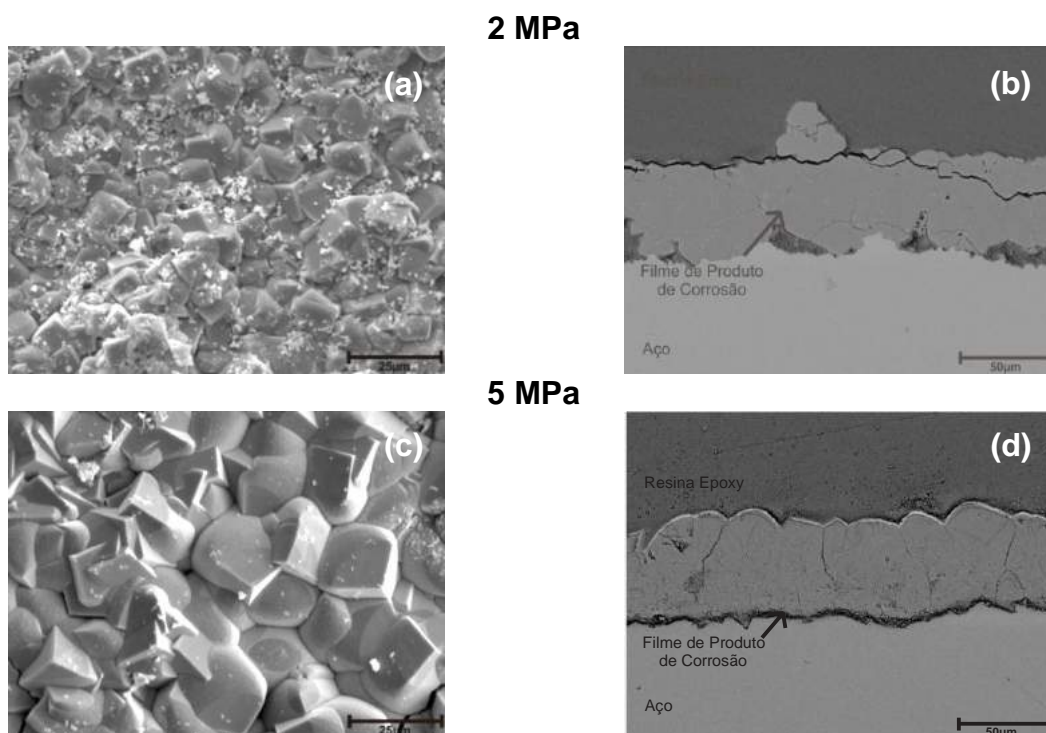


Figura 5.22. (a) e (c) Imagens de MEV (vista de topo - SE) do aço API5L X65 e (b) e (d) (seção transversal – BSE) para 2 MPa e 5 MPa, respectivamente. Expostas à água saturada com CO₂, 50 °C por 168 h.

Na Figura 5.23 (a), (c) e (e) observa-se que os cristais formados sugerem a formação do carbonato de ferro. Na pressão de 15 MPa, observou-se um aumento no tamanho dos cristais do filme de FeCO₃, conforme Figura 5.23 (c). Pela imagem da seção transversal, Figura 5.23 (b), (d) e (f) constata-se que, os filmes de produtos de corrosão são mais espessos do que no meio de CO₂ úmido.

Para 10 MPa, a espessura média foi de, aproximadamente, 63,53 μm , para 15 MPa foi de 65,07 μm e para 20 MPa foi de. 53,00 μm . Verificou-se a formação de um filme cristalino compacto e a presença de cementita em forma de glóbulos, para todas as pressões supercríticas, conforme sinalizado na Figura 5.23 (b), (d) e (f).

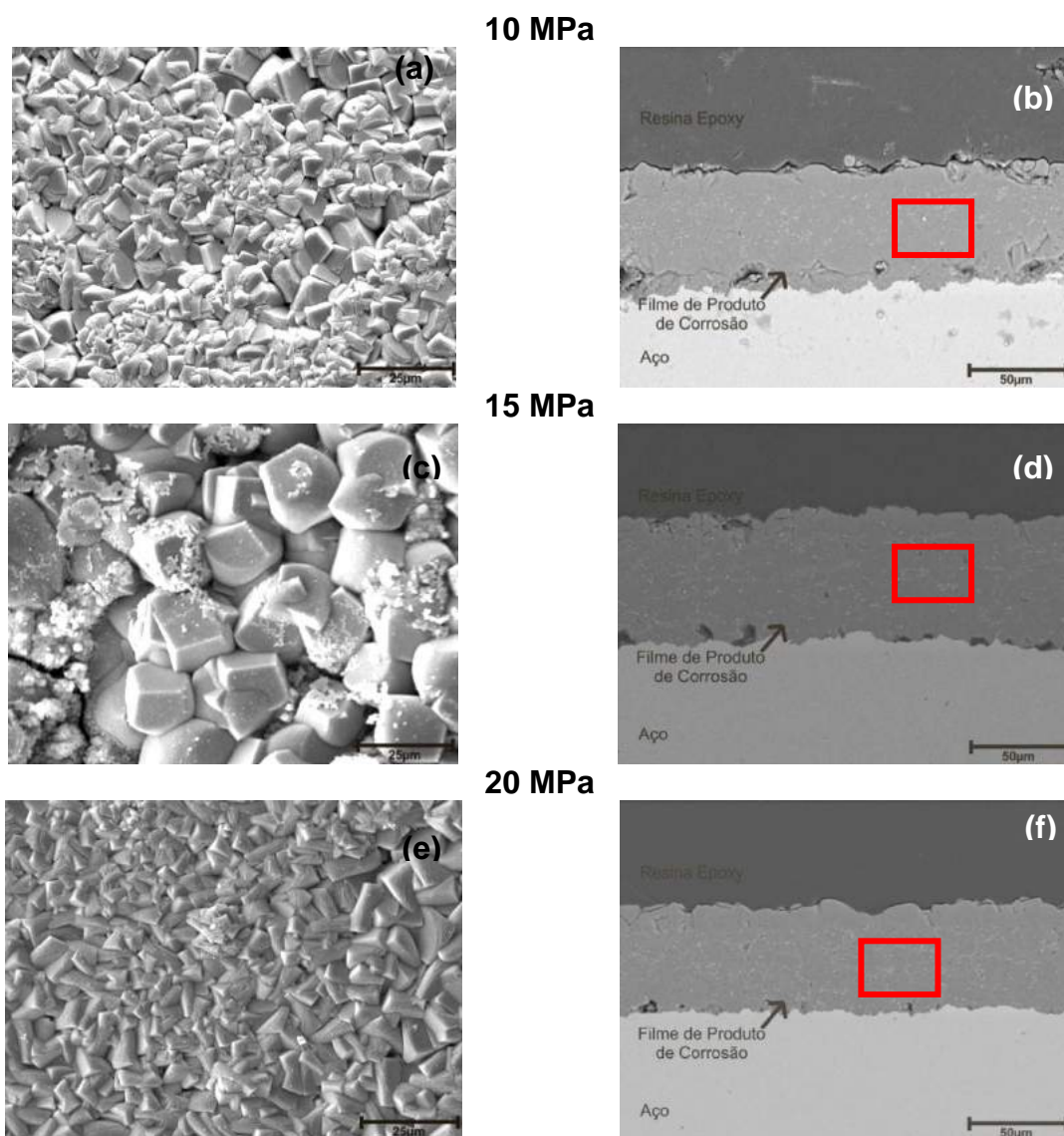


Figura 5.23. (a), (c) e (e) Imagens de MEV (vista de topo - SE) do aço API5L X65 e (b), (d) e (f) Imagens da seção transversal (BSE) para as pressões de 10 MPa, 15 MPa e 20 MPa na presença de água saturada com CO_2 úmido, 50 $^{\circ}\text{C}$ por 168 h.

As análises de EDS foram realizadas a partir das imagens de seção transversal Figura 5.24 (a) e (c), tanto para as pressões subcríticas quanto para as pressões supercríticas. E os espectros, Figura 5.24 (b) e (d), evidenciaram a presença de Fe, além de C, o que também indica a formação de carbonato de ferro (FeCO_3). Como

esta é uma técnica semi-quantitativa, não se julgou necessário a apresentação dos demais EDS, uma vez que só houve alteração na intensidade dos picos.

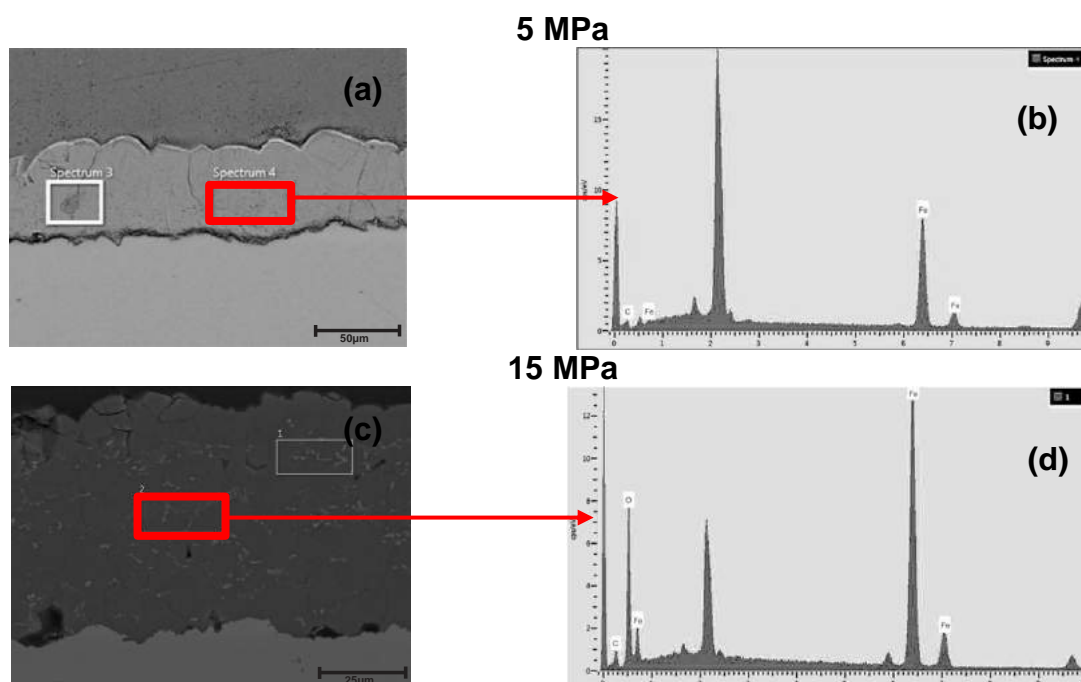


Figura 5.24. Imagens do MEV (vista seção transversal - BSE) dos filmes na superfície do aço API5L X65 na pressão de 5 MPa (a) e 15 MPa (b) e os espectros das áreas selecionadas em EDS(c) e (d) em água saturada com CO₂ por 168 h.

Para 360 horas, nas imagens de MEV (vista de topo), Figura 5.25 (a), (c) mostram a morfologia e a Figura 5.25 (b) e (e) (vista da seção transversal), a espessura dos filmes de produto de corrosão formados na superfície do aço API 5L X65 para pressões de 2 MPa e 5 MPa. Pode-se observar, na Figura 5.25 (c), para 5 MPa, a formação de cristais maiores na superfície do aço, em relação à pressão de 2 MPa, com a presença da morfologia típica de carbonato de ferro.

Observa-se na Figura 5.25 (a). a presença de fissuras. Do filme de produto na pressão 2 MPa, provavelmente, devido ao manuseio e a baixa resistência do filme. Na Figura 5.25 (b) e (d) observa-se a formação de filmes mais espessos, os quais podem ser evidenciados uma vez que as espessuras médias dos mesmos foram de 31,37 µm e 58,33 µm, respectivamente. De acordo com Wei *et al.* (2015), a morfologia dos filmes formados na superfície do aço são irregulares devido a sua dissolução seletiva, de acordo com as condições em que foram expostas.

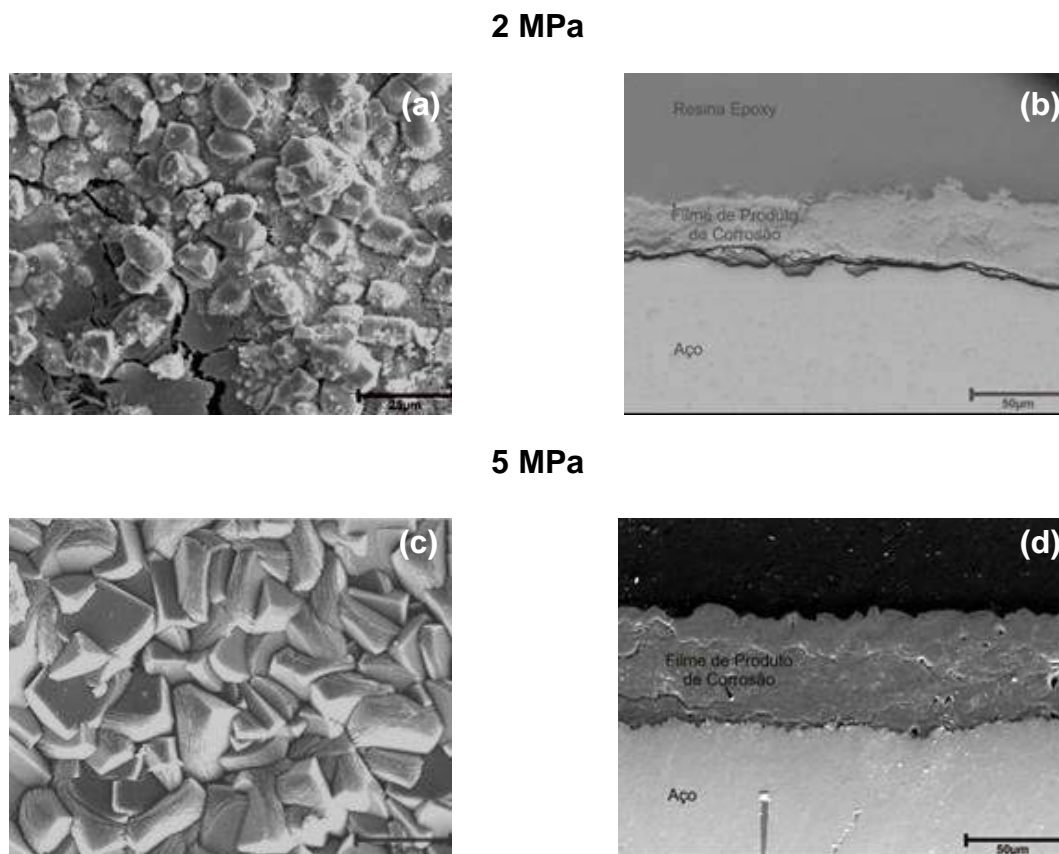
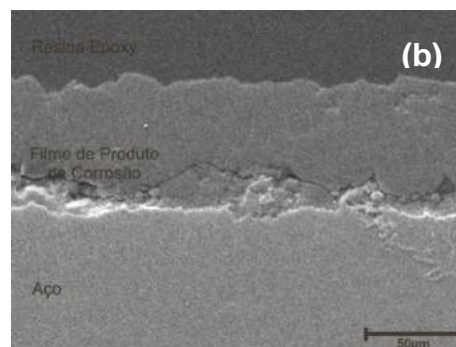
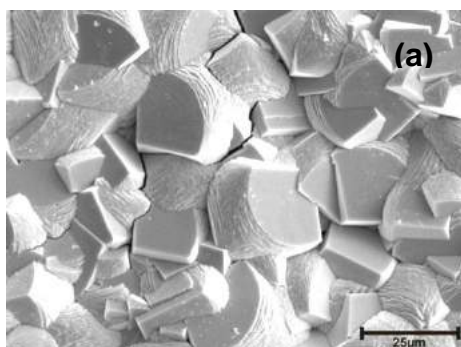


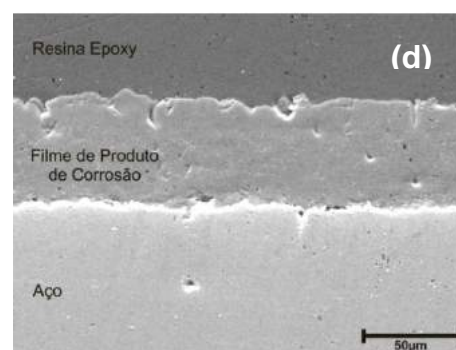
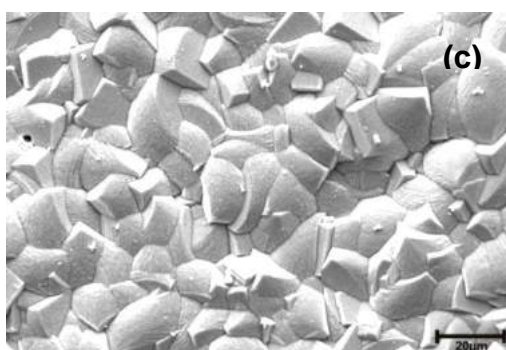
Figura 5.25. (a) e (c) Imagens de MEV (vista de topo – SE) do aço API5L X65 e (b) e (d) (seção transversal – BSE) para 2 MPa e 5 MPa, respectivamente. Expostas à água saturada com CO_2 , 50 °C por 360 h.

Na Figura 5.26 (a) observa-se que em 10 MPa, os cristais apresentaram em maior tamanho. Através da seção transversal na Figura 5.26 (f), pode-se observar que o filme de produto de corrosão em 20 MPa apresenta-se compacto e aderente. Também se observa que os filmes de produtos de corrosão em pressões subcríticas e supercríticas apresentam-se mais espessos. Cabe salientar que um filme espesso não necessariamente fornece maior proteção ao aço que um filme fino, pois a aderência do filme e a compacidade do mesmo são mais importantes para a proteção (Zhang^a *et al.*, 2012).

10 MPa



15 MPa



20 MPa

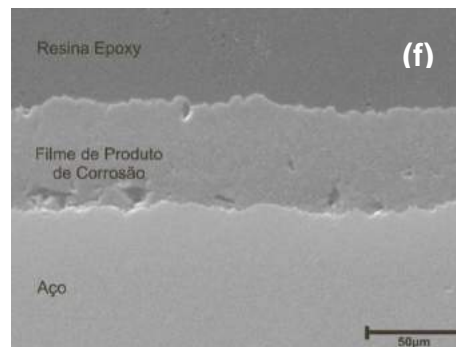
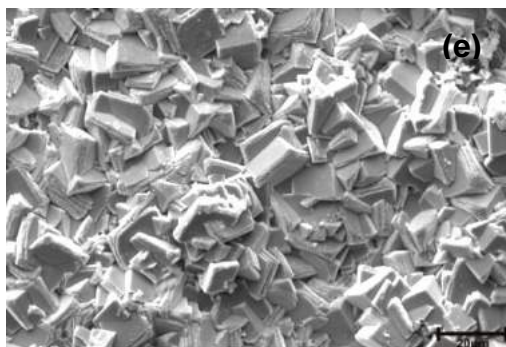


Figura 5.26. (a), (c) e (e) Imagens de MEV (vista de topo – SE) do aço API5L X65 e (b), (d) e (f) Imagens da seção transversal (BSE) para as pressões de 10 MPa, 15 MPa e 20 MPa na presença de água saturada com CO₂ úmido, 50 °C por 360 h.

A Figura 5.27 (a) e (b) (vista seção transversal) mostra a composição química elementar da superfície do aço na pressão de 2 MPa e 15 MPa, obtida por EDS. Os espectros evidenciam a presença de Fe, além do C. Foram realizados espectros de EDS para as pressões subcríticas e supercríticas em vista de topo e transversal e foi evidenciada a presença dos mesmos elementos Fe e C para todas as pressões.

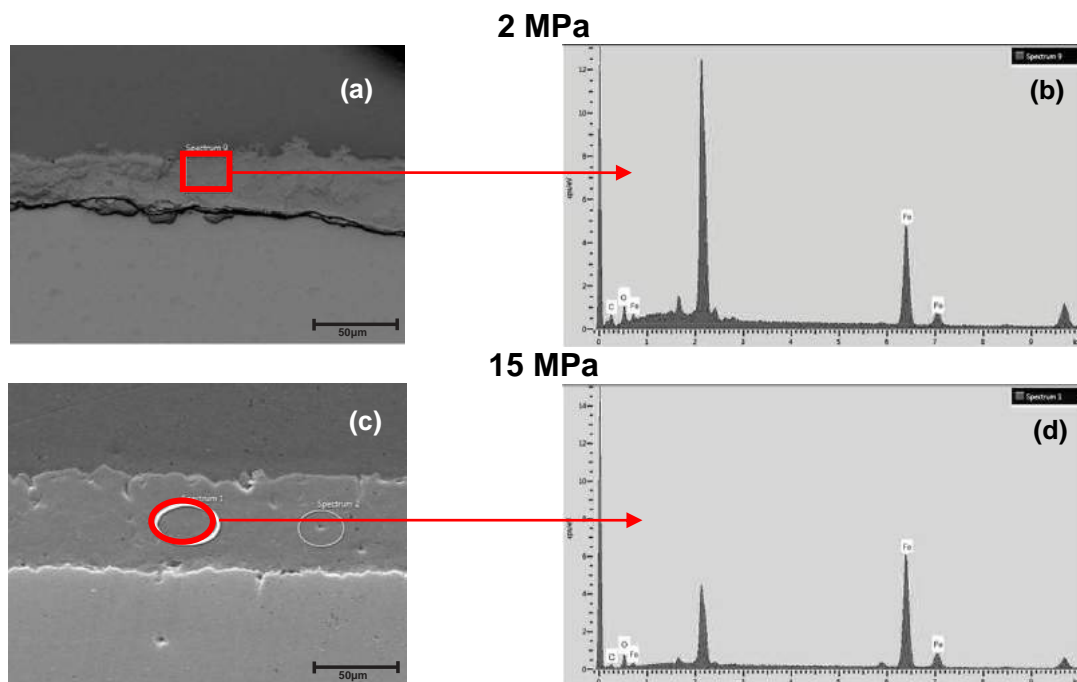


Figura 5.27. (a).Imagem do MEV (vista transversal) do filme na superfície do aço API5L X65 em 2 MPa em meio de água saturada com CO_2 por 360h, (b) espectro de EDS da área selecionada.

Também foi realizada a técnica de EDS por *line scan* para 15 MPa e tempo de 360 horas em meio de água saturada com CO_2 . A Figura 5.28 (a) mostra imagem do MEV, vista transversal, e a Figura 5.28 (b) as composições elementares dos filmes de produtos de corrosão obtidas. e se observou a presença de oxigênio.

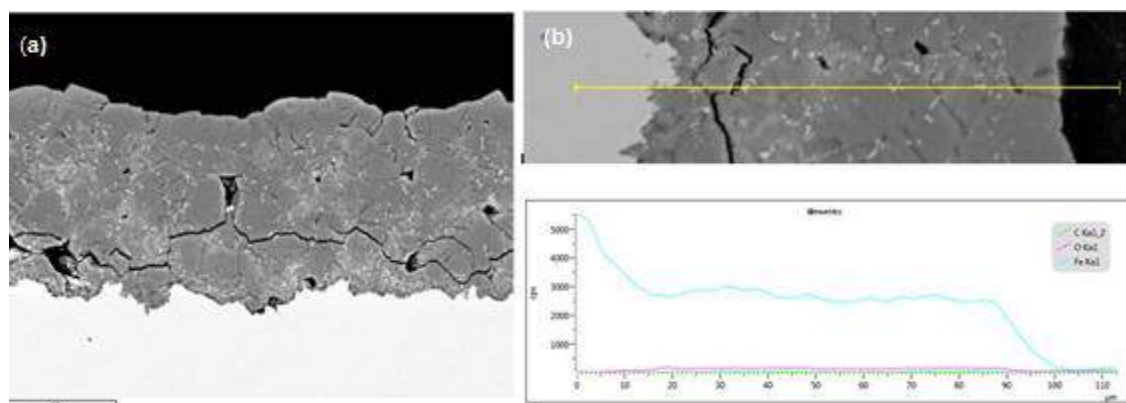


Figura 5.28. (a) Imagem da seção transversal (BSE) de MEV e (b) *line scan* do aço API5L para a pressões de 15 MPa na presença de água saturada com CO_2 úmido, 50 °C por 360 h.

A Figura 5.29 mostra as imagens de mapeamento do filme de produtos de corrosão por MEV (vista seção transversal) para pressão de 15 MPa em água saturada com CO₂ por 168 horas, indicando a presença de Fe, C e O.

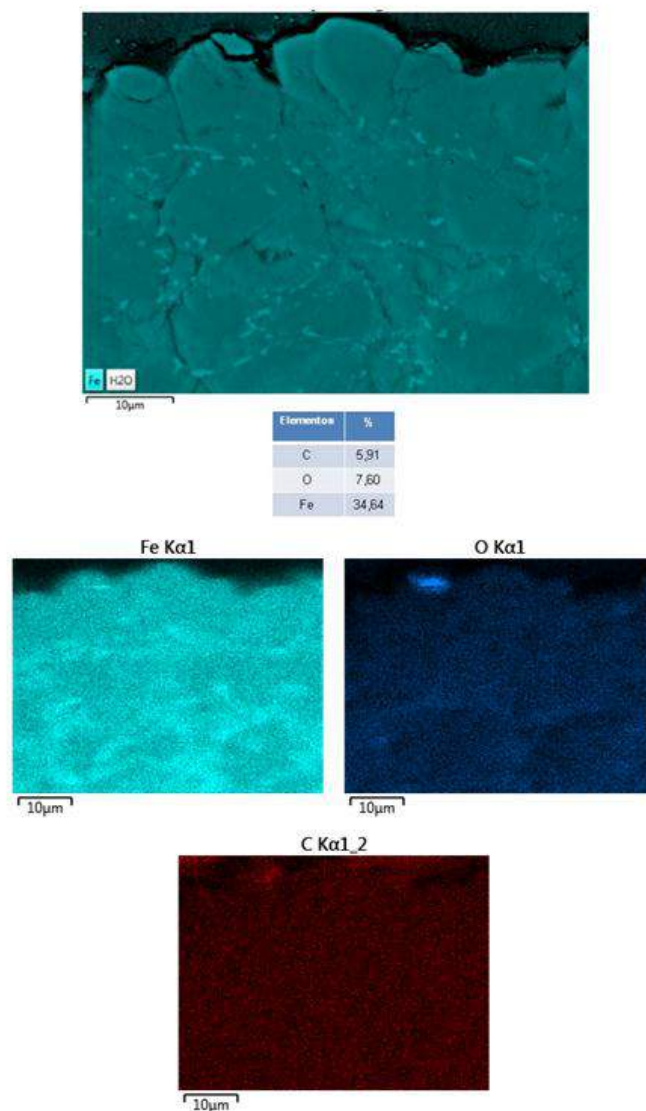


Figura 5.29. Imagens do MEV (vista seção transversal) - Mapeamento do filme de produto de corrosão no aço API5L X65 na pressão de 15 MPa em água saturada com CO₂ por 168 h.

5.2.6: Perda de Massa e Taxas de Corrosão - Água Saturada com CO₂- 168 horas e 360 horas

A Figura 5.30 apresenta os gráficos de perda de massa em função dos ciclos de decapagem química das amostras do aço API5L X65 para as pressões de 2 MPa, 5 MPa, 10 MPa, 15 MPa e 20 MPa em 168 horas.

Observou-se que para pressões subcríticas houve uma diminuição no número de ciclos de remoção com o aumento da pressão, uma vez que o filme de produto de corrosão foi removido no oitavo (8º) ciclo para a pressão de 2 MPa e no primeiro ciclo (1º) para 5 MPa.

Para as pressões supercríticas de (10, 15 e 20) MPa, os mesmos foram removidos no 9º, 2º e 9º, ciclos, respectivamente. Pode-se observar na Figura 5.31, para as pressões subcríticas que a maior taxa de corrosão ocorreu em 5 MPa (4,047 mm/a), enquanto que para as pressões supercríticas, a maior taxa de corrosão ocorreu em 20 MPa (3,953 mm/a).

De acordo com a norma NACE-RP-07-75 (Tabela 4.2), todas as taxas de corrosão uniforme foram classificadas como severas.

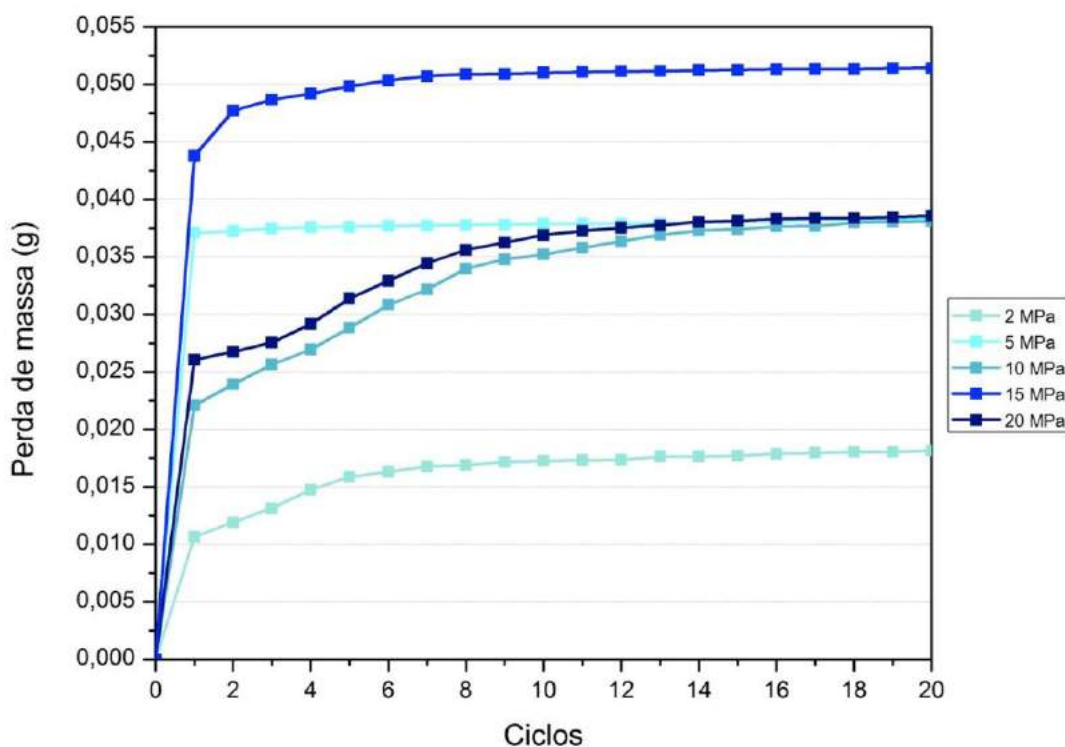


Figura 5.30. Gráfico de Perda de massa em função dos ciclos de decapagem química dos aços API5L X65 expostos no meio de água saturada com CO₂ para pressões subcríticas (2 MPa e 5 MPa) e supercríticas (10 MPa, 15 MPa e 20 MPa) por 168 h.

Para pressões subcríticas se observou um aumento no valor da taxa de corrosão à medida que se aumentou a pressão. Para pressões supercríticas houve um aumento significativo da taxa de corrosão de 10 MPa para (15 e 20) MPa. Valores semelhantes de taxa de corrosão ocorreram em 15 MPa e 20 MPa.

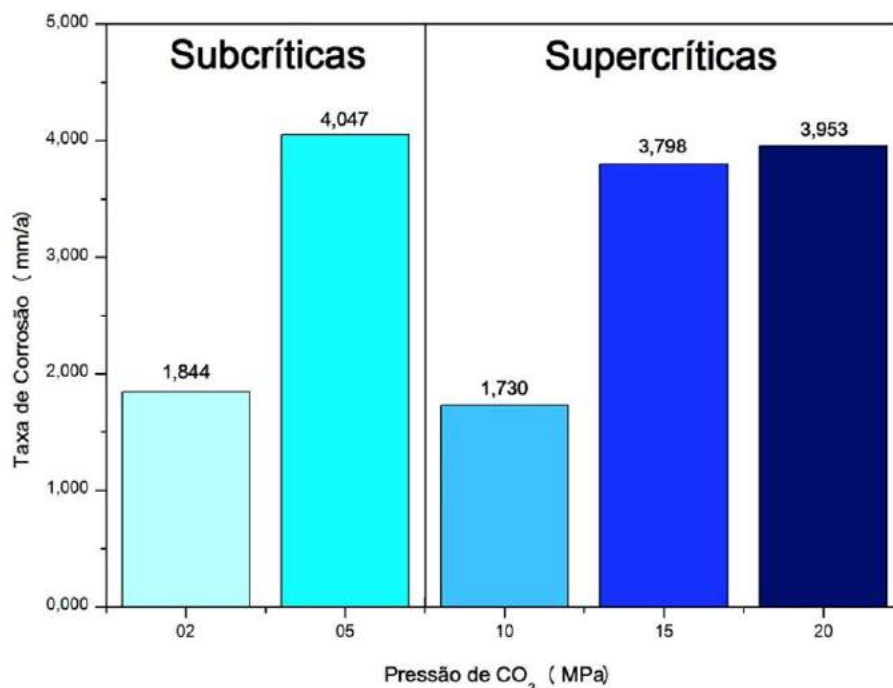


Figura 5.31. Taxas de corrosão do aço API5L X65 para pressões subcríticas (2 MPa e 5 MPa) e supercríticas (10 MPa, 15 MPa e 20 MPa) no meio de água saturada com CO₂ por 168 h.

Em 360 horas, a Figura 5.32 mostra o gráfico de perda de massa em função dos ciclos de decapagem química.

Observou-se que com o aumento da pressão subcrítica houve um aumento na resistência a decapagem química, uma vez que para 2 MPa o filme de produto de corrosão foi removido no primeiro ciclo (1^o) e para 5 MPa, no sétimo ciclo (7^o).

Para pressões supercríticas, se observou que na pressão 20 MPa, o filme de produto de corrosão foi removido no vigésimo ciclo (20^o), indicando um filme resistente a decapagem ácida. Já, para as pressões de 10 MPa e 15 MPa, os filmes foram removidos no nono (17^o) e sexto (6^o) ciclo, respectivamente.

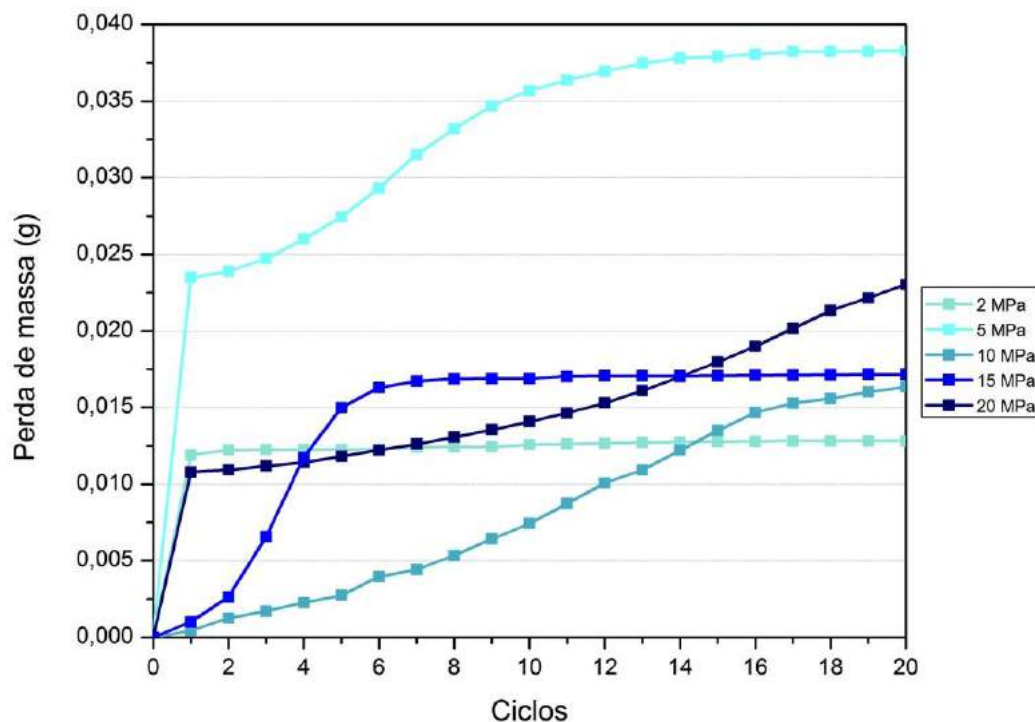


Figura 5.32. Perda de massa em função dos ciclos de decapagem química dos aços API5L X65 expostos no meio de água saturada com CO_2 para pressões subcríticas (2 MPa e 5 MPa) e supercríticas (10 MPa, 15 MPa e 20 MPa) por 360 h.

Conforme Figura 5.33, que mostra a taxa de corrosão dos aços API5L X65 em função das pressões, observou-se que, com o aumento da pressão subcrítica houve aumento nas taxas de corrosão, sendo a maior taxa de corrosão, no valor de 1,604 mm/a para a pressão de 5 MPa.

Já, para pressões supercríticas, observou-se que a maior taxa de corrosão foi para 20 MPa, no valor de 1,173 mm/a. De acordo com a norma NACE-RP-07-75 (Tabela 4.2), todas as taxas de corrosão foram classificadas como severas.

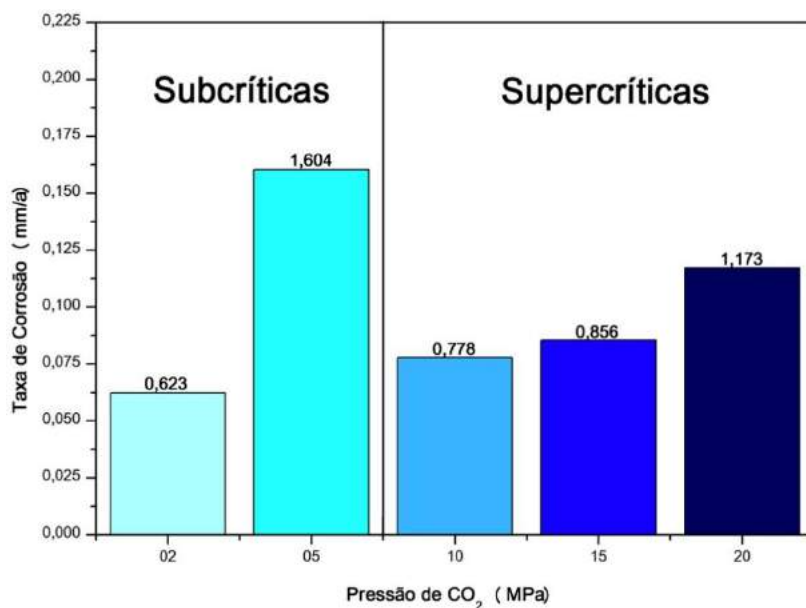


Figura 5.33 Taxas de corrosão do aço API5L X65 a diferentes pressões no meio de água saturada com CO₂ por 360 h.

5.2.7. Impedância Eletroquímica e Polarização Potenciodinâmica - Água Saturada com CO₂- 168 horas e 360 horas

Para pressões subcríticas e tempo de exposição de 168 horas em meio de água saturada com CO₂ não se observou diferenças significativas na resistência à polarização dos filmes de produtos de corrosão, conforme diagramas de Nyquist na Figura 5. 34.

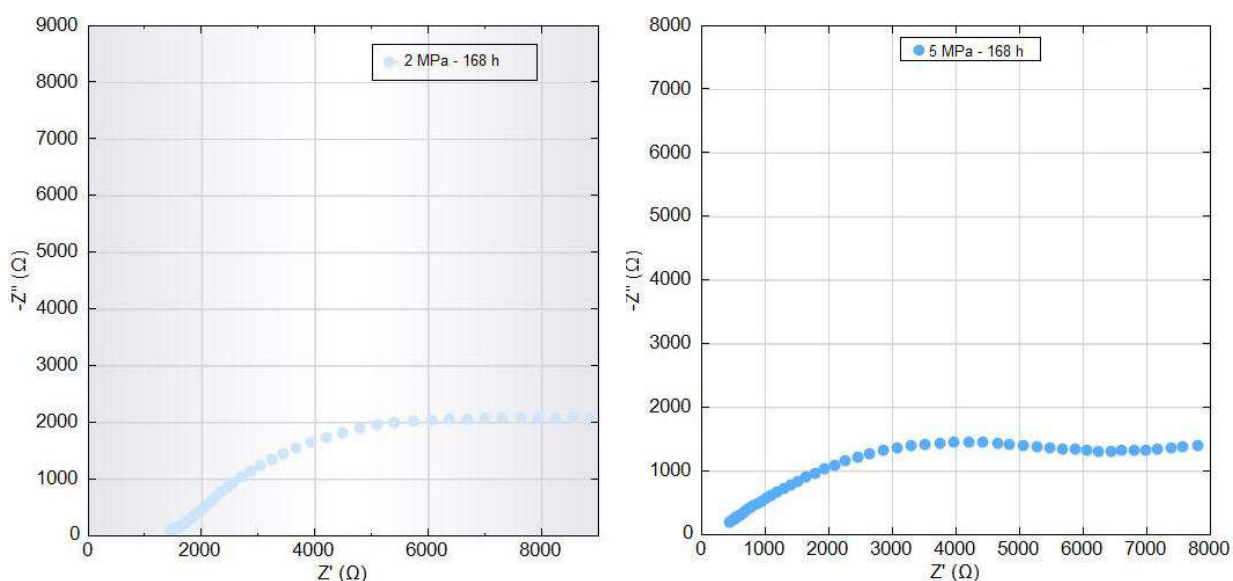


Figura 5.34. Diagramas de Nyquist para os filmes de produtos de corrosão formados em pressões subcríticas e em presença de água saturada com CO₂ em 168 h.

Para pressões supercríticas, Figura 5.35, se observou que o filme de produto de corrosão que apresentou maior resistência à polarização foi o formado em 20 MPa, seguido de 10 MPa e 15 MPa.

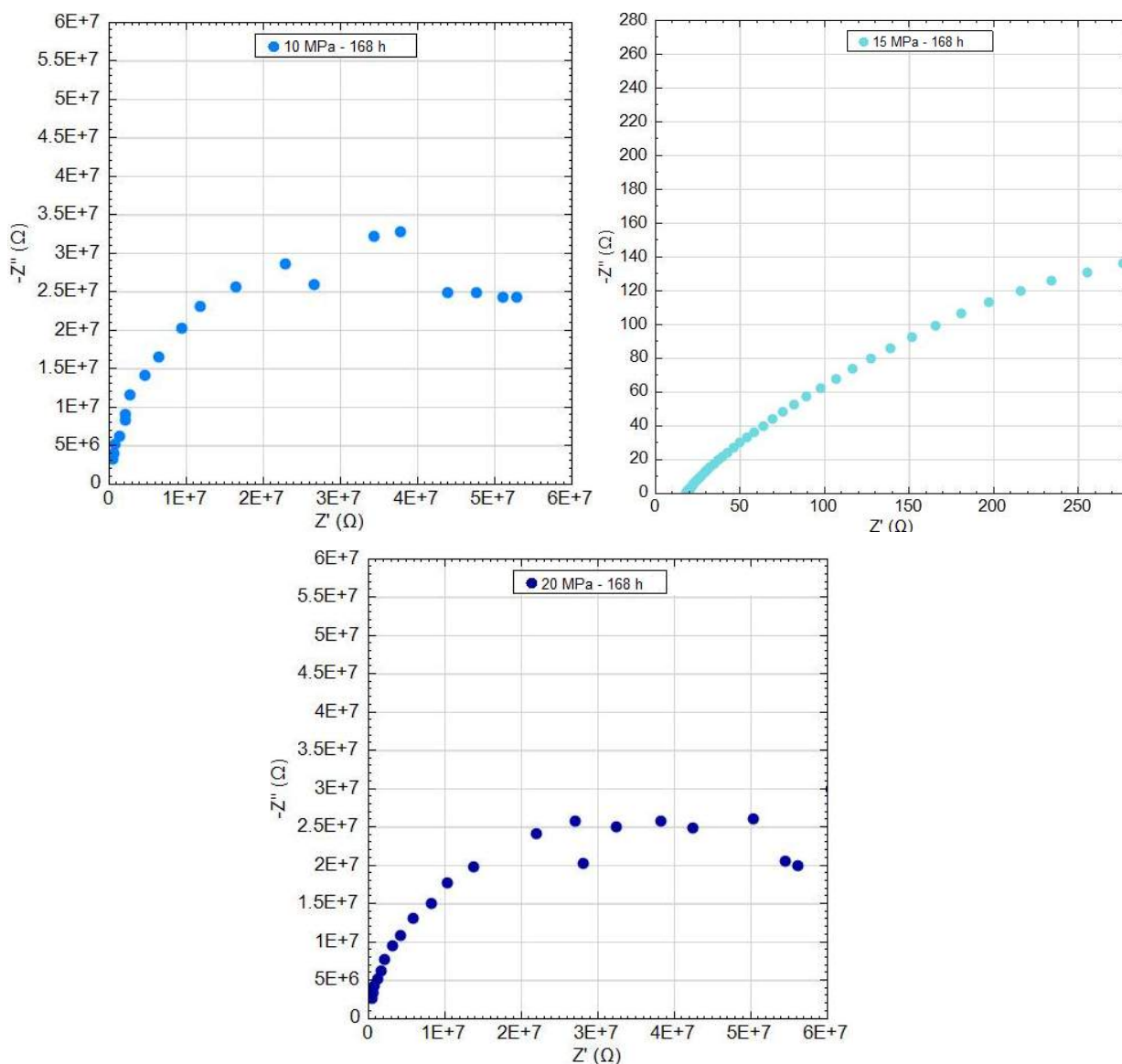


Figura 5.35. Diagramas de Nyquist para os filmes de produtos de corrosão formados em pressões supercríticas e em presença de água saturada com CO_2 em 168 h.

Na Figura 5.36, observou-se nas curvas de polarização que não houve diferenças significativas nos parâmetros eletroquímicos para as pressões subcríticas. No entanto, para as pressões supercríticas, a menor velocidade de degradação, ou seja, menor densidade de corrente de corrosão foi observada para a pressão de 20 MPa. Contudo, o potencial menos ativo foi observado para a pressão de 10 MPa.

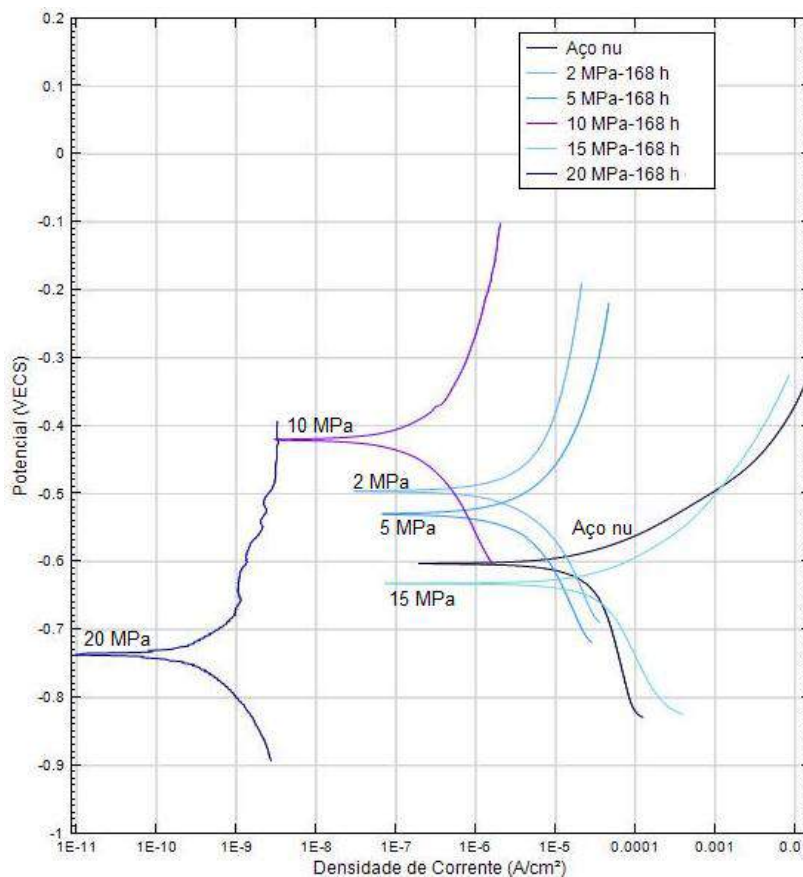


Figura 5.36. Curvas de polarização dos filmes de corrosão. Condições: (2 MPa e 5 MPa) e (10 MPa, 15 MPa e 20 MPa) para o meio de água saturada com CO_2 por 168 h e aço nu.

A Tabela 5.3 mostra que valores aproximados de resistência à polarização ocorreram em 10 MPa e 20 MPa.

Observa-se ainda que a menor densidade de corrente ($1,8 \cdot 10^{-10} \text{ A/cm}^2$) bem como a menor taxa de corrosão ocorreu em 20 MPa, indicando menor velocidade de degradação do filme.

Tabela 5.3. Tabela dos parâmetros eletroquímicos em diferentes pressões no meio de água saturada com CO₂ por 168h.

Pressão (MPa)	E_{corr} (V _(ECS))	I_{corr} (A/cm ²)	Taxa Corrosão (mm/a)	R_p (kΩ . cm ²)
2	-0,49	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,17 \cdot 10^1$
5	-0,53	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$1,05 \cdot 10^1$
10	-0,42	$4,5 \cdot 10^{-8}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$2,07 \cdot 10^5$
15	-0,63	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-1}$	0,80
20	-0,73	$1,8 \cdot 10^{-10}$	$2,1 \cdot 10^{-6}$	$1,16 \cdot 10^5$
Aço nu	-0,60	$8,7 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	1,15

Em 360 horas, observou-se pela Figura 5.37, que para pressões subcríticas, ocorreu maior resistência à polarização para filme de produto de corrosão formado em 5 MPa. Também ocorreu um processo difusional (transferência de massa) nesta mesma pressão.

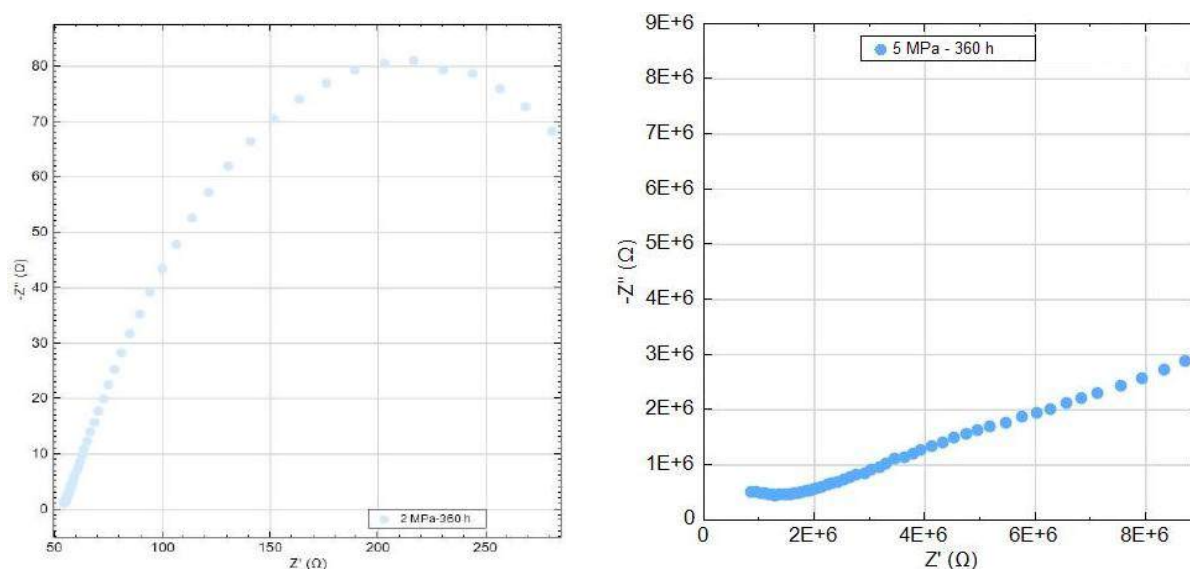


Figura 5.37. Diagramas de Nyquist para os filmes de produtos de corrosão formados em pressões subcríticas e em presença de água saturada com CO₂ em 360 h.

De acordo com a Figura 5.38, para pressões supercríticas, se observou que os filmes de produtos de corrosão apresentaram comportamento semelhante no que se refere à resistência à polarização, formando, praticamente um arco bem definido. Este arco está relacionado à formação da dupla camada elétrica.

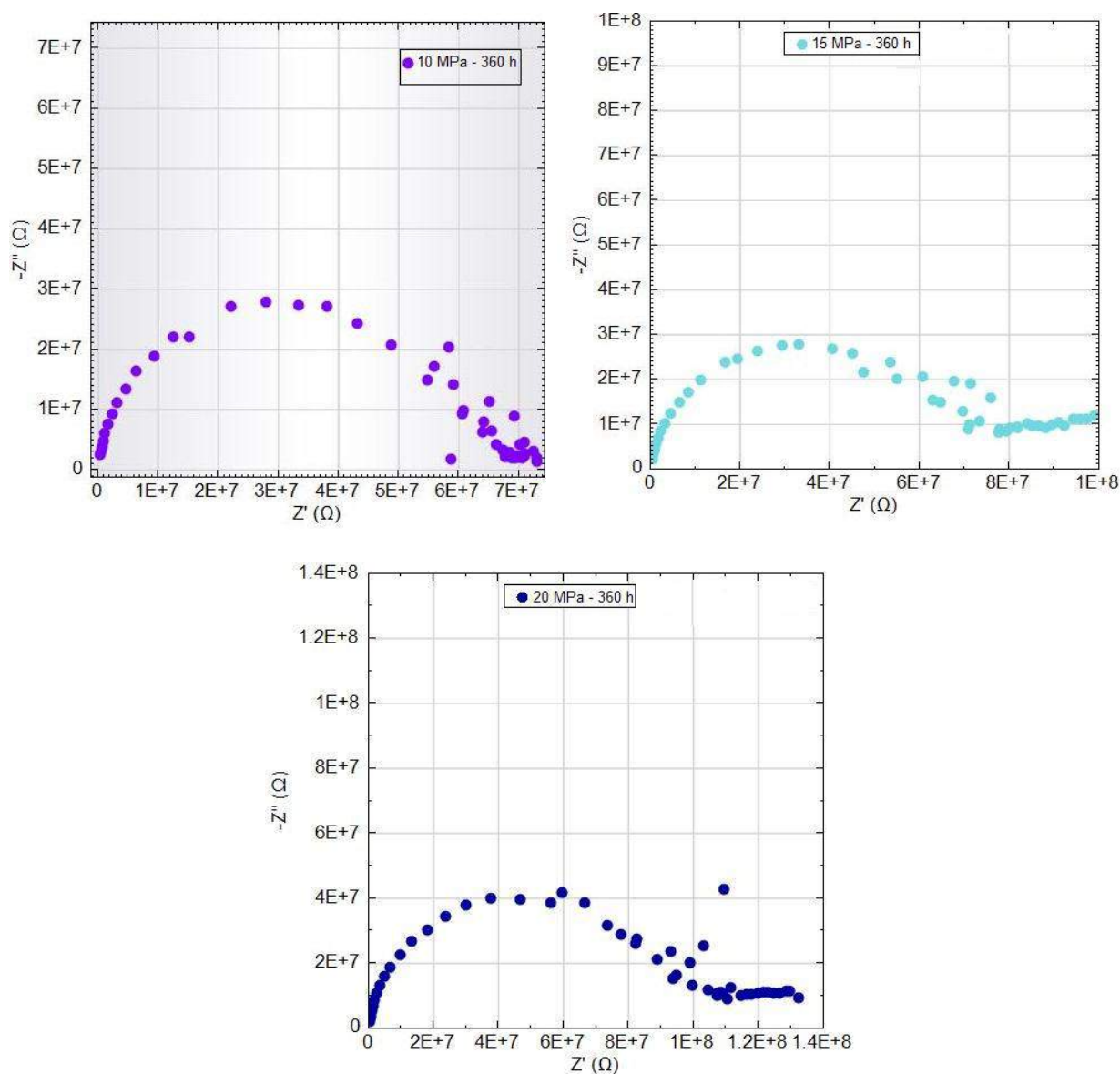


Figura 5.38 Diagramas de Nyquist para os filmes de produtos de corrosão e em pressões supercríticas em presença de água saturada com CO_2 em 360 h.

Para 360 horas, a Figura 5.39 mostra as curvas de polarização dos aços API5L X65. Observou-se que, com exceção de 2 MPa, para todas as outras pressões houve diminuição na velocidade de dissolução dos filmes de produto quando comparados com o aço nu. Em relação ao potencial de corrosão, com exceção das pressões subcríticas, para todas as pressões supercríticas, os potenciais de corrosão foram menos ativo em relação ao aço nu.

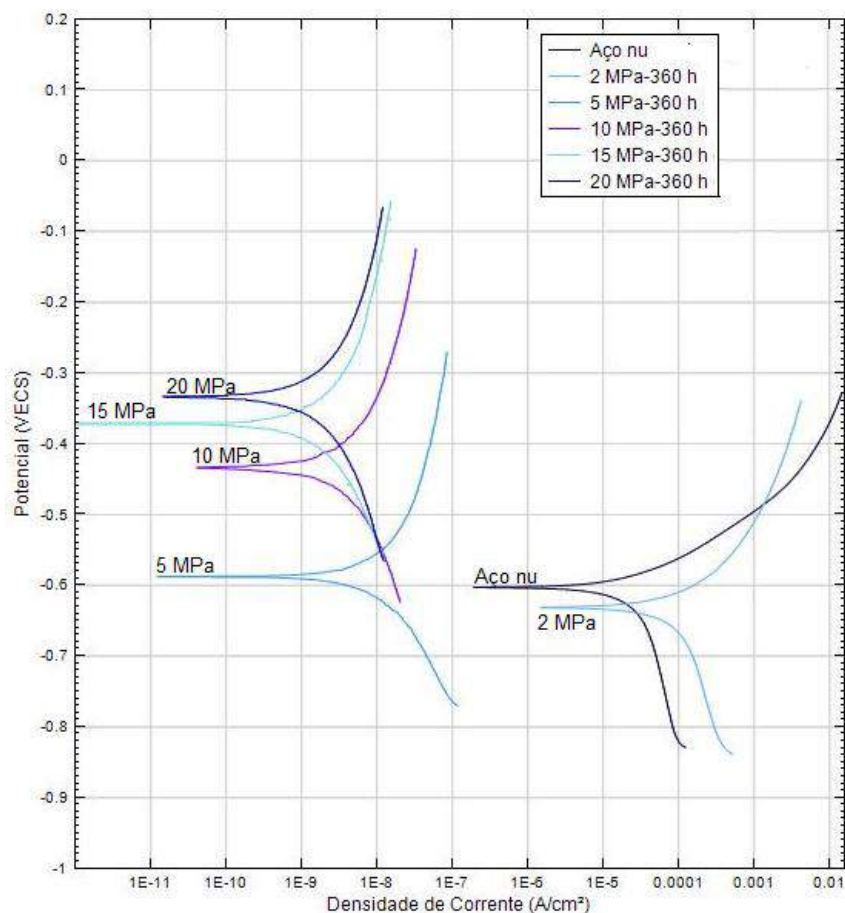


Figura 5.39. Curvas de polarização dos filmes de corrosão. Condições: (2 MPa e 5 MPa) e (10 MPa, 15 MPa e 20 MPa) para o meio de água saturada com CO_2 por 360 h e aço nu.

A Tabela 5.4 mostra que valores muito semelhantes de resistência à polarização ocorreram em 15 MPa e 20 MPa, bem como os menores valores de densidade de corrente de corrosão, sugerindo menor velocidade de degradação dos filmes de produtos de corrosão.

Tabela 5.4. Tabela dos Parâmetros Eletroquímicos em pressões subcríticas (2 MPa e 5 MPa) e pressões supercríticas (10 MPa, 15 MPa e 20 MPa) em água saturada com CO_2 por 360 h.

Pressão (MPa)	E_{corr} (V(ECS))	I_{corr} (A/cm ²)	Taxa Corrosão (mm/a)	R_p (k Ω . cm ²)
2	-0,63	$3,4 \cdot 10^{-5}$	$3,9 \cdot 10^{-1}$	0,36
5	-0,58	$5,5 \cdot 10^{-10}$	$6,2 \cdot 10^{-6}$	$2,18 \cdot 10^4$
10	-0,43	$1,2 \cdot 10^{-10}$	$7,9 \cdot 10^{-11}$	$0,72 \cdot 10^5$
15	-0,37	$6,6 \cdot 10^{-11}$	$7,6 \cdot 10^{-7}$	$1,43 \cdot 10^5$
20	-0,33	$7,6 \cdot 10^{-11}$	$8,7 \cdot 10^{-7}$	$1,50 \cdot 10^5$
Aço nu	-0,60	$8,7 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	1,15

5.3 Influências dos Diferentes Tempos de Exposição

5.3.1 Taxas de Corrosão (Perda de Massa) em Meio de CO₂ Úmido

Observou-se na Figura 5.40 que, para tempos de 360 horas, os valores das taxas de corrosão são, no mínimo, quatro vezes menores do que os obtidos para tempos de 168 horas, com exceção de 20 MPa. Indicando que para altas pressões (acima de 20 MPa), a cinética das reações não é mais a principal explicação para a diferença na ordem de grandeza das taxas de corrosão no tempo de 360 horas.

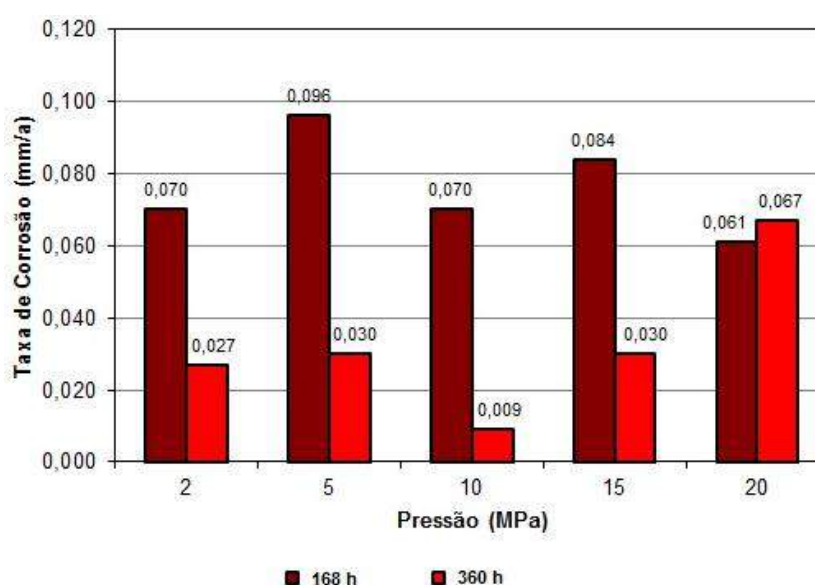


Figura 5.40. Taxas de Corrosão das pressões subcríticas (2 MPa e 5 MPa) e pressões supercríticas (10 MPa, 15 MPa e 20 MPa), a 50°C no meio de CO₂ úmido nos tempos de 168 h e 360 h.

5.3.2 Potencial de Corrosão (E_{corr}) em Meio de CO₂ Úmido

Observa-se na Figura 5.41, que o aumento do tempo de exposição (360 h) influencia o potencial de corrosão, tornando-o menos ativo para pressões supercríticas. Acredita-se que, o aumento do tempo de exposição promova uma barreira fazendo com que a superfície do aço apresente uma atividade eletroquímica menor. É possível que esta observação esteja relacionada com a cinética eletroquímica que ocorre no meio corrosivo durante a formação dos filmes de corrosão, formando filmes de carbonato de ferro.

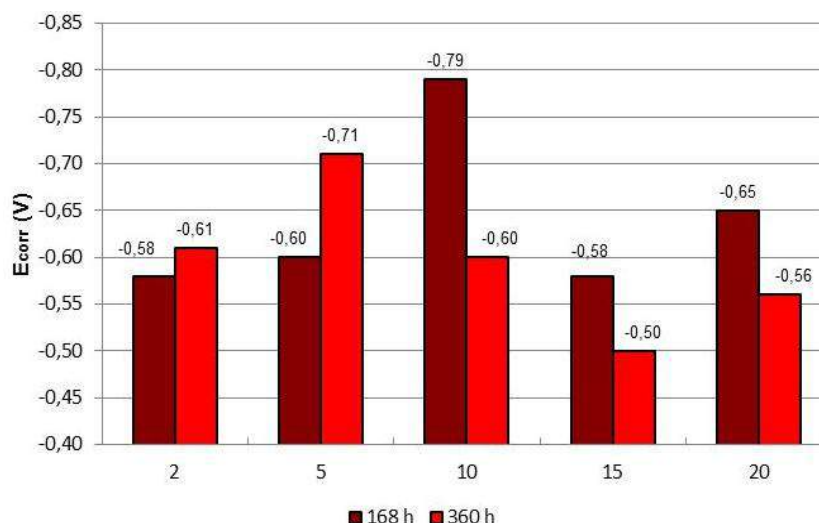


Figura 5.41. Comportamento eletroquímico (E_{corr}) dos filmes de produtos de corrosão em pressões de (2 e 5) MPa e de (10, 15 e 20) MPa, a 50 °C em meio de CO_2 úmido por 168 h e 360 h.

5.3.3 Taxas de Corrosão (Perda de Massa) em Meio de Água Saturada com CO_2 .

Na Figura 5.42, pode-se observar a influência do tempo de exposição na formação de uma barreira na superfície do aço, uma vez que há diferenças significativas nos valores das taxas de corrosão, especialmente para as pressões de 5 MPa, 15 MPa e 20 MPa. Acredita-se que estas mudanças relacionam-se com a termodinâmica do sistema.

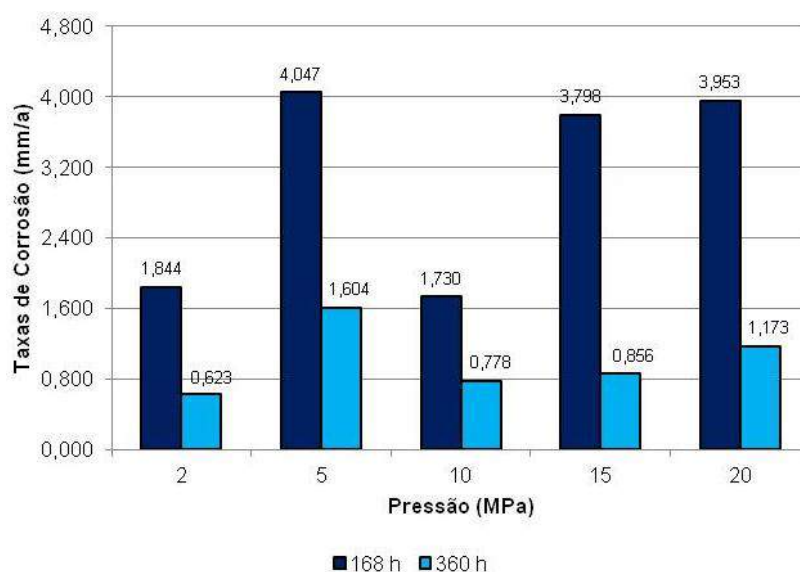


Figura 5.42. Taxas de Corrosão das pressões subcríticas (2 MPa e 5 MPa) e pressões supercríticas (10 MPa, 15 MPa e 20 MPa) no meio de água saturada com CO_2 nos tempos de 168 h e 360 h.

5.3.4 Potencial de Corrosão (E_{corr}) em Meio de Água Saturada com CO_2

Para tempos de exposição de 168 horas, observou-se que, os potenciais de corrosão são mais ativos para maiores pressões, ou seja, tanto para pressões subcríticas quanto para pressões supercríticas, com exceção, de 10 MPa. No entanto, para 360 horas, os potenciais de corrosão são menos ativos para maiores pressões. Indicando que, eletroquimicamente (E_{corr}) uma barreira com características mais protetora é formada ao longo do tempo de exposição, Figura 5.43. Segundo Zhang^a *et al.* (2012), a estabilidade do filme cresce com o tempo.

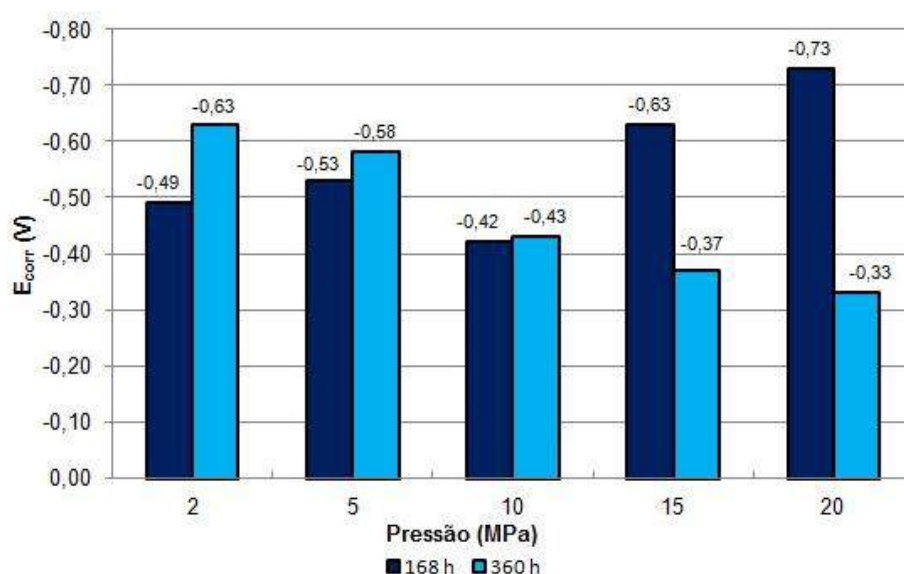


Figura 5.43. Comportamento eletroquímico (E_{corr}) dos filmes de produtos de corrosão em pressões subcríticas e pressões supercríticas, a 50°C em meio de água saturada com CO_2 por 168 h e 360 h.

Conforme estudos de Li *et al.* (2008), no aço API 5L X65, em meio salino, à 1 MPa e a 65 °C, durante 6 h, 12 h, 24 h, 48 h, 72 h e 240 h, à medida que aumentou o tempo de exposição, os íons de Fe^{2+} e CO_3^{-2} atingiram a supersaturação e excederam o limite de solubilidade, precipitando na superfície do aço, formando, então, o filme de produto de corrosão de carbonato de ferro. Também observaram que com o aumento do tempo de exposição ocorrem alterações significativas na cinética eletroquímica, indicando a formação de filmes de produto de corrosão mais protetores quanto maior o tempo de exposição.

Segundo Choi e Netic (2011), o aumento da pressão (1bar para 80 bar) proporciona aumento da concentração de H_2CO_3 . A reação anódica ou de oxidação (dissolução do ferro), Reação 3.5, não sofre praticamente nenhuma alteração com o

aumento da pressão, mas a reação catódica (produção de H_2), Reação 3.6, é aumentada fortemente, devido ao efeito do H_2CO_3 .

Correlacionando os resultados obtidos neste trabalho, observou-se nas imagens de MEV que tanto para as amostras que foram expostas ao meio de CO_2 úmido quanto em água saturada com CO_2 , os filmes de produtos de corrosão, em sua maioria, são formados por cristais, cuja morfologia é típica de carbonato de ferro ($FeCO_3$), o que também foi relatado em estudos anteriores por Marcolino e Dalla Vecchia (2012). Notam-se diferenças nos tamanhos dos cristais formados em função do meio, da pressão e do tempo de exposição.

Em geral, independentemente da pressão e do tempo, no meio de CO_2 úmido, os cristais são menores que em meio de água saturada com CO_2 . Considerando um mesmo meio, constatou-se que as mudanças da pressão e do tempo de exposição promoveram uma variação na taxa de precipitação dos cristais, apresentando-se maiores para a pressão de 10 MPa, para ambos os meios, quando expostos por 360h. No entanto, para a pressão de 15 MPa quando expostos a 168h apenas para o meio de água saturada com CO_2 estes apresentaram-se maiores.

Pelas imagens da seção transversal dos filmes de produtos de corrosão, em ambos os tempos de exposição, pode-se observar que os filmes de produtos de corrosão formados no meio de CO_2 úmido possuem espessuras menores que $1,0 \mu m$, quando comparados com os formados no meio de H_2O saturada com CO_2 , que apresentaram em média, espessura de $57,2 \mu m$. No entanto, quando analisado o mesmo meio, não se observou diferenças significativas na espessura dos filmes de produtos de corrosão em função das diferentes pressões e dos tempos em que os aços foram expostos.

Acredita-se que esta pequena variação deve-se ao fato das concentrações de íons de bicarbonato, Figura 5.44 (a) e de íons carbonato, Figura 5.44 (b) apresentarem a mesma ordem de grandeza para as diferentes pressões estudadas (calculado pelo modelo de Duan). Comportamento este semelhante ao relatado no estudo de Choi (2011).

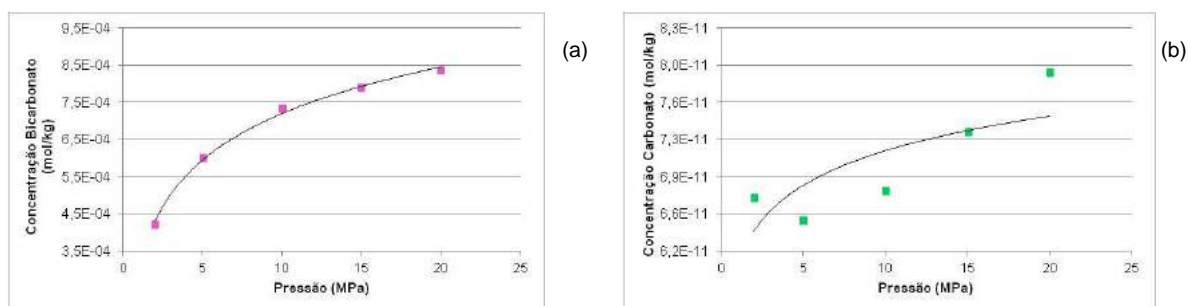


Figura 5.44. (a) Concentração de bicarbonato, (b) Concentração de carbonato no meio de água saturada calculados pelo modelo de Duan para 50 °C e pressões subcríticas (2 e 5) MPa e supercríticas (10; 15 e 20) MPa

As taxas de corrosão obtidas pelo ensaio de perda de massa para o meio de CO₂ úmido, independentemente da pressão, são muito mais baixas que para o meio de água saturada com CO₂ para tempos de exposição de 360 horas. Provavelmente, isto tenha ocorrido devido à maior troca iônica no meio de água saturada com CO₂.

Ao analisar um mesmo meio, observou-se que houve um aumento na taxa de corrosão para pressões supercríticas. A explicação mais usual é de que à medida que aumenta a pressão, a concentração de H₂CO₃ aumenta e acelera as reações catódicas e, assim, aumenta a taxa de corrosão (Zhang^a *et al.*, 2012).

Cabe salientar, que em relação aos ensaios eletroquímicos, avaliaram-se apenas os parâmetros dos filmes de produtos formados, e não a corrosão do aço, pois a barreira protetora já estava formada.

Assim sendo, a técnica de perda de massa permitiu o cálculo das taxas de corrosão dos filmes como um todo e os ensaios eletroquímicos avaliaram as propriedades dos filmes formados.

6. CONCLUSÕES

Considerando as variáveis estudadas, as principais conclusões relativas ao processo corrosivo do aço com carbono API5L X65 em meio de CO₂ úmido e água saturada com CO₂, em presença de pressões subcríticas e supercríticas em tempos de 168 h e 360 h são as seguintes:

- Os difratogramas de raios X confirmam o FeCO₃ como o principal produto da corrosão.
- Os filmes de produtos de corrosão em ambos os meios apresentaram morfologia típica FeCO₃. Em geral, no meio de CO₂ úmido, os cristais foram menores do que em meio de água saturada com CO₂. Em um mesmo meio, constatou-se que a alteração da pressão promove uma mudança no tamanho médio dos cristais. Os filmes de produtos de corrosão formados no meio de CO₂ úmido foram menos espessos quando comparados com os formados no meio de água saturada com CO₂.
- As taxas de corrosão por perda de massa para meio de CO₂ úmido foram significativamente menores do que para o meio de água saturada com CO₂. Para pressões supercríticas e tempo de 360 horas, a taxa de corrosão aumentou com o aumento da pressão. A diferença no valor entre as taxas de corrosão para os dois meios foi diminuindo à medida que a pressão aumentou, sendo mais evidente para o meio de CO₂ úmido. As mesmas foram classificadas como severas, segundo a NACE-RP-07-75, tanto para as pressões subcríticas quanto para supercríticas no meio de H₂O saturada com CO₂ em ambos os tempos de exposição.
- Para as pressões subcríticas, 168 horas e meio de CO₂ úmido as medidas de impedância eletroquímica evidenciaram que não houve diferenças significativas na resistência à polarização dos filmes. Já para pressões supercríticas, houve a

formação de um primeiro arco definido para 10 MPa e 20 MPa, indicando a formação da dupla camada elétrica, seguida de um processo difusional. Em 360 horas, a maior resistência à polarização foi em 5 MPa e em 15 MPa. Em meio de água saturada com CO₂, em 168 horas e pressões subcríticas, também não se observou diferenças significativas na resistência à polarização dos filmes. Em pressões supercríticas, a maior resistência à polarização foi em 20 MPa. Para 360 horas e pressões subcríticas, ocorreu maior resistência à polarização em 5 MPa. Para as pressões supercríticas, os filmes de produtos de corrosão apresentaram comportamento semelhante no que se refere à resistência à polarização, o que ficou evidente com a formação de um arco bem definido.

- As curvas de polarização, para a maioria dos casos, indicaram que o aumento na pressão levou a formação de filmes mais protetores, uma vez que houve um deslocamento das curvas de polarização para potenciais menos ativos e uma diminuição da densidade de corrente de corrosão.

7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar experimentos cujas pressões supercríticas sejam maiores que 20 MPa, para meios de CO₂ úmido e água saturada com CO₂, temperatura de 50 °C para diferentes tempos de exposição do aço API5L X65;
- Realizar experimentos na pressão supercrítica de 7,38 MPa, para meios de CO₂ úmido e água saturada com CO₂, temperatura de 50 °C para diferentes tempos de exposição do aço API5L X65;
- Avaliar os modelos de equilíbrio químico (sistema termodinâmico) para as condições estudadas neste trabalho;
- Realizar ensaios de impedância eletroquímica com frequência de 10.000 Hz a 0,1 Hz, no entanto, modificando a amplitude de perturbação do sistema, como por exemplo, (0,02; 0,03) V;
- Caracterizar filmes de produtos de corrosão por análise de XPS (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*).

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT NBR NM 87:2000 - Classificação por composição química de aços para construção mecânica. Associação Brasileira de Normas Técnicas. 19 p. 2000.

AIE - AGÊNCIA INTERNACIONAL DE ENERGIA. Disponível em: <<http://energyatlas.iea.org/>>. Acesso em: 02 de fevereiro 2015.

AMBIENTE BRASIL. Disponível em: <<http://noticias.ambientebrasil.com.br/clipping/2015/11/20/120904-emissoes-de-co2-para-gerar-energia-alcancam-as-do-desmame-no-brasil.html>>. Acesso em: 12 de fevereiro 2016.

API (American Petroleum Institute). Disponível: http://www.api.org/~media/Files/Certification/Monogram-APIQR/programupdates/2008_08_13_WG4208_5L_43_44_comparison.pdf?la=en. Specification for Pipe Line, API Specification 5L. 44th edition
Acesso em: 23 de Novembro de 2015.

API (American Petroleum Institute). Specification for Pipe Line, API Specification 5L. 42nd edition. 2000.

API (American Petroleum Institute). Disponível em:<http://www.api.org/~media/files/certification/monogram-apiqr/program-updates/api_5l_43rd_and_44th_ed_comparison_r1.pdf?la=en>. Acesso em: 18 maio 2015.

ASTM INTERNATIONAL. Standard practice for conventions applicable to electrochemical measurements in corrosion testing. ASTM G3 – 89 (reapproved 2010). Pennsylvania (EUA). 9p. 2010.

BACHU, S.; ADANS, J.J. Sequestration of CO₂ in geological media in response to climate change: capacity of deep saline aquifers to sequester CO₂ in solution. **Energy Conversation and Management**, v. 44, 20, p. 3151-3175, 2003.

BACHU, S. Sequestration of CO₂ in geological media in response to climate change: road map for site selection using the transform of the geological space into the CO₂ phase space. **Energy Conversation and Management**, v. 43, 1, p. 87-102, 2002.

BACHU, S. Sequestration of CO₂ in geological media: criteria and approach for site selection in response to climate change. **Energy Conversion & Management**, v. 41, p. 953-970, 2000.

BAKLID, A., Korbol, R. and Owren, G. Sleipner Vest CO₂ Disposal, CO₂ Injection into a Shallow Underground Aquifer. In: **SPE Annual Technical Conference and Exhibition**, n. 36600, Denver, USA, 1996.

BELLARBY, J. **Well Completion Design**. Editora Elsevier. 2009.

CHIAVERINI, V. Aços e Ferros Fundidos: características gerais, tratamentos térmicos, principais tipos. 7^a edição. **Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração**. São Paulo, p. 21-39, 2012.

CHIAVERINI, V. **Tratamentos Térmicos das Ligas Metálicas**. São Paulo. ABM. 2003.

CHOI, Y.; YOUNG, D.; NĚSIC, S.; GRAY, L. Wellbore integrity corrosion of carbon steel in CO₂ geologic storage environments: A literature review. **International Journal of Greenhouse Gas Control**. v. 16, p. 870-877, 2013.

CHOI Y.S.; NĚSIC, S. Determining the corrosive potential of CO₂ transport pipeline in high pCO₂-water environments. **International Journal of Greenhouse Gas Control**. v 5, p. 788-797, 2011.

CORBETT, K. T. *et al.* High Strength Steel Pipeline Economics. **Proceedings of The Thirteenth International Offshore and Polar Engineering Conference**. Honolulu, Hawaii, EUA. p. 105-112, 2003.

CUI, Z. D.; WU, S. L.; ZHU, S. L.; YANG, X. J. Study on corrosion properties of pipelines in simulated produced water saturated with supercritical CO₂. **Applied Surface Science**, v 252, p.2368-2374, 2006.

CUI, Z. D., *et al.* Corrosion behavior of oil tube steels under conditions of multiphase flow saturated with super-critical carbon dioxide. **Materials Letters**, v. 58, p. 1035-1040, 2004.

CULLITY, B. D. **Elements of X Ray Diffraction**. Editora Prentice Hall, 3ª edição, 2001.

DALLA VECCHIA, F. **Degradação da interface aço-pasta de cimento de poços de injeção de CO₂ para armazenamento geológico em aquífero salino da Bacia do Paraná**. Porto Alegre. 2012. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil, 2012.

DAS, G. S.; KHANNA, A.S. Corrosion Behaviour of Pipeline Steel in CO₂ Environment. **Tran. Indian Inst. Met.**, v. 57, n 3, p. 277-281, 2004.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura – Aplicações e Preparações de Amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre. EDIPUCRS, 60 p. 2007.

DE WAARD, C.; MILLIAMS, D. E. Carbonic Acid Corrosion of Steel. **Corrosion**, v.31, n 5, p. 177-181, 1975.

DOMINGUES H. C. N. **Estudo do Comportamento Eletroquímico do Aço Carbono, em Meio de Bicarbonato de Sódio e Gás Carbônico, utilizando a Técnica do Ruído Eletroquímico**. Dissertação (Mestrado em Engenharia

Mecânica). Programa de Pós- Graduação Engenharia Mecânica. Universidade Federal do Paraná, Brasil, 2010.

DUAN, Z. Modelo. Disponível em: <http://models.kl-edi.ac.cn/models.htm>. Acesso em: 18 de Março de 2015.

DUAN, Z.; LI, D. Coupled phase and aqueous species equilibrium of the H₂O– CO₂– NaCl–CaCO₃ system from 0 to 250 °C, 1 to 1000 bar with NaCl concentrations up to saturation of halite. **Geochim. Cosmochim. Acta**, n.72, v.20, p. 5128-5145, 2008.

DUAN, Z.; SUN, R. An improved model calculating CO₂ solubility in pure water an aqueous NaCl solutions from 273 K to 533 K and from 0 to 2000bar. **Chemical. Geology**. v193, p. 257-271, 2003.

DUGAST, A.; HEMMER, H.; SEIERSTEN, M. Effect of steel microstructure upon corrosion rate and protective iron carbonate film formation. **Corrosion**. n.24, 2000.

DUGAST, A.; MORLAND, B.; CLAUSEN, S. Corrosion of transport pipelines for CO₂ – effect of water ingress. **Energy Procedia**, v.4, p. 3063-3070, 2011.

FRAUCHES-SANTOS, C.; ALBUQUERQUE, M. A.; OLIVEIRA, M. C.; ECHEVARRIA, A. A corrosão e os agentes corrosivos. **Revista Virtual de Química** – ISSN 1984 -6835. n.6, v.2, p. 293-309, 2014. Disponível em: <<http://www.uff.br/rvq>. Acesso em: 19 de Fevereiro 2015.

FERNANDES, P. E. A. **Avaliação da Tenacidade à Fratura da Zona Afetada pelo Calor (ZAC) do Aço API5L X80 Soldado pelos Processos SMAW e FCAW**. Tese. Escola Técnica da Universidade de São Paulo. Brasil, 2011.

FERREIRA, P. A. **Gerenciamento da Corrosão em Dutos: Corrosão Interna em Dutos de Óleo, Gás e Derivados**, Apostila, 1998.

FURTADO, F.; FERNANDES, T. A grande teia subterrânea. **Revista de Divulgação Científica da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência – Ciência Hoje**, v. 31, p.75-7, 2002.

GAO, M.; PANG, X.; GAO, K. The growth mechanism of CO₂ corrosion product films. **Corrosion Science**. v.53. p. 557-568, 2011.

GAO, K.; Yu, F.; PANG, X.; ZHANG, G.; QIAO, L.; CHU, W.; LU, M. Mechanical properties of CO₂ corrosion product scales and their relationship to corrosion rate. **Corrosion Science**. v.50. p. 2796 – 2803, 2008.

GENTIL, V. Corrosão, 6ed, **LTC**, Rio de Janeiro, 2012.

GOMES, A.C.T. **Análise da Corrosão e da Erosão-Corrosão do Aço Carbono em Meio com NaHCO₃ e CO₂**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e Processos). Programa de Engenharia e Ciências dos Materiais. Universidade Federal do Paraná, 2005.

GO-TECH. Disponível em:<<http://octane.nmt.edu/waterquality/corrosion/Crevise.aspx>.> Acesso em 11 de Junho 2015.

GRAY, Linda G.S., *et al.* Effect of pH and Temperature on the Mechanism of Carbon Steel Corrosion by Aqueous Carbon Dioxide. **Corrosion**, p.1-26, 1990.

GUIMARÃES, V. **A. Influência da Taxa de Resfriamento nas Propriedades Mecânicas e no Micromecanismo de Fratura de um Aço Microligado com Nióbio e Titânio**. Tese. (Doutorado em Engenharia Mecânica). Faculdade de Engenharia Mecânica. Universidade Estadual de Campinas. Brasil, 1997.

HALVORSEN, A. M. K.; SNTVEDT, T. CO₂ corrosion model for carbon steel including a wall shear stress model for multiphase flow and limits for production rate to avoid mesa attack. **Corrosion**. n.256, 1999.

HAN, J., YANG, Y., NÉŠIĆ S , BROWN, B. N., Roles of Passivation and Galvanic Effects in Localized CO₂ Corrosion of Mild Steel, **Corrosion**. n.08332, p. 16–20, 2008.

HANGX, S. Subsurface mineralisation: Rate of CO₂ mineralisation and geomechanical effects on host and seal formations. Behaviour of the CO₂ - H₂O system and preliminary mineralisation model and experiments. 2005.

HASS, F. **Avaliação da Influência do Número da Acidez Naftênica e da Temperatura no Comportamento Corrosivo em Aço AISI 316 Utilizando Técnica de Ruído Eletroquímico**. Dissertação. (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Universidade Federal do Paraná. Brasil, 2013.

HILLDEBRAND, H.G.; GRAF, M.; KALWA, C. Development and production of high strength pipeline steels. In: **Proceeding Niobium 2001**. Orlando. Florida, 2001.

HUA, Y.; BARKER, R.; CHARPENTIER, T.; WARD, M.; NEVILLE, A. Relating iron carbonate morphology to corrosion characteristics for water-saturated supercritical CO₂ systems. **The Journal of Supercritical Fluids.**, v.98, p.183-193, 2015.

IKEDA, A., UEDA, M., MUKAI, S. CO₂ corrosion behaviour and mechanisms of carbon steel and alloy steel. **Corrosion**. n.45, v.83, 1984.

IPCC, Relatório 2013. Disponível em: <<http://www.atapart.com.br/destaques/a-ata-e-o-guia-metodologico/ultimo-relatorio-ipcc/>>. Acesso em 22 de Junho 2014.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). Disponível em: <<http://www.iea.org/statistics/>>. Acesso em 02 de Fevereiro 2015.

IPCC, Relatório 2005. Disponível em: https://www.ipcc.ch/pdf/special-reports/srccs/srccs_wholereport.pdf . Acesso em 22 de Junho 2014.

ISO 3183:2012 **Petroleum and natural gas industries – Steel pipe for pipelines transportation system**. 3ª edição. 179p. ISO/TC 67/SC 2. Publicado em 01.11.2012.

JOHNSON, M.L.; TOMSON, M.B. Ferrous Carbonate Precipitation Kinetics and Its Impact on CO₂ Corrosion. **Corrosion**, v.268, 1991.

JOLLEY, A. Advanced technologies applicable to fossil fuels: cross-cutting technologies and carbon capture/storage. **Climate Change Project Working Paper Series**, n.8, 2006.

KENJI, M. H. **Otimização da programação de curto prazo de duto bidirecional de derivados de petróleo**. Dissertação. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo. Brasil, 2007.

KERMANI, M.B.; MORSHED, A. Carbon Dioxide Corrosion in Oil and Gas Production - A Compendium. **Corrosion**. v.59, p. 1-25, 2003.

KETZER, J. M. Redução das Emissões de Gases Causadores do Efeito Estufa através da Captura e Armazenamento Geológico de CO₂. In: **Ecoplan Carbono Desenvolvimento Tecnológico, Aplicação e Mercado Global**. Universidade Federal do Paraná e Instituto: 2006, Curitiba.

KETZER, J. M.; CAPORALE, G.; ROCHA, L. H.; ROCKETT, G. CARBMAP Brazil: CO₂ Source and Geological Sinks for Dioxide Storage. In: **I Seminário Internacional sobre Sequestro de carbono e Mudanças Climáticas**: 2007, Natal – RN.

KING, M. B.; MUBARAK A.; KIM J. D.; BOTT, T. R. The mutual solubilities of water with supercritical and liquid carbon dioxide. **Journal of Supercritical Fluids**, v.5, p. 296-302, 1992.

LI, L.; ZHAO, N.; WEI, W.; SUN, Y. A review of research progress on CO₂ capture, storage, and utilization in Chinese Academy of Sciences. **Fuel**, doi: 10.1016/j.fuel.2011.08.022, 2011.

LI, T.; YANG, Y. ; GAO, K. LU, M. Mechanism of protective film formation during CO₂ corrosion of X65 pipeline steel.. **Journal of University of Science and Technology Beijing**, v.15, p.702, 2008.

Li D.D.; DUAN Z.H. The speciation equilibrium coupling with phase equilibrium in the H₂O-CO₂-NaCl system from 0 to 250 °C, from 0 to 1000 bar and from 0 to 5 molality of NaCl. **Chemical Geology**. v.244, p.730-75, 2007.

LI, D.G.; FENG, Y.R.; BAI, Z.Q.; ZHENG, M.S. Characteristics of CO₂ corrosion scale formed on N80 steel in stratum water with saturated CO₂. **Applied Surface Science**. v.253, p.8371-8376, 2007.

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

MALCOLN, J. G. A Guide for Understanding & Specifying Chemical Composition of High Strength Linepipe Steels. Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, 2007. 37p. (Relatório Técnico).

MARCOLINO, J. B. **Avaliação do potencial de utilização do tanino vegetal da acácia negra como inibidor do processo de corrosão de aço com carbono em presença de CO₂**. Tese de Doutorado em Engenharia e Tecnologia de Materiais. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil 2015.

MARCOLINO, J.; COSTA, E. M.; VECCHIA, F. D. **Avaliação do potencial de utilização do tanino vegetal da acácia negra como inibidor do processo de corrosão de aço carbono em presença de CO₂ supercrítico**. INTERCORR 2012, Salvador. Maio, 2012.

MAREK, M.I. **Fundamentals of Corrosion: Introduction**, ASM Handbook, 4^a ed.: Corrosion, v.13, 1992.

METALS HANDBOOK. Volume 1 - Properties and Selection: Irons, Steels, and High Performance Alloys. **ASM International Handbook Committee**. 1993.

MISHRA, S., *et al.* Development of a Predictive Model for Activation-Controlled Corrosion of steel in Solutions Containing Carbon Dioxide, **Corrosion**, v. 53, n. 11, p. 852-859, 1997.

MORAES, F. D., *et al.* Characterization of CO₂ Corrosion Products Scales Related to Environmental Conditions, **Corrosion**. n.30, 2000.

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

NĚSIC, S. Key issues related to modelling of internal corrosion of oil and gas pipelines a review. **Corrosion Science**, n.49, p.4308-4338, 2007.

NĚSIC, S.; LEE, J. L. A mechanistic model for carbon dioxide corrosion of mild steel in the presence of protective iron carbonate films-Part 3: Film Growth Model. **Corrosion Science**, n.7, v.59, p.616-628, 2003.

NĚSIC, S.; NYBORG, R.; STANGELAND, A. Mechanistic Modeling for CO₂ Corrosion with Protective Iron Carbonate Films. **Corrosion**.n40, 2001.

NĚSIC, S.;LUNDE, L. Carbon dioxide corrosion of carbon steel in two –phase flow. **Corrosion**. v.50, n.9, p.717-727, 1994.

NORDSVEEN, M.; NĚSIC, S.; STANGELAND, A. A mechanistic model for carbon dioxide corrosion of mild steel in the presence of protective iron carbonate films Part 1: Theory and verification. **Corrosion Science**. n.5, v.59, p.443-456, 2003.

NUÑÉZ, M. M. G. **Avaliação do comportamento em corrosão dos aços API5LX70 e API5LX80 em meio contendo CO₂ por técnicas de análises**

superficiais e eletroquímicas. Dissertação. (Mestrado em Ciência dos Materiais e Metalurgia) PUC- Rio. Brasil, 2006.

NYBORG, R. Overview of CO₂ Corrosion Models for Wells and Pipelines. **Corrosion**. n.02233, 2002.

OUCHI, C. Development of Steel Plates by Intensive Use of TMCP and Direct Quenching Processes. **ISIJ International**. v.41, p. 542-553, 2001.

PANNONI, F D. **Fundamentos da corrosão**. 2008. Disponível em: <http://professor.danielrossi.yolasite.com/resources/Fundamentos_da_corros%C3%A3o.pdf>. Acesso: 23 de Fevereiro 2015.

PANNONI, F. D.; GASPAR, C., VICENTIN, A.; Princípios da proteção de estruturas metálicas em situação de corrosão e incêndio (Coletânea do Uso do Aço), 3^a. ed. Perfis GERDAU Açominas. 2004.

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

PETROBRÁS. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao/transporte-e-comercializacao>>. Acesso em: 09 de Junho 2015.

PETROBRÁS Disponível em: <http://www.petrobras.com.br/pt/noticias/major-gasoduto-do-brasil-nos-ultimos-dez-anos/>. Acesso em 18 de Jun 2012.

PFENNIG, A.; KRANZMANN, A. Effect of CO₂ and pressure on the stability of steels with different amounts of chromium in saline water. **Corrosion Science**. v.65, p.441 - 452, 2012.

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

PFENNIG A.; KRANZMANN, A. The role of pit corrosion in engineering the carbon storage site Ketzin, Germany WIT **Transactions on Ecology and the Environment** v.126, p.109–118, 2010.

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

PNUMA (Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente). Disponível em: <<http://web.unep.org/novo-relat%C3%B3rio-revela-esfor%C3%A7o-interno-da-onu-para-reduzir-emiss%C3%B5es>>. Acesso em: 13 de Junho de 2016.

RAHIM, A. A.; KASSIM, J. Recent Development of Vegetal Tannis in Corrosion Protection of Iron and Steel. **Recent Patents on Materials Science**, v.1, p.223-231, 2008.

Screening and ranking of sedimentary basins for sequestration of CO₂ in geological media in response to climate change. **Environmental Geology**, v. 44,p. 277–289, 2003.

SCRIBD. Deterioração de Metais. Disponível em: <<http://pt.scribd.com/doc/185296725/deterioracao-de-materiais#scribd>>. Acesso em: 17 Abril 2015.

SCHMITT, G.A.; MUELLER, M.; PAPENFUSS, M. Understanding Localized CO₂ Corrosion of Carbon Steel from Physical Properties of Iron Carbonate Scales. **Corrosion**. n.38, 1999.

SEIERSTEN, M. Institute for Energy Technology in Norway: Material Selection for Separation, Transportation and Disposal of CO₂. **NACE International**, n.01042, 2001.

SHADLEY, J.R., *et al.* Erosion-Corrosion of a Carbon Steel Elbow in a Carbon Dioxide Environment, **Corrosion**, v.52, n.9, p.714-723, 1996.

SICILIANO, F. Materiais para gasodutos aços de alta resistência para dutos de transporte de gás e petróleo-Tendências atuais. **Metalurgia e Materiais**, v.64, p.208-211, 2008.

SIM, S, BOCHER, F., COLE, I.S.,CHEN, X.B.;BIRBILIS, N. . Investigating the effect of water content in supercritical CO₂ as relevant to the corrosion of carbon capture and storage pipelines, **Corrosion** .v. 70, p. 185–195, 2014.

SMITH, L.; BILLINGHAM, M. A.; LEE, C-H; MILANOVIC, D. Establish and Maintaing, the Integrity of Wells used for Sequestration of CO₂. **Energy Procedia**, v. 4, p. 5154-5161, 2011.

SORIA, M. F. **Modelagem tridimensional de golfada unitária em tubulação horizontal com modelo VOF (volume of fluid)**. Dissertação. (Mestrado em Engenharia Mecânica) Programa de Pós - graduação em Engenharia Mecânica da PUC- Rio. Brasil, 2009.

SPYCHER, N.; PRUESS, K.; KING, J. E. CO₂ – H₂O mixture in the geological sequestration of CO₂. I. Assessment and calculation of mutual solubilities from 12 to 100 °C and up to 600 bar. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 3015-3031, 2003.

TAVARES, L. M. **Influência da Presença de CaCO₃ na Corrosão do Aço Baixo Carbono em Soluções Ricas de CO₂ e NaCl a Alta Pressão e Alta Temperatura**. Porto Alegre. 2011. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil, 2011.

TÁVORA, M.P. **Avaliação do Efeito de Particulados Sólidos na Eficiência de um Inibidor de Corrosão Recomendado para Meios Salinos com CO₂**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Brasil, 2007.

TICIANELLI, E.A.; GONZALEZ, E. R. Eletroquímica: Princípios e Aplicações, 2ed. São Paulo, **Edusp**, 2005.

THOMAS, J. E. Fundamentos de Engenharia de Petróleo. Rio de Janeiro: Editora **Interciência**, 2ª edição. 271p. 2001.

USIMINAS. Inovação para Desenvolvimento de aços de alto valor agregado – tubos de alta resistência para aplicações estruturais e transmissão de fluidos. Disponível em www.abmbrasil.com.br/cim/.../230707ValorAgregadoJuarezMendes.pps. Acesso em 10 de Junho 2015.

ZHANG^a Y.; PANG, X.; QU, S.; LI, X.; GAO, K. Discussion of the CO₂ corrosion mechanism between low partial pressure and supercritical condition. **Corrosion Science**. v.59. p.186-197, 2012.

ZHANG^b, J. ZENG, L. W., WANG, Z. M. , HAN, X. Chemical analysis of the corrosion layer on pipeline steels in simulated CO₂ – enhanced oil recovery brines. **Corrosion Science**. V 65. P. 397-404, 2012.

ZHANG^a, G. A.; CHENG, Y. F. Localized corrosion of carbon steel in a CO₂-saturated oilfield formation water. **Electrochimica Acta**, v.56, p.1676-1685, 2011.

ZHANG^b, Y.C; *et al.* The relationship between fracture toughness of CO₂ corrosion scale and corrosion rate of X65 pipeline steel under supercritical CO₂ condition. **International Journal of Greenhouse Gas Control**. v.5, p.1643-1650, 2011.

ZHANG, G.A.; CHENG, Y.F. Electrochemical corrosion of X65 pipe steel in oil/water emulsion. **Corrosion Science**. v.51. p.901 -907, 2009.

ZHANG, G.; LU, M.; CHAI, C.; WU, Y. Effect of H₂CO₃-concentration on CO₂ corrosion in oil and gas fields. **Journal of University of Science and Technology Beijing**, v.13, n.1, 44p. 2006.

WAARD, C.; MILLIAMS, D. E. Carbonic acid corrosion of steel. **Corrosion**, v.31, n.5, p.177-181,1975.

WEI, L. *et al.* Formation mechanism and protective property of corrosion product scale on X70 steel under supercritical CO₂ environment. **Corrosion Science**. V. 100. P 404-420, 2015.

WOLYNEC, S. Técnicas Eletroquímicas em Corrosão. São Paulo: **Edusp**. 2003.

YIN, Z. F., *et al.* Effect of temperature on CO₂ corrosion of carbon steel. **Surface and interface analysis**. v.41, p.517-523, 2009.

YU, F.; *et al.* The fracture toughness of CO₂ corrosion scale in pipeline steel. **Materials Letters**. v.59, p.1709 – 1713, 2005.

9. PUBLICAÇÕES RELACIONADAS A ESTE TRABALHO

- RODRIGUES, T.R.S.A, COSTA, E. M.; MARCOLINO, J. B.; MORAES, M. K. Corrosão de Aço Carbono por CO₂: Influência da Pressão na Taxa de Corrosão em Relação ao Tempo de Exposição. In: **3º Congresso Brasileiro de CO₂ na Indústria do Petróleo, Gás e Biocombustíveis**. Rio de Janeiro, 2015.
- RODRIGUES, T.R.S.A, COSTA, E. M.; MARCOLINO, J. B.; MORAES, M. K. Corrosão de Aço Carbono por CO₂: Influência da Variação da Pressão na Taxa de Corrosão. In: **21º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**: 2014, Cuiabá. CBECIMAT, 2014.

10. APÊNDICE A

Apresenta-se na Figura 1 o potencial de circuito aberto (OCP) para os experimentos realizados em meio de CO_2 úmido para tempos de 168 h (Figura 3 (a)) e 360 h (Figura 3 (b)).

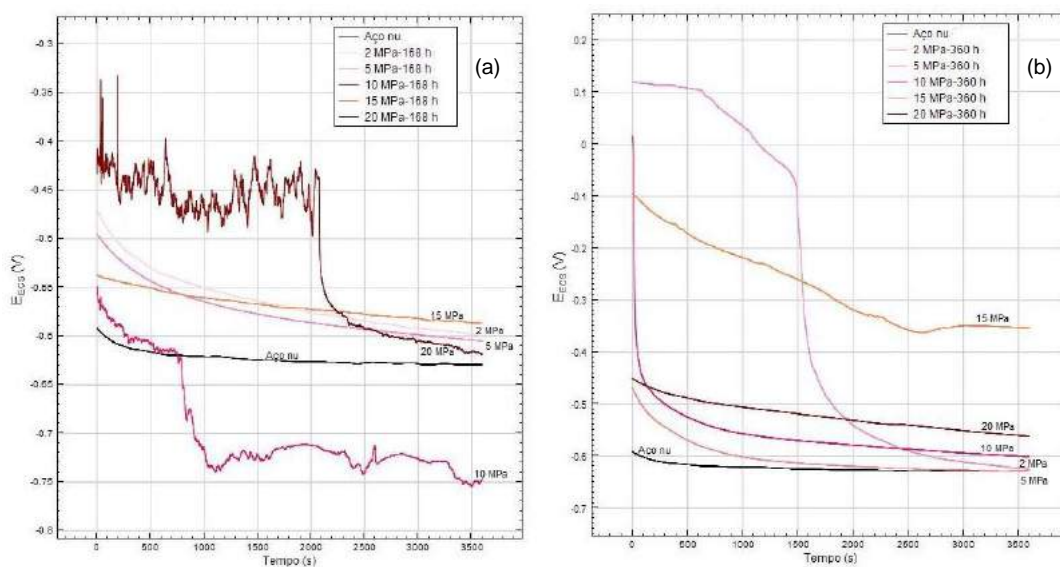


Figura 1. OCP para o meio de CO_2 úmido. (a) em 168 h e (b) em 360 h

Apresenta-se o potencial de circuito aberto para o meio de água saturada com CO_2 na Figura 2 (a) 168 h e Figura 2 (b) 360 h.

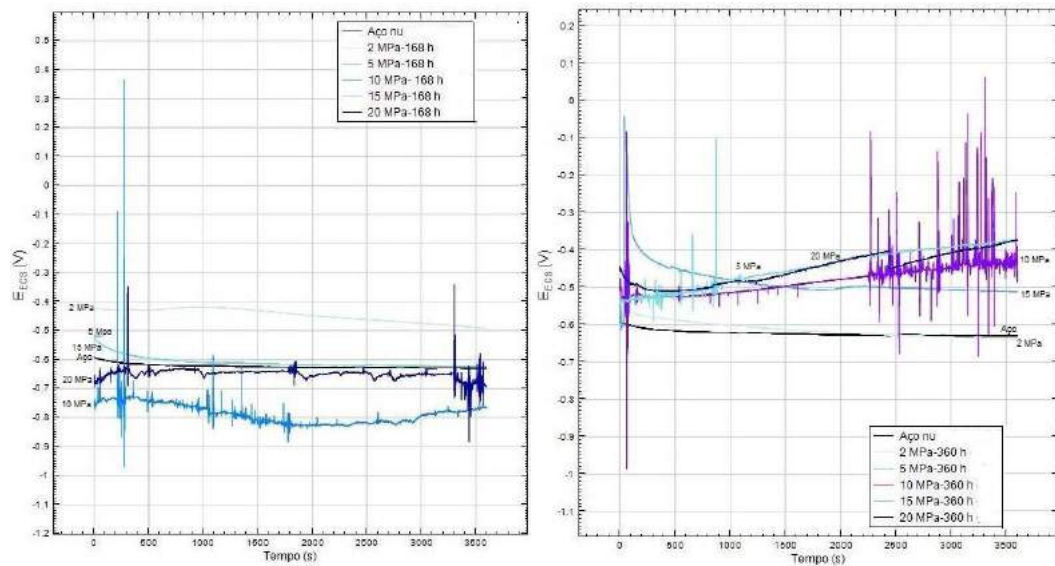


Figura 2. OCP em meio de água saturada com CO_2 , (a) em 168 h e (b) em 360 h